ISSN 2008 - 7462

دانشگاه فردوسی مشهد

نشریه مهندسی متالورژی و مواد

فصلنامه

شماره پیاپی: ۳۵

استحکام بخشی شیشه‌های سودالایم با استفاده از روش تعویض یونی به کمک میدان الکتریکی ۱
امید بناپور غفاری - امیررضا فدائی - پوریا لطفی پور
بیژن افتخاری یکتا

اثرات روش‌های خنک‌کاری در فرآیند سنگ‌زنی تخت بر مشخصه‌های سطحی و ریزساختاری فولادهای M200 و CK45 ۱۷
رضا رجبی - مسعود پور - حمید سازگاران

ایجاد پوشش دولایه nHydroxyapatite / Poly(lactic-co-glycolic)acid بر منیزیم و بررسی خواص خوردگی و زیست‌سازگاری ۳۵
مینا محمدی بردیزاده – ندا عبودزاده – علیرضا خاوندی
علیرضا ایوانی

اثر افزودن کاربید زیرکونیوم و نانو صفحات گرافن بر ریزساختار و خواص مکانیکی کامپوزیت پایه ZrB_2 ۵۱
میلاد خیراله زاده – زهره بلک – مهدی عزیزیه
مهدی شاهدی اصل

تاثیر کار سرد بر ریزساختار و بافت کریستالی ورق فولادی API 5L X70 در سطح و مقطع ۴۵ درجه آن ۶۷
سیدحسین حسینی مرتضوی - مصطفی میرجلیلی
محمدهادی مؤید - غلامرضا ابراهیمی - قاسم براتی دربند

بررسی تأثیر افزودن نانوصفحات WS2 بر ریزساختار و خواص مکانیکی آلیاژ آلومینیوم ۵۰۸۳ جوش داده شده به روش جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی (FSW) ۸۳
محمد علی پور

سال ۳۵، شماره۳

پاییز ، ۱۴۰۳

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

هیئت تحریریه :

دکتر رسول آذری خسروشاهی	استاد	دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند تبریز
دکتر غلامرضا ابراهیمی	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر رضا باقری	استاد	دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف
دکتر قاسم براتی دربند	استادیار	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر جعفر جوادپور	استاد	دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران
دکتر علی حائریان اردکانی	استاد	مشهد، دانشگاه صنعتی سجاد
دکتر محسن حداد سبزوار	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر ابوالفضل رضائی بزاز	دانشیار	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر سید مجتبی زبرجد	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز
دکتر سید عبدالکریم سجادی	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر مهدی صالحی	استاد	دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان
دکتر محمدرضا طرقی‌نژاد	استاد	دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان
دکتر حسین عربی	استاد	دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران
دکتر علیرضا کیانی‌رشید	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر جلیل وحدتی خاکی	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر جین یانگ لی	دانشیار	شیمی کاربردی، دانشگاه علم و فناوری، ووهان، چین
دکتر یونلا پونیتا بیرلوآگا	دانشیار	دانشگاه لواکوئیلا، ایتالیا
دکتر مسعود سکاکی	پسا دکتری	دانشگاه دویسبورگ-اسن، آلمان
دکتر حسین شالچیان	پسا دکتری	دانشگاه لواکوئیلا، ایتالیا
دکتر فرهاد صبا	پسا دکتری	دانشکده علوم و مهندسی مواد، دانشگاه شانگهای جیائو تونگ، شانگهای، چین

ویراستار متن : دکتر سحر ملازاده بیدختی – الهام دهقان

مسئول دفتر نشریه : تکتم هوشمند

ویرایش و صفحه‌آرایی: عاطفه نوعی باغبان-تکتم هوشمند

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

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

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

فهرست مطالب

استحکام بخشی شیشه‌های سودالایم با استفاده از روش تعویض یونی به کمک میدان الکتریکی ۱

امید بناپور غفاری - امیرضا فدائی - پوریا لطفی پور - بیژن افتخاری یکتا

اثرات روش‌های خنک‌کاری در فرآیند سنگ‌زنی تخت بر مشخصه‌های سطحی و ریزساختاری فولادهای M200 و CK45 ۱۷

رضا رجبی - مسعود پور - حمید سازگاران

ایجاد پوشش دولایه nHydroxyapatite / Poly(lactic-co-glycolic)acid بر منیزیم و بررسی خواص خوردگی و زیست‌سازگاری ۳۵

مینا محمدی بردیزاده – ندا عبودزاده – علیرضا خاوندی – علیرضا ایوانی

اثر افزودن کاربید زیرکونیوم و نانو صفحات گرافن بر ریزساختار و خواص مکانیکی کامپوزیت پایه ZrB_2 ۵۱

میلاد خیراله زاده – زهره بلک – مهدی عزیزیه – مهدی شاهدی اصل

تاثیر کار سرد بر ریزساختار و بافت کریستالی ورق فولادی API 5L X70 در سطح و مقطع ۴۵ درجه آن ۶۷

سیدحسین حسینی مرتضوی - مصطفی میرجلیلی - محمدهادی مؤید - غلامرضا ابراهیمی - قاسم براتی دربند

بررسی تأثیر افزودن نانوصفحات WS2 بر ریزساختار و خواص مکانیکی آلیاژ آلومینیوم ۵۰۸۳ جوش داده شده به روش جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی (FSW) ۸۳

محمد علی پور

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

هیئت تحریریه :

دکتر رسول آذری خسروشاهی	استاد	دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند تبریز
دکتر غلامرضا ابراهیمی	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر رضا باقری	استاد	دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف
دکتر قاسم براتی دربند	استادیار	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر جعفر جوادپور	استاد	دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران
دکتر علی حائریان اردکانی	استاد	مشهد، دانشگاه صنعتی سجاد
دکتر محسن حداد سبزوار	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر ابوالفضل رضائی بزاز	دانشیار	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر سید مجتبی زبرجد	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز
دکتر سید عبدالکریم سجادی	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر مهدی صالحی	استاد	دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان
دکتر محمدرضا طرقی‌نژاد	استاد	دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان
دکتر حسین عربی	استاد	دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران
دکتر علیرضا کیانی‌رشید	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر جلیل وحدتی خاکی	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر جین یانگ لی	دانشیار	شیمی کاربردی، دانشگاه علم و فناوری، ووهان، چین
دکتر یونلا پونیتا بیرلوآگا	دانشیار	دانشگاه لواکوئیلا، ایتالیا
دکتر مسعود سکاکی	پسا دکتری	دانشگاه دویسبورگ-اسن، آلمان
دکتر حسین شالچیان	پسا دکتری	دانشگاه لواکوئیلا، ایتالیا
دکتر فرهاد صبا	پسا دکتری	دانشکده علوم و مهندسی مواد، دانشگاه شانگهای جیائو تونگ، شانگهای، چین

ویراستار متن : دکتر سحر ملازاده بیدختی – الهام دهقان

مسئول دفتر نشریه : تکتم هوشمند

ویرایش و صفحه‌آرایی: عاطفه نوعی باغبان-تکتم هوشمند

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

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

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

فهرست مطالب

استحکام بخشی شیشه‌های سودالایم با استفاده از روش تعویض یونی به کمک میدان الکتریکی ۱

امید بناپور غفاری - امیررضا فدائی - پوریا لطفی پور - بیژن افتخاری یکتا

اثرات روش‌های خنک‌کاری در فرآیند سنگ‌زنی تخت بر مشخصه‌های سطحی و ریزساختاری فولادهای M200 و CK45 ۱۷

رضا رجبی - مسعود پور - حمید سازگاران

ایجاد پوشش دولایه nHydroxyapatite / Poly(lactic-co-glycolic)acid بر منیزیم و بررسی خواص خوردگی و زیست‌سازگاری ۳۵

مینا محمدی بردیزاده – ندا عبودزاده – علیرضا خاوندی – علیرضا ایوانی

اثر افزودن کاربید زیرکونیوم و نانو صفحات گرافن بر ریزساختار و خواص مکانیکی کامپوزیت پایه ZrB_2 ۵۱

میلاد خیراله زاده – زهره بلک – مهدی عزیزیه – مهدی شاهدی اصل

تاثیر کار سرد بر ریزساختار و بافت کریستالی ورق فولادی API 5L X70 در سطح و مقطع ۴۵ درجه آن ۶۷

سیدحسین حسینی مرتضوی - مصطفی میرجلیلی - محمدهادی مؤید - غلامرضا ابراهیمی - قاسم براتی دربند

بررسی تأثیر افزودن نانوصفحات WS2 بر ریزساختار و خواص مکانیکی آلیاژ آلومینیوم ۵۰۸۳ جوش داده شده به روش جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی (FSW) ۸۳

محمد علی پور

Journal of Metallurgical and Materials Engineering, 35, 3. 2024.(1-16)

Ferdowsi University of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

https://jmme.um.ac.ir

Iron&Steel Society of Iran

Strengthening of Soda-Lime-Silicate Glasses Using Field-assisted Ion Exchange Method

Research Article

Omid Banapour Ghaffari[1], Amirreza Fadaei[2], Pourya lotfipour[3], Bijan Eftekhari Yekta[4]

DOI: 10.22067/jmme.2024.84990.1127

1 -Introduction

The continuous evolution of material science seeks not only to understand the intrinsic properties of materials but also to innovate on the processes that enhance these properties for practical applications. With its unique incorporation of transparency, chemical resistance, and aesthetic appeal, Glassy materials are pivotal across various sectors, including construction, automotive, and technology. However, its susceptibility to mechanical failure under stress or impact has propelled research into methods of strengthening it. Traditional glass strengthening techniques, such as thermal tempering and chemical toughening, have been the cornerstone of industrial practices for decades.

The advent of ion exchange processes marked a significant advancement in glass-strengthening techniques. This method involves replacing small sodium ions with larger potassium ions from a molten salt bath. This process results in the production of compressive stress on the glass surface, which significantly enhances its mechanical strength. However, the ion exchange process is naturally limited by the slow kinetics of ion diffusion. External electric fields can accelerate ion mobility, as reported by literature studies.

The present study aims to bridge the gap in the literature by systematically exploring the impact of electric field intensity on the ion exchange process in soda-lime glass. This research seeks to quantify the enhancements in mechanical properties achieved through this novel approach and to understand the underlying mechanisms at play by examining the interplay between electric field strength, treatment duration, and temperature. Furthermore, it opens up new avenues for research into the applicability of similar principles across other materials and processes, potentially leading to wide-ranging implications for material science and engineering.

2 -Materials and Methods

The focus of this study is on enhancing the strength of soda-lime glasses by applying an electric field during the ion exchange process. The composition of the glass substrates used in the study is shown in Table 1. The following sections provide a brief outline of the key phases involved in this research.

Table 1. The composition of the soda-lime-silicate that was used in this study.

	SiO_2	Na_2O	CaO	MgO	K_2O	Al_2O_3	trace
(wt.%)	70.56	14.54	8.93	3.41	0.87	0.59	1.1

Preparation of Soda-Lime Glass Substrates

Standard soda-lime glass substrates were cleaned to ensure a contaminant-free surface for ion exchange.

Molten Salt Bath Preparation

The molten salt bath of potassium nitrate (KNO_3) was maintained at a steady temperature of 400°C and used as a source of potassium ions in the ion exchange process.

Electric Field Application Setup

A specialized setup was created to apply an accurate electric field (ranging from 0 to 3000 volts per centimeter) in the molten salt bath by using electrodes made of inert material. These electrodes were connected to a variable power supply to enable controlled adjustments of the field strength. Figure 1 depicts the schematic of the experimental setup utilized in this study.

*Manuscript received October 22, 2023, Revised February 21, 2024, Accepted, April 21, 2024.

[1] Ph.D. Student School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, PhD student in material science and engineering.

[2] M.Sc. Student, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Master student in material science and engineering.

[3] M.Sc. Student, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Master student in material science and engineering.

[4] Corresponding authors: Professor at School of Metallurgy and Materials Engineering Iran University of Science and Technology. **Email**: Beftekhari@iust.ac.ir

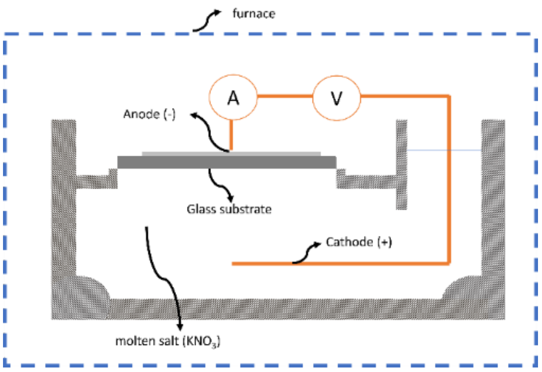


Figure 1. Schematic of the experimental setup used in this study

Treatment Process

Glass substrates were subjected to different conditions by treating them with electric fields of varying strengths ranging from 0 to 2000 volts per centimeter for durations ranging from 0 to 240 minutes. The purpose of this evaluation was to analyze the impact of these factors on the mechanical strength and ion case depth.

Characterization techniques

Post-treatment, the glass's mechanical properties were assessed using three-point bend tests for flexural strength and Vickers tests for surface hardness. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) analyses provided insights into the potassium ion penetration depth and uniformity.

3 -Results and Discussion

The investigation into the application of an electric field during the ion exchange process for strengthening soda-lime silicate glasses yielded significant findings. This section delves deeper into the outcomes, discussing the enhanced mechanical properties, the role of electric field intensity, treatment duration, and the observed ion case depth.

Mechanical Property Enhancement

The study's pivotal finding was the remarkable improvement in the mechanical properties of the treated glass. Specifically, under an electric field of 2000 volts per centimeter for 10 minutes at 400°C, the glass exhibited a fourfold increase in strength compared to untreated samples, as illustrated in Figure 2. The hardness also saw a notable increase from 550 ± 50 kg_f/mm^2 to 750 ± 50 kg_f/mm^2. These enhancements are attributed to the more efficient ion exchange facilitated by the electric field, suggesting a direct correlation between field strength and mechanical property improvement.

Impact of Electric Field Intensity and Treatment Duration

The results indicated a clear relationship between the intensity of the applied electric field and the efficacy of the ion exchange process. Electric fields at or above 2000 V/cm significantly accelerated ion exchange, as evidenced by the increased mechanical strength and hardness. Figure 3 displays the concentration profiles of potassium at different electric field intensities. Furthermore, treatment durations longer than 10 minutes did not proportionally increase the mechanical properties, suggesting an optimal ion exchange rate within this timeframe. This observation underscores the importance of balancing electric field intensity and treatment duration to maximize the strengthening effect without undue energy expenditure or potential damage to the glass structure.

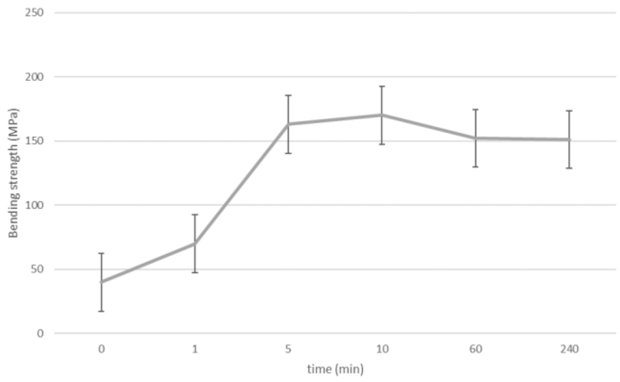


Figure 2. The graph represents the bending strength of various samples over time, with time=0 indicating the raw sample.

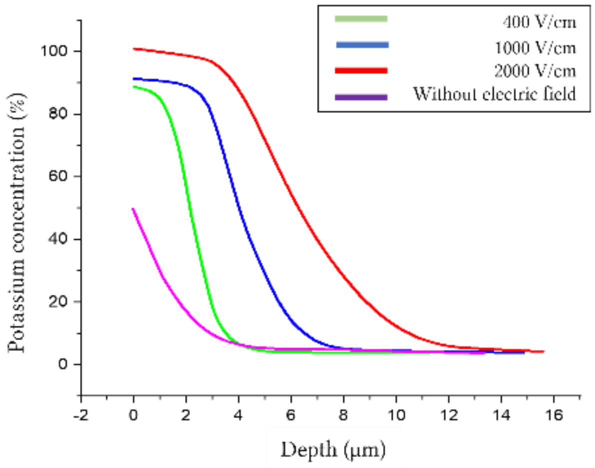


Figure 3. Potassium concentration profiles for various electric field intensities.

Case Depth and Uniformity

Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) analyses have shown that the application of an electric field results in a substantial increase in the depth of potassium ions' diffusion into the glass matrix. This increase in ion penetration is more uniform across the treated surfaces, leading to an overall enhancement of the glass's mechanical strength. This uniformity is critical in ensuring the consistent performance of the strengthened glass across its entire surface, underscoring the electric field's efficacy in improving the ion exchange process.

Discussion of Findings

The observed enhancements in glass strength and hardness can be attributed to the accelerated diffusion of potassium ions induced by the electric field. This acceleration likely results from the electric field lowering the activation energy for ion exchange, facilitating a more efficient substitution of sodium ions with potassium ions. The improved ion penetration depth and uniformity further contribute to the glass's enhanced mechanical properties,

suggesting that the electric field influences not only the rate of ion exchange but also the spatial distribution of the exchanged ions within the glass matrix.

These findings have profound implications for the field of glass manufacturing, offering a viable method for significantly enhancing the mechanical properties of soda-lime glass through a relatively simple modification to the existing ion exchange process. The ability to tailor the strength and hardness of glass by adjusting electric field parameters opens new avenues for the development of glass with customized properties for specific applications, from safer automotive glass to more durable architectural glass.

The results and discussions presented in this study elucidate the potential of electric fields in revolutionizing glass strengthening techniques, paving the way for further research into optimizing this process and exploring its applicability to other types of glass and potentially other materials.

4 -Conclusion and Future Directions

The incorporation of an electric field into the ion exchange process is a significant advancement in the field of glass strengthening. This method has the potential to greatly speed up the ion exchange process, resulting in improved mechanical properties of soda-lime glasses. These findings establish an improvement in glass-strengthening technologies and pave the way for broader applications of this technique in different types of glass and various industrial fields.

In future research, the focus will be on investigating the underlying mechanisms that facilitate improved ion diffusion in the presence of an electric field, exploring the scalability of this approach for widespread industrial use, and assessing its applicability and benefits across a wider range of glass compositions.

Ultimately, this technique has the potential to revolutionize glass manufacturing, leading to the development of stronger, more durable glass materials for advanced technological, architectural, and safety applications.

مهندسی متالورژی و مواد

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

استحکام بخشی شیشه‌های سودالایم با استفاده از روش تعویض یونی به کمک میدان الکتریکی*

مقاله پژوهشی

امید بناپور غفاری[۱] امیررضا فدائی[۲] پوریا لطفی پور[۳] بیژن افتخاری یکتا[۴]

DOI: 10.22067/jmme.2024.84990.1127

چکیده تعویض یونی یکی از روش‌های استحکام بخشی شیشه‌ها می‌باشد که شامل وارد کردن شیشه حاوی محتوای قلیایی در یک حمام نمک مذاب (به عنوان مثال نیترات پتاسیم) می‌باشد. در این فرآیند یون کوچک‌تر از ساختار شیشه خارج شده و یون بزرگ‌تر وارد ساختار شیشه می‌شود. این فرآیند باعث ایجاد تنش فشاری در سطح می شود و در نتیجه استحکام را افزایش می‌دهد. با اعمال یک انرژی خارجی مانند میدان الکتریکی، می‌توان سرعت و راندمان فرآیند را افزایش داد. در تحقیق حاضر با استفاده از روش تعویض یونی به کمک میدان الکتریکی، به بررسی استحکام بخشی شیشه‌های سودالایم پرداخته شده است. در این پژوهش پارامترهای دما، زمان و میدان الکتریکی به هدف افزایش استحکام بررسی شدند. بیشترین استحکام، عدد سختی و بهترین شکست نگاری در نمونه‌ای مشاهده شد که تنها به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد در میدانی به شدت ۲۰۰۰ ولت بر سانتی‌متر قرار گرفت. مشاهده شد که استحکام نمونه‌ها به بیش از ۴ برابر نسبت به نمونه خام رسید. همچنین عدد سختی نمونه‌ها نیز از $۵۵۰±۵۰\ kg_f/mm^2$ به $۷۵۰±۵۰\ kg_f/mm^2$ افزایش پیدا کرد. علاوه بر این عمق نفوذ برای نمونه‌ای که تنها به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت میدانی به شدت ۲۰۰۰ ولت بر سانتی‌متر بوده است، به ۱۱ میکرومتر رسیده است. قابل ذکر است برای نمونه‌هایی که تحت فرآیند تمپر شیمیایی بدون استفاده از میدان الکتریکی قرار گرفته‌اند، در شرایط دمایی ۴۰۰درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴۰ دقیقه عمق نفوذ ۳ میکرومتر شد.

واژه های کلیدی تمپر شیمیایی، تعویض یونی، خواص مکانیکی، تنش فشاری، عمق نفوذ.

Strengthening of Soda-Lime-Silicate Glasses Using Field-assisted Ion Exchange Method

Omid Banapour Ghaffari Amirreza Fadaei Pourya lotfipour Bijan Eftekhari Yekta

Abstract The strength of glasses increases during an ion exchange experiment because of the significant surface compression that arises from the replacement of larger alkali ions into the smaller host alkali ion site. The application of an external energy source, such as an electric field, has the potential to enhance the efficiency of the ion exchange process. This study examines the enhancement of the mechanical strength of soda-lime glasses through the utilization of the electric field-assisted ion exchange technique. The objective of this study was to examine the effects of temperature, time, and electric field on enhancing the strength of the raw glasses. The sample exhibits the greatest strength and highest hardness number when subjected to a temperature of 400 °C and an electric field intensity of 2000 V/cm for a duration of 10 minutes. The results indicate that the samples exhibited a strength that exceeded four times the initial strength of the raw sample. Additionally, there was an observed increase in the hardness of the samples, with values ranging from $550±50\ kg_f/mm^2$ to $750±50\ kg_f/mm^2$. Furthermore, it has been observed that the case depth has attained a magnitude of 11 μm in specimens subjected to an electric field strength of 2000 V/cm for a mere duration of 10 minutes while being maintained at a temperature of 400 °C. Notably, in the absence of an electric field, the chemically tempered samples exhibit a depth of 3 micrometers at temperature settings of 400 °C for a duration of 240 minutes.

Key Words: Strengthening of glass, Electric field-assisted ion exchange, Mechanical properties, Calculation of compressive stress.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۲/۷/۳۰ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۳/۱/۲۱ می‌باشد.

(۱) دانشجوی دکتری مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه علم و صنعت ایران.

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

(۳) دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه علم و صنعت ایران.

(۴) نویسندهٔ مسئول، استاد دانشکده‌ی مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه علم و صنعت ایران.

Email: beftekhari@iust.ac.i

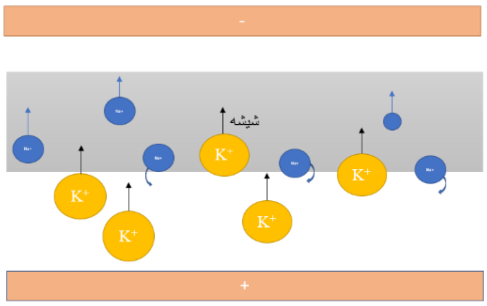
مقدمه

شیشه به دلیل خواص منحصر به فردش یک نقش اساسی در کاربردهای روزمره داشته است. خواص مکانیکی شیشه غالبا از توزیع و عمق عیوب سطحی تاثیر می‌پذیرد و حضور ریزترک‌های سطحی موجب افت خواص مکانیکی شیشه می‌شوند. تحقیقات گسترده‌ای جهت تقویت خواص مکانیکی شیشه بوسیله اعمال تنش فشاری صورت پذیرفته است. به عبارت دیگر، تنش فشاری، ایجاد و انتشار ترک‌ها را محدود می‌سازد [1-4].

روش‌های متداول استحکام بخشی شیشه‌ها شامل تمپر حرارتی و تمپر شیمیایی است. در روش تمپر حرارتی شیشه‌ها با استفاده از اعمال شیب حرارتی، تنش فشاری ماندگاری ایجاد می‌شود که از رشد ترک جلوگیری شود. اما این روش برای استحکام بخشی شیشه‌های با ضخامت کمتر از ۲–۳ میلی‌متر و همچنین شیشه‌هایی با هندسه پیچیده مناسب نمی‌باشد [1-3]. روش دیگر افزایش استحکام در شیشه‌ها، تمپر شیمیایی یا استحکام بخشی شیمیایی می‌باشد. این روش از دو طریق قابل دستیابی می‌باشد. ۱. تعویض کاتیون‌های بزرگتر با کاتیون‌های کوچکتر ۲. روش دوم ایجاد تنش فشاری از طریق کاهش ضریب انبساط سطحی لایه سطحی می‌باشد که از طرق متفاوت به مانند جایگزین کردن یون‌های کوچک‌تر مثل Li^+ به جای یون‌های بزرگتر در سطح انجام می‌پذیرد [1-3]. تعویض یونی در شیشه‌ها، یکی از فرآیندهایی است که پس از شکل‌دهی انجام شده و امروزه در بسیاری از کارخانجات به منظور استحکام بخشی شیشه‌های مختلف، از فرآیند تعویض یونی استفاده می‌شود. همچنین از این فرآیند به منظور تغییر ضریب شکست در یک ناحیه مشخص (در موجبرها (Waveguides)) [5-12] و کاربرهای آنتی باکتریال [13-17] به طور گسترده استفاده می‌شود.

دلیل افزایش استحکام، ایجاد تنش فشاری بوسیله فرآیند تعویض یونی می‌باشد. خواص تعویض یونی شیشه و استحکام ایجاد شده، بوسیله بزرگی تنش فشاری (Compressive stress (CS)) و عمق لایه تعویض یونی شده ((Depth of layer (DOL)) بررسی می‌شود [1,3]. باید توجه کرد که خواص مذکور به شدت به ترکیب شیشه تحت فرآیند و تاریخچه حرارتی (Thermal history) آن وابسته می‌باشد [18,19]. قابل ذکر است که فرآیند تمپر شیمیایی (تعویض یونی) به دلیل ماهیت نفوذی‌ای که دارد، باید در دمای بالا (دمایی مابین دمای نقطه ذوب نمک و دمای انتقال به شیشه) انجام شود. در دمای بالا احتمال غلبه بر سد انرژی جهت جهش یون‌ها (Ion Hopping) در ماتریس شیشه‌ای فراهم است [20]. همچنین فرآیند مذکور می‌تواند به کمک اعمال میدان الکتریکی تسریع شود در حالی که درصورتی که فرآیند بوسیله انرژی خارجی تسریع نشود، بسته به میزان عمق نفوذ مورد نیاز ساعت‌ها زمان می‌برد [18,21-25]. استفاده از میدان الکتریکی، مکانیسم حاکم بر نفوذ را تغیر می‌دهد و از حالت نفوذ با نیروی پیشران شیب غلظتی به نفوذ با نیروی پیشران میدان الکتریکی تبدیل می‌کند. در روش تمپر شیمیایی یون‌های مورد نظر (به عنوان مثال پتاسیم) جایگزین یون‌های سدیم در ساختار شیشه شده و سدیم وارد مذاب می‌شود (حرکت خلاف جهت یون میزبان و یون مهمان). اما در فرآیند تمپر شیمیایی به همراه میدان الکتریکی، هر دو یون برخلاف حالت بدون میدان در یک جهت حرکت می‌کنند که این امر به دلیل اختلاف پتانسیل می‌باشد.

با توجه به شکل ۱) مشاهده می‌شود که در اثنای فرآیند تعویض یونی به کمک میدان الکتریکی، برخی سدیم های موجود در لایه سطحی ساختار شیشه به مذاب منتقل شده و برخی نیز به سمت قطب منفی حرکت می‌کنند. همچنین یون‌های پتا سیم موجود در مذاب، به سمت ساختار شیشه (به سمت قطب منفی) حرکت می‌کنند و جانشین یون‌های سدیم می‌شوند [26,27].



شکل ۱ شماتیک فرآیند تعویض یونی به همراه میدان الکتریکی و نحوه حرکت یون‌ها

در روش تمپر شیمیایی در انتخاب شیشه محدودیت وجود دارد و شیشه مورد استفاده در تمپر شیمیایی سیلیکات قلیایی می‌باشد. علاوه بر این در انتخاب شیشه مورد استفاده باید توجه کرد که بستر شیشه‌ای ایده‌آل باید درصد قلیایی بالا، دوام و

پایداری شیمیایی بالا در محلول های آبی و نمک مذاب و همچنین درصد ناخالصی پایین داشته باشد. بنابراین همانطور که گفته شد بدلیل طبیعت نفوذی تمپر شیمیایی، زمان انجام فرآیند بسیار طولانی می‌باشد و نیازمند زمان طولانی است [25,28-30].

مواد و روش تحقیق

در این پژوهش برای فرآیند تعویض یونی به کمک میدان از شیشه‌های سودالایم استفاده شد. این نوع شیشه‌ها کاربرد صنعتی گسترده‌ای دارند و به علت فرآوانی و برخورداری از عنصر قلیایی به میزان بالا گزینه مناسبی جهت تعویض یونی هستند. به همین منظور از شیشه‌های شرکت کورنینگ (Corning®) با کد ۲۹۴۷ بهره گرفته شد. ترکیب شیمیایی این شیشه‌ها در جدول ۱) ارائه شده‌است. برای انجام فرآیند از نمک نیترات پتاسیم (شرکت نترون (Neutron) با کد ۱-۷۹-۷۷۵۷ با خلوص ۹۹/۵) استفاده شد.

در این پژوهش از نمونه‌های شیشه‌ای سودالایم مستطیل شکل به ضخامت ۱ میلی متر و طول و عرض به ترتیب ۳۵ و ۷۵ میلی‌متر مربع استفاده شد، در ابتدای هر آزمایش نمونه‌های شیشه با آب دی‌یونیزه و پاشش اتانول، تمیز شدند. برای ایجاد جریان و رسانایی در زیر لایه شیشه‌ای، یک سوی زیر لایه شیشه‌ای به وسیله سیم مسی و چسب آلومینیومی به شکل مستطیل پوشش داده شد و در سوی دیگر، درون ستون‌های ذخیره مذاب، الکترودی از جنس آلیاژ نیکل-کروم قرار داده شد. شکل) طرح واره دستگاه مورد استفاده جهت تعویض یونی به کمک میدان الکتریکی را نشان می‌دهد.

مطابق شکل (۲) شیشه برروی محفظه نگهداری نمک جایگذاری شد و محفظه نگهداری نمک به همراه شیشه درون محفظه حرارتی به منظور ذوب نمک قرار گرفت. بعد از رسیدن به دمای مد نظر، میدان‌های الکتریکی اعمال شد تا تاثیر اعمال میدان بر فرآیند تعویض یونی بررسی شود. در این پژوهش استحکام خمشی سه نقطه‌ای، سختی و پروفایل غلظتی نمک پتاسیم در میدان‌هایی به شدت ۴۰۰$\frac{v}{cm}$، ۱۰۰۰$\frac{v}{cm}$، ۲۰۰۰$\frac{v}{cm}$ و در بازه‌ی دمای ۳۷۰ تا ۵۰۰ درجه سانتی گراد و همچنین در زمان های ۱، ۵، ۱۰، ۶۰ و ۲۴۰ دقیقه مورد مقایسه قرار گرفت. جدول (۲) شرایط آزمایش و نحوی کدگذاری نمونه‌های تعویض یونی شده را نشان می‌دهد.

در اثنای فرآیند تعویض یونی جریان و ولتاژ کنترل می‌شد. پس از اتمام فرآیند شیشه‌ها از محفظه خارج و در مرحله‌ی آخر پس از برداشته شدن چسب آلومنیومی، بوسیله شستشو شیشه با آب دی‌یونیزه و پاشش اتانول بر شیشه‌ها، پاکسازی شیشه‌ها انجام شد تا برای انجام آزمون‌های میکرو سختی، استحکام سنجی سه نقطه‌ای و اندازه‌گیری پروفایل غلظتی آماده شود.

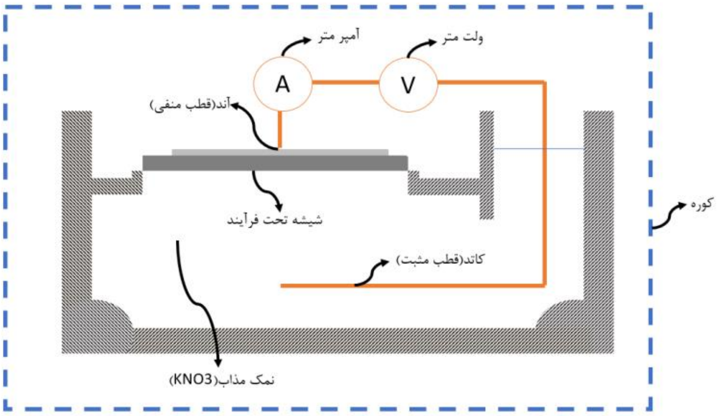
برای بررسی سختی نمونه‌ها بعد از انجام فرآیند تعویض یونی از میکرو سختی ویکرز با استاندار ASTME384-84 استفاده شد. آزمون سختی‌سنجی در این پژوهش با اعمال نیروهای kgf ۰/۱، ۰/۳، ۰/۵ و ۱، زمان بارگذاری ۱۵ ثانیه، تحت اتمسفر هوا، رطوب هوا ۳۰-۵۰ درصد و در دمای محیط انجام شد. عدد سختی توسط رابطه زیر محاسبه شد. در این رابطه F نیرو فرورفتگی بر حسب کیلوگرم است و D میانگین طول قطرهای فرورفتگی‌ها است [31].

$$\mathrm{VHN} = 1.8544\frac{\mathrm{F}}{\mathrm{D}^2}$$

برای اندازه گیری پروفایل غلظتی سطح مقطع نمونه‌ها از یک میکروسکوپ الکترونی روبشی (TESCAN VEGA/XMU) مجهز به طیف سنج پرتو ایکس پراکنده ساز انرژی (TESCAN EssenceTM) استفاده شد. قابل ذکر است اندازه‌گیری پروفایل‌ها به صورت آنالیز خطی و توزیع عناصر انجام شد. پروفایل‌ها از سطح تا عمق ۵۰ میکرومتر در نمونه‌ها و از ۲۵۶ نقطه با فاصله زمانی ۱ ثانیه نمونه برداری شد.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی شیشه سودالایم زیرلایه (کورنینگ ۲۹۴۷)

ترکیب شیمیایی	SiO_2	Na_2O	CaO	MgO	Al_2O_3	K_2O	trace
درصد وزنی(wt%)	۷۰/۵۶	۱۴/۵۴	۸/۹۳	۳/۴۱	۰/۵۹	۰/۸۷	۱/۱



شکل ۲ طرح واره دستگاه مورد استفاده جهت انجام فرآیند تعویض یونی به کمک میدان الکتریکی

جدول ۲ شرایط آماده سازی نمونه¬ها و نحوی کدگذاری آنها

کد نمونه	دما انجام فرآیند تعویض یونی(°C)	زمان انجام فرآیند تعویض یونی(min)	میدان اعمالی حین فرآیند تعویض یونی($\frac{V}{cm}$)
۴۰۰-۱-۲۰۰۰	۴۰۰	۱	۲۰۰۰
۴۰۰-۵-۲۰۰۰	۴۰۰	۵	۲۰۰۰
۴۰۰-۱۰-۲۰۰۰	۴۰۰	۱۰	۲۰۰۰
۴۰۰-۶۰-۲۰۰۰	۴۰۰	۶۰	۲۰۰۰
۴۰۰-۲۴۰-۲۰۰۰	۴۰۰	۲۴۰	۲۰۰۰
۳۷۰-۱۰-۲۰۰۰	۳۷۰	۱۰	۲۰۰۰
۴۳۰-۱۰-۲۰۰۰	۴۳۰	۱۰	۲۰۰۰
۴۰۰-۱۰-۲۰۰۰	۴۰۰	۱۰	۲۰۰۰
۴۰۰-۱۰-۴۰۰	۴۰۰	۱۰	۴۰۰
۴۰۰-۱۰-۱۰۰۰	۴۰۰	۱۰	۱۰۰۰

همانطور که گفته شد، با انجام فرآیند تعویض یونی، یونی با شعاع یونی بزرگتر جانشین یونی با شعاع یونی کوچک‌تر شده و به دلیل ایجاد اختلاف شعاع یونی، تنش پسماند فشاری در سطح شیشه ایجاد می‌شود. به طور کلی، علت ایجاد تنش پسماند فشاری در سطح به عدم تطابق شعاع یونی مابین سدیم و پتاسیم باز می‌گردد. در نتیجه اختلاف شعاع یونی(عدم تطابق)، تنش فشاری از لایه درونی به لایه سطحی اعمال می‌شود. وجود تنش پسماند فشاری در لایه سطحی، علت افزایش استحکام شیشه تعویض یونی شده نسبت به شیشه خام است. همچنین تنش پسماند فشاری در لایه سطحی موجب افزایش سختی در شیشه تعویض یونی شده می‌شود به همین جهت اندازه‌گیری تنش پسماند فشاری در لایه سطحی شیشه حائز اهمیت است. طبق پژوهش لاون [32]، یک راه نسبتا آسان در اندازه گیری تنش پسماند در مواد ترد، ایجاد ترک‌های ناشی از فرورفتگی می‌باشد. لاون [32] رابطه زیر را برای اندازه‌گیری تنش پسماند فشاری ارائه کرد. در این رابطه، P برابر با بار اعمالی حداکثری، d برابر با ضخامت لایه تعویض شده که به صورت میانگین عمق نفوذ در چند قسمت گزارش می‌شود. C میانگین طول ترک‌ها و χ نیز یک فاکتور بی‌بعد (بیانگر شدت تنش اعمالی) که برابر با $\frac{2}{\sqrt{\pi}}$ (برای تمام شیشه‌های سودالایم) در نظر گرفته شد. ψ فاکتور مربوط به هندسه ترک (ضریب هندسه) می‌باشد که برای تمام شیشه‌ها برابر با ۰/۰۱۶ در نظر گرفته شد. همچنین E برابر با مدول الاستیسیته (برای شیشه سودالایم برابر با ۷۵ گیگاپاسکال)، H نیز برابر با میزان سختی (برای شیشه سودالایم برابر با ۵٫۵ گیگاپاسکال) می‌باشد. علاوه بر این قابل ذکر است در پژوهش لاون، به گونه‌ای در نظر گرفته شد که تنش پسماند در زیر نیم

دایره در سطح شیشه به طور یکنواخت توزیع شده است. توزیع تنش پسماند به صورت یکنواخت در سطح شیشه به صورت تقریبی با عمق نفوذ مرتبط دانسته شد.

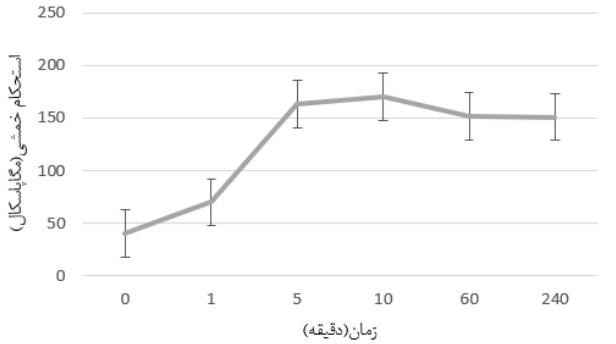
$$\sigma = \frac{3}{4\psi\sqrt{d}}\left(\frac{\chi P}{\sqrt{C^3}} - \psi P\left(\frac{E}{H}\right)^{\frac{1}{2}} C^{-\frac{3}{2}}\right) [32]$$

در نهایت برای اندازه‌گیری استحکام خمشی از استاندارد ASTM-C-158-95 استفاده شد. در این پژوهش از نمونه شیشه‌ای با ابعاد ۷۵×۲۵×۱ mm استفاده شد و آزمون استحکام سنجی با نرخ اعمال نیرو $1 \frac{mm}{min}$، تحت اتمسفر هوا، رطوبت ۳۰-۵۰ درصد و در دمای محیط انجام پذیرفت. همچنین فاصله تکیه‌گاه ۶۳mm قرار داده شد. برای آماده سازی نمونه‌ها ابتدا لبه هر شیشه با سمباده‌هایی از نوع ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰ و ۱۰۰۰، صیقل داده شد.

نتایج و بحث

استحکام خمشی سه نقطه‌ای

نمونه‌های شیشه‌ای پس از انجام فرآیند تعویض یونی پتاسیم با سدیم، هیچگونه تغییر رنگی را از خود نشان ندادند. پس از انجام فرآیند ابتدا همگی شیشه‌ها تحت آزمون استحکام خمشی ۳ نقطه قرار گرفتند که نتایج آن‌ها بر حسب زمان انجام فرآیند شکل ۲) نشان داده شده است.



شکل ۲ استحکام خمشی نمونه‌های ۲۰۰۰-M-۴۰۰ (M = مدت زمان انجام آزمایش، ، با مقادیر ۱، ۵، ۱۰، ۶۰ و ۲۴۰ دقیقه، صفر دقیقه نشانگر نمونه خام است)

شکل (۳) نمودار تغییرات استحکام خمشی بر حسب زمان را برای نمونه‌هایی که تحت شدت میدان ۲۰۰۰ ولت بر سانتی متر و دمای ۴۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد قرارگرفته‌اند، نشان می‌دهد.

با انجام فرآیند تعویض یونی به همراه میدان الکتریکی، استحکام خمشی از ۴۰ مگاپاسکال برای نمونه خام به ۱۷۰ مگاپاسکال برای نمونه ۲۰۰۰-۱۰-۴۰۰ افزایش یافته است. می‌توان مشاهده کرد که هنگامی که نمونه‌ها حتی به مدت ۱ دقیقه تحت میدان ۲۰۰۰ ولت بر سانتی متر و در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، تحت فرآیند تعویض یونی به همراه میدان قرار می‌گیرند، استحکام خمشی نمونه ۳۰ مگاپاسکال نسبت به نمونه خام افزایش می‌یابد. علاوه بر این با توجه به شکل (۳) مشاهده می‌شود که بیشینه استحکام خمشی در زمان ۱۰ دقیقه رخ داده است و استحکام خمشی نمونه نسبت به نمونه خام ۱۳۰ مگاپاسکال افزایش داشته است. همانطور که اشاره شد، افزایش استحکام خمشی به علت تنش فشاری پسماند در سطح شیشه است. علت ایجاد تنش فشاری پسماند در سطح، جایگزینی یون کوچک سدیم با یون بزرگتر پتاسیم می‌باشد.

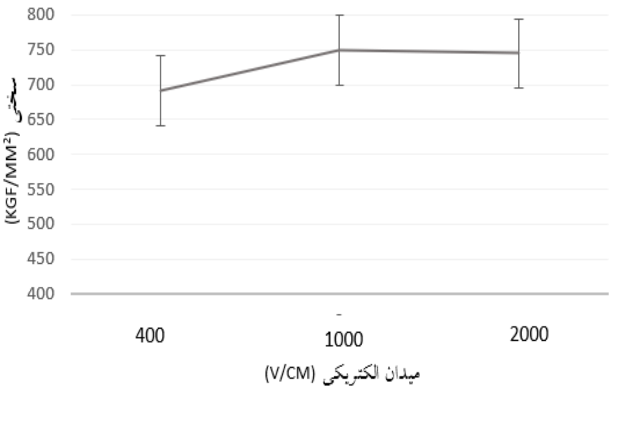
نکته قابل توجه این است که با افزایش زمان فرآیند تعویض یونی به کمک میدان الکتریکی از ۱۰ دقیقه به ۶۰ و ۲۴۰ دقیقه، میزان استحکام خمشی از ۱۷۰ مگاپاسکال به ۱۵۲ و ۱۵۱ مگاپاسکال کاهش می‌یابد. دلیل کاهش استحکام در زمان‌های طولانی، رهایش تنش فشاری می‌باشد. نتایجی همسو با یافته‌های بدست آمده در این پژوهش توسط وارشنیا وهمکارانش [33,34]، ونگ و همکارانش [35] مبنی بر رهایش تنش به هنگام تعویض یونی ارائه شده است. نقش رهایش تنش در فرآیند تعویض یونی بسیار حائز اهمیت است. چرا که این عامل باعث ناهنجاری‌های پروفایل تنشی در سطح می‌شود. منظور از ناهنجاری‌های تنشی، تغییرات ایجاد شده در شدت تنش سطحی و تغییر مکان ماکزیمم تنش ایجاد شده است. به عبارت دیگر انتظار می‌رود که شدت تنش فشاری پس از فرآیند تعویض یونی در سطح شیشه به ماکزیمم مقدار خود برسد و با حرکت به سمت عمق قطعه از میزان تنش فشاری کاسته شود؛ اما نتایج تجربی نشان دادند که مکان ماکزیمم تنش فشاری در سطح قطعه رخ نمی‌دهد بلکه فاصله‌ای از آن در عمق قطعه اتفاق می‌افتد [27,34,36]. در مواردی ویسکوزفلو به عنوان عامل رهایش تنش فشاری ایجاد شده در فرآیند تعویض یونی در نظر گرفته می‌شود [37-40] و با افزایش زمان ماند شیشه در دماهای بالاتر این پدیده تشدید می‌شود. بنابراین نمونه‌های ۲۰۰۰-۶۰-۴۰۰ و ۲۰۰۰-۲۴۰-۴۰۰ که در دمای بالا به مدت زمان طولانی (بترتیب ۶۰ و ۲۴۰ دقیقه)

نگه‌داری می‌شوند؛ احتمال رهایش تنش در آن‌ها تشدید می‌شود. بنابراین افت تنش فشاری در سطح می‌تواند منجر به افت استحکام نمونه‌ها شود. شایان ذکر است که محاسبات تنش فشاری با استفاده از روش فرورونده‌ی ویکرز در بخش (۳-۳) ارائه شده است. این محاسبات مفروضات فوق را تایید می‌کند.

سختی سنجی ویکرز

شکل (۴) نتایج آزمون سختی سنجی را برای نمونه‌های N-۴۰۰-۱۰ که در آن "N" شدت میدان الکتریکی و برابر با مقادیر ۴۰۰، ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ ولت بر سانتی متر است، نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که نمونه‌های تعویض یونی شده تحت میدان الکتریکی سختی بیشتری از نمونه خام داشتند.

به طور کلی هنگامی که یون بزرگتر (پتاسیم) جایگزین یونی با شعاع یونی کوچکتر (سدیم) در ساختار شیشه می‌شود، حجم مولی سطح افزایش یافته و در نتیجه موجب فشردگی بر روی سطح می‌شود. اما با انجام تعویض یونی و در نتیجه با افزایش شعاع یونی، قطبش بیشتر شده و موجب کاهش مقاومت در برابر فرورونده خارجی می‌شود. پس دو عامل ۱. افزایش تنش فشاری ناشی از تعویض یونی و ۲. افزایش قطبش، با هم در تقابل بوده که اولی موجب افزایش سختی و دومی موجب کاهش سختی می‌شود. در نتیجه تقابل این دو پارامتر تعیین کننده میزان سختی می‌باشد.

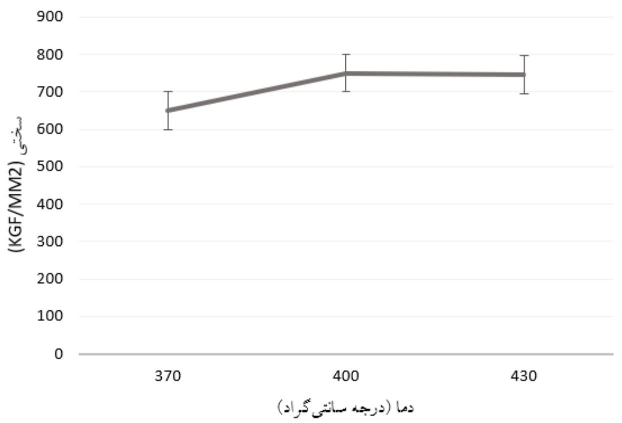


شکل ۳ تاثیر شدت میدان الکتریکی بر عدد سختی در نمونه‌های N--۴۰۰-۱۰ (N = شدت میدان اعمالی، با مقادیر ۴۰۰، ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ ولت بر سانتی متر)

شکل (۴) نمودار تغییرات عدد سختی بر حسب شدت میدان را نشان می‌دهد. به طور کلی می‌توان مشاهده کرد که با افزایش شدت میدان در دما و زمان ثابت، عدد سختی برای نمونه‌ها افزایش پیدا کرده است. به عبارت دیگر غلظت پتاسیم بر روی سطح با افزایش شدت میدان الکتریکی، بیشتر شده است که موجب افزایش فشردگی سطحی شده و در نتیجه عدد سختی افزایش می‌یابد. همانطور که در

شکل ۳) ملاحظه می‌شود با افزایش میدان از ۴۰۰ ولت بر سانتی‌متر تا ۱۰۰۰ ولت بر سانتی‌متر در شرایط ثابت، میزان سختی از Kgf/mm² ۵۰± ۶۹۲ به Kgf/mm² ۵۰± ۷۵۰ افزایش پیدا کرده است. از طرفی با افزایش هرچه بیشتر شدت میدان الکتریکی از V/cm ۱۰۰۰ به V/cm ۲۰۰۰ تغییر چشمگیری در عدد سختی ملاحظه نمی‌شود. علت این امر احتمالا به اشباع شدن سطح از غلظت پتاسیم برمی‌گردد و در نتیجه سختی ثابت می‌ماند. لازم به ذکر است که منظور از اشباع شدن سطحی تعویض کامل سدیم‌های سطحی با پتاسیم (یون مهاجم) است.

شکل (۵) سختی نمونه‌ها بر حسب دما (۳۷۰، ۴۰۰، ۴۳۰ درجه سانتی‌گراد) در شرایط زمان و شدت میدان ثابت نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌شود در دمای ۳۷۰ درجه سانتی‌گراد عدد سختی برابر با kgf/mm² ۶۵۰±۵۰ می‌باشد و با افزایش ۳۰ درجه سانتی‌گرادی دما برای نمونه‌ای که در شرایط مشابه تحت فرآیند تعویض یونی قرار گرفته است، عدد سختی تا kgf/mm² ۷۵۰±۵۰ افزایش می‌یابد. فرآیند تعویض یونی یک فرآیند نفوذی است [27]؛ افزایش دما از ۳۷۰ به ۴۰۰ درجه سانتی گراد موجب افزایش ضریب نفوذ و به تبع آن افزایش غلظت سطحی یون‌های پتاسیم وارد شده می‌گردد. افزایش هر چه بیشتر غلظت سطحی پتاسیم موجب افزایش عدد سختی می‌شود. حال آنکه با افزایش مجدد ۳۰ درجه سانتی‌گرادی دما، در شرایط یکسان، عدد سختی تغییری نمی‌کند، این امر احتمالا به دلیل رسیدن غلظت سطحی پتاسیم به غلظت اشباع می‌باشد و نشانگر آن است که شرایط بهینه برای فرآیند تعویض یونی به کمک میدان الکتریکی نمونه ۲۰۰۰-۴۰۰-۱۰ است. نتایج نشان داد که نمونه‌های تعویض یونی شده سختی ۲۰ الی ۴۰ درصد بیشتری نسبت نمونه‌های خام دارند.



شکل ۴ تاثیر دما بر عدد سختی نمونه‌های ۲۰۰۰-۱۰-T (T= دمای انجام آزمایش، با مقادیر ۳۷۰، ۴۰۰ و ۴۳۰ درجه سانتی گراد)

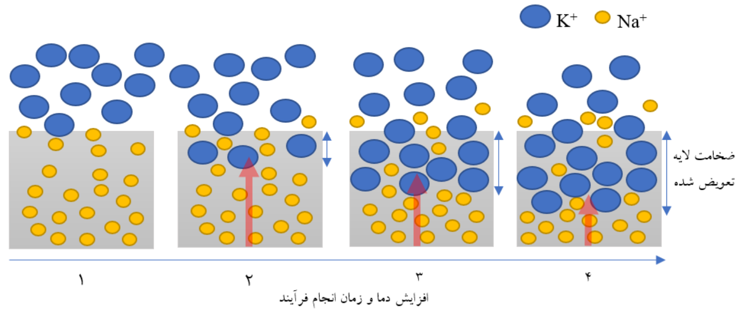
محاسبه تنش پسماند فشاری

جدول (۳)، میزان تنش پسماند محاسبه شده بر حسب زمان را برای نمونه هایی که تحت میدان و دمای یکسان (۲۰۰۰ ولت بر سانتی‌متر و ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد) تعویض یونی شده‌اند نشان می‌دهد. با توجه به جدول ۳) با افزایش زمان فرآیند از ۱ دقیقه به ۵ و ۱۰دقیقه در دما و میدان ثابت، تنش پسماند افزایش چشمگیری داشته است. اما پس از گذشت ۶۰ دقیقه تنش پسماند به طور واضح کاهش یافته است.

به هنگام افزایش دما و زمان، اگرچه عمق نفوذ پتاسیم افزایش می‌یابد، اما میزان تنش پسماند فشاری در سطح شیشه افت می‌کند. به هنگام انجام فرآیند تعویض یونی، یون‌های کوچک‌تر سدیم از شیشه مادر خارج شده و به جای آنها، یون‌های پتاسیم با شعاع یونی بزرگتر وارد ساختار شیشه می‌شوند. تعویض یون‌های بزرگتر با یون‌های کوچکتر، منجر به ایجاد تنش پسماند فشاری در سطح شیشه می‌شود که دلیل این امر، اختلاف شعاع یونی مابین سدیم و پتاسیم می‌باشد. به عبارتی به دلیل وجود عدم تطابق، تنش فشاری از لایه درونی به لایه سطحی اعمال می‌شود (همانند شکل ۵). حال آنکه با افزایش عمق نفوذ یون‌های پتاسیم، غلظت پتاسیم در لایه‌های عمیق‌تر نیز افزایش یافته و میزان اختلاف شعاع یونی(عدم تطابق) میان لایه‌ها (مابین سدیم و پتاسیم) کاهش می‌یابد، در نتیجه با افزایش مدت زمان انجام فرآیند یا دمای فرآیند، عدم تطابق در لایه‌های درونی شیشه کاهش یافته و موجب کاهش تنش پسماند فشاری در سطح شیشه می‌شود. شکل ۵ نحوه ایجاد و رهایش تنش فشاری هنگام افزایش دما یا افزایش زمان را نشان می‌دهد. دایره‌های زرد زنگ نشان دهنده یون سدیم و دایره‌های آبی نشان دهنده یون پتاسیم می‌باشد، همچنین نشانگر قرمز نمایانگر تنش فشاری اعمالی از لایه درونی به لایه سطحی به هنگام تعویض یونی است.

جدول ۳ محاسبه تنش پسماند برای نمونه‌هایی با ضخامت لایه تعویض شده به عمق ۱۰ μm، بار اعمالی فرورونده ۹/۸ N، مدول یانگ شیشه ۷۵ Gpa

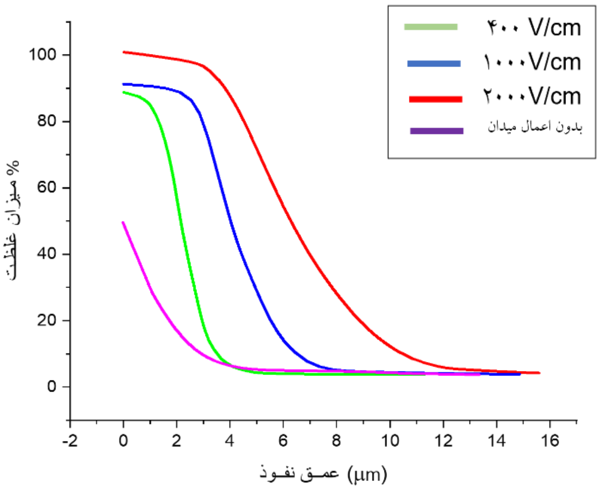
تنش پسماند فشاری (Mpa)	سختی (Kgf/mm^2)	طول ترک(μm)	کد نمونه
۱۵۵,۷۱	۵۲۰	۰,۰۸۷	۴۰۰-۱-۲۰۰۰
۳۸۸,۴۹	۵۳۰	۰,۰۴۷	۴۰۰-۵-۲۰۰۰
۳۹۱,۰۸	۵۲۳	۰,۰۴۷	۴۰۰-۱۰-۲۰۰۰
۲۸۷,۹۲	۵۴۱	۰,۰۵۷	۴۰۰-۶۰-۲۰۰۰
۲۴۷,۲۶	۵۷۰	۰,۰۶۲	۴۰۰-۲۴۰-۲۰۰۰



شکل ۵ شماتیک نحوه ایجاد و رهایی تنش فشاری در سطح شیشه در اثنای فرآیند تعویض یونی

پروفایل غلظتی

در اثنای فرآیند تعویض یونی به دلیل وجود گرادیان غلظتی و اعمال میدان الکتریکی، یون پتاسیم به داخل ساختار شیشه نفوذ کرده و یک پروفایل پله‌ای شکل ایجاد می‌کند [27,41-43]. شکل (۷) آنالیز خطی طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS-LINE) و پروفایل غلظتی پتاسیم نفوذ کرده در سطح شیشه را نشان می‌دهد. در این آزمون ضخامت شیشه، از سطح تا عمق ۵۰ میکرومتر مورد بررسی قرار گرفت و غلظت عناصر سیلسیم، اکسیژن، آلومینیوم، پتاسیم، منیزیم و سدیم اندازه گیری شد و با جدول (۱) مقایسه شد.



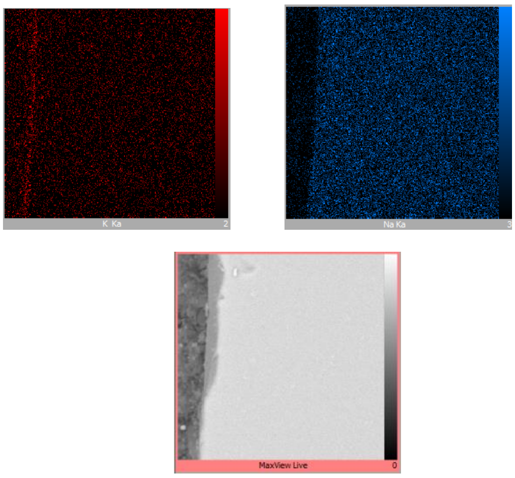
شکل ۶ پروفایل غلظتی عنصر پتاسیم برای نمونه های N-۱۰-۴۰۰ (N = شدت میدان اعمالی، با مقادیر ۴۰۰، ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ ولت بر سانتی متر)

همانطور که در شکل (۷) ملاحظه می‌شود، با افزایش شدت میدان الکتریکی، عمق نفوذ افزایش یافته است. همچنین با افزایش شدت میدان الکتریکی، غلظت سطحی پتاسیم نیز افزایش یافته است. افزایش شدت میدان الکتریکی، موجب افزایش نیروی لورنس وارد بر ذرات بار دار و در نتیجه افزایش موبیلیته یون‌های نفوذ کننده و در نهایت افزایش عمق نفوذ گردد. نتایج حاصل همسو با نتایج تلیمیان و همکاران [24] است. طبق گزارش ایشان، ضریب نفوذ یون‌ها افزایش یافته که به دلیل تسهیل غلبه بر انرژی اکتیواسیون و در نتیجه جابجایی راحت‌تر یون‌ها می‌شود.

مقایسه تعویض یونی با و بدون میدان الکتریکی صورت پذیرفت. در حالت اول، تعویض یونی با کمک میدان الکتریکی ثابت و در حالت دوم تعویض یونی به روش معمول و بدون میدان الکتریکی انجام شد که نتایج آن در شکل (۶) نشان داده شده است. طبق نتایج بدست آمده، میزان عمق نفوذ یون پتاسیم در حالتی که به مدت ۱۰ دقیقه تحت میدان الکتریکی ۴۰۰ ولت بر سانتی‌متر و در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت فرآیند تعویض یونی قرار گرفته، با شیشه‌ای که به مدت ۲۴۰ دقیقه و در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، درون مذاب نمک قرار گرفته (تمپر شیمیایی) برابری میکند. میزان عمق نفوذ یون پتاسیم در هر دو حالت به ۳ میکرومتری رسیده است. این نتایج نشان می‌دهند که با استفاده از میدان الکتریکی در فرآیند تعویض یونی می‌توان در مدت زمان بسیار کمتر به عمق نفوذهای بالاتر در مقایسه با تمپر شیمیایی دست یافت. همچنین مشاهده می‌شود که شیشه‌هایی که تحت فرآیند تعویض یونی، به مدت زمان ۱۰ دقیقه و دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد با میدان‌های ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ ولت بر سانتی‌متر قرار گرفته‌اند، به ترتیب از عمق نفوذ ۷ و ۱۱ میکرومتری برخوردار می‌باشند.

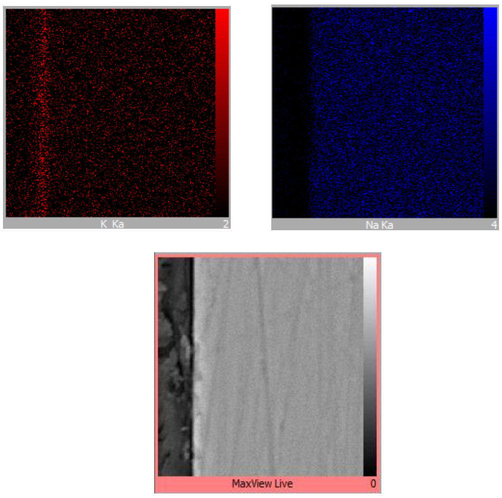
توزیع عناصر پتاسیم و سدیم در شیشه‌های تعویض یونی شده به کمک میدان الکتریکی با شدت میدان‌های ۴۰۰$\frac{v}{cm}$،۱۰۰۰$\frac{v}{cm}$،۲۰۰۰$\frac{v}{cm}$ در راستای سطح مقطع در شکلهای ۸–۱۰ به ترتیب ارائه شده است. تصاویر با بزرگنمایی ۲۰۰۰ برابر و ولتاژ ۲۰ کیلوولت تهیه شده‌اند.

در شکل (۸) یک لایه متراکم از پتا سیم در سطح شی شه ملاحظه می شود. این لایه‌ی نفوذی می‌تواند ا ستحکام و سختی شیشه را تا حد زیادی بهبود بخشد.



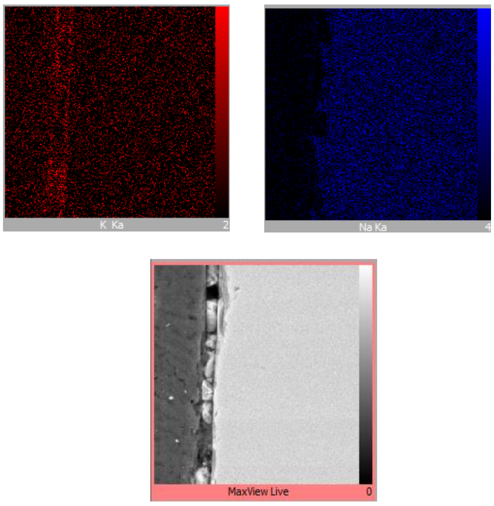
شکل ۷ توزیع عناصر سدیم و پتاسیم در سطح مقطع نمونه ی ۴۰۰-۱۰-۴۰۰

مطابق شکل (۹) مشاهده می شود که در شرایط یکسان، با افزایش میدان از ۴۰۰ به ۱۰۰۰ ولت بر سانتی‌متر عمق نفوذ و همچنین تراکم لایه‌ی پتاسیم در سطح شیشه افزایش یافته است.



شکل ۸ توزیع عناصر سدیم و پتاسیم در سطح مقطع نمونه ی ۱۰۰۰-۱۰-۴۰۰

همانطور که در شکل (۱۰) ملاحظه می شود؛ توزیع عناصر سدیم و پتاسیم برای نمونه‌ای که تحت شدت میدان ۲۰۰۰ ولت بر سانتی‌متر و در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت زمان ده دقیقه تحت فرآیند تعویض یونی قرار گرفته است، نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش شدت میدان الکتریکی عمق نفوذ و تراکم عنصر پتاسیم بیشتر شده است.



شکل ۹ توزیع عناصر سدیم و پتاسیم در سطح مقطع نمونه ی ۲۰۰۰-۱۰-۴۰۰

با مقایسه‌ی شکل‌های (۸)، (۹) و (۱۰) می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش شدت میدان الکتریکی، توزیع سطحی عنصر پتاسیم افزایش یافته و در مقابل توزیع سطحی عنصر سدیم کاسته شده است. به عبارت دیگر با افزایش شدت میدان الکتریکی تبادل یون سدیم و یون پتاسیم بهبود یافته و همچنین غلظت یون پتاسیم در سطح افزایش می‌یابد. همانطور که قبلا نیز اشاره شد، افزایش شدت میدان الکتریکی باعث افزایش نیروی لورانس وارده بر ذرات باردار (یون‌ها) شده و موبیلته‌ی آنها را افزایش می‌دهد که این امر موجب افزایش عمق نفوذ و غلظت سطحی برای شدت میدان‌های بالاتر می‌شود.

نتیجه گیری

فرآیند تعویض یونی یا تمپر شیمیایی، یکی از فرآیندهای افزایش استحکام شیشه می‌باشد. به دلیل اینکه این فرآیند به صورت نفوذی انجام می‌شود، انجام این فرآیند به دمای بالا و زمان بسیار زیاد نیازمند است. در صورتی که فرآیند تعویض یونی با میدان الکتریکی همراه شود، زمان مورد نیاز کاهش می‌یابد. در این پژوهش فرآیند تعویض یونی به کمک میدان الکتریکی بر روی زیرلایه شیشه‌ی سودالایم صورت پذیرفت. تعویض یون پتاسیم به جای سدیم یک تنش فشاری پسماند در سطح شیشه ایجاد کرد. این تنش فشاری باعث بهبود خواص مکانیکی زیرلایه شد. با توجه به نتایج بدست آمده از آزمون استحکام خمشی و سختی پس از انجام فرآیند تعویض یونی به کمک میدان الکتریکی، مشخص شد که استحکام خمشی شیشه‌های زیرلایه از ۴۰ مگاپاسکال برای نمونه خام به ۱۷۰مگاپاسکال برای نمونه ۲۰۰۰-۱۰-۴۰۰ افزایش یافت. همچنین سختی نمونه‌ی ۲۰۰۰-۱۰-۴۰۰ به ۵۰ ± ۷۵۰ kgf/mm^2 رسید. بر اساس نتایج آزمون طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس و اندازه‌گیری پروفایل غلظتی، عمق لایه نفوذ کرده با افزایش میدان الکتریکی، افزایش یافت. این نتایج نشان داد که زیرلایه‌هایی که تحت فرآیند تعویض یونی، به مدت زمان ۱۰ دقیقه و دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد با میدان‌های ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ ولت بر سانتی‌متر قرار گرفته‌اند، به ترتیب از عمق نفوذ ۷ و ۱۱ میکرومتری برخوردار می‌باشند

در استحکام بخشی شیشه‌های سودالایم، رهایش تنش به عنوان یک فاکتور مهم باید مد نظر قرار گیرد. رهایی تنش فشاری در نمونه‌هایی که به مدت ۶۰ دقیقه و ۲۴۰ دقیقه تحت

فرآیند بودند ملاحظه شـــد. این اثر موجب کاهش اســـتحکام نمونه‌ها از ۱۷۰ مگاپاسکال به ۱۵۱ مگاپاسکال شد.

به هنگام بررسی استحکام خمشی نیز مشاهده شد که با انجام فرآیند تعویض یونی حتی به میزان ۱ دقیقه تحت میدان ۲۰۰۰ ولت بر سانتی متر و در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، استحکام خمشی نسبت به نمونه خام، ۱٫۷۵ برابر افزایش یافت. بنابراین استفاده از میدان الکتریکی جهت افزایش راندمان فرآیند و بهبود خواص مکانیکی شیشه‌ی سودالایم حائز اهمیت است.

تقدیر و تشکر

مراجع

[1] K. V. Arun, and C. M. John, “Fundamentals of inorganic glass making,” *Elsevier*, pp. 631-685, 2019. https://doi.org/10.1016/C2017-0-04281-7

[2] J. Spirkova, P. Tresnakova-Nebolova, and M. Mika, "Optical waveguides fabricated by transition element ions exchange in some commercial and special optical glasses," *Optical Materials*, vol. 25, no. 2, pp. 101-107, 2004. https://doi.org/10.1016/S0925-3467(03)00257-X

[3] V. K. Marghussian, Glass, structure, properties and application (In Persian). Iran University of Science & Technology, 2002.

[4] W. H. Zachariasen, "The atomic arrangement in glass," *Journal of the American Chemical Society,* vol. 54, no. 10, pp. 3841-38511932. https://doi.org/10.1021/ja01349a006

[5] T. Findakly, "Glass waveguides by ion exchange: a review," Optical engineering, vol. 24, no. 2, pp. 244-250, 1985.

[6] A. Tervonen, B. R. West and S. Honkanen, "Ion-exchanged glass waveguide technology: a review," Optical Engineering, vol. 50, no. 7, pp. 071107-071107, 2011.

[7] R. V. Ramaswamy, and R. Srivastava, "Ion-exchanged glass waveguides: a review," *Journal of lightwave technology*, vol. 6, no. 6, pp. 984-1000, 1988. https://doi.org/10.1109/50.4090

[8] H. Yoshida, and T. Kataoka, “Migration of two ions during electrolysis of glass waveguide,” *Journal of applied physics*, vol. 58, no. 5, pp. 1739-1743, 1985. https://doi.org/10.1063/1.336022

[9] E. Cattaruzza, V. M. Caselli, M. Mardegan, F. Gonella, G. Bottaro, A. Quaranta, G. Valotto, and F. Enrichi, "Ag+↔ Na+ ion exchanged silicate glasses for solar cells covering: down-shifting properties," *Ceramics International*, vol. 41, no. 5, pp. 7221-7226, 2015. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.02.060

[10] J. E. Broquin, and S. Honkanen, "Integrated photonics on glass: A review of the ion-exchange technology achievements," *Applied Sciences*, vol. 11, no. 10, pp. 4472, 2021. https://doi.org/10.3390/app11104472

[11] J. Kosikova, "Optical waveguides prepared by ion exchange technique," *Photonics Devices* and *Systems II*, vol. 5036: SPIE, pp. 315-32, 2003. https://doi.org/10.1117/12.498528

[12] L. Wang, J. Feng, K. Lei, X. Zhao, X. Ma, D. Wu, and Y. He, "The effect of substrate thickness on the fluorescence of single-doped Cu+ glass prepared by ion exchange," *Ceramics Internationa*, vol. 50, no. 9 (Part: B), pp. 15375-15388, 2024. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.02.140

[13] M. Lallukka, M. Miola, Z. Najmi, A. Cochis, S. Spriano, L. Rimondini, and E. Verné, "Cu-doped bioactive glass with enhanced in vitro bioactivity and antibacterial properties," *Ceramics International,* vol. 50, no. 3, (Part: B), pp. 5091-5103, 2024. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.11.253

[14] F. Teng, J. Yuan, P. Tian, Q. Zhang, X. Du, Ch. Li, and W. Wang, "Study on the ion-exchange copper-loaded antibacterial glasses," *Ceramics International,* vol. 48, no. 22, pp. 32798-32803, 2022. http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.07.205

[15] D. Guldiren, and S. Aydın, "Antimicrobial property of silver, silver-zinc and silver-copper incorporated soda lime glass prepared by ion exchange," *Materials Science and Engineering: C,* vol. 78, pp. 826-832, 2017. https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.04.134

[16] X. Jiang, C. Li, X. Lin, Z. Zhou, Y. Luo, A. Lu, and Zh. Bai, "Study on the silver-copper containing chemically strengthened antimicrobial glass prepared by ion-exchange," *Ceramics International,* vol. 50, no. 9, (Part: B), pp. 15490-15501, 2024. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.02.027

[17] W. Wang, R. Guo, C. Niu, Z. Zhao, and K. Xu, "Diffusion and release behavior of Ag+ in ion-exchanged antibacterial glaze," *International Journal of Applied Ceramic Technology,* 2024. https://doi.org/10.1111/ijac.14663

[18] O. Banapour Ghaffari, B. Eftekhari Yekta, and M. Zakeri-Nasrabadi, "Estimating “depth of layer” (DOL) in ion-exchanged glasses using explainable machine learning," *Materialia*, vol. 33, pp. 102027, 2024. https://doi.org/10.1016/j.mtla.2024.102027

[19] K. A. Kirchner, and J. C. Mauro, "Entropy production during ion exchange of glass," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 107, no. 2, pp. 880-896, 2024. https://doi.org/10.1111/jace.19534

[20] B. Eftekhari Yekta, and O. Banapour Ghafari, “Electrical Conductivity in the Molten and Glassy States of the Li2(O, Cl2, I2)-B2O3 system,” *IUST*, vol. 20, no. 4, pp. 1-9, 2023. DOI: 10.22068/ijmse.3300

[21]R. F. Asfaw, and V. M. Sglavo, " Chemical Tempering of Soda Lime Silicate Glass by Electric Field Assisted Techniques, pp. 509-521, 2024. https://doi.org/10.1007/978-3-031-50349-8_43

[22] S. Karlsson, B. Jonson, and C. Stålhandske, "The technology of chemical glass strengthening-a review," *Glass Technology*, vol. 51, no. 2, pp. 41-54, (2010).

[23] A. K. Varshneya, "The physics of chemical strengthening of glass: room for a new view," *Journal of non-crystalline solids,* vol. 356, no. 44-49, pp. 2289-2294, 2010. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.05.010

[24] A. Talimian, G. Mariotto, and V. M. Sglavo, "Electric field-assisted ion exchange strengthening of borosilicate and soda lime silicate glass," International Journal of Applied Glass Science, vol. 8, no. 3, pp. 291-300, 2017. https://doi.org/10.1111/ijag.12266

[25] G. Pintori, and V. M. Sglavo, "Electric-field assisted ion-exchange of innovative float glass," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 600, pp. 121994, 2023. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121994

[26] D. Kapila, and J. Plawsky, "Diffusion processes for integrated waveguide fabrication in glasses: a solid-state electrochemical approach," *Chemical Engineering Science,* vol. 50, no. 16, pp. 2589-2600, 1995. https://doi.org/10.1016/0009-2509(95)00115-L

[27] J. C. Mauro, “Materials Kinetics: Transport and Rate Phenomena,” Elsevier, First Edition, 2020.

[28] İ. Erdem, D. Guldiren, and S. Aydin, "Chemical tempering of soda lime silicate glasses by ion exchange process for the improvement of surface and bulk mechanical strength," *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 473, pp. 170-178, 2017. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.08.010

[29] V. M. Sglavo, "Chemical strengthening of soda lime silicate float glass: effect of small differences in the KNO 3 bath," *International Journal of Applied Glass Science*, vol. 6, no. 1, pp. 72-82, 2015. https://doi.org/10.1111/ijag.12101

[30] G. Macrelli, A. K. Varshneya, and J. C. Mauro, " Thermal treatment of ion-exchanged glass," *International Journal of Applied Glass Science,* vol. 14, no. 1, pp. 7-17, 2023. https://doi.org/10.1111/ijag.16590

[31] A. K. Varshneya, and J. C. Mauro, "Fundamentals of inorganic glasses," Third Edition, 2019.

[32] B. R. Lawn, and E. R. Fuller, " Measurement of thin-layer surface stresses by indentation fracture," *Journal of Materials Science*, vol. 19, pp. 4061-4067, 1984. https://doi.org/10.1007/BF00980772

[32] A. K. Varshneya, "Chemically strengthened lithium aluminosilicate glass having high strength effective to resist fracture upon flexing," ed: Google Patents, 2012.

[34] A. K. Varshneya, G. A. Olson, P. K. Kreski, and P. K. Gupta, "Buildup and relaxation of stress in chemically strengthened glass," *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 427, pp. 91-97, 2015. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.07.037

[35] M. Wang, M. M. Smedskjaer, J. C. Mauro, G. Sant, and M. Bauchy, "Topological origin of the network dilation anomaly in ion-exchanged glasses," *Physical Review Applied*, vol. 8, no. 5, pp. 054040, 2017. https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.8.054040

[36] G. Macrelli, A. K. Varshneya, and J. C. Mauro, "Simulation of glass network evolution during chemical strengthening: Resolution of the subsurface compression maximum anomaly," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 522, p. 119457, 2019. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.05.033

[37] O. V. Mazurin, B. B. Petroff, S. V. Todorova, A. I. Priven, J. W. P. Schmelzer, and I. S. Gutzow , "Glasses and the glass transition," John Wiley & Sons, 2011.

[38] J. Shen, D. J. Green, R. E. Tressler, and D. L. Shelleman, "Stress relaxation of a soda lime silicate glass below the glass transition temperature," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 324, no. 3, pp. 277-288, 2003. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(03)00260-6

[39] J. Seaman, P. Lezzi, T. Blanchet, and M. Tomozawa, " Degradation of ion-exchange strengthened glasses due to surface stress relaxation," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 403, pp. 113-123, 2014. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.07.016

[40] A. K. Varshneya, "Mechanical model to simulate buildup and relaxation of stress during glass chemical strengthening," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 433, pp. 28-30, 2016. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.11.006

[41] A. Talimian, G. Mariotto, and V. M. Sglavo, "Electric field assisted ion exchange strengthening of borosilicate and soda lime silicate glass," *International Journal of Applied Glass Science*, vol. 8, no. 3, pp. 291-300, 2017. https://doi.org/10.1111/ijag.12266

[42] A. Talimian, and V. M. Sglavo, "Electric Field-Assisted Ion Exchange of Borosilicate Glass Tubes," *Ion Exchange-Studies and Applications:* IntechOpen, 2015.

[43] N. Takamure, A. Kondyurin, and D. R. McKenzie, "Electric field assisted ion exchange of silver in soda-lime glass: a study of ion depletion layers and interactions with potassium," *Journal of Applied Physics*, vol. 125, no. 17, 2019. https://doi.org/10.1063/1.5092545

Journal of Metallurgical and Materials Engineering, 35, 3. 2024. (17-34)

Ferdowsi University of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

https://jmme.um.ac.ir

Iron&Steel Society of Iran

Effects of Cooling Methods of Grinding on the Surface Characteristics and Microstructural Evaluations*

Research Article

Reza Rajabi[1], Masoud Pour[2], Hamid Sazegaran[3]

DOI: 10.22067/jmme.2024.86026.1137

1. Introduction

Improving the roughness and hardness of the work-piece surface for the technical and economic reasons, such as reducing the friction coefficient of the parts in contact with each other, acceptable wear resistance, increasing the life of the parts, higher manufacturing rate, and fabricating the parts with close tolerance and dimensional accuracy, is one of the main goals of most machining processes. Due to the fact that most metals and engineering alloys have a relatively good grinding ability, grinding is used as one of the main machining and polishing operations in the various industries.

Different machining behaviors have been reported for the case hardening by grinding with a cubic boron nitride wheel and a corundum wheel. In these studies, it has been pointed out that very low and very high feed rates, respectively, either cannot produce proper heat and raise the temperature of the work-piece above the temperature of austenite formation, or they do not give the structure the opportunity for proper thermal impact. Therefore, the best depth of hardness occurs at moderate feed rates. In this situation, increasing the depth of cut can help to increase the depth of hardness. When the depth of cut increases, the depth of the hardened will increase during grinding. Therefore, in a successful manufacturing process, it is necessary to choose a large depth of cut or to use the work-piece that has been quenched and tempered to increase the depth of the hard layer.

The purpose of this research is to determine the surface roughness and hardness as well as microstructural studies of M200 and CK45 steels with an innovative method by the authors of the article called indirect cooling in the grinding process (ICG). The surface roughness and surface hardness of the work-piece in two methods of indirect cooling and the minimum quantity of lubricant (MQL) have been measured and compared with the same grinding conditions and different cutting depths, and the effect of coolant temperature and depth of cut in both of steel is investigated.

2. Materials and Method

Due to the high friction and intense heat generation in the grinding process and considering thermal damage as one of the main limitations of the grinding process, the type of cooling fluid and its using method can play a significant role in controlling the heat and its effects. In Fig. 1, the heat flux entered into the work piece and the way of heat exit from it after passing through the stone wheel can be seen.

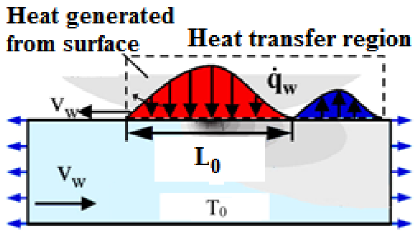


Fig. 1- Distribution of temperature during the grinding process.

Grinding was performed using a flat stone machine model FSQ-1640AD made in Hungary. Applying the depth load of the grinding wheel was selected by a micrometer with an accuracy of 0.001 mm. In addition, an aluminum oxide wheel fabricated by Nava company with a standard name of WA46K with a particle size of 46 microns with an external diameter of 250 mm, a width of 32 mm, a cutting speed of 35 m/s and a forward speed of 8 m/s was used. For cooling, a water cooler was used by making changes including height modification for the natural return of flow from the tank, strengthening the evaporator and injecting more gas in order to increase the cooling capability, as well as installing a water pump in the tank in order to send the coolant to the main tank. It should

*Manuscript received: December 23, 2023, Revised, January 28, 2024, Accepted, May 1, 2024.
[1] Maser's Student, Department of Mechanical Engineering, Faculty of Advanced Technologies, Quchan University of Technology, Quchan, Iran.
[2] Corresponding authors: Assistant Professor, Department of Industrial Engineering, Faculty of Engineering Science, Quchan University of Technology, Quchan, Iran.
[3] Assistant Professor, Department of Industrial Engineering, Faculty of Engineering Science, Quchan University of Technology, Quchan, Iran. **Email**: h.sazegaran@qiet.ac.ir

be kept in mind that the refrigerator tank was completely insulated and adiabatic conditions were provided.

3. Results and Discussion

In the proposed method of indirect cooling using a different cooling liquid compared to the common cooling liquids in grinding processes, at first the changes in roughness according to the depth of cut were investigated in the same machining conditions with two different cooling methods, and the results obtained are shown in Fig. 2. The results obtained for the surface roughness of M200 steel in the conditions of indirect cooling and cooling with the minimum quantity of coolant are between 2.28 to 2.75 microns and 2.41 to 2.76 microns, respectively. Meanwhile, the surface roughness of CK45 steel in the conditions of indirect cooling and cooling with the minimum amount of coolant is between 2.42 to 2.73 microns and 2.45 to 2.71 microns, respectively.

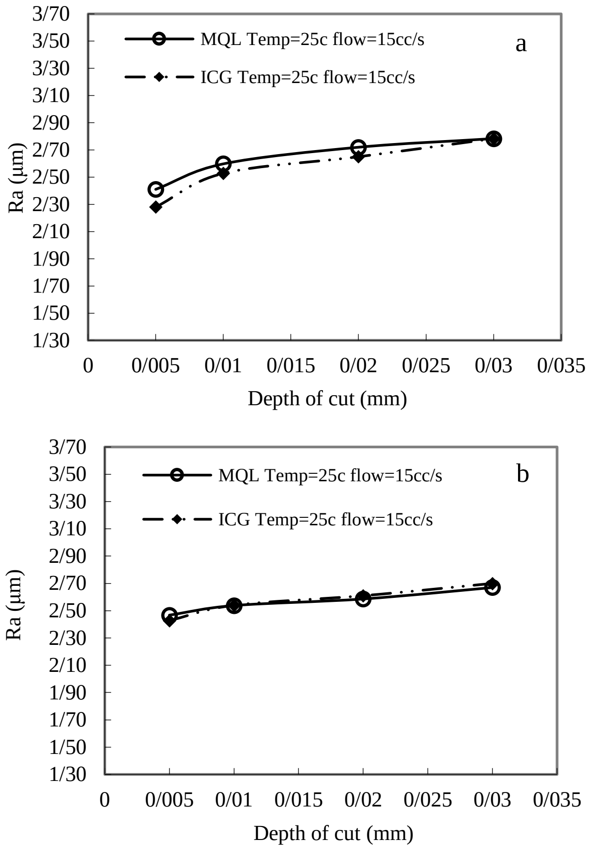


Fig. 2- The surface roughness vs. depth of cut and for a) M200 steel and b) CK45 steel.

In Fig. 4, the surface roughness changes vs. depth of cut with temperature and coolant flow rate are depicted. In M200 steel, changing the temperature from 25 to 0 °C does not cause significant changes in the surface roughness of the steel in both methods. While changing the coolant temperature from -10 ˚C has caused a significant increase in the surface roughness in the indirect cooling method compared to the minimum quantity of lubricant in different flow rates. In both flow rate 15 and 40 cc/s at -10 ˚C, there is a significant increase in the surface roughness and the surface of the work-piece has become more uneven. At the depth of cut of 0.005 mm at 0˚C and 25˚C, the surface roughness is at least 14% better than the surface roughness obtained at the temperature of -10˚C, and by increasing the depth of cut to 0.03mm, the surface roughness is improved 15%.

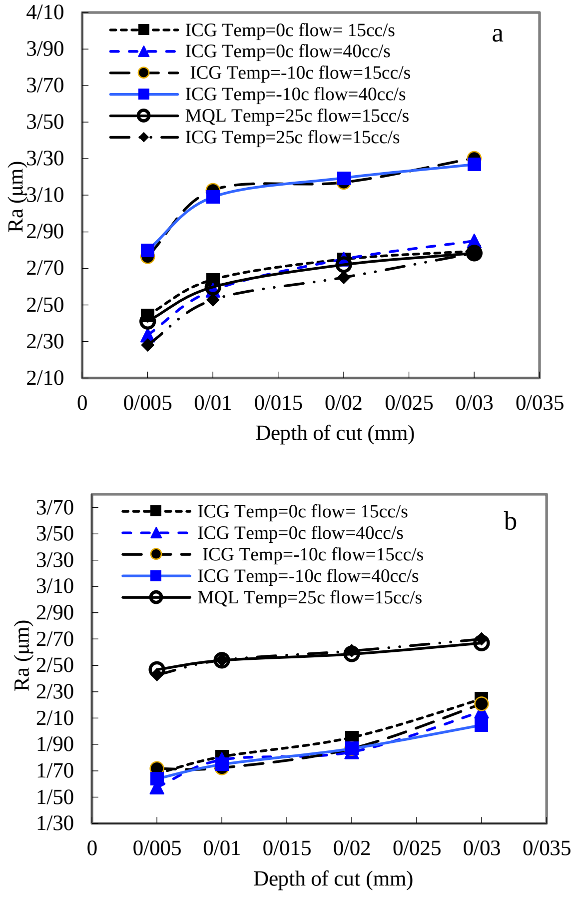


Fig. 3- The surface roughness vs. depth of cut for a) M200 steel and b) CK45 steel.

4- Conclusion

1- A decrease in surface roughness was observed in the indirect cooling method compared to the minimum amount of lubricant cooling method.

2- The effect of flow rate can be seen in the cooling conditions by indirect method in the high depth of cuts with the improvement of surface roughness.

3- In M200 steel, surface roughness has increased with increasing depth of cut in both methods.

4- The level of surface hardness in the indirect cooling method is different compared to the minimum quantity of lubricant method.

5- The microstructures of steels are completely different after grinding. In M200 steel, the microstructure includes upper bainite and lower bainite, while the microstructure of CK45 steel is ferritic-pearlitic.

مهندسی متالورژی و مواد

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

اثرات روش‌های خنک‌کاری در فرآیند سنگ‌زنی تخت بر مشخصه‌های سطحی و ریزساختاری فولادهای M200 و CK45*

مقاله پژوهشی

رضا رجبی[۱] مسعود پور[۲] حمید سازگاران[۳]

DOI: 10.22067/jmme.2024.86026.1137

چکیده *در این پژوهش، به منظور کاهش تاثیرات مضر ناشی از افزایش حرارت در سطوح قطعات سنگ‌زنی شده، روش ابداعی جدیدی جهت روان‌کاری و خنک‌کاری فرآیند سنگ‌زنی تخت با عنوان روش خنک‌کاری غیرمستقیم ((ICG (Indirect cooling grinding) مطالعه شد. به منظور بررسی مزایای این شیوه، فولادهای M200 و CK45 با روش خنک‌کاری غیرمستقیم و روش حداقل میزان روان‌کار ((MQL(Minimum quantity lubrication) با دبی‌های متفاوت خنک‌کاری (۱۵ و ۴۰ cc/s) در دماهای مختلف ۱۰-، ۰ و ۲۵ °C) و با عمق‌های برش مختلف (۰/۰۰۵، ۰/۰۱، ۰/۰۲ و ۰/۰۳ mm) سنگ‌زنی شدند. سایر پارامترهای سنگ‌زنی نظیر سرعت چرخ سنگ و سرعت حرکت طولی و عرضی میزکار در هر آزمایش ثابت در نظر گرفته شد. کمیت‌های اندازه‌گیری شده شامل زبری سطح، میزان سختی سطح (برحسب راکول C) و همچنین ارزیابی‌های ریزساختاری با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی هستند. نتایج حاکی از آن است که در فولاد M200 استفاده از روش خنک‌کاری غیرمستقیم نسبت به روش حداقل میزان روان‌کار، منجر به افزایش زبری‌سطح در حدود ۳۱/۸۱ درصد و افزایش سختی سطحی در حدود ۲/۹۶ درصد و برای فولاد CK45، افزایش زبری‌سطح حدود ۳۱/۷ درصد و افزایش سختی سطحی حدود ۳/۱۱ درصد شده است. ریزساختار سطح فولادهای M200 و CK45 بعد از سنگ‌زنی به هر دو روش خنک‌کاری به ترتیب بابنایت بالایی و پایینی و فریت-پرلیت است که بر روی میزان زبری و سختی سطح موثر هستند. علاوه بر این، روش ابداع شده به منظور خنک‌کاری برای فولاد CK45 مناسب‌تر است.*

واژه‌های کلیدی روش خنک‌کاری غیرمستقیم، حداقل میزان روان‌کار، فولادهای M200 و CK45، زبری سطح، سختی، ریزساختار.

Effects of Cooling Methods of Grinding on the Surface Characteristics and Microstructural Evaluations

Reza Rajabi Masoud Pour Hamid Sazegaran

Abstract *In this work, to reduce the harmful effects of the increasing the heat on the surfaces of the ground parts, a new innovative method for lubrication and cooling of the flat grinding process named indirect cooling method (ICG) was studied. To investigate the benefits of this method, M200 and CK45 steels with indirect cooling method and minimum quantity lubricant (MQL) with different cooling rates (15 and 40 cc/s) at different temperatures (-10, 0, and 25 °C) were ground with different cutting depths (0.005, 0.01, 0.02, and 0.03 mm). Other grinding parameters such as the speed of the wheel and the speed of the longitudinal and transverse movement of the workbench was considered constant in each test. The surface roughness, surface hardness (in terms of Rockwell C), and microstructural evaluations (using scanning electron microscopy) were examined. The results indicated that in M200 steel, the indirect cooling method compared to the minimum quantity lubricant, leading to an increase in surface roughness of about 31.81% and an increase in surface hardness of about 2.96%, and for CK45 steel, an increase in surface roughness of about 31.7% and an increase in surface hardness of about 3.11%. The microstructure of M200 and CK45 steels after grinding with both cooling methods is upper and lower bainite and ferrite-pearlite respectively, which are effective on the surface roughness and hardness. In addition, the indirect cooling method is more suitable for CK45 steel.*

Keywords Indirect cooling method, Minimum quantity lubrication, M200 and CK45 Steels, Surface Roughness, Hardness, Microstructure.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۲/۱۰/۲ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۳/۲/۱۲ می‌باشد.

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مکانیک، دانشکده فناوری‌های نوین، دانشگاه صنعتی قوچان، قوچان، ایران.

(۲) نویسندهٔ مسئول، استادیار گروه مهندسی مکانیک، دانشکده فناوری‌های نوین، دانشگاه صنعتی قوچان، قوچان، ایران.

(۳) استادیار گروه مهندسی صنایع، دانشکده علوم مهندسی، دانشگاه صنعتی قوچان، قوچان، ایران.

Email: h.sazegaran@qiet.ac.ir

مقدمه

بهبود میزان زبری و سختی سطح قطعه‌کار به دلایل فنی و اقتصادی نظیر کاهش ضریب اصطکاک قطعات در تماس با هم، مقاومت به سایش بیشتر، افزایش طول عمر قطعات، نرخ تولید بالاتر و ساخت قطعات با دقت ابعادی بیشتر، از اهداف اصلی اغلب فرآیندهای ماشین‌کاری است. با توجه به این که اغلب فلزات و آلیاژهای مهندسی قابلیت سنگ‌زنی نسبتا خوبی دارند، سنگ‌زنی به عنوان یکی از اصلی‌ترین عملیات ماشین‌کاری و پرداخت در صنایع گوناگون مورد استفاده قرار می‌گیرد [1]. سنگ‌زنی در فلزات و آلیاژها از زوایای متفاوتی اهمیت دارد و ارزیابی پارامترهای کلی همانند: سختی سطح، زبری سطح، دمای محل براده‌برداری، نیروی سنگ‌زنی، توپوگرافی چرخ‌سنگ، ارتعاشات چتر و سایش اغلب مورد مطالعه قرار می‌گیرد. به دلیل اصطکاک به وجود آمده در منطقه برش بین قطعه‌کار و چرخ-سنگ، انرژی حرارتی نسبتا زیادی به وجود می‌آید که عدم کنترل این حرارت موجب باقی ماندن تنش‌های پسماند کششی، ایجاد ریزترک‌ها، سوختگی‌های موضعی، اکسیداسیون سطحی، بروز زبری نامطلوب سطح و آسیب‌های متنوع متالورژیکی در سطح خارجی قطعه می‌گردد که این مشکلات به دلیل ضعف در انتقال حرارت و خنک‌کاری در فرآیند سنگ‌زنی رخ می‌دهد که توسط مالکین (S. Malkin) و همکارش [2] ارزیابی شده‌اند.

در فولادهایی که قابلیت عملیات حرارتی دارند، می‌توان از حرارت تولید شده در طی فرآیند سنگ‌زنی برای انجام عملیات حرارتی مختلف همانند نیتراسیون کوتاه مدت در لایه سطحی قطعه کار استفاده نمود [3]. باید در نظر داشت که فرآیند خود خنک‌کننده تا حدی منجر به تبدیل فاز آستنیت به پرلیت لایه لایه می شود که به این پدیده، سخت شدن نا شی از سنگ‌زنی می‌گویند که سبب بهبود مقاومت در برابر سایش می‌شود [3,4]. هر چند در فولادهای AISI 4241 و AISI 1060 که بدین صورت سخت شده‌اند، تنش‌های فشاری پسماند و یک لایه سخت شده مارتنزیتی به عمق حداکثر ۲ میلیمتر گزارش شده ا ست [5]، اما شبیه‌سازی فولاد یاطاقان AISI 52100 [6] و فولاد زنگ‌نزن آ ستنیتی 304L [7] حاکی از آن ا ست که عمق تغییرات فازها در محدوده حداکثر ۱۰۰ میکرون ا ست. البته، باید توجه دا شت که عوامل بسیار زیادی در تغییر ضخامت لایه سخت شده می‌تواند موثر باشد. با توجه به آن که شبیه‌سازی‌ها دارای خطاهای نسبتا کمی در مقایسه با اندازه‌گیری‌های آزمایشگاهی هستند، لذا نتایج توزیع دمایی آن‌ها تا حدود زیادی می‌تواند در تعیین فازهای ایجاد شده در قطعه کار مفید باشد.

رفتارهای ماشین‌کاری متفاوتی برای سخت شدن ناشی از سنگ‌زنی با چرخ نیترید بور مکعبی [8] و چرخ کراندوم [9] گزارش شده است. در این مطالعات اشاره شده است که نرخ‌های پیشروی خیلی کم و خیلی زیاد به ترتیب یا نمی‌توانند سبب تولید حرارت مناسب شوند و دمای قطعه‌کار را به بالای دمای تشکیل آستنیت ببرند و یا فرصت تاثیرگذاری حرارتی مناسب را به ساختار نمی‌دهند. بنابراین، بهترین میزان عمق نفوذ سختی در نرخ پیشروی‌های متوسط ایجاد می‌شود. در این شرایط، افزایش عمق برش می‌تواند به افزایش عمق نفوذ سختی کمک کند [10]. هنگامی که عمق برش افزایش می‌یابد، عمق لایه سخت شده در طی سنگ‌زنی زیاد خواهد شد. بنابراین در یک فرآیند تولید موفق، باید عمق برش زیادی را انتخاب کرد و یا از ساختار اصلی که کوئنچ و تمپر شده برای افزایش عمق لایه سخت استفاده نمود [5].

مطالعات فراوانی بر روی انتقال حرارت در حین فرآیند سنگ‌زنی صورت گرفته است و روش‌های تقویت و بهینه‌سازی عملیات سنگ‌زنی و همچنین شبیه‌سازی فرآیندهای سنگ‌زنی به صورت گسترده ارزیابی شده است [10-13]. ژانگ (S. Zhang) و همکاران [14] با انتشار مقالات هشت‌گانه تحت عنوان مکانیک کاربردی در سنگ‌زنی، با کمک گرفتن از تحلیل حرارتی ارائه شده توسط مدل مالکین، تنش پسماند و ساختار متالوژیکی قطعه-کار را در طی فرآیند سنگ‌زنی و همچنین تاثیر استفاده از مایع خنک‌کننده بر ریزساختار قطعه‌کار را مورد مطالعه قرار دادند. نتایج حاکی از آن است که افزایش سرعت میز و سرعت چرخش چرخ‌سنگ (کاهش زمان تماس سنگ و قطعه‌کار) در فولاد سخت‌شونده، بر روی بهبود کیفیت سطحی تاثیر بسزایی دارد. علاوه بر این، تحقیقات شارما (C. Sharma) و همکاران [15] با مطالعه بر روی سه پارامتر عمق براده‌برداری، نرخ پیشروی و سرعت قطعه‌کار نشان می‌دهد که فرآیند سنگ‌زنی در اثر بارهای مکانیکی و حرارتی سبب ایجاد تغییرات مشخصی در ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی قطعه‌کار تولیدی (ریز یا درشت شدن ساختار دانه‌ها، ایجاد تنش‌های پسماند و بروز تغییرشکل پلاستیک) می-شود. البته، افزایش در مقدار پارامترهای فوق، منجر به تغییرشکل

پلاستیک شدیدتر و در نتیجه، سخت‌کاری سطحی بیشتری می‌گردد. مطالعه حامدی (Y. Hamedi) و همکارانش [16] در زمینه تغییرات سختی و تحولات ریزساختاری و چگونگی توزیع تنش‌های پسماند در قطعات سنگ‌زنی شده نشان داد که خسارات قابل توجهی از قبیل ایجاد تنش‌های پسماند، سوختگی سطحی و افزایش زبری سطح در دمای بالاتر از ۴۷۵ °C بر قطعه‌کار اعمال می‌گردد. نتایج تحقیقات اکزی (Z.H. Xie) و همکاران [17] در زمینه تاثیر نوع ریزساختار و اندازه دانه قطعه‌کار، بر میزان سخت‌کاری و تنش پسماند سطحی، نشان‌دهنده خنک شدن بسیار سریع محل برش و براده‌ها در طی فرآیند سنگ‌زنی است.

خنک‌کاری فوق سرد برای اولین بار در سال ۱۹۵۳ توسط دی‌اکسید کربن مایع در ماشین‌کاری مورد استفاده قرار گرفت. گسترش استفاده از خنک‌کاری فوق سرد در فرآیند سنگ‌زنی به سال ۱۹۸۵ توسط چاتوپادهی (A.B. Chattopadhyay) و همکارانش [18] بر می‌گردد، آنها برای سنگ‌زنی چهار نوع فولاد با مقادیر سختی مختلف، از سه روش خنک‌کاری مختلف شامل جت نیتروژن مایع، محلول حاوی روغن و شرایط خشک استفاده و نتایج به دست آمده را با یکدیگر مقایسه کردند. از دیگر مزایای خنک‌کاری فوق سرد در سنگ‌زنی با توجه به کاهش قابل توجه دما، می‌توان به کاهش تنش‌های پسماند کششی، کاهش ترک‌های سطحی و همچنین بهبود زبری سطح اشاره کرد. مانیماران (G. Manimaran) و همکاران [19] به بررسی فشار جت نیتروژن مایع در سنگ‌زنی پرداختند. نتایج حاکی از آن است که افزایش فشار جت نیتروژن مایع باعث کاهش اصطکاک به دلیل کنترل بهتر دما و همچنین کاهش ریزش سنگ می‌گردد و در نتیجه، بهبود زبری سطح را در پی دارد. علاوه بر این، کاهش ۳۷ و ۱۳ درصدی نیروهای سنگ‌زنی در هنگام استفاده از نیتروژن مایع در مقایسه با شرایط خشک و تر و همچنین، بهبود ۵۹ و ۳۲ درصدی زبری سطح در مقایسه با شرایط گفته شده در سنگ‌زنی فولاد ضدزنگ 316 گزارش شده است [20]. افزایش عمق برش از یک میزان مشخص می‌تواند سبب افزایش سختی سطحی قطعه کار شود [21]. از طرف دیگر، مقایسه بر روی روش‌های خنک‌کاری در فولاد AISI 1045 نشان داد که در خنک‌کاری با روش غوطه‌وری، ساختار سطح تغییری نمی‌کند. اما، در زمان استفاده از نتیروژن مایع ساختار سطحی دارای تیغه‌های مارتنزیت خواهد شد و سختی این لایه نسبت به روش خنک‌سازی در هوا بسیار بیشتر خواهد بود. لازم به ذکر است که تنش‌های سطحی در روش خنک‌کاری با نیتروژن به صورت تنش فشاری است که می‌تواند از رشد ترک‌های سطحی نیز جلوگیری کند [22]. باید در نظر داشت که مدل‌های اصلاح شده مختلفی از مدل جانسون–مهل–اورامی (Johnson-Mehl-Avrami) برای تعیین تغییرات فاز در فولادها در فرآیند سنگزنی وجود دارد. به عنوان مثال، مدلی برای این موضوع بر اساس نرخ تغییرات دما، تنش و کرنش‌های پلاستیک ارائه شده است [6].

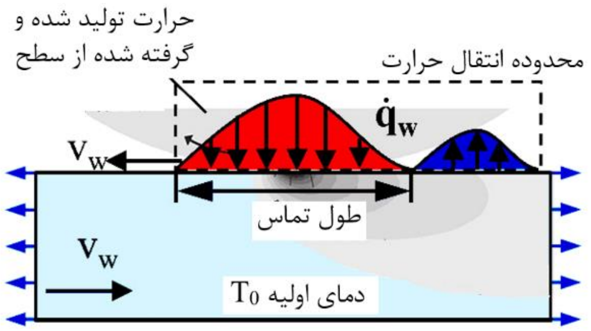
در پژوهش حاضر، جنبه‌های کلی سنگ‌زنی یعنی زبری سطح و سختی سطح مورد مطالعه قرار گرفته است. با توجه به این که یکی از عوامل کاهش زبری سطح و افزایش سختی، خنک‌کاری مناسب قطعه‌کار در حین فرآیند سنگ‌زنی است، هدف اصلی تمرکز بر روی توسعه‌ی راه‌کارهای موثرتر این مقوله است. استفاده مستقیم از مایع خنک‌کننده در حین فرآیند سنگ‌زنی با چالش‌ها و مشکلات عملیاتی مختلفی همراه است. در این روش، مایع خنک‌کننده در سطح تماس بین چرخ سنگ و قطعه‌کار مشابه روش‌های متداول پاشیده نمی‌شود، بلکه مایع خنک‌کننده در تماس با سرتاسر قطعه‌کار به‌صورت غوطه‌وری، دمای آن را تا میزان دلخواه کاهش می‌دهد و بدین ترتیب مشکلاتی نظیر کنترل کاهش دما در روش‌هایی نظیر کاهش سریع دما با نیتروژن مایع حذف می‌شود و به عبارت دیگر، روش خنک‌کاری جدیدی در محدوده دمایی بین دمای محیط و نیتروژن مایع به عنوان خنک‌کننده معرفی شده است. هدف از این پژوهش، تعیین زبری و سختی سطح و همچنین مطالعات ریزساختاری فولادهای M200 و CK45 با روش ابداعی توسط نویسندگان مقاله به نام خنک‌کاری غیرمستقیم (ICG 9 Indirect cooling grinding) در فرآیند سنگ‌زنی است. زبری سطح و سختی سطح قطعه‌کار در دو روش خنک‌کاری غیرمستقیم و حداقل میزان روان‌کار ((MQL(Minimum quantity lubrication) با شرایط یکسان سنگ‌زنی و عمق برش‌های متفاوت اندازه‌گیری و مقایسه شده است و تاثیر دمای مایع خنک‌کننده و عمق برش در هر دو نوع فولاد مورد ارزیابی قرار گرفته است.

مواد و روش آزمایش

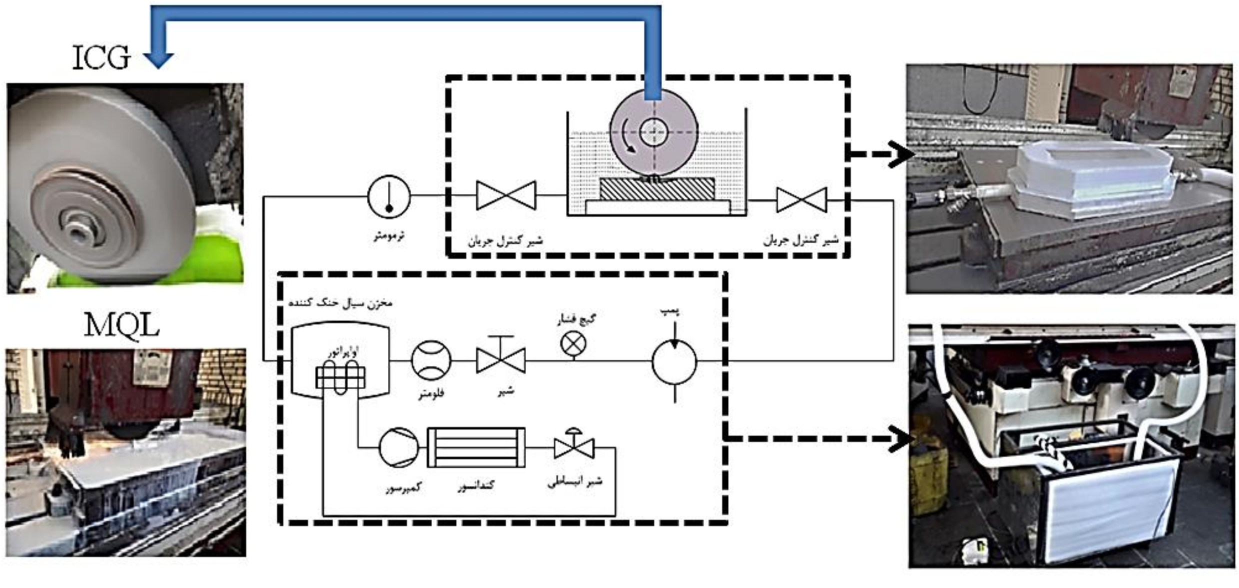
مواد و سنگ‌زنی

به علت اصطکاک بالا و تولید حرارت شدید در فرآیند سنگ‌زنی و با در نظر گرفتن آسیب‌های گرمایی به عنوان یکی از محدودیت‌های اصلی فرآیند سنگ‌زنی، نوع سیال خنک‌کننده و

شیوه استفاده از آن می‌تواند نقش بسزایی در کنترل حرارت و تاثیرات ناشی از آن ایفا نماید. در شکل (۱)، شار حرارتی وارد شده به قطعه‌کار و نحوه خروج حرارت از آن پس از عبور چرخ سنگ مشاهده می‌شود. در خنک‌کاری غیرمستقیم سعی می‌شود که از شار حرارتی ورودی به قطعه‌کار کاسته شود و شار خروجی از قطعه کار به دلیل غوطه‌وری قطعه‌کار در مایع خنک‌کننده افزایش یابد. دلایلی که استفاده از روش خنک‌کاری غیرمستقیم را توجیه می‌کنند شامل تنش‌زدایی (تنش‌های ناشی از عملیات سنگ‌زنی و سایر فرآیندهای تولید صورت گرفته بر روی قطعه کار)، ریز کردن ساختار دانه‌بندی، بهبود کیفیت سطح نهایی، افزایش مقاومت به سایش با ایجاد لایه سخت شده بر روی سطح، افزایش مقاومت به ضربه با باقی ماندن مرکز نرم در داخل قطعه، بهبود ویژگی‌ها الکتریکی و مغناطیسی و بهبود میزان براده‌برداری هستند. فرآیند سنگ‌زنی در روش خنک‌کاری غیرمستقیم شامل دو مرحله است که عبارتند از: الف) لحظه آغاز براده‌برداری که دمای منطقه براده‌برداری به حدود ۹۰۰ تا ۱۰۰۰°C (شایان توجه است که محدوده دمای آستنیته فولاد CK45 بین ۸۰۰ تا ۸۴۵ °C و فولاد M200 بین ۸۴۰ تا ۸۶۰ °C است.) می‌رسد و ب) همزمان با براده برداری که در طی فرآیند غوطه‌وری قطعه کار درون مایع خنک‌کننده با دمای ۱۰، ۰ و ۱۰- °C و سرد شدن تمام نقاط قطعه‌کار که سرعت فرآیند خنک‌شدن افزایش می‌یابد. لذا این احتمال وجود دارد که با این روش، به دلیل همگن و ریز شدن دانه‌ها، مشخصه‌های سطح قطعه‌کار بهبود یابد. البته این مسئله نیز وجود دارد که با سرد شدن ناگهانی منطقه برش یافته، احتمال تشکیل فاز مارتنزیت و افزایش میزان سختی سطح نمونه‌ها وجود دارد. در شکل (۲) طرح‌واره سیستم خنک‌کاری توسط مایع خنک‌کننده به تصویر کشیده شده است.



شکل ۱ توزیع دما در زمان انجام فرآید سنگ‌زنی (که vw اختلاف سرعت بین چرخ‌سنگ و قطعه کار و $\dot{q}_w$ شار حرارتی است)



شکل ۲ طرح‌واره سیستم خنک‌کاری غیرمستقیم توسط مایع خنک‌کننده در مقایسه با روش حداقل میزان روان‌کار.

عملیات سنگ‌زنی به‌وسیله یک دستگاه سنگ تخت مدل FSQ-1640AD محصول کشور مجارستان انجام گرفت. اعمال بار عمقی چرخ‌سنگ توسط میکرومتر با دقت ۰/۰۰۱ میلیمتر انتخاب شد. دستگاه سنگ‌زنی مورد استفاده در شکل (۲) به تصویر کشیده شده است. در آزمایش‌های سنگ‌زنی از چرخ اکسیدآلومینیم تولید شده توسط شرکت ناوا با نام استاندارد WA46K با سایز ذرات ۴۶ میکرون و میزان سختی چسب K و با قطر خارجی ۲۵۰ mm، عرض ۳۲ mm، سرعت برشی m/s ۳۵ و سرعت پیشروی m/s ۸ استفاده شد. در این آزمایشات جهت ایجاد سرمایش به کمک سیکل تبرید تراکمی از یک آبسردکن با ایجاد تغییراتی شامل اصلاح ارتفاع جهت برگشت طبیعی جریان از مخزن، تقویت اواپراتور و تزریق بیشتر گاز به منظور افزایش قابلیت خنک‌کاری و همچنین، نصب پمپ آب در مخزن به منظور ارسال مایع خنک‌کننده به مخزن اصلی استفاده گردید. باید در نظر داشت که دور تا دور مخزن یخچال کاملا عایق شد و شرایط آدیاباتیک فراهم گردید.

مایع خنک‌کننده مورد استفاده در این آزمایشات، مایع کلیسم منیزیم استات (با مشخصات ارائه شده در جدول ۱) و آب مقطر سازگار با محیط زیست با نسبت ۵۰ درصد و به میزان ۸ لیتر است که مقاومت در مقابل یخزدگی تا دمای ۴۰- °C را دارد [23]. شایان ذکر است که این ماده شیمیایی مشکلات زیست محیطی مایعات خنک‌کننده رایج را ندارد و به کارگیری آن برای اپراتور دستگاه نیز خطری را ایجاد نمی‌کند. به منظور صرفه‌جویی در مصرف مایع خنک‌کننده ابداعی، مخزن مخصوصی از پی‌وی‌سی با ابعاد ۸۰ mm × ۵۰۰ mm × ۲۰۰ mm طراحی و ساخته شد. در این مخزن با تنظیم شیرهای ورودی و خروجی، دبی مایع خنک‌کننده در حدود ۴۰ cc/s قابل تنظیم است. علاوه بر این، کنترل دبی با اندازه‌گیری به وسیله فلوتر جریان و شیر کنترل جریان انجام شد. در طی آزمایشات، غوطه‌وری کامل قطعه‌کار درون مایع خنک‌کننده صورت گرفت و خنک شدن کل قطعه‌کار، امکان‌پذیر است.

مخزن به دلیل استفاده از جنس پی‌وی‌سی کاملا عایق حرارت است و توسط ۳۲ آهنربای مخصوص تعبیه شده بر روی آن، توسط نیروی مغناطیس دستگاه سنگ‌زنی ثابت نگه داشته می‌شود. این در حالی است که دو عدد حسگر دما با حساسیت بالا به منظور اندازه‌گیری دماهای ورودی و خروجی بر روی آن نصب شد. در انتهای قاب دستگاه، برای جمع‌آوری براده‌های حاصل از سنگ‌زنی از صافی آهنربایی استفاده گردید. شلنگ‌های ورودی و خروجی از جنس مخصوص و دارای انعطاف‌پذیری بالا هستند که در دماهای پایین کاملا عایق‌اند و تا دمای ۲۰- °C را تحمل می‌کند. آزمایشات سنگ‌زنی بر روی دو نوع فولاد مختلف از نوع M200و CK45 با ترکیب شیمیایی و ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی ارائه شده به ترتیب در جداول (۲) و (۳) انجام شد. به منظور جلوگیری از اثرات فرآیندهای آماده‌سازی بر روی میزان زبری و سختی سطح، تمامی قطعات با استفاده از دستگاه وایر-کات (سوئیسی از نوع AGIE) به صورت تکه‌هایی با ابعاد mm ۱۵ × ۱۵ mm × ۱۵ mm بریده شدند. برای انجام هر آزمایش از ۸ نمونه استفاده شد. دبی مایع خنک‌کننده در همه آزمایشات توسط فلومتر اندازه‌گیری شد. لازم به ذکر است که برای مقایسه از روش سنگ‌زنی رایج یا همان روش حداقل میزان روان‌کار نیز استفاده گردید که در آن، خنک‌کننده روغن حل‌شونده آمینوجی BC100 شرکت بهبود شیمی سپاهان به کار گرفته شد.

جدول ۱ مشخصات کلسیم منیزیم استات استفاده شده به عنوان خنک‌کننده

چگالی (g/cm^3)	مواد نامحلول در آب (درصد وزنی)	کلسیم منیزیم استات (درصد وزنی)	کلسیم هیدروکسید (درصد وزنی)	PH در محلول
۱/۴	۱	۹۹	۰/۲	۹/۲

جدول ۲ ترکیب شیمیایی فولادهای مورد استفاده بر حسب درصد وزنی

نوع فولاد	کربن	سیلیسیم	منگنز	فسفر	گوگرد	کروم	مولیبدن
M200	۰/۴۲	۰/۴۵	۱/۶	۰/۰۳۵	۰/۰۵	۱/۹۸	۰/۲۳
CK45	۰/۵۰	۰/۴	۰/۸	۰/۰۳۵	۰/۰۳۵	۰/۴	۰/۱

جدول ۳ ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی فولادهای مورد استفاده

نوع فولاد	سختی (HB)	استحکام تسلیم (Mpa)	استحکام کششی (Mpa)	ضریب هدایت حرارتی (W/mK)	چگالی (g/cm^3)
M200	۲۳۰	۴۵۰	۶۸۰	۳۵,۶	۷/۸۵
CK45	۱۶۳	۴۱۰	۶۲۶	۱۵,۱	۷/۷۷

جدول ۴ مشخصات سنگ‌زنی انجام شده بر روی فولادها به هر دو روش خنک‌کاری

دبی سیال خنک‌کننده (cc/s)	دمای مایع خنک کننده(°C)		عمق برش (mm)	تعداد پاس	عمق نهایی برش (mm)	سرعت برشی (m/min)
	ICG	MQL				
۱۵ و۴۰	-۱۰		۰/۰۰۵	۳۰	۰/۱۵	۰/۰۵
	-۱۰		۰/۰۱	۱۵		
	-۱۰		۰/۰۲	۷		
	-۱۰		۰/۰۳	۵		
	۰		۰/۰۰۵	۳۰		
	۰		۰/۰۱	۱۵		
	۰		۰/۰۲	۷		
	۰		۰/۰۳	۵		
۱۵		۲۵	۰/۰۰۵	۳۰	۰/۱۵	۰/۰۵
		۲۵	۰/۰۱	۱۵		
		۲۵	۰/۰۲	۷		
		۲۵	۰/۰۳	۵		
	۲۵		۰/۰۰۵	۳۰		
	۲۵		۰/۰۱	۱۵		
	۲۵		۰/۰۲	۷		
	۲۵		۰/۰۳			

تعیین زبری و سختی سطح

مطالعات پیشین بر روی رفتار سایشی فولادها نشان می‌دهد که مقاومت به سایش ارتباط مستقیمی با زبری و میزان سختی سطح دارد [17]. برای هر یک از فولادها یک محدوده دمای آستنیته شدن به منظور انجام عملیات سخت کردن وجود دارد که اغلب به دمای سخت کردن شهرت دارد. دمای سخت کردن فولادهای M200 و CK45 بر طبق دیاگرام تعادلی آهن و کربن، در حدود ۸۰۰ تا ۱۴۰۰ °C است. این محدوده دمایی به گونه‌ای مشخص می‌شود که فولاد پس از سریع سرد شدن، در ضمن داشتن ساختاری با دانه‌های ریز، حداکثر مقدار سختی را داشته باشد. زمان نگه‌داری در دمای سخت کردن بستگی به نوع و درصد کاربیدهایی دارد که در فاز آستنیت حل می‌شوند. این زمان به گونه‌ای باید باشد که ساختار لایه لایه پرلیت و فاز باینایت تشکیل نشوند و کاربیدها به اندازه کافی درون زمینه حل شوند و در نتیجه، سختی مطلوب به دست آید. اغلب زمان نگهداری در دمای سخت‌کردن بین ۵ تا ۱۵ min است که در فرآیند سنگ‌زنی این زمان اغلب قابل کنترل نیست و به‌جای آن معمولا از کاهش سریع دمای سطح قطعه‌کار استفاده می‌شود. نتایج شبیه‌سازی المان محدود نشان می‌دهد که در زمان سنگ‌زنی قطعه کار از جنس فولاد CK45 با عمق برش ۰/۴، ۰/۵ و ۰/۶ mm دما به حدود ۱۲۰۰°C خواهد رسید و سرعت سرد کردن کمتر از ۱۰ ثانیه می‌تواند سبب ایجاد ساختار مارتنزیتی در سطح قطعه کار

شود [24]. در این پژوهش، انتظار می‌رود که ساختار پرلیت ریز یا فاز مارتنزیت در هر دو نوع فولاد تشکیل شود و در نتیجه، میزان سختی سطح افزایش یابد. تشکیل فاز مارتنزیت موقعی امکان‌پذیر است که از دگرگونی آستنیت به مخلوط فریت و سمانتیت (تشکیل لایه‌های متناوب پرلیت در اثر دگرگونی یوتکتوئید) جلوگیری شود. بررسی رفتار سطح در عملیات سنگ‌زنی یک فولاد مستلزم آزمایشات مکرر برای دست‌یابی به مشخصات سطحی ایجاد شده است. برای بررسی اثر روش به کارگیری مایع خنک‌کننده بر روی زبری سطح تولید شده بعد از سنگ‌زنی، ابتدا زبری سطحی هر دو فولاد در فرآیند سنگ‌زنی در دما و دبی یکسان مایع خنک‌کننده (به ترتیب °C ۲۵ و cc/s ۱۵) با دو روش MQL و ICG اندازه‌گیری شد. سپس، به بررسی اثر عمق برش در هر دو فولاد M200 و CK45 در دبی‌ها و دماهای مختلف مایع خنک‌کننده (به ترتیب ۱۵ و cc/s ۴۰ و دماهای ۱۰-، ۰ و °C ۲۵) بر روی میزان زبری سطح، سختی و همچنین فازهای تشکیل شده در سطح فولادهای مورد آزمایش انجام شد که در جدول (۴) پارامترهای اعمال شده در انجام آزمایشات ارائه شده است. اندازه‌گیری زبری سطح بر روی نمونه‌های فولادی سنگ‌زنی شده با استفاده از دستگاه Taylor Hobson Surtonic 25انجام شد. قابل ذکر است که پس از انجام عملیات سنگ‌زنی و آماده‌سازی نمونه‌ها، آزمایش سختی توسط دستگاه سختی‌سنج یونیورسال Koopaco UV1 انجام شد. برای اندازه‌گیری سختی، مقدار میانگین سختی اندازه‌گیری شده در سه ناحیه مختلف از سطح سنگ‌زنی شده به عنوان معیار و سختی برحسب سختی راکول C مورد آزمایش قرار گرفت. اندازه‌گیری تحت نیروی ۱۵۰ کیلوگرم و در مدت زمان ۴ ثانیه انجام شد.

ارزیابی‌های ریزساختاری

برای مطالعه تغییرات ریزساختاری در سطوح قطعات فولادی سنگ‌زنی شده از ارزیابی‌های میکروسکوپ نوری (OM) و میکرو سکوپ الکترونی روبشی (SEM) ا ستفاده شد. نمونه‌ها ابتدا توسط دستگاه وایر کات برش داده شدند و سپس، فرآیندهای مانت گرم، سمباده‌زنی و پولیش‌کاری بر روی آنها انجام شد. به منظور آشکارسازی ریزساختار، فرآیند حکاکی توسط محلول نایتال ۲ درصد و به مدت ۱۰ ثانیه صورت گرفت. به منظور بهبود تصویربرداری، نمونه‌های میکرو سکوپ الکترونی روبشی توسط آلیاژ Au-Pd و با دستگاه Sputter Coater SC7620 پوشش‌دهی شدند و سپس، مطالعات میکرو سکوپ الکترونی روبشی توسط دستگاه LEO 1450VP انجام شد.

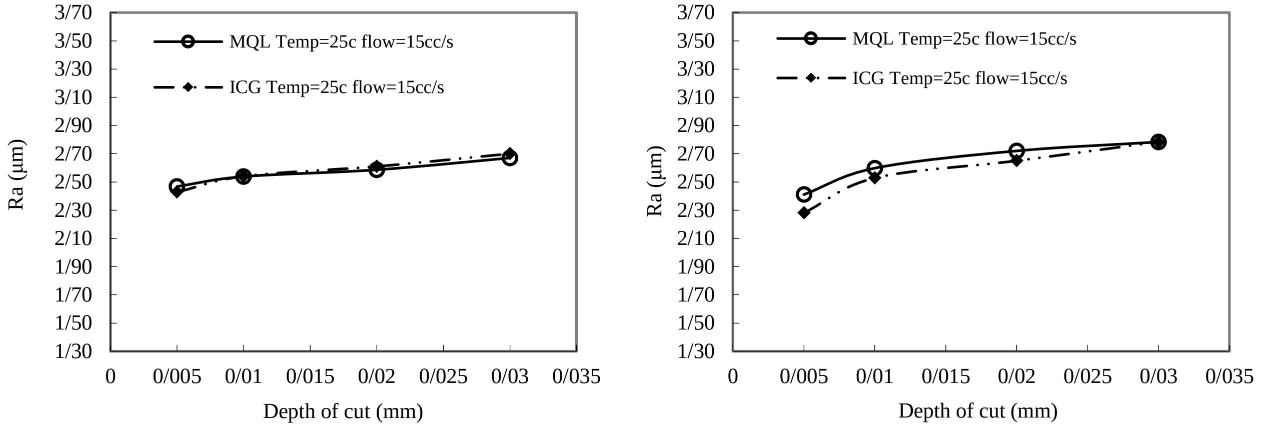
نتایج و بحث

زبری سطح

در روش پیشنهادی خنک‌کاری غیرمستقیم با استفاده از مایع خنک‌کننده متفاوت نسبت به مایعات خنک‌کننده متداول در فرآیندهای سنگ‌زنی، در ابتدا به بررسی تغییرات زبری برحسب عمق برش در شرایط یکسان ماشین‌کاری با دو مایع خنک‌کننده متفاوت پرداخته شد که نتایج به دست آمده در شکل (۳) نشان داده شده است. نتایج به دست آمده برای زبری سطح فولاد M200 در شرایط خنک‌کاری غیرمستقیم و خنک‌کاری با حداقل میزان مایع خنک‌کننده به ترتیب بین ۲/۲۸ تا ۲/۷۵ میکرون و ۲/۴۱ تا ۲/۷۶ میکرون است. این در حالی است که میزان زبری سطح فولاد CK45 در شرایط خنک‌کاری غیرمستقیم و خنک‌کاری با حداقل میزان مایع خنک‌کننده به ترتیب بین ۲/۴۲ تا ۲/۷۳ میکرون و ۲/۴۵ تا ۲/۷۱ میکرون است. همان طور که مشاهده می‌شود، تغییر نوع روش استفاده از مایع خنک‌کننده تغییرات محسوسی در زبری سطح در عمق برش‌های مختلف ایجاد نکرده است.

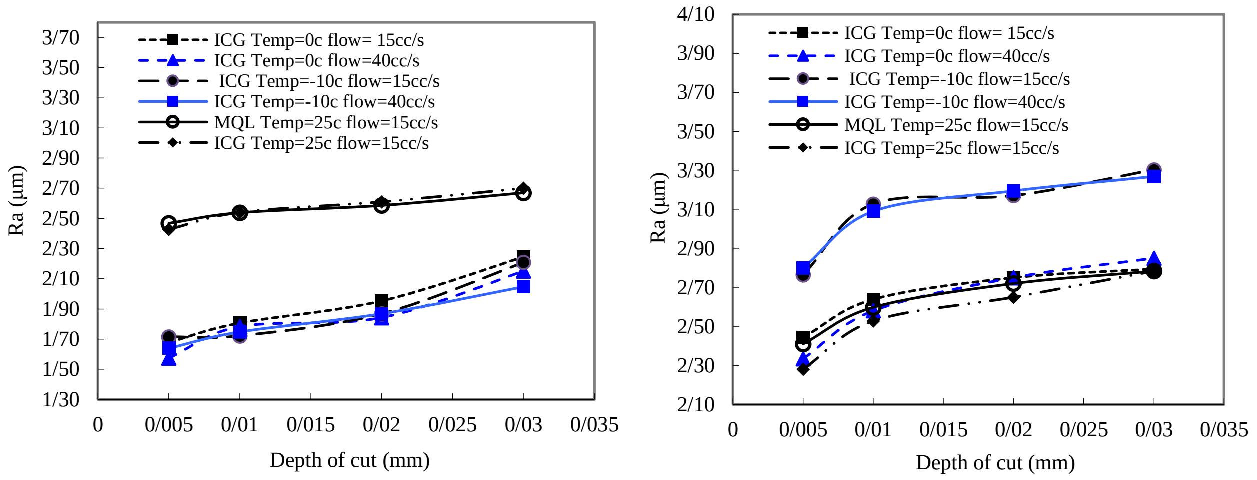
در شکل (۴)، تغییرات زبری‌سطح به ازای عمق برش با تغییر دما و دبی مایع خنک‌کننده به تصویر کشیده شده است. همان طور که در شکل (۴-الف) مشاهده می‌شود، در فولاد M200 تغییر دما از ۲۵ به °C ۰ تغییرات قابل توجهی در زبری سطح فولاد در هر دو روش خنک‌کاری غیرمستقیم و حداقل میزان روان‌کار ایجاد نمی‌کند. در حالی که تغییر دمای مایع خنک‌کننده از به °C ۱۰- سبب افزایش قابل ملاحظه‌ای در زبری سطح در روش خنک‌کاری غیرمستقیم در مقایسه با حداقل میزان روان‌کار در دبی‌های مختلف شده است. همان طور که مشاهده می‌شود در هر دو دبی ۱۵ و cc/s ۴۰ در دمای °C ۱۰- افزایش چشمگیری

در زبری سطح ایجاد شده است و سطح قطعه کار ناهموارتر شده است. در عمق برش ۰/۰۰۵ mm در دماهای ۰ °C و ۲۵ °C زبری سطح حداقل ۱۴ درصد بهتر از زبری سطح به دست آمده در دمای ۱۰- °C است و با افزایش عمق برش به ۰/۰۳ mm بهبود به میزان ۱۵درصد رخ می‌دهد. بدین ترتیب مشاهده می‌شود برای این فولاد کاهش دما می‌تواند اثر نامطلوبی بر روی میزان زبری سطح آن ایجاد کند. با بررسی شکل (۵–الف) در فولاد M200 و بررسی تاثیر عمق براده‌برداری مشاهده می‌شود که با افزایش عمق برش از ۰/۰۰۵ به ۰/۰۱ mm، تغییرات محسوس‌تری در زبری سطح نسبت به افزایش عمق از ۰/۰۱ تا ۰/۰۳ mm در نمونه‌های سنگ‌زنی شده در هر دو دبی و در تمامی دماها ایجاد شده است. از طرف دیگر، بررسی شکل (۵–الف) در عمق برش ۰/۰۰۵ mm نشان می‌دهد که در دبی یکسان ۱۵ cc/s، کاهش دما از ۲۵ به ۰ °C نیز سبب افزایش زبری سطح شده است. این روند در تمامی عمق برش‌های بعدی نیز مشاهده می شود. لذا می‌توان مجددا نتیجه گرفت کاهش دما می‌تواند سبب تغییر در زبری سطح قطعه شود.



(الف) (ب)

شکل ۳ مقایسه تغییرات زبری سطح برحسب عمق برش و با تغییر شیوه خنک‌کاری برای (الف) فولاد M200 و (ب) فولاد CK45



(الف) (ب)

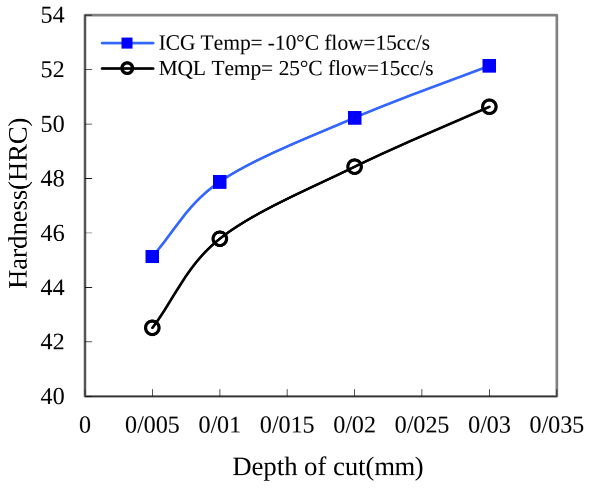
شکل ۴ مقایسه تغییرات زبری سطح برحسب عمق برش با تغییر دما و دبی مایع خنک‌کننده برای (الف) در فولاد M200 و (ب) فولاد CK45.

از طرف دیگر، تغییرات میزان عمق براده‌برداری منجر به افزایش زبری در سطح نمونه‌ها می‌شود. این در حالی است که حداکثر تغییرات زبری در دمای $^\circ$C ۱۰- و دبی cc/s ۴۰ به میزان تقریبی ۱۵ درصد نسبت به کلیه دماهای ۰ و ۲۵°C است. افزایش چشمگیر زبری سطح در این شرایط ماشین‌کاری این موضوع را برجسته می‌نماید که افزایش دبی و کاهش دما به ۱۰°C- می‌توانند سبب ایجاد فازهای سخت در سطح فولاد مورد مطالعه گردد. در فولاد CK45، تغییر دما از ۲۵ به $^\circ$C ۰ در عمق برش mm ۰/۰۰۵ حدود ۳۲ درصد است که به تدریج با افزایش عمق برش به mm ۰/۰۳ به ۲۲ درصد می‌رسد. نکته قابل توجه آن است که در فولاد CK45 با افزایش عمق برش، اثر کاهش دما و دبی مایع خنک‌کننده بهبود ایجاد شده کمتری در زبری سطح ایجاد می‌کنند. بررسی نتایج حاصله از زبری‌سنجی نشان می‌دهد که تاثیر اختلاف دما از ۲۵ تا $^\circ$C ۱۰- کاملا محسوس است.

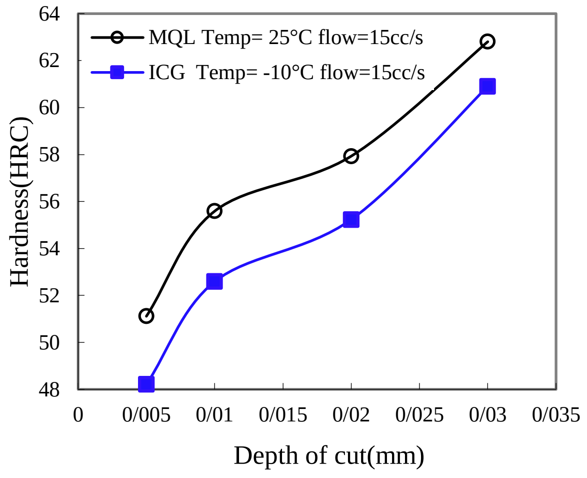
سختی سطحی

هر دو روش خنک‌کاری غیرمستقیم و حداقل میزان روان‌کار در دو فولاد مورد بررسی، بر روی میزان سختی سطح تاثیرگذار هستند. اثرات عمق برش بر روی میزان سختی نمونه‌های سنگ‌زنی شده در دبی ثابت cc/s ۱۵ و دماهای ۱۰- و ۲۵ °C در شکل (۵) نشان داده شده است. دلیل انتخاب این دبی از شرایط ماشین‌کاری مقاله این است که در بخش قبل نشان داده شده است که تغییر زبری‌سطح ناشی از تغییر دبی بسیار ناچیز است در حالی که کاهش دما تاثیر محسوسی در تغییر زبری سطح دارد. از آنجایی که این امکان وجود دارد که تغییر زبری سطح به دلیل تغییر فازهای ساختاری فولادها ایجاد شده باشد، لذا این شرایط ماشین‌کاری که اختلاف برجسته‌ای در زبری سطح ایجاد کرده‌اند، مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

بررسی روند تغییرات سختی در هر دو دمای ۱۰- و °C ۲۵ حاکی از افزایش سختی سطح، در زمان افزایش عمق برش می‌باشد. از طرف دیگر، نتایج حاکی از آن هستند که کاهش دما در هر دو فولاد سبب تغییر در سختی سطحی می‌گردد. اختلاف بین سختی سطحی ایجاد شده بین دو روش تقریبا در تمامی عمق برش‌ها ثابت است و به ترتیب در فولاد CK45 و M200 به میزان ۳/۱ درصد کاهش سختی و ۲/۹ درصد افزایش سختی مشاهده شده است. از مقایسه داده‌های سختی‌سنج برای هر دو روش سنگ‌زنی خنک‌کاری غیرمستقیم و حداقل میزان روان‌کار می‌توان دریافت که شیوه خنک‌کاری غیرمستقیم می‌تواند سختی سطحی فولاد CK45 را کاهش دهد درحالی که در فولاد M200 سختی به میزان تقریبا ۳ درصد افزایش یافته است. این نتایج به صورت مشابه در مرجع [25] نیز قابل مشاهده است. همان طور که مشاهده می‌شود تغییرات ایجاد شده به ازای کاهش دمای برابر با °C ۳۵ ایجاد شده است. در بخش بعد، برای بررسی دلیل تغییرات سختی متفاوت در شرایط ثابت ماشین‌کاری در دو فولاد CK45 و M200 به بررسی ریزساختار دو فولاد در حالت‌های ماشین‌کاری مختلف پرداخته شده است.



(الف)



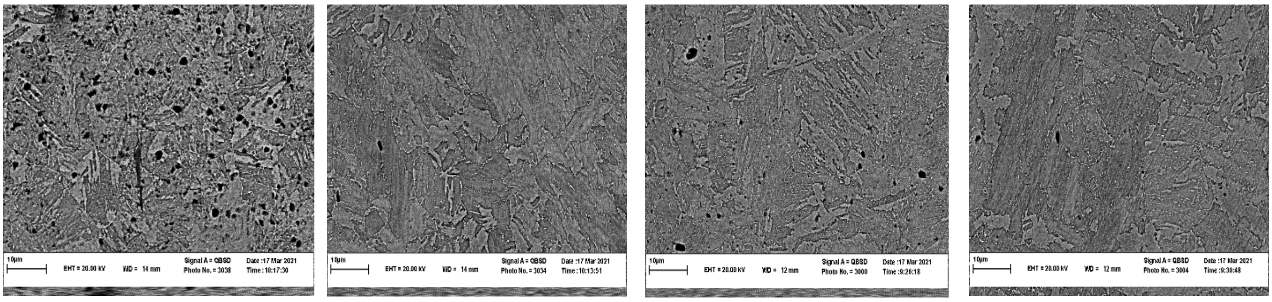
(ب)

شکل ۵ مقایسه تغییرات سختی سطح برحسب عمق برش با تغییر میزان دبی و دمای مایع خنک‌کننده برای (الف) در فولاد M200 و (ب) فولاد CK45

ارزیابی ریزساختاری

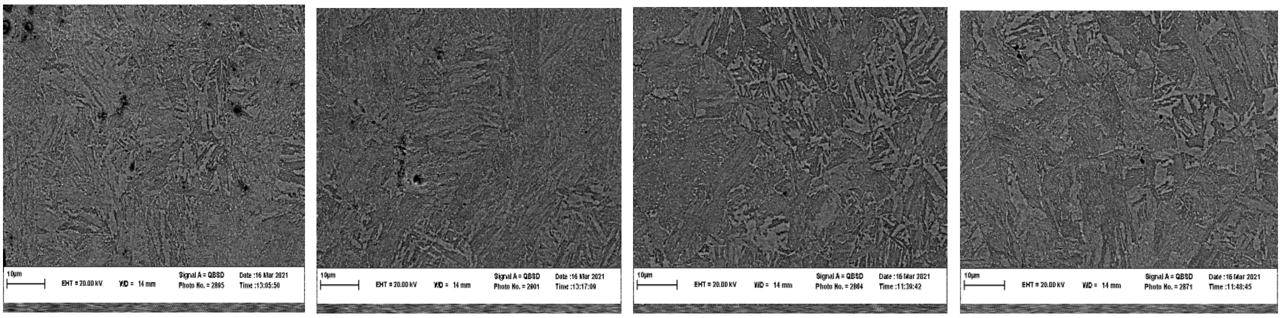
به دلیل کوتاه بودن زمان حرارت‌دهی (حرارت ایجاد شده در طی فرآیند سنگ‌زنی قطعه کار) و قرار گرفتن در مجاورت سیال خنک‌کننده، فولاد به سرعت سرد می‌شود. بدین ترتیب زمان خنک‌سازی قطعه بسیار کوتاه است و این عامل بر روی فازهای حاصل از دگرگونی آستنیت موثر است. یکی از دلایلی که می‌تواند به عنوان عامل تاثیرگذار در تغییر زبری و سختی سطح مطرح گردد، ایجاد فازهای گوناگون در اثر خنک‌کاری فولاد با مایع خنک‌کننده است. همان طور که قبلا نشان داده شده است، سرعت سرد کردن فولاد می‌تواند بر روی فازهای موجود در زیرساختار آن تاثیرگذار باشد [19]. از طرف دیگر، با توجه به توزیع دمای ایجاد شده در فولاد و عملیات خنک‌کاری سطح، تغییر فازهای فولاد در عمق‌های مختلف نسبت به سطح به وجود می‌آید و علاوه بر این، توزیع دما می‌تواند تا عمق تقریبی ۱ mm سبب تغییر ساختار فولاد گردد [20].

قبلا نشان داده شده است که مشخصه‌های سطحی و ریزساختار قطعات فولادی سنگ‌زنی شده شدیدا تحت تاثیر شیوه خنک‌کاری است [26]. به منظور بررسی بیشتر و دقیق‌تر اثر ریزساختار بر روی میزان زبری و سختی در سطوح سنگ‌زنی شده، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با بزرگنمایی ۵۰۰۰ از سطوح سنگ‌زنی شده به دو روش خنک‌کاری تهیه شد و با استفاده از روش پردازش تصویر مورد تحلیل و ارزیابی قرار گرفت. به منظور ارزیابی تغییرات فازها، علاوه بر تصویربرداری از عمق ۱۰ µm، تصاویری از مرکز قطعات نیز ارائه شده است. این تصاویر در اشکال (۶-الف تا د) برای فولاد M200 و در اشکال (۷-الف تا د) برای فولاد CK45 ارائه شده‌اند. نمونه‌های اولیه فولادهای M200 و CK45 قبل از سنگ‌زنی بر اساس نمودار تعادلی آهن-کربن، دارای ریزساختار فریتی- پرلیتی هستند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی از نمونه‌های فولاد M200 سنگ-زنی شده به دو روش حداقل میزان روان‌کار و خنک‌کاری غیرمستقیم و مقایسه آن‌ها در روش‌های سنگ‌زنی با پارامترهای مشخص نشان می‌دهد که تغییرات قابل توجهی در ریزساختار سطح نهایی قطعات به وجود آمده است. تصاویر نشان‌دهنده گونه‌های مختلف بainایت در نمونه‌های سنگ‌زنی شده به هر دو روش حداقل میزان روان‌کار و خنک‌کاری غیرمستقیم هستند.



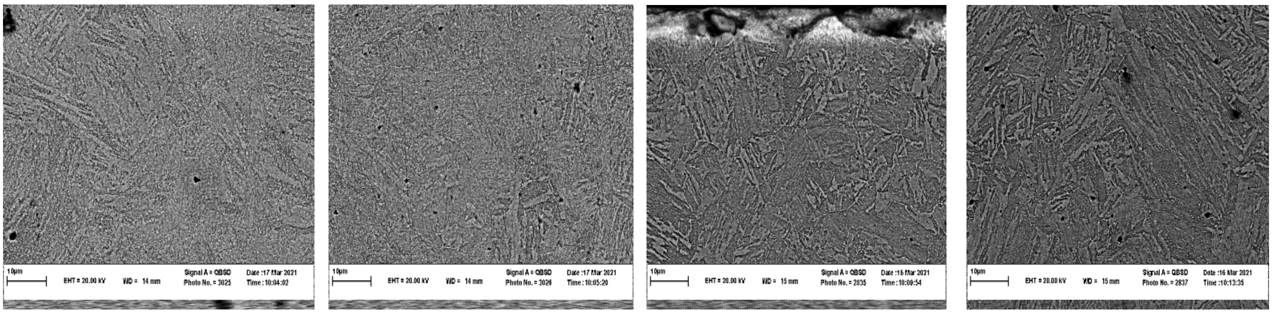
MQL مرکز   MQL لب   ICG مرکز   ICG لبه

(الف)



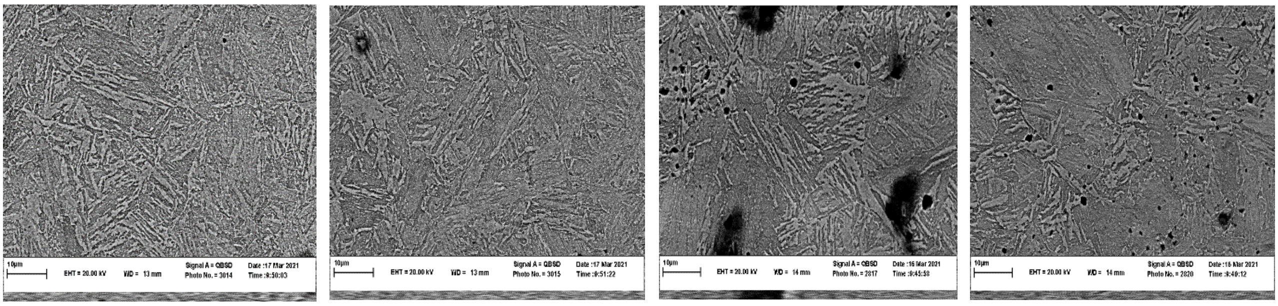
MQL مرکز   MQL لبه   ICG مرک   ICG لبه

(ب)



MQL مرکز　　MQL لبه　　ICG مرکز　　ICG لبه

(ج)



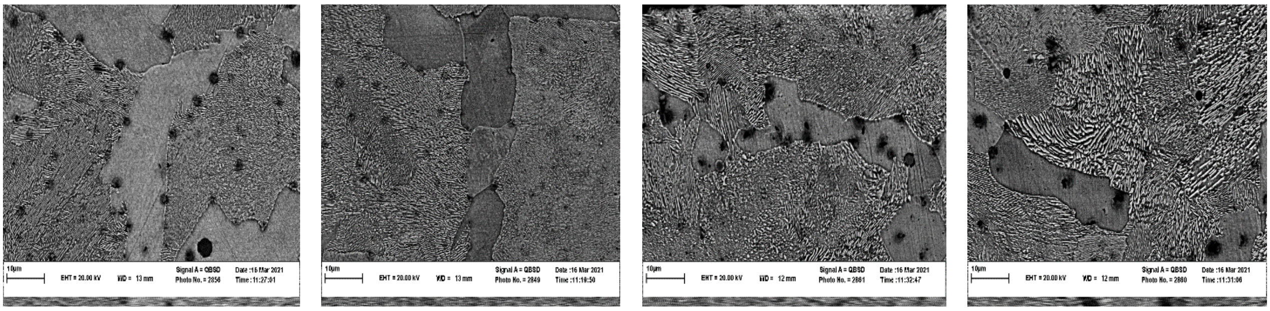
MQL مرکز　　MQL لبه　　ICG مرکز　　ICG لبه

(د)

شکل ۶ (الف) عمق برش ۰/۰۳ mm، (ب) عمق برش ۰/۰۲ mm، (ج) عمق برش ۰/۰۱ mm، (د) عمق برش ۰/۰۰۵ mm

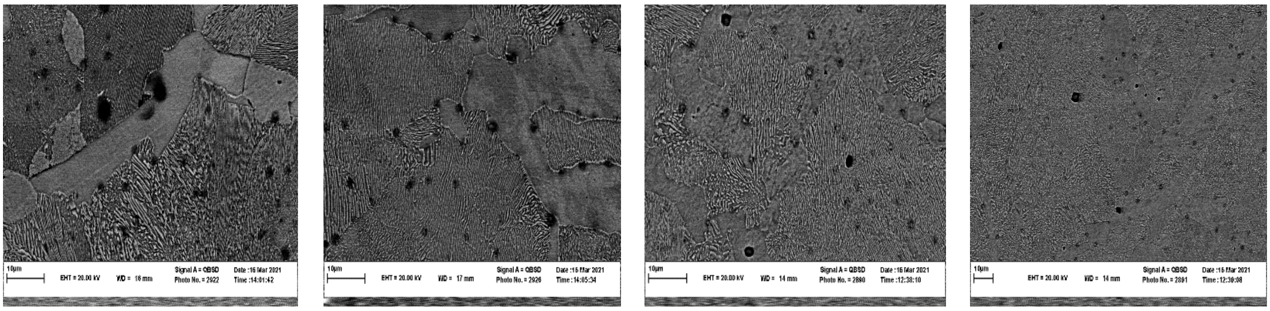
قابل ذکر است که نتایج ریزساختاری به دست آمده منطبق با نتایج زبری و سختی سطح هستند. با تشکیل گونه‌های مختلف بابنایت، میزان زبری سطح و مقدار سختی افزایش می‌یابد و افزایش مقادیر این فاز سبب افزایش سختی و زبری سطح خواهد شد. فاز بابنایت در اثر دگرگونی آستنیت در دمایی بالاتر از دمای تشکیل مارتنزیت تشکیل می‌شود. البته، باید دمای دگرگونی از دمای تشکیل پرلیت پایین‌تر باشد. در حالت کلی، بابنایت به دو نوع بالایی و پایینی دسته‌بندی می‌شود که تشکیل هر کدام از آن‌ها وابسته به دما، سرعت سرد شدن و عناصر آلیاژی است. هر دو نوع بابنایت بالایی (یا بابنایت پردار که در دماهای بالاتر تشکیل می‌شود) و بابنایت پایینی (که در دماهای پایین‌تر تشکیل می‌شود)، توده‌هایی از صفحات فریت هستند که توسط آستنیت، سمانتیت و یا مارتنزیت دگرگون شده جدا شده‌اند [27,28]. همان طور که مشاهده می‌شود، در نمونه‌های سنگ‌زنی شده به روش خنک‌کاری غیرمستقیم در مقایسه با روش حداقل میزان روان‌کار، ضخامت توده‌های بابنایت کوچک‌تر و کسر سطحی آن‌ها بیشتر است و در نتیجه، میزان سختی بیشتر خواهد بود. این در حالی است که هر چه از لبه نمونه به سمت مرکز آن پیش می‌رویم، ضخامت توده‌های بابنایت افزایش یافته و کسر سطحی آن‌ها نیز کاهش می‌یابد.

با بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی به دست آمده از نمونه‌های فولاد CK45 سنگ‌زنی شده به دو روش حداقل میزان روان‌کار و خنک‌کاری غیرمستقیم و مقایسه آن‌ها در روش‌های سنگ‌زنی با پارامترهای مشخص، تغییرات قابل ملاحظه‌ای در ریزساختار سطح نهایی قطعات مشاهده می‌شود. ریزساختار نمونه‌های فولاد CK45 سنگ‌زنی شده شامل فریت و پرلیت ریز است. مطابق با تحول یوتکتوئید، آستنیت به ساختار لایه لایه پرلیت تبدیل می‌شود [29]. باید توجه داشت که فریت اولیه قبل از دمای دگرگونی یوتکتوئید تشکیل شده است. در روش خنک‌کاری غیرمستقیم در مقایسه با روش حداقل میزان روان‌کار، لایه‌های پرلیت ریزتر و در نتیجه میزان سختی و زبری سطح بیشتر خواهد بود. کسر سطحی فریت نسبت به کسر سطحی پرلیت به علت ثابت بودن مقدار کربن در همه نمونه‌های فولاد CK45 تغییر چندانی نشان نمی‌دهد. علاوه بر این، با فاصله گرفتن از لبه‌های نمونه و حرکت به سمت مرکز قطعه، لایه‌های پرلیت ریزتر می‌شوند که به میزان انتقال حرارت چرخ‌سنگ در طی فرآیند سنگ‌زنی مستقیما ارتباط دارد [30].



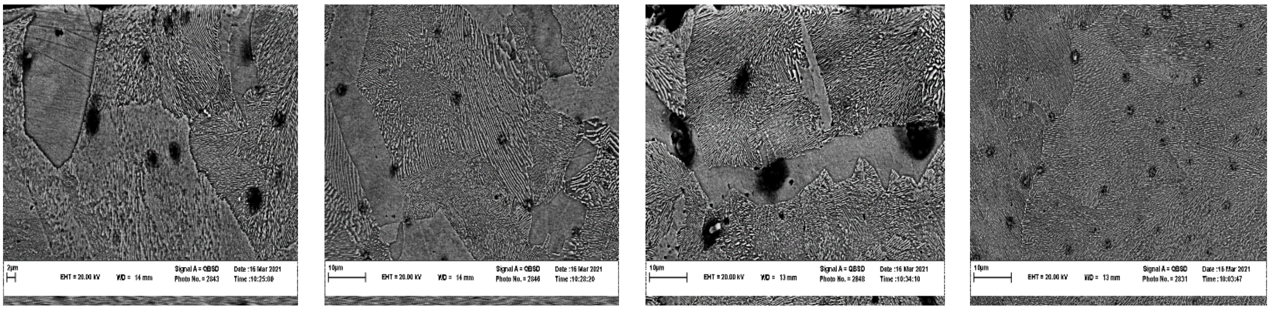
MQL مرکز MQL لبه ICG مرکز ICG لبه

(الف)



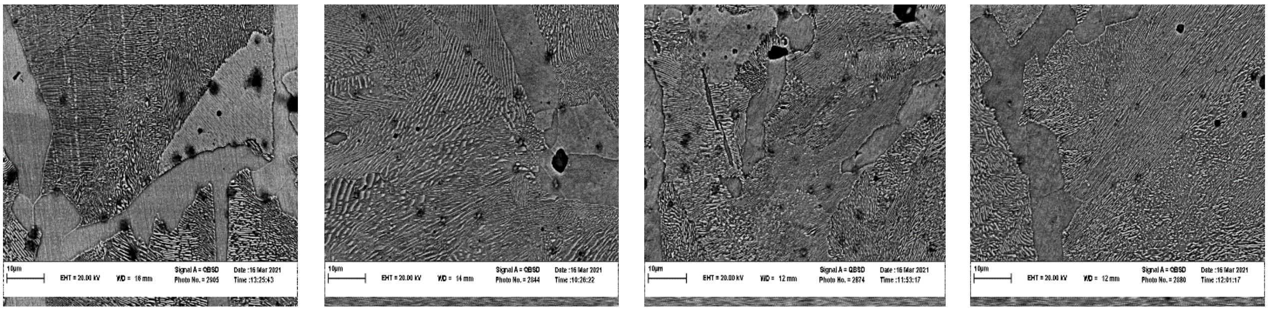
MQL مرکز MQL لبه ICG مرکز ICG لبه

(ب)



MQL مرکز MQL لبه ICG مرکز ICG لبه

(ج)



MQL مرکز MQL لبه ICG مرکز ICG لبه

(د)

شکل ۷ (الف) عمق برش mm ۰/۰۳، (ب) عمق برش mm ۰/۰۲، (ج) عمق برش mm ۰/۰۱، (د) عمق برش mm ۰/۰۰۵

افزایش عمق براده‌برداری سبب افزایش ضخامت لایه تغییرشکل پلاستیک ایجاد شده در مقابل ابزار چرخ‌سنگ می‌شود و در نتیجه، با افزایش مقدار انرژی گرمایی تولید شده، اختلاف دمای بیشتری برای دگرگونی یوتکتوئید تامین می‌گردد که سبب کاهش ضخامت لایه‌های پرلیت می‌گردد. این پدیده در نمونه‌هایی که به روش غیرمستقیم خنک شده‌اند، بیشتر مشهود

است. بنابراین، با افزایش عمق برش و کاهش ضخامت لایه‌های پرلیت، میزان سختی در قطعات سنگ‌زنی شده افزایش می‌یابد. لازم به ذکر است که در فولاد CK45 در مقایسه با فولاد M200، دگرگونی متفاوتی رخ داده است که احتمالا تحت تاثیر عناصر آلیاژی به ویژه کروم است [31,32]. البته، اختلاف زیاد ضریب هدایت حرارتی دو نوع فولاد مورد مطالعه که خود وابسته به میزان عناصر آلیاژی است نیز می‌تواند موثر باشد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، از روش جدید خنک‌کاری برای بهبود میزان زبری و سختی سطوح فولادهای M200 و CK45 در فرآیند سنگ‌زنی تخت و با استفاده از چرخ‌سنگ اکسید آلومینیومی و با تغییر عمق سنگ‌زنی (از ۰/۰۰۵ تا ۰/۰۳ mm) استفاده شده است و نتایج اصلی به دست آمده شامل موارد زیر است.

۱. نتایج به‌دست آمده از آزمون زبری‌سنجی برای فولادهای CK45 بیانگر کاهش میزان زبری‌سطح در روش خنک‌کاری غیرمستقیم نسبت به روش خنک‌کاری حداقل میزان روان‌کار بوده و کیفیت سطح همه نمونه‌های سنگ‌زنی شده به دلیل کاهش دمای مایع خنک کننده با روش خنک‌کاری غیرمستقیم بهبود یافته است.

۲. در نتایج به دست آمده مشخص است که اثر دبی در شرایط خنک‌کاری با روش غیرمستقیم در عمق برش‌های بالا با بهبود زبری سطح قابل مشاهده است. بدین ترتیب در عمق برش‌های پایین (کمتر از ۰/۰۳ mm) تفاوت محسوسی بین زبری‌های سطح حاصل شده در دبی‌های مختلف و دماهای ۱۰- و ۰ °C مشاهده نمی‌شود.

۳. در مطالعه اثر عمق براده‌برداری در فولادهای M200 و بر روی میزان زبری سطح، در هر دو روش بررسی شده با افزایش عمق براده‌برداری از عمق ۰/۰۰۵ تا ۰/۰۳ mm، زبری سطح افزایش داشته است. این تغییرات به همراه این موضوع هستند که، در روش خنک‌کاری غیرمستقیم نسبت به روش خنک‌کاری حداقل میزان روان‌کار مقدار زبری سطح افزایش یافته است که دلیل آن می‌تواند تشکیل شدن فازهای سخت باینیت در فولاد M200 باشد.

۴. نتایج به‌دست آمده از آزمون سختی‌سنجی فولادهای M200 و CK45 نشان داد که میزان سختی در روش خنک‌کاری غیرمستقیم در مقایسه با روش خنک‌کاری حداقل میزان روان‌کار متفاوت است. دلیل این تفاوت مسیر خنک‌کاری قطعه کار در دو فولاد مورد مطالعه می‌باشد.

۵. نتایج به‌دست آمده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای فولادهای M200 و CK45 سنگ‌زنی شده به دو روش خنک‌کاری، ریزساختارهای کاملا متفاوت را نشان می‌دهند. در فولاد M200، ریزساختار شامل باینایت بالایی و باینایت پایینی است و این در حالی است که ریزساختار فولاد CK45، فریتی-پرلیتی است. اختلاف در ریزساختار می‌تواند به تفاوت در عناصر آلیاژی و در نتیجه، تغییر در ضریب هدایت حرارتی ارتباط پیدا کند. علاوه بر این، ارتباط مستقیمی بین ریزساختار ایجاد شده و میزان زبری و سختی سطوح سنگ‌زنی شده شناسایی شد.

تقدیر و تشکر

مراجع

[1] A. Daneshi, “Microchip formation mechanism in grinding of Nickel-base superalloy Inconel 718”, Dissertation, *University of Freiburg, Faculty of Engineering*, pp. 10-55, 2019 .https://doi.org/10.6094/UNIFR/149624

[2] S. Malkin, and C. Guo, “Thermal analysis Grinding”, *CIRP Annals*, vol. 56, no. 2, pp. 760-782, 2007. https://doi.org/10.1016/j.cirp.2007.10.005

[3] C. Heinzel, J. Solter, S. Jermolajev, B. Kolkwitz, and E. Brinksmeier, “A versatile method to determine thermal limits in grinding”, *Procedia CIRP*, vol. 13, pp. 131-136, 2014. https://doi.org/10.1016/j.procir.2014.04.023

[4] D. C. Fricker, T. R. A. Pearce, and A. J. L. Harrison, “Predicting the occurrence of grind hardening in cubic boron nitride grinding of crankshaft steel”, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: *Journal of*

Engineering Manufacture, pp. 1339-1356, 2004. https://doi.org/10.1243/0954405042323577

[5] L. Judong, Y. Wei, H. Songwei, and X. Zhilong, “Experimental Study on Grinding-hardening of 1060 Steel”, *Energy Procedia*, vol. 16, pp. 103-109, 2012. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.01.019

[6] H. Li, K. Gai, L. He, C. Zhang, H. Cui, and M. Li, “Non-isothermal phase-transformation kinetics model for evaluating the austenitization of 55CrMo steel based on Johnson–Mehl–Avrami equation”, *Materials Design*, vol. 92, pp.731-741, 2016. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.12.110

[7] L. Ling, L. Luo, and F. Liu, “Effects of grinding treatment on surface properties and deformation microstructure in alloy 304L”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 408, pp. 126850, 2021. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.126850

[8] D. C. Fricker, T. R. A. Pearce, and J. L. Harrison, “Predicting the occurrence of grind-hardening in cubic boron nitride grinding of crankshaft steel”, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture*, vol. 218, no.10, pp.1339-1356, 2004. https://doi.org/10.1243/0954405042323577

[9] K. Salonitis, T. Chrondros, and G. Chryssolouris, “Grinding wheel effect on grind-hardening process”, International *Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 38, no. 1, pp.48-58, 2008. https://doi.org/10.1007/s00170-007-1078-9

[10] U. Alonso, N. Ortega, J.A. Sanchez, I. Pombo, B. Izquierdo, and S. Plaza, “Hardness control of grind-hardening and finishing grinding by means of area-based specific energy”, *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, vol. 88, pp. 24-33, 2015. https://doi.org/10.1016/j.ijmachtools.2014.09.001

[11] G. Manimaran, and M. Pradeepkumar, “Influence of Cryogenic Cooling on the Surface Grinding of Stainless Steel 316”, *Cryogenics*, vol. 59, pp. 76-83, 2014. https://doi.org/10.1016/j.cryogenics.2013.11.005

[12] A. Rezaei, S. H. Kheyrandish and A. O. Esfahani, “Effect of cooling rate on microstructure and mechanical properties of micro alloyed medium carbon steel”, International journal of industrial engineering and production management, vol. 16, no. 3, pp.125-132, 2005 (In Persian).

[13] Z. Ding, G. Sun, M. Guo, X. Jiang, B. Li, and S. Y. Liang, “Effect of phase transition on micro-grinding-induced residual stress”, *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 281, pp. 116647, 2020. https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2020.116647

[14] S. Zhang, B. Hallstedt, C. Broeckmann, S. Barth, D. Trauth, and T. Bergs, “Numerical prediction of the microstructure and stress evolution during surface grinding of AISI 52100 (din 100cr6)”, *Integrating Materials and Manufacturing Innovation*, vol. 7, pp. 2020213, 2018. https://doi.org/10.1007/s40192-018-0122-y

[15] C. Sharma, S. Ghosh and P. Talukda, “Finite Element Analysis of Workpiece Temperature during Surface Grinding of Inconel 718 Alloy”, *5th International & 26th, All India Manufacturing Technology, Design and Research Conference (AIMTDR 2014)*, IIT Guwahati, Assam, India, pp.420-420, 2014.

[16] Y. Hamedi, A. R. Kiani-Rashid, H. R. Shishegar, and H. R. Azaat-Pour, “The influence of different heat treatment cycles on controlled surface graphitization in CK45 steel”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 492, no. 1-2, pp. 739-744, 2010. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.12.036

[17] Z. H. Xie, R. J. Moona, M. Hoffmana, P. Munroea, and Y. B. Cheng, “Role of microstructure in the grinding and

polishing of α-sialon ceramics”, *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, vol. 23, no. 13, pp. 2351-2360, 2003. https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00046-3

[18] A. B. Chattopadhyay, A. Bose, and A. K. Chattopdhyay, “Improvements in Grinding Steels by Cryogenic Cooling”, *Precision Engineering*, vol. 7, no. 2, pp. 93-98, 1985. https://doi.org/10.1016/0141-6359(85)90098-4

[19] G. Manimaran, and M. Pradeep kumar, “Influence of Cryogenic Cooling on the Surface Grinding of Stainless Steel 316”, *Cryogenics*, vol. 59, pp. 76-83, 2014. https://doi.org/10.1016/j.cryogenics.2013.11.005

[20] G. Manimaran, and M. Pradeep kumar, “Effect of Cryogenic Cooling and Sol-Gel Alumina Wheel on Grinding Performance of AISI 316 Stainless Steel”, *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, vol. 13, no. 3, pp. 304-312, 2013. https://doi.org/10.1016/j.acme.2013.03.002

[21] W. Stachurski, J. Sawicki, B. Januszewicz, and R. Rosik, “The Influence of the Depth of Grinding on the Condition of the Surface Layer of 20MnCr5 Steel Ground with the Minimum Quantity Lubrication (MQL) Method,” *materials*, vol. 15, no. 4, pp. 1336-1344, 2022. https://doi.org/10.3390/ma15041336

[22] G. C. Wang, J. Chen, G. Y. Xu, and X. Li, “Influence of Cooling Condition on the Performance of Grinding Hardened Layer in Grind-hardening”, *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*, 2018. https://doi.org/10.1088/1757-899X/307/1/012080

[23] J. R. Miller, M. J. LaLama, R. L. Kusnic, D. E. Wilson, P. M. Kiraly, S. W. Dickson, and M. Zeller, “On the nature of calcium magnesium acetate road deicer”, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 270, pp. 1-10, 2019. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.10.041

[24] K. Salonitis, and A. Kolios, “Experimental and numerical study of grind-hardening-induced residual stresses on AISI 1045 Steel”, *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol 79, pp. 1443-1452, 2015. https://doi.org/10.1007/s00170-015-6912-x

[25] A. Heydari, M. Pour, and M. R. Gharib, “Improvement of steel alloys using indirect cooling grinding (I.C.G.)”, *Heliyon*, vol. 9, no. 12, pp. 1-16, 2023. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e22738

[26] A. Saberi, A. R. Rahimi, H. Parsa, M. Ashrafijou, and F. Rabiei, “Improvement of surface grinding process performance of CK45 soft steel by minimum quantity lubrication (MQL) technique using compressed cold air jet from vortex tube”, *Journal of Cleaner Production*, vol. 131, pp. 728-738, 2016. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.04.104

[27] Z. G. Yang, and H. S. Fang, “An overview on bainite formation in steels”, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 9, no. 6, p. 277-286, 2005. https://doi.org/10.1016/j.cossms.2006.06.005

[28] O. Seppala, A. Pohjonen, J. Mendonça, V. Javaheri, R. Podor, H. Singh, and J. Larkiola, “In-situ SEM characterization and numerical modelling of bainite formation and impingement of a medium- carbon, low-alloy steel”, *Materials and Design*, vol. 230, pp. 111956, 2023. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2023.111956

[29] S. E. Offerman, L. J. G. W. van Wilderen, N. H. van Dijk, M.Th. Rekveldt, J. Sietsma, and S. van der Zwaag, “Cluster formation of pearlite colonies during the austenite/pearlite phase transformation in eutectoid steel”, *Physica B: Condensed Matter*, vol. 335, no. 1-4, pp. 99-103, 2003. https://doi.org/10.1016/S0921-4526(03)00216-3

[30] T. Tawakoli, M. J. Hadad, and M. H. Sadeghi, “Investigation on minimum quantity lubricant-MQL grinding of

100Cr6 hardened steel using different abrasive and coolant-lubricant types", *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, vol. 50, no. 8, pp. 698-708, 2010. https://doi.org/10.1016/j.ijmachtools.2010.04.009

[31] M. Shah, S. K. Das, and S. G. Chowdhury, "Effect of Alloying Elements on Microstructure and Mechanical Properties of Air-Cooled Bainitic Steel", *Metallurgy and Materials Transaction A*, vol. 50, pp. 2092-2102, 2019. https://doi.org/10.1007/s11661-019-05177-1

[32] C. Hofer, H. Leitner, F. Winkelhofer, H. Clemens, and S. Primig, "Structural characterization of "carbide-free" bainite in a Fe-0.2C-1.5Si-2.5Mn steel", *Materials Characterization,* vol. 102, pp. 85-91, 2015. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2015.02.020

Journal of Metallurgical and Materials Engineering, 35, 3. 2024.(35-50)

Ferdowsi University of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

https://jmme.um.ac.ir

Iron&Steel Society of Iran

Preparation of a Bilayer Coating of Hydroxyapatite/Poly (lactic-co-glycolic) acid on Mg and Investigation of Corrosion Properties and Biocompatibility

Research Article

Mina Mohammadi Bardizadeh [1], Neda Aboudzadeh [2], Alireza khavandi [3], Alireza Eivani [4]

DOI: 10.22067/jmme.2024.83920.1121

1. Introduction

The similar mechanical properties of magnesium and its alloys to natural bone, along with their appropriate biodegradability, make them promising candidates for orthopedic implant applications. However, there are concerns regarding their poor corrosion resistance. Purification, alloying, and surface coating are among the measures taken to control the corrosion rate of magnesium. Among these methods, one of the simplest and most practical ways is by modifying the surface and applying a coating. Bioceramics and biopolymers have been widely recognized as the most effective coatings in recent years. However, it should be kept in mind that each material has its own set of pros and cons. Therefore, in order to effectively control the degradation of magnesium and enhance its biocompatibility and bioactivity, two-layer or composite ceramic-polymer coatings have been developed. These coatings aim to combine the superior bioactivity of ceramics with the flexibility of polymers. Few research have been conducted in this regard, for example, Diez et al. reported that HA/PLLA dual coating could protect the WE43 substrate from corrosion and provide better biological performance than the substrate. However, there are few reports on the surface modification of Mg alloys through double-layered bioceramic polymers, especially coating by electrochemical deposition method. In this research, we created a bilayer nHA-PLGA coating on pure magnesium. HA, as a bioactive layer, is electrodeposited on Mg to protect the surface. Afterward, PLGA is applied to prolong the integrity of the HA coating. The aim of this study is to decrease the rate of magnesium degradation and enhance its biocompatibility by developing nHA-PLGA coating using the pulsed electrodeposition technique, followed by immersion in the polymer solution.

2. Experimental

The Mg samples were cut into cylindrical shapes. Then, they were ground and cleaned using ultrasonic. Afterward, the samples were immersed in a solution of nitric acid. In the end, they were rinsed and dried. To prepare the electrolyte, 0.025 mol/L of $NH_4H_2PO_4$ and 0.042 mol/L of $Ca(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$ salts were added to distilled water as sources of calcium (Ca) and phosphorus (P). Additionally, 0.1 mol/L $NaNO_3$ solution was used as a conductive agent. The pH of the final solution was adjusted to five. The current density, duty cycle, and plating time (t_{on}) were set to 40 mA/cm², 0.1, and 10 milliseconds, respectively. The pulse electrodeposition was carried out using the electrochemical workstation (SL10/120PRCT) at 75°C for 30 min. After the coating process, the samples were removed, rinsed and air-dried.

To apply a polymer coating on top of the HA coatings, PLGA was dissolved in DCM. The samples coated with hydroxyapatite (Mg-H) were dip-coated for one min and the double-coated samples (Mg-HPL) were prepared. Several uncoated Mg samples were also coated with a PLGA layer (Mg-PL) for further testing.

Phase characterization of the coating was identified using XRD. The surface morphology and coat thickness were analyzed using SEM.

Potentiodynamic polarization test was conducted to compare the corrosion behavior of samples. The test was performed in SBF. For this purpose, a conventional three-electrode system was used. The test was conducted at a scan rate of 1 mV/s and within a potential range of -200 to 500 mV, relative to the OCP value. The corrosion current density, corrosion potential, and anodic and cathodic Tafel slopes were obtained from the polarization curves.

For biocompatibility studies, the indirect contact method was used in the MTT assay. The extraction process was conducted by the ISO 10993-12 standard. MC3T3 cells were cultured in cell culture plates and then their medium was completely replaced with extracts. After the specified culture period, the medium was removed and MTT was added to each well and incubated for 4 hours.

Manuscript received: August 13, 2023, Revised, January 24, 2024, Accepted, May 1, 2024.

[1] Ms. Student, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of science and Technology, Tehran, Iran.

[2] Corresponding authors: PhD researcher, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of science and Technology, Tehran, Iran, **Email**: aboudzadeh@iust.ac.ir.

[3] Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of science and Technology, Tehran, Iran.

[4] Associate professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of science and Technology, Tehran, Iran.

Then the medium was removed from the cells and isopropanol was added to dissolve the purple crystals. The absorbance was obtained with an ELISA plate reader.

3. Results and discussion

The XRD patterns of pure Mg and Mg-H are shown in Fig. 1, indicating the successful formation of HA coatings on Mg. HA coating was deposited on Mg according to the equations (1) and (2).

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2 \uparrow \quad (1)$$

$$10Ca^{2+} + 6PO_4^{3-} + 2OH^- \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH_2) \quad (2)$$

SEM surface micrographs, element compositions, and elemental mapping of the HA coating are shown in Fig. 2. The coat demonstrated complete coverage of the metal. Fig. 2 show the porous and blade-shaped morphology of the coating. According to Park et al., this morphology is suitable for bone growth.

The uniform coating of PLGA on Mg and Mg-H is shown in Fig. 3. As can be seen in Fig. 3 (a, b), the entire surface area of the substrate is covered by PLGA without any cracks.

Fig. 4(a) reveals that the thickness of the HA coating is approximately 22.29 µm. Fig. 4 (b) displays the appropriate connection between the HA and PLGA layers, with a thickness of 31/58 µm. It has been proven that the corrosion resistance of a coating is directly related to its thickness and density.

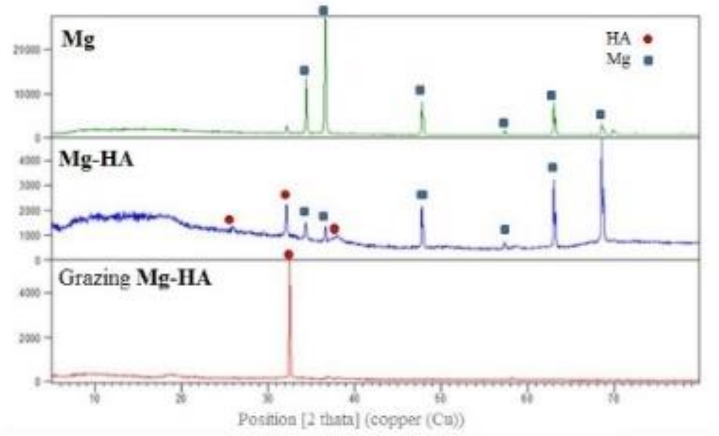


Fig. 1. XRD patterns of the Mg substrate and the HA-coated.

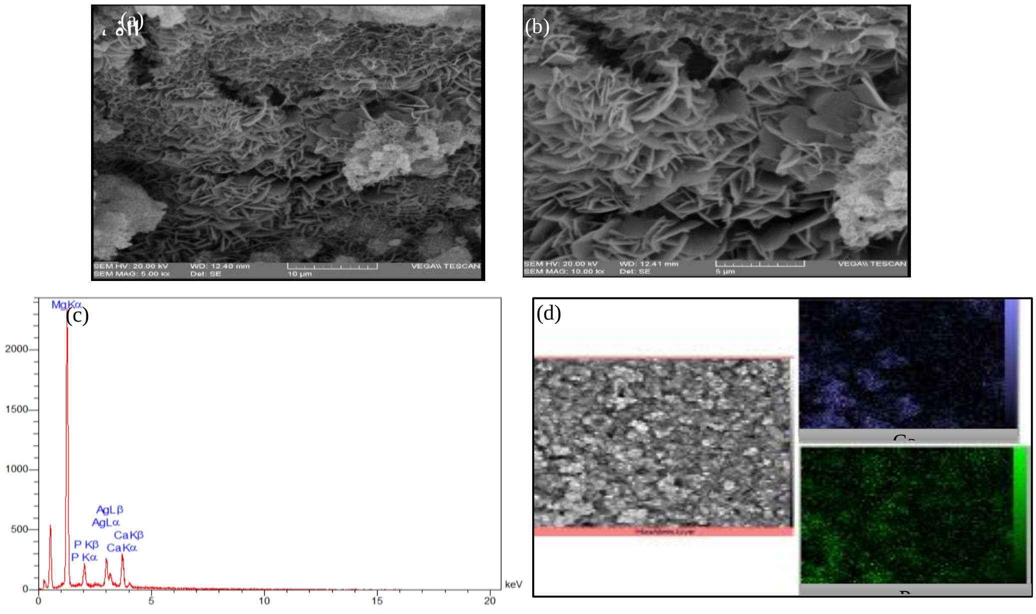


Fig. 2. SEM images of HA coating, (a) 500×, (b) 1000×, (c) EDS spectrum of HA coating, and (d) Elemental map of P and Ca on HA coating.

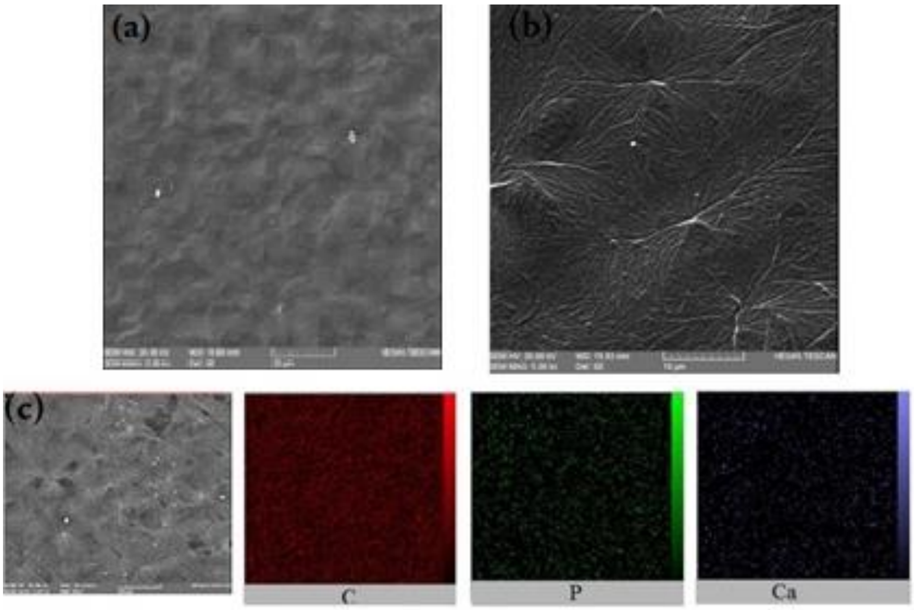


Fig. 3. SEM images of the surface of (a) Mg-PL sample (500×) (b) Mg-HPL sample (500×) (c) elemental distribution map of Mg-HPL sample.

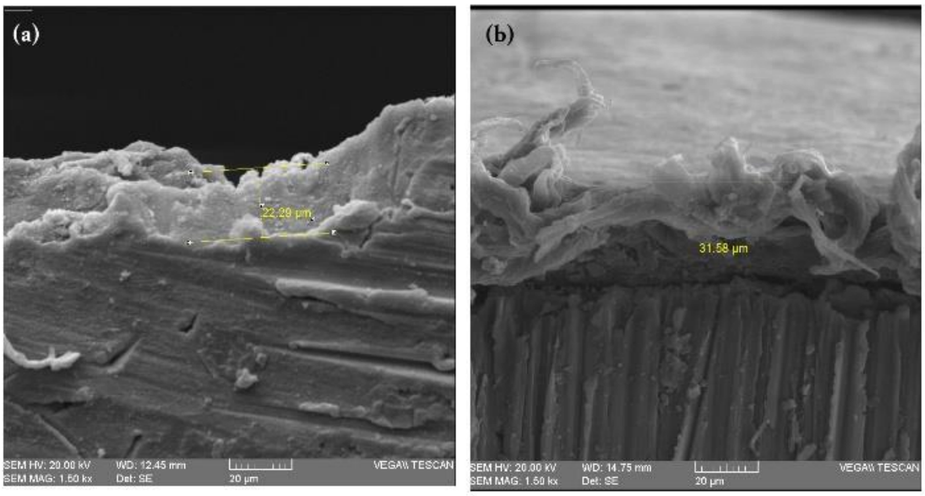


Fig.4. Cross section of (a) Mg-H (b) Mg-HPL samples.

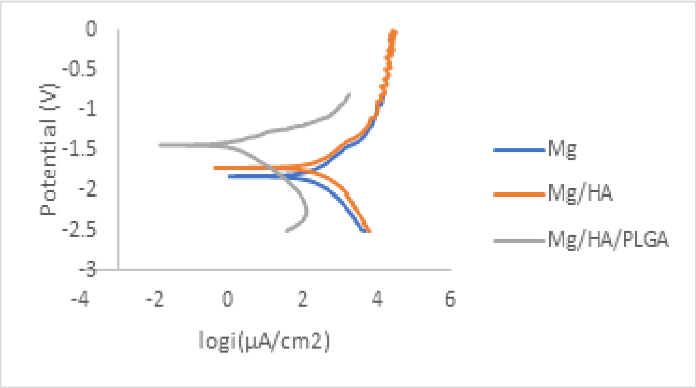


Fig.5. Potentiodynamic polarization curves of Mg, Mg-H and Mg-HPL samples in SBF solution.

TABLE 1: Electrochemical parameters of samples calculated from polarization curves.

Specimen name	Corrosion current density i_{corr} (µA/cm^2)	Corrosion potential E_{corr} (V)	Cathodic Slope β_c(V.dec^{-1})	Anodic Slope βa(V.dec^{-1})
Mg	2.3	-1.82	0.39	0.38
Mg-H	2.19	-1.71	0.41	0.39
Mg-HPL	0.37	-1.4	0.37	0.1

Potentiodynamic polarization curves of samples are shown in Fig. 5. The values of I_{corr} and E_{corr} have been listed in Table 1. It can be seen that the corrosion current density of Mg (2.3 µA/cm²) was higher compared to Mg-H (2.19 µA/cm²) and Mg-HPL (0.37 µA/cm²). The corrosion potential of Mg-HPL was found to be shifted to a nobler value (-1.4 V) compared to Mg-H (-1.71 V) and Mg (-1.82 V). This shift indicates a significant improvement in the corrosion resistance of Mg-HPL.
The cell viability percentages for MC3T3 in the vicinity of different sample extractions after 24 hours, compared to the control sample, are shown in Fig. 6. It can be seen that the biocompatibility of pure Mg, Mg-H, and Mg-HPL is close to 70%, 89%, and 99%, respectively. According to ISO 10933-5, if the percentage of cell viability is higher than 70%, the material is considered biocompatible.

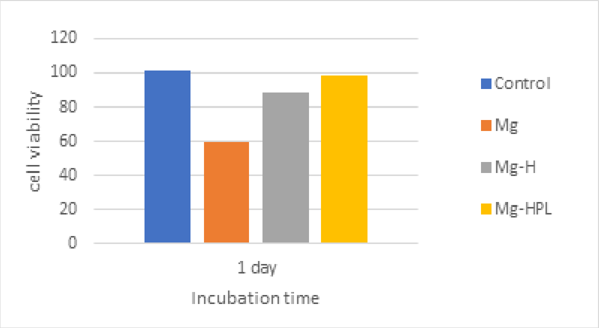


Fig.6. Absorbance results of MC3T3 proliferation in the vicinity of Mg, Mg-H and Mg-HPL extractions.

4. Conclusions

In this research, a double-layer coating of HA and PLGA was applied to Mg using electrodeposition and dip coating methods in order to enhance its corrosion resistance and biocompatibility. The samples underwent phase and structural analysis. Polarization test was conducted and according to the results, applying a double-layer coating on Mg increases the corrosion resistance of the substrate by up to 15 times. The MTT test also showed that there was no toxicity in the extract prepared from the samples.

مهندسی متالورژی و مواد
https://jmme.um.ac.ir/

ایجاد پوشش دولایه nHydroxyapatite/Poly(lactic-co-glycolic)acid بر منیزیم و بررسی خواص خوردگی و زیست‌سازگاری*

مقاله پژوهشی

مینا محمدی بردیزاده(۱) ندا عبودزاده(۲) علیرضا خاوندی(۳) علیرضا ایوانی(۴)

DOI: 10.22067/jmme.2024.83920.1121

چکیده *در این تحقیق با هدف کنترل خوردگی و امکان کاربرد کلینیکی منیزیم، پوشش دولایه هیدروکسی‌آپاتیت -پلی‌لاکتیک‌گلایکولیک اسید به ترتیب با روش های رسوب دهی الکتریکی و غوطه وری بر نمونه منیزیمی اعمال گردید. مشخصه‌یابی پوشش‌ها با کمک پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی، نشان دهنده تشکیل یکنواخت پوشش ها با ضخامت ۳۰ μm – ۲۰ بر سطح منیزیم است. آزمون الکتروشیمیایی پلاریزاسیون تافل بر نمونه‌ها نشان داد که با اعمال پوشش دو لا یه هیدروکسی‌آپاتیت- پلی‌لاکتیک گلایکولیک اسید بر منیزیم، پتانسیل خوردگی از ۱/۸۲ V- به ۱/۴V- افزایش و چگالی جریان خوردگی از $\mu A/cm^2$ ۲/۳ به $\mu A/cm^2$ ۰/۳۷ کاهش می‌یابد. نتایج آزمون MTT نیز نشان داد که مقدار تکثیر سلولی در مجاورت عصاره ۴۸ ساعته نمونه‌های منیزیمی با پوشش دو لا یه بیشتر شده است، که حکایت از کاهش مقدار یون آزاد شده از سطح منیزیم با کمک اعمال این پوشش ها است.*

واژه‌های کلیدی منیزیم، هیدروکسی‌آپاتیت، پلی‌لاکتیک‌گلایکولیک‌اسید، زیست‌سازگاری، خوردگی.

Preparation of a Bilayer Coating of nHydroxyapatite/Poly(lactic-co-glycolic)acid on Mg and Investigation of Corrosion Properties and Biocompatibility

Mina Mohammadi Bardizadeh   Neda Aboudzadeh   Alireza khavandi   Alireza Eivani

Abstract *In this study, intending to control the corrosion of magnesium and its clinical application, a double-layer coating of Hydroxyapatite- Poly lactic-co-glycolic acid was applied on Mg by means of electrodeposition and dip method, respectively. X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) are used to characterize the phase and morphology of the coatings. The results show a homogeneous coating with a thickness of 20-30 µm. Potentiodynamic polarization of the samples revealed that the double-layer coating exhibited a significant increase in corrosion potential, ranging from -1.82 to -1.4 V, and a decrease in corrosion current, ranging from 2.3 to 0.37 $\mu A/cm^2$. Moreover, the MTT assay of the samples revealed that the amount of cell proliferation in the vicinity of the 48-hour extract of magnesium samples with double-layer coating had increased, indicating a decrease in the amount of ions released from the surface of magnesium by applying this coating.*

Keywords Magnesium, Hydroxyapatite, Poly lactic-co-glycolic acid, Double-layer coating, Corrosion, Biocompatibility.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۲/۵/۲۲ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۳/۲/۱۲ می‌باشد.

(۱) دانشجو کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران
(۲) نویسندهٔ مسئول، دکتری مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.
Email: aboudzadeh@iust.ac.ir
(۳) استاد دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.
(۴) دانشیار دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.

مقدمه

منیزیم و آلیاژهای آن، به دلیل اینکه چگالی، مدول الاستیک و چقرمگی شکست نزدیک به استخوان دارند و از پدیده‌ی سپر تنشی (Stress shielding) و خطر پوکی استخوان جلوگیری می‌کنند، گزینه مناسبی در زمینه تجهیزات ارتوپدی هستند [1,2]. ایمپلنت‌های منیزیمی باید به نحوی مهندسی شوند که در طول مدت زمان ترمیم استخوان (۱۲ تا ۱۸ هفته)، یکپارچگی مکانیکی خود را در بدن حفظ کنند و پس از آن تخریب شوند یا با بافت طبیعی استخوان جایگزین شوند [2,3]. منیزیم و آلیاژهای آن به دلیل فعالیت بالای الکتروشیمیایی و پتانسیل خوردگی کم، مستعد واکنش با یون‌های کلرید در مایعات بدن هستند، در نتیجه سرعت تخریب بالایی در پلاسمای خون و مایعات بدن دارد، لذا ممکن است در طول درمان، خواص مکانیکی آن تحلیل رود [2,4,5]. از جمله تمهیداتی که برای کنترل نرخ خوردگی منیزیم و در نتیجه بهبود زیست‌سازگاری آن در نظر گرفته شده است، خالص‌سازی[۶]، آلیاژسازی و پوشش‌دهی سطح [7] است. از این میان، اصلاح سطح و نشاندن پوشش بر منیزیم و آلیاژهای آن یکی از ساده‌ترین و کاربردی‌ترین روش‌ها برای کاهش تماس آن با محیط خورنده و در نتیجه کاهش سرعت تخریب اولیه آن است که در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است [8-10].

از بهترین پوشش‌های مورد استفاده برای منیزیم در سال‌های اخیر، بیوسرامیک‌ها و بیوپلیمرها بوده اند. اما باید در نظر داشت که هر ماده به تنهایی مجموعه‌ای از جوانب مثبت و منفی دارد. به عنوان مثال بیوسرامیک‌های کلسیم فسفاتی که معروف‌ترین فاز آن هیدروکسی آپاتیت است [11]، سازگاری سلولی بالایی دارد و باعث تحریک تشکیل استخوان جدید می‌شود [12]. همچنین این ماده پایداری بالایی در محیطهای فیزیولوژیکی از خود نشان داده و باعث افزایش مقاومت به خوردگی و سایش منیزیم و آلیاژهای آن شده است [13,14]. لیکن این ماده با چالش‌هایی روبرو است: از جمله اینکه بسیار ترد و شکننده است و تحت تنش‌های مکانیکی تغییر شکل پلاستیک کمی از خود نشان می‌دهد که در نتیجه زمانی که فشار مکانیکی قابل توجهی در طی عملیات جراحی و یا پس از کاشت بر روی ایمپلنت ایجاد می‌شود، لایه‌های پوشش کلسیم فسفاتی از جمله HA که بر روی آن نشانده شده است، به شدت در معرض ترک‌خوردگی قرار می گیرند [15]. در این مسیر، استفاده از بیوپلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر، از جمله پلی L–لاکتید اسید (PLLA)، پلی لاکتید گلایکولید اسید (PLGA) و پلی کاپرولاکتون (PCL)، به تنهایی به عنوان پوشش نیز مزایا و معایبی وجود دارد، از جمله اینکه، بر خلاف سرامیک‌های کلسیم فسفاتی مانند HA، انعطاف‌پذیری بالایی دارند و فشارهای مکانیکی اعمال شده بر ایمپلنت فلزی را بهتر تحمل می‌کنند [16]. لیکن اغلب به دلیل چسبندگی و پیوند نسبتا ضعیف بین پوشش پلیمری و ایمپلنت‌های منیزیمی، جدایش لایه‌ای در سطح ایمپلنت اتفاق می‌افتد و این موضوع باعث می‌شود این ایمپلنت‌ها در برابر خوردگی تهاجمی محافظت نشوند [17]. بنابراین برای کنترل موفقیت‌آمیز تخریب منیزیم و افزایش زیست‌سازگاری و زیست‌فعالی آن باید بر چالش‌های عیوب مواد پوششی غلبه کرد. به همین دلیل پوشش‌های دولایه و یا کامپوزیتی سرامیک–پلیمر روی آلیاژهای منیزیم توصیه شده‌اند که هم زیست‌فعالی عالی سرامیک‌ها و هم انعطاف‌پذیری بالای پلیمرها را به همراه دارند.

تحقیقات کمی در زمینه پوشش های دو لایه بر منیزیم انجام شده است، به عنوان مثال، در تحقیق انجام شده توسط دیاز و همکاران [18] پوشش دولایه HA/PLLA بر زیرلایه WE43 به روش ابتدا مستقیم با واکنش شیمیایی برای HA و سپس غوطه‌وری برای PLLA ایجاد گردید، نتایج تحقیق آنها نشان داد مقاومت خوردگی بهتری با ایجاد پوشش حاصل گردید. همچنین بخششی راد و همکاران [19] نشان دادند پوشش دولایه nHA/PCL ایجاد شده به روش رسوب‌دهی الکتریکی و سپس غوطه‌وری، بر Mg-Ca سرعت تخریب را در شرایط آزمایشگاهی کاهش خواهد داد. با این حال، مطالعات کمی در مورد اصلاح سطح آلیاژهای منیزیم توسط پوشش دولایه سرامیک- پلیمر، به ویژه پوشش‌دهی شده به روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی گزارش شده است. روش رسوب‌دهی الکتریکی دارای مزایای منحصر به فردی است، که از آن جمله می توان به امکان تشکیل یک پوشش یکنواخت بر روی یک بستر متخلخل یا پوششی با شکل پیچیده، که در ایمپلنت های بیومتریال رایج است، اشاره کرد. علاوه بر این، کنترل ضخامت و ترکیب شیمیایی پوشش با تنظیم پارامترها از دیگر مزایای این روش است. در این پژوهش، یک پوشش دولایه nHA-PLGA بر روی منیزیم خالص ایجاد گردید تا پوشش بهتری در مقایسه با پوشش nHA یا پوشش PLGA به تنهایی، باشد. PLGA با این امید انتخاب شد که

ساختار یکنواخت آن می‌تواند به حفظ یکپارچگی پوشش HA برای مدت طولانی‌تری کمک کند. در مقابل HA می‌تواند از تماس مستقیم PLGA و زیرلایه منیزیمی و در نتیجه تعامل منفی آن‌ها جلوگیری کند. علاوه بر این PLGA با زیست‌سازگاری خوب باعث می‌شود این پوشش ترکیبی یک حامل دارویی امیدوارکننده نیز باشد. بنابراین هدف از این کار کاهش سرعت تخریب منیزیم و افزایش زیست‌سازگاری آن با ایجاد پوشش دولایه nHA-PLGA از طریق روش رسوب‌دهی الکتریکی پالسی و سپس غوطه‌وری در محلول پلیمری است.

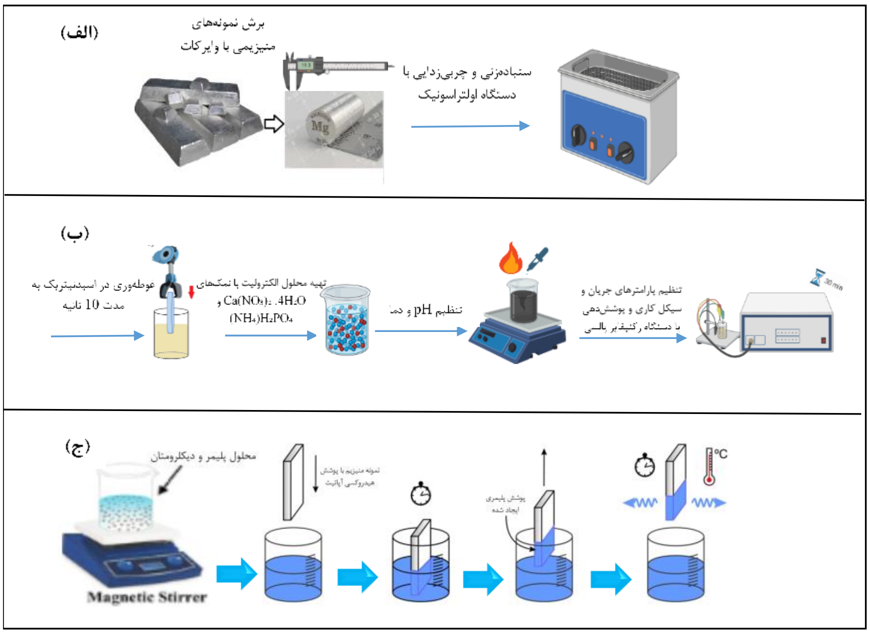
مواد و روش تحقیق

آماده‌سازی نمونه

مراحل مختلف اعمال پوشش در شکل (۱) به طور شماتیک نشان داده شده است. ابتدا نمونه‌های منیزیم خالص به شکل استوانه با قطر ۱۰ میلیمتر و ضخامت ۱۰ میلیمتر، با کمک دستگاه وایرکات برش داده شد و توسط سمباده از جنس SiC از ۴۰۰ تا ۱۲۰۰ سمباده‌زنی شد. جهت چربی‌زدایی از سطح به مدت ۳ دقیقه در استون توسط دستگاه اولتراسونیک شسته شد. در مرحله بعد نمونه‌ها به مدت ۱۰ ثانیه در محلول اسید نیتریک (HNO_3) جهت فعالسازی سطح، غوطه‌ور شدند. در پایان نمونه‌ها با آب مقطر شسته و خشک شدند.

اعمال پوشش هیدروکسی‌آپاتیت به روش رسوب‌دهی الکتریکی پالسی

جهت ایجاد پوشش nHA بر نمونه‌های منیزیمی آماده شده، ابتدا الکترولیت تهیه شد. بدین منظور، مقدار ۰/۰۲۵ mol/l از نمک $NH_4H_2PO_4$ به عنوان منبع فسفر و مقدار ۰/۰۴۲ mol/l از نمک $Ca(No_3)_2 .4H_2O$ به عنوان منبع تامین کننده کلسیم به آب مقطر اضافه گردید. در الکترولیت مذکور از نمک $NaNO_3$ به عنوان عامل رسانا در الکترولیت استفاده شد و pH محلول نهایی نیز با استفاده از دستگاه pH متر و با افزودن آمونیاک و اسید نیتریک رقیق بر عدد ۵ تنظیم گردید. چگالی جریان، سیکل کاری و زمان آبکاری به ترتیب ۴۰ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع، ۰/۱ و ۱۰ میلی ثانیه تنظیم شد. برای ایجاد پوشش از دستگاه رکتیفایر پالسی مدل SL10/120PRCT استفاده شد. الکترودهای گرافیتی به قطب آند و نمونه بدون پوشش به قطب کاتد دستگاه متصل شده و در محلول الکترولیت در دمای ۷۵ درجه سانتیگراد و به مدت ۳۰ دقیقه پوشش دهی انجام شد. در حین فرآیند پوشش‌دهی از یک همزن مغناطیسی و حمام آب جهت یکنواختی محلول و دمای آن استفاده شد. پس از اتمام عملیات پوشش دهی، نمونه‌ها از داخل محلول خارج، با آب مقطر شسته و به مدت ۲۴ ساعت در هوا خشک شدند.



شکل ۱ شماتیکی از مراحل مختلف پوشش دهی (الف) آماده سازی نمونه (ب) ایجاد پوشش nHA (ج) ایجاد پوشش PLGA

اعمال پوشش پلیمری به روش غوطه‌وری

جهت ایجاد پوشش پلیمری بر نمونه‌های پوشش داده شده در مرحله قبل، پلی لاکتید گلایکولید اسید (PLGA) با وزن مولکولی ۳۰۰۰۰-۶۰۰۰۰ (ساخت شرکت سیگما) در دی‌کلرومتان با غلظت ۱۰ درصد حل شد. نمونه‌های با پوشش هیدروکسی‌آپاتیت (Mg-H)، در محلول پلیمری ذکر شده در دمای اتاق و به مدت یک دقیقه غوطه‌ور شدند و سپس خارج شده و در دمای اتاق خشک شدند و بدین ترتیب نمونه‌های (Mg-HPL) تهیه شدند.

مشخصه‌یابی نمونه های منیزیمی پوشش داده شده

آنالیز ساختاری. فازیابی پوشش با روش تکنیک پراش پرتو ایکس (XRD) و با استفاده از دستگاه X'Pert PRO MPD انجام گرفت. مورفولوژی سطح، ضخامت و ترکیب عناصر موجود در نمونه‌های پوشش‌دار، با بکارگیری دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM: TESCAN VEGA Czech) با ولتاژ شتاب‌دهنده ۳۰kV که مجهز به طیف‌سنجی پراش انرژی اشعه ایکس نیز بود، انجام گردید.

آنالیز خوردگی. جهت بررسی و مقایسه رفتار خوردگی پوشش‌ها و نمونه بدون پوشش، از روش پولاریزاسیون پتانسیودینامیکی استفاده شد. این آزمایش در محلول شبیه‌سازی شده بدن (SBF) تهیه‌شده طبق روش کوکوبو انجام شد. برای این منظور یک سیستم سه الکترودی مرسوم به کار گرفته شد. در این سیستم کالومل اشباع (SCE) به عنوان الکترود مرجع، پلاتین به عنوان الکترود کمکی و نمونه مورد بررسی به عنوان الکترود کاری، مورد استفاده قرار گرفت. پولاریزاسیون پتانسیودینامیک برای نمونه‌های پوشش‌دار و بدون پوشش در نرخ روبش ۱ میلی ولت بر ثانیه و در محدوده پتانسیل ۲۰۰- تا ۵۰۰+ میلی ولت نسبت به پتانسیل مدار باز (OCP)، انجام گرفت. و در انتها چگالی جریان و پتانسیل خوردگی و شیب‌های تافل آندی و کاتدی، از منحنی‌های پولاریزاسیون بدست آمد.

آنالیز سمیت سلولی. برای بررسی سمیت نمونه‌ها، روش غیر مستقیم عصاره‌گیری انتخاب شد. فرآیند عصاره گیری بر اساس استاندارد ۱۲ ISO-۱۰۹۹۳ انجام شد که طی آن ابتدا نمونه‌ها با استفاده از اتوکلاو استریل شده و سپس هر نمونه به طور جداگانه در محیط کشت DMEM با گلوکز بالا همراه با ۱۰٪ سرم جنین گاوی (FBS; Gibco) اضافه شد و سپس در فاصله زمانی ۴۸ ساعت محیط خارج و نگهداری شد. در ادامه سلول‌های MC3T3 به مدت ۲۴ ساعت در محیط‌های کشت سلولی کشت داده شدند و محیط آن‌ها با عصاره‌ها جایگزین شد و ۲۴ ساعت در انکوباتور قرار داده شدند. چاهک‌های بدون عصاره به عنوان کنترل در نظر گرفته شدند. بعد از گذشت مدت مشخص شده محیط کشت خارج شد و ۱۰۰ میکرولیتر MTT با غلظت ۰/۵ میلی گرم بر میلی لیتر در هر چاهک ریخته شد و مجددا به مدت ۴ ساعت در انکوباتور قرار داده شد. پس از گذشت ۴ ساعت، محلول روی سلول‌ها خارج و ایزوپروپانول به آنها اضافه شد تا بلورهای بنفش رنگ ایجاد شده حل شوند. جهت انحلال بهتر رسوب MTT، پلیت به مدت ۱۵ دقیقه روی دستگاه مخلوط کن قرار گرفت. سپس مقدار غلظت ماده حل شده در ایزوپروپانول با استفاده از دستگاه الیزاریدر در طول موج ۵۷۰ نانومتر محاسبه شد. تست برای هر نمونه سه بار تکرار شد. با کمک رابطه زیر میزان سمیت و توانایی زندگی سلول‌ها در مجاورت عصاره نمونه های تهیه شده محاسبه و با نمونه شاهد مقایسه گردید.

$$\text{cell viability} = \frac{\text{OD sample}}{\text{OD control}} \times 100$$

نتایج و بحث

آنالیز ساختاری

الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) منیزیم خالص و سطح پوشش هیدروکسی آپاتیت روی نمونه منیزیمی به روش رسوب‌دهی الکتریکی پالسی در شکل (۲) نشان داده شده است و نشانگر حضور HA بر زیر لایه منیزیم خالص است. همانگونه که مشاهده می شود، به دلیل تخلخل و ضخامت اندک پوشش، پیک های مربوط به منیزیم در الگوی آنالیز نمونه پس از پوشش هم ظاهر شده‌است.

در حین رسوب‌دهی الکتریکی و اعمال ولتاژ، واکنش های زیر در سطح کاتد (منیزیم) غوطه‌ور در الکترولیت ممکن ا ست رخ دهد [20]، که در نتیجه آنها، pH موضعی الکترولیت در اطراف کاتد افزایش می‌یابد.

$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ (۱)

$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2\,OH^-$ (۲)

$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ (۳)

نمک فسفاتی مورد استفاده در الکترولیت نیز با اعمال جریان در آب طی واکنش های (۴-۶) تجزیه می‌شود و سبب ایجاد یونهای HPO_4^{2-} و PO_4^{3-} می شود.

$$H_2PO_4^- \rightarrow HPO_4^{2-} + H^+ \quad (۴)$$

$$HPO_4^{2-} \rightarrow PO_4^{3-} + H^+ \quad (۵)$$

$$H_2PO_4^- \rightarrow PO_4^{3-} + 2H^+ \quad (۶)$$

افزایش pH اطراف الکترود نیز می تواند طی واکنش های (۷-۸) نیز منجر به تجزیه نمک فسفاتی در مجاورت الکترود گردد:

$$H_2PO_4^- + OH^- \rightarrow HPO_4^{2-} + H_2O \quad (۷)$$

$$HPO_4^- + OH^- \rightarrow PO_4^{3-} + H_2O \quad (۸)$$

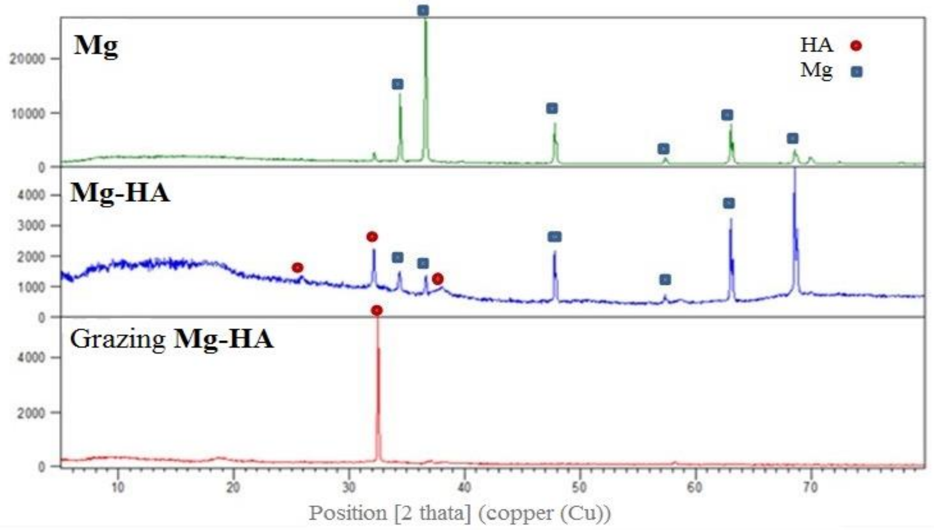
در حین رسوب‌دهی، یون‌های موجود در الکترولیت مثل Ca^{2+} (که از تجزیه نمک کلسیمی در آب ایجاد شده است) و H^+، به دلیل شیب میدان الکتریکی، به سمت کاتد حرکت می‌کنند، در حالی که یون‌های HPO_4^{2-} موجود، به دلیل غلظت متفاوت بین سطح کاتد و الکترولیت بالک، در لایه نفوذ باقی می‌مانند. با افزایش فاصله از سطح الکترود غلظت این یونها ممکن است افزایش یابد. غلظت متفاوت می‌تواند به عنوان نیروی محرکی برای یون‌های HPO_4^{2-} عمل کند تا از طریق الکترولیت بالک به سمت لایه نفوذ، انتشار یابد تا به سطح کاتد برسد. یون‌های کلسیم با یون‌های HPO_4^{2-} و PO_4^{3-} واکنش می‌دهند تا فازهای مختلف کلسیم فسفاتی را تشکیل دهند. مثل DCPD، OCP، HA_P و TCP [21].

$$Ca^{2+} + HPO_4^{2-} + 2H_2O \rightarrow CaHPO_4.\ 2H_2O\ (DCPD) \quad (۹)$$

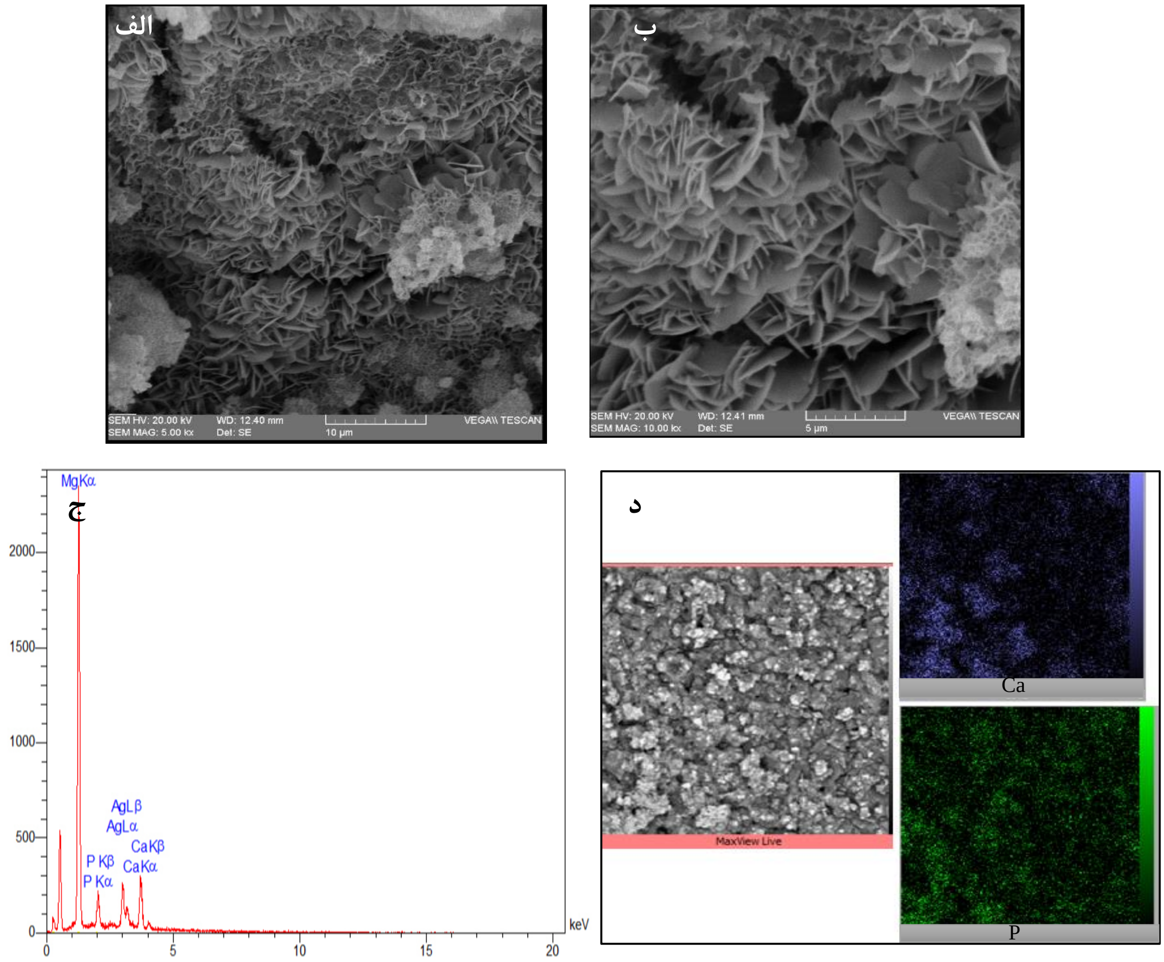
$$5Ca^{2+}\ 3PO_4^{3-} + OH^- \rightarrow Ca_5\ (PO_4)_3(OH)\ (HA_P) \quad (۱۰)$$

همانگونه که در نتایج حا صل از آنالیز فازی پو شش ن شان داده شده است، پارامترهای تعیین شده برای پوشش دهی منتهی به رسوب فاز کلسیم فسفاتی، هیدروکسی آپاتیت بر سطح منیزیم شده است.

ریزساختار سطح منیزیم با پوشش هیدروکسی‌آپاتیت و تجزیه عنصری (EDS) و نقشه عنصری (MAP) آن در شکل (۳) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، پوشش‌دهی به صورت یکنواخت انجام شده و عاری از هرگونه ترک است. تصویرها در شکل (۳) نشان می دهند که ساختار پوشش متخلخل با مورفولوژی تیغه‌ای شکل است، که طبق تحقیقات دیگر پژوهشگران مورفولوژی مناسبی جهت رشد استخوان و در نتیجه تسریع بهبود استخوان آسیب‌دیده است [22]. از نتایج آنالیز عنصری (شکل۳-ج) می‌توان دید که پیک‌های کلسیم، فسفر و اکسیژن که سه عنصر اساسی تشکیل‌دهنده‌ی هیدروکسی‌آپاتیت هستند در ساختار پوشش وجود دارد. شکل (۳-د) نیز نشان می دهدکه توزیع عناصر Ca و P در سطح مورد بررسی یکنواخت است.



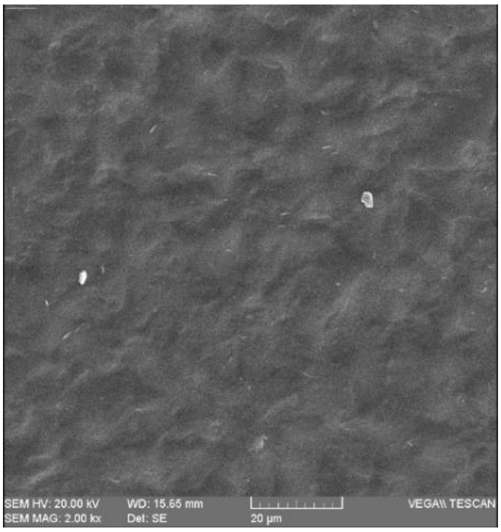
شکل ۲ آنالیز پراش اشعه X، مقایسه نمونه‌ی پوشش داده شده با HA و بدون پوشش



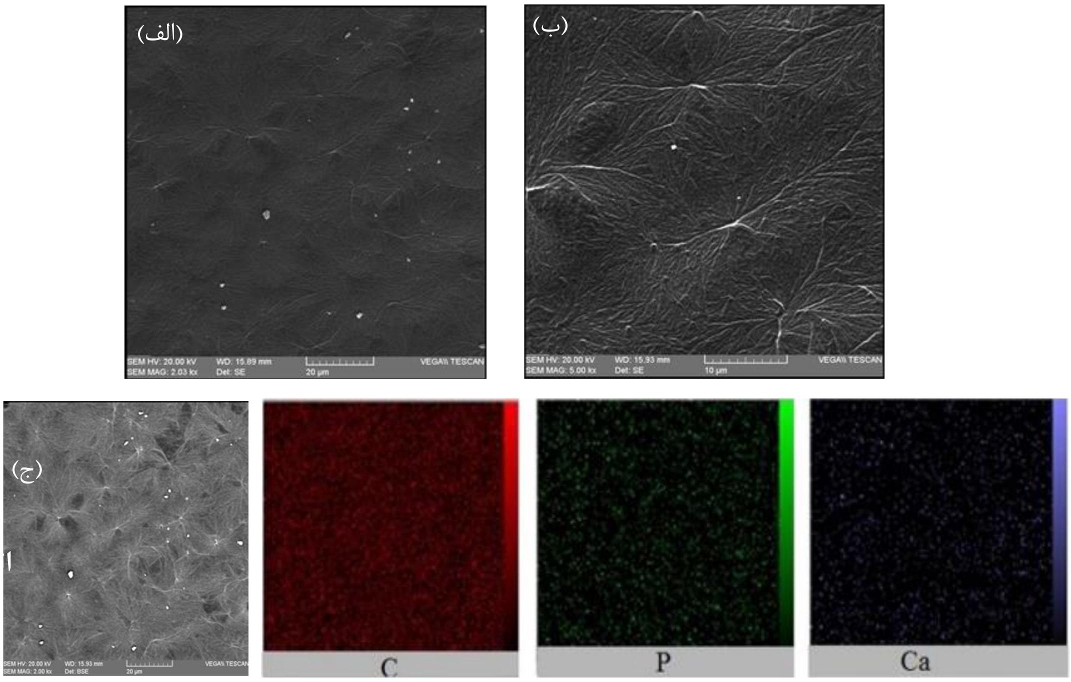
شکل ۳ تصویر SEM از پوشش HA، (الف) ۵۰۰×، (ب) ۱۰۰۰×، (ج) تجزیه عنصری پوشش HA،
(د) نقشه عنصری پوشش HA

در شکل (۴) ریزساختار سطح منیزیم با پوشش پلیمری نشان داده شده است. همانطور که مشخص است پوشش بدون تخلخل و ترک، کاملا یکنواخت کل سطح را پوشانده است.

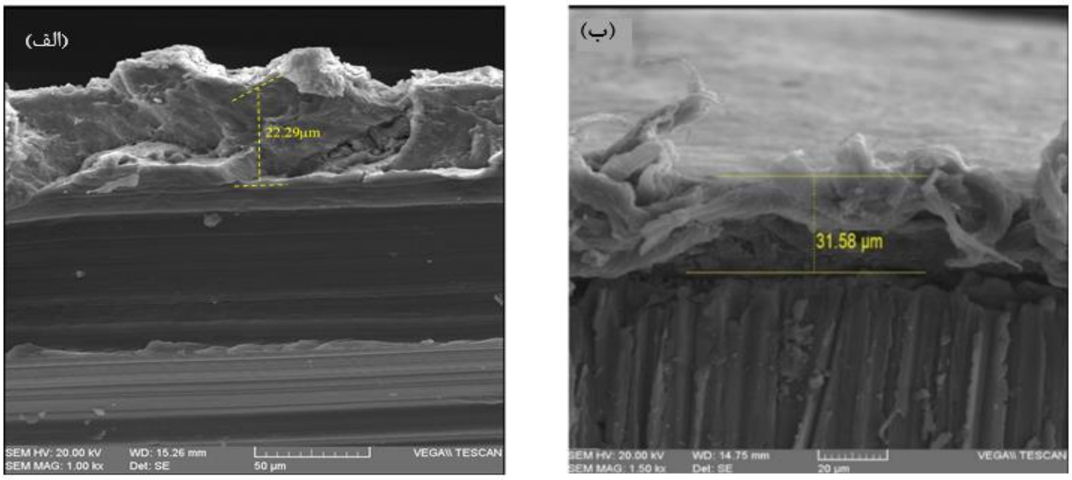
در شکل (۵) ریزساختار و نقشه عنصری منیزیم با پوشش دولایه سرامیکی-پلیمری آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود پوشش کاملا یکنواخت تمام سطح را پوشانده است و پوششی چگال‌تر نسبت به پوشش تک لایه سرامیکی ایجاد می‌شود که باعث می‌شود از تماس با زیرلایه که ممکن بود از طریق تخلخل‌های پوشش هیدروکسی آپاتیت ایجاد شود، جلوگیری کند.



شکل ۴ تصویر SEM از سطح منیزیم با پوشش پلیمری با بزرگنمایی ۲۰۰×



شکل ۵ تصویر SEM از سطح نمونه Mg-HPL با دو بزرگنمایی (الف) ۲۰۰ (ب) ۵۰۰ (ج) نقشه توزیع عنصری



شکل ۶ سطح مقطع عرضی نمونه‌های (الف) Mg-H (ب) Mg-HPL

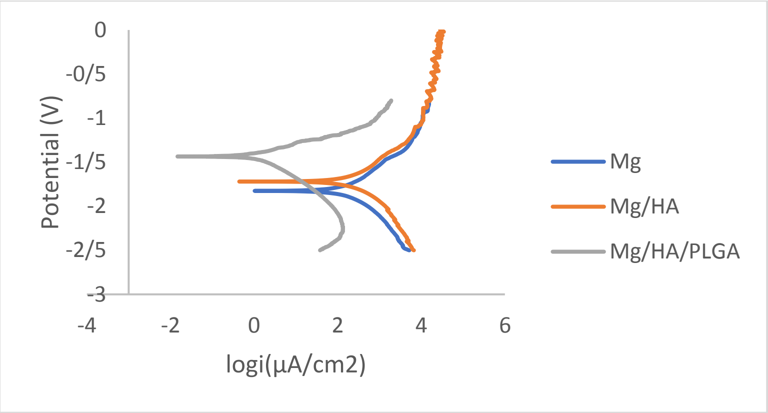
ضخامت پوشش‌ها

شکل (۶) سطح مقطع عرضی نمونه‌های پوشش‌دار Mg-H و Mg-HPL را نشان می‌دهد. ضخامت پوشش بسیار پر اهمیت است و باید حدی بهینه داشته باشد تا علاوه بر کنترل تخریب پذیری زیرلایه و زیست سازگاری آن با بدن، بتواند منجر به اتصال مناسب ایمپلنت با بافت بدن شود [23]. همانطور که در شکل (۶-الف) دیده می‌شود میزان ضخامت پوشش HA حدود ۲۲/۲۹ میکرومتر است و چسبندگی یکنواختی با زیرلایه دارد. ضخامت پوشش دولایه سرامیکی -پلیمری نیز حدود ۳۱/۵۸ میکرومتر است که به دلیل برش ایجاد شده با اره، سطح بالای لایه‌ی پلیمری صاف و یکنواخت نیست و جدایشی بین پوشش و سطح مشاهده می شود (شکل ۶-ب). همانگونه که مشاهده می‌شود لایه بالایی (پلیمر)، بدون هیچگونه ترک یا لایه‌برداری‌ای کاملا به لایه زیرین (سرامیک)، چسبیده است که این یک مورد مهم برای بهبود مقاومت به خوردگی زیرلایه است. ثابت شده است که مقاومت به خوردگی از طریق پوشش‌دهی، متناسب با ضخامت پوشش اعمالی است زیرا لایه ضخیم‌تر و فشرده‌تر، محافظت بیشتری از زیرلایه ایجاد می‌کند [24]. درنتیجه در این

پژوهش ایجاد لایه پلیمری از خوردگی بیشتر منیزیم در مواجهه با محلول حاوی کلر جلوگیری می‌کند.

ارزیابی رفتار خوردگی

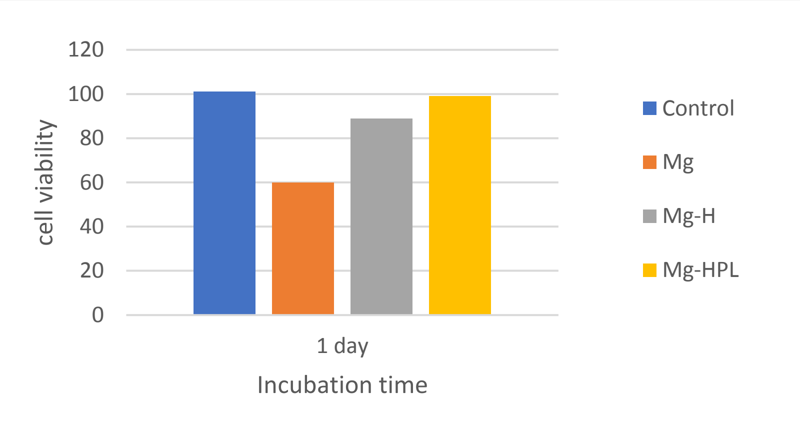
نمودارهای پولاریزاسیون پتانسیودینامیکی نمونه‌های Mg، Mg-H و Mg-HPL در محلول SBF در شکل (۷) مشاهده می شود. مقادیر چگالی جریان خوردگی و پتانسیل خوردگی نمونه‌ها در محلول SBF که به کمک نمودارهای پولاریزاسیون و روش برون یابی تافل تعیین شده در جدول (۱) ارائه شده است. با مقایسه رفتار خوردگی منیزیم با نمونه‌های پوشش داده شده با هیدروکسی‌آپاتیت و پلیمر، مشاهده می شود که چگالی جریان خوردگی منیزیم در محلول SBF بیشتر ازمنیزیم با پوشش هیدروکسی‌آپاتیت و پوشش دولایه هیدروکسی‌آپاتیت و پلیمر به ترتیب است. مقایسه شاخه آندی نمودار پلاریزاسیون نمونه Mg-HPL با نمونه های Mg و Mg-H نشان دهنده افزایش آهسته تر و یکنواخت تر دانسیته جریان خوردگی از پتانسیل آزاد جریان خوردگی (E_{corr}) هست، همچنین تغییر شیب اتفاق افتاده در پتانسیل ‎-۱/۳۷ Vvs.SCE در نمونه Mg-H نشان دهنده شکسته شدن پوشش هیدروکسی آپاتیت است در حالیکه که با اعمال پوشش ثانویه پلیمری بر روی آن، از این اتفاق جلوگیری شده است و شیب یکنواخت تری را شاهد هستیم. همچنین مقایسه شاخه کاتدی نمونه ها، که نشان دهنده نرخ ایجاد گاز هیدروژن است در نمونه Mg-HPL شیب کمتری نسبت به نمونه های Mg و Mg-H نشان می دهد. در مجموع پوشش پلیمری تأثیر قابل توجهی بر مقاومت خوردگی زیر لایۀ فلزی با پوشش هیدروکسی‌آپاتیت داشته است و چگالی جریان خوردگی زیر لایه فلزی، با پوشش هیدروکسی‌آپاتیت و پوشش دولایه هیدروکسی‌آپاتیت/پلیمر به ترتیب در محلول کاهش یافته است. در واقع جریان خوردگی نمونه بدون پوشش ۲/۳ $\mu A/cm^2$ است که با اعمال پوشش سرامیکی به ۲/۱۹$\mu A/cm^2$ و در نهایت با پوشش دولایه سرامیکی-پلیمری به ۰/۳۷ $\mu A/cm^2$ کاهش یافته است. همچنین پتانسیل خوردگی منیزیم بدون پوشش با اعمال پوشش اولیه سرامیکی از ‎-۱/۸۲ V به ‎-۱/۷۱ V افزایش یافته است و پس از آن با پوشش دولایه سرامیکی-پلیمری افزایش قابل توجه به ‎-۱/۴ V را داشته است.



شکل ۷ نمودار پلاریزاسیون تافل نمونه های فاقد پوشش و پوشش‌داده‌شده در محیط شبیه ساز بدن

جدول ۱ نتایج حاصل از منحنی های پولاریزاسیون در ناحیه تافلی

شیب آندی $\beta a(V.dec^{-1})$	شیب کاتدی $-\beta_c(V.dec^{-1})$	پتانسیل خوردگی E_{corr} (V)	دانسیته جریان $i_{corr}(\mu A/cm2)$	نمونه
۰/۳۸	۰/۳۹	‎-۱/۸۲	۲/۳	Mg
۰/۳۹	۰/۴۱	‎-۱/۷۱	۲/۱۹	Mg-H
۰/۱	۰/۳۷	‎-۱/۴	۰/۳۷	Mg-HPL



شکل ۸ درصد زنده ماندن سلول‌های استئوبلاست بر حسب زمان در مجاورت با نمونه‌های کنترل، Mg-HPL ،Mg-H ،Mg

ارزیابی زیستی

نمودار درصد زنده ماندن سلول برای عصاره نمونه‌های Mg، Mg-H و Mg-HPL بعد از گذشت ۲۴ ساعت نسبت به نمونه‌ی کنترل با سلول‌های استئوبلاست انسانی MC3T3 در شکل (۸) نشان داده شده است. با مقایسه‌ی درصد زنده ماندن سلول‌های زنده‌ی نمونه‌ها در زمان‌های مختلف، مشاهده می‌شود که زیست سازگاری منیزیم خالص در زمان ۲۴ ساعت نزدیک ۶۰ درصد، نمونه‌ی با پوشش HA ، ۸۹ درصد و نمونه‌ی با پوشش دولایه، ۹۹ درصد است. بر اساس استاندارد ISO-۱۰۹۳۳-۵ اگر درصد زنده ماندن سلول‌ها بالاتر از ۷۰ درصد باشد، ماده قابلیت سمی بودن ندارد و زیست سازگار است. فرآیند خوردگی سریع منیزیم باعث تشکیل هیدروکسید منیزیم می‌شود و pH محیط را از ۸ بالاتر می برد که خود مانعی برای چسبندگی و تکثیر سلولی است. در نتیجه، اصلاحات سطحی مانند پوشش دهی با کاهش نرخ خوردگی، انتظار می‌رود که پاسخ سلول را بهبود بخشد [25]. به طور کلی عوامل مختلفی از قبیل مقاومت به خوردگی نمونه در محیط بدن، میزان رهایش عناصر موجود، عدم سمیت عناصر تشکیل دهنده و میزان آبدوست بودن بر میزان زیست سازگاری یک آلیاژ تاثیرگذار است. دلیل افزایش زیست سازگاری نمونه‌های با پوشش HA و HA/PLGA به ترتیب نسبت به نمونه‌ی منیزیم خالص را می‌توان به مورفولوژی متخلخل سطح پوشش و آبدوستی بالا نسبت داد. نتایج زیست سازگاری نمونه های Mg-H مطابق با آنچه که شن و همکاران [23] و خو و همکاران [26] هم نشان دادند با حضور HA بهبود یافته است. افزایش زنده مانی سلول در Mg-H عمدتا به دلیل پوشش HA بود که می تواند به طور قابل توجهی آزاد شدن یون منیزیم را در محیط کشت به تاخیر بیندازد. HA ترکیب شیمیایی و ساختاری مشابه با ترکیب معدنی استخوان طبیعی دارد و از آزادسازی Ca^{2+} و PO_4^{3-} در طول هیدرولیز می تواند منجر به تشکیل استخوان جدید گردد. علاوه بر این، یون Ca^{2+} در سیگنال دهی شیمیایی با سلول ها به عنوان عاملی ضروری در نظر گرفته می شود. اگرچه HA خاصیت هدایت استخوانی قوی دارد، اما میزان جذب و حل شدن کم آن در داخل بدن و تردی و شکل متخلخل آن مشکل ایجاد می کند. با ترکیب HA با پلیمرهای آلی مانند PLGA می توان بر این مشکلات غلبه کرد. ترکیب چنین اجزای آلی و غیرآلی یک مسیر مهم و تکاملی برای رشد سطح مشترک آلی–غیرآلی است [27]. این کار را می توان مطابق تحقیق حاضر، با اعمال آنها به صورت لایه به لایه انجام داد.

نتیجه گیری

در این پژوهش، از فلز منیزیم به عنوان زیرلایه استفاده گردید و ابتدا با روش رسوب‌دهی الکتریکی پالسی لایه‌ی اولیه‌ی پوشش یعنی بیوسرامیک هیدروکسی‌آپاتیت روی زیرلایه نشانده شد و پارامترهای بهینه تعیین گردید و پس از آن برای ایجاد پوشش دولایه سرامیکی–پلیمری بر روی منیزیم، نمونه پوشش داده شده با HA در محلول ۱۰٪ وزنی پلی لاکتیک گلایکولیک اسید/دیکلرومتان غوطه‌ور شد و بدین‌گونه لایه‌ی دوم به روش غوطه‌وری نشانده شد. نمونه ها قبل از پوشش‌دهی و در هر مرحله از پوشش، آنالیز فازی و ساختاری شد و مقاومت به خوردگی و زیست‌سازگاری آن ها نیز مشخص گردید. و در

نهایت نتایج حاصل از این تحقیق را می توان به صورت زیر بیان نمود:

۱. پوشش بیوسرامیکی هیدروکسی‌آپاتیت به صورت یکنواخت بر روی سطح منیزیم به روش رسوب‌دهی الکتریکی پالسی ایجاد شد. آنالیز فازی و ریز ساختاری به روش XRD و SEM نشان دهنده تشکیل فاز مناسب HA با مورفولوژی تیغه ای بر سطح منیزیم است.

۲. پوشش دولایه سرامیکی-پلیمری بعد از مرحله اول به روش غوطه‌وری اعمال گردید و به کمک SEM ضخامت پوشش ها به ترتیب برای پوشش سرامیکی تنها و پوشش دولایه۲۲/۲۹ و ۳۱/۵۸میکرومتر تعیین گردید.

۳. آزمون پولاریزاسیون جهت ارزیابی مقاومت به خوردگی انجام شد که طبق نتایج اعمال پوشش دو لایه سبب بهبود مقاومت به خوردگی منیزیم تا حدود هفت مرتبه گردید.

۴. آزمون‌های زیست سازگاری انجام شده بر نمونه های بدون پوشش و پوشش داده شده نیز نشان می دهد که در عصاره تهیه شده از نمونه‌ها سمیتی وجود ندا شته و پوشش دولایه نزدیک‌ترین میزان رشد سلولی را به کنترل در طی ۲۴ ساعت زمان آزمایش دارد.

تقدیر و تشکر

مراجع

[1] J. Chen, Y. Yang, I. P. Etim, L. Tan, K. Yang, R. D. K. Misra, J. Wang, and X. Su, " Recent advances on development of hydroxyapatite coating on biodegradable magnesium alloys: a review", *Materials*, vol. 14, no. 19, pp. 5550, 2021. https://doi.org/10.3390/ma14195550

[2] L. Ling, S. Cai, Q. Li, J. Sun, X. Bao, and G. Xu, "Recent advances in hydrothermal modification of calcium phosphorus coating on magnesium alloy", *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 10, no. 1, pp. 62-80, 2021. https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.05.014

[3] V. Yadav, M. Sankar, and L. Pandey, "Coating of bioactive glass on magnesium alloys to improve its degradation behavior: Interfacial aspects", *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 8, no. 4, pp. 999-1051, 2020. https://doi.org/10.1016/j.jma.2020.05.005

[4] R. Karunakaran, S. Ortgies, A. Tamayol, F. Bobaru, and M. P. Sealy, "Additive manufacturing of magnesium alloys", *Bioactive Materials*, vol. 5, no. 1, pp. 44-54, 2020. https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2019.12.004

[5] B. R. Sunil, T. S. Kumar, U. Chakkingal, V. Nandakumar, M. Doble, V. Devi Prasad, and M. Raghunath, "In vitro and in vivo studies of biodegradable fine grained AZ31 magnesium alloy produced by equal channel angular pressing", *Materials Science and Engineering: C*, vol. 59, pp. 356-367, 2016. https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.10.028

[6] G. Song, "Control of biodegradation of biocompatable magnesium alloys", *Corrosion Science*, vol. 49, no. 4, pp. 1696-1701, 2007. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.01.001

[7] C. Blawert, W. Dietzel, E. Ghali, and G. Song, "Anodizing treatments for magnesium alloys and their effect on corrosion resistance in various environments", *Advanced Engineering Materials*, vol. 8, no. 6, pp. 511-533, 2006. https://doi.org/10.1002/adem.200500257

[8] C. Wen, X. Zhan, X. Huang, F. Xu, L. Luo, and C. Xia, "Characterization and corrosion properties of hydroxyapatite/graphene oxide bio-composite coating on magnesium alloy by one-step micro-arc oxidation method", *Surface and Coatings Technology*, vol. 317, pp. 121-133, 2017. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.03.034

[9] H. Amiri, I. Mohammadi, and A. Afshar, "Electrophoretic deposition of nano-zirconia coating on AZ91D magnesium alloy for bio-corrosion control purposes", *Surface and Coatings Technology*, vol. 311, pp. 182-190, 2017. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.12.103

[10] W. Liu, Z. Yan, Z. Zhang, Y. Zhang, G. Cai, and Z. Li, "Bioactive and anti-corrosive bio-MOF-1 coating on magnesium alloy for bone repair application", *Journal of Alloys and Compounds*, vol.788, pp. 705-711, 2019. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.281

[11] M. Razavi, M. Fathi, O. Savabi, S. M Razavi, B. H. Beni, D. Vashaee, and L. Tayebi, "Controlling the degradation rate of bioactive magnesium implants by electrophoretic deposition of akermanite coating", *Ceramics International*, vol. 40, no. 3, pp. 3865-3872, 2014. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.08.027

[12] H. Wang, C. Zhao, Y. Chen, J. Li, and X. Zhang, "Electrochemical property and in vitro degradation of DCPD–PCL composite coating on the biodegradable Mg–Zn alloy", *Materials Letters*, vol. 68, pp. 435-438, 2012. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.11.029

[13] M. Tomozawa, S. Hiromoto, and Y. Harada, "Microstructure of hydroxyapatite-coated magnesium prepared in aqueous solution", *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, no. 20, pp. 3243-3247, 2010. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.03.023

[14] A. Saberi, H.R. Bakhsheshi-Rad, S. Abazari, A.F. Ismail, S. Sharif, S. Ramakrishna, M. Daroonparvar, and F. Berto, "A comprehensive review on surface modifications of biodegradable magnesium-based implant alloy: Polymer coatings opportunities and challenges", *Coatings*, vol. 11, no. 7, pp. 747, 2021. https://doi.org/10.3390/coatings11070747

[15] S. M. Kim, M. H. Kang, H. E. Kim, H. K. Lim, S. H. Byun, J. H. Lee, and S. M. Lee, "Innovative micro-textured hydroxyapatite and poly (l-lactic)-acid polymer composite film as a flexible, corrosion resistant, biocompatible, and bioactive coating for Mg implants" , *Materials Science and Engineering: C*, vol. 81, pp. 97-103, 2017. https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.07.026

[16] Y. F. Zheng, X. N. Gu, and F. Witte, "Biodegradable metals", *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 77, pp. 1-34, 2014. https://doi.org/10.1016/j.mser.2014.01.001

[17] L. Xu, and A. Yamamoto, "Characteristics and cytocompatibility of biodegradable polymer film on magnesium by spin coating", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 93, pp. 67-74, 2012. https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.12.009

[18] M. Diez, M. H. Kang, S. M. Kim, H. E. Kim, and J. Song, "Hydroxyapatite (HA)/poly-L-lactic acid (PLLA) dual coating on magnesium alloy under deformation for biomedical applications", *Journal of Materials Science: Materials* in Medicine, vol. 27, no. 34, 2016. https://doi.org/10.1007/s10856-015-5643-8

[19] H. Bakhsheshi-Rad, E. Hamzah, M. Abdul-Kadir, S. N. Saud, M. Kasiri-Asgarani, and R. Ebrahimi-Kahrizsangi, "The mechanical properties and corrosion behavior of double-layered nano hydroxyapatite-polymer coating on Mg-Ca alloy", *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 24, pp. 4010-4021, 2015. https://doi.org/10.1007/s11665-015-1661-4

[20] M. S. Safavi, F. C. Walsh, M. A. Surmeneva, R. A. Surmenev, and J. Khalil-Allafi, "Electrodeposited

hydroxyapatite-based biocoatings: Recent progress and future challenges", *Coatings*, vol. 11, no. 1, pp. 110, 2021. https://doi.org/10.3390/coatings11010110

[21] D. Gopi, J. Indira, and L. Kavitha, "A comparative study on the direct and pulsed current electrodeposition of hydroxyapatite coatings on surgical grade stainless steel", *Surface and Coatings Technology*, vol. 206, no. 11-12, pp. 2859-2869, 2012. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.12.011

[22] J. H. Park, Y. K. Lee, K. M. Kim, and K. N. Kim, "Bioactive calcium phosphate coating prepared on H2O2-treated titanium substrate by electrodeposition", *Surface and Coatings Technology*, vol. 195, no. 2-3, pp. 252-257, 2005. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.08.185

[23] H. Bakhsheshi-Rad, E. Hamzah, A. Ismail, M. Aziz, M. Kasiri-Asgarani, E. Akbari, S. Jabbarzare, A. Najafinezhad, and Z. Hadisi, "Synthesis of a novel nanostructured zinc oxide/baghdadite coating on Mg alloy for biomedical application: In-vitro degradation behavior and antibacterial activities", *Ceramics International*, vol. 43, no. 17, pp. 14842-14850, 2017. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.233

[24] X. Gu, W. Zheng, Y. Cheng, and Y. F. Zheng, "A study on alkaline heat treated Mg–Ca alloy for the control of the biocorrosion rate", *Acta Biomaterialia*, vol. 5, no. 7, pp. 2790-2799, 2009. https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.01.048

[25] A. Nikbakht, C. Dehghanian, and R. Parichehr, "Silane coatings modified with hydroxyapatite nanoparticles to enhance the biocompatibility and corrosion resistance of a magnesium alloy", *RSC Advances*, vol. 11, no. 42, pp. 26127-26144, 2021. https://doi.org/10.1039/D1RA01018B

[26] L. Xu, F. Pan, G. Yu, L. Yang, E. Zhang, and K. Yang, "In vitro and in vivo evaluation of the surface bioactivity of a calcium phosphate coated magnesium alloy", *Biomaterials*, vol. 30, no. 8, pp. 1512-1523, 2009. https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.12.001

[27] M. Rahman, N. K Dutta, and N. R. Choudhury, "Magnesium alloys with tunable interfaces as bone implant materials", *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, vol. 8, 2020. https://doi.org/10.3389/fbioe.2020.00564

Journal of Metallurgical and Materials Engineering, 35, 3. 2024.(51-68)

Ferdowsi University of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

https://jmme.um.ac.ir

Iron&Steel Society of Iran

The Effect of adding Zirconium Carbide and Graphene Nanosheets on The Microstructure and Mechanical Properties of ZrB_2 Base Composite

Research Article

Milad kheyrolahzadeh[1], Zohra Balak[2], Mehdi Azizieh[3], Mehdi Shahedi Asl[4]

DOI: 10.22067/jmme.2024.86458.1141

1- Introduction

Carbides of Group IV-VI transition metals have very high melting points (3000-4000 °C) and are rated as refractory carbides. Zirconium diboride (ZrB_2) is one of the most stable borides that has a hexagonal structure and is made of two-dimensional networks of atoms and includes B-B, Zr-Zr and Zr-B bonds. In recent years, densification of ZrB_2 without reducing the desired mechanical properties has been very much considered. This research is designed to investigate the effect of the addition of ZrC on the microstructure and mechanical properties of ZrB_2 composites reinforced with graphene nanosheets (gnp). For this purpose, three composites were separated by spark plasma sintering (SPS) at a temperature of 1900°c for 7 minutes and a pressure of 40 MPa. The sintering behavior, microstructure and mechanical properties of the resulting composite were also evaluated.

2- Experimental procedure

In this research, Zirconium Diboride (with size <10 micrometers, northwest institute for non-ferrous, metal research, china), Zirconium Carbide (with size <20 micrometers, alfa company) and Graphene (with diameter <4-12 µm thickness: 2–18 nm, research grade Graphene nanoplatelets powder, usa, was used as raw materials.

According to the test design, ZrB_2 and ZrC powders were mixed together in the presence of ethanol for two hours at a speed of 200 rpm. To prevent the accumulation of graphene particles, they are dispersed separately in a solution of about 70 cc of ethanol for 20 minutes by ultrasonic method. Then the powders obtained from the grinding process are placed in a mortar at a temperature of 110°C for 24 hours. Sintering was done with plasma spark using the device at a temperature of 1900 °C.

Bulk density and theoretical density of sintered samples were determined by Archimedes method and mixing law, respectively. X-ray diffraction method (XRD: philips, pw 1730) with monochromatic cu-kα radiation in the 2θ range of 10◦-80◦ was used to determine the phase composition of the powders. FESEM, (vega\tescan) equipped with eds detector (oxford instruments) was used to evaluate the microstructure and elemental distribution. Three-point bending test machine (santam stm-20, iran) was used to measure the mechanical properties. Vickers hardness was measured using akashi-mvk-h21 macro hardness tester (japan) with an applied load of 30 kg and a dwell time of 5 seconds.

3- Results and discussion

In figure 1, the stratified FESEM image of $ZrB_{2\text{-}G}$ composite containing different ZrC functionalities (0, 10, 20 and 30% by volume) is presented. The gray background belongs to the ZrB_2 phase and the black areas belong to pores and graphene and the light gray color belongs to ZrC.

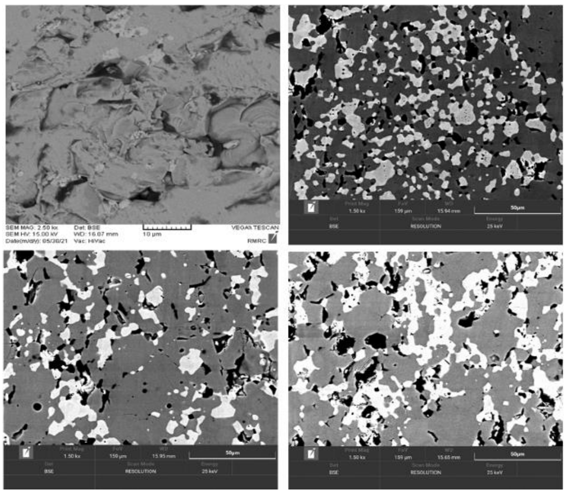


Figure 1, FESEM images of polished surfaces of pure zrb2 ceramics and zrb2-g ceramics with different amounts of ZrC (10, 20 and 30% by volume)

To ensure the identification of the phases formed in the microstructure, the XRD results of ZG30ZrC sample are

Manuscript received: January 17, 2024, Revised, February 19, 2024, Accepted, May 16, 2024.

[1] P.Hd Student Department of Materials Science and Engineering, Ahvaz Branch, Islamic, Azad University, Ahvaz, Iran.

[2] Associate Professor, Department of Materials Science and Engineering, Ahvaz Branch, Islamic, Azad University, Ahvaz, Iran. **Email**: zbalak1983@gmail.com

[3] Asistant Professor, Department of Materials Science and Engineering, Ahvaz Branch, Islamic, Azad University, Ahvaz, Iran.

[4] Associate Professor, Department of Chemistry, School of Science, Xi'an Jiaotong-Liverpool University.

presented in figure 2. It is known that the microstructure only includes ZrB_2, ZrC, and graphene phases and during the sintering process, no reaction between the raw materials was done and no new phase was formed.

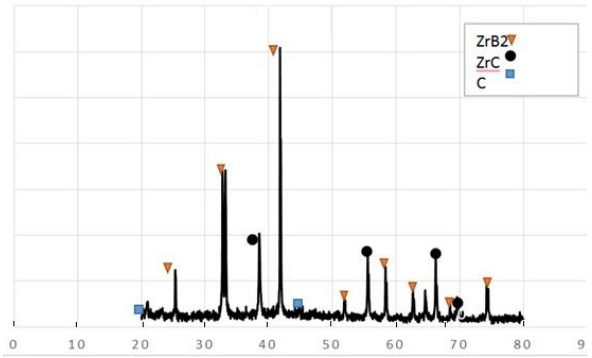


Figure 2, XRD pattern of ZG30ZrC sintered composite

figure 3 and table 1 show the effect of adding ZrC on the mechanical properties. The addition of 5% by weight of graphene in the ZrB_2 field has had significant effects in increasing the relative density in the zg sample of about 94.7% compared to the pure ZrB_2 sample (81%).

Table 1. Relative density, hardness, bending strength and fracture toughness of samples with pure zrb2

Composite	Result			
	Relative density (%)	Hardness (GPa)	Flexural strength (MPa)	Fracture toughness (mpa.m1/2)
ZRB_2	81	16.6	290	2.9
ZG	94.7	10.6	515	3.1
ZG10ZrC	100	23.2	577	4.05
ZG20ZrC	100	25.5	597	4.9
ZG30ZrC	99.7	17.64	588	4.46

It can be clearly shown that graphene has been able to function well as a sintering aid and has increased the bending strength. In the amount of 20% by volume of ZrC, the bending strength has increased and reached 597 MPa, and in the higher amount of 30% by volume of ZrC, the bending strength is equal to 588 MPa, which shows that the bending strength has decreased slightly.

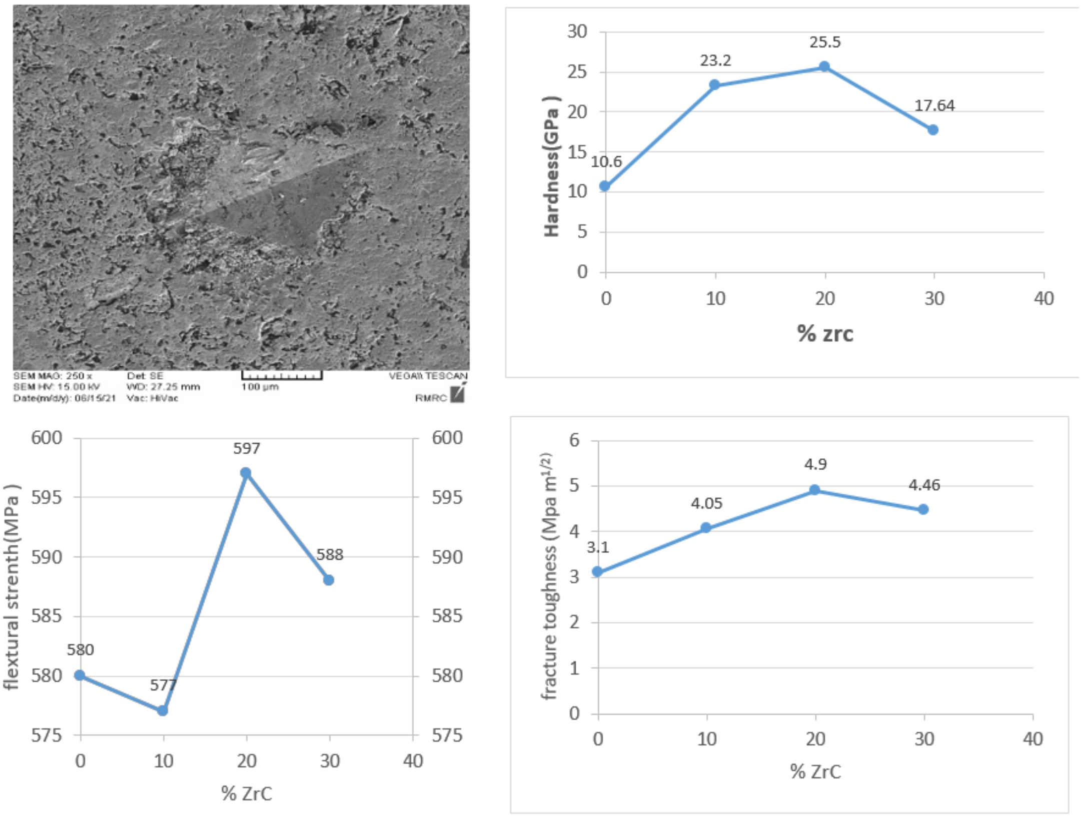


Figure 3, The effect of adding 10, 20, 30 ZrC on the mechanical properties of zrb2 base ceramics

By adding 10, 20, and 30 percent by volume of ZrC, the fracture toughness of 4.05, 4.9, and 4.46 has been obtained, respectively. In the values of 10%, the fracture toughness increased by about 20% compared to the zg

sample, which shows that addition of ZrC along with graphene increased the fracture toughness by activating the toughness mechanisms. Figure ٤ shows the crack propagation path of all composite samples containing different amounts of ZrC. It is clear that in these samples, especially samples containing 10 and 20% of ZrC, the activation of toughness mechanisms (crack deflection and branching) has increased the fracture toughness.

The fracture surfaces of ZrB_2-ZrC-gnp composites can be seen in figure ٥. In all samples, the fracture is mainly intergranular. It can also be seen that the graphene sheets are placed at the boundary between the grains (indicated by the arrow).

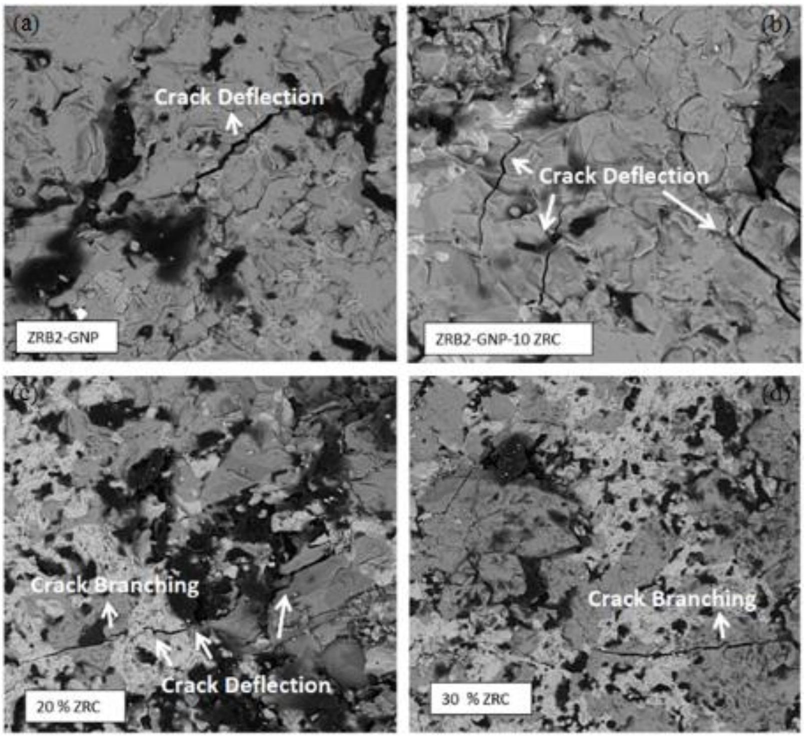


Figure 4, fe-sem micrograph (bse mode) of polished surfaces of all composites (crack path)

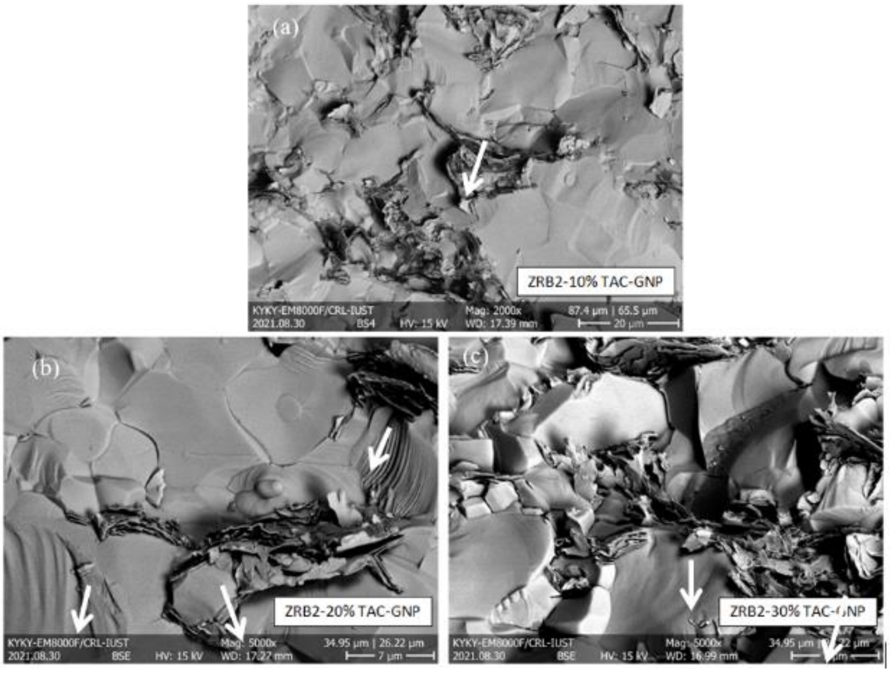


Figure 5, FESEM images (BSE mode) of fracture surfaces of zrb2-zrc-gnp composites with different amounts of ZrC: a) 10 vol%, b) 20 vol%, and c) 30 vol%.

4- Conclusion

The effect of addition of ZrC on the microstructure, density and mechanical properties of ZrB_2 composites reinforced with graphene nanoplatelets (GNP), were investigated by fabrication of three composite groups through spark plasma sintering (SPS) at a temperature of 1900°c for 7 minutes under a pressure of 40 MPa. The sintering behavior, microstructure and mechanical properties of the resulting composite were also evaluated. The results showed that the presence of gnp alone and together with ZrC greatly increased the relative density (full density). Maximum hardness, bending strength and fracture toughness of 25.5 GPa, 597 MPa and 4.9 MPa. 0.5 m was obtained for the ZrB_2-GNP composite doped with 20% by volume of ZrC, respectively.

مهندسی متالورژی و مواد، ۳۵، ۳، ۱۴۰۳. (۶۸-۵۱)

مهندسی متالورژی و مواد

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

انجمن آهن و فولاد ایران

دانشگاه فردوسی مشهد

اثر افزودن کاربید زیرکونیوم و نانو صفحات گرافن بر ریزساختار و خواص مکانیکی کامپوزیت پایه ZrB_2*

مقاله پژوهشی

میلاد خیراله زاده [۱] زهره بلک [۲] مهدی عزیزیه [۳] مهدی شاهدی اصل [۴]

DOI: 10.22067/jmme.2024.86458.1141

چکیده این پژوهش، به منظور بررسی اثر افزودن ZrC بر ریزساختار، و خواص مکانیکی کامپوزیت‌های ZrB_2 تقویت‌شده با نانو صفحات گرافن (GNP)، سه کامپوزیت از طریق تف جوشی پلا سمای جرقه‌ای (SPS) در دمای ۱۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۷ دقیقه تحت فشار ۴۰ مگاپا سکال تف جوشی شدند و رفتار تف جوشی، ریزساختار و خواص مکانیکی کامپوزیت حاصل نیز مورد ارزیابی قرار گرفت. چگالی نسبی به روش ارشمیدس اندازه گیری شد. برای بررسی ترکیب شیمیایی و شناسایی فاز از تجزیه و تحلیل XRD و EDS استفاده شد. از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی(FE-SEM) برای ارزیابی ریزساختار (اندازه دانه و تخلخل) استفاده شد. استحکام خمشی، سختی و چقرمگی شکست به ترتیب با آزمون خمشی سه نقطه ای، ماکرو ویکرز و Single Edge Notch Beam (SENB) تعیین شدند. نتایج نشان داد که حضور GNP به تنهایی و همراه با ZrC چگالی نسبی را به طور قابل توجهی افزایش می دهد(۹۹/۷٪). علاوه بر این، چگالی کامل با افزودن ۱۰ و ۲۰ درصد حجمی ZrC در مقایسه با سرامیک خالص ZrB_2 با چگالی نسبی ۸۱٪ حاصل شد. حداکثر سختی، استحکام خمشی و چقرمگی شکست ۲۵/۵ GPa، ۵۹۷ MPa و ۴/۹ MPa $m^{0.5}$ به ترتیب برای کامپوزیت ZrB2-GNP تقویت شده با ۲۰ درصد حجمی ZrC بدست آمد.

واژه های کلیدی سرامیک ZrB_2، ریزساختار، سختی، چقرمگی شکست، تف جوشی با جرقه پلاسما

The Effect of adding Zirconium Carbide and Graphene Nanoplatelet on The Microstructure and Mechanical Properties of ZrB_2-Base Composite

Milad kheyrolahzadeh Zohre Balak Mahdi Azizieh Mehdi Shahedi Asl

Abstract *In this research,, in order to investigate the effect of adding ZrC on the microstructure and mechanical properties of ZrB2 composites reinforced with graphene nanoplates (GNP), three composites were sintered through spark plasma sintering (SPS) at a temperature of 1900°C for 7 minutes under a pressure of 40 MPa. The sintering behavior,, microstructure and mechanical properties of the resulting composite were also evaluated. The relative density was measured by the Archimedes method. XRD and EDS analysis were used to check the chemical composition and phase identification. Field emission scanning electron microscope (FE-SEM) was used to evaluate the microstructure (grain size and porosity). Bending strength,, hardness and fracture toughness were determined by three-point bending test,, Macro Vickers and Single Edge Notch Beam (SENB) respectively. The results showed that the presence of GNP alone and together with ZrC increases the relative density significantly (99.7%).In addition, full densification was achieved by adding 10 and 20% by volume of ZrC compared to pure ZrB2 ceramics with a relative density of 81%. The maximum hardness, bending strength and fracture toughness of 25.8 GPa, 597 MPa and 4.9 MPa m0.5 were obtained, respectively, for the ZrB2-GNP composite reinforced with 20% by volume of ZrC.*

Keywords ZrB_2 ceramic, microstructure, Hardness, Fracture Toughness, Spark Plasma Sintering.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۲/۱۰/۲۷ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۳/۲/۲۷ می‌باشد.

(۱) دانشجوی دکتری، گروه مهندسی مواد، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران.

(۲) نویسندهٔ مسئول، دانشیار، گروه مهندسی مواد، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران.

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

(۴) دانشیار، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شیان جیائوتنگ- لیورپول.

Email: zbalak1983@gmail.com

مقدمه

کاربیدهای فلزات واسطه گروه IV-VI دارای نقطه ذوب بسیار بالا (۴۰۰۰-۳۰۰۰ درجه سانتیگراد) بوده و اغلب تحت عنوان سرامیک های بسیار دما بالا (UHTCs) (Ultra High Temperature Ceramics (UHTCs)) شناخته می شوند. این مواد، علاوه بر پایداری در دماهای بالا، سختی بسیار بالایی از خود نشان می دهند که همین ویژگی باعث کاربرد صنعتی آن ها در ابزارهای برش و قطعات مقاوم به سایش شده است. دی بورید زیرکونیم (ZrB_2) یکی از پایدارترین بورایدها است که دارای ساختار هگزاگونال می باشد و از شبکه های دو بعدی اتم های بور ساخته شده و شامل پیوندهای B-B ، Zr-Zr و Zr-B است. هر اتم زیرکونیم در هر لایه با ۶ اتم زیرکونیم و ۱۲ اتم بور همسایه است. از کاربردهای دی بوراید زیرکونیم می توان به پوشش های مقاوم در دماهای بالا و مقاوم در برابر اکسیداسیون و خوردگی، نازل های اسپری های دما بالا ، صنایع نظامی و پیشرانه موشک، قطعات الکترونیکی، ابزارهای برش، اجزای موتور برای پروازهای مافوق صوت، محافظ حرارتی برای وسایل نقلیه هوایی، بوته های ذوب فلزات الکترودهای دما بالا و پوشش های محافظ برای فولادها اشاره کرد [1] . در سال های اخیر متراکم نمودن ZrB_2بدون کاهش خواص مکانیکی مطلوب بسیار مورد توجه قرار گرفته است .بدین منظور به کارگیری کمک سینترهای مناسب و تولید کامپوزیت و یا به کارگیری روش هایی با قابلیت سینتر بالا چون سینتر با جرقه پلاسما و تعدیل متغیرهای فرآیند سینتر جهت بهبود سینترپذیری به عنوان راه حل ارائه شده است. [1-3] برای بهبود پخت پذیری و تراکم این UHTC ها، افزودنی ها یا تقویت کننده ها به زمینه سرامیکی اضافه می شوند. آنها به تراکم بهتر در دماهای پایین کمک می کنند و همچنین به عنوان بازدارنده رشد دانه عمل می کنند [4,5]. این امر منجر به بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت های سرامیکی UHTC می شود. در سال ۲۰۰۸، ژانگ و همکاران [6] کامپوزیت‌های ZrB_2 حاوی ۲۰ درصد حجمی ویسکر های SiC، را با دو روش مختلف، یعنی پرس گرم (۱۸۰۰ درجه سانتی‌گراد) و SPS (۱۶۰۰ درجه سانتی‌گراد) تف جوشی نمودند. کامپوزیت های ساخته شده به روش پرس گرم، دانه های بزرگتری نسبت به کامپوزیت های تف جوشی شده به روش SPS داشتند. در هر دو مورد، کامپوزیت‌های دارای ویسکر SiC استحکام و چقرمگی بالاتری را به نسبت ZrB_2 خالص داشتند. مکانیزم های چقرمه شدن مانند انحراف ترک و پل زدن ترک به عنوان عامل بهبود چقرمگی گزارش شد.

چانگ و همکاران [7] کامپوزیت های ZrB_2-Si_3N_4 تقویت شده با ویسکر های SiC و الیاف خرد شده SiC تف جوشی شده به روش SPS مورد بررسی قرار دادند. سرامیک های تقویت شده با ویسکر و الیاف خرد شده در مقایسه با نمونه بدون افزودنی (ZrB_2-Si_3N_4) چقرمگی شکست بهتری از خود نشان دادند. البته کامپوزیت های تقویت شده با الیاف خرد شده در مقایسه با کامپوزیت های تقویت شده با ویسکر استحکام خمشی کمتری داشتند. یانگ و همکاران [8] کامپوزیت های ZrB_2-20 vol.% SiC را با و بدون الیاف کربن خرد شده ۲۰ درصدی در دمای ۲۰۰۰ درجه سانتی گراد، فشار ۳۰ مگاپاسکال به مدت یک ساعت با روش پرس گرم تف جوشی نمودند. آنها افزایش ۵۴ درصدی در چقرمگی شکست کامپوزیت با الیاف خرد شده را در مقایسه با کامپوزیت بدون الیاف کوتاه گزارش کردند. این افزایش در چقرمگی شکست به دلیل مکانیسم‌های چقرمه شدن مانند انحراف ترک، جداشدگی الیاف، شکستگی الیاف و بیرون زدن الیاف بود. مشهدی و همکارانش [9] گزارش کردند که افزودن ۳۰-۱۰ درصد حجمی SiC سبب مقاومت به اکسیداسیون ZrB_2 می‌شود. به علاوه SiC به دلیل جلوگیری از رشد دانه، سبب بهبود استحکام خمشی و چقرمگی شکست سرامیک‌های پایه ZrB_2 می‌شوند. در واقع، خواص مکانیکی کامپوزیت‌ها چون استحکام، سختی و چقرمگی شکست از طریق چگالش و ریزساختار تف جوشی شده کنترل می‌شود، رانگ یوکاتا و همکارانش [10] اثر ترکیبات مختلف بر خواص مکانیکی ، حرارتی و الکتریکی را بر کامپوزیت ZrC–ZrB_2–SiC مورد بررسی قرار دادند. همانطور که مشخص است با افزایش میزان ZrC سختی کامپوزیت افزایش می یابد که ناشی از جلوگیری از رشد دانه در حضور ZrC می باشد. مدول برشی و مدول یانگ کامپوزیت ZrC-ZrB_2-SiC به ترتیب در محدوده ۲۲۵-۱۸۰ و ۵۱۷-۴۳۵ گیگاپاسکال اندازه گیری شد. نتایج نشان داد که با افزایش ZrC مدول برشی و مدول

یانگ کاهش می یابد.

سیتی و همکاران [11] کامپوزیت های ZrC تقویت شده با $MoSi_2$ به روش SPS در محدوده دمایی ۱۷۵۰-۲۱۰۰ درجه سانتی گراد تف جوشی نمودند. آنها کامپوزیت هایی با ۱، ۳ و ۹ درصد حجمی $MoSi_2$ تهیه و تحت آزمایش های مکانیکی قرار دادند. در تمامی کامپوزیت ها چگالی تقریبا کامل حاصل شد. سختی، چقرمگی شکست و استحکام خمشی در مقایسه با ZrC خالص بهبود یافت. افزایش استحکام و چقرمگی شکست به چگالش و عدم تطابق ضریب انبساط حرارتی بین ZrC و $MoSi_2$ نسبت داده شد. در سال ۲۰۱۱ ژائو و همکاران [12] کامپوزیت های ZrC-SiC را با روش SPS در دمای ۱۸۰۰ درجه سانتی گراد تف جوشی نمودند. حداکثر چگالی نسبی ~ ۹۶٪ برای کامپوزیت ها به دست آمد. کامپوزیت ها سختی، استحکام و چقرمگی شکست بهتری نسبت به نمونه های ZrC خالص داشتند. بهبود خواص مکانیکی به دلیل چگالی نسبی بهتر، ریزساختار ریزتر، و عدم تطابق ضریب انبساط حرارتی بین SiC و ZrC گزارش شد.

با توجه به اهمیت و کاربرد سرامیک ZrB_2، در این تحقیق به عنوان سرامیک پایه انتخاب شد. همچنین با توجه به ویژگی های منحصر به فرد ZrC به عنوات افزودنی انتخاب شد. همچنین به منظور بهبود چقرمگی شکست، نانو صفحه های گرافن به عنوان افزودنی انتخاب شدند. هدف از این مطالعه بررسی تأثیر پارامترهای SPS، نوع و میزان تقویت‌کننده بر چگالش، ریزساختار و خواص مکانیکی کامپوزیت‌های سرامیکی ZrB_2 و بررسی تاثیر هم افزایی کاربید زیرکونیوم و گرافن بر خواص فیزیکی و مکانیکی کامپوزیت پایه زیرکونیوم است که براساس اطلاعات نویسندگان مقاله تاکنون بررسی نشده است.

مواد و روش ها

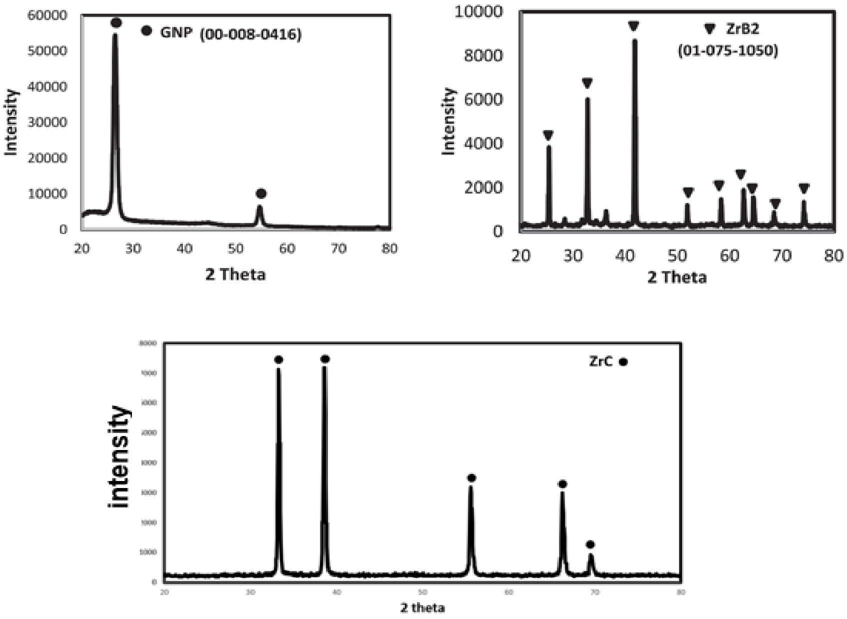
آماده سازی مواد

در این تحقیق، از دی بورا ید زیرکونیوم، کاربید زیرکونیوم و گرافن به عنوان مواد اولیه استفاده شد. مشخصات مواد اولیه در جدول (۱) ارائه شده است.

به منظور ساخت سه نمونه با ترکیبات شیمیایی ZrB_2-xZrC با ۵ درصد وزنی گرافن ۱۰ ، ۳۰،۲۰ درصد حجمی کاربید زیرکونیوم)، پودرهای اولیه وزن شدند. با توجه به طراحی آزمایش، پودرهای ZrB_2 و ZrC را همراه با الکل اتانول و گلوله های فلزی از جنس تنگستن، درون کاپ ها قرار داده و به مدت دو ساعت با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه در دستگاه قرار می دهیم. برای جلوگیری از تجمع ذرات گرافن به روش آلتراسونیک به طور جداگانه در محلول حدود ۷۰ سی سی اتانول به مدت ۲۰ دقیقه پراکنده می شوند. سپس مخلوط پودرها با گرافن در محلول حاوی۷۰ سی سی اتانول مجهز به همزن مغناطیسی به مدت ۲۰ دقیقه پخش شده تا الکل باقی مانده در مواد بخار شود سپس پودرهای حاصل از فرایند آسیا درون آون در دمای ۱۱۰ درجه به مدت ۲۴ ساعت قرار داده می شود.مخلوط پودری خشک شده از مرحله قبل را درون قالب گرافیتی (قطر ۴۰ میلی‌متر) استوانه ای شکل که با ورقه گرافیتی پوشش داده شده، شارژ کرده و سپس درون محفظه سینتر با جرقه پلاسما قرار گرفتند. فرآیند سینتر با جرقه پلاسما با استفاده از دستگاه در دمای ۱۹۰۰ درجه سانتیگراد، زمان ۷ دقیقه تحت فشار۴۰ مگاپاسکال با نرخ گرم کردن تقریبی ۱۰۰ درجه بر دقیقه انجام شد. پس از فرآیند سینتر با جرقه پلاسما، به منظور برداشتن لایه گرافیتی روی سطح نمونه ها، پولیش با سنگ الماسه انجام می شود و سپس جهت انجام آزمون های سختی، چقرمگی، بررسی های ریزساختاری، نمونه ها توسط وایرکات برش داده شده انجام شد.

جدول ۱ مشخصات مواد اولیه مورد استفاده

نوع پودر	اندازه دانه اولیه	شرکت سازنده
ZrB_2	<10 µm	Northwest Institute for Non-Ferrous, Metal Research, China
ZrC	<20 µm	Alfa company
GNP	Diameter < 4–12 µm Thickness:2–18 nm <32 Layers SSA: 500–200 m^2	Research Grade Graphene Nanoplatelets Powder, USA



شکل ۱ آنالیز پراش اشعه ایکس پودرهای اولیه

مشخصه‌یابی

چگالی بالک و نظری نمونه های زینتر شده به ترتیب با روش ارشمیدس و قانون اختلاط تعیین شد. چگالی نسبی از طریق تقسیم چگالی بالک بر چگالی تیوری محاسبه شد. برای مشخص کردن ترکیب فازی پودرهای اولیه و کامپوزیت های سینتر شده، از روش پراش اشعه ایکس (XRD: Philips, PW 1730) با تابش Cu-Kα تک رنگ در محدوده ۲θ (۸۰°-۱۰°) استفاده شد. . ارزیابی ریزساختاری و توزیع عنصری توسط FE-SEM، (VEGA\\TESCAN) مجهز به آشکارساز EDS (Oxford Instruments) انجام شد.

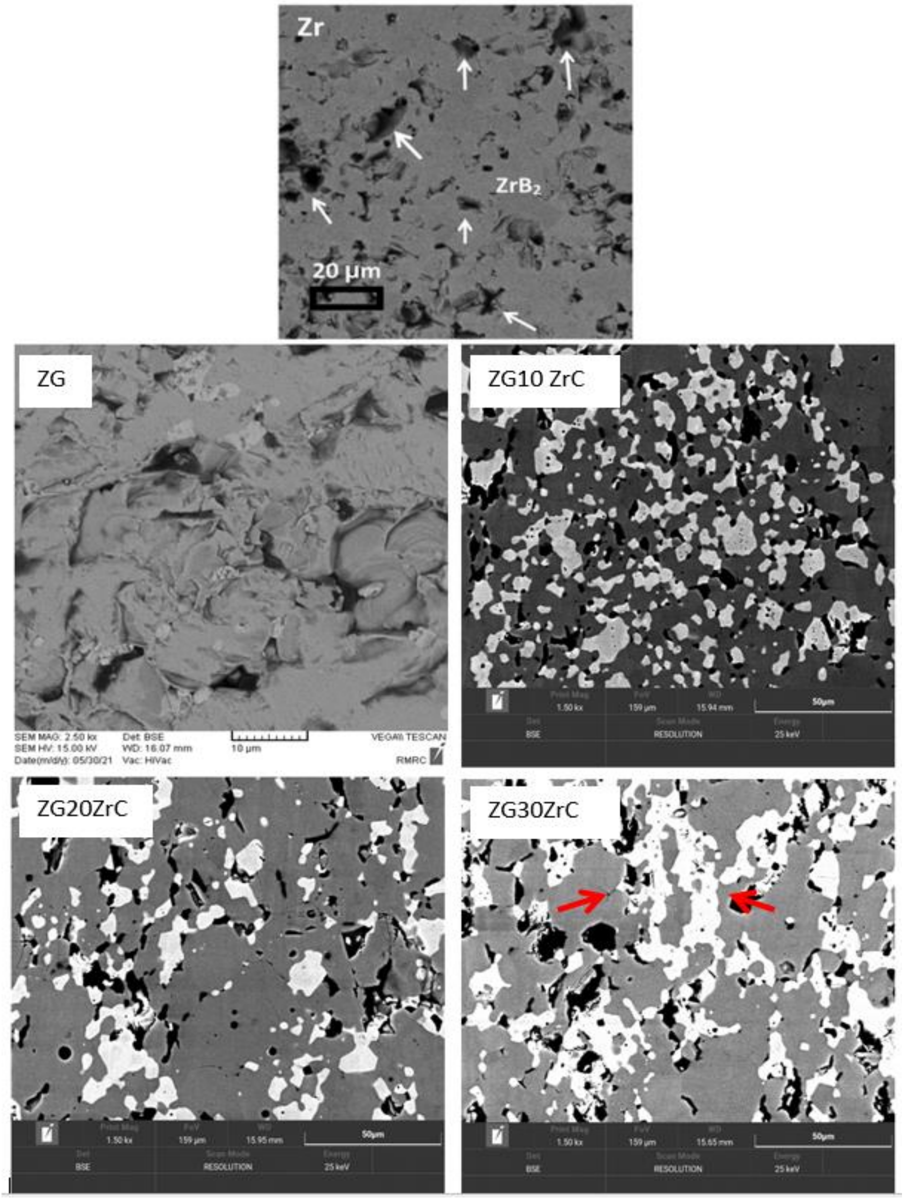
برای اندازه گیری استحکام خمشی، نمونه ها به ابعاد mm^3 ۲/۵ × ۱/۵ × ۲۰ توسط EDM سیم برش (Charmilles Robofil 310) برش داده شدند و آزمایش ها با دستگاه تست خمشی سه نقطه ای (Santam STM-20، ایران) انجام شد. جایی که σ، استحکام خمشی، F، بار (نیرو) در نقطه شکست، L، طول دهانه تکیه گاه، b عرض، d ضخامت نمونه است. چقرمگی شکست کامپوزیت ها با استفاده از روش SENB بر روی نمونه هایی با ابعاد mm^3 ۴×۳×۱۸ محاسبه شد. از سیم کاربید مولیبدن با قطر ۰/۸ میلی متر برای ایجاد شیار به عمق یک میلی متر استفاده شد. سختی ویکرز با استفاده از دستگاه سختی سنج ماکرو-Akashi MVK-H21) ژاپن) با بار اعمالی ۳۰ کیلوگرم و زمان ماند ۵ ثانیه اندازه گیری شد. در الگوهای XRD پودرهای اولیه GNP، ZrB_2 و ZrC هیچ فاز اضافی را نمی توان تشخیص داد ، که نشان دهنده خلوص بالای مواد اولیه است که در شکل (۱) نشان داده شده است.

بررسی های ریزساختاری، شناسایی فاز و چگالش

در شکل (۲) تصاویر FE-SEM سطوح صیقل داده شده کامپوزیت ZrB_2-G حاوی مقادیر مختلف ZrC (۰، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد حجمی) ارایه شده است. با بررسی تصاویر FE-SEM نمونه ها مشاهده می شود که نمونه ZG حاوی مقادیر زیادی تخلخل های ریز و درشت به ترتیب با ابعاد حدود ۴ µm و µm ۱ می باشد. به منظور بررسی اثر گرافن بر ریزساختار سرامیک ZrB_2، تصویر FE-SEM نمونه ZrB_2 خالص گزارش شده در مطالعات قبلی [13] در شکل (۲) ارایه شده است. با مقایسه تصویر FE-SEM این دو نمونه (Zr و ZG) در شکل (۲) مشخص است که نمونه Zr حاوی میزان تخلخل بیشتر با ابعاد بزرگ تر (حدود ۸/۵ µm) نسبت به نمونه ZG می باشد. این موضوع حضور مؤثر گرافن را در کاهش میزان تخلخل ها و رسیدن به ریزساختاری متراکم تر نشان می دهد. به علاوه با توجه به تصاویر FE-SEM نمونه های حاوی ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد حجمی ZrC در مقایسه با نمونه ZG مشاهده می شود که حضور ZrC سبب

حذف تخلخل ها و متراکم تر شدن ریزساختاری شده است. در نمونه ZG، زمینه خاکستری رنگ متعلق به فاز ZrB_2 و نواحی سیاه رنگ متعلق به تخلخل ها و گرافن می باشند. در نمونه های ZG10ZrC، ZG20ZrC و ZG30ZrC علاوه بر زمینه خاکستری تیره و نواحی سیاه رنگ، فازهایی با رنگ خاکستری روشن نیز می شوند که متعلق به ZrC می باشند. به منظور بررسی بهتر این موضوع نقشه آنالیز توزیع عناصر در شکل (۵) آورده شده است. مشخص است که در تمامی نواحی عنصر Zr به طور یکنواخت در زمینه توزیع شده است که نشان دهنده فاز زمینه ZrB_2 می باشد. همچنین تجمع فاز کربن در مکان هایی که منطبق بر نواحی سیاه رنگ می باشد، نشان دهنده گرافن و در نواحی خاکستری روشن معرف، فاز ZrC می باشد.

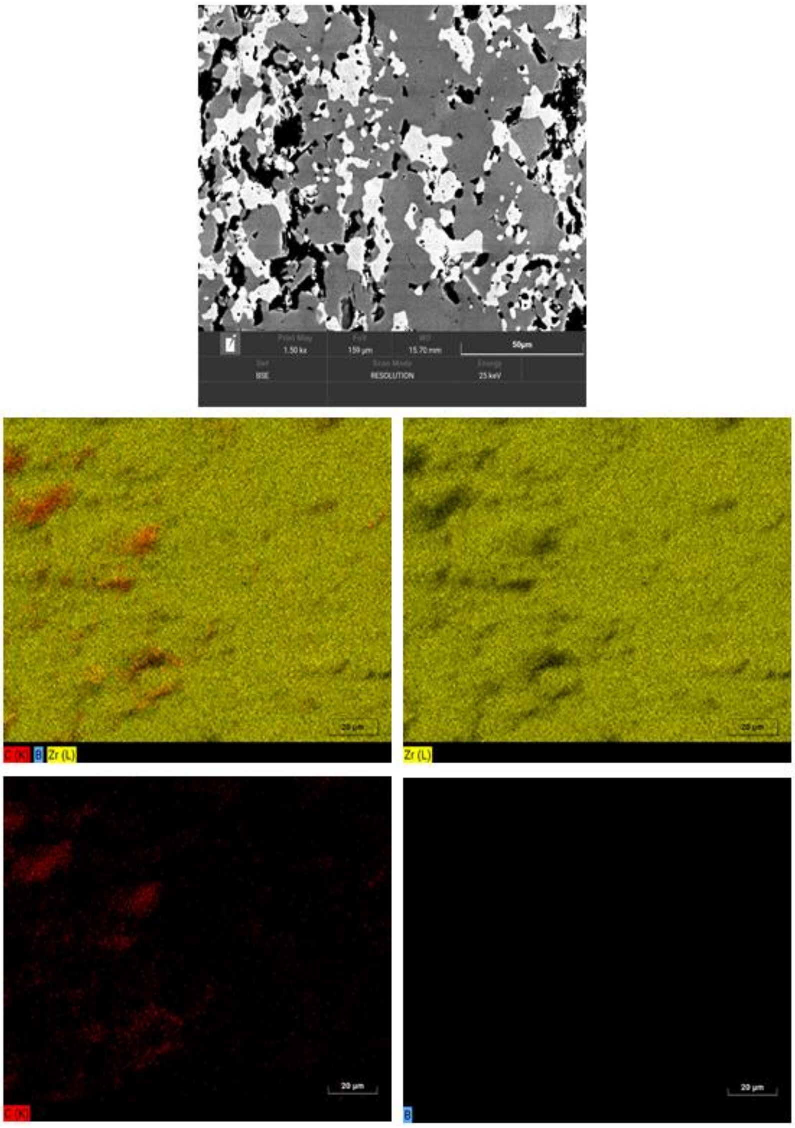
جهت اطمینان از شناسایی فازهای تشکیل شده در ریزساختار، نتایج آنالیز XRD نمونه ZG30ZrC در شکل (۴) ارایه شده است. مشخص است که ریزساختار فقط شامل فازهای ZrB_2، ZrC و G می باشد و طی فرآیند سینتر، واکنشی بین مواد اولیه انجام نشده و فاز جدیدی تشکیل نشده است. برای بررسی این موضوع (عدم واکنش مواد اولیه با یکدیگر)، امکان انجام واکنش بین آنها از منظر ترمودینامیکی بررسی شد. در جدول (۲)، مقادیر تغییرات انرژی آزاد (ΔG_S) در دمای شروع واکنش T_S به علاوه دمای ۲۰۰۰ °C محاسبه و گزارش شده است. با توجه به مثبت بودن مقادیر ΔG_{2000}، واکنش های (۱) و (۴) واضح است، پودر ZrB_2 با گرافن حتی در دمای بالای ۲۰۰۰ °C هیچ گونه واکنشی نداده و فاز جدیدی چون B_4C تشکیل نمی شود که مؤید نتایج XRD می باشد. در شکل (۵) دیاگرام فاز دو تایی -ZrC ZrB_2 ارایه شده است [14]. با توجه به دیاگرام فاز مشاهده می شود که ZrC و ZrB_2 به جزء در نواحی کناری (که دارای حلالیت کامل در یکدیگر به میزان حدود ۲ درصد مولی می باشند) تا دمای حدود ۲۶۵۰ °C هیچ گونه واکنشی با یکدیگر نمی دهند. با توجه به نتایج جدول (۲) تنها واکنش هایی که طی فرآیند سینتر، از نظر ترمودینامیکی قابل انجام هستند، واکنش گرافن با ناخالصی های اکسیدی موجود روی سطح پودرهای اولیه چون B_2O_3 و ZrO_2 می باشند(با توجه به منفی بودن ΔG_{2000} در دمای سینتر). طبق این محاسبات، گرافن طی واکنش های (۲) و (۳) با ناخالصی های اکسیدی واکنش داده و سبب حذف آنها و تشکیل دانه های جدید ZrB_2 به همراه گاز CO می شود. در جدول (۳) مقادیر چگالی نسبی نمونه ها لیست شده است. مشاهده می شود که افزودن گرافن سبب بهبود قابل توجه چگالی نسبی می شود به نحوی از ۸۱٪ در نمونه خالص Zr به ۹۴/۷٪ در نمونه ZG می رسد. عملکرد مثبت گرافن در بهبود سینترپذیری را می توان ناشی از واکنش آن با ناخالصی های اکسیدی موجود روی سطوح پودرهای اولیه(ZrO, B_2O_3) و در نتیجه تمیز شدن سطح آنها نسبت داد. ناخالصی های اکسیدی موجود روی سطوح پودرها، از تماس مستقیم ذرات پودر به یکدیگر ممانعت کرده و در نتیجه سبب کاهش سینترپذیری می شوند. از این رو حذف آنها طی واکنش های (۲) و (۳) در اثر حضور گرافن، سبب تماس مستقیم سطح ذرات پودرهای اولیه با یکدیگر و بهبود سینترپذیری می شود. همچنین مشاهده می شود که افزودن ۱۰ و ۲۰ درصد حجمی ZrC سبب رسیدن به کامپوزیتی با چگالی نسبی کامل (۱۰۰٪) می شود. البته افزودن بیشتر ZrC، (۳۰ درصد حجمی) به میزان اندکی سبب کاهش چگالی نسبی می شود (۹۹/۷٪). با توجه به جدول ۲ و واکنش (۶) مشاهده می شود که افزودن گرافن به تنهایی حذف ناخالصی های اکسیدی را سبب می شود (با توجه به منفی بودن ΔG_{2000}=-۹۳) ولی افزودن ZrC به تنهایی سبب حذف ناخالصی های اکسیدی نمی شود (با توجه به مثبت بودن ΔG_{2000}=۸۳/۵) (واکنش ۵)، به علاوه مشاهده می شود که در صورتیکه ZrC در کنار گرافن به ریزساختار اضافه شود، به طور مؤثری کاهش تخلخل ها و بهبود سینترپذیری را از طریق واکنش با ناخالصی های اکسیدی (واکنش (۳))، به همراه دارد. به عبارت دیگر علی رغم اینکه افزودن تنها ZrC در مقایسه با افزودن تنها گرافن هیچ گونه تأثیر مثبتی بر سینترپذیری به همراه ندارد ولی زمانی که به طور همزمان با ZrC به سرامیک ZrB_2 اضافه می شود، سینترپذیری را به طور قابل توجهی بهبود می بخشد به نحوی که با افزودن ۱۰ درصد حجمی ZrC، چگالی نسبی ۱۰۰٪ حاصل شده است. علت این مسله را شاید بتوان به دمای شروع این واکنش ها (۳،۵ و ۶) نسبت داد؛ چرا که طی افزودن گرافن و ZrC به طور جداگانه، دمای شروع واکنش به ترتیب ۱۶۰۰ °C و ۳۴۰۰ °C می باشد که با افزودن همزمان آنها به ۱۴۰۰ °C کاهش می یابد.



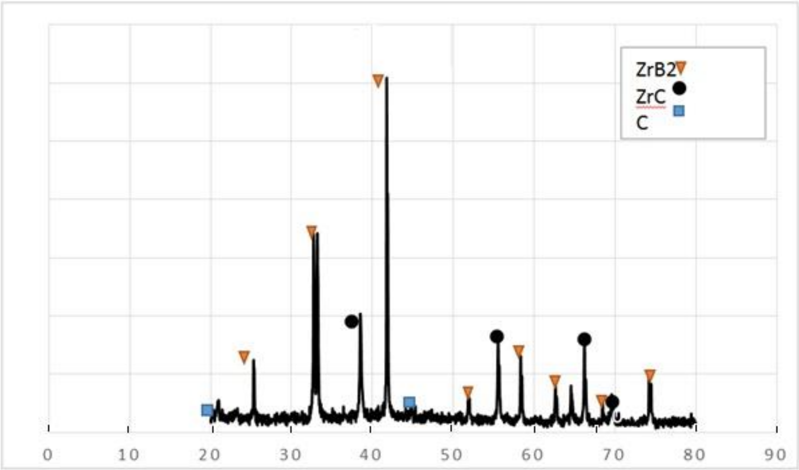
شکل ۲ تصویر FE-SEM از سطوح صیقل داده شده سرامیک خالص ZrB_2 و سرامیک های ZrB_2-G با مقادیرمختلف ZrC (۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد حجمی)

جدول ۲ مقادیر ΔG_S، T_S (◦C) و ΔG_{2000} واکنش های (۱) تا (۶)

Reactions	Equation	ΔG_S	T_S (◦C)	ΔG_{2000}
$ZrB_2 + 3C = 2ZrC + B_4C$ (۱)	y = -0.0052x + 46.091	-	-	34.931
$B_2O_3 + ZrO_2 + 5C = ZrB_2 + 5CO(g)$ (۲)	y = -0.1942x + 293.15	17.078	1600	-90.179
$2 C + B_2O_3 + ZrC = ZrB_2 + 3CO(g)$ (۳)	y = -0.1113x + 155.14	-1.4	1400	-64.021
$6 C + ZrO_2 + 2ZrB_2 = 3ZrC + B_4C + 2CO(g)$ (۴)	y = -0.0881x + 184.11	-8.5	2200	8.774
$ZrC + B_2O_3 = ZrB_2 + CO(g) + O2(g)$ (۵)	-	-5.8	3400	83.5
$2 B_2O_3 + 7C = B4C + 6CO(g)$ (۶)		-7.2	1600	-93



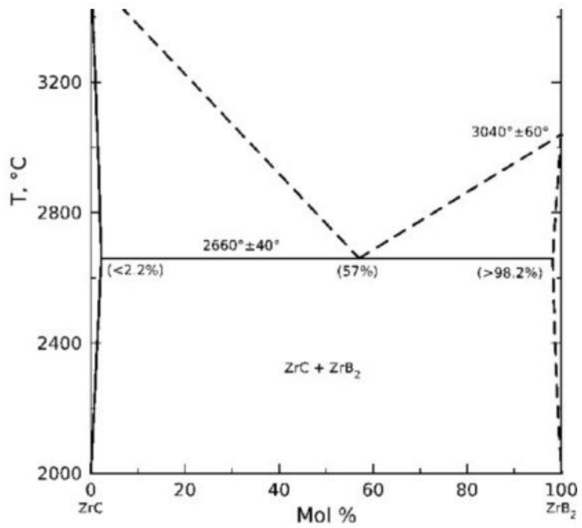
شکل ۳ نقشه توزیع عناصر کامپوزیت ZG30ZrC



شکل ۴ الگوی XRD از کامپوزیت سینترشده ZG30ZrC

جدول ۳ چگالی نسبی، سختی، استحکام خمشی و چقرمگی شکست نمونه ها به همراه ZrB_2 خالص

کامپوزیت	چگالی نسبی ٪	سختی GPa	استحکام MPa	چقرمگی شکست MPa $m^{1/2}$
ZrB_2	81[15]	16.6	290 [15]	2.9 [16]
ZG	94.7	10.6	580	3.1
ZG10ZrC	100	23.2	577	4.05
ZG20ZrC	100	25.5	597	4.9
ZG30ZrC	99.7	17.64	588	4.46

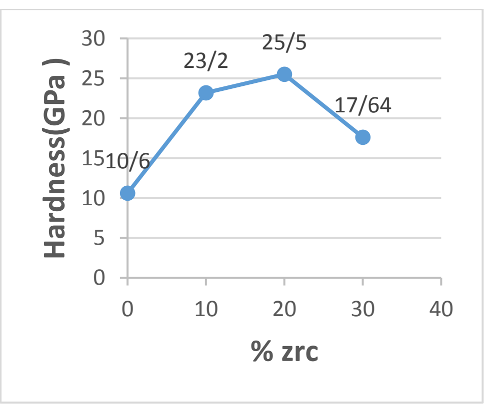


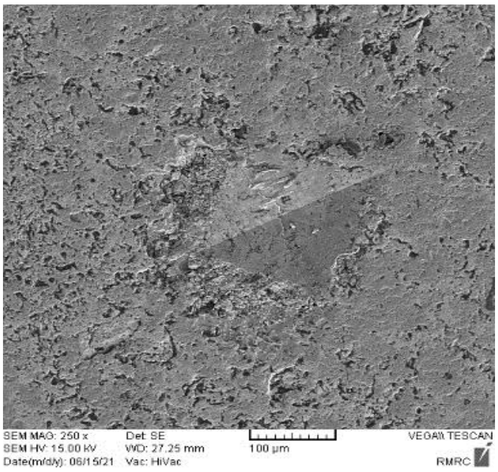
شکل ۵ دیاگرام فاز دوتایی ZrC-ZrB_2 برحسب درصد مولی [14]

خواص مکانیکی

تأثیر ZrC بر سختی

نمودار سختی نمونه های کامپوزیتی سینتر شده به روش جرقه پلاسما ZG، ZG10ZrC، ZG20ZrC و ZG30ZrC بر حسب میزان ZrC به همراه اثر ایندنت ایجاد شده به روش ویکرز در شکل ۶ آورده شده است. با توجه مطالعات قبلی [17] سختی نمونه خالص ZrB2 برابر ۱۰/۶ گیگاپاسکال می باشد. افزودن ۵ درصد وزنی گرافن در زمینه ZrB2، اثرات قابل توجه ای در افزایش چگالی نسبی در نمونه ZG حدود ۹۴/۷ درصد در مقایسه با نمونه ZrB2 خالص (۸۱٪) داشته است. اما با وجود چگالی بالاتر، سختی در نمونه ZG نسبت به نمونه Z به ترتیب از ۱۶/۶ به ۱۰/۶ مگاپاسکال حدود ۳۵٪ کاهش پیدا کرده است که می توان دلیل کاهش آن را اثرات چندین فاکتور دانسته (تخلخل، رشد اندازه دانه ،...) و همچنین این کاهش میزان سختی را می توان به دلیل بزرگ شدن دانه های ZrB2 در فرایند سینتر به دلیل بالا رفتن دما و اینکه گرافن ذاتا فازی نرم است و قرارگیری آن در مرزدانه سبب کاهش خواص مکانیکی خواهد شد نسبت داد. در مقادیر ۲۰،۱۰،۳۰ حجمی ZrC در کامپوزیت ZGبه ترتیب مقادیر ۲۳/۲، ۲۵/۵، ۱۷/۶۴ گیگاپاسکال بدست آمده است، همانطور که مشخص است با افزودن ZrC روند افزایش سختی صعودی بوده و در مقادیر با ۲۰ درصد حجمی ZrC به حداکثر سختی (۲۵/۵مگاپاسکال) رسیده است که علت آن را هم می توان به دلیل سختی بالای فاز ثانویه افزوده شده (ZrC) در کامپوزیت ZrB2-G دانست. به علاوه با توجه دیاگرام فاز دوتایی ZrB_2-ZrC مشخص است که این دو فاز در کناره ها دارای حلالیت (حدود ۲ درصد مولی) کامل در یکدیگر می باشند. از آن جایی که تشکیل محلول جامد به عنوان یکی از مکانیزم های سخت گردانی مواد مطرح می باشد، از این رو تشکیل محلول جامد را می توان به عنوان دلیل دیگری بر افزایش سختی کامپوزیت در اثر حضور ZrC نسبت داد. مطالعات پیشین نیز افزایش سختی در اثر حضور ZrC در کامپوزیت ZrB_2-SiC گزارش نموده اند [18].



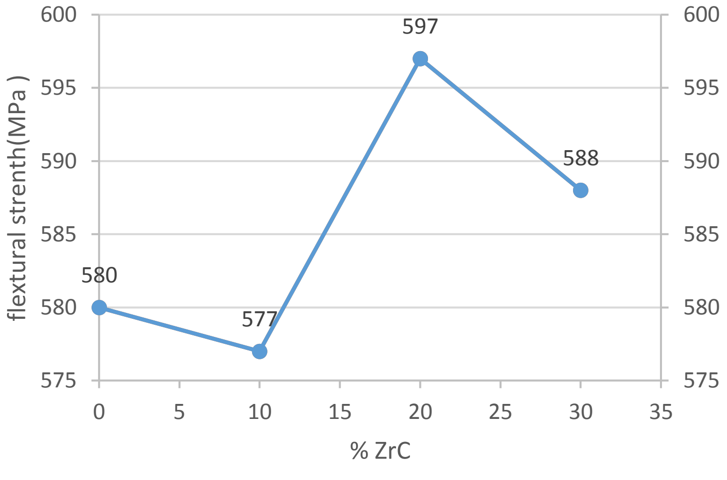


شکل ۶ (الف) تصویر FE-SEM اثر ایندنت ایجاد شده به روش ماکرو ویکرز، (ب) تأثیر ZrC بر سختی در نمونه ZG30ZrC.

در مقادیر بالاتر از ۳۰ درصد حجمی سختی به میزان محسوسی کاهش پیدا کرده است که می توان دلیل آن را توزیع و پراکندگی نامناسب فاز ZrC و یا آگلومره شدن آن ها دانست. به علاوه با بررسی تصاویر FE-SEM (شکل ۲) مشاهده می شود که دانه های ZrC به یکدیگر متصل شده و زنجیره (شبکه) پیوسته ای را ایجاد کرده اند (با فلش در شکل نشان داده شده است) که این توزیع غیریکنواخت فاز ثانویه ZrC سبب کاهش سختی در نمونه ZG30ZrC می شود. به طور کلی، با افزودن ZrC به کامپوزیت ZrB_2-G سختی به میزان قابل توجه ای حتی نسبت به این نمونه (ZG) افزایش پیدا کرده است. هرچند در نمونه با ۳۰ درصد حجمی سختی کاهش پیدا کرده است اما نسبت به نمونه ZG حدود ۳۰٪ نیز بیشتر است.

تأثیر ZrC بر استحکام خمشی

در شکل (۷)، استحکام خمشی نمونه های حاوی ۱۰،۲۰و ۳۰ درصد حجمی ZrC به همراه نمونه بدون ZrC (ZrB_2-G) نشان داده شده است، باتوجه به پژوهش های قبلی انجام شده، محدوده استحکام خمشی ZrB_2 خالص بین ۱۶۲-۲۹۰ مگاپاسکال گزارش شده است [15] به طور مثال شهریاری و همکاران [15] سرامیک خالص ZrB_2 را در دمای ۱۸۵۰°C به روش SPS سینتر نمودند و به استحکام خمشی ۲۹۰ مگاپاسکال دست یافتند. با افزودن ۵ درصد وزنی گرافن به زمینه ZrB_2، افزایش قابل توجه ای در استحکام خمشی بدست آمده است به نحوی که استحکام خمشی از ۲۹۰ مگاپاسکال به ۵۸۰ مگاپاسکال رسیده است. از این رو مشخص است که گرافن توانسته با افزایش میزان چگالی نسبی از ۸۱ ٪ (ZrB_2 خالص) به ۹۴/۷ در نمونه ZG درصد باعث افزایش استحکام خمشی بشود؛ از این رو به وضوح می توان نشان داد که گرافن توانسته به عنوان کمک سینتر بخوبی عمل کرده و باعث افزایش استحکام خمشی شده است. در مقادیر ۲۰ درصد حجمی ZrC، استحکام خمشی افزایش یافته و به ۵۹۷ مگاپاسکال رسیده است که در مقادیر بالاتر۳۰ درصد حجمی ZrC استحکام خمشی برابر ۵۸۸ مگاپاسکال بدست آمده است که نشان می دهد استحکام خمشی به میزان کمی افت پیدا کرده است.



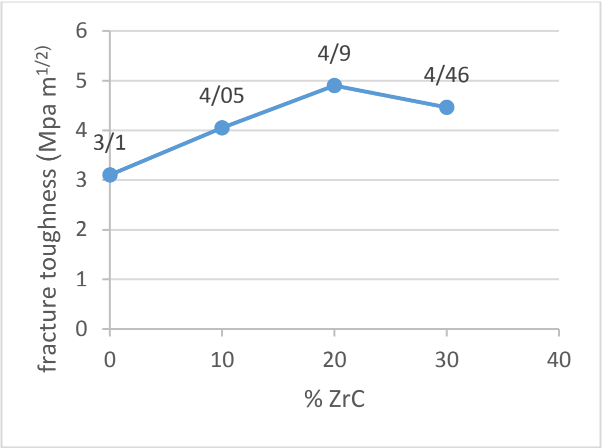
شکل ۷ تأثیر ZrC بر استحکام خمشی ZG

در کل با افزودن ZrC به عنوان فاز ثانویه استحکام خمشی روند صعودی داشته که یکی از علت های آن را می توان مهار و جلوگیری از رشد دانه ZrB_2 در حین فرایند سینتر توسط ZrC دانست که منجر به افزایش استحکام خمشی شده است. با توجه به اینکه تشکیل محلول جامد یکی از مکانیزم های افزایش استحکام می باشد، دلیل دیگر این موضوع را می توان ناشی از تشکیل محلول جامد بین دو فاز ZrB_2 و ZrC (با توجه به دیاگرام فاز دو تایی آنها (شکل ۵)) دانست. به علاوه ZrC فازی سخت می باشد که حضور و توزیع مناسب آن در زمینه افزایش استحکام خمشی را به همراه دارد. علت کاهش استحکام خمشی در مقادیر بالاتر (۳۰ در صد حجمی) را می توان ناشی از توزیع نامناسب و یا آگلومره شدن ذرات ZrC در زمینه ZrB2 و همچنین کاهش جزیی چگالی نسبی دانست (۹۹/۷۹ درصد) دانست. نتایج حاصله با نتایج سایر محققین پیرامون اثر ZrC بر خواص مکانیکی کامپوزیت ZrB_2-SiC در تطابق کامل می باشد [18].

تأثیر ZrC بر چقرمگی شکست

چقرمگی شکست نمونه های کامپوزیتی ZrB_2-G در مقادیر متفاوت از میزان ZrC در شکل (۸) نشان داده شده است. به علاوه چقرمگی شکست نمونه ZrB_2 خالص جهت مقایسه در جدول (۳) ارایه شده است. در سرامیک های ZrB_2 تقویت شده با ۵ درصد وزنی گرافن در مقایسه با نمونه خالص، چقرمگی شکست از ۲/۹ MPa $m^{1/2}$ به ۳/۱ MPa $m^{1/2}$ افزایش یافته است. بهبود چقرمگی شکست در اثر حضور گرافن را می توان ناشی از چندین عامل شامل اثر مثبت گرافن بر بهبود چگالی نسبی، جلوگیری از رشد دانه و فعال شدن مکانیزم های چقرمه شدن دانست.

همچنین با افزودن ۱۰و ۲۰ و ۳۰ درصد حجمی ZrC به ترتیب چقرمگی شکست برابر با MPa $m^{1/2}$ ۴/۰۵، MPa $m^{1/2}$ ۴/۹، MPa $m^{1/2}$ ۴/۴۶ حاصل شده است. در مقادیر ۱۰ درصد چقرمگی شکست حدود ۲۰ درصد نسبت به نمونه ZG چقرمگی شکست افزایش یافته که نشان می دهد افزودن ZrC در کنار گرافن توانسته چقرمگی شکست را بواسطه فعال کردن مکانیزم های چقرمگی را افزایش داده و در مقادیر بالاتر۲۰ درصد حجمی ZrC بیشترین میزان چقرمگی شکست در بین نمونه ها حاصل شد، چقرمگی شکست عمدتا تحت تاثیر چند عامل قرار می گیرد که می توان به نوع، اندازه دانه، مقدار و توزیع مناسب فاز ثانویه و درصد تخلخل باز [19] اشاره نمود.



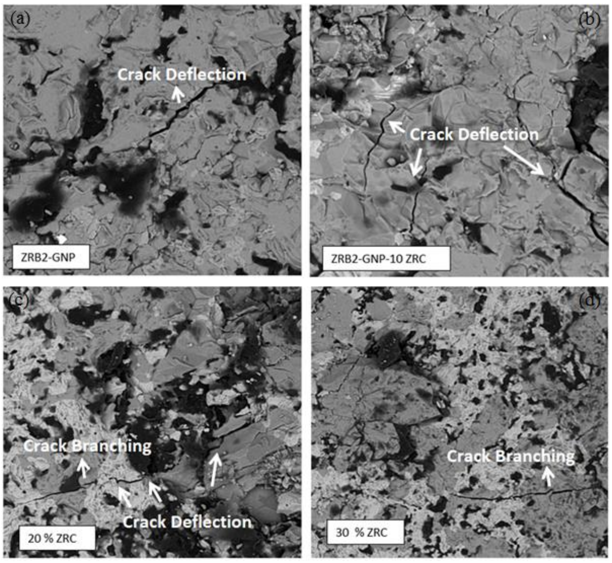
شکل ۸ تأثیر ZrC بر چقرمگی شکست ZrB_2-G

در نمونه های با ۱۰ و ۲۰ درصد حجمی ZrC، چگالی نسبی تقریبا چگالی کامل بوده و در نتیجه به این واسطه چقرمگی شکست افزایش پیدا کرده است، در حقیقت با افزودن عناصر کاربیدی، بواسطه تشکیل محلول جامد چقرمگی افزایش یافته است. در مقادیر بالاتر، ۳۰ درصد حجمی ZrC چقرمگی شکست به میزان کمی از ۴/۹ MPa $m^{1/2}$ به ۴/۶ MPa $m^{1/2}$ کاهش پیدا کرده است که علت آن می تواند بواسطه بهم پیوستن یا آگلومره شدن ذرات گرافن و ZrC و توزیع و پراکندگی نامناسب آنها در زمینه ZrB_2 باشد.

شکل (۹)، مسیر انتشار ترک همه نمونه های کامپوزیتی حاوی مقادیر متفاوت از ZrC را نشان می دهد. در این پژوهش از روش ماکرو ویکرز برای ایجاد ترک در ریزساختار و تحلیل مسیر پیشروی آن استفاده شده است. با توجه به شکل (۹–a)، تأثیر افزودن گرافن روی چقرمگی شکست را نشان می دهد که با توجه به گزارش های قبلی از ZrB_2 خالص [20] می تواند دید که نسبت به ZrB_2 که انتشار ترک در آن بصورت مسیر مستقیم و بدون فعالسازی مکانیزم های چقرمگی است در نمونه با ۵ درصد وزنی گرافن می توان دید که مکانیزم های چقرمگی از جمله انحراف ترک و شاخه شاخه شدن فعال شده است. در شکل (۹) تأثیر افزودن ۱۰ تا ۳۰ درصد حجمی ZrC را می توان مشاهده کرد. به وضوح روشن است که در این نمونه ها به ویژه

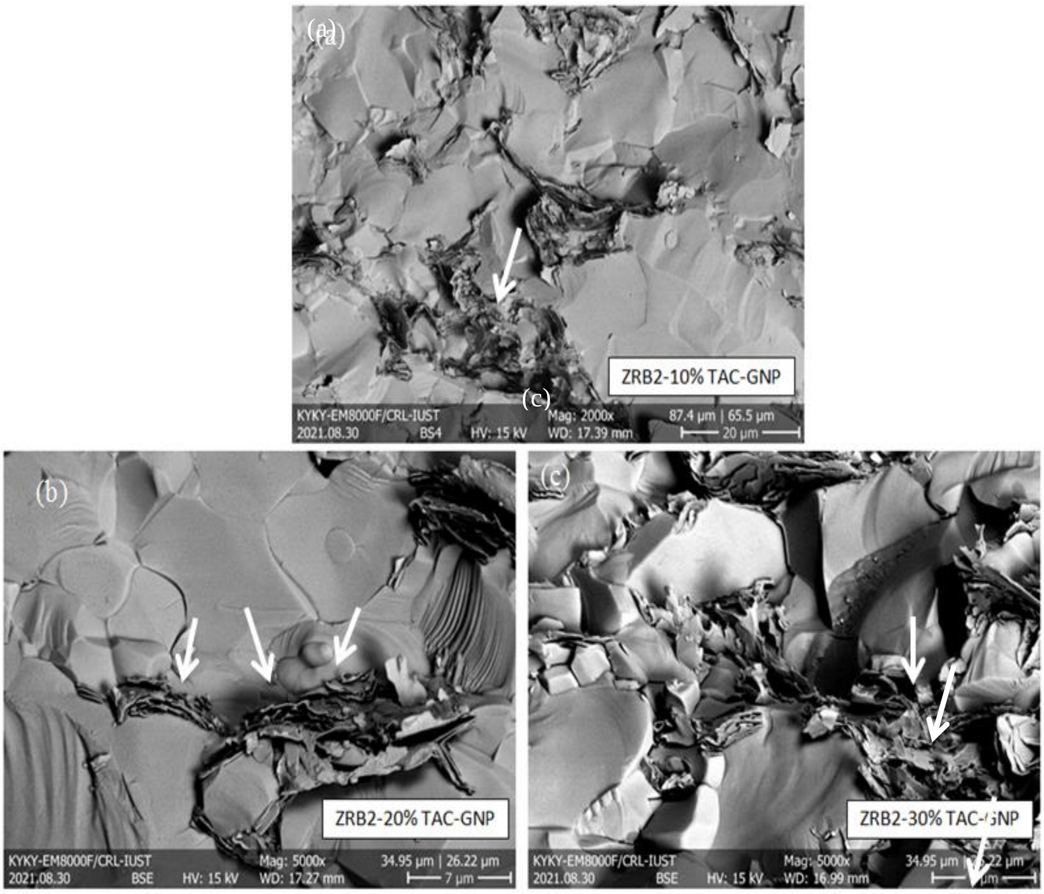
نمونه های حاوی ۱۰ و ۲۰ درصد ZrC، فعال شدن مکانیزم های چقرمگی (انحراف ترک و شاخه شاخه شدن) سبب افزایش چقرمگی شکست شده است که در نتیجه آنها با افزایش این مکانیزم ها انرژی ترک بیشتری مصرف شده و در نهایت چقرمگی شکست افزایش می یابد. به طور کلی می توان نتیجه گرفت که فاز ZrC در کنار گرافن توانسته بیشتر مکانیزم های چقرمگی را فعال کرده و چقرمگی شکست را افزایش دهد.

در شکل (۱۰) تصاویر FE-SEM سطوح شکست کامپوزیت های ZG10ZrC، ZG20ZrC و ZG30ZrC ارایه شده است. همانطور که از شکل (۱۰) مشاهده می شود در تمامی نمونه ها شکست عمدتا از نوع بین دانه ای می باشد. همچنین مشاهده می شود که ورقه های گرافن در مرز بین دانه ها قرار گرفته اند(با فلش مشخص شده).



شکل ۹ تصاویر FE-SEM (حالت BSE) از سطوح صیقل داده شده از کامپوزیت ها (مسیر ترک)

a) ZrB_2-G, b) ZrB_2–10 vol% ZrC- GNP, c) ZrB_2–20 vol% ZrC - GNP, and d) ZrB_2–30 vol% ZRC -GNP



شکل ۱۰ تصاویر FE-SEM (حالت BSE) از سطوح شکست کامپوزیت‌های ZrB_2-ZrC-GNP با مقادیر متفاوت از ZrC : a) 10 vol%, b) 20 vol%, and c) 30 vol%.

نتیجه‌گیری

این پژوهش، به منظور بررسی اثر افزودن ZrC بر ریزساختار، تراکم و خواص مکانیکی کامپوزیت‌های ZrB_2 تقویت شده با نانو ورقه های گرافن (GNP)، سه کامپوزیت از طریق تف جوشی پلاسمای جرقه‌ای (SPS) در دمای ۱۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۷ دقیقه تحت فشار ۴۰ مگاپاسکال ساخته و رفتار تف جوشی، ریزساختار و خواص مکانیکی کامپوزیت حاصل نیز مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که حضور GNP به تنهایی و همراه با ZrC، چگالی نسبی را به شدت افزایش داد(تراکم کامل). حداکثر سختی، استحکام خمشی و چقرمگی شکست ۲۵/۵ گیگا پاسکال، ۵۹۷ مگاپاسکال و ۴/۹ $MPa\ m^{1/2}$. به ترتیب برای کامپوزیت ZrB_2-GNP تقویت شده با ۲۰ درصد حجمی ZrC به دست آمد.

واژه نامه

اسپارک پلاسما زینترینگ	Spark plasma sintering (SPS)
سرامیک‌های فوق دما بالا	Ultra High Temperature Ceramics (UHTCs)
تف جوشی	Sintering
کامپوزیت‌های پایه دی بوراید زیرکونیوم	ZrB_2-SiC Composite based (ZS)
زیرکونیوم کارباید	Zirconium carbide (ZrC)
سیلیکون کارباید	Silicon carbide (SiC)
نانو صفحات گرافن	Graphene Nanotubes (GNP)
گرافیت	Graphite
افزودنی	Additive
هم‌افزایی	Synergic
چگالش	Densification
تخلخل باز	Open porosity
شناسایی فازها	Identify phases
ریزساختار	Microstructure
ظاهر شناسی	Morphology
پخت پذیری	ability Sinter
اکسیداسیون	Oxidation
ضریب خود نفوذ	Self-diffusion coefficient
سنتز درجا	In-situ synthesize
محلول جامد	Solid solution
خواص فیزیکی	Physical properties
خواص مکانیکی	Mechanical properties
انتشار	Propagation
کلوخه شدن	Agglomeration
تست خم کاری سه نقطه	Three-point bending test
استحکام خمشی	Flexural strength
سختی ویکرز	Vickers hardness
گوه فرو رونده	Indent
تست تیر بریدگی تک لبه	Single point notch beam test (SENB)
چقرمگی شکست	Fracture toughness
انحراف ترک	Crack deflection
انشعاب ترک	Crack branching
طراحی آزمایش‌ها	Design of experiment
زمان نگهداری	Dwell time
آسیاب گلوله‌ای	Ball mill
آنالیز عنصری	Mapping analysis (MAP)
میکروسکوپ الکترونی روبشی	Scanning electron microscope (SEM)
میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی	Field emission scanning electron microscope (FE-SEM)
آنالیز پراش اشعه پرتو ایکس	X-ray diffraction analysis (XRD)
طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس	Energy dispersive X-ray spectroscopy analysis (EDS)

تقدیر و تشکر

مراجع

[1] Z. Balak, M. Zakeri, M. R. Rahimipoor, E. Salahi, M. Azizieh, and H. Kafashan, "Investigation of Effective

Parameters on Densification of ZrB_2-SiC Based Composites Using Taguchi Method," *Advanced Ceramics Progress*, vol. 2, pp. 7-15, 2016. https://doi.org/10.30501/acp.2016.90835

[2] Z. Balak, and M. Zakeri, "Effect of HfB2 on microstructure and mechanical properties of ZrB2–SiC-based composites," *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 54, pp. 127–137, 2016. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2015.07.011

[3] Z. Balak, and M. Zakeri, "Application of Taguchi L_{32} orthogonal design to optimize flexural strength of ZrB_2-based composites prepared by spark plasma sintering," *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 55, pp. 58–67, 2016. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2015.11.009

[4] X. Zhang, Z. Wang, X. Sun, W. Han, and Ch. Hong, "Changqing Hong, Effect of graphite flake on the mechanical properties of hot pressed ZrB2–SiC ceramics," *Materials Letters*, vol. 62, pp. 4360–4362, 2008. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.07.027

[5] S. Tang, J. Deng, S. Wang, W. Liu, and K. Yang, "Ablation behaviors of ultra-high temperature ceramic composites," Materials Science and Engineering A, vol. 465, no. 1-2, pp. 1-7, 2007. https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.02.040

[6] Y. L. Zhang, Y. M. Zhang, J. C. Han, Y. Y. Han, and W. Yao, "Fabrication of toughened Cf/SiC whisker composites and their mechanical properties," Materials Letters, vol. 62, no. 17–18, pp 2810-2813, 2008. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.01.090

[7] Ch. Wei, Zh. Zhang, X. Ma, L. Liu, Y. Wu, D. Li, P. Wang, and X. Duan, "Mechanical and ablation properties of laminated ZrB2-SiC ceramics with Si3N4 whisker interface," Corrosion Science, vol. 197, pp. 110051, 2022. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.110051

[8] F. Yang, X. Zhang, J. Han, and Sh. Du, "Characterization of hot-pressed short carbon fiber reinforced ZrB2–SiC ultra-high temperature ceramic composites," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 472, no. 1–2, pp. 395-399, 2009. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.04.092

[9] M. Mashhadi, H. Khaksari, and S. Safi, "Pressureless sintering behavior and mechanical properties of ZrB2–SiC composites, effect of SiC content and particle size," Journal of Materials Research and Technology, vol. 4, no. 4, pp. 416-422, 2015. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2015.02.004

[10] R. Tu, B. Xiao, S. Zhang, Zh. Deng, Q. Li, M. Yang, T. Goto, L. Zhang, and H. Ohmori, "Mechanical, electrical and thermal properties of ZrC-ZrB2-SiC ternary eutectic composites prepared by arc melting," Journal of the European Ceramic Society, vol. 38, no .11, pp. 3759-3766, 2018.https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.04.028

[11] D. Sciti, S. Guicciardi, and M. Nygren, "Spark plasma sintering and mechanical behaviour of ZrC-based composites," Scripta Materialia, vol. 59, no. 6, pp. 638-641, 2008. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.05.026

[12] Zh. Liyou, J. Dechang, D. Xiaoming, Y. Zhihua, and Z. Yu, "Low temperature sintering of ZrC–SiC composite," Journal of Alloys and Compounds, vol. 509, no. 41, pp. 9816-9820, 2011. http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.08.041

[13] M. Shahriari Asl, and Z. Balak, "Sinterability and flexural strength of monolithic ZrB2: Role of nano-carbon black and SiC," *Carbon Letters*, vol. 33, pp. 1689–1697, 2023. https://doi.org/10.1007/s42823-023-00523-1

[14] Zh. Huang, and L. Wu, "Phase Equilibria Diagrams of High Temperature Non-Oxide Ceramics," *Springer*, pp. 117,

2018. https://doi.org/10.1007/978-981-13-0463-7

[15] M. Shahriari Asl, and Z. Balak., "Fabrication and Characterization of ZrB2 Ceramic in Presence of Graphite Platelet and SiC, *Silicon*, vol. 15, pp. 6911–6919, 2023. https://doi.org/10.1007/s12633-023-02553-w

[16] V. Savari, Z. Balak, and V. Shahedifar, "Combined and alone addition effect of nano carbon black and SiC on the densification and fracture toughness of SPS-sintered ZrB2," *Diamond & Related Materials,* vol. 128, pp. 109244, 2022. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109244

[17] G. B. Yadhukulakrishnan, S. Karumuri, A. Rahman, R. P. Singh, A. Kaan Kalkan, and S. P. Singh, "Spark plasma sintering of graphene reinforced zirconium diboride ultra-high temperature ceramic composites," Ceramics International, vol. 39, no. 6, pp. 6637–6646, 2013. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.01.101

[18] A. Rezapour, and Z. Balak, "Fracture toughness and hardness investigation in ZrB2–SiC–ZrC composite," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 241, pp. 122284, 2020. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122284

[19] Z. Balak, M. Shahedi Asl, M. Azizieh, H. Kafashan, and R. Hayati, "Effect of different additives and open porosity on fracture toughness of ZrB2–SiC-based composites prepared by SPS," *Ceramics International*, vol. 43, no. 2, pp. 2209-2220, 2017. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.005

[20] I. Farahbakhsh, Z. Ahmadi, and M. Shahedi Asl, "Densification, microstructure and mechanical properties of hot pressed ZrB2–SiC ceramic doped with nano-sized carbon black," *Ceramics International*, vol. 43, no. 11, pp. 8411–8417, 2017. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.188

Journal of Metallurgical and Materials Engineering, 35, 3. 2024.(67-82)

Ferdowsi University of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

https://jmme.um.ac.ir

Iron&Steel Society of Iran

Effect of cold rolling on the microstructure and texture evolution of API 5L X70 steel in normal in 45°-tilted cross sections*

Research Article

Seyed Hossein Hosseini Mortazavi[1], Mostafa Mirjalili[2], Mohammad Hadi Moayed[3], Gholamreza Ebrahimi[4], Ghasem Barati Darband[5]

DOI: 10.22067/jmme.2024.87104.1146

1- Introduction

Due to the rising demand for oil and natural gas, energy companies have been compelled to explore these resources in harsh and cold environments such as Arctic climate. In this regard, High-strength low-alloy (HSLA) steels due to their high strength, desirable toughness, and good weldability are considered as the best options for use in sour gas environments, such as natural gas pipeline. These pipeline steels characterized by their low carbon bainitic microstructures, consisting of bainitic ferrite phase and martensite and/or austenite microconstituents (MA islands). However, when these steels are exposed to hydrogen atoms generated during the corrosion process, they can undergo failure through mechanisms known as hydrogen-induced cracking (HIC). The HIC susceptibility in all pipeline steels is influenced by some factors such as the types of presented phases, texture, distribution of misorientation angles, and the nature of grain boundaries. To the best of our knowledge, the majority of research has concentrated on investigating the influence of hot and warm rolling (various TMCP schedules) on microstructure and texture evolution of an industrially-manufactured pipeline steel. Therefore, the objective of our current study is to examine the effects of cold rolling on the microstructure and texture evolution of API 5L X70 pipeline steel across two different surfaces.

2- Experimental

In this study, experiments were conducted on API 5L X70 pipeline steel with an initial thickness of one inch and the chemical composition of table 1.

Table 1. Quantometer results. The chemical composition of the "as-received" API 5L X70 steel

C	0.166
Si	0.435
Mn	1.676
P	0.009
S	0.005
Cr	0.094
Mo	0.309
Ni	0.270
Nb	0.040
Ti	0.012
V	0.005

The prepared samples were subjected to an 80% reduction in thickness through cold rolling at room temperature. Another set of samples was subjected to solution annealing for texture-related calculations (texture parameters). These samples were heated to 1200°C for one hour and then air-cooled. Subsequently, laboratory equipment such as X-ray diffraction (XRD) equipped with a goniometer, field emission scanning electron microscope (FESEM), and optical microscope were used to examine the microstructural and texture changes of the samples in two sections: the normal surface and the surface at a 45° angle. These two sections were selected to demonstrate the angle between two important crystallographic planes, (100) and (110), as shown in figure 1 (a) to (c).

Manuscript received: March 2, 2024 Revised, May 8, 2024, Accepted, June 23, 2024.

[1] Ph.D. Graduate in Materials Engineering, Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.

[2] Corresponding author: Assistant Professor, Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran. **Email**: mirjalili@um.ac.ir.

[3] Professor, Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.

[4] Professor, Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.

[5] Assistant Professor, Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.

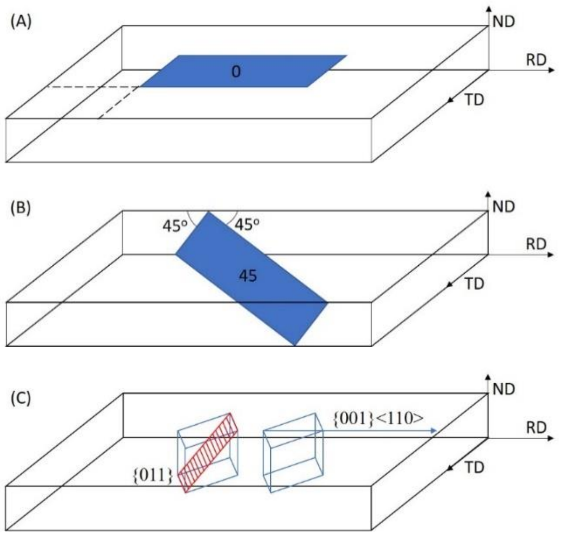


Figure 1. Cutting directions. A) cut from the normal surface, B) cut from twice-tilted cross section with 45° angles relative to the normal surface, and C) the important crystallographic planes of {001} and {011} are associated with the dominant {100}<110> texture component when it is present in the surface.

3- Result and discussion

FESEM and optical microscopy analyses revealed that the initial sample had a fine-grained microstructure comprising a ferritic matrix phase with a banded morphology of secondary phases of upper bainite, along with retained martensite/austenite islands. Additionally, the initial microstructure predominantly consisted of equiaxed grains, which transformed into a microstructure with elongated grain morphology in the normal surface, and especially in the 45° surface, after cold working.

Crystallographic texture changes analysis by X-ray diffraction (XRD) indicated that the density of {100} crystallographic planes decreased on the surface as a result of the applied cold work, while the density of {110} crystallographic planes increased simultaneously. Moreover, the results demonstrated that {100} crystallographic planes on the 45° section of the sample replaced the {110} crystallographic planes (as shown in figure 2).

Texture parameter calculations for the initial sample showed that its normal surface had a predominant cube or rotated cube texture components of {100} crystallographic planes with a relatively high texture parameter. The 45° section of the initial sample exhibited a strengthened Goss or rotated Goss texture components of {110} crystallographic planes, confirming the surface texture. However, for the cold-worked sample, it was shown that, contrary to the normal surface texture, the 45° section exhibited a dominant cube texture component and a weakened Goss texture component, while the amount of Goss texture component weakening being significantly greater than the amount of cube texture components strengthening (as shown in table 2).

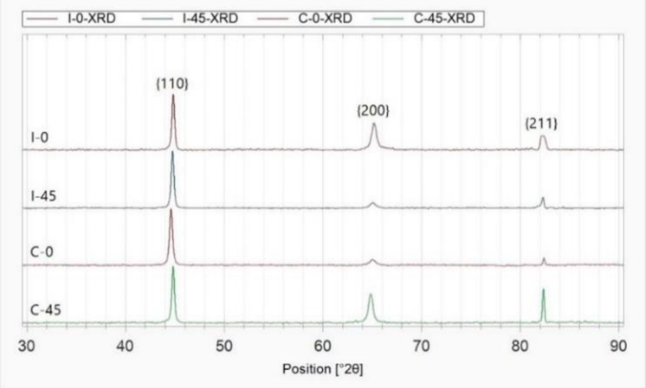


Figure 2. Comparison of the X-ray diffraction results of the initial and cold work samples in two surface cutting sections.

Table 2. Texture parameters for each peak in each sample

Sample name	Texture Parameter		
	T.P. {110}	T.P. {200}	T.P. {211}
I - 0	0.468	1.879	0.653
I - 45	1.921	0.821	1.164
C - 0	1.167	0.980	0.852
C - 45	0.346	1.464	1.190

4- Conclusions

The important results of this research could be summarized as follows:

1) FESEM and optical microscope images showed that the microstructure of the primary steel includes granular ferrite, upper bainite and residual martensite/austenite islands.
2) FESEM and optical microscope images also confirm the formation of elongated grains in the 45° tilted surface of the sample due to cold working.
3) The {100} crystallographic planes changed to {110} crystallographic planes on the surface as a result of cold work, and this phenomenon was observed in reverse order in the 45° tilted surface sample.

مهندسی متالورژی و مواد، ۳۵، ۳، ۱۴۰۳. (۶۷- ۸۲)

مهندسی متالورژی و مواد

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

انجمن آهن و فولاد ایران

تاثیر کار سرد بر ریزساختار و بافت کریستالی ورق فولادی API 5L X70 در سطح و مقطع ۴۵ درجه آن*

مقاله پژوهشی

سیدحسین حسینی مرتضوی [۱] مصطفی میرجلیلی [۲] محمدهادی مؤید [۳] غلامرضا ابراهیمی [۴] قاسم براتی دربند [۵]

DOI: 10.22067/jmme.2024.87104.1146

چکیده در مطالعه حاضر، ترکیبی از روش‌های آنالیز طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) و میکروسکوپ نوری برای بررسی تغییرات ریزساختار و بافت کریستالی فولاد خط لوله API 5L X70 به دنبال یک فرآیند کار سرد شدید که منجر به کاهش ضخامت ۸۰ درصدی در نمونه شد، استفاده شد. تمام بررسی‌ها بر روی دو مقطع مختلف نمونه شامل سطح و مقطع شیبدار °۴۵ نسبت به سطح انجام شد. در واقع، این دو مقطع به گونه‌ای انتخاب شده‌اند که زاویه بین دو صفحه کریستالوگرافی مهم (۱۰۰) و (۱۱۰) را نشان دهند. تجزیه و تحلیل‌های FESEM و میکروسکوپ نوری نشان داد نمونه اولیه دارای ریزساختاری ریزدانه شامل فاز زمینه فریتی و فازهای ثانویه بینیت بالایی به همراه جزایر مارتنزیت/آستنیت باقیمانده با مورفولوژی نواری در بین آن بود. همچنین مورفولوژی ریزساختار اولیه شامل دانه‌های اکثرا هم‌محور بود که پس از اعمال کار سرد در اثر قرار گرفتن تحت فشار شدید به ریزساختاری با مورفولوژی دانه‌های کشیده شده در سطح نرمال و به خصوص در سطح با زاویه °۴۵ تبدیل می‌شود. تجزیه و تحلیل تغییرات جهت‌گیری کریستالی توسط طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس نشان داد چگالی صفحات کریستالوگرافی {۱۰۰} در اثر کار سرد اعمالی در سطح کاهش یافته و به صورت هم‌زمان چگالی صفحات کریستالوگرافی {۱۱۰} روی سطح افزایش می‌یابد. همچنین نتایج حاصل ثابت کرد صفحات کریستالوگرافی {۱۰۰} بر روی نمونه از مقطع °۴۵ جایگزین صفحات کریستالوگرافی {۱۱۰} شدند.

واژه های کلیدی فولاد X70، کار سرد، ریزساختار، بافت، مرزدانه.

The Effect of Cold Rolling on the Microstructure and Texture Evolution of API 5L X70 Steel in Normal and 45°-Tilted Cross Sections

Seyed Hossein Hosseini Mortazavi, Mostafa Mirjalili, Mohammad Hadi Moayed, Gholamreza Ebrahimi, Ghasem Barati Darband

Abstract In the present study, a combination of analytical methods including X-ray diffraction spectroscopy, field emission scanning electron microscopy (FESEM), and optical microscopy was employed to investigate the microstructural and crystallographic texture changes in API 5L X70 pipeline steel following a severe cold-working process that resulted in an 80% thickness reduction in the sample. All examinations were conducted on two distinct sections of the sample: the surface and a 45° inclined section relative to the surface. These two sections were selected specifically to demonstrate the angle between two important crystallographic planes, (100) and (110). FESEM and optical microscopy analyses indicated that the initial sample exhibited a fine-grained microstructure comprising a ferritic matrix phase with upper bainite phases and residual martensite/austenite islands with a banded morphology interspersed within. Additionally, the primary microstructure displayed predominantly equiaxed grains, which, upon exposure to severe deformation, transformed into a structure characterized by elongated grains on both the normal surface and particularly the 45° inclined section. X-ray diffraction analysis of the crystallographic orientation changes revealed that the density of {100} crystallographic planes decreased on the surface due to the applied cold work, while the density of {110} crystallographic planes simultaneously increased. Furthermore, the results confirmed that the {100} crystallographic planes on the sample from the 45° inclined section were replaced by {110} crystallographic planes.

Keywords X70 steel, Cold rolling, Microstructure, Texture, Grain boundary.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۲/۱۲/۱۲ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۳/۴/۳ می‌باشد.

(۱) دانش آموخته دکتری مهندسی مواد و متالورژی، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران.

(۲) نویسنده مسئول، استادیار، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران.
Email :mirjalili@um.ac.ir

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

(۴) استاد، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران.

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

مروری بر مطالعات انجام شده

با توجه به افزایش تقاضا برای نفت و گاز طبیعی، شرکت‌های تولید کننده انرژی مجبور به کشف منابع آن در محیط‌های صعب العبور و سرد مانند آب و هوای قطب شمال شده‌اند [1]. در این راستا، آنها به فولادهای برای تولید خطوط لوله‌ای نیاز خواهند داشت که در این شرایط چالش برانگیز به طور مؤثر عمل کنند [2]. در حال حاضر، آمریکای شمالی و کانادا به طور خاص، با مشکلات قابل توجهی در مورد ایمنی فولادهای خطوط لوله زیرزمینی مواجه هستند. این نگرانی حول میزان احتمال شکست است که می‌تواند منجر به نشت نفت در طبیعت و مخصوصا مزارع کشاورزی شود. به طور کلی فولادهای خطوط لوله در معرض شرایط تخریب مختلفی قرار دارند. گزارش‌ها نشان داده است که فولادهای خط لوله‌ای مانند X60 و X70 دارای خواص جوش‌پذیری (Weldability)، استحکام (Strength) و چقرمگی (Toughness) خوبی هستند که ایمنی نسبتا بالایی را در مناطق عملیاتی خطوط لوله از خود نشان داده‌اند و همچنین نسبتا ارزان هستند [3]. لذا از این فولادها اغلب در شرکت‌های تولید کننده و انتقال دهنده انرژی برای انتقال نفت خام و گاز طبیعی استفاده می‌شود [4]. این فولادهای کم کربن، ریزساختاری متشکل از فاز فریت بینیتی (Bainitic ferrite) و در حجم کمتر جزایر مارتنزیت/آستنیت باقی‌مانده (Martensite/Austenite islands (M/A islands)) (M/A) دارند [5]. استحکام و چقرمگی قابل توجه این فولادها به دانه‌بندی بسیار ریز با تراکم بالای مرز دانه-های آن باز می‌گردد که وجود فاز فریت بینیتی با چگالی نابجایی بالا در ریزساختار آن، خواص مکانیکی آن را تقویت کرده است [6].

با این حال، در سال‌های اخیر چندین مورد از تخریب‌های مربوط به هیدروژن در این فولادها گزارش شده است. این رویدادها در درجه اول به ناتوانی خطوط لوله در جلوگیری از رشد ترک در حین سرویس نسبت داده می‌شود [7]. دو نوع از مهم‌ترین انواع شکست در محیط‌های مخرب، ترک‌خوردگی ناشی از هیدروژن (Hydrogen induced cracking) (HIC) و ترک خوردگی تنشی (Stress corrosion cracking) (SCC) هستند [8]. در بیشتر موارد شکست‌هایی که با فاجعه همراه بوده است، هیدروژن به ساختار فولادی خط لوله نفوذ کرده بوده و منجر به HIC شده بوده است [9]. لذا HIC به عنوان عامل اصلی و اولیه ایجاد آسیب در خطوط لوله مخصوصا هنگامی که در تماس با یک محیط ترش (Sour environment) حاوی آب و H_2S شناسایی شده است که منجر به خسارات اقتصادی قابل توجهی می‌شود [10]. مکانیزم شکست ناشی از HIC به طور کامل شناخته شده نیست. با این حال مطالعات مختلفی پدیده HIC را در فولادهای خط لوله بررسی کرده‌اند [11-13]. احتمال رخداد HIC در تمام فولادهای خط لوله تحت تأثیر عوامل ریزساختاری مانند نوع فازهای موجود، بافت (Texture) دانه‌ها، توزیع زوایای عدم تطابق (Misorientation angle distributions) و نوع مرز دانه‌ها (Grain boundary types) است. علاوه بر این‌ها، ترکیب شیمیایی فولاد، نوع و تعداد تله‌های هیدروژنی (Hydrogen traps) و همچنین عوامل محیطی و مکانیکی مانند نوع تنش اعمال شده و نوع مایع یا گاز در حال انتقال نقش مهمی در میزان حساسیت فولاد به HIC دارند [14]. اندازه بسیار کوچک اتم‌های هیدروژن، نفوذ آن‌ها در شبکه کریستالی درون فولاد را تسهیل می‌کند. نیرو محرکه این نفوذ نیز شیب غلظت این اتم‌ها در ریزساختار است [15]. همچنین اتم‌های هیدروژن می‌توانند در داخل شبکه فلزی دوباره ترکیب شوند و مولکول‌های هیدروژن را تشکیل دهند. این تجمع گاز داخلی باعث ایجاد فشار می‌شود که منجر به کاهش شکل پذیری (Ductility)، چقرمگی، مقاومت در برابر ضربه (Impact resistance) و خواص مکانیکی کلی فولاد می‌شود که به عنوان تردی هیدروژنی (Hydrogen embrittlement) نیز شناخته می‌شود [16]. بنابراین، ارزیابی مقاومت زیرساخت های فولادی در برابر تخریب‌های مرتبط با هیدروژن قبل از استفاده از آن‌ها بسیار مهم است.

مهندسان روش‌های مختلفی را برای کاهش میزان خطر ناشی از HIC پیشنهاد کرده‌اند. از جمله این روش‌ها می‌توان به افزودن عناصر میکروآلیاژی، اصلاح مورفولوژی سولفید منگنز، به حداقل رساندن میزان گوگرد و فسفر در فولاد، حذف رسوبات و عناصر مرتبط با جدایش (Segregation) و توسعه تکنیک‌هایی برای کاهش جذب هیدروژن از نفت خام، اشاره کرد [17-19]. با این حال، تجربه اثبات کرده است که این روش‌ها کاملا کارآمد نیستند. از این رو، اتخاذ یک رویکرد جدید که بر کنترل ریزساختار متمرکز است برای دستیابی به مقاومت بالای HIC حیاتی است. یافته‌های اخیر نشان می‌دهد که هر دو ویژگی بافت کریستالوگرافی و مرز دانه نقش مهمی بر خواص مکانیکی

فولادها دارند [20].

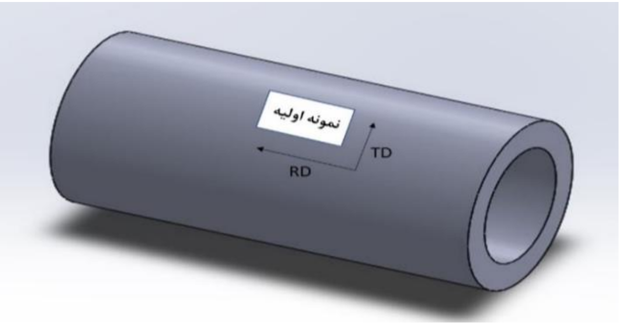
گزارش شده است که توزیع مرز دانه‌ها و جهت‌گیری بافت کریستالوگرافی ترجیحی فولادها در طول تغییر شکل و عملیات حرارتی تغییر گسترده‌ای می‌کنند [21]. رایت و فیلد [22] نشان دادند که خواص مکانیکی و مقاومت به خوردگی فولادها با کنترل بافت‌های کریستالوگرافی و مهندسی مرز دانه‌ها بهبود می‌یابد. علاوه بر این، هررا و همکاران [23] گزارش دادند که در فولادهای با ساختار bcc زمانی که جهت تنش اعمالی با جهت-گیری سیستم‌های لغزش (Slip systems) درون دانه‌ها (صفحات {۱۱۰}، {۱۱۲}، و {۱۲۳}) مطابقت داشته باشد، شکل‌پذیری بسیار زیاد می‌شود. به صورت عکس، قوش و همکاران [24] دریافتند که بافت مرجحی که در آن صفحات کریستالی {۰۰۱} موازی با سطح باشند، می‌تواند به عنوان مسیرهای ترجیحی برای رشد ترک عمل کنند که منجر به کاهش قابل‌توجهی در خواص مکانیکی و مقاومت به HIC می‌شود. علاوه بر این، چندین مطالعه دیگر [20,25,26] ثابت کرده‌اند که فرآیندهایی که منجر به تبلور مجدد در ناحیه پایداری آستنیت و به دنبال آن استحاله به فریت شوند، می‌توانند سبب ایجاد دانه‌هایی با صفحات کریستالی {۰۰۱} موازی با سطح شوند که موجی تقویت هیدروژن تردی و در نتیجه کاهش شکل پذیری فولاد می‌شوند.

با توجه به مطالعات ذکر شده در بالا، مشخص می‌شود که دو عامل ریزساختار و بافت کریستالی در افزایش مقاومت به HIC فولادها نقش بسزایی ایفا می‌کنند. در این راستا البته توجه کمتری به تأثیر نورد سرد بر ریزساختار و بافت‌های کریستالوگرافی در گریدهای فولادی خط لوله با استحکام بالاتر مانند API 5L X70 شده است. به نظر می‌رسد بیشتر تحقیقات در این زمینه بر روی تأثیر نورد گرم (فرآیندهای مختلف عملیات ترمومکانیکی کنترل شده (Thermomechanical control processing)) یا (TMCP) بر روی فولادهای خطوط لوله تولید شده در صنعت متمرکز شده است. از این رو، هدف ما در پژوهش حاضر، بررسی تاثیر نورد سرد بر ریزساختار و تغییرات جهت‌گیری دانه‌ها برای فولاد خط لوله API 5L X70 است. برای این موضوع سعی شد برخلاف تحقیقات حاضر که عموما سطح یا لایه میانی موازی با سطح نمونه‌ها را مورد بررسی قرار می‌دهند، در این پژوهش دو مقطع متفاوت از نمونه که زاویه‌ای خاص برابر با زاویه دو صفحه کریستالوگرافی (۱۰۰) و (۱۱۰) را دارند مورد بررسی و تحلیل قرار گرفتند. هدف اصلی از این انتخاب، رسیدن به دو بافت کریستالوگرافی متفاوت (ترجیحا دارای چگالی بالایی از دو صفحه کریستالوگرافی {۱۰۰} و {۱۱۰}) بود. در راستا، از تکنیک طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس (X-ray diffraction spectrometer) برای درک بهتر تغییرات جهت‌گیری دانه‌ها پس از نورد سرد استفاده شد. از میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (Field-emission scanning electron microscopy) (FESEM) به جهت بررسی تغییرات ریزساختاری فولاد پس از نورد سرد استفاده شد.

روش انجام پژوهش

ماده اولیه

فولاد اولیه مورد استفاده در این پژوهش، فولاد API 5L X70 با ضخامت اولیه یک اینچ بود که از بدنه لوله‌های بکار رفته در صنعت نفت و گاز کشور که به دلایل مختلف از خط انتقال خارج شده‌اند جداسازی شده بود. از آن‌جایی که روش تولید این لوله‌ها نیز نورد گرم کنترل شده می‌باشد، لذا انتظار می‌رود از قبل دارای ریزساختار کشیده و احیانا بافت مرجح خاصی باشند. از این رو برای برش نمونه‌های اولیه در این پژوهش سعی شده است جهت‌گیری برش‌ها به گونه‌ای باشد که جهت طول نمونه‌های حاصل موازی با جهت نورد (Rolling direction) (RD) قبلی و جهت عرض نمونه‌ها موازی با جهت عرضی نورد (Transvers Direction) (TD) قبلی لوله‌ها قرار گیرد. این امر سبب می‌شود در مطالعات بعدی بر روی بافت نمونه‌ها، تاریخچه آن‌ها یکسان بوده و امکان مقایسه بین شرایط مختلف کار مکانیکی فراهم شود. شکل (۱) نمای شماتیک از جهت برش نمونه‌ها را نمایش می-دهد.



شکل ۱ شکل شماتیک لوله و جهت‌گیری برش نمونه در آن به همراه جهت‌گیری نورد قبلی

جدول ۱ نتایج حاصل از آزمون کوانتومتری برای عناصر موجود
در آلیاژ فولاد X70

عنصر	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Nb	Al	Cu
درصد وزنی	۰/۱۶۶	۰/۴۳۵	۱/۶۷۶	۰/۰۰۹	۰/۰۰۵	۰/۰۹۴	۰/۳۰۹	۰/۲۷	۰/۰۴	۰/۰۱۴	۰/۰۰۹
عنصر	Ti	V	W	B	N	Ca	Pb	Sn	Sb	Te	Fe
درصد وزنی	۰/۰۱۲	۰/۰۰۵	۰/۰۰۳	۰/۰۰۱	۰/۰۱۳	۰/۰۰۲	۰/۰۱۱	۰/۰۰۴	۰/۰۲۶	۰/۰۰۱	۹۶/۸۹۵

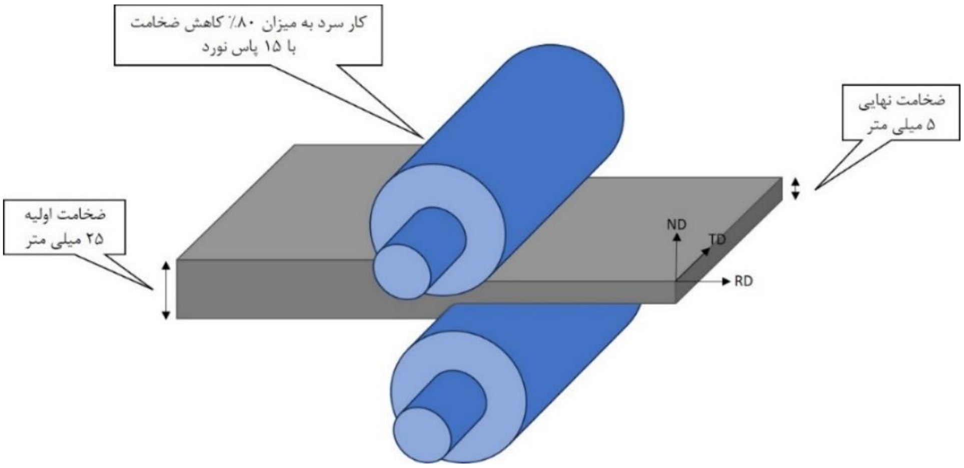
به صورت کلی ترکیب شیمیایی فولاد API 5L X70 در استاندارد ASTM A1024 مشخص شده است. اما در این پژوهش برای حصول اطمینان از انطباق ترکیب شیمیایی فولاد مورد مطالعه و استاندارد مد نظر، از یک طیف‌سنج نوری کوانتومتری (Optical emission Quantometer) مدل NDRY MASTER بهره گرفته شد. جدول (۱) نتیجه حاصل از این آزمون و عناصر آلیاژی موجود در فولاد X70 به همراه درصد آن‌ها را نشان می-دهد.

فرایند کارسرد

نمونه بریده شده از لوله با استفاده از ماشین‌کاری به ابعاد دقیق ۱۰۰ × ۵۰ × ۲۵ میلی‌متر (به ترتیب جهت نورد × جهت عرضی × جهت نرمال (Normal direction) (RD)) آماده شد تا قوس کوچک آن (ناشی از انحنای لوله) حذف و سطح صافی بر روی آن فراهم شود. نمونه حاصل جهت اعمال کار سرد در دمای اتاق، تحت ۱۵ مرحله نورد تک جهتی (Unidirectional) به میزان کلی ۸۰ درصد کاهش ضخامت قرار گرفت به صورتی که ضخامت نمونه پس از تغییر شکل از ۲۵ میلی‌متر به ۵ میلی‌متر کاهش یافت. به دلیل کارسخت (Work hardening) شدن نمونه در حین اعمال کار مکانیکی تعداد مراحل نورد ۱۵ بار انتخاب شد به گونه‌ای که در ۵ مرحله اول هر کدام به میزان ۲ میلی‌متر و در ۱۰ مرحله بعد هر کدام به میزان ۱ میلی‌متر کاهش ضخامت به نمونه اعمال شد. به دلیل افزایش دمای فولاد در حین نورد، دماهای شروع و پایان هر مرحله توسط یک ترمومتر فروسرخ (Infrared thermometer) مدل UNI-T UT305C اندازه‌گیری شد که به ترتیب ۲۵ و ۶۵ درجه سانتی‌گراد بودند.

شایان ذکر است که عبور نورد همیشه در همان جهت نورد تولید اولیه صفحه لوله X70 دریافت شده انجام می شود. اما، به دلیل اجتناب از گوشواره، نمونه ها در هر پاس نورد ۱۸۰ درجه به دور تبر RD چرخانده شدند. همچنین، سرعت غلتک و فاصله زمانی بین هر پاس نورد در تمام مراحل ثابت می ماند. نمونه های اولیه و سرد کار شده به ترتیب به صورت مختصر I و C بودند. همچنین جهات نورد، عرضی و نرمال فولاد X70 به ترتیب با اختصار RD، TD و ND می باشد.

نکته حائز اهمیت درباره نحوه اعمال کار سرد، جهت‌گیری نمونه در حین نورد است. بدین صورت که همواره نمونه در جهت نورد قبلی (شناسایی شده از طریق جهت برش از لوله) خود مورد اعمال تغییر شکل قرار می‌گرفت و هیچ‌گاه و در هیچ مرحله از نورد جهت‌گیری نمونه تغییر نکرد. البته پس از هر مرحله نورد، نمونه ۱۸۰ درجه حول محور RD چرخش داده می-شد تا از خمیده‌گی (Bending) (شمشیری شدن) و گوشواره‌ای (Earring) شدن نمونه جلوگیری شود. نکته حائز اهمیت دیگر در حین تمامی مراحل نورد ثابت ماندن سرعت چرخش غلطک (ثابت بودن سرعت اعمال تغییر شکل) و همچنین ثابت ماندن زمان بین هر مرحله نورد (۳۰ ثانیه) بود. نام‌گذاری نمونه‌ها نیز به جهت تقریب به ذهن با حروف اختصاری که مخفف حرف اول نام هر نمونه بودند صورت گرفت. نمونه اولیه یا شاهد با حرف I و نمونه‌ای که تحت اعمال کار سرد در دمای اتاق قرار گرفته بود با حرف C نام‌گذاری شدند. شکل (۲) نمای شماتیک فرآیند اعمال کار سرد بر روی نمونه را نشان می دهد.



شکل ۲ نمایی شماتیک از فرآیند نورد سرد اعمال شده بر فولاد X70 مورد مطالعه

آنیل انحلالی

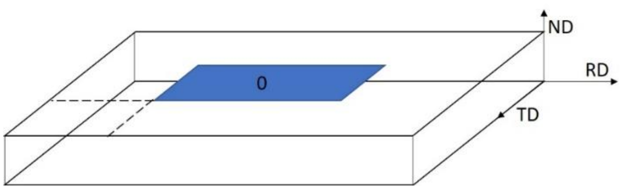
سری دیگری از نمونه‌ها به جهت استفاده در محاسبات مرتبط با بافت (پارامتر بافت (Texture parameter))، تحت فرآیند آنیل انحلالی قرار گرفتند. بدین صورت که به مدت یک ساعت در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفته و پس از آن در هوای آزاد خنک شدند. نمونه‌هایی که در این مرحله فقط تحت فرآیند آنیل انحلالی قرار گرفته بودند و کار مکانیکی بر روی آن اعمال نشده بود با حرف اختصاری A نام‌گذاری شدند.

آماده سازی نمونه‌ها

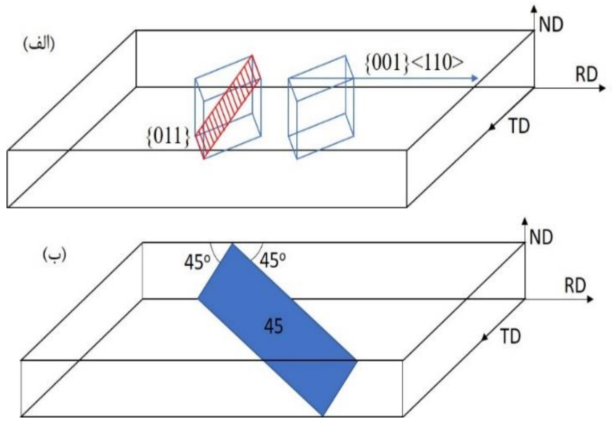
جهت آماده‌سازی نمونه‌ها برای بررسی‌های بعدی، دو دسته نمونه جدید از درون نمونه نورد شده توسط وایرکات (Wire cut) برش خورد. همان‌طور که در شکل (۳) قابل مشاهده است، سری اول نمونه‌ها از سطح بریده شدند. انتخاب سطح نمونه نورد شده به دو دلیل عمده صورت گرفت. دلیل اول تجمع بیشتر ناخالصی‌ها (Inclusions) در لایه مرکزی نمونه نورد شده طبق گزارش پیشینیان بود [25]. لذا با انتخاب لایه سطحی، ریزساختار یکنواخت‌تر و تجمع ناخالصی در آن کمتر خواهد بود. دلیل دوم وجود تنش برشی بیشتر در سطح نمونه در حین نورد است که خود سبب ایجاد ریزساختار کشیده‌تر و همچنین بافت مرجح قوی‌تری در سطح می‌شود [25].

همان طور که در شکل‌های (۴-الف و ب) مشاهده می‌شود سری دوم نمونه‌ها به صورت مایل با دو چرخش با زاویه‌های ۴۵ درجه از نمونه نورد شده برش خوردند. دلیل انتخاب این جهت-گیری، زاویه خاص آن با سطح نمونه بود. به دلیل اهمیت بالاتر و همچنین چگالی اتمی (Atomic density) بیشتر صفحات کریستالوگرافی {۰۰۱} و {۰۱۱} در ریزساختار شبکه بلوری مکعبی مرکز پر (Body centered cubic) (bcc) فولاد در دمای اتاق، سعی شد جهت‌گیری این دو برش به گونه‌ای باشد که در صورت تقویت بافت شامل یکی از این صفحات در یک جهت، نمونه دیگر حاوی بافت تقویت شده صفحه کریستالی دیگر شود. به عبارت دیگر زاویه بین این دو جهت برش دقیقا مشابه با زاویه بین این دو صفحه کریستالوگرافی در یک شبکه بلوری مکعبی می‌باشد. جهت روشن‌تر شدن دلیل این انتخاب، تصاویر شماتیک شکل (۴) زاویه این دو صفحه کریستالی را در بافت‌های مختص به خود نشان می‌دهد. گزارش شده است که با اعمال تغییر شکل شدید به فولاد، انتظار می‌رود مولفه بافت مکعبی چرخیده (Rotated cube texture component) ({۰۰۱}<۱۱۰>) بر روی سطح آن تقویت شود [27]. برای شناسایی این نمونه‌ها در ادامه این مقاله، از کد "0" و "45" به ترتیب برای نمونه‌های سطحی و چرخیده شده استفاده شده است.

ضخامت همه نمونه‌ها ۲ میلی‌متر انتخاب شد. پس از برش-کاری، نمونه‌ها برای بررسی‌های میکروسکوپی و طیف‌سنجی با کاغذ سمباده SiC با شماره‌های ۱۲۰، ۲۲۰، ۵۰۰، ۱۲۰۰ و ۲۰۰۰ و سپس با نمد آغشته به پودر الماسه (Diamond suspension) ۳ و ۱ میکرون پالیش شدند. جهت نیل به کیفیت مطلوب برای بررسی‌های میکروسکوپی، از محلول استاندارد ۲٪ نایتال (Nital) برای اچ (Etch) نمونه‌ها به مدت حدود ۱۰ ثانیه در دمای اتاق استفاده شد.



شکل ۳ جهت‌گیری برش نمونه با کد "0" از سطح نمونه نورد شده



شکل ۴ (الف) نمایش نحوه قرارگیری یک سلول واحد در شبکه کریستالوگرافی هنگام تقویت شدن بافت مکعبی چرخیده {001}<110> در سطح و محل و جهت‌گیری قرار گرفتن صفحه {011} در آن و (ب) نحوه و جهت‌گیری برش انتخاب شده با کد "45" از نمونه نورد شده

بررسی های ریزساختاری و بافت کریستالی

برای بررسی ریزساختار فولاد و بررسی ترکیب شیمیایی نمونه های مختلف از میکروسکوپ نوری مدل Olympus) (BX41M-LEDو میکرو سکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM)ساخت شرکت TESCAN مجهز به طیف‌سنج پراش انرژی پرتو ایکس (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) (EDS) استفاده شد. طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس نیز جهت بررسی تغییر در جهت‌گیری کریستالی یا بافت غالب نمونه‌ها به عنوان یک روش ساده و در دسترس بهره گرفته شد. در این راستا تمامی نمونه‌ها در بازه زوایه‌ای 2θ بین ۲۰ تا ۱۰۰ درجه مورد آزمایش قرار گرفتند.

نتایج و بحث

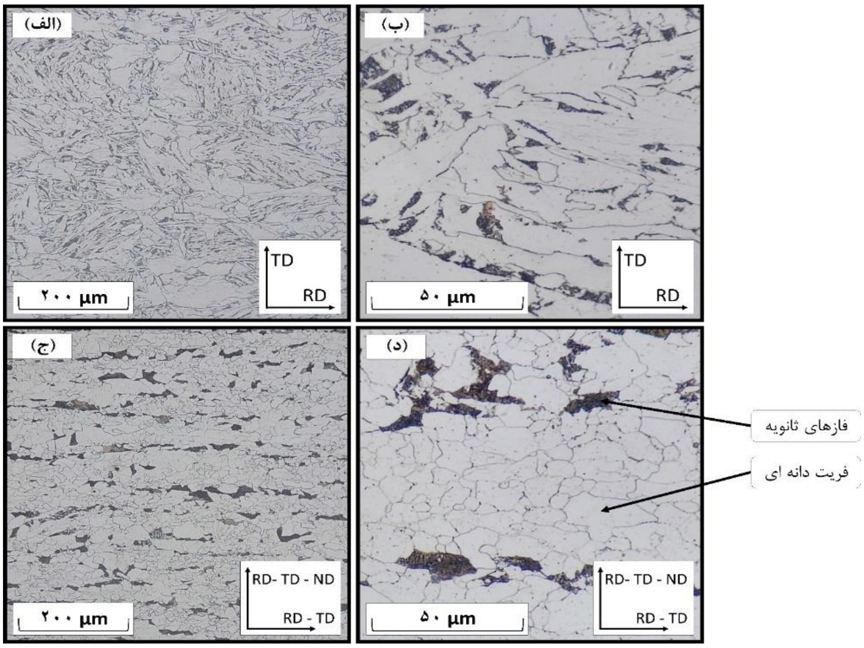
بررسی‌های ریزساختاری

میکروسکوپ نوری. پس از آماده‌سازی نمونه‌ها برای متالوگرافی، تصاویر ریزساختاری نمونه‌های I و C که توسط میکروسکوپ نوری گرفته شده است در هر دو جهت برش در شکل‌های (۵) و (۶) نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل‌ها مشاهده می‌شود، فاز غالب و زمینه که سفیدرنگ دیده می‌شود، فریت می‌باشد که با مورفولوژی‌های مختلفی چون هم-محور (Equiaxed)، شبه چند ضلعی (Quasi-polygonal) و کشیده شده دیده می‌شود. همچنین کسر کوچکتری از فازهای تیره رنگ که در شکل‌ها قابل مشاهده است، اکثرا فاز بینیت است. حلالیت کربن در فاز فریت بسیار ناچیز است تا جایی که در دمای اتاق به مقادیر کمتر از ۰/۰۰۵ درصد محدود می شود [28]. فریت همچنین با سختی تقریبی ۲۰۰ HV نرم ترین فاز در فولادها است و مقاومت فوق‌العاده بالایی در برابر تخریب‌های ناشی از هیدروژن (HIC) دارد. در فرآیند تولید فولاد X70 ، جوانه‌زنی فریت معمولا در مرزهای دانه‌های آستنیت به شدت تغییر شکل‌یافته و در محدوده دمایی عدم تبلور مجدد (Non recrystallization temperature) رخ می‌دهد و کربن اضافی به داخل آستنیت باقی‌مانده پس زده می‌شود [29]. هر چه تغییر شکل شدیدتر می‌شود و دما پایین‌تر می‌آید، میزان کربن موجود در آستنیت باقی‌مانده افزایش می‌یابد تا جایی که پس از استحاله یوتکتوئید (Eutectoid transformation) بخش بزرگی از این آستنیت پر کربن به فاز بینیت تبدیل شده و بخش اندکی از آن نیز یا با استحاله مارتنزیتی روبرو شده و یا بدون تغییر به صورت آستنیت باقیمانده (Retained austenite) در ریزساختار باقی می-مانند که جزایر مارتنزیتی/آستنیتی را تشکیل می‌دهند. همچنین به نظر می‌رسد میزان اندکی از ناخالصی‌های کاربیدی و یا نیتریدی در این حین تشکیل شوند که اکثرا در مرزدانه‌ها قرار می‌گیرند [28,29].

شبکه آهن اکثرا اتم‌های کربن را در فضاهای بین‌نشین نگه می‌دارد. با این حال، در فولادهای کم کربن مانند فولاد X70، به ندرت اتم‌های کربن فضاهای هشت‌وجهی بین‌نشین (Interstitial octahedral positions) در شبکه مکعبی bcc آهن را اشغال می‌کند. این وضعیت منحصر به فرد سبب ایجاد مارتنزیت با ساختار bcc به جای ساختار تتراگونال مرکز پر (Body centered tetragonal) (bct) مرسوم در فولادهای پر کربن می‌شود. به عبارت دیگر می‌توان اعوجاج (Distortion) یا تتراگونالیتی (Tetragonality) شبکه مکعبی در فاز مارتنزیت فولادهای با کربن کمتر از ۰/۲٪ را نادیده گرفت. مارتنزیت bcc دارای ساختاری نرم‌تر و در عین حال چقرمه‌تر از مارتنزیت bct است [30].

در شکل‌های (۵ -الف تا د) ریزساختار نمونه های I-0 و I-45 نشان داده شده است. شکل‌های (۵ -الف و ب) مربوط به نمونه I-0 و شکل‌های (۵ -ج و د) مربوط به نمونه I-45 می‌باشد. شایان ذکر است که در این شکل‌ها و شکل‌های بعدی که نشان داده می‌شود، در گوشه پایین سمت راست هر شکل، جهت‌گیری آن نسبت به جهات RD و TD و ND مشخص شده است. بدیهی است که در مورد نمونه‌های سطحی بدین منظور صرفا از دو جهت بهره گرفته شده است اما برای نمونه‌های چرخیده شده با کد 45 لازم است از تلفیقی از چند جهت‌گیری استفاده شود. در این شکل‌ها می‌توان مشاهده کرد که دانه های فریت مخصوصا در سطح بیشتر دارای مورفولوژی شبه چند ضلعی و کشیده شده هستند (بعضی از دانه ها کشیدگی در جهت نورد قبلی نشان می-دهند، در حالی که برخی دیگر دارای کشیدگی در جهات تصادفی هستند). همچنین شکل‌های (ج) و (د) که از مقطع چرخیده شده نمونه تهیه شده‌اند نشان می‌دهند که فازهای ثانویه (Secondary phases) به صورت شبه خطی (Semi linearity) و همسو با جهت‌گیری نورد قبلی تشکیل شده‌اند. این ریزساختار در فولادهای کم آلیاژ با استحکام بالا (High strength low alloy steel) (HSLA)، به عنوان ریزساختار "پنکیکی ("Pancaked" microstructure) " شناخته می‌شوند و گزارش شده است که وجود آن به تضعیف مقاومت به هیدروژن‌تردی منجر می‌شود. در حین تولید این نوع فولادها، دانه های آستنیت در دمای بالا و طی فرآیند نورد گرم کشیده شده و مرزدانه‌هایی همسو با جهت نورد ایجاد می‌شود که مکان‌های مستعد جوانه‌زنی برای فازهای ثانویه و همچنین دانه‌های جدید ایجاد شده در اثر تبلور مجدد می‌شود. این امر سبب تولید یک ساختار پنکیک مانند از فازهای ثانویه در ریزساختار فریت نهایی می‌شود که احتمالا اکثر آن‌ها نشان دهنده مرزهای دانه آستنیت مادر آن می‌باشد [31].

فازهای موجود در ریزساختار فولاد X70 نقش بسزایی در ارزیابی خطرات مرتبط با هیدرژون دارند. فاز فریت دارای توانایی بسیار زیادی در ایجاد مرزدانه‌های فرعی (Sub-grain boundaries) با چگالی نابجایی‌های متحرک (Mobile dislocations) بسیار زیاد است که سبب ایجاد تعادلی بین استحکام و چقرمگی فولاد می‌شود [32]. با نفوذ اتم‌های هیدروژن در ریزساختار فولاد و تجمع آن‌ها بر روی خطوط مرکزی نابجایی‌ها (Central dislocation line)، توانایی آن‌ها برای تحرک‌پذیری کاهش می‌یابد، اما در فاز فریت به دلیل چگالی بالای نابجایی‌ها این امر سبب افت قابل ملاحظه در خواص مکانیکی فولاد نمی‌گردد [33].



شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ نوری در دو بزرگنمایی مختلف از ریزساختار نمونه‌های I-0 در شکل‌های (الف) و (ب) و نمونه‌های I-45 در شکل‌های (ج) و (د) نشان شده است. جهت‌گیری تصاویر نسبت به جهت‌گیری نورد قبلی نمونه‌ها در پایین اشکال در کنار اسکیل بار نشان داده شده است. بدیهی است برای نمونه‌های ۴۵ درجه چرخیده ترکیبی از چند محور نمایش داده شده است

فازهای ثانویه در این ریزساختار مخلوطی از بینیت بالایی (Upper bainite) است که ممکن است حاوی کسر کوچکی از جزایر مارتنزیت/آستنیت باقی مانده (M/A) نیز باشد. حضور بینیت در ریزساختار با به دام انداختن اتم‌های هیدروژن در فصل مشترک بین فریت و سمنتیت (Cementite) سبب افزایش حساسیت به هیدروژن فولاد می‌شود [34]. بسته به زاویه عدم انطباق مرزدانه‌ها، انرژی آن‌ها نیز متفاوت است. در واقع مرزهای دانه با زاویه کم (Low angle grain boundary) از چندین نابجایی که در بالای یکدیگر قرار گرفته‌اند تشکیل شده‌اند و نابجایی‌ها، به عنوان تله‌های هیدروژنی برگشت‌پذیر (Reversible hydrogen traps) در نظر گرفته می‌شوند. در حالی که مرزهای دانه با زاویه زیاد (High angle grain boundary) به عنوان تله‌های هیدروژنی برگشت‌ناپذیر (Irreversible hydrogen traps)قلمداد می‌شوند [35]. مشاهده شده است که تجمع اتم‌های هیدروژن در این‌گونه تله‌ها منجر به افزایش فشار در آن منطقه شده و مکان‌های مستعدی برای ایجاد و رشد ترک تولید می‌کنند. همچنین گزارش شده است که سطح فولادهای تولید شده با روش نورد گرم به دلیل دارا بودن ریزساختار دانه-ریزتر نسبت به مقاطع میانی، چگالی مرزهای دانه بیشتری داشته و در نتیجه هیدروژن با ضریب نفوذ بیشتری در آن مناطق حرکت کرده و همچنین هیدروژن بیشتری در خود انباشت می‌کنند که سبب تضعیف خواص سطحی این فولادها می‌شود. حضور بینیت در ریزساختار به عنوان یک فاز با کسر حجمی نسبتا زیادی از فصول مشترک و مرزدانه‌ها سبب تشدید این مشکل می‌شود، هر چند در این فولادها کسر حجمی فاز بینیت در مقایسه با فریت بسیار کمتر است [19,35,36].

به صورت کلی گزارش شده است که اندازه دانه یک عامل بسیار مهم در میزان حساسیت فولادها به هیدروژن است [37]. همان‌طور که در شکل‌های (۵ -الف و ب) دیده می‌شود، توزیعی از دانه‌های ریز و درشت از فاز فریت بر روی سطح فولاد X70 اولیه مشاهده می‌شود. دانه‌های با اندازه ریزتر را شاید بتوان به وقوع تبلور مجدد در سطح در اثر کار مکانیکی شدید در دمایی بالاتر از دمای عدم تبلور مجدد و پایین‌تر از دمای تبلور مجدد کامل (Recrystallization temperature) (در محدوده دمایی تبور مجدد جزئی (Partial recrystallization temperature)) نسبت داد [28]. با این حال، متوسط اندازه دانه مشاهده شده در نمونه-I 0 و I-45 به ترتیب برابر با ۳/۱ و ۷/۷ میکرومتر بود. به عبارت بهتر، دانه‌های موجود روی سطح فولاد در مقایسه با دانه‌های مشاهده شده در نمونه چرخیده شده که تقریبا خواص ریزساختاری مرکزی نمونه را نمایندگی می‌کنند، اندازه ریزتر و کوچک‌تری را نشان می‌دهند. برای این مشاهده می‌توان سه دلیل عمده را ذکر کرد [17,37,38]:

۱. از آن‌جایی که ناحیه سطحی فولاد در حین فرآیند تولید و تغییر شکل شدید، تنش‌های برشی بیشتر و قابل توجهی را به دلیل اصطکاک با غلتک‌های نورد تجربه می‌کند، لذا در طی فرآیند تبلور مجدد، تعداد بیشتری از محل‌های مستعد برای جوانه‌زنی را داراست.

۲. در مرحله سرد کردن فولاد، خنک‌سازی در اطراف ناحیه سطح سریع‌تر از نواحی مرکزی رخ می‌دهد. این سرعت سرد شدن نسبتا بالاتر بر روی سطح، تعداد جوانه‌های فعال شده برای تبلور مجدد را افزایش داده و به صورت هم‌زمان رشد دانه‌ها را نیز محدود می‌کند.

۳. از آنجایی که سطح دارای چگالی مرزدانه‌ای بیشتری است، بیشتر تحت تاثیر اثر قفل کنندگی (Pinning effect) برخی عناصر آلیاژی (مانند Nb) قرار می‌گیرد. بنابراین، دانه‌های روی سطح عمدتا با مرزدانه‌های قفل شده با رسوب عناصر آلیاژی خاص احاطه شده‌اند و رشد قابل توجهی را تجربه نمی‌کنند. این امر سبب افزایش سختی ناحیه سطحی فولاد در مقایسه با نواحی مرکزی آن نیز می‌شود.

یافته‌ها نشـان می‌دهد که عناصـر آلیاژی مانند Nb، Ti و V برای فولاد X70 به عنوان یک ریزکننده دانه آسـتنیت در طول فرآیند ترمومکانیکی کنترل شده (TMCP) عمل می کنند. اندازه دانه کوچکتر آسـتنیت سـبب تولید دانه‌هایی با اندازه ریزتر در ریز ساختار نهایی می شود [39]. تأثیر این عنا صر بر ریز ساختار نهایی فولاد به دو صورت محتمل است [40,41]:

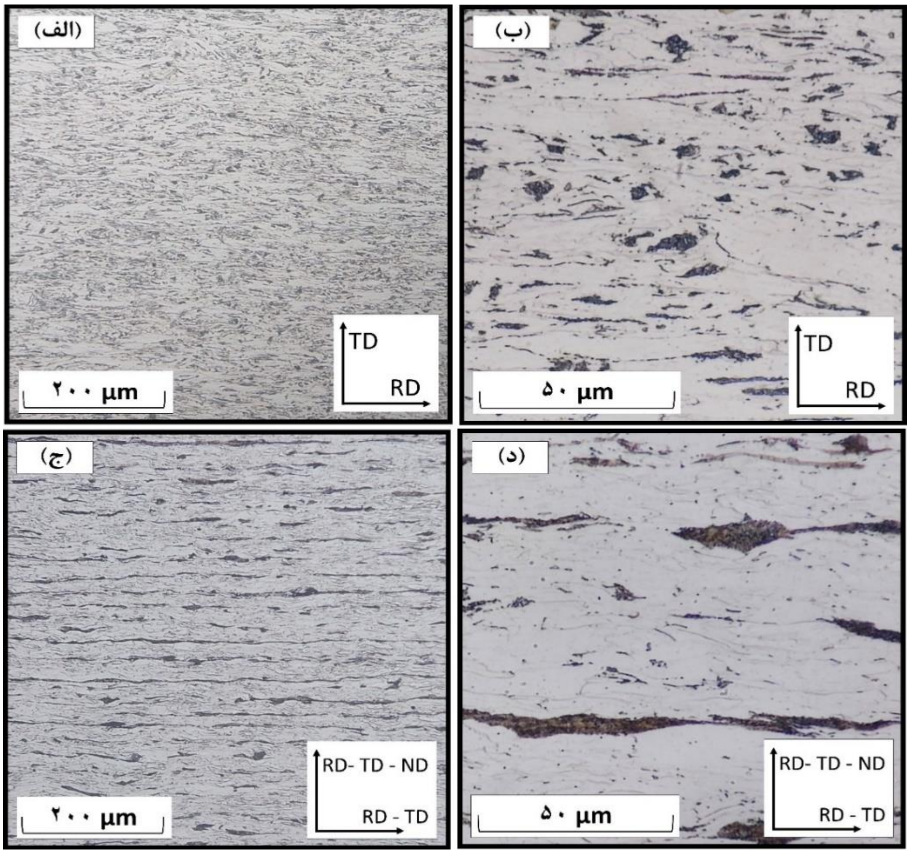
۱. افزایش دمای عدم تبلور مجدد، که امکان تغییر شکل بیشتر و ایجاد تراکم بالاتر از نابجایی‌ها در ریزساختار را فراهم می کند.

۲. بازیابی (Recovery) ریزسـاختار و حذف عیوبی همچون نابجایی‌ها پس از تغییر شکل را به تاخیر می اندازد.

جودکی و همکاران [38] گزارش کردند که تعداد بیشـتر دانه‌ها در سطح سبب ایجاد چگالی مرزهای دانه بیشتر می شود که به طور بالقوه حسـاسـیت به هیدروژن را افزایش می‌دهد. از

طرف دیگر یافته‌های یزدی‌پور و همکاران [42] نشـــان می‌دهند که بالاترین مقاومت به هیدروژن‌تردی در فولادهایی با اندازه دانه بهینه مشاهده می‌شود. با این حال حجازی و همکاران [18] نشان می‌دهند که دانه‌هایی با اندازه ریزتر، چقرمگی شکست را افزایش داده و در نتیجه مقاومت در برابر هیدروژن‌تردی بهبود می‌یابد. لذا به نظر می‌رسد تأثیر اندازه دانه و توزیع مرزهای دانه بر حساسیت هیدروژنی یک موضوع بحث برانگیز است که با نظرات مختلف و گاها متضادی در مورد آن وجود دارد [17,18].

شکل‌های (۶ -الف و ب) شکل‌های (۶- ج و د) به ترتیب ریزســـاختار نمونه‌های C-0 و C-45 را نشـــان می‌دهند که به وضوح اثر تغییر شکل شدید و کاهش ضخامت ۸۰٪ فولاد در آن‌ها مشاهده می‌شود. همانطور که در این شکل‌ها می‌توان دید، میزان بالای کرنش اعمال شده به ریزساختار، تشخیص مرزهای دانه را دشوار کرده است. با این حال در شکل‌های (۶ -ج و د) به دلیل دید عرضی که در تصویربرداری با میکروسکوپ نوری نسبت به نمونه وجود داشته است، فازهای ثانویه به وضوح قابل مشـــاهده هســـتند و می‌توان دید که ریزســـاختار پنکیکی آن‌ها فشرده شده و فاصله نوارهای آن کاهش یافته است. از آن‌جایی که دانه‌های کشیده شده در اثر نورد دارای انرژی درونی بالاتری نســـبت به دانه‌های هم‌محور هســـتند، به نظر می‌رســـد افزایش دانه‌های کشـــیده شـــده مقاومت کمتری در برابر رشـــد ترک‌های ناشـــی از هیدروژن از خود نشـــان می‌دهند [36]. در این راســـتا گزارش شـــده اســـت که در برخی موارد دانه‌های کشـــیده شـــده مقاومت بیشتری در برابر رشد ترک از خود نشان می دهند. این مهم زمانی اتفاق می‌افتد که تنش اعمالی موازی با جهت نورد باشد. در این حالت هنگامی که ترکی بخواهد در جهت عرضی رشد کند، از آن‌جایی که دانه‌های کشیده شده دارای عرض کمی هســـتند به ســـرعت به مرزهای دانه می‌رســـد و رشـــد بیشـــتر آن متوقف می‌شود.



شکل ۶ تصاویر میکروسکوپ نوری در دو بزرگنمایی مختلف از ریزساختار نمونه‌های C-0 در شکل‌های (الف) و (ب) و نمونه‌های C-45 در شکل‌های (ج) و (د) نشان شده است. جهت‌گیری تصاویر نسبت به جهت‌گیری نورد قبلی نمونه‌ها در پایین اشکال در کنار اسکیل بار نشان داده شده است. بدیهی است برای نمونه‌های ۴۵ درجه چرخیده ترکیبی از چند محور نمایش داده شده است

شایان ذکر است که در مقابل، دانه‌های هم‌محور دارای خواص مکانیکی همسانگرد (Isotropic mechanical properties) هستند. این بدان معنی است که خواص مکانیکی فولاد با دانه‌های هم‌محور در همه جهات یکسان است. چنین فولادهایی هنگامی که تحت تنش در جهات مختلف قرار می‌گیرند، در مقایسه با فولادهایی با دانه‌های کشیده شده استحکام بیشتری از خود نشان می‌دهند. با این حال، گزارش شده است که فولادهایی با دانه‌های هم‌محور عمدتا دارای چگالی بالاتری از مرزهای دانه با زاویه زیاد هستند که به عنوان یک مسیر نفوذ سریع برای هیدروژن و تجمع اتم‌های آن در نظر گرفته می‌شوند [36]. از سوی دیگر، اخیرا توماس و اسپونار [43] گزارش دادند که به دنبال کار سرد بر روی فولاد X70، ضریب نفوذ هیدروژن در دانه‌های تغییر شکل یافته در مقایسه با دانه‌های تغییر شکل نیافته افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر، مشاهده شد که دانه‌های تغییر شکل یافته سریع‌ترین مسیر نفوذی برای اتم‌های هیدروژن هستند. همچنین نشان داده شده است که اعمال کار سرد بر روی فولاد به طور قابل ملاحظه‌ای به دام افتادن اتم‌های هیدروژن در ریزساختار را افزایش می دهد [44].

ریزساختار و دانه‌بندی فولادها نقش مهمی در مقاومت آن‌ها به خوردگی نیز دارد. گزارش شده است که کار سرد منجر به افزایش نرخ خوردگی می‌شود [45]. در مطالعات دیگری مشاهده شده است که فولاد X70 که ریزساختاری متشکل از عمدتا فریت و بینیت دارد، در مقایسه با نوع فولادی دیگر که ریزساختاری فریتی و پرلیتی داشته است، فعالیت الکتروشیمیایی کمتری از خود نشان می‌دهد. محققان چقرمگی نسبتا بالاتر بینیت در کنار اندازه دانه نسبتا کوچک‌تر آن در مقایسه با پرلیت (Pearlite) را عامل این موضوع دانسته‌اند [46]. همچنین گزارش شده است که ترکیب فریت و پرلیت در ریزساختار منجر به ایجاد مرزهای دانه حساس‌تر می‌شود که به نوبه خود فعالیت‌های الکتروشیمیایی را تسهیل می‌کند [29,47].

میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی. شکل‌های (۷) و (۹) تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌های I و C را نشان می‌دهد. شکل (۷ -الف تا د)، مربوط به نمونه I-0 است که یک ریزساختار فریتی شامل ترکیبی از بینیت بالایی مرسوم (UB)، فریت دانه‌ای (GF) و همچنین جزایر مارتنزیت/آستنیت باقی‌مانده (M/A) را نشان می‌دهد. شکل (۷ -ه و و) ریزساختار نمونه I-45 را نشان می‌دهد که ترکیب فازی مشابه با نمونه I-0 را دارد. به صورت کلی گزارش شده است که اعمال تغییر شکل مکانیکی بر فولاد X70 در زیر دمای عدم تبلور مجدد، سبب تشکیل یک ریزساختار اکثرا فریتی و بینیتی پس از استحاله فاز آستنیت می‌شود. این موضوع برخلاف رفتار فولاد X52 است که پس از فرایند تولید یک ریزساختار فریتی و پرلیتی را از خود نشان می‌دهد [48]. لذا با توجه به پیچیدگی ریزساختار دارای فاز بینیت، از میکروسکوپ الکترونی برای شناسایی بهتر اجزای ریزساختاری آن استفاده شد. با توجه به این‌که این تصاویر از سطح مقطع نمونه اولیه گرفته شده است، تا حدی اثرات کشیدگی دانه‌ها در اثر اعمال تغییر شکل اولیه ناشی از فرآیند تولید فولاد را می‌توان در آن‌ها مشاهده کرد.

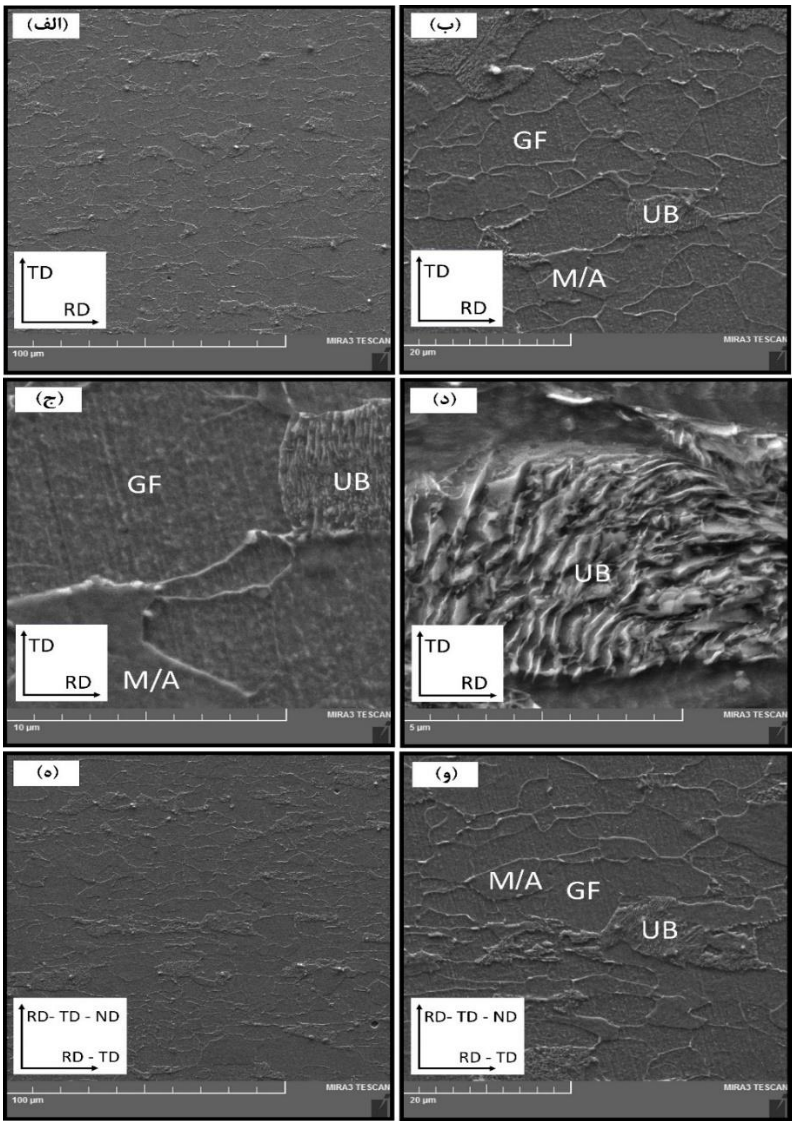
به صورت کلی ریز ساختارهای مر سومی که در فولادهای HSLA مشاهده و گزارش شده‌اند، عبارتند از [48-50]:

۱. فریت دانه‌ای، سوزنی (Acicular ferrite) و ویدمن اشتاتن (Widmanstatten ferrite).
۲. پرلیت ریزدانه.
۳. بینیت بالایی، پایینی (Lower bainite) با مورفولوژی های بشقابی (Plate-like) و یا صفحه‌ای (Lath-like).
۴. مقدار کمی جزایر مارتنزیت/آستنیت باقی‌مانده.
۵. رسوبات ریز کاربیدی/نیتریدی.

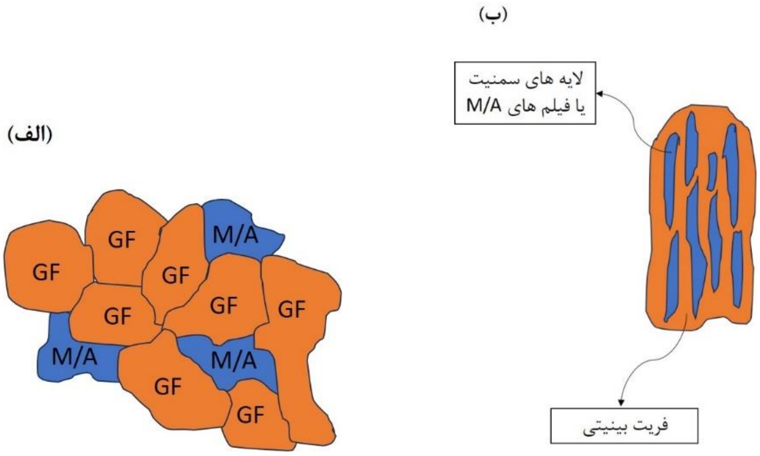
در حین استحاله آستنیت، بینیت مستقیما از طریق جوانه‌زنی و رشد فریت بینیتی تشکیل می‌شود [51]. این فرآیند با تشکیل سمنتیت بین صفحات فریت بینیتی و یا حتی در داخل آن‌ها همراه است که منجر به تبدیل آستنیت به بینیت بالایی و یا پایینی می شود [31]. مطالعات متعددی روی فاز بینیت انجام شده است و طبقه‌بندی‌های مختلفی برای آن بر اساس مورفولوژی آن بیان شده است [51-54]. در میان این طبقه‌بندی‌ها، سیستم پیشنهاد شده توسط کمیته بینیت در موسسه آهن و فولاد ژاپن (Iron and Steel Institute of Japan (ISIJ) bainite committee) (ISIJ) [54] رایج‌ترین سیستمی است که برای فولادهای کم کربن استفاده می‌شود. در طبقه‌بندی این کمیته به طور سیستماتیک از ریزساختارهای مختلفی که معمولا در فولادهای کم آلیاژی و کم کربن یافت می‌شود نام برده شده است. به صورت کلی این طبقه‌بندی شامل دو نوع ریزساختار بینیتی است: فریت دانه‌ای (Granular ferrite) (GF) که اغلب به نام بینیت دانه‌ای نیز

شناخته می‌شود و فریت بینیتی که شامل بینیت بالایی (UB) و یا پایینی است.

فریت دانه‌ای (GF): مطابق با این طبقه‌بندی، زمانی که به دلیل کم کربن بودن فولاد، تشکیل سمنتیت به تأخیر می‌افتد، فریت دانه‌ای ایجاد می‌شود. تصویر میکروسکوپ الکترونی در شکل (۷ -ج) نشان می‌دهد که نواحی فریت دانه‌ای عمیق‌تر اچ شده‌اند که این موضوع در مقایسه با جزایر M/A که به طور قابل توجهی دارای سطح صاف‌تر، برجسته‌تر و همچنین دارای مرزدانه‌های مستقیم‌تر هستند، به وضوح قابل رؤیت است. سیژک و همکاران [55] پیشنهاد کردند که فریت دانه‌ای در واقع نوعی فریت ویدمن‌اشتاتن است که در فرآیند رشد خود دچار نوعی رفتار به غیر قاعده شده است. در واقع فریت دانه‌ای از دانه‌های فریتی تشکیل شده است که با چگالی نابجایی بالا شناخته شده و زوایای عدم انطباق کمی در بین آن‌ها وجود دارد. این ریزساختار معمولا همراه است با جزایر تقریبا نیمه هم‌محور M/A که در بین آن توزیع شده‌اند. معمولا در تجزیه و تحلیل تصاویر حاصل از میکروسکوپ نوری، GF یک مورفولوژی شبه چند ضلعی فریتی را از خود نشان می‌دهد که تشخیص آن را از جزایر M/A دشوار می‌کند. با این حال، جزایر M/A معمولا مورفولوژی شبه چند ضلعی کمتری دارد [28,55].



شکل ۷ تصاویر FESEM مرتبط با (الف) ریزساختار نمونه I-0، (ب) فازهای مختلف نمونه I-0، از جمله فریت دانه‌ای (GF)، بینیت بالایی (UB) و جزایر مارتنزیت/آستنیت باقی‌مانده (M/A)، (ج) بزرگنمایی بیشتر فازهای GF، UB و M/A در نمونه I-0، (د) بزرگنمایی بیشتر فقط فاز UB، (ه) ریزساختار نمونه I-45، (و) فازهای مختلف نمونه I-45

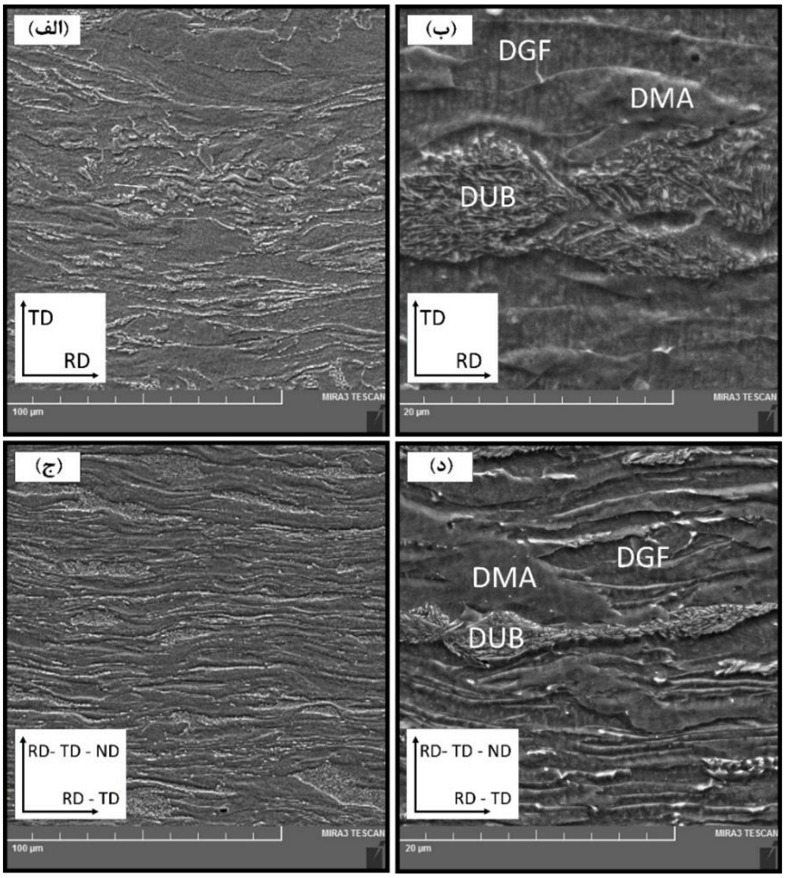


شکل ۸ (الف) نمایش شماتیک از GF به همراه جزایر M/A و (ب) نمایش شماتیک از مورفولوژی فاز UB

بینیت بالایی (UB): طبقه‌بندی کمیته بینیت ISIJ، UB را به عنوان یک ریزساختار شامل صفحه‌های فریت تعریف می‌کند که توسط مرزهای با زاویه کم، با لایه‌های پیوسته یا متناوب از فاز سمنتیت در هم تنیده شده‌اند. با این حال، به دلیل میزان کربن محدود در این فولادها، سمنتیت به طور قابل توجهی بین صفحات فریت تشکیل نمی‌شود و در عوض، فیلم های M/A جای آن را می‌گیرد [56]. به عبارت دیگر، دو نوع مورفولوژی از فاز M/A در ریزساختار وجود دارد: دانه‌های M/A نیمه هم‌محور و فیلم‌های M/A در ریزساختار UB. در این راستا تیرومالاستی و همکاران [57] و جواهری و همکاران [28] گزارش داده‌اند که جزایر کوچکی از M/A در ریزساختار UB، کنتراست (Contrast) روشن‌تری نسبت به سمنتیت نشان می‌دهند. در شکل (۷ –د)، تصویری با بزرگنمایی بالا از یک دانه UB نشان داده شده است. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود، ضخامت لایه‌های درونی UB بسیار کم بوده و کمتر از یک میکرومتر برآورد می‌شود. شکل‌های (۸ –الف و ب) نیز یک طرح شماتیک از مورفولوژی‌های فریت دانه‌ای و بینیت بالایی را نشان می‌دهند. همان‌طور که در شکل (۸ –الف) مشاهده می‌شود ترکیبی از دانه‌های فریت به عنوان فاز پس‌زمینه و جزایر مارتنزیت/آستنیت باقی‌مانده توزیع شده در بین آن‌ها به عنوان فربت دانه‌ای شناخته می‌شوند. همچنین در شکل (۸ –ب) می‌توان دید که لایه‌های موجود در بین فریت‌های بینیتی در یک دانه بینیت که در فولادهای کم کربن ایجاد می‌شوند، می‌توانند هر دو فاز سمنتیت و یا آستنیت/مارتنزیت‌های باقی‌مانده از استحاله بینیتی باشند [28]

شکل (۹ –الف تا د) ریزساختار نمونه‌های کار سرد شده را که کاهش ۸۰ درصدی ضخامت داشته‌اند، نشان می‌دهد. شکل (۹ –الف و ب) مربوط به ریزساختار نمونه C-0 است که یک مورفولوژی دوگانه از دانه‌های شبه چند ضلعی و کشیده شده را نشان می‌دهد که پس از کار سرد ایجاد شده‌اند. در این شکل‌ها، ریزساختار سه فاز متفاوت به وضوح قابل شناسایی هستند: فریت دانه‌ای تغییر شکل یافته (DGF)، بینیت بالایی تغییر شکل یافته (DUB) و جزایر مارتنزیت/آستنیت باقی‌مانده تغییر شکل یافته (DMA). ازدیاد طول قابل توجه برخی دانه‌ها در جهت نورد نشان دهنده تنش اعمال شده قابل ملاحظه به ریزساختار است. همچنین شکل (۹ –ج و د) ریزساختار نمونه C-45 که توسط میکروسکوپ الکترونی به دست آمده است را نشان می‌دهد. از آنجایی که تصویر موجود در شکل (۹ –ج) از سطح مقطع چرخیده شده نمونه نورد شده گرفته شده است، به وضوح ریزساختار کشیده شده در آن مشخص است.

شایان ذکر است که فازهایی مثل UB و M/A که سختی نسبی بالاتری نیز دارند به همراه سایر رسوبات ریز مانند کاربیدها، نیتریدها و آخال‌های سولفید منگنز که دارای انرژی پیوند بالایی هستند به عنوان تله‌های هیدروژنی برگشت ناپذیر شناخته می‌شوند. این فازها و رسوبات عموما ناسازگار با فاز پس زمینه، سبب افزایش حساسیت به هیدروژن می‌شوند. اتمهای هیدروژن در فصل مشترک بین این فازها، آخال‌ها و ریزساختار پس زمینه تجمع می‌کنند. سپس با هم ترکیب می‌شوند و مولکول‌های هیدروژن را تشکیل می دهند که موجب ایجاد و تسهیل رشد ترک‌ها با کاهش انرژی مورد نیاز برای رشد آن‌ها می‌شوند [58].



شکل ۹ تصاویر FESEM مرتبط با (الف) ریزساختار نمونه C-0، (ب) فازهای مختلف نمونه C-0، از جمله فریت دانه‌ای تغییر شکل یافته (DGF)، بینیت بالایی تغییر شکل یافته (DUB) و جزایر مارتنزیت/آستنیت تغییر شکل یافته (DMA)، (ج) ریزساختار نمونه C -45 و (د) فازهای مختلف نمونه C-45

بررسی‌های مرتبط با بافت کریستالوگرافی

طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس. یکی از ساده‌ترین و در دسترس ترین روش‌های بررسی بافت فلزات، استفاده از روش طیف سنجی پراش پرتو ایکس می‌باشد. لذا در این پژوهش نیز سعی شد از این روش برای بررسی بافت آلیاژ مورد مطالعه استفاده شود. نتایج حاصل از طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس در راستای تعیین بافت آلیاژها به روش‌های مختلفی قابل نمایش است، که هر کدام از آن‌ها روش‌های تحلیلی خاص خود را داشته و اطلاعات متعددی در اختیار قرار می‌دهند. ساده‌ترین روش نمایش، مقایسه و تحلیل نتایج حاصل از طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس، مقایسه نمودارهای نرماله شده (Normalized) آن با یکدیگر است. در این روش نمودارهای بدست آمده برای نمونه-های مختلف نسبت به قله (Peak) بیشینه یکدیگر نرماله شده و تغییرات سایر قله‌ها نسبت به یکدیگر مورد بررسی و تحلیل قرار می‌گیرند [59].

همان‌طور که قبلا نیز اشاره شد، در پروژه حاضر تمامی نمونه‌ها در بازه 2θ بین ۲۰ تا ۱۰۰ درجه مورد طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس قرار گرفتند. در شکل (۱۱) نتیجه حاصل از طیف-سنجی پراش پرتو ایکس برای نمونه I-0 نمایش داده شده است. همان‌طور که در این نمودار مشاهده می‌شود تنها سه قله در زوایای حدودی 2θ برابر با ۴۴/۷، ۶۵/۱ و ۸۲/۴ درجه مشاهده شد. این سه قله با قدرت‌های متفاوت در نمونه‌های دیگر نیز ظاهر شدند، اما قله جدیدی در نمونه‌های دیگر به این مجموعه اضافه نشد، لذا به جهت ساده‌سازی، در شکل‌های آتی، نمودارها در بازه 2θ بین ۳۰ تا ۹۰ درجه رسم و مقایسه خواهند شد.

با استفاده از معادله (۱) و (۲) که به ترتیب نشان‌دهنده قانون براگ (Bragg law equation) و فاصله بین صفحات کریستالوگرافی را نشان می‌دهد و همچنین روش محاسبه فاصله صفحات کریستالی و با فرض طول موج $\lambda_{(Cu-K\alpha)}$=541874/1 Å ، می‌توان نتیجه گرفت که قله پدیدار شده در 2θ با زاویه ۴۴/۷

درجه مربوط به خانواده صفحات کریستالی با اندیس میلر {۱۱۰} (Miller indices)، زوایه ۶۵/۱ درجه مربوط به خانواده صفحات کریستالی با اندیس میلر {۱۰۰} البته با فرض n=2 و در نهایت زاویه ۸۲/۴ درجه مربوط به خانواده صفحات کریستالی با اندیس میلر {۲۱۱} می‌باشد.

$$n\lambda=2d\sin\theta \qquad (۱)$$

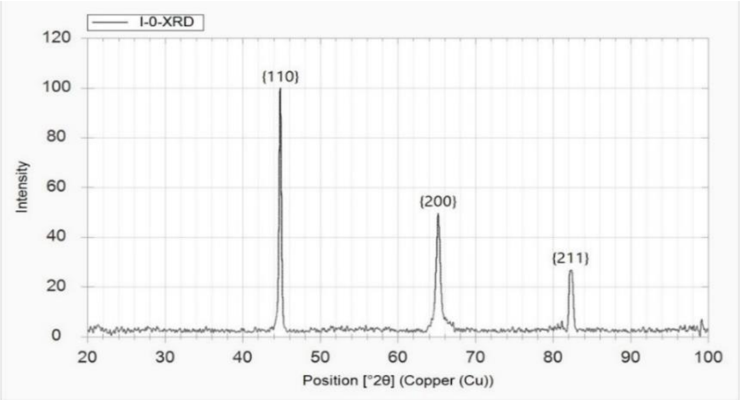
$$d^2=a^2/(h^2+k^2+l^2) \qquad (۲)$$

که در آن n مرتبه تابش (Diffraction order)، λ طول موج پرتو ایکس تابیده شده، d فاصله بین صفحات کریستالی، θ نصف زاویه بین پرتو تابیده شده و بازتابیده شده و (hkl) اندیس های میلر صفحه مد نظر است [27,59].

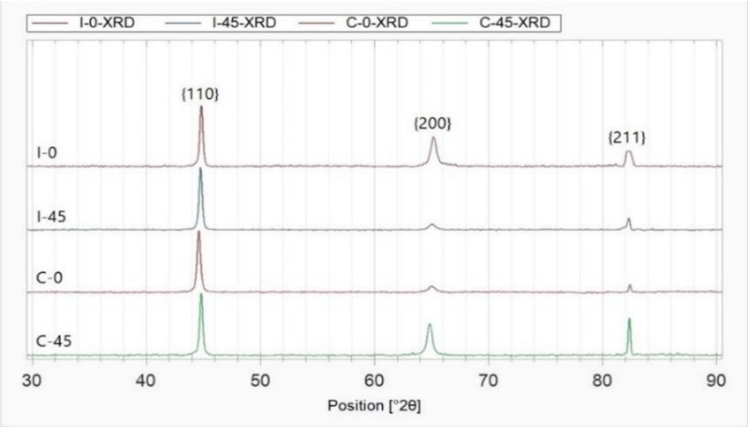
همان‌طور که در شکل (۱۱) قابل مشاهده است قدرت قله-های مرتبط با صفحات کریستالی {۱۱۰}، {۲۰۰} و {۲۱۱} پس از اعمال فرآیند کار سرد تغییراتی داشته‌اند که همه آن‌ها نسبت به قله بیشینه یعنی قله موجود در زاویه 2θ برابر با ۴۴/۷ درجه نرماله شده‌اند. به عبارت دیگر کاهش در قدرت قله‌های مرتبط با صفحات کریستالی {۲۰۰} و {۲۱۱} به معنی افزایش قدرت قله مرتبط با صفحات کریستالی {۱۱۰} بوده و بالعکس. به عبارت بهتر، به دلیل این‌که نسبت شدت قله‌ها به یکدیگر در طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس حائز اهمیت است و به عنوان مثال اگر شدت همه قله‌ها دو برابر شود، عملا هیچ تغییری در نتایج طیف‌سنجی رخ نداده است، می‌توان این‌گونه بیان کرد کاهش شدت یک یا چند قله نسبت به سایر قله یا قله‌ها می‌تواند به دو صورت تضعیف چگالی صفحات مرتبط با آن‌ها و یا تقویت چگالی صفحات مرتبط با سایر قله‌ها تفسیر شود.

همان طور که مشاهده می‌شود، شکل (۱۲) به مقایسه نتایج حاصل از طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس نمونه کار سرد شده و نمونه اولیه در دو جهت برش سطحی و چرخیده شده پرداخته است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود با اعمال تغییر شکل سرد به صورت معناداری از قدرت قله‌های مربوط به صفحات کریستالی {۲۰۰} و {۲۱۱} در سطح نمونه‌ها کاسته شده (به قدرت قله {۱۱۰} افزوده شده است) و به صورت هم-زمان به قدرت آن‌ها در نمونه چرخیده شده اضافه می‌شود (از قدرت قله {۱۱۰} کاسته شده است). با توجه به مطالعات پیشینیان [59,60] اعمال کار سرد سبب تقویت بافت مرجح و غالب بر روی سطح نمونه‌های دارای مؤلفه بافت مکعبی (Cube texture component) یا مؤلفه مکعبی چرخیده (Rotated Cube texture component) می‌شود. لذا تضعیف قله‌های {۲۰۰} و {۲۱۱} نسبت به قله {۱۱۰} در سطح نمونه‌ها می‌تواند نشان دهنده عدم وجود بافت مرجح مکعبی در سطح نمونه اولیه موسوم به I باشد.

همچنین با مشاهده شکل (۱۲) می‌توان نتیجه گرفت که شدت قله {۲۱۱} در مقایسه با قله {۲۰۰} تغییرات کمتری داشته است. شایان ذکر است که شدت قله {۲۰۰} در واقع چگالی صفحات کریستالی {۱۰۰} در نمونه را مشخص می‌کنند. این موضوع اولا به این جهت مهم است که صفحات کریستالی {۱۱۰} و {۱۰۰}، به ترتیب صفحاتی با بیشترین چگالی اتمی در فلزات با ساختار بلوری مکعب مرکز پر (bcc) هستند و دوما انتخاب این دو صفحه با فلسفه انتخاب دو جهت برش نمونه‌ها (سطح و مقطع چرخیده شده با دو چرخش ۴۵ درجه) هم‌خوانی دارد.



شکل ۱۱ نتیجه حاصل از طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس برای نمونه I-0



شکل ۱۲ مقایسه نتایج حاصل از طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس نمونه کار سرد شده و نمونه اولیه در دو جهت برش سطحی و مقطع ۴۵ درجه چرخیده

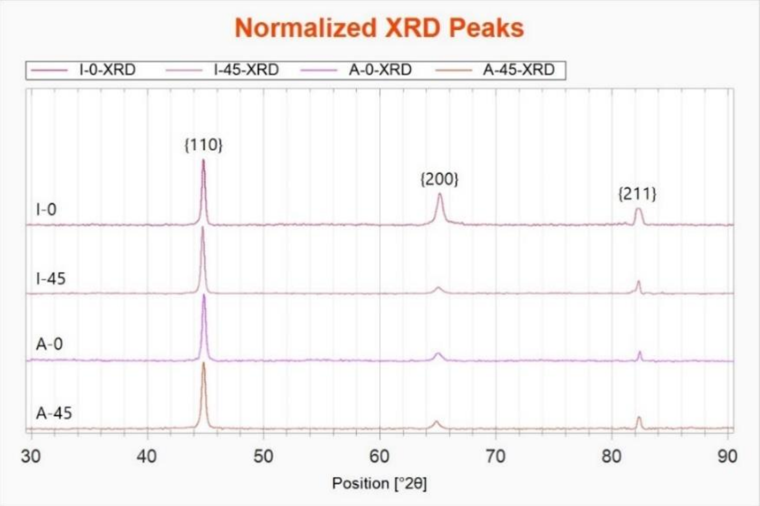
البته باید توجه داشت که تنها با اتکا به نتایج این آزمون نمی‌توان این دو نمونه را دارای بافت مرجع معرفی کرد. لذا تحلیل‌های ارائه شده مبتنی بر طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس، تنها یک دید کلی از چگالی صفحات کریستالی فوق الذکر و تغییرات آن‌ها را در مقایسه با یکدیگر ارائه می‌دهند. در این راستا با مقایسه نمودارهای موجود در شکل (۱۲) می‌توان نتیجه گرفت که اعمال کار سرد بر روی نمونه I سبب تضعیف چگالی صفحات کریستالی {۱۰۰} بر روی سطح آن شده است. به عبارت دیگر صفحات کریستالی {۱۱۰} در مقایسه با صفحات کریستالی {۱۰۰} پس از اعمال تغییر شکل سرد، دارای چگالی بیشتری بر روی سطح نمونه هستند. این امر را می‌توان ناشی از تقویت مؤلفه بافت گوس (Goss texture component) و مؤلفه بافت گوس چرخیده (Rotated Goss texture component) در سطح نمونه دانست.

پارامتر بافت (Texture parameter). یکی دیگر از روش‌های نمایش نتایج حاصل از طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس فلزات، استفاده از روش محاسبه پارامتر بافت می‌باشد. در این روش که اساسا مشابه روش نرماله کردن نمودارهاست، نتایج ملموس و کمی‌تری در مقایسه با تحلیل‌های کیفی روش قبل حاصل می‌شود. تفاوت اصلی این روش با روش نرماله کردن نمودارها در این است که در روش محاسبه پارامتر بافت، میزان تغییرات قله‌ها نسبت به میزان میانگین کلی تغییر در همه قله‌ها، نرماله می‌شود. به عبارت دیگر ابتدا میانگینی از میزان تغییرات همه قله‌ها در اثر اعمال هر نوع عملیات مکانیکی یا ترمومکانیکی بدست آورده می‌شود و آنگاه میزان تغییرات هر قله را با آن میانگین مقایسه می‌کنند. مزیت اصلی این روش، ارائه نتایج کمی و قابل مقایسه و عدم حذف یک قله در هر طیف به عنوان قله بیشینه و مرجع است. البته لازم به ذکر است که در این روش نیز به یک مرجع برای مقایسه تغییرات شدت و ضعف قله‌ها نیاز است که باید یک نمونه با بافت تصادفی را برای این منظور انتخاب کرد. برای این منظور نمونه آنیل شده انتخاب شد. شکل (۱۳) نشان‌دهنده نتایج بدست آمده از طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس برای نمونه آنیل شده موسوم به A در مقایسه با نمونه اولیه موسوم به I است. از آنجایی که نتایج حاصل از طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس برای نمونه آنیل شده در دو جهت برش سطحی و مقطع ۴۵ درجه حکایت از شباهت قدرت قله‌های {۱۰۰}، {۲۱۱} و {۱۱۰} دارد، می‌توان نتیجه گرفت این نمونه آنیل شده تا حدود زیادی دارای بافت تصادفی بوده و می‌توان آن را به عنوان نمونه مرجع با بافت تصادفی برای ادامه محاسبات در این مرحله انتخاب کرد.

معادله (۳) مفهوم پارامتر بافت با توضیحات فوق را در خود گنجانده و به صورت کاربردی به نمایش می‌گذارد:

$$\mathrm{T.P.} = \frac{\frac{I_{hkl}}{I^{o}_{hkl}}}{\frac{1}{n}\Sigma\frac{I_{hkl}}{I^{o}_{hkl}}} \qquad (۳)$$

که در آن I^{o}_{hkl} شدت قله مربوط به صفحه با اندیس میلر (hkl) در طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس برای نمونه مرجع با بافت تصادفی، I_{hkl} شدت قله مربوط به صفحه با اندیس میلر (hkl) در طیف سنجی پراش پرتو ایکس برای نمونه مورد نظر و n تعداد قله‌های ظاهر شده و مورد مقایسه قرار گرفته می‌با شد [59].



شکل ۱۳ مقایسه نتایج حاصل از طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس نمونه آنیل شده و نمونه اولیه در دو جهت برش سطحی و مقطع ۴۵ درجه

اگر نمونه پس از اعمال تغییر شکل هیچ گونه تفاوتی در بافت آن ایجاد نشود، صورت و مخرج کسر بالا به گونه‌ای تغییر می‌کنند که حاصل آن یک باشد. به عبارت دیگر مقدار پارامتر بافت بدست آمده نزدیک به عدد یک نشان دهنده نزدیک بودن بافت مورد مطالعه به بافت تصادفی است. از طرف دیگر اگر یکی از قله‌های مرتبط با طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس فلز مورد نظر میزان تغییرات نسبتا زیادی را در مقایسه با میزان تغییرات سایر قله‌ها به نمایش بگذارد یا به عبارتی چگالی صفحه کریستالی مرتبط با آن افزایش چشم‌گیری در مقایسه با سایر صفحات کریستالوگرافی داشته باشد، پارامتر بافت مرتبط با آن قله به سمت عدد n میل خواهد کرد. به عبارت دیگر عدد پارامتر بافت بین دو عدد صفر و n متغیر خواهد بود. عددهای زیر یک تا صفر به معنی تضعیف یک قله در مقایسه با قله مشابه در نمونه با بافت تصادفی و عددهای بالاتر از یک تا n به معنی تقویت شدن یک قله نسبت به قله مشابه در نمونه با بافت تصادفی است. با این تفاسیر و با انجام محاسبات فوق الذکر، جدول (۲) که نشان‌دهنده پارامترهای بافت برای هر یک قله‌ها در هر نمونه می‌باشد، بدست آمد. در این مرحله و با بدست آوردن این جدول با اطمینان خاطر بیشتری می‌توان در مورد بافت مرجح نمونه‌ها پس از اعمال کار سرد اظهار نظر کرد.

با در نظر گرفتن موارد فوق، از جدول (۲) می‌توان دریافت حتی نمونه اولیه موسوم به I نیز نسبت به بافت تصادفی، دارای یک بافت مرجح است. این موضوع را می‌توان تا حدودی از روی شکل (۱۳) نیز متوجه شد. جدول (۲) نشان می‌دهد سطح نمونه اولیه دارای یک بافت مرجح مکعبی یا مکعبی چرخیده از صفحات {۱۰۰} با پارامتر بافت نسبتا بالایی است. همین امر در مقطع ۴۵ درجه نمونه اولیه با تقویت شدن پارامتر بافت گوسی یا گوسی چرخیده از صفحات {۱۱۰} تایید کننده بافت سطحی است. همان‌طور که در فصل‌های گذشته نیز ذکر شد، نمونه اولیه موسوم به I، قطعه جدا شده از یک فولاد X70 می‌باشد که از خطوط انتقال صنایع گازی و نفتی جدا شده است. لذا با علم به این که این قطعه فولاد، قبل از هر گونه عملیات اضافی بر روی آن، از یک فرآیند ترمومکانیکی مشخص و استاندارد تولید شده است، داشتن یک بافت مرجح برای نمونه اولیه، توجیه می‌شود.

جدول ۲ پارامترهای بافت برای هر یک قله‌ها در هر نمونه

Sample name	Texture Parameter		
	T.P. {110}	T.P. {200}	T.P. {211}
I - 0	0.468	1.879	0.653
I - 45	1.921	0.821	1.164
C - 0	1.167	0.980	0.852
C - 45	0.346	1.464	1.190

با مشاهده سطرهای بعدی در جدول (۲) و تغییرات پارامتر بافت برای نمونه کار سرد شده موسوم به C، می‌توان دریافت که

با اعمال تغییر شکل شدید ۸۰٪ بر روی نمونه اولیه، به نظر می‌رسد شدت بافت مرجح با صفحات کریستالی {۱۰۰} در سطح نمونه تضعیف شده و در مقابل شدت بافت مرجح صفحات کریستالی {۱۱۰} در آن تقویت که شده است. به عبارت دیگر جدول (۲) نشان می‌دهد، نمونه C در مقایسه با نمونه I بر روی سطح خود دارای بافت مکعبی تضعیف شده و بافت گوسی تقویت شده می‌باشد. نکته جالب توجه این‌جاست که با بررسی پارامترهای بافت در مقطع ۴۵ درجه نمونه موسوم به C، مشخص می‌شود که در این حالت بر خلاف بافت سطحی، بافت مکعبی تقویت و بافت گوسی تضعیف شده است، با این تفاوت که به نظر می‌رسد میزان تضعیف شدن بافت گوسی به مراتب بیشتر از میزان تقویت شدن بافت مکعبی است.

گزارش شده است که صفحات کریستالی {۱۰۰} به دلیل داشتن سیستم‌های لغزشی ناکافی در شبکه بلوری مکعبی مرکز پر (bcc)، دارای مسیرهای شکست بین‌دانه‌ای (Intergranular) و درون‌دانه‌ای (Intragranular) با مقاومت کم بیشتری است [8]. البته درک کامل نقش بافت کریستالوگرافی بر خواص مکانیکی و مخصوصا شکست‌های مرتبط با هیدروژن (HIC) بسیار پیچیده است.، با این حال محققین دریافته‌اند که ارتباطی قطعی بین آن‌ها وجود دارد. به عنوان نمونه گزارش شده است که بافت‌های مکعبی و مکعبی چرخیده به دلیل توانایی کمی که در آزادسازی تمرکز تنش دارند، سبب تضعیف خواص مکانیکی فولاد می‌شوند [61]. در مقابل نشان داده شده است که بافت گوسی با چگالی بالای صفحات کریستالی {۱۱۰} مقاومت بیشتری در برابر شکست‌های ناشی از هیدروژن از خود نشان می‌دهند [62]. لذا به نظر می‌رسد که می‌توان این گونه نتیجه گرفت که فرآیند کار سرد به لحاظ تحلیل بافت کریستالوگرافی می‌تواند سبب بهبود خواص مکانیکی سطحی فولاد مورد مطالعه شود.

همچنین می‌توان تغییرات بافت سطحی فولاد را به خواص الکتروشیمیایی و مخصوصا مقاومت به خوردگی آن مرتبط دانست. درک ارتباط بین بافت سطحی و خوردگی فولاد مستلزم توجه به این نکته است که صفحات کریستالی متراکم‌تر، که با انرژی سطحی کم شناخته می‌شوند (بدلیل تعداد پیوند شکسته شده کمتر)، با سرعت کمتری نسبت به صفحات کریستالی با تراکم کمتر که انرژی سطحی بالاتری دارند دچار خوردگی می‌شوند. به طور کلی گزارش شده است که صفحات کریستالوگرافی با چگالی اتمی کمتر (انرژی سطحی بالاتر) محل‌های مناسب‌تری برای واکنش آندی انحلال فراهم می‌کنند [63]. در نتیجه، خوردگی را می‌توان با جهت‌گیری دانه‌ها مرتبط دانست و به نظر می‌رسد با اعمال فرآیندهای متالورژیکی که منجر به قرارگیری صفحات کریستالی متراکم در سطح شوند، بتوان مقاومت به انحلال آندی فولاد را کاهش داد. در همین راستا گزارش شده است که با افزایش کسر حجمی بافت کریستالی گوسی با چگالی بالای صفحات {۱۱۰} مقاومت بالایی در برابر خوردگی ایجاد کرده است، در حالی که افزایش شدت بافت کریستالی مکعبی با چگالی صفحات {۱۰۰} منجر به انحلال آندی بیشتر شده است [64].

البته شایان ذکر است که قضاوت فقط بر اساس اطلاعات بدست آمده از طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس برای مشخص کردن بافت‌های مرجح در فلزات و همچنینی نتیجه‌گیری در مورد خواص مکانیکی آن‌ها، می‌تواند کمی از واقعیت فاصله داشته باشد، چرا که در این روش از استفاده از پراش پرتو ایکس، بدلیل تک زاویه بودن تابش، فقط صفحات کریستالوگرافی کمی مورد بررسی قرار می‌گیرند و نمی‌توان یک دید کلی از چگالی تمام صفحات کریستالوگرافی نمونه بدست آورد.

نتیجه‌گیری

بررسی‌ها در این پژوهش بر روی بررسی تغییرات ریزساختاری و جهت‌گیری کریستالی فولاد خط لوله API 5L X70 در دو مقطع مختلف در اثر اعمال کار سرد متمرکز شده است. نتایج و تحلیل‌های مهم حاصل شده از این پژوهش به شرح زیر خلاصه می‌شود:

۱. تصاویر FESEM و میکروسکوپ نوری نشان داد که ریزساختار فولاد اولیه شامل فریت دانه‌ای، بینیت بالایی و جزایر مارتنزیت/ آستنیت باقی‌مانده است.

۲. تصاویر FESEM و میکروسکوپ نوری همچنین تشکیل دانه‌های کشیده شده را در مقطع ۴۵ درجه چرخیده نمونه در اثر کار سرد تایید می‌کنند که در نتیجه آن انرژی ذخیره شده در ریزساختار افزایش یافته است.

۳. جهت‌گیری کریستالی صفحات کریستالوگرافی {۱۰۰} در اثر اعمال کار سرد به صفحات کریستالوگرافی {۱۱۰} در سطح تبدیل شد و این اتفاق به صورت معکوس در مقطع ۴۵

چرخیده نمونه مشاهده شد.

تقدیر و تشکر

مراجع

[1] H. Tamehiro, T. Takeda, S. Matsuda, K. Yamamoto, and N. Okumura, "Effect of Accelerated Cooling after Controlled Rolling on the Hydrogen Induced Cracking Resistance of Line Pipe Steel," *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, vol. 25, no. 9, pp. 982-988, 1985. https://doi.org/10.2355/isijinternational1966.25.982

[2] E. Ohaeri, U. Eduok, and J. Szpunar, "Relationship between microstructural features in pipeline steel and hydrogen assisted degradation," *Engineering Failure Analysis,* vol. 96, pp. 496-507, 2019. https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2018.11.008

[3] M. A. Mohtadi-Bonab, M. Eskandari, K. M. M. Rahman, R. Ouellet, and J. A. Szpunar, "An extensive study of hydrogen-induced cracking susceptibility in an API X60 sour service pipeline steel," *International Journal of Hydrogen Energy,* vol. 41, no. 7, pp. 4185-4197, 2016. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.01.031

[4] M. Eskandari, M. A. Mohtadi-Bonab, and J. A. Szpunar, "Evolution of the microstructure and texture of X70 pipeline steel during cold-rolling and annealing treatments," *Materials & Design,* vol. 90, pp. 618-627, 2016. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.11.015

[5] C. Lesch, N. Kwiaton, and F. B. Klose, "Advanced High Strength Steels (AHSS) for Automotive Applications − Tailored Properties by Smart Microstructural Adjustments," *steel research international,* vol. 88, no. 10, pp. 1700210, 2017. https://doi.org/10.1002/srin.201700210

[6] F. G. Caballero, H, Roelofs, St. Hasler, C. Capdevila, J. Chao, J. Cornide, and C. Garcia-Mateo, "Influence of bainite morphology on impact toughness of continuously cooled cementite free bainitic steels," *Materials Science and Technology,* vol. 28, no. 1, pp. 95-102, 2012. https://doi.org/10.1179/1743284710Y.0000000047

[7] E. Sadeghi Meresht, T. Shahrabi Farahani, and J. Neshati, "Failure analysis of stress corrosion cracking occurred in a gas transmission steel pipeline," *Engineering Failure Analysis*, vol. 18, no. 3, pp. 963-970, 2011. https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2010.11.014

[8] M. A. Mohtadi-Bonab, J. A. Szpunar, and S. S. Razavi-Tousi, "Hydrogen induced cracking susceptibility in different layers of a hot rolled X70 pipeline steel," *International Journal of Hydrogen Energy,* vol. 38, no. 31, pp. 13831-13841, 2013. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.08.046

[9] Y. Baik and Y. Choi, "The effects of crystallographic texture and hydrogen on sulfide stress corrosion cracking behavior of a steel using slow strain rate test method," *The Physics of Metals and Metallography*, vol. 115, no. 13, pp. 1318-1325, 2014. https://doi.org/10.1134/S0031918X14130031

[10] E. Fallahmohammadi, F. Bolzoni, G. Fumagalli, G. Re, G. Benassi, and L. Lazzari, "Hydrogen diffusion into three metallurgical microstructures of a C–Mn X65 and low alloy F22 sour service steel pipelines," *International Journal of Hydrogen Energy,* vol. 39, no. 25, pp. 13300-13313, 2014. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.06.122

[11] M. A. Mohtadi-Bonab, M. Eskandari, and J. A. Szpunar, "Texture, local misorientation, grain boundary and recrystallization fraction in pipeline steels related to hydrogen induced cracking," *Materials Science and Engineering: A,* vol. 620, pp. 97-106, 2015. https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.10.009

[12] M. A. Mohtadi-Bonab, J. A. Szpunar, R. Basu, and M. Eskandari, "The mechanism of failure by hydrogen induced cracking in an acidic environment for API 5L X70 pipeline steel," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 2, pp. 1096-1107, 2015. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.11.057

[13] R. A. Oriani and P. H. Josephic, "Hydrogen-enhanced load relaxation in a deformed medium-carbon steel," *Acta Metallurgica,* vol. 27, no. 6, pp. 997-1005, 1979. https://doi.org/10.1016/0001-6160(79)90187-1

[14] A. H. S. Bueno, E. D. Moreira, and J. A. C. P. Gomes, "Evaluation of stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement in an API grade steel," *Engineering Failure Analysis*, vol. 36, pp. 423-431, 2014. https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2013.11.012

[15] E. Ohaeri, J. Szpunar, F. Fazeli, and M. Arafin, "Hydrogen induced cracking susceptibility of API 5L X70 pipeline steel in relation to microstructure and crystallographic texture developed after different thermomechanical treatments," *Materials Characterization,* pp. 142-156, 2018. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.08.034

[16] J. A. Lee, D. H. Lee, M. Y. Seok, U. B. Baek, Y. H. Lee, S. H. Nahm, and J. I. Jang, "Hydrogen-induced toughness drop in weld coarse-grained heat-affected zones of linepipe steel," *Materals Chara Cterization*, vol. 82, 2013/08 2013. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2013.05.001

[17] A. J. Haq, K. Muzaka, D. P. Dunne, A. Calka, and E. V. Pereloma, "Effect of microstructure and composition on hydrogen permeation in X70 pipeline steels," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 5, pp. 2544-2556, 2013. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.11.127

[18] D. Hejazi, A. J. Haq, N. Yazdipour, D. P. Dunne, A. Calka, F. Barbaro, and E. V. Pereloma, "Effect of manganese content and microstructure on the susceptibility of X70 pipeline steel to hydrogen cracking," *Materials Science and Engineering*: A, vol. 551, pp. 40-49, 2012. https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.04.076

[19] J. Moon, C. Park, and S.-J. Kim, "Influence of Ti addition on the hydrogen induced cracking of API 5L X70 hot-rolled pipeline steel in acid sour media," *Metals and Materials International*, vol. 18, no. 4, pp. 613-617, 2012. https://doi.org/10.1007/s12540-012-4007-x

[20] V. Venegas, F. Caleyo, T. Baudin, J. H. Espina-Hernández, and J. M. Hallen, "On the role of crystallographic texture in mitigating hydrogen-induced cracking in pipeline steels," *Corrosion Science,* vol. 53, no. 12, pp. 4204-4212, 2011. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.08.031

[21] C. Junjia, G. Sun, J. Xu, X. Huang, and G. Li, "A method to evaluate the formability of high-strength steel in hot stamping," *Materials and Design,* vol. 77, pp. 95-109, 2015. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.04.009

[22] S. I. Wright and D. P. Field, "Recent studies of local texture and its influence on failure," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 257, no. 1, pp. 165-170, 1998. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(98)00835-1

[23] C. Herrera, N. B. Lima, A. F. Filho, R. L. Plaut, and A. F. Padilha, "Texture and mechanical properties evolution of a deep drawing medium carbon steel during cold rolling and subsequent recrystallization," *Journal of Materials Processing Technology,* vol. 209, no. 7, pp. 3518-3524, 2009. https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2008.08.007

[24] A. Ghosh, S. Kundu, and D. Chakrabarti, "Effect of crystallographic texture on the cleavage fracture mechanism and effective grain size of ferritic steel," *Scripta Materialia,* vol. 81, pp. 8-11, 2014. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.02.007

[25] M. A. Mohtadi-Bonab, R. Karimdadashi, M. Eskandari, and J. A. Szpunar, "Hydrogen-Induced Cracking Assessment in Pipeline Steels Through Permeation and Crystallographic Texture Measurements," *Journal of Materials Engineering and Performance,* vol. 25, no. 5, pp. 1781-1793, 2016. https://doi.org/10.1007/s11665-016-2021-8

[26] M. A. Arafin, and J. A. Szpunar, "A new understanding of intergranular stress corrosion cracking resistance of pipeline steel through grain boundary character and crystallographic texture studies," *Corrosion Science*, vol. 51, no. 1, pp. 119-128, 2009. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.10.006

[27] R. K. Ray, J. J. Jonas, M. P. Butrón-Guillén, and J. Savoie, "Transformation Textures in Steels," *ISIJ International*, vol. 34, no. 12, pp. 927-942, 1994. https://doi.org/10.2355/isijinternational.34.927

[28] V. Javaheri, N. Khodaie, A. Kaijalainen, and D. Porter, "Effect of niobium and phase transformation temperature on the microstructure and texture of a novel 0.40% C thermomechanically processed steel," *Materials Characterization*, vol. 142, pp. 295-308, 2018. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.05.056

[29] J. Li, X. Gao, L. Du, and Z. Liu, "Relationship between microstructure and hydrogen induced cracking behavior in a low alloy pipeline steel," *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 33, no. 13, pp. 1504-1512, 2017. https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.09.013

[30] U. K. Viswanathan, G. K. Dey, and M. K. Asundi, "Precipitation Hardening in 350 Grade Maraging Steel," *Metallurgical Transactions A,* vol. 24, no. 11, pp. 2429-2442, 1993. https://doi.org/10.1007/BF02646522

[31] M. Masoumi, C. C. Silva, and H. F. G. d. Abreu, "Effect of Rolling in the Recrystallization Temperature Region Associated with a Post-Heat Treatment on the Microstructure, Crystal Orientation, and Mechanical Properties of API 5L X70 Pipeline Steel," *Materials Research*, vol. 20, no. 1, 2017. https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0651

[32] M. W. Zhou, and H. Yu, "Effects of precipitates and inclusions on the fracture toughness of hot rolling X70 pipeline steel plates," International Journal of Minerals, *Metallurgy, and Materials*, vol. 19, no. 9, pp. 805-811, 2012. https://doi.org/10.1007/s12613-012-0632-0

[33] J. Song, and W. A. Curtin, "Mechanisms of hydrogen-enhanced localized plasticity: An atomistic study using α-Fe as a model system," *Acta Materialia*, vol. 68, pp. 61–69, 2014. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.01.008

[34] G. W. Hong, and J. Y. Lee, "The interaction of hydrogen and the cementite-ferrite interface in carbon steel," *Journal of Materials Science*, vol. 18, no. 1, pp. 271-277, 1983. https://doi.org/10.1007/BF00543835

[35] W. Y. Choo, and J. Y. Lee, "Effect of cold working on the hydrogen trapping phenomena in pure iron," *Metallurgical Transactions A*, vol. 14, no. 7, pp. 1299-1305, 1983. https://doi.org/10.1007/BF02664812

[36] M. A. Mohtadi-Bonab, M. Eskandari, and J. A. Szpunar, "Effect of arisen dislocation density and texture components during cold rolling and annealing treatments on hydrogen induced cracking susceptibility in pipeline steel," *Journal of Materials Research*, vol. 31, no. 21, pp. 3390-3400, 2016. https://doi.org/10.1557/jmr.2016.357

[37] A. Laureys, T. Depover, R. Petrov, and K. Verbeken, "Microstructural characterization of hydrogen induced cracking in TRIP-assisted steel by EBSD," *Materials Characterization*, vol. 112, pp. 169-179, 2016. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2015.12.017

[38] R. Joodaki, S. R. Alavi Zaree, K. Gheisari, and M. Eskandari, "Effect of Annealing Treatments on the Microstructure and Texture Development in API 5L X60 Microalloyed Pipeline Steel," *Journal of Materials Engineering and*

Performance, vol. 26, pp. 2003-2013, 2017. https://doi.org/10.1007/s11665-017-2673-z

[39] M. Gomez, P. Valles, and S. F. Medina, "Evolution of microstructure and precipitation state during thermomechanical processing of a X80 microalloyed steel," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 528, no. 13-14, pp. 4761-4773, 2011. https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.02.087

[40] K. Nishioka, and K. Ichikawa, "Progress in thermomechanical control of steel plates and their commercialization," *Science and Technology of Advanced Materials,* vol. 13, no. 2, pp. 023001, 2012. https://doi.org/10.1088/1468-6996/13/2/023001

[41] Y. Atsuhiko, H. Morikawa, O. Yasumitsu, and K. Itoh, "Formulation of Static Recrystallization of Austenite in Hot Rolling Process of Steel Plate," *Isij International,* vol. 27, pp. 425-431, 1987. https://doi.org/10.2355/isijinternational1966.27.425

[42] N. Yazdipour, A. J. Haq, K. Muzaka, and E. V. Pereloma, "2D modelling of the effect of grain size on hydrogen diffusion in X70 steel," *Computational Materials Science,* vol. 56, pp. 49-57, 2012. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2012.01.003

[43] A. Thomas, and J. Szpunar, "Effect of Cold-Rolling on Hydrogen Diffusion and Trapping in X70 Pipeline Steel," *Journal of Engineering Materials and Technology, Transactions of the ASME,* vol. 143, no. 3, pp. 031002-031013, 2021. https://doi.org/10.1115/1.4049320

[44] H. M. Ha, J.-H. Ai, and J. R. Scully, "Effects of Prior Cold Work on Hydrogen Trapping and Diffusion in API X-70 Line Pipe Steel During Electrochemical Charging," *Corrosion*, vol. 70, no. 2, pp. 166-184, 2013. https://doi.org/10.5006/0990

[45] H. Huang, and W. J. D. Shaw, "Electrochemical Aspects of Cold Work Effect on Corrosion of Mild Steel in Sour Gas Environments," *Corrosion*, vol. 48, no. 11, pp. 931–939, 1992. https://doi.org/10.5006/1.3315896

[46] M. Zhu, X. Li, Zh. Liu, Sh. Wang, T. Zhao, and J. Jia, "Effect of Strength and Microstructure on Stress Corrosion Cracking Behavior and Mechanism of X80 Pipeline Steel in High pH Carbonate/Bicarbonate Solution," *Journal of Materials Engineering and Performance,* vol. 23, pp. 1358–1365, 2014. https://doi.org/10.1007/s11665-014-0880-4

[47] J. Xu, R. D. K. Misra, B. Guo, Z. Jia, and L. Zheng, "Understanding variability in mechanical properties of hot rolled microalloyed pipeline steels: Process–structure–property relationship," *Materials Science and Engineering: A,* vol. 574, pp. 94-103, 2013. https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.03.017

[48] J. Q. Wang, A. Atrens, D. R. Cousens, P. M. Kelly, C. Nockolds, and S. Bulcock, "Measurement of grain boundary composition for X52 pipeline steel," *Acta Materialia,* vol. 46, no. 16, pp. 5677-5687, 1998. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00246-8

[49] M. Jiang, L. N. Chen, J. He, G. Chen, and C. Li, "Effect of controlled rolling/controlled cooling parameters on microstructure and mechanical properties of the novel pipeline steel," *Advances in Manufacturing,* vol. 2, pp. 265-274, 2014. https://doi.org/10.1007/s40436-014-0084-z

[50] B. Hwang, Y. M. Kim, S. Lee, N. J. Kim, and J. Y. Yoo, "Correlation of rolling condition, microstructure, and low-temperature toughness of X70 pipeline steels," *Metallurgical and Materials Transactions A,* vol. 36, no. 7, pp. 1793-1805, 2005. https://doi.org/10.1007/s11661-005-0043-1

[51] H. K. D. H. Bhadeshia, and J. W. Christian, "Bainite in steels," *Metallurgical Transactions A*, vol. 21, no. 3, pp. 767-797, 1990. https://doi.org/10.1007/BF02656561

[52] S. Zajac, V. Schwinn, and K. H. Tacke, "Characterisation and Quantification of Complex Bainitic Microstructures in High and Ultra-High Strength Linepipe Steels," *Materials Science Forum - MATER SCI FORUM,* vol. 500-501, pp. 387-394, 2005. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.500-501.387

[53] B. L. Bramfitt, and J. G. Speer, "A perspective on the morphology of bainite," *Metallurgical Transactions A,* vol. 21, no. 3, pp. 817-829, 1990. https://doi.org/10.1007/BF02656565

[54] T. Araki, I. Kozasu, H. Tankechi, K. Shibata, M. Enomoto, and H. Tamehiro, "Atlas for bainitic microstructures," *ISIJ,* Tokyo, Japan, vol. 1, pp. 4-5, 1992.

[55] P. Cizek, B. P. Wynne, C. H. J. Davies, B. C. Muddle, and P. D. Hodgson, "Effect of composition and austenite deformation on the transformation characteristics of low-carbon and ultralow-carbon microalloyed steels," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 33, no. 5, pp. 1331-1349, 2002. https://doi.org/10.1007/s11661-002-0059-8

[56] M. X. Zhang, and P. M. Kelly, "Accurate orientation relationship between ferrite and austenite in low carbon martensite and granular bainite," *Scripta Materialia*, vol. 47, no. 11, pp. 749-755, 2002. https://doi.org/10.1016/S1359-6462(02)00196-3

[57] G. K. Tirumalasetty, M. A. Van Huis, C. M. Fang, Q. Xu, F. D. Tichelaar, D. N. Hanlon, J. Sietsma, and H. W. Zandbergen, "Characterization of NbC and (Nb,Ti)N nanoprecipitates in TRIP assisted multiphase steels," *Acta Materialia,* vol. 59, no. 19, pp. 7406-7415, 2011. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.08.012

[58] S. M. Lee, and J. Y. Lee, "The effect of the interface character of TiC particles on hydrogen trapping in steel," *Acta Metallurgica,* vol. 35, no. 11, pp. 2695-2700, 1987. https://doi.org/10.1016/0001-6160(87)90268-9

[59] A. Haldar, S. Suwas, and D. Bhattacharjee, "Microstructure and Texture in Steels: and Other Materials," 2009.

[60] R. K. Ray, J. J. Jonas, and R. E. Hook, "Cold rolling and annealing textures in low carbon and extra low carbon steels," *International Materials Reviews,* vol. 39, no. 4, pp. 129-172, 1994. https://doi.org/10.1179/imr.1994.39.4.129

[61] M. Koyama, E. Akiyama, T. Sawaguchi, K. Ogawa, I. V. Kireeva, Y. I. Chumlyakov, and K. Tsuzaki, "Hydrogen-assisted quasi-cleavage fracture in a single crystalline type 316 austenitic stainless steel," *Corrosion Science,* vol. 75, pp. 345–353, 2013. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.06.018

[62] J. I. Verdeja, J. Asensio, and J. A. Pero-Sanz, "Texture, formability, lamellar tearing and HIC susceptibility of ferritic and low-carbon HSLA steels," *Materials Characterization,* vol. 50, no. 1, pp. 81-86, 2003. https://doi.org/10.1016/S1044-5803(03)00106-2

[63] D. H. Dwivedi, K. Lepkova, and T. Becker, "Carbon steel corrosion: a review of key surface properties and characterization methods," *RSC Advances*, vol. 7, no. 8, pp. 4580-4610, 2017. https://doi.org/10.1039/C6RA25094G

[64] S. A. Park, J. G. Kim, Y. S. He, K. S. Shin, and J. B. Yoon, "Comparative study on the corrosion behavior of the cold rolled and hot rolled low-alloy steels containing copper and antimony in flue gas desulfurization environment," *The Physics of Metals and Metallography,* vol. 115, no. 13, pp. 1285-1294, 2014. https://doi.org/10.1134/S0031918X14130201

Journal of Metallurgical and Materials Engineering, 35, 3. 2024. (83-98)

Ferdowsi University of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

https://jmme.um.ac.ir

Iron&Steel Society of Iran

Investigating the Effect of Adding WS2 Nanosheets on the Microstructure and Mechanical Properties of 5083 Aluminum Alloy Welded by Friction Stir Welding (FSW) Method*

Research Article

Mohammad Alipour[1]

DOI: 10.22067/jmme.2024.85793.1133

1- Introduction

Due to their high strength-to-weight ratio, good formability, and high corrosion resistance, aluminum alloys are widely used in the aerospace, shipbuilding, and railway industries. Friction stir welding is one of the solid state welding methods, which is mainly used for welding metal alloys such as aluminum and magnesium alloys, and now it can also be used for welding polymers. This method has advantages such as low welding temperature, less deformation, less welding defects (eg less porosity, less cracking) and welds with high mechanical properties. Some industries such as automotive and aviation have paid great attention to this process. For example, in the automotive industry, Al/AlMMC has been used to replace cast iron components such as pistons, engine blocks, cylinder heads, brake calipers, and rotors. Recently, several studies have investigated the feasibility of FSW of aluminum matrix composites and it has been found that FSW is successful in producing high-quality welds with no visible defects and homogeneous distribution of reinforcements and improved joint efficiency. To better strengthen the welding area, different nanoparticles can be used to improve the strength of the welding area. If the alloy undergoes heat treatment after welding at a high temperature, the presence of scattered particles inhibits grain growth and even prevents abnormal grain growth. Therefore, the presence of reinforcing particles not only prevents grain growth, but also increases mechanical and tribological properties. In this research, the optimal conditions for producing welds by adding WS2 nanosheets have been investigated. For comparison, a plate with constant welding parameters without adding nanoplates was welded. Mechanical and microstructural properties were evaluated. FSW was performed on AA5083 aluminum alloy, which is a solid solution strengthened/strain hardened Al-Mg-Mn alloy that is widely used due to its special properties.

2- Experimental

In this study, aluminum alloy plate 5083 with dimensions of 160x70x5 mm3 in annealed condition was used. The chemical composition of the alloy is presented in Table 1. The WS2 nanosheets used in this research have purity of 99% with an average particle size of 70 nm. To apply the powder, a groove with a depth of 0.5 mm and a width of 1 mm was created. The plates were put together to form a perfect square.

Rotation speeds of 300, 500 and 700 rpm and advance speed of 14 and 28 mm/min have been used. Then, the sample with the highest tensile strength was selected as the optimal sample, and in this combination, the rotation speed and the forward movement speed were obtained. The effect of passes was also evaluated. The tool was made of hot work steel (H13) with a hardness of HRC 52, shoulder diameter of 20 mm, pin diameter of 6 mm, and pin height of 4.6 mm. To facilitate the material flow during the process and improve the quality, the tilt angle of the rotary tool relative to the z-axis of the milling machine was chosen to be 3 degrees for all samples.

In order to evaluate the microstructure of the weld samples in the cross-section perpendicular to the weld zone, standard metallographic method ASTM E3-01 was used. The samples were metallographed by No. 2000 sandpaper and polished to make the sample surface smooth, and then etched by a solution containing 82 mL of H_2O, 15.5 mL of HNO_3, and 0.5 mL of HF. Unione model optical microscope and scanning electron microscope (SEM) were used to study the microstructure of the samples. In addition, grain size measurements were performed using image analysis. Vickers microhardness of the samples was measured using Buehler equipment by applying a load of 200 grams for 15 seconds. The tensile test was performed at ambient temperature by a SANTAM 150 tensile machine with a strain rate of s-10.003. The dimensions of the tensile test samples were based on the ASTM-E8-04 standard. Figure 1 shows the size and configuration of the welded tensile specimen.

Manuscript received: December 9, 2023, Revised, December 31, 2023, Accepted, June 12, 2024.

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

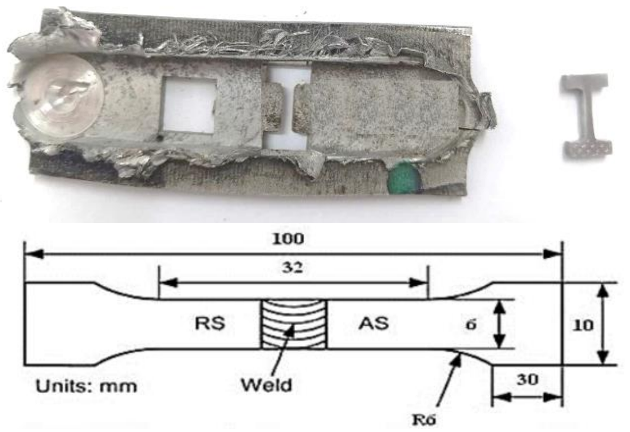


Figure 1- Welded sample and wire cut tensile sample from the welding site.

3- Results and Discussion

Figure 2 shows the light microscope image of the cross-section of the welded surface after four passes that distinguishes the different regions. The intense plastic deformation and heat generated by friction during the friction stirring process produce a recrystallized microstructure with very fine grains in the SZ. This region is commonly known as the dynamically recrystallized region. The stirred zone is shown in Figure 2-b. There is usually a low dislocation density in the recrystallized grains.

Figure 3 shows the microhardness profile along the mid-thickness of the FSW cross-section for different samples. The maximum hardness of 135 Hv was observed in a 10 mm wide area around the center line of the weld for the sample with four passes and with WS2 nanoparticles. This hardness corresponds to the end of the SZ zone and the beginning of the TMAZ zone. Figure 4 shows the tensile test results for the base sample.

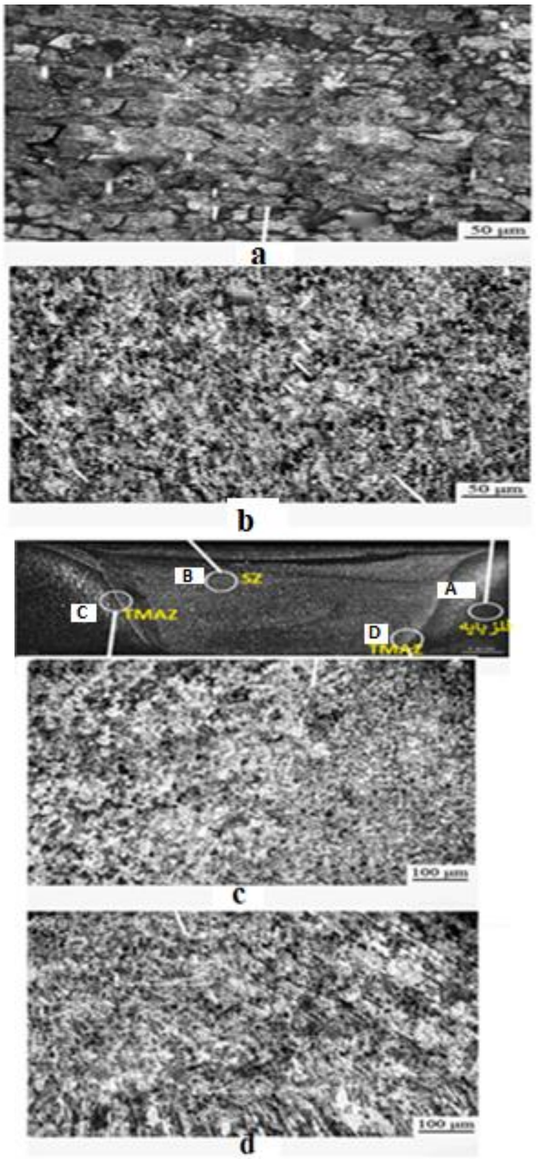


Fig. 2 Cross-sectional image of the specimen FSW with four pass (a) base metal, (b) stir zone (SZ), (c) and (d) thermo mechanically affected zone (TMAZ).

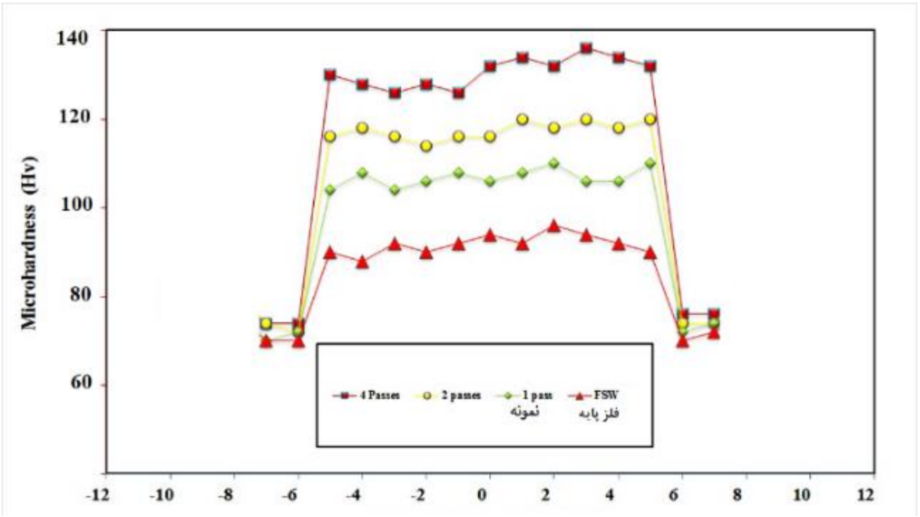


Figure 3- Hardness profile of the sample after friction stir welding.

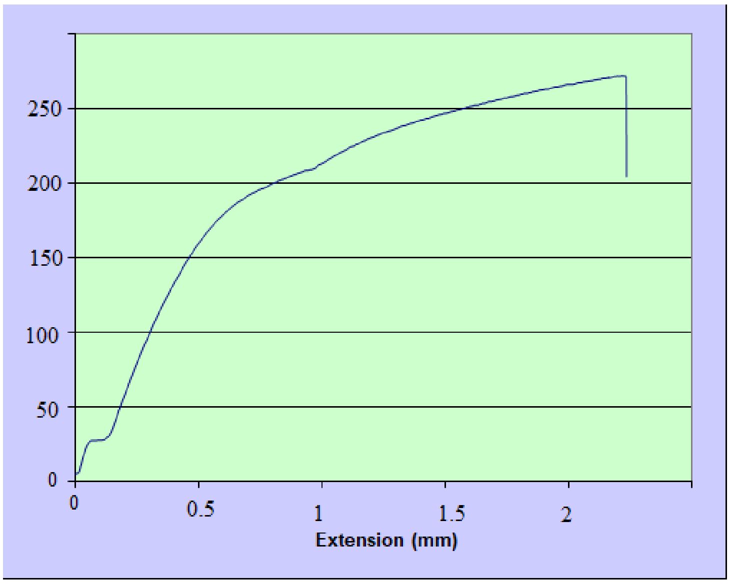


Figure 4- Tensile test result for the base sample.

4- Conclusion

In this study, the effects of the number of welding passes on the microstructure and mechanical properties of butt weld joints of aluminum alloy 5083 by friction stir welding with the addition of WS2 nanoplates to the weld groove have been investigated. The microstructure and mechanical properties such as tensile strength and microhardness were investigated and the following results were obtained:

1. The maximum hardness value in the whole sample is assigned to the mechanically deformed area, which increases as the grain size decreases.
2. In the welding samples without reinforcing powder, the minimum amount of hardness and strength is obtained, but with the addition of reinforcing nanoparticles, the mechanical properties are improved.
3. The amount of hardness and tensile strength increases with the increase in the number of welding passes and is higher than the sample that was welded without nano powder. The reason is a more uniform distribution of particles in the field and locking conditions, which reduces the grain size. The best result is attributed to the sample welded by four welding passes.

مهندسی متالورژی و مواد
https://jmme.um.ac.ir/
انجمن آهن و فولاد ایران
دانشگاه فردوسی مشهد

بررسی تأثیر افزودن نانوصفحات WS2 بر ریزساختار و خواص مکانیکی آلیاژ آلومینیوم ۵۰۸۳ جوش داده شده به روش جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی (FSW)*

مقاله پژوهشی

محمد علی پور(۱)

DOI: 10.22067/jmme.2024.85793.1133

چکیده *این مطالعه با هدف بررسی تعداد پاس و افزودن نانو صفحات WS2 به اتصالات جوش لب به لب اصطکاکی اغتشاشی (FSW) آلیاژ آلومینیوم ۵۰۸۳ بر ریزساختار و خواص استحکامی و سختی انجام شده است. در ابتدا از ترکیب دو عامل سرعت دورانی و سرعت پیشروی استفاده شده و نمونه بهینه در مورد عدم وجود عیوب سطحی و متالورژیکی و حداکثر مقدار مقاومت کششی نهایی انتخاب شده است. سپس FSW با افزودن و یا بدون افزودن نانو صفحات WS2 برای تعداد پاس مختلف انجام شد. مشاهدات ریزساختاری نشان داد که اندازه دانه در ناحیه همزده با افزایش تعداد پاس‌های جوش کاهش یافته و توزیع یکنواخت ذرات حاصل شده است. همچنین استفاده از جوش چهار پاس پیوسته با سرعت دورانی چرخشی ۷۰۰ دور بر دقیقه و سرعت پیشروی ۱۴ میلی‌متر بر دقیقه، باعث افزایش ۵۲ MPa در استحکام کششی و ۳۵ Hv در مقدار سختی نسبت به نمونه بدون افزودن نانو صفحات می‌شود.*

واژه های کلیدی جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی، تعداد پاس جوش، خواص مکانیکی، ریزساختار.

Investigating the Effect of Adding WS2 Nanosheets on the Microstructure and Mechanical Properties of 5083 Aluminum Alloy Welded by Friction Stir Welding (FSW) Method

Mohammad Alipour

Abstract *This study aims to investigate the number of passes and the addition of WS2 nanoplates to friction stir welding (FSW) joints of aluminum alloy 5083 on the microstructure, strength and hardness properties. At first, the combination of the two factors of rotational speed and forward speed was used and the optimal state was selected in the absence of surface and metallurgical defects and the maximum value of the final tensile strength. Then FSW was performed with or without the addition of WS2 nanoplates for different pass numbers. Microstructural observations showed that the grain size in the stirred area decreased with the increase in the number of welding passes and a uniform distribution of particles was obtained. Also, the use of continuous four-pass welding with a rotational rotational speed of 700 rpm and forward speed of 14 mm/min increases the tensile strength by 52 MPa and 35 Hv in the hardness value compared to the sample without the addition of nanoplates.*

Keywords Friction stir welding, Weld pass numbers, Mechanical properties, Microstructure.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۲/۹/۱۸ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۳/۳/۲۳ می‌باشد.

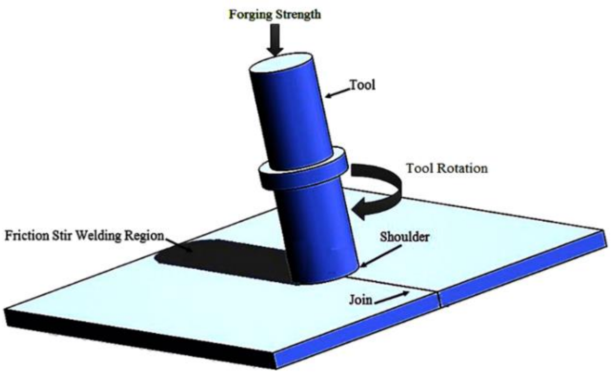
(۱) استادیار، مهندسی مواد، دانشکده مکانیک، گروه مهندسی مواد، دانشگاه تبریز.

Email: alipourmo@tabrizu.ac.ir

مقدمه

آلیاژهای آلومینیوم به دلیل نسبت استحکام به وزن بالا، شکل پذیری خوب و مقاومت در برابر خوردگی بالا، کاربردهای گسترده‌ای در صنایع هوافضا، کشتی سازی و راه آهن دارند. با افزایش کاربرد آلومینیوم در صنایع مختلف، اهمیت اتصال قطعات آلومینیومی افزایش یافته است. از سوی دیگر، استفاده از روش-های جوشکاری حالت جامد برای جوشکاری آلیاژهای فلزی، به‌ویژه آلومینیوم، در سال‌های اخیر افزایش چشمگیری داشته است [1]. جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی یکی از روش‌های جوشکاری حالت جامد است که عمدتا برای جوشکاری آلیاژهای فلزی مانند آلیاژهای آلومینیوم و منیزیم استفاده می‌شود و اکنون در جوشکاری پلیمرها نیز قابل استفاده است. این روش توسط تویی در سال ۱۹۹۱ ثبت شد [2]. FSW با سایر روش‌های جوشکاری مبتنی بر ذوب مواد که یک فناوری اتصال حالت جامد است، متفاوت است. این روش مزایایی مانند دمای جوش پایین، تغییر شکل کمتر، عیوب جوش کمتر (به عنوان مثال تخلخل کمتر، ترک کمتر) و جوش‌هایی با قابلیت‌های مکانیکی بالا دارد [3]. شکل (۱) شماتیکی از روش FSW را نشان می‌دهد. برخی از صنایع مانند خودروسازی و هوانوردی توجه زیادی به این فرآیند داشته‌اند. به عنوان مثال، در صنعت خودرو، Al/AlMMC برای جایگزینی اجزای چدنی مانند پیستون، بلوک موتور، سرسیلندر، کالیپر ترمز و روتور استفاده شده است [4,5]. اخیرا، چندین مطالعه امکان‌سنجی FSW کامپوزیت‌های زمینه آلومینیوم را بررسی کرده‌اند و مشخص شده است که FSW در تولید جوش‌های باکیفیت بدون نقص قابل مشاهده و توزیع همگن تقویت کننده‌ها و بهبود راندمان اتصالات موفق است [6-11]. برای تقویت بهتر ناحیه جوشکاری می توان از نانوذرات مختلف برای بهبود استحکام ناحیه جوش استفاده کرد. اگر آلیاژ تحت عملیات حرارتی پس از جوشکاری در دمای بالا قرار گیرد، وجود ذرات پراکنده رشد دانه را مهار کرده و حتی از رشد غیرعادی دانه جلوگیری می‌کند [12]. سعیدی و همکاران [13] اثرات نانوذرات آلومینا بر رفتار مکانیکی و خوردگی اتصالات آلیاژهای آلومینیوم ۵۰۵۳ و ۷۰۷۵ را بررسی کرده‌اند. این نویسندگان گزارش کردند که خواص مکانیکی و خوردگی اتصالات جوش داده شده با افزودن ذرات تقویت کننده آلومینا بهبود یافته است.

فنگ و همکاران [14] قطعات کامپوزیتی Al2009/SiC را که توسط متالورژی پودر تولید می‌شوند با موفقیت جوش دادند و گزارش کردند که توزیع ذرات تقویت‌کننده و در نتیجه سختی و استحکام کششی با استفاده از FSW بهبود یافته است. چشینین و همکاران [9] گزارش کردند که سختی کامپوزیت پایه آلیاژ آلومینیوم ۶۰۶۱ با ذرات تقویت کننده آلومینا با استفاده از FSW به دلیل پیری بیش از حد کاهش یافته است. لامبارد و همکاران [15] پارامترهای فرآیند FSW را برای به حداقل رساندن عیوب و به حداکثر رساندن عمر خستگی در آلیاژ آلومینیوم ۵۰۸۳-H321 بهینه کردند. یک رابطه نزدیک بین استحکام کششی و عملکرد خستگی وجود دارد و بنابراین اتصال باید عاری از بروز انواع خاصی از نقص باشد و دارای خواص مکانیکی قابل قبولی باشد. در مقاله دیگری، بیسادی و همکاران [16] تأثیر سرعت‌های چرخشی و جوشکاری را بر ریزساختارها و خواص مکانیکی Al5083 جوش داده شده با اصطکاکی اغتشاش و اتصالات لبه ورق‌های مس خالص تجاری بررسی کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که بیشترین مقدار تنش‌های کششی نهایی حدود ۷۸ درصد مس و همچنین حدود ۷۴ درصد از مواد اولیه ورق‌های آلومینیومی بود. بنابراین وجود ذرات تقویت کننده نه تنها از رشد دانه جلوگیری می‌کند، بلکه خواص مکانیکی و تریبولوژیکی را نیز افزایش می‌دهد، در این تحقیق ابتدا شرایط بهینه برای تولید جوش‌هایی با افزودن نانوصفحات WS2 بررسی شده است. برای مقایسه، صفحه‌ای با پارامترهای جوش ثابت و بدون افزودن نانوصفحات جوش داده شده است. خواص مکانیکی و ریزساختاری مورد ارزیابی قرار گرفت. FSW بر آلیاژ آلومینیوم AA5083 انجام شد که یک آلیاژ Al-Mg-Mn تقویت شده با محلول جامد و سخت شده/تثبیت شده با کرنش است که به دلیل خواص ویژه آن به طور گسترده استفاده می‌شود و در سال های اخیر، همانطور که در بالا ذکر شد، مقالات متعددی در مورد آن منتشر شده است [17-20].



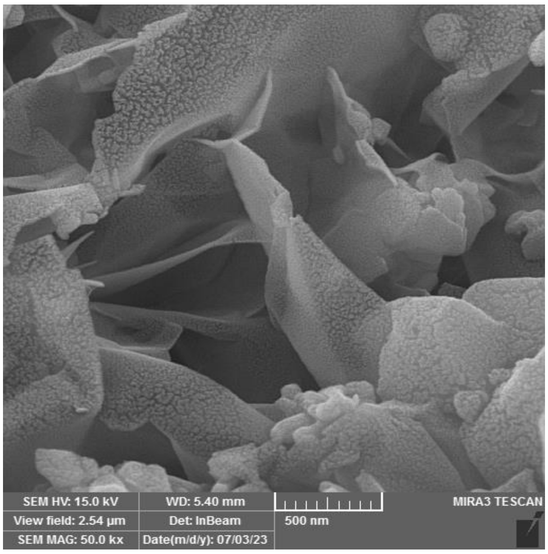
شکل ۱ شماتیک کل فرآیند جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی

روش تحقیق

در این مطالعه از صفحه آلیاژ آلومینیوم ۵۰۸۳ با ابعاد ۱۶۰×۷۰×۵ mm^3 در شرایط آنیل شده استفاده شد. ترکیب شیمیایی آلیاژ در جدول (۱) ارائه شده است. نانوصفحات WS2 مورد استفاده در این تحقیق با خلوص ۹۹ درصـــد با اندازه متوسـط ذرات ۷۰ نانومتر می باشد که تصویر این نانوصفحات در شکل (۲) نشان داده شده است. برای اعمال پودر، شیاری به عمق ۰٫۵ میلی متر و عرض ۱ میلی متر ایجاد شد. صفحات کنار هم قرار گرفتند و بدین ترتیب یک مربع کامل ایجاد شد.

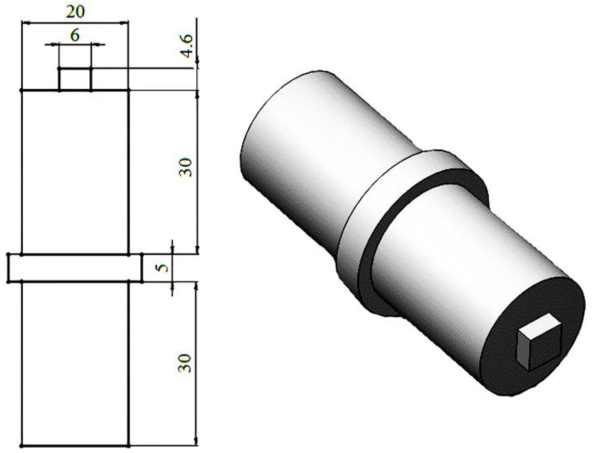
جدول ۱ ترکیب شیمیایی آلیاژ Al ۵۰۸۳ به عنوان ماده پایه

Substance	Al	Mg	Si	Fe	Cu	Mn	Zn	Ti
Wt.%	Bal	4.3	0.1	0.33	0.05	0.64	0.02	0.03



شکل ۲ تصویر FESEM از نانوصفحات WS2

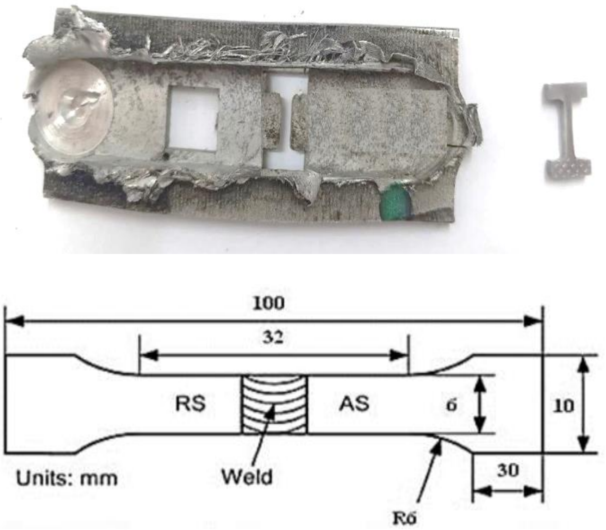
از ســرعت های چرخش دورانی ۳۰۰، ۵۰۰ و ۷۰۰ دور بر دقیقه و ســرعت حرکت پیشــروی ۱۴ و ۲۸ میلی متر بر دقیقه استفاده شده است. سپس نمونه با بالاترین استحکام کششی به عنوان نمونه بهینه انتخاب شد و در این ترکیب سرعت چرخش دورانی و سرعت حرکت پیشروی بدست آمد. همچنین اثر پاس ها مورد ارز یابی قرار گر فت. ابزار از فولاد کار گرم (H13) ساخته شد که دارای سختی HRC ۵۲ و قطر شانه آن ۲۰ میلی متر، قطر پین ۶ میلی متر و ارتفاع پین ۴٫۶ میلی متر انتخاب شد. برای تســهیل جریان مواد در طول فرآیند و بهبود کیفیت، زاویه شیب ابزار دوار نسبت به محور z دستگاه فرز برای همه نمونه‌ها ۳ درجه انتخاب شد. شکل (۳) یک نمای شماتیک از اندازه و پیکربندی ابزار را نشان می دهد.



شکل ۳ هندسه ابزار استفاده شده در این تحقیق

به منظور ارزیابی ریزســاختار نمونه های جوش در مقطع عمود بر ناحیه جوش از روش اســتاندارد متالوگرافی ASTM E3-01 استفاده شد. نمونه ها توسط کاغذ سنباده شماره ۲۰۰۰ متالوگرافی شدند و برای صاف شدن سطح نمونه پولیش شدند و ســپس توســط محلولی که حاوی ۸۲ میلی لیتر H_2O، 15.5 میلی لیتر HNO^3 و 0.5 میلی لیتر HF اچ شــدند. برای مطالعه ریزســاختار نمونه ها از میکروســکوپ نوری مدل Unione و میکرو سکوپ الکترون روبشی (SEM) استفاده شد. علاوه بر این، اندازه‌گیری اندازه دانه با استفاده از آنالیز تصویر انجام شد. ریزســختی ویکرز نمونه ها با اســتفاده از تجهیزات Buehler با اعمال بار ۲۰۰ گرم به مدت ۱۵ ثانیه اندازه گیری شــد. تســت کشش در دمای محیط توسط یک ماشین کششی SANTAM

150 با نرخ کرنش $۰,۰۰۳s^{-1}$ انجام شد. ابعاد نمونه های آزمایش کشـش بر اسـاس اسـتاندارد ASTM-E8-04 بود و شـکل (۴) اندازه و پیکربندی نمونه کشـشی جوشکاری شده را نشان می دهد.



شکل ۴ نمونه جوشکاری شده و نمونه کشش وایرکات شده از محل جوشکاری

نتایج و بحث

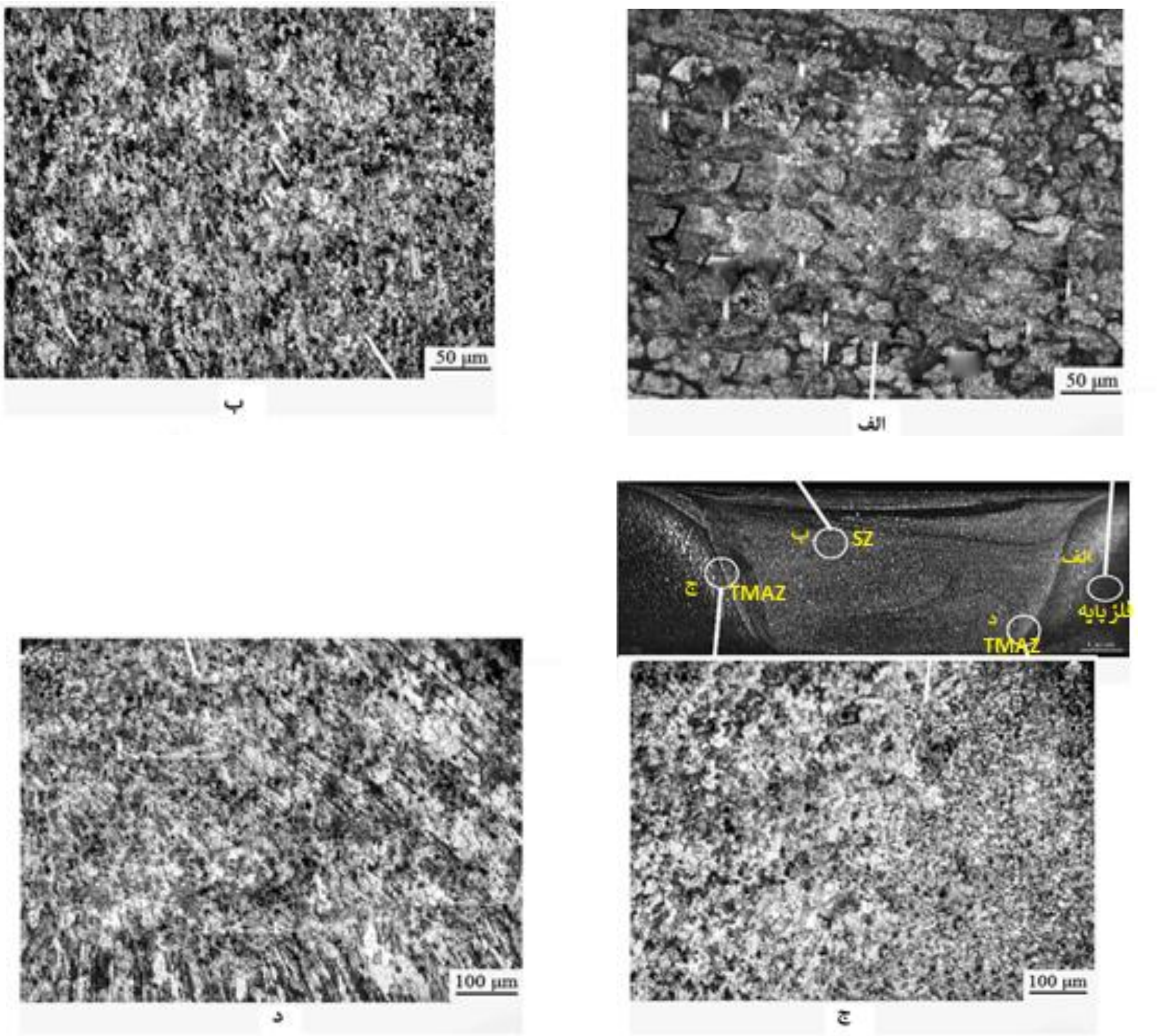
مطالعات ریزساختاری

بر این اسـاس، سـه ناحیه مختلف در یک مقطع FSW قابل تشـخیص اسـت که به نام‌های منطقه همزده (SZ)، منطقه تحت تأثیر حرارت مکانیکی (TMAZ) و منطقه تحت تأثیر حرارت (HAZ) نامیده می‌شوند. شکل (۵) تصویر میکروسکوپ نوری از مقطع سطح جوش داده شده پس از چهار پاس را نشان می دهد و مناطق مختلف را متمایز می کند. تغییر شـکل شـدید پلاستیک و گرمای ایجاد شده توسط اصطکاک در حین فرآیند همزدن اصطکاکی، ریزساختار تبلور مجدد با دانه‌های بسیار ریز در SZ ایجاد می‌کند. این منطقه معمولا به عنوان منطقه تبلور مجدد یافته دینامیکی شناخته می شود. منطقه هم زده در شکل (۵-ب) نشـان داده شـده اسـت. معمولا چگالی کم نابجایی در دانه های تبلور مجدد یافته وجود دارد [21,22]. با این حال، تعداد کمی از محققان وجود دانه های تبلور مجدد را در SZ گزارش کردند که حاوی تراکم بالایی از مرزهای ریزدانه و نابجایی در این مناطق است [23]. فرآیندهای هم زدن اصطکاکی منجر به ایجاد یک منطقه انتقالی، منطقه متاثر از حرارت و منطقه تحت تأثیر حرارت مکانیکی بین ماده پایه و SZ می شود که در شکل (۵-ج) و (۵-د) نشان داده شده است. ناحیه TMAZ با دما و تغییر شکل در حین فرآیند هم زدن اصطکاکی افزایش می یابد [24]. اگرچه تغییر شکل در TMAZ اعمال می شود، اما به دلیل کرنش ناکافی، تبلور مجدد در این ناحیه رخ نمی دهد. با این حال، انحلال برخی از این رسـوبات در این منطقه به دلیل قرار گرفتن در معرض دمای بالا در طول فرآیند مشـاهده می شـود [25,26]. علاوه بر این، نشـان داده شـده اسـت که در TMAZ، دانه ها معمولا دارای تراکم بالایی از مرزدانه هسـتند [25].

در مورد جوشکاری بدون حضور ذرات تقویت کننده، تنها عامل موثر دما یا حرارت ورودی اسـت. یک راه موثر برای کاهش اندازه دانه ها استفاده از مکانیسم کوئنچ است. در مورد جوشکاری با ذرات تقویت کننده، تشکیل ریز ساختار متفاوت است. از یک طرف، گرمای ورودی اندازه دانه ها را افزایش می دهد. از سـوی دیگر، وجود ذرات تقویت کننده نانو مانند یک سد سخت به عنوان مانعی در برابر رشد دانه ها عمل می کند و از رشـد بیشـتر دانه ها جلوگیری می کند و این پدیده به «قفل شدن» معروف است.

این یک روش اصلاح دانه و یک عامل کلیدی برای کاهش اندازه دانه نمونه جوش داده شـده با ذرات تقویت کننده اسـت. متوسـط دانه بندی در ناحیه جوش در جدول (۲) ارائه شـده اسـت. متوسـط اندازه دانه آلیاژ پایه ۵۰ میکرومتر می باشـد که پس از یک بار عبور بدون تقویت به ۲۵ میکرومتر کاهش می یابد. با افزودن نانوذرات WS2 و با افزایش تعداد پاس، اندازه دانه بیشـتر کاهش می‌یابد که برای نمونه چهار پاسـی به ۱۲ میکرومتر می‌رسد. دلیل این کاهش بیشتر اندازه دانه این است که با انجام جوشکاری در گذرهای بیشتر، احتمال تجمع ذرات تقویت کننده کاهش می یابد و باعث می شود که ذرات به طور همگن توزیع شوند و قفل شدن بهتری رخ دهد. بنابراین از رشد دانه ها و تشـکیل دانه های درشـت جلوگیری می کند. لازم به ذکر اسـت که ذرات کوچکتر بر اثر قفل شـدن موثرتر هسـتند

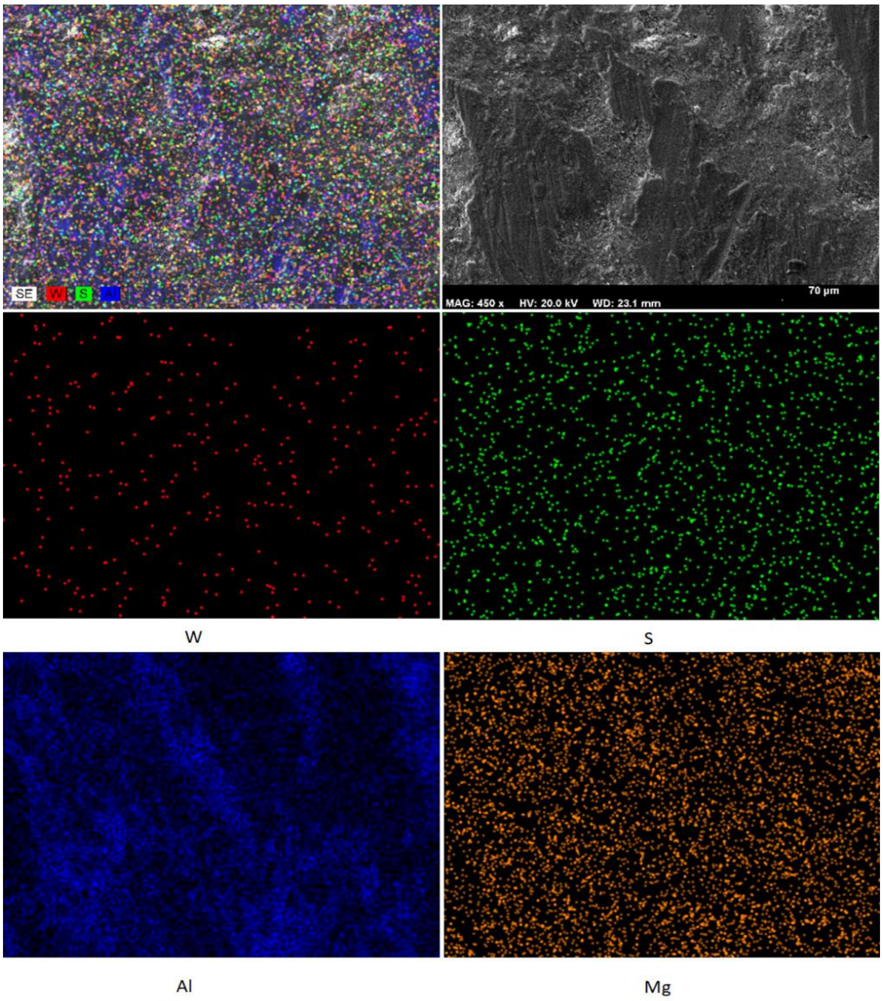
[12]. شـکل (۶) یک تصــویر میکروسـکوپ الکترونی از نمونه جوش داده شـــده را پس از چهار پاس نشـــان می د هد. همانطور که مشـاهده می شـود، توزیع ذرات در سـطح همگن است و این امر بر ریز ساختار و خواص مکانیکی نتیجه مطلوبی دارد.



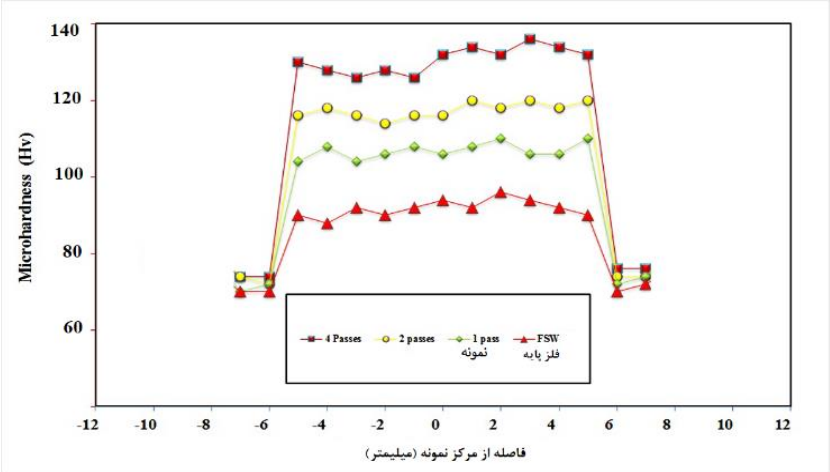
شکل ۵ تصویر مقطعی از نمونه جوشکاری شده با چهار پاس (الف) فلز پایه، (ب) منطقه هم زدن (SZ)، (ج) و (د) منطقه تحت تاثیر مکانیکی حرارتی (TMAZ)

جدول ۲ اندازه دانه متوسط نمونه های جوشکاری شده

Sample	Grain Size (µm)
BM	50
one pass without powder	25
WS_2 particle- one Pass	18
WS_2 particle- two Pass	14
WS_2 particle- four Pass	12



شکل ۶ تصویر FESEM و آنالیز EDS از نانوصفحات WS2 موجود در سطح نمونه جوشکاری شده بعد از ۴ پاس



شکل ۷ پروفیل سختی نمونه بعد از جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی

آزمایش سختی

شکل (۷) مشخصات میکروسختی را در امتداد ضخامت میانی در سطح مقطع FSW برای نمونه های مختلف نشان می دهد.

حداکثر سختی ۱۳۵ Hv در ناحیه ای به عرض ۱۰ میلی متر در اطراف خط مرکزی جوش برای نمونه با چهار پاس و با نانوذرات WS2 مشاهده شد. این سختی مطابق با انتهای ناحیه SZ و ابتدای

ناحیه TMAZ است. سختی در ناحیه اتصال که یک کامپوزیت پایه آلومینیومی است به اندازه دانه، چگالی نابجایی، نانوذرات تقویت کننده و حرارت ورودی در این ناحیه بستگی دارد. با توجه به معادله هال–پچ، مقدار سختی با کاهش اندازه دانه افزایش می یابد [27]. به عبارت دیگر، سختی با اندازه دانه رابطه معکوس دارد.

نابجایی هایی که در نتیجه توزیع همگن نانوذرات در فلز ایجاد می شود منجر به افزایش سختی می‌شوند. ذرات تقویت کننده بیشتر روی سختی اثر می گذارند زیرا ذرات سختی بالایی دارند و ردپای ناشی از قفل زدن منجر به افزایش سختی می شود [28]. در مناطق مختلف نمونه، درجه سختی در ناحیه همزده به دلیل وجود نانوذرات، کاهش دانه بندی و مقدار تغییر شکل پلاستیکی بیشتر از هر ناحیه دیگری است و این ناحیه دارای چگالی ذرات ریز بالاتری نسبت به بقیه مناطق است.

با افزایش تعداد پاس ها، سختی در مناطق دیگر نمونه افزایش می یابد که به دلیل توزیع بهتر نانوذرات در سطح آلومینیوم است. بهترین نتیجه برای نمونه چهار پاس است که سختی آنها در مقایسه با فلز پایه حدود ۳۵ Hv افزایش یافته است. با توجه به مقدار ریزسختی، سختی با افزایش فاصله از TMAZ کاهش یافت. در منطقه متاثر از حرارت (HAZ) مقدار ریزسختی به دلیل رشد دانه کاهش یافت.

آزمایش کشش

آزمایش کشش برای به دست آوردن مقاومت تسلیم، استحکام کششی و ازدیاد طول فلز پایه و نمونه های جوش داده شده استفاده می شود [29]. جدول (۳) نتایج آزمایش کشش نمونه های جوش داده شده را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود استحکام کششی در نمونه های حاوی ذرات تقویت کننده نسبت به نمونه های بدون پودر افزایش یافته است. بهترین نتایج در نمونه های جوشی متعلق به نمونه چهار پاسی است که در آن استحکام به دست آمده نسبت به نمونه بدون پودر حدود MPa ۵۲ افزایش یافته است. به طور کلی سازوکار های تقویتی نمونه های حاوی ذرات تقویت کننده عبارتند از [30,31]:

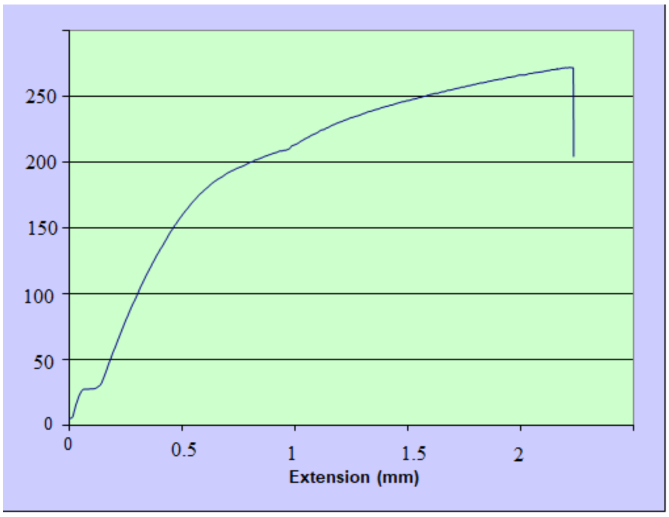
۱. مکانیزم اوروان
۲. اندازه دانه
۳. سختی ناشی از نابجایی های ایجاد شده توسط تفاوت در انقباض حرارتی بین ذرات تقویت کننده و فلز پایه
۴. کار سختی به دلیل اختلاف کرنش بین ذرات تقویت کننده و فلز پایه

شکل (۸) نتایج تست کشش برای نمونه پایه را نشان می دهد.

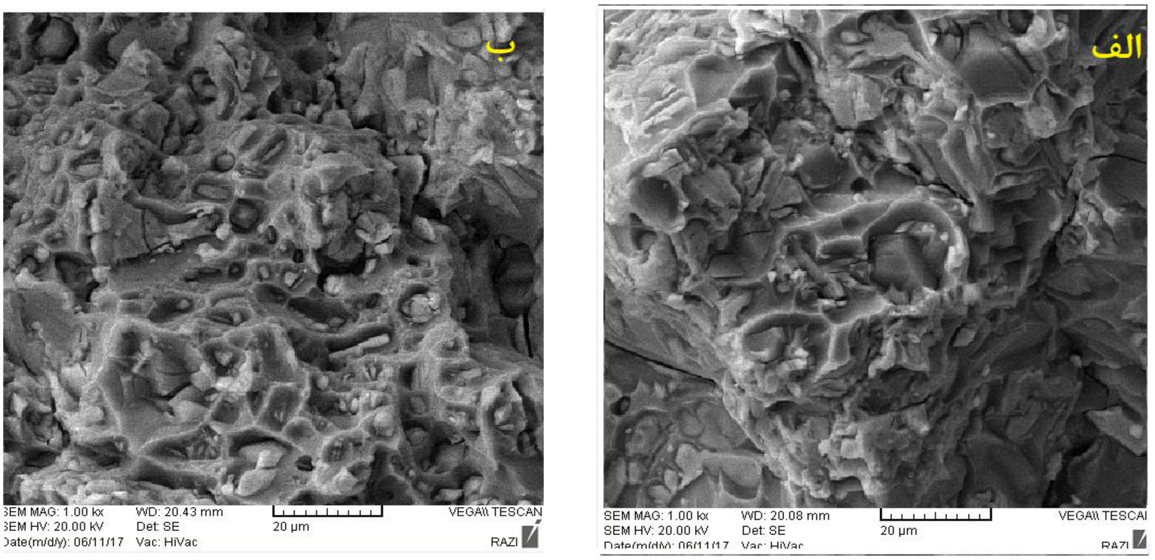
شکل (۹) سطح شکست نمونه های کششی را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود شکست در نمونه جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی شده بدون استفاده از نانوصفحات WS2 و نمونه چهار پاسی شکل پذیر است. اما یک تفاوت قابل مشاهده بین آنها وجود دارد; اندازه حفره ها در سطح نمونه های چهار پاس ریزتر از نمونه بدون پودر است و همچنین پخش بهتر ذرات تقویت کننده در این نمونه باعث افزایش خواص مکانیکی نمونه می شود.

جدول۳ نتایج کشش نمونه های جوشکاری شده در شرایط مختلف

نمونه جوشکاری شده	استحکام نهاییMPa	ازدیاد طول (٪)
نمونه پایه (یک پاس بدون نانوصفحه)	۲۵۱	۲۷
۲ پاس بدون نانوصفحه	۲۶۹	۲۳
۴ پاس بدون نانوصفحه	۲۸۵	۱۹
یک پاس با نانوصفحه	۲۶۸	۲۲
۲ پاس با نانوصفحه	۲۸۱	۲۱
۴ پاس با نانوصفحه	۳۰۲	۱۸



شکل ۸ نمودار تست کشش برای نمونه پایه



شکل ۹ سطح شکست نمونه های (الف) پایه و (ب) ۴ پاس بعد از فرآیند جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی

نتیجه گیری

در این مطالعه، اثرات تعداد پاس جوش بر ریزساختار و خواص مکانیکی اتصـــالات جوش لب به لب آلیاژ آلومینیوم ۵۰۸۳ جو شکاری ا صطکاکی اغت شا شی شده با افزودن نانو صفحات WS2 به شیار جوش برر سی شده ا ست. ریز ساختار و خواص مکانیکی مانند ا ستحکام ک ش شی و ریز سختی برر سی شده و نتایج زیر به دست آمده است:

۱. حداکثر مقدار ســـختی در کل نمونه با ناحیه تغییر شـــکل مکانیکی یافته اخت صاص دارد که با کاهش اندازه دانه، مقادیر سختی افزایش می یابد.

۲. در نمونه های جوشکاری بدون پودر تقویت کننده، حداقل مقدار سختی و استحکام به دست می آید اما با افزودن نانوذرات تقویت کننده، خواص مکانیکی بهبود یافته است.

۳. مقدار سختی و استحکام کششی با افزایش تعداد پاس جوش افزایش یافته و بیشـــتر از نمونه ای اســـت که بدون نانو پودر جوش داده شده است. دلیل آن توزیع یکنواخت تر ذرات در زمینه و شرایط قفل شدن ا ست که باعث کاهش اندازه دانه می شود. بهترین نتیجه به نمونه ای ن سبت داده می شود که توسط چهار پاس جوش جوش داده شده است.

تقدیر و تشکر

مراجع

[1] N. Kumar, W. Yuan, S. Rajiv, and Mishra, Friction Stir Welding of Dissimilar Alloys and Materials, 1nd ed, *Elsevier*, 2015, https://doi.org/10.1016/C2014-0-01707-8

[2] W. Thomas, "Friction stir butt welding, International Patent Application," International Patent Application PCT/GB92, Patent Application GB9125978.8, 6, December 1991.

[3] R. S. Mishra, and Z. Y. Ma, "Friction stir welding and processing, " *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 50, no. 1-2, pp 70–78, 2005. https://doi.org/10.1016/j.mser.2005.07.001

[4] N. Mathan Kumar, S. Senthil Kumaran, and L. A. Kumaraswamidhas, "Aerospace application on Al 2618 with reinforced – Si3N4, AlN and ZrB2 in-situ composites, " *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 672, no. 1, pp 238–250, 2016. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.155

[5] R. K. Uyyuru, M. K. Surappa, and S. Brusethaug, "Tribological behavior of Al-Si-SiCp composites/automobile brake pad system under dry sliding conditions," *Tribology International*, vol. 40, no. 2, pp. 365–373, 2007. https://doi.org/10.1016/j.triboint.2005.10.012

[6] P. Cavaliere, "Mechanical properties of friction stir processed 2618/Al2O3/20p metal matrix composite," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 36, pp. 1657–1665, 2005. https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.03.016

[7] P. Cavaliere, E. Cerri, L. Marzoli, and J. D. Santos, "Friction stir welding of ceramic particle reinforced aluminum based metal matrix composites," *Applied Composite Materials*, vol. 11, no. 4, pp. 247–258, 2004. https://doi.org/10.1023/B:ACMA.0000035478.71092.ec

[8] K. Nakata, S. Inoki, Y. Nagano, and M. Ushio, "Friction stir welding of Al2O3 particulate 6061 Al alloy composite," *Materials Science Forum*, vol. 426-432, no. 4, pp. 2873–2878, 2003. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.426-432.2873

[9] L. Ceschini, I. Boromei, G. Minak, A. Morri, and F. Tarterini, "Effect of friction stir welding on microstructure, tensile and fatigue properties of the AA7005/10vol % Al2O3p composite," *Composites Science and Technology*, vol. 67, no. 3-4, pp. 605–615, 2007. https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.07.029

[10] H. Uzun, "Friction stir welding of SiC particulate reinforced AA2124 aluminum alloy matrix composite," *Materials & Design*, vol. 28, no. 5, pp. 1440–1446, 2007. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2006.03.023

[11] L. M. Marzoli, A. V. Strombeck, J. F. D. Santos, C. Gambaro, and L. M. Volpone, "Friction stir welding of an AA6061/Al2O3/20p reinforced alloy," *Composites Science and Technology*, vol. 66, no. 2, pp. 363–371, 2006. https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.04.048

[12] K. A. A. Hassan, A. F. Norman, D. A. Price, and P. B. Prangnell, "Stability of nugget zone grain structures in high strength Al-alloy friction stir welds during solution treatment," *Acta Materialia*, vol. 51, no. 7, pp. 1923–1936, 2003. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00598-0

[13] M. Saeidi, M. Barmouz, and M. K. Besharati Givi, "Investigation on AA5083/AA7075+Al2O3 Joint Fabricated by

Friction Stir Welding: Characterizing Microstructure, Corrosion and Toughness Behavior," *Materials research*, vol. 18, no. 6, pp. 1156-1162, 2015. https://doi.org/10.1590/1516-1439.357714

[14] A. H. Feng, B. L. Xiao, and Z. Y. Ma, "Effect of microstructural evolution on mechanical properties of friction stir welded AA2009/SiCp composite," *Composites Science and Technology*, vol. 68, no. 9, pp. 2141–2148, 2008. https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.03.010

[15] H. Lombard, D. G. Hattingh, A. Steuwer, and M. N. James, "Optimising FSW process parameters to minimise defects and maximise fatigue life in 5083-H321 aluminium alloy," *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 75, no. 3–4, pp. 341–354, 2008. https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2007.01.026

[16] H. Bisadi, A. Tavakoli, M. Tour Sangsaraki, and K. Tour Sangsaraki, "The influences of rotational and welding speeds on microstructures and mechanical properties of friction stir welded Al5083 and commercially pure copper sheets lap joints," *Materials & Design*, vol. 43, no. 1, pp. 80–88, 2013. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.06.029

[17] M. Grujicic, G. Arakere, B. Pandurangan, A. Hariharan, C. F. Yen, B. A. Cheeseman, A. P. Reynolds, and M. A. Sutton, "Computational analysiss of material flow during friction sitr welding of AA5059 aluminum alloy," *Journal Mater. Eng. Perform*, vol. 21, no. 9, pp. 1824-1840, 2012. https://doi.org/10.1007/s11665-011-0069-z

[18] I. Shigematsu, Y. J. Kwon, K. Suzuki, T. Imai, and N. Saito, "Joining of 5083 and 6061 aluminum alloys by friction stir welding," *Journal of Materials Science Letters*, vol. 22, no. 5, pp. 353–356, 2003. https://doi.org/10.1023/A:1022688908885

[19] M. S. Han, S. J. Lee, J. C. Park, S. C. Ko, Y. B. Woo, and S. J Kim, "Optimum condition by mechanical characteristic evaluation in friction stir welding for 5083-O Al alloy," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 19, no. 1, pp. 17–22, 2009. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(10)60238-5

[20] J. J. S. Dilip, M. Koilraj, V. Sundareswaren, G. D. Janaki Ram, and S. R. Koteswara Rao, "Microstructural characterization of dissimilar friction stir welds between AA2219 and AA5083," *Transactions of the Indian Institute of Metals*, vol. 63, no. 3, pp. 757–64, 2010. https://doi.org/10.1007/s12666-010-0116-8

[21] G. Liu, L. E. Murr, C. S. Niou, J. C. Mclure, and F. R. Vega, "Microstructural aspects of the friction stir welding of 6061-T6 aluminum," *Scripta Materialia*, vol. 37, no. 1, pp. 355-361, 1997. https://doi.org/10.1016/S1359-6462(97)00093-6

[22] Y. S. Sato, H. Kokawa, M. Enomoto, and Sh. Jordan, "Microstructural evolution of 6063 aluminum during friction stir welding," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 30, no. 9, pp. 2429-2437, 1999. https://doi.org/10.1007/s11661-999-0251-1

[23] F. J. Humphreys, and R. Priestner, "Fine-grained alloys by thermomechanical processing," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 5, no. 1, p. 15-21, 2001. https://doi.org/10.1016/S1359-0286(00)00020-6

[24] J. Q. Su, T. W. Nelson, R. S. Mishra, and M. Mahoney, "Microstructural investigation of friction stir welded 7050-T651 aluminum," *Acta Materialia*, vol. 51, no. 3, pp. 713-729, 2003. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00449-4

[25] K. V. Jata, K. K. Sankaran, and J. J. Ruschau, "Friction-stir welding effects on microstructure and fatigue of aluminum alloy 7050-T7451," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 31(9), pp. 2181-2192, 2012. DOI:

10.1007/s11661-000-0136-9

[26] A. Shamsipur, S. F. Kashani-Bozorg, and A. Zarei-Hanzaki, "The effects of friction-stir process parameters on the fabrication of Ti/SiC nanocomposite surface layer," *Surface and Coatings Technology*, vol. 206, no. 6, pp. 1372-1381, 2011. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.08.065

[27] K. Y. Wang, T. D. Shen, M. X. Quan, and W. D. Wei, "HalI-Petch relationship in nanocrystalline titanium produced by ball-milling," *Journal of Materials Science Letters*, vol. 12, no. 1, pp. 1818-1820, 1993. https://doi.org/10.1007/BF00539997

[28] A. Dolatkhah, P. Golbabaei, M. K. Besharati Givi, and F. Molaiekiya, "Investigating effects of process parameters on microstructural and mechanical properties of Al5052/SiC metal matrix composite fabricated via friction stir processing," *Materials & Design*, vol. 37, no. 1, pp. 458- 464, 2012. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.09.035

[29] Dieter, George Ellwood, Mechanical metallurgy, 3rd Ed, New York, McGraw-Hill, , 1994. DOI: 10.4236/jss.2014.25011.

[30] S. Shahraki, S. Khorasani, R. Abdi Behnagh, Y. Fotouhi, and H. Bisadi, "Producing of AA5083/ZrO2 Nanocomposite by Friction Stir Processing (FSP)," *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 44, no. 6, pp. 1546-1553, 2013. https://doi.org/10.1007/s11663-013-9914-9

[31] C. Maxwell Rejil, I. Dinaharan, S. J. Vijay, and N. Murugan, "Microstructure and sliding wear behavior of AA6360/(TiC + B4C) hybrid surface composite layer synthesized by friction stir processing on aluminum substrate," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 552, no. 1, pp. 336–344, 2012. https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.05.049

[32] M. Raaft, T. S. Mahmoud, H. M. Zakaria, and T. A. Khalifa, "Microstructural, mechanical and wear behavior of A390/graphite and A390/Al2O3 surface composites fabricated using FSP," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 528, no. 18, pp. 5741–5746, 2011. https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.03.097

[33] M. Raturi, and A. Bhattacharya, "Electrochemical corrosion of AA6061-AA7075 double sided FSW joints prepared with and without secondary heating," *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology*, vol. 38, pp. 590-612, 2022. https://doi.org/10.1016/j.cirpj.2022.06.002

[34] D. G. Andrade, C. Leitão, N. Dialami, M. Chiumenti, and D. M. Rodrigues, "Modelling torque and temperature in friction stir welding of aluminium alloys," *International Journal of Mechanical Sciences*, vol. 182, pp. 105725, 2020. https://doi.org/10.1016/j.ijmecsci.2020.105725

[35] R. Prasad Mahto, and S. Kanta Pal, "Friction Stir Welding of Dissimilar Materials: An Investigation of Microstructure and Nano-Indentation Study," *Journal of Manufacturing Processes*, vol. 55, pp. 103-118, 2020. https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2020.03.050

[36] M. Raturi, and A. Bhattacharya, "Temperature variation and influence on local mechanical properties assessed by nanoindentation in AA6061-AA7075 dissimilar FSW," *International Communications in Heat and Mass Transfer*, vol. 148, pp. 107079, 2023. https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2023.107079

Journal of Metallurgical and Materials Engineering, 35, 3. 2024. (17-34)

Ferdowsi University of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

https://jmme.um.ac.ir

Iron&Steel Society of Iran

Effects of Cooling Methods of Grinding on the Surface Characteristics and Microstructural Evaluations*

Research Article

Reza Rajabi[1], Masoud Pour[2], Hamid Sazegaran[3]

DOI: 10.22067/jmme.2024.86026.1137

1. Introduction

Improving the roughness and hardness of the work-piece surface for the technical and economic reasons, such as reducing the friction coefficient of the parts in contact with each other, acceptable wear resistance, increasing the life of the parts, higher manufacturing rate, and fabricating the parts with close tolerance and dimensional accuracy, is one of the main goals of most machining processes. Due to the fact that most metals and engineering alloys have a relatively good grinding ability, grinding is used as one of the main machining and polishing operations in the various industries.

Different machining behaviors have been reported for the case hardening by grinding with a cubic boron nitride wheel and a corundum wheel. In these studies, it has been pointed out that very low and very high feed rates, respectively, either cannot produce proper heat and raise the temperature of the work-piece above the temperature of austenite formation, or they do not give the structure the opportunity for proper thermal impact. Therefore, the best depth of hardness occurs at moderate feed rates. In this situation, increasing the depth of cut can help to increase the depth of hardness. When the depth of cut increases, the depth of the hardened will increase during grinding. Therefore, in a successful manufacturing process, it is necessary to choose a large depth of cut or to use the work-piece that has been quenched and tempered to increase the depth of the hard layer.

The purpose of this research is to determine the surface roughness and hardness as well as microstructural studies of M200 and CK45 steels with an innovative method by the authors of the article called indirect cooling in the grinding process (ICG). The surface roughness and surface hardness of the work-piece in two methods of indirect cooling and the minimum quantity of lubricant (MQL) have been measured and compared with the same grinding conditions and different cutting depths, and the effect of coolant temperature and depth of cut in both of steel is investigated.

2. Materials and Method

Due to the high friction and intense heat generation in the grinding process and considering thermal damage as one of the main limitations of the grinding process, the type of cooling fluid and its using method can play a significant role in controlling the heat and its effects. In Fig. 1, the heat flux entered into the work piece and the way of heat exit from it after passing through the stone wheel can be seen.

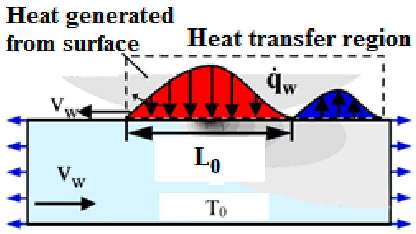


Fig. 1- Distribution of temperature during the grinding process.

Grinding was performed using a flat stone machine model FSQ-1640AD made in Hungary. Applying the depth load of the grinding wheel was selected by a micrometer with an accuracy of 0.001 mm. In addition, an aluminum oxide wheel fabricated by Nava company with a standard name of WA46K with a particle size of 46 microns with an external diameter of 250 mm, a width of 32 mm, a cutting speed of 35 m/s and a forward speed of 8 m/s was used. For cooling, a water cooler was used by making changes including height modification for the natural return of flow from the tank, strengthening the evaporator and injecting more gas in order to increase the cooling capability, as well as installing a water pump in the tank in order to send the coolant to the main tank. It should

*Manuscript received: December 23, 2023, Revised, January 28, 2024, Accepted, May 1, 2024.

[1] Maser's Student, Department of Mechanical Engineering, Faculty of Advanced Technologies, Quchan University of Technology, Quchan, Iran.

[2] Corresponding authors: Assistant Professor, Department of Industrial Engineering, Faculty of Engineering Science, Quchan University of Technology, Quchan, Iran.

[3] Assistant Professor, Department of Industrial Engineering, Faculty of Engineering Science, Quchan University of Technology, Quchan, Iran. **Email**: h.sazegaran@qiet.ac.ir

be kept in mind that the refrigerator tank was completely insulated and adiabatic conditions were provided.

3. Results and Discussion

In the proposed method of indirect cooling using a different cooling liquid compared to the common cooling liquids in grinding processes, at first the changes in roughness according to the depth of cut were investigated in the same machining conditions with two different cooling methods, and the results obtained are shown in Fig. 2. The results obtained for the surface roughness of M200 steel in the conditions of indirect cooling and cooling with the minimum quantity of coolant are between 2.28 to 2.75 microns and 2.41 to 2.76 microns, respectively. Meanwhile, the surface roughness of CK45 steel in the conditions of indirect cooling and cooling with the minimum amount of coolant is between 2.42 to 2.73 microns and 2.45 to 2.71 microns, respectively.

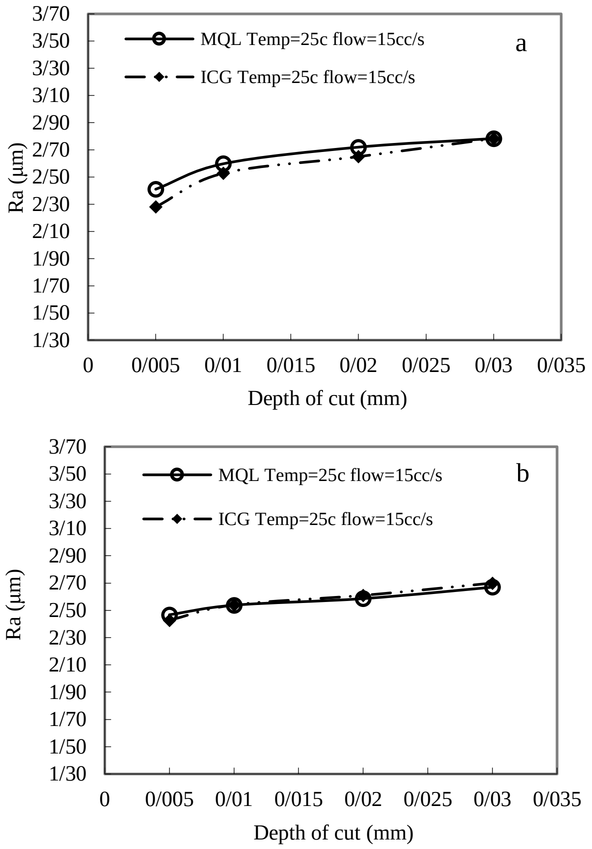


Fig. 2- The surface roughness vs. depth of cut and for a) M200 steel and b) CK45 steel.

In Fig. 4, the surface roughness changes vs. depth of cut with temperature and coolant flow rate are depicted. In M200 steel, changing the temperature from 25 to 0 °C does not cause significant changes in the surface roughness of the steel in both methods. While changing the coolant temperature from -10 ˚C has caused a significant increase in the surface roughness in the indirect cooling method compared to the minimum quantity of lubricant in different flow rates. In both flow rate 15 and 40 cc/s at -10 ˚C, there is a significant increase in the surface roughness and the surface of the work-piece has become more uneven. At the depth of cut of 0.005 mm at 0˚C and 25˚C, the surface roughness is at least 14% better than the surface roughness obtained at the temperature of -10˚C, and by increasing the depth of cut to 0.03mm, the surface roughness is improved 15%.

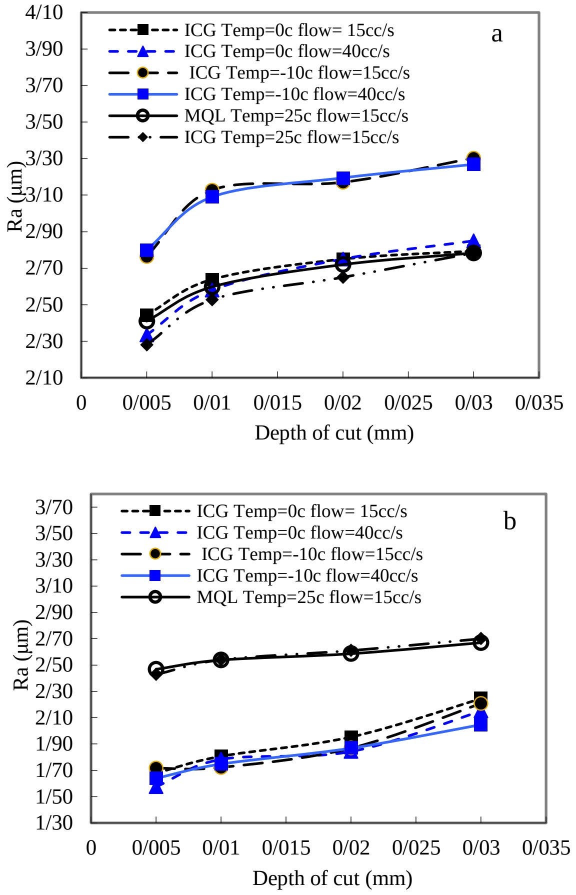


Fig. 3- The surface roughness vs. depth of cut for a) M200 steel and b) CK45 steel.

4- Conclusion

1- A decrease in surface roughness was observed in the indirect cooling method compared to the minimum amount of lubricant cooling method.

2- The effect of flow rate can be seen in the cooling conditions by indirect method in the high depth of cuts with the improvement of surface roughness.

3- In M200 steel, surface roughness has increased with increasing depth of cut in both methods.

4- The level of surface hardness in the indirect cooling method is different compared to the minimum quantity of lubricant method.

5- The microstructures of steels are completely different after grinding. In M200 steel, the microstructure includes upper bainite and lower bainite, while the microstructure of CK45 steel is ferritic-pearlitic.

مهندسی متالورژی و مواد

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

انجمن آهن و فولاد ایران

دانشگاه فردوسی مشهد

اثرات روش‌های خنک‌کاری در فرآیند سنگ‌زنی تخت بر مشخصه‌های سطحی و ریزساختاری فولادهای M200 و CK45*

مقاله پژوهشی

رضا رجبی[۱] مسعود پور[۲] حمید سازگاران[۳]

DOI: 10.22067/jmme.2024.86026.1137

چکیده *در این پژوهش، به منظور کاهش تاثیرات مضر ناشی از افزایش حرارت در سطوح قطعات سنگ‌زنی شده، روش ابداعی جدیدی جهت روان‌کاری و خنک‌کاری فرآیند سنگ‌زنی تخت با عنوان روش خنک‌کاری غیرمستقیم ((ICG (Indirect cooling grinding) مطالعه شد. به منظور بررسی مزایای این شیوه، فولادهای M200 و CK45 با روش خنک‌کاری غیرمستقیم و روش حداقل میزان روان‌کار ((MQL(Minimum quantity lubrication) با دبی‌های متفاوت خنک‌کاری (۱۵ و ۴۰ cc/s) در دماهای مختلف ۱۰-، ۰ و ۲۵ °C) و با عمق‌های برش مختلف (۰/۰۰۵، ۰/۰۱، ۰/۰۲ و ۰/۰۳ mm) سنگ‌زنی شدند. سایر پارامترهای سنگ‌زنی نظیر سرعت چرخ سنگ و سرعت حرکت طولی و عرضی میزکار در هر آزمایش ثابت در نظر گرفته شد. کمیت‌های اندازه‌گیری شده شامل زبری سطح، میزان سختی سطح (برحسب راکول C) و همچنین ارزیابی‌های ریزساختاری با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی هستند. نتایج حاکی از آن است که در فولاد M200 استفاده از روش خنک‌کاری غیرمستقیم نسبت به روش حداقل میزان روان‌کار، منجر به افزایش زبری‌سطح در حدود ۳۱/۸۱ درصد و افزایش سختی سطحی در حدود ۲/۹۶ درصد و برای فولاد CK45، افزایش زبری‌سطح حدود ۳۱/۷ درصد و افزایش سختی سطحی حدود ۳/۱۱ درصد شده است. ریزساختار سطح فولادهای M200 و CK45 بعد از سنگ‌زنی به هر دو روش خنک‌کاری به ترتیب باینایت بالایی و پایینی و فریت-پرلیت است که بر روی میزان زبری و سختی سطح موثر هستند. علاوه بر این، روش ابداع شده به منظور خنک‌کاری برای فولاد CK45 مناسب‌تر است.*

واژه‌های کلیدی روش خنک‌کاری غیرمستقیم، حداقل میزان روان‌کار، فولادهای M200 و CK45، زبری سطح، سختی، ریزساختار.

Effects of Cooling Methods of Grinding on the Surface Characteristics and Microstructural Evaluations

Reza Rajabi Masoud Pour Hamid Sazegaran

Abstract *In this work, to reduce the harmful effects of the increasing the heat on the surfaces of the ground parts, a new innovative method for lubrication and cooling of the flat grinding process named indirect cooling method (ICG) was studied. To investigate the benefits of this method, M200 and CK45 steels with indirect cooling method and minimum quantity lubricant (MQL) with different cooling rates (15 and 40 cc/s) at different temperatures (-10, 0, and 25 °C) were ground with different cutting depths (0.005, 0.01, 0.02, and 0.03 mm). Other grinding parameters such as the speed of the wheel and the speed of the longitudinal and transverse movement of the workbench was considered constant in each test. The surface roughness, surface hardness (in terms of Rockwell C), and microstructural evaluations (using scanning electron microscopy) were examined. The results indicated that in M200 steel, the indirect cooling method compared to the minimum quantity lubricant, leading to an increase in surface roughness of about 31.81% and an increase in surface hardness of about 2.96%, and for CK45 steel, an increase in surface roughness of about 31.7% and an increase in surface hardness of about 3.11%. The microstructure of M200 and CK45 steels after grinding with both cooling methods is upper and lower bainite and ferrite-pearlite respectively, which are effective on the surface roughness and hardness. In addition, the indirect cooling method is more suitable for CK45 steel.*

Keywords Indirect cooling method, Minimum quantity lubrication, M200 and CK45 Steels, Surface Roughness, Hardness, Microstructure.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۲/۱۰/۲ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۳/۲/۱۲ می‌باشد.

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مکانیک، دانشکده فناوری‌های نوین، دانشگاه صنعتی قوچان، قوچان، ایران.

(۲) نویسندهٔ مسئول، استادیار گروه مهندسی مکانیک، دانشکده فناوری‌های نوین، دانشگاه صنعتی قوچان، قوچان، ایران.

(۳) استادیار گروه مهندسی صنایع، دانشکده علوم مهندسی، دانشگاه صنعتی قوچان، قوچان، ایران.

Email: h.sazegaran@qiet.ac.ir

مقدمه

بهبود میزان زبری و سختی سطح قطعه‌کار به دلایل فنی و اقتصادی نظیر کاهش ضریب اصطکاک قطعات در تماس با هم، مقاومت به سایش بیشتر، افزایش طول عمر قطعات، نرخ تولید بالاتر و ساخت قطعات با دقت ابعادی بیشتر، از اهداف اصلی اغلب فرآیندهای ماشین‌کاری است. با توجه به این که اغلب فلزات و آلیاژهای مهندسی قابلیت سنگ‌زنی نسبتا خوبی دارند، سنگ‌زنی به عنوان یکی از اصلی‌ترین عملیات ماشین‌کاری و پرداخت در صنایع گوناگون مورد استفاده قرار می‌گیرد [1]. سنگ‌زنی در فلزات و آلیاژها از زوایای متفاوتی اهمیت دارد و ارزیابی پارامترهای کلی همانند: سختی سطح، زبری سطح، دمای محل براده‌برداری، نیروی سنگ‌زنی، توپوگرافی چرخ‌سنگ، ارتعاشات چتر و سایش اغلب مورد مطالعه قرار می‌گیرد. به دلیل اصطکاک به وجود آمده در منطقه برش بین قطعه‌کار و چرخ-سنگ، انرژی حرارتی نسبتا زیادی به وجود می‌آید که عدم کنترل این حرارت موجب باقی ماندن تنش‌های پسماند کششی، ایجاد ریزترک‌ها، سوختگی‌های موضعی، اکسیداسیون سطحی، بروز زبری نامطلوب سطح و آسیب‌های متنوع متالورژیکی در سطح خارجی قطعه می‌گردد که این مشکلات به دلیل ضعف در انتقال حرارت و خنک‌کاری در فرآیند سنگ‌زنی رخ می‌دهد که توسط مالکین (S. Malkin) و همکارش [2] ارزیابی شده‌اند.

در فولادهایی که قابلیت عملیات حرارتی دارند، می‌توان از حرارت تولید شده در طی فرآیند سنگ‌زنی برای انجام عملیات حرارتی مختلف همانند نیتراسیون کوتاه مدت در لایه سطحی قطعه کار استفاده نمود [3]. باید در نظر داشت که فرآیند خود خنک‌کننده تا حدی منجر به تبدیل فاز آستنیت به پرلیت لایه لایه می شود که به این پدیده، سخت شدن نا شی از سنگ‌زنی می‌گویند که سبب بهبود مقاومت در برابر سایش می‌شود [3,4]. هر چند در فولادهای AISI 4241 و AISI 1060 که بدین صورت سخت شده‌اند، تنش‌های فشاری پسماند و یک لایه سخت شده مارتنزیتی به عمق حداکثر ۲ میلیمتر گزارش شده ا ست [5]، اما شبیه‌سازی فولاد یاطاقان AISI 52100 [6] و فولاد زنگ‌نزن آستنیتی 304L [7] حاکی از آن ا ست که عمق تغییرات فازها در محدوده حداکثر ۱۰۰ میکرون ا ست. البته، باید توجه دا شت که عوامل بسیار زیادی در تغییر ضخامت لایه سخت شده می‌تواند موثر با شد. با توجه به آن که شبیه‌سازی‌ها دارای خطاهای نسبتا کمی در مقایسه با اندازه‌گیری‌های آزمایشگاهی هستند، لذا نتایج توزیع دمایی آن‌ها تا حدود زیادی می‌تواند در تعیین فازهای ایجاد شده در قطعه کار مفید باشد.

رفتارهای ماشین‌کاری متفاوتی برای سخت شدن ناشی از سنگ‌زنی با چرخ نیترید بور مکعبی [8] و چرخ کراندوم [9] گزارش شده است. در این مطالعات اشاره شده است که نرخ‌های پیشروی خیلی کم و خیلی زیاد به ترتیب یا نمی‌توانند سبب تولید حرارت مناسب شوند و دمای قطعه‌کار را به بالای دمای تشکیل آستنیت ببرند و یا فرصت تاثیرگذاری حرارتی مناسب را به ساختار نمی‌دهند. بنابراین، بهترین میزان عمق نفوذ سختی در نرخ پیشروی‌های متوسط ایجاد می‌شود. در این شرایط، افزایش عمق برش می‌تواند به افزایش عمق نفوذ سختی کمک کند [10]. هنگامی که عمق برش افزایش می‌یابد، عمق لایه سخت شده در طی سنگ‌زنی زیاد خواهد شد. بنابراین در یک فرآیند تولید موفق، باید عمق برش زیادی را انتخاب کرد و یا از ساختار اصلی که کوئنچ و تمپر شده برای افزایش عمق لایه سخت استفاده نمود [5].

مطالعات فراوانی بر روی انتقال حرارت در حین فرآیند سنگ‌زنی صورت گرفته است و روش‌های تقویت و بهینه‌سازی عملیات سنگ‌زنی و همچنین شبیه‌سازی فرآیندهای سنگ‌زنی به صورت گسترده ارزیابی شده است [10-13]. ژانگ (S. Zhang) و همکاران [14] با انتشار مقالات هشت‌گانه تحت عنوان مکانیک کاربردی در سنگ‌زنی، با کمک گرفتن از تحلیل حرارتی ارائه شده توسط مدل مالکین، تنش پسماند و ساختار متالوژیکی قطعه-کار را در طی فرآیند سنگ‌زنی و همچنین تاثیر استفاده از مایع خنک‌کننده بر ریزساختار قطعه‌کار را مورد مطالعه قرار دادند. نتایج حاکی از آن است که افزایش سرعت میز و سرعت چرخش چرخ‌سنگ (کاهش زمان تماس سنگ و قطعه‌کار) در فولاد سخت‌شونده، بر روی بهبود کیفیت سطحی تاثیر بسزایی دارد. علاوه بر این، تحقیقات شارما (C. Sharma) و همکاران [15] با مطالعه بر روی سه پارامتر عمق براده‌برداری، نرخ پیشروی و سرعت قطعه‌کار نشان می‌دهد که فرآیند سنگ‌زنی در اثر بارهای مکانیکی و حرارتی سبب ایجاد تغییرات مشخصی در ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی قطعه‌کار تولیدی (ریز یا درشت شدن ساختار دانه‌ها، ایجاد تنش‌های پسماند و بروز تغییرشکل پلاستیک) می-شود. البته، افزایش در مقدار پارامترهای فوق، منجر به تغییرشکل

پلاستیک شدیدتر و در نتیجه، سخت‌کاری سطحی بیشتری می‌گردد. مطالعه حامدی (Y. Hamedi) و همکارانش [16] در زمینه تغییرات سختی و تحولات ریزساختاری و چگونگی توزیع تنش‌های پسماند در قطعات سنگ‌زنی شده نشان داد که خسارات قابل توجهی از قبیل ایجاد تنش‌های پسماند، سوختگی سطحی و افزایش زبری سطح در دمای بالاتر از ۴۷۵ °C بر قطعه‌کار اعمال می‌گردد. نتایج تحقیقات اکزی (Z.H. Xie) و همکاران [17] در زمینه تاثیر نوع ریزساختار و اندازه دانه قطعه‌کار، بر میزان سخت‌کاری و تنش پسماند سطحی، نشان‌دهنده خنک شدن بسیار سریع محل برش و براده‌ها در طی فرآیند سنگ‌زنی است.

خنک‌کاری فوق سرد برای اولین بار در سال ۱۹۵۳ توسط دی‌اکسید کربن مایع در ماشین‌کاری مورد استفاده قرار گرفت. گسترش استفاده از خنک‌کاری فوق سرد در فرآیند سنگ‌زنی به سال ۱۹۸۵ توسط چاتوپادهی (A.B. Chattopadhyay) و همکارانش [18] بر می‌گردد، آن‌ها برای سنگ‌زنی چهار نوع فولاد با مقادیر سختی مختلف، از سه روش خنک‌کاری مختلف شامل جت نیتروژن مایع، محلول حاوی روغن و شرایط خشک استفاده و نتایج به دست آمده را با یکدیگر مقایسه کردند. از دیگر مزایای خنک‌کاری فوق سرد در سنگ‌زنی با توجه به کاهش قابل توجه دما، می‌توان به کاهش تنش‌های پسماند کششی، کاهش ترک‌های سطحی و همچنین بهبود زبری سطح اشاره کرد. مانیماران (G. Manimaran) و همکاران [19] به بررسی فشار جت نیتروژن مایع در سنگ‌زنی پرداختند. نتایج حاکی از آن است که افزایش فشار جت نیتروژن مایع باعث کاهش اصطکاک به دلیل کنترل بهتر دما و همچنین کاهش ریزش سنگ می‌گردد و در نتیجه، بهبود زبری سطح را در پی دارد. علاوه بر این، کاهش ۳۷ و ۱۳ درصدی نیروهای سنگ‌زنی در هنگام استفاده از نیتروژن مایع در مقایسه با شرایط خشک و تر و همچنین، بهبود ۵۹ و ۳۲ درصدی زبری سطح در مقایسه با شرایط گفته شده در سنگ‌زنی فولاد ضدزنگ 316 گزارش شده است [20]. افزایش عمق برش از یک میزان مشخص می‌تواند سبب افزایش سختی سطحی قطعه کار شود [21]. از طرف دیگر، مقایسه بر روی روش‌های خنک‌کاری در فولاد AISI 1045 نشان داد که در خنک‌کاری با روش غوطه‌وری، ساختار سطح تغییری نمی‌کند. اما، در زمان استفاده از نتیروژن مایع ساختار سطحی دارای تیغه‌های مارتنزیت خواهد شد و سختی این لایه نسبت به روش خنک‌سازی در هوا بسیار بیشتر خواهد بود. لازم به ذکر است که تنش‌های سطحی در روش خنک‌کاری با نیتروژن به صورت تنش فشاری است که می‌تواند از رشد ترک‌های سطحی نیز جلوگیری کند [22]. باید در نظر داشت که مدل‌های اصلاح شده مختلفی از مدل جانسون-مهل-اورامی (Johnson-Mehl-Avrami) برای تعیین تغییرات فاز در فولادها در فرآیند سنگزنی وجود دارد. به عنوان مثال، مدلی برای این موضوع بر اساس نرخ تغییرات دما، تنش و کرنش‌های پلاستیک ارائه شده است [6].

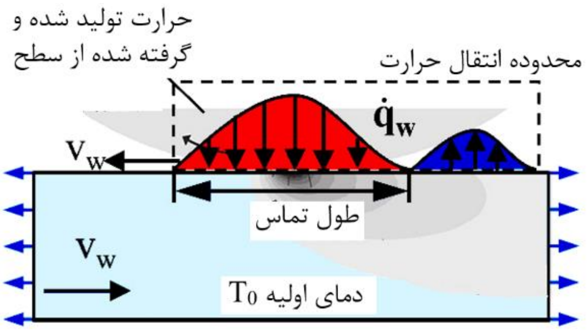
در پژوهش حاضر، جنبه‌های کلی سنگ‌زنی یعنی زبری سطح و سختی سطح مورد مطالعه قرار گرفته است. با توجه به این که یکی از عوامل کاهش زبری سطح و افزایش سختی، خنک‌کاری مناسب قطعه‌کار در حین فرآیند سنگ‌زنی است، هدف اصلی تمرکز بر روی توسعه‌ی راه‌کارهای موثرتر این مقوله است. استفاده مستقیم از مایع خنک‌کننده در حین فرآیند سنگ‌زنی با چالش‌ها و مشکلات عملیاتی مختلفی همراه است. در این روش، مایع خنک‌کننده در سطح تماس بین چرخ سنگ و قطعه‌کار مشابه روش‌های متداول پاشیده نمی‌شود، بلکه مایع خنک‌کننده در تماس با سرتاسر قطعه‌کار به‌صورت غوطه‌وری، دمای آن را تا میزان دلخواه کاهش می‌دهد و بدین ترتیب مشکلاتی نظیر کنترل کاهش دما در روش‌هایی نظیر کاهش سریع دما با نیتروژن مایع حذف می‌شود و به عبارت دیگر، روش خنک‌کاری جدیدی در محدوده دمایی بین دمای محیط و نیتروژن مایع به عنوان خنک‌کننده معرفی شده است. هدف از این پژوهش، تعیین زبری و سختی سطح و همچنین مطالعات ریزساختاری فولادهای M200 و CK45 با روش ابداعی توسط نویسندگان مقاله به نام خنک‌کاری غیرمستقیم (ICG 9 Indirect cooling grinding) در فرآیند سنگ‌زنی است. زبری سطح و سختی سطح قطعه‌کار در دو روش خنک‌کاری غیرمستقیم و حداقل میزان روان‌کار ((MQL(Minimum quantity lubrication)) با شرایط یکسان سنگ‌زنی و عمق برش‌های متفاوت اندازه‌گیری و مقایسه شده است و تاثیر دمای مایع خنک‌کننده و عمق برش در هر دو نوع فولاد مورد ارزیابی قرار گرفته است.

مواد و روش آزمایش

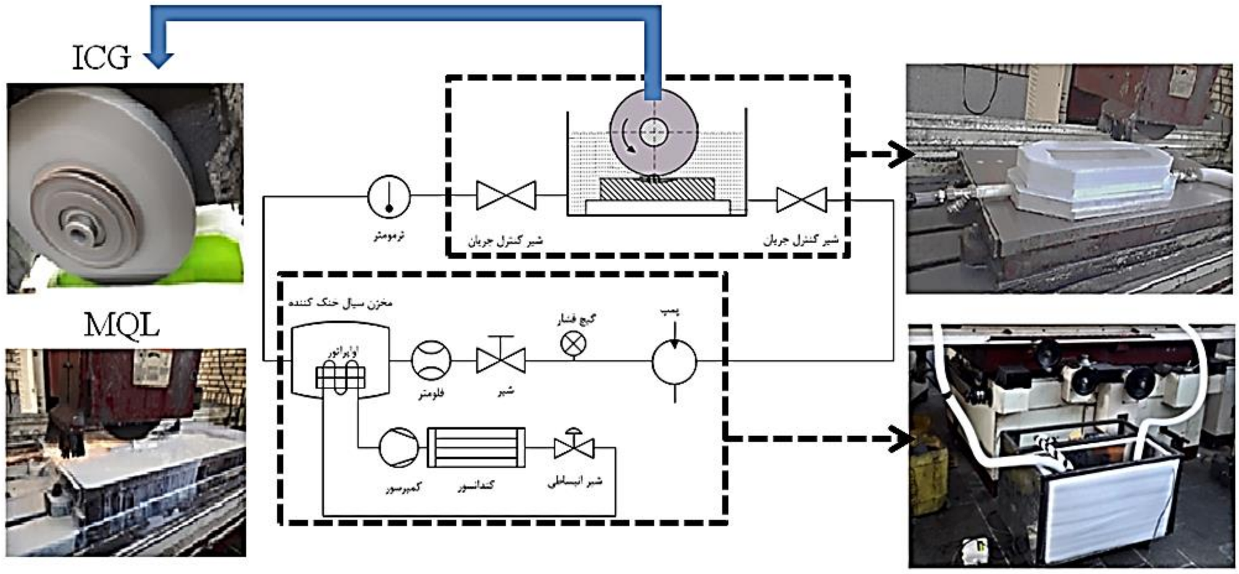
مواد و سنگ‌زنی

به علت اصطکاک بالا و تولید حرارت شدید در فرآیند سنگ‌زنی و با در نظر گرفتن آسیب‌های گرمایی به عنوان یکی از محدودیت‌های اصلی فرآیند سنگ‌زنی، نوع سیال خنک‌کننده و

شیوه استفاده از آن می‌تواند نقش بسزایی در کنترل حرارت و تاثیرات ناشی از آن ایفا نماید. در شکل (۱)، شار حرارتی وارد شده به قطعه‌کار و نحوه خروج حرارت از آن پس از عبور چرخ سنگ مشاهده می‌شود. در خنک‌کاری غیرمستقیم سعی می‌شود که از شار حرارتی ورودی به قطعه‌کار کاسته شود و شار خروجی از قطعه کار به دلیل غوطه‌وری قطعه‌کار در مایع خنک‌کننده افزایش یابد. دلایلی که استفاده از روش خنک‌کاری غیرمستقیم را توجیه می‌کنند شامل تنش‌زدایی (تنش‌های ناشی از عملیات سنگ‌زنی و سایر فرآیندهای تولید صورت گرفته بر روی قطعه کار)، ریز کردن ساختار دانه‌بندی، بهبود کیفیت سطح نهایی، افزایش مقاومت به سایش با ایجاد لایه سخت شده بر روی سطح، افزایش مقاومت به ضربه با باقی ماندن مرکز نرم در داخل قطعه، بهبود ویژگی‌ها الکتریکی و مغناطیسی و بهبود میزان براده‌برداری هستند. فرآیند سنگ‌زنی در روش خنک‌کاری غیرمستقیم شامل دو مرحله است که عبارتند از: الف) لحظه آغاز براده‌برداری که دمای منطقه براده‌برداری به حدود ۹۰۰ تا ۱۰۰۰°C (شایان توجه است که محدوده دمای آستنیته فولاد CK45 بین ۸۰۰ تا ۸۴۵ °C و فولاد M200 بین ۸۴۰ تا ۸۶۰ °C است.) می‌رسد و ب) همزمان با براده برداری که در طی فرآیند غوطه‌وری قطعه کار درون مایع خنک‌کننده با دمای۱۰، ۰ و ۱۰- °C و سرد شدن تمام نقاط قطعه‌کار که سرعت فرآیند خنک‌شدن افزایش می‌یابد. لذا این احتمال وجود دارد که با این روش، به دلیل همگن و ریز شدن دانه‌ها، مشخصه‌های سطح قطعه‌کار بهبود یابد. البته این مسئله نیز وجود دارد که با سرد شدن ناگهانی منطقه برش یافته، احتمال تشکیل فاز مارتنزیت و افزایش میزان سختی سطح نمونه‌ها وجود دارد. در شکل (۲) طرحواره سیستم خنک‌کاری توسط مایع خنک‌کننده به تصویر کشیده شده است.



شکل ۱ توزیع دما در زمان انجام فرآید سنگ‌زنی (که vw اختلاف سرعت بین چرخ‌سنگ و قطعه کار و $\dot{q}_w$ شار حرارتی است)



شکل ۲ طرح‌واره سیستم خنک‌کاری غیرمستقیم توسط مایع خنک‌کننده در مقایسه با روش حداقل میزان روان‌کار.

عملیات سنگ‌زنی به‌وسیله یک دستگاه سنگ تخت مدل FSQ-1640AD محصول کشور مجارستان انجام گرفت. اعمال بار عمقی چرخ‌سنگ توسط میکرومتر با دقت ۰/۰۰۱ میلیمتر انتخاب شد. دستگاه سنگ‌زنی مورد استفاده در شکل (۲) به تصویر کشیده شده است. در آزمایش‌های سنگ‌زنی از چرخ اکسیدآلومینیم تولید شده توسط شرکت ناوا با نام استاندارد WA46K با سایز ذرات ۴۶ میکرون و میزان سختی چسب K و با قطر خارجی ۲۵۰ mm، عرض ۳۲ mm، سرعت برشی m/s ۳۵ و سرعت پیشروی m/s ۸ استفاده شد. در این آزمایشات جهت ایجاد سرمایش به کمک سیکل تبرید تراکمی از یک آبسردکن با ایجاد تغییراتی شامل اصلاح ارتفاع جهت برگشت طبیعی جریان از مخزن، تقویت اواپراتور و تزریق بیشتر گاز به منظور افزایش قابلیت خنک‌کاری و همچنین، نصب پمپ آب در مخزن به منظور ارسال مایع خنک‌کننده به مخزن اصلی استفاده گردید. باید در نظر داشت که دور تا دور مخزن یخچال کاملا عایق شد و شرایط آدیاباتیک فراهم گردید.

مایع خنک‌کننده مورد استفاده در این آزمایشات، مایع کلیسم منیزیم استات (با مشخصات ارائه شده در جدول ۱) و آب مقطر سازگار با محیط زیست با نسبت ۵۰ درصد و به میزان ۸ لیتر است که مقاومت در مقابل یخزدگی تا دمای ۴۰- °C را دارد [23]. شایان ذکر است که این ماده شیمیایی مشکلات زیست محیطی مایعات خنک‌کننده رایج را ندارد و به کارگیری آن برای اپراتور دستگاه نیز خطری را ایجاد نمی‌کند. به منظور صرفه‌جویی در مصرف مایع خنک‌کننده ابداعی، مخزن مخصوصی از پی‌وی‌سی با ابعاد ۲۰۰ mm × ۵۰۰ mm × ۸۰ mm طراحی و ساخته شد. در این مخزن با تنظیم شیرهای ورودی و خروجی، دبی مایع خنک‌کننده در حدود ۴۰ cc/s قابل تنظیم است. علاوه بر این، کنترل دبی با اندازه‌گیری به وسیله فلوتر جریان و شیر کنترل جریان انجام شد. در طی آزمایشات، غوطه‌وری کامل قطعه‌کار درون مایع خنک‌کننده صورت گرفت و خنک شدن کل قطعه‌کار، امکان‌پذیر است.

مخزن به دلیل استفاده از جنس پی‌وی‌سی کاملا عایق حرارت است و توسط ۳۲ آهنربای مخصوص تعبیه شده بر روی آن، توسط نیروی مغناطیس دستگاه سنگ‌زنی ثابت نگه داشته می‌شود. این در حالی است که دو عدد حسگر دما با حساسیت بالا به منظور اندازه‌گیری دماهای ورودی و خروجی بر روی آن نصب شد. در انتهای قاب دستگاه، برای جمع‌آوری براده‌های حاصل از سنگ‌زنی از صافی آهنربایی استفاده گردید. شلنگ‌های ورودی و خروجی از جنس مخصوص و دارای انعطاف‌پذیری بالا هستند که در دماهای پایین کاملا عایق‌اند و تا دمای ۲۰- °C را تحمل می‌کند. آزمایشات سنگ‌زنی بر روی دو نوع فولاد مختلف از نوع M200و CK45 با ترکیب شیمیایی و ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی ارائه شده به ترتیب در جداول (۲) و (۳) انجام شد. به منظور جلوگیری از اثرات فرآیندهای آماده‌سازی بر روی میزان زبری و سختی سطح، تمامی قطعات با استفاده از دستگاه وایر-کات (سوئیسی از نوع AGIE) به صورت تکه‌هایی با ابعاد mm ۱۵ × ۱۵ mm × ۱۵ mm بریده شدند. برای انجام هر آزمایش از ۸ نمونه استفاده شد. دبی مایع خنک‌کننده در همه آزمایشات توسط فلومتر اندازه‌گیری شد. لازم به ذکر است که برای مقایسه از روش سنگ‌زنی رایج یا همان روش حداقل میزان روان‌کار نیز استفاده گردید که در آن، خنک‌کننده روغن حل‌شونده آمینوجی BC100 شرکت بهبود شیمی سپاهان به کار گرفته شد.

جدول ۱ مشخصات کلسیم منیزیم استات استفاده شده به عنوان خنک‌کننده

چگالی (g/cm^3)	مواد نامحلول در آب (درصد وزنی)	کلسیم منیزیم استات (درصد وزنی)	کلسیم هیدروکسید (درصد وزنی)	PH در محلول
۱/۴	۱	۹۹	۰/۲	۹/۲

جدول ۲ ترکیب شیمیایی فولادهای مورد استفاده بر حسب درصد وزنی

نوع فولاد	کربن	سیلیسیم	منگنز	فسفر	گوگرد	کروم	مولیبدن
M200	۰/۴۲	۰/۴۵	۱/۶	۰/۰۳۵	۰/۰۵	۱/۹۸	۰/۲۳
CK45	۰/۵۰	۰/۴	۰/۸	۰/۰۳۵	۰/۰۳۵	۰/۴	۰/۱

جدول ۳ ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی فولادهای مورد استفاده

نوع فولاد	سختی (HB)	استحکام تسلیم (Mpa)	استحکام کششی (Mpa)	ضریب هدایت حرارتی (W/mK)	چگالی (g/cm^3)
M200	۲۳۰	۴۵۰	۶۸۰	۳۵٫۶	۷/۸۵
CK45	۱۶۳	۴۱۰	۶۲۶	۱۵٫۱	۷/۷۷

جدول ۴ مشخصات سنگ‌زنی انجام شده بر روی فولادها به هر دو روش خنک‌کاری

دبی سیال خنک‌کننده (cc/s)	دمای مایع خنک کننده(°C)		عمق برش (mm)	تعداد پاس	عمق نهایی برش (mm)	سرعت برشی (m/min)
	ICG	MQL				
۱۵ و۴۰	−۱۰		۰/۰۰۵	۳۰	۰/۱۵	۰/۰۵
	−۱۰		۰/۰۱	۱۵		
	−۱۰		۰/۰۲	۷		
	−۱۰		۰/۰۳	۵		
	۰		۰/۰۰۵	۳۰		
	۰		۰/۰۱	۱۵		
	۰		۰/۰۲	۷		
	۰		۰/۰۳	۵		
۱۵		۲۵	۰/۰۰۵	۳۰	۰/۱۵	۰/۰۵
		۲۵	۰/۰۱	۱۵		
		۲۵	۰/۰۲	۷		
		۲۵	۰/۰۳	۵		
	۲۵		۰/۰۰۵	۳۰		
	۲۵		۰/۰۱	۱۵		
	۲۵		۰/۰۲	۷		
	۲۵		۰/۰۳			

تعیین زبری و سختی سطح

مطالعات پیشین بر روی رفتار سایشی فولادها نشان می‌دهد که مقاومت به سایش ارتباط مستقیمی با زبری و میزان سختی سطح دارد [17]. برای هر یک از فولادها یک محدوده دمای آستنیته شدن به منظور انجام عملیات سخت کردن وجود دارد که اغلب به دمای سخت کردن شهرت دارد. دمای سخت کردن فولادهای M200 و CK45 بر طبق دیاگرام تعادلی آهن و کربن، در حدود ۸۰۰ تا °C ۱۴۰۰ است. این محدوده دمایی به گونه‌ای مشخص می‌شود که فولاد پس از سریع سرد شدن، در ضمن داشتن ساختاری با دانه‌های ریز، حداکثر مقدار سختی را داشته باشد. زمان نگه‌داری در دمای سخت کردن بستگی به نوع و درصد کاربیدهایی دارد که در فاز آستنیت حل می‌شوند. این زمان به گونه‌ای باید باشد که ساختار لایه لایه پرلیت و فاز باینایت تشکیل نشوند و کاربیدها به اندازه کافی درون زمینه حل شوند و در نتیجه، سختی مطلوب به دست آید. اغلب زمان نگهداری در دمای سخت‌کردن بین ۵ تا ۱۵ min است که در فرآیند سنگ‌زنی این زمان اغلب قابل کنترل نیست و به‌جای آن معمولا از کاهش سریع دمای سطح قطعه‌کار استفاده می‌شود. نتایج شبیه‌سازی المان محدود نشان می‌دهد که در زمان سنگ‌زنی قطعه کار از جنس فولاد CK45 با عمق برش ۰/۴، ۰/۵ و mm ۰/۶دما به حدود ۱۲۰۰°C خواهد رسید و سرعت سرد کردن کمتر از ۱۰ ثانیه می‌تواند سبب ایجاد ساختار مارتنزیتی در سطح قطعه کار

شود [24]. در این پژوهش، انتظار می‌رود که ساختار پرلیت ریز یا فاز مارتنزیت در هر دو نوع فولاد تشکیل شود و در نتیجه، میزان سختی سطح افزایش یابد. تشکیل فاز مارتنزیت موقعی امکان‌پذیر است که از دگرگونی آستنیت به مخلوط فریت و سمانتیت (تشکیل لایه‌های متناوب پرلیت در اثر دگرگونی یوتکتوئید) جلوگیری شود. بررسی رفتار سطح در عملیات سنگ‌زنی یک فولاد مستلزم آزمایشات مکرر برای دست‌یابی به مشخصات سطحی ایجاد شده است. برای بررسی اثر روش به کارگیری مایع خنک‌کننده بر روی زبری سطح تولید شده بعد از سنگ‌زنی، ابتدا زبری سطحی هر دو فولاد در فرآیند سنگ‌زنی در دما و دبی یکسان مایع خنک‌کننده (به ترتیب ۲۵ °C و ۱۵ cc/s) با دو روش MQL و ICG اندازه‌گیری شد. سپس، به بررسی اثر عمق برش در هر دو فولاد M200 و CK45 در دبی‌ها و دماهای مختلف مایع خنک‌کننده (به ترتیب ۱۵ و ۴۰ cc/s و دماهای ۱۰-، ۰ و ۲۵ °C) بر روی میزان زبری سطح، سختی و همچنین فازهای تشکیل شده در سطح فولادهای مورد آزمایش انجام شد که در جدول (۴) پارامترهای اعمال شده در انجام آزمایشات ارائه شده است. اندازه‌گیری زبری سطح بر روی نمونه‌های فولادی سنگ‌زنی شده با استفاده از دستگاه Taylor Hobson Surtonic 25انجام شد. قابل ذکر است که پس از انجام عملیات سنگ‌زنی و آماده‌سازی نمونه‌ها، آزمایش سختی توسط دستگاه سختی‌سنج یونیورسال Koopaco UV1 انجام شد. برای اندازه‌گیری سختی، مقدار میانگین سختی اندازه‌گیری شده در سه ناحیه مختلف از سطح سنگ‌زنی شده به عنوان معیار و سختی برحسب سختی راکول C مورد آزمایش قرار گرفت. اندازه‌گیری تحت نیروی ۱۵۰ کیلوگرم و در مدت زمان ۴ ثانیه انجام شد.

ارزیابی‌های ریزساختاری

برای مطالعه تغییرات ریزساختاری در سطوح قطعات فولادی سنگ‌زنی شده از ارزیابی‌های میکروسکوپ نوری (OM) و میکرو سکوپ الکترونی روبشی (SEM) ا ستفاده شد. نمونه‌ها ابتدا توسط دستگاه وایر کات برش داده شدند و سپس، فرآیندهای مانت گرم، سمباده‌زنی و پولیش‌کاری بر روی آن‌ها انجام شد. به منظور آشکارسازی ریزساختار، فرآیند حکاکی توسط محلول نایتال ۲ درصد و به مدت ۱۰ ثانیه صورت گرفت. به منظور بهبود تصویربرداری، نمونه‌های میکرو سکوپ الکترونی روبشی توسط آلیاژ Au-Pd و با دستگاه Sputter Coater SC7620 پوشش‌دهی شدند و سپس، مطالعات میکرو سکوپ الکترونی روبشی توسط دستگاه LEO 1450VP انجام شد.

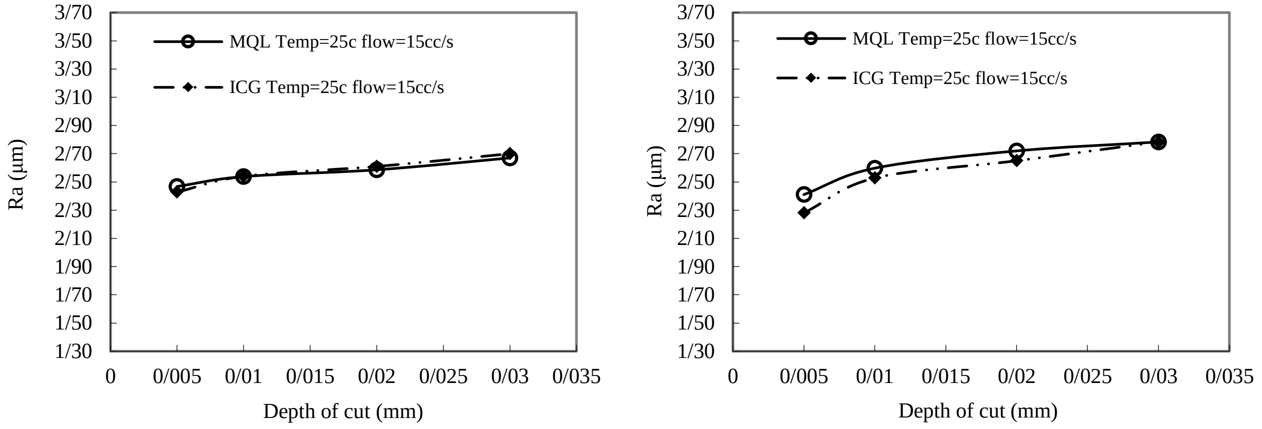
نتایج و بحث

زبری سطح

در روش پیشنهادی خنک‌کاری غیرمستقیم با استفاده از مایع خنک‌کننده متفاوت نسبت به مایعات خنک‌کننده متداول در فرآیندهای سنگ‌زنی، در ابتدا به بررسی تغییرات زبری برحسب عمق برش در شرایط یکسان ماشین‌کاری با دو مایع خنک‌کننده متفاوت پرداخته شد که نتایج به دست آمده در شکل (۳) نشان داده شده است. نتایج به دست آمده برای زبری سطح فولاد M200 در شرایط خنک‌کاری غیرمستقیم و خنک‌کاری با حداقل میزان مایع خنک‌کننده به ترتیب بین ۲/۲۸ تا ۲/۷۵ میکرون و ۲/۴۱ تا ۲/۷۶ میکرون است. این در حالی است که میزان زبری سطح فولاد CK45 در شرایط خنک‌کاری غیرمستقیم و خنک‌کاری با حداقل میزان مایع خنک‌کننده به ترتیب بین ۲/۴۲ تا ۲/۷۳ میکرون و ۲/۴۵ تا ۲/۷۱ میکرون است. همان طور که مشاهده می‌شود، تغییر نوع روش استفاده از مایع خنک‌کننده تغییرات محسوسی در زبری سطح در عمق برش‌های مختلف ایجاد نکرده است.

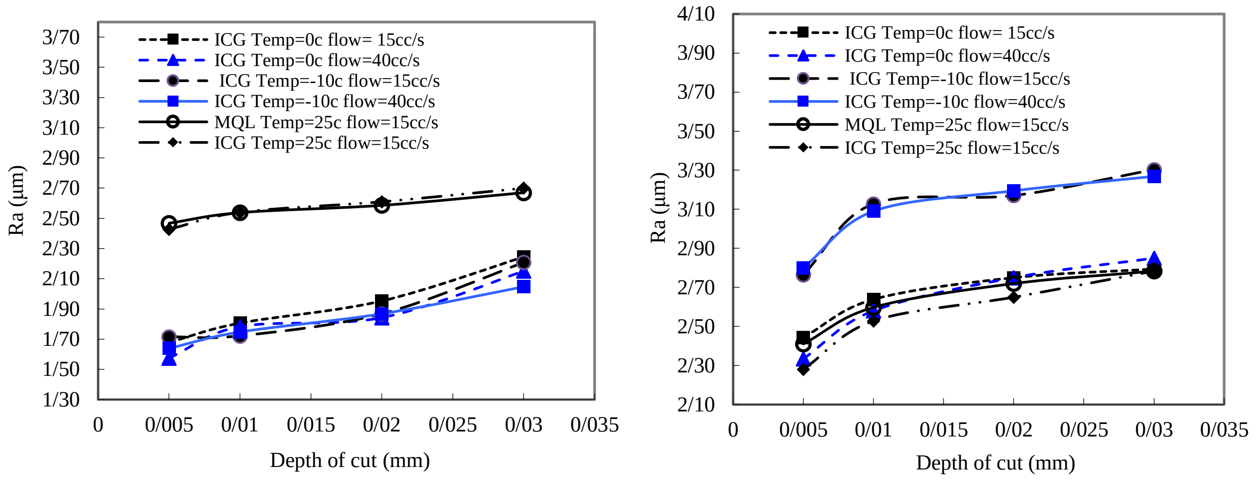
در شکل (۴)، تغییرات زبری‌سطح به ازای عمق برش با تغییر دما و دبی مایع خنک‌کننده به تصویر کشیده شده است. همان طور که در شکل (۴-الف) مشاهده می‌شود، در فولاد M200 تغییر دما از ۲۵ به ۰ °C تغییرات قابل توجهی در زبری سطح فولاد در هر دو روش خنک‌کاری غیرمستقیم و حداقل میزان روان‌کار ایجاد نمی‌کند. در حالی که تغییر دمای مایع خنک‌کننده از به ۱۰- °C سبب افزایش قابل ملاحظه‌ای در زبری سطح در روش خنک‌کاری غیرمستقیم در مقایسه با حداقل میزان روان‌کار در دبی‌های مختلف شده است. همان طور که مشاهده می‌شود در هر دو دبی ۱۵ و ۴۰ cc/s در دمای ۱۰- °C افزایش چشمگیری

در زبری سطح ایجاد شده است و سطح قطعه کار ناهموارتر شده است. در عمق برش ۰/۰۰۵ mm در دماهای ۰ ˚C و ۲۵ ˚C زبری سطح حداقل ۱۴ درصد بهتر از زبری سطح به دست آمده در دمای ۱۰- ˚C است و با افزایش عمق برش به ۰/۰۳ mm بهبود به میزان ۱۵درصد رخ می‌دهد. بدین ترتیب مشاهده می‌شود برای این فولاد کاهش دما می‌تواند اثر نامطلوبی بر روی میزان زبری سطح آن ایجاد کند. با بررسی شکل (۵-الف) در فولاد M200 و بررسی تاثیر عمق براده‌برداری مشاهده می‌شود که با افزایش عمق برش از ۰/۰۰۵ به ۰/۰۱ mm، تغییرات محسوس‌تری در زبری سطح نسبت به افزایش عمق از ۰/۰۱ تا ۰/۰۳ mm در نمونه‌های سنگ‌زنی شده در هر دو دبی و در تمامی دماها ایجاد شده است. از طرف دیگر، بررسی شکل (۵-الف) در عمق برش ۰/۰۰۵ mm نشان می‌دهد که در دبی یکسان ۱۵ cc/s، کاهش دما از ۲۵ به ۰˚C نیز سبب افزایش زبری سطح شده است. این روند در تمامی عمق برش‌های بعدی نیز مشاهده می شود. لذا می‌توان مجددا نتیجه گرفت کاهش دما می‌تواند سبب تغییر در زبری سطح قطعه شود.



(ب) (الف)

شکل ۳ مقایسه تغییرات زبری سطح برحسب عمق برش و با تغییر شیوه خنک‌کاری برای (الف) فولاد M200 و (ب) فولاد CK45



(ب) (الف)

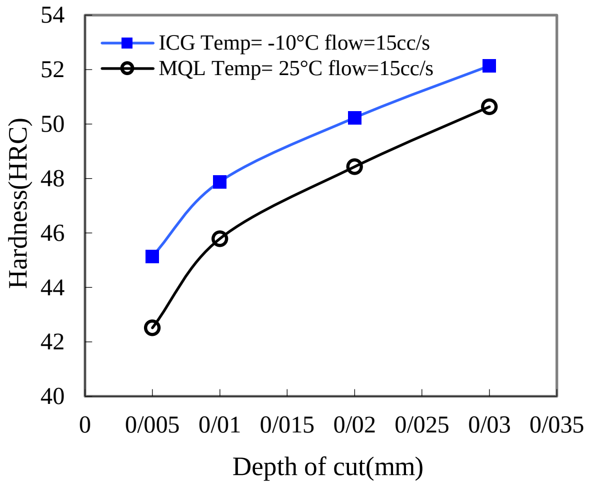
شکل ۴ مقایسه تغییرات زبری سطح برحسب عمق برش با تغییر دما و دبی مایع خنک‌کننده برای (الف) در فولاد M200 و (ب) فولاد CK45.

از طرف دیگر، تغییرات میزان عمق براده‌برداری منجر به افزایش زبری در سطح نمونه‌ها می‌شود. این در حالی است که حداکثر تغییرات زبری در دمای C° ۱۰- و دبی cc/s ۴۰ به میزان تقریبی ۱۵ درصد نسبت به کلیه دماهای ۰ و ۲۵°C است. افزایش چشمگیر زبری سطح در این شرایط ماشین‌کاری این موضوع را برجسته می‌نماید که افزایش دبی و کاهش دما به ۱۰°C- می‌تواند سبب ایجاد فازهای سخت در سطح فولاد مورد مطالعه گردد. در فولاد CK45، تغییر دما از ۲۵ به C° ۰ در عمق برش mm ۰/۰۰۵ حدود ۳۲ درصد است که به تدریج با افزایش عمق برش به mm ۰/۰۳ به ۲۲ درصد می‌رسد. نکته قابل توجه آن است که در فولاد CK45 با افزایش عمق برش، اثر کاهش دما و دبی مایع خنک‌کننده بهبود ایجاد شده کمتری در زبری سطح ایجاد می‌کنند. بررسی نتایج حاصله از زبری‌سنجی نشان می‌دهد که تاثیر اختلاف دما از ۲۵ تا C° ۱۰- کاملا محسوس است.

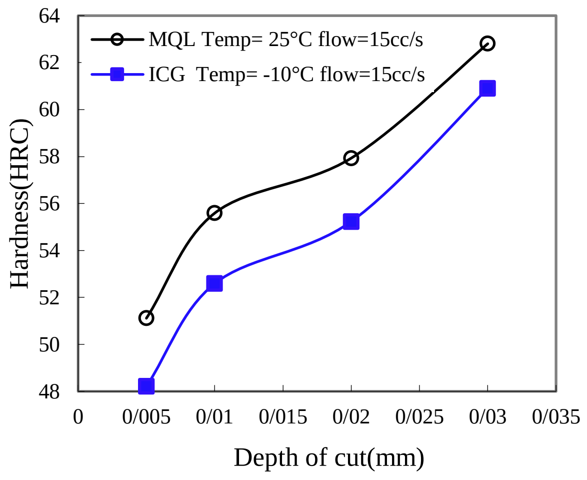
سختی سطحی

هر دو روش خنک‌کاری غیرمستقیم و حداقل میزان روان‌کار در دو فولاد مورد بررسی، بر روی میزان سختی سطح تاثیرگذار هستند. اثرات عمق برش بر روی میزان سختی نمونه‌های سنگ‌زنی شده در دبی ثابت cc/s ۱۵ و دماهای ۱۰- و C° ۲۵ در شکل (۵) نشان داده شده است. دلیل انتخاب این دبی از شرایط ماشین‌کاری مقاله این است که در بخش قبل نشان داده شده است که تغییر زبری‌سطح ناشی از تغییر دبی بسیار ناچیز است در حالی که کاهش دما تاثیر محسوسی در تغییر زبری سطح دارد. از آنجایی که این امکان وجود دارد که تغییر زبری سطح به دلیل تغییر فازهای ساختاری فولادها ایجاد شده باشد، لذا این شرایط ماشین‌کاری که اختلاف برجسته‌ای در زبری سطح ایجاد کرده‌اند، مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

بررسی روند تغییرات سختی در هر دو دمای ۱۰- و C° ۲۵ حاکی از افزایش سختی سطح، در زمان افزایش عمق برش می‌باشد. از طرف دیگر، نتایج حاکی از آن هستند که کاهش دما در هر دو فولاد سبب تغییر در سختی سطحی می‌گردد. اختلاف بین سختی سطحی ایجاد شده بین دو روش تقریبا در تمامی عمق برش‌ها ثابت است و به ترتیب در فولاد CK45 و M200 به میزان ۳/۱ درصد کاهش سختی و ۲/۹ درصد افزایش سختی مشاهده شده است. از مقایسه داده‌های سختی‌سنج برای هر دو روش سنگ‌زنی خنک‌کاری غیرمستقیم و حداقل میزان روان‌کار می‌توان دریافت که شیوه خنک‌کاری غیرمستقیم می‌تواند سختی سطحی فولاد CK45 را کاهش دهد درحالی که در فولاد M200 سختی به میزان تقریبا ۳ درصد افزایش یافته است. این نتایج به صورت مشابه در مرجع [25] نیز قابل مشاهده است. همان طور که مشاهده می‌شود تغییرات ایجاد شده به ازای کاهش دمای برابر با C° ۳۵ ایجاد شده است. در بخش بعد، برای بررسی دلیل تغییرات سختی متفاوت در شرایط ثابت ماشین‌کاری در دو فولاد CK45 و M200 به بررسی ریزساختار دو فولاد در حالت‌های ماشین‌کاری مختلف پرداخته شده است.



(الف)



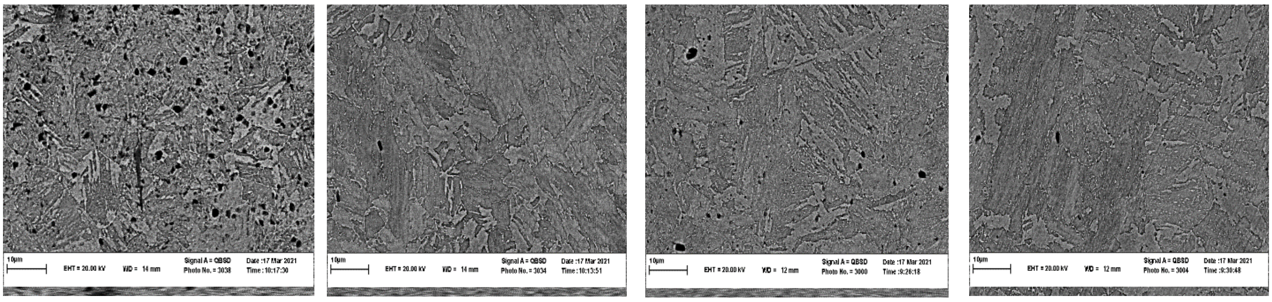
(ب)

شکل ۵ مقایسه تغییرات سختی سطح برحسب عمق برش با تغییر میزان دبی و دمای مایع خنک‌کننده برای (الف) در فولاد M200 و (ب) فولاد CK45

ارزیابی ریزساختاری

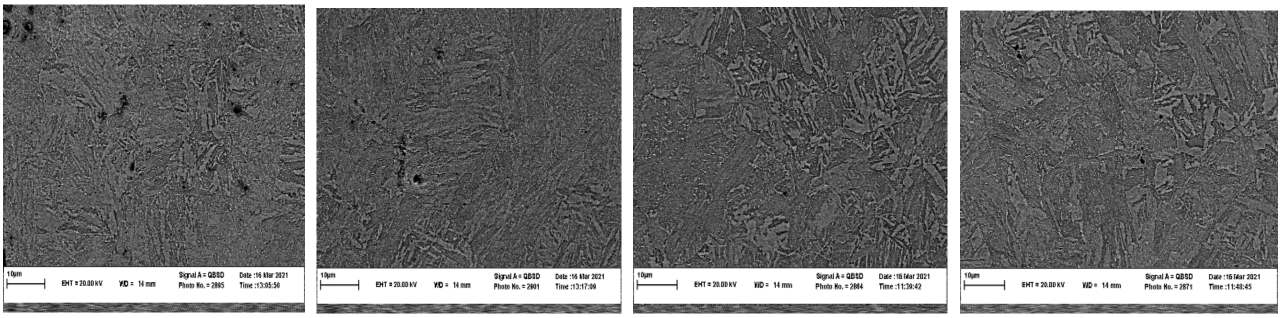
به دلیل کوتاه بودن زمان حرارت‌دهی (حرارت ایجاد شده در طی فرآیند سنگ‌زنی قطعه کار) و قرار گرفتن در مجاورت سیال خنک‌کننده، فولاد به سرعت سرد می‌شود. بدین ترتیب زمان خنک‌سازی قطعه بسیار کوتاه است و این عامل بر روی فازهای حاصل از دگرگونی آستنیت موثر است. یکی از دلایلی که می‌تواند به عنوان عامل تاثیرگذار در تغییر زبری و سختی سطح مطرح گردد، ایجاد فازهای گوناگون در اثر خنک‌کاری فولاد با مایع خنک‌کننده است. همان طور که قبلا نشان داده شده است، سرعت سرد کردن فولاد می‌تواند بر روی فازهای موجود در زیرساختار آن تاثیرگذار باشد [19]. از طرف دیگر، با توجه به توزیع دمای ایجاد شده در فولاد و عملیات خنک‌کاری سطح، تغییر فازهای فولاد در عمق‌های مختلف نسبت به سطح به وجود می‌آید و علاوه بر این، توزیع دما می‌تواند تا عمق تقریبی ۱ mm سبب تغییر ساختار فولاد گردد [20].

قبلا نشان داده شده است که مشخصه‌های سطحی و ریزساختار قطعات فولادی سنگ‌زنی شده شدیدا تحت تاثیر شیوه خنک‌کاری است [26]. به منظور بررسی بیشتر و دقیق‌تر اثر ریزساختار بر روی میزان زبری و سختی در سطوح سنگ‌زنی شده، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با بزرگنمایی ۵۰۰۰ از سطوح سنگ‌زنی شده به دو روش خنک‌کاری تهیه شد و با استفاده از روش پردازش تصویر مورد تحلیل و ارزیابی قرار گرفت. به منظور ارزیابی تغییرات فازها، علاوه بر تصویربرداری از عمق ۱۰ µm، تصاویری از مرکز قطعات نیز ارائه شده است. این تصاویر در اشکال (۶-الف تا د) برای فولاد M200 و در اشکال (۷-الف تا د) برای فولاد CK45 ارائه شده‌اند. نمونه‌های اولیه فولادهای M200 و CK45 قبل از سنگ‌زنی بر اساس نمودار تعادلی آهن-کربن، دارای ریزساختار فریتی- پرلیتی هستند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی از نمونه‌های فولاد M200 سنگ-زنی شده به دو روش حداقل میزان روان‌کار و خنک‌کاری غیرمستقیم و مقایسه آن‌ها در روش‌های سنگ‌زنی با پارامترهای مشخص نشان می‌دهد که تغییرات قابل توجهی در ریزساختار سطح نهایی قطعات به وجود آمده است. تصاویر نشان‌دهنده گونه‌های مختلف باینایت در نمونه‌های سنگ‌زنی شده به هر دو روش حداقل میزان روان‌کار و خنک‌کاری غیرمستقیم هستند.



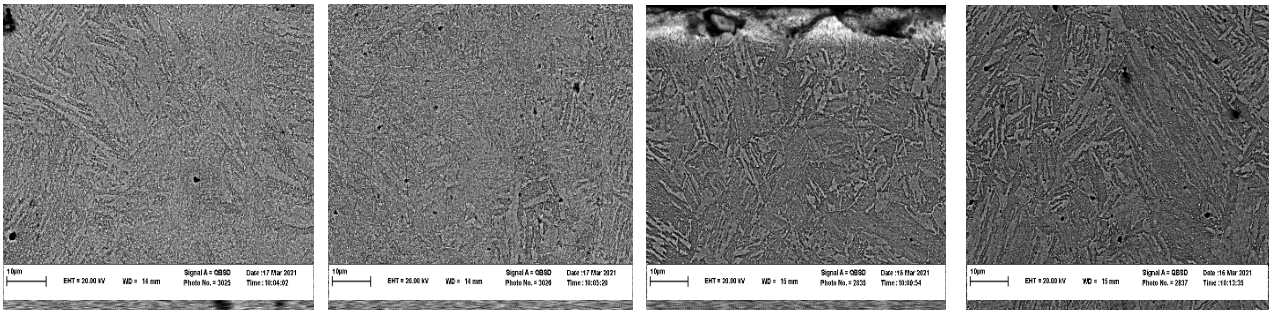
MQL مرکز | MQL لب | ICG مرکز | ICG لبه

(الف)



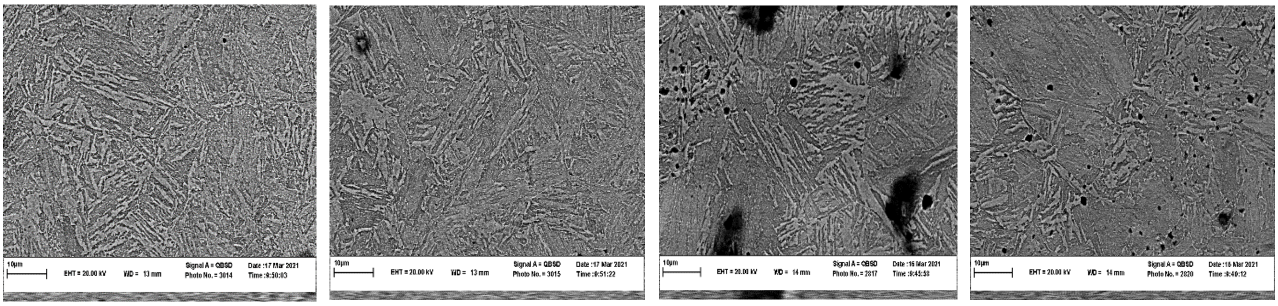
MQL مرکز | MQL لبه | ICG مرکی | ICG لبه

(ب)



MQL مرکز | MQL لبه | ICG مرکز | ICG لبه

(ج)



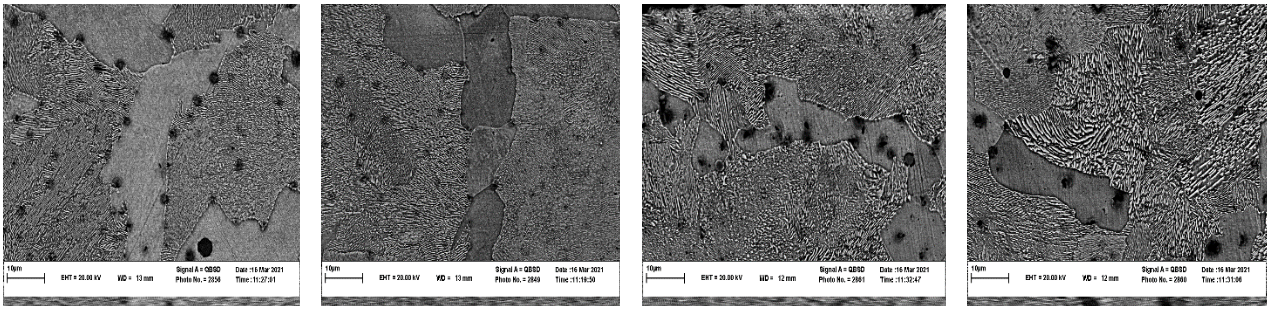
MQL مرکز | MQL لبه | ICG مرکز | ICG لبه

(د)

شکل ۶ (الف) عمق برش mm ۰/۰۳، (ب) عمق برش mm ۰/۰۲، (ج) عمق برش mm ۰/۰۱، (د) عمق برش mm ۰/۰۰۵

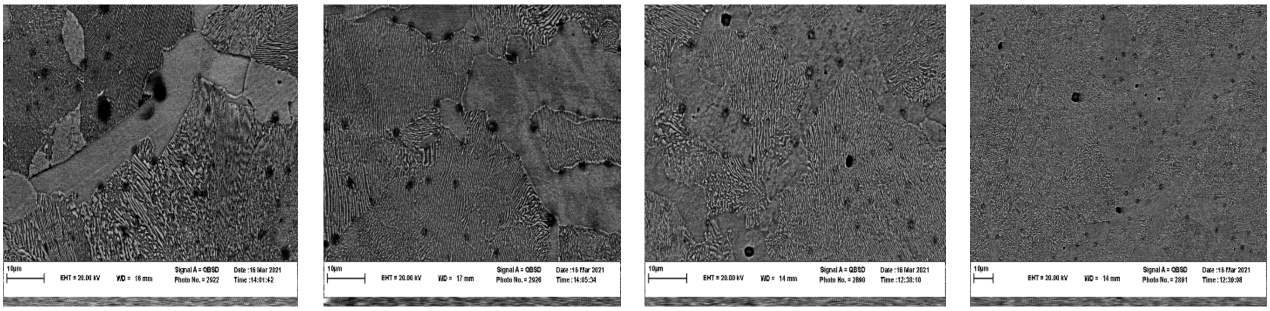
قابل ذکر است که نتایج ریزساختاری به دست آمده منطبق با نتایج زبری و سختی سطح هستند. با تشکیل گونه‌های مختلف باینایت، میزان زبری سطح و مقدار سختی افزایش می‌یابد و افزایش مقادیر این فاز سبب افزایش سختی و زبری سطح خواهد شد. فاز باینایت در اثر دگرگونی آستنیت در دمایی بالاتر از دمای تشکیل مارتنزیت تشکیل می‌شود. البته، باید دمای دگرگونی از دمای تشکیل پرلیت پایین‌تر باشد. در حالت کلی، باینایت به دو نوع بالایی و پایینی دسته‌بندی می‌شود که تشکیل هر کدام از آن‌ها وابسته به دما، سرعت سرد شدن و عناصر آلیاژی است. هر دو نوع باینایت بالایی (یا باینایت پردار که در دماهای بالاتر تشکیل می‌شود) و باینایت پایینی (که در دماهای پایین‌تر تشکیل می‌شود)، توده‌هایی از صفحات فریت هستند که توسط آستنیت، سمانتیت و یا مارتنزیت دگرگون شده جدا شده‌اند [27,28]. همان طور که مشاهده می‌شود، در نمونه‌های سنگ‌زنی شده به روش خنک‌کاری غیرمستقیم در مقایسه با روش حداقل میزان روان‌کار، ضخامت توده‌های باینایت کوچک‌تر و کسر سطحی آن‌ها بیشتر است و در نتیجه، میزان سختی بیشتر خواهد بود. این در حالی است که هر چه از لبه نمونه به سمت مرکز آن پیش می‌رویم، ضخامت توده‌های باینایت افزایش یافته و کسر سطحی آن‌ها نیز کاهش می‌یابد.

با بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی به دست آمده از نمونه‌های فولاد CK45 سنگ‌زنی شده به دو روش حداقل میزان روان‌کار و خنک‌کاری غیرمستقیم و مقایسه آن‌ها در روش‌های سنگ‌زنی با پارامترهای مشخص، تغییرات قابل ملاحظه‌ای در ریزساختار سطح نهایی قطعات مشاهده می‌شود. ریزساختار نمونه‌های فولاد CK45 سنگ‌زنی شده شامل فریت و پرلیت ریز است. مطابق با تحول یوتکتوئید، آستنیت به ساختار لایه لایه پرلیت تبدیل می‌شود [29]. باید توجه داشت که فریت اولیه قبل از دمای دگرگونی یوتکتوئید تشکیل شده است. در روش خنک‌کاری غیرمستقیم در مقایسه با روش حداقل میزان روان‌کار، لایه‌های پرلیت ریزتر و در نتیجه میزان سختی و زبری سطح بیشتر خواهد بود. کسر سطحی فریت نسبت به کسر سطحی پرلیت به علت ثابت بودن مقدار کربن در همه نمونه‌های فولاد CK45 تغییر چندانی نشان نمی‌دهد. علاوه بر این، با فاصله گرفتن از لبه‌های نمونه و حرکت به سمت مرکز قطعه، لایه‌های پرلیت ریزتر می‌شوند که به میزان انتقال حرارت چرخ‌سنگ در طی فرآیند سنگ‌زنی مستقیما ارتباط دارد [30].



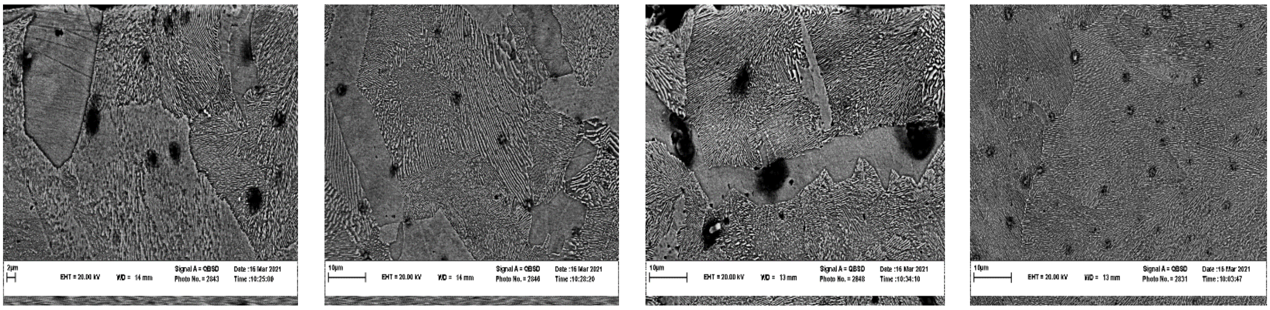
مرکز MQL — لبه MQL — مرکز ICG — لبه ICG

(الف)



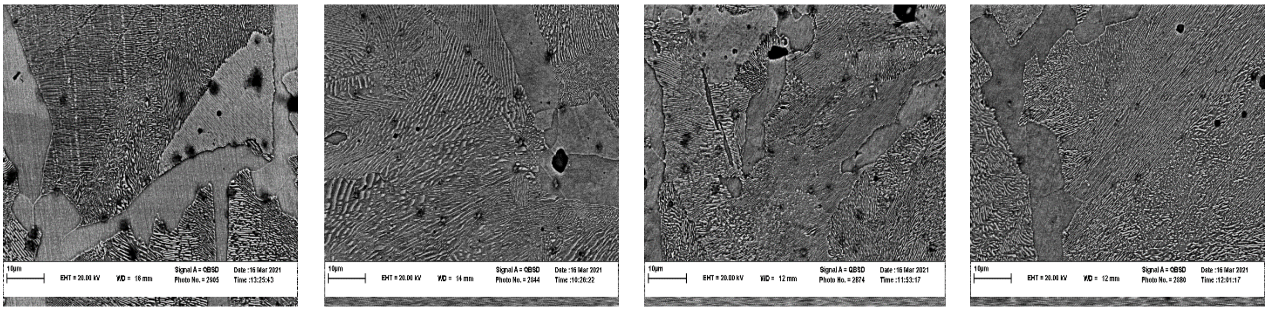
مرکز MQL — لبه MQL — مرکز ICG — لبه ICG

(ب)



مرکز MQL — لبه MQL — مرکز ICG — لبه ICG

(ج)



مرکز MQL — لبه MQL — مرکز ICG — لبه ICG

(د)

شکل ۷ (الف) عمق برش ۰/۰۳ mm، (ب) عمق برش ۰/۰۲ mm، (ج) عمق برش ۰/۰۱ mm، (د) عمق برش ۰/۰۰۵ mm

افزایش عمق براده‌برداری سبب افزایش ضخامت لایه تغییرشکل پلاستیک ایجاد شده در مقابل ابزار چرخ‌سنگ می‌شود و در نتیجه، با افزایش مقدار انرژی گرمایی تولید شده، اختلاف دمای بیشتری برای دگرگونی یوتکتوئید تامین می‌گردد که سبب کاهش ضخامت لایه‌های پرلیت می‌گردد. این پدیده در نمونه‌هایی که به روش غیرمستقیم خنک شده‌اند، بیشتر مشهود

است. بنابراین، با افزایش عمق برش و کاهش ضخامت لایه‌های پرلیت، میزان سختی در قطعات سنگ‌زنی شده افزایش می‌یابد. لازم به ذکر است که در فولاد CK45 در مقایسه با فولاد M200، دگرگونی متفاوتی رخ داده است که احتمالا تحت تاثیر عناصر آلیاژی به ویژه کروم است [31,32]. البته، اختلاف زیاد ضریب هدایت حرارتی دو نوع فولاد مورد مطالعه که خود وابسته به میزان عناصر آلیاژی است نیز می‌تواند موثر باشد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، از روش جدید خنک‌کاری برای بهبود میزان زبری و سختی سطوح فولادهای M200 و CK45 در فرآیند سنگ‌زنی تخت و با استفاده از چرخ‌سنگ اکسید آلومینیومی و با تغییر عمق سنگ‌زنی (از ۰/۰۰۵ تا ۰/۰۳ mm) استفاده شده است و نتایج اصلی به دست آمده شامل موارد زیر است.

۱. نتایج به‌دست آمده از آزمون زبری‌سنجی برای فولادهای CK45 بیانگر کاهش میزان زبری‌سطح در روش خنک‌کاری غیرمستقیم نسبت به روش خنک‌کاری حداقل میزان روان‌کار بوده و کیفیت سطح همه نمونه‌های سنگ‌زنی شده به دلیل کاهش دمای مایع خنک کننده با روش خنک‌کاری غیرمستقیم بهبود یافته است.

۲. در نتایج به دست آمده مشخص است که اثر دبی در شرایط خنک‌کاری با روش غیرمستقیم در عمق برش‌های بالا با بهبود زبری سطح قابل مشاهده است. بدین ترتیب در عمق برش‌های پایین (کمتر از ۰/۰۳ mm) تفاوت محسوسی بین زبری‌های سطح حاصل شده در دبی‌های مختلف و دماهای ۱۰- و ۰ °C مشاهده نمی‌شود.

۳. در مطالعه اثر عمق براده‌برداری در فولادهای M200 و بر روی میزان زبری سطح، در هر دو روش بررسی شده با افزایش عمق براده‌برداری از عمق ۰/۰۰۵ تا ۰/۰۳ mm، زبری سطح افزایش داشته است. این تغییرات به همراه این موضوع هستند که، در روش خنک‌کاری غیرمستقیم نسبت به روش خنک‌کاری حداقل میزان روان‌کار مقدار زبری سطح افزایش یافته است که دلیل آن می‌تواند تشکیل شدن فازهای سخت باینیت در فولاد M200 باشد.

۴. نتایج به‌دست آمده از آزمون سختی‌سنجی فولادهای M200 و CK45 نشان داد که میزان سختی در روش خنک‌کاری غیرمستقیم در مقایسه با روش خنک‌کاری حداقل میزان روان‌کار متفاوت است. دلیل این تفاوت مسیر خنک‌کاری قطعه کار در دو فولاد مورد مطالعه می‌باشد.

۵. نتایج به‌دست آمده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای فولادهای M200 و CK45 سنگ‌زنی شده به دو روش خنک‌کاری، ریزساختارهای کاملا متفاوت را نشان می‌دهند. در فولاد M200، ریزساختار شامل باینایت بالایی و باینایت پایینی است و این در حالی است که ریزساختار فولاد CK45، فریتی-پرلیتی است. اختلاف در ریزساختار می‌تواند به تفاوت در عناصر آلیاژی و در نتیجه، تغییر در ضریب هدایت حرارتی ارتباط پیدا کند. علاوه بر این، ارتباط مستقیمی بین ریزساختار ایجاد شده و میزان زبری و سختی سطوح سنگ‌زنی شده شناسایی شد.

تقدیر و تشکر

مراجع

[1] A. Daneshi, “Microchip formation mechanism in grinding of Nickel-base superalloy Inconel 718”, Dissertation, *University of Freiburg, Faculty of Engineering*, pp. 10-55, 2019 .https://doi.org/10.6094/UNIFR/149624

[2] S. Malkin, and C. Guo, “Thermal analysis Grinding”, *CIRP Annals*, vol. 56, no. 2, pp. 760-782, 2007. https://doi.org/10.1016/j.cirp.2007.10.005

[3] C. Heinzel, J. Solter, S. Jermolajev, B. Kolkwitz, and E. Brinksmeier, “A versatile method to determine thermal limits in grinding”, *Procedia CIRP*, vol. 13, pp. 131-136, 2014. https://doi.org/10.1016/j.procir.2014.04.023

[4] D. C. Fricker, T. R. A. Pearce, and A. J. L. Harrison, “Predicting the occurrence of grind hardening in cubic boron nitride grinding of crankshaft steel”, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: *Journal of*

Engineering Manufacture, pp. 1339-1356, 2004. https://doi.org/10.1243/0954405042323577

[5] L. Judong, Y. Wei, H. Songwei, and X. Zhilong, "Experimental Study on Grinding-hardening of 1060 Steel", *Energy Procedia*, vol. 16, pp. 103-109, 2012. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.01.019

[6] H. Li, K. Gai, L. He, C. Zhang, H. Cui, and M. Li, "Non-isothermal phase-transformation kinetics model for evaluating the austenitization of 55CrMo steel based on Johnson–Mehl–Avrami equation", *Materials Design*, vol. 92, pp.731-741, 2016. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.12.110

[7] L. Ling, L. Luo, and F. Liu, "Effects of grinding treatment on surface properties and deformation microstructure in alloy 304L", *Surface and Coatings Technology*, vol. 408, pp. 126850, 2021. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.126850

[8] D. C. Fricker, T. R. A. Pearce, and J. L. Harrison, "Predicting the occurrence of grind-hardening in cubic boron nitride grinding of crankshaft steel", *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture*, vol. 218, no.10, pp.1339-1356, 2004. https://doi.org/10.1243/0954405042323577

[9] K. Salonitis, T. Chrondros, and G. Chryssolouris, "Grinding wheel effect on grind-hardening process", International *Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 38, no. 1, pp.48-58, 2008. https://doi.org/10.1007/s00170-007-1078-9

[10] U. Alonso, N. Ortega, J.A. Sanchez, I. Pombo, B. Izquierdo, and S. Plaza, "Hardness control of grind-hardening and finishing grinding by means of area-based specific energy", *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, vol. 88, pp. 24-33, 2015. https://doi.org/10.1016/j.ijmachtools.2014.09.001

[11] G. Manimaran, and M. Pradeepkumar, "Influence of Cryogenic Cooling on the Surface Grinding of Stainless Steel 316", *Cryogenics*, vol. 59, pp. 76-83, 2014. https://doi.org/10.1016/j.cryogenics.2013.11.005

[12] A. Rezaei, S. H. Kheyrandish and A. O. Esfahani, "Effect of cooling rate on microstructure and mechanical properties of micro alloyed medium carbon steel", International journal of industrial engineering and production management, vol. 16, no. 3, pp.125-132, 2005 (In Persian).

[13] Z. Ding, G. Sun, M. Guo, X. Jiang, B. Li, and S. Y. Liang, "Effect of phase transition on micro-grinding-induced residual stress", *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 281, pp. 116647, 2020. https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2020.116647

[14] S. Zhang, B. Hallstedt, C. Broeckmann, S. Barth, D. Trauth, and T. Bergs, "Numerical prediction of the microstructure and stress evolution during surface grinding of AISI 52100 (din 100cr6)", *Integrating Materials and Manufacturing Innovation*, vol. 7, pp. 2020213, 2018. https://doi.org/10.1007/s40192-018-0122-y

[15] C. Sharma, S. Ghosh and P. Talukda, "Finite Element Analysis of Workpiece Temperature during Surface Grinding of Inconel 718 Alloy", *5th International & 26th, All India Manufacturing Technology, Design and Research Conference (AIMTDR 2014)*, IIT Guwahati, Assam, India, pp.420-420, 2014.

[16] Y. Hamedi, A. R. Kiani-Rashid, H. R. Shishegar, and H. R. Azaat-Pour, "The influence of different heat treatment cycles on controlled surface graphitization in CK45 steel", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 492, no. 1-2, pp. 739-744, 2010. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.12.036

[17] Z. H. Xie, R. J. Moona, M. Hoffmana, P. Munroea, and Y. B. Cheng, "Role of microstructure in the grinding and

polishing of α-sialon ceramics”, *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, vol. 23, no. 13, pp. 2351-2360, 2003. https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00046-3

[18] A. B. Chattopadhyay, A. Bose, and A. K. Chattopdhyay, “Improvements in Grinding Steels by Cryogenic Cooling”, *Precision Engineering*, vol. 7, no. 2, pp. 93-98, 1985. https://doi.org/10.1016/0141-6359(85)90098-4

[19] G. Manimaran, and M. Pradeep kumar, “Influence of Cryogenic Cooling on the Surface Grinding of Stainless Steel 316”, *Cryogenics*, vol. 59, pp. 76-83, 2014. https://doi.org/10.1016/j.cryogenics.2013.11.005

[20] G. Manimaran, and M. Pradeep kumar, “Effect of Cryogenic Cooling and Sol-Gel Alumina Wheel on Grinding Performance of AISI 316 Stainless Steel”, *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, vol. 13, no. 3, pp. 304-312, 2013. https://doi.org/10.1016/j.acme.2013.03.002

[21] W. Stachurski, J. Sawicki, B. Januszewicz, and R. Rosik, “The Influence of the Depth of Grinding on the Condition of the Surface Layer of 20MnCr5 Steel Ground with the Minimum Quantity Lubrication (MQL) Method,” *materials*, vol. 15, no. 4, pp. 1336-1344, 2022. https://doi.org/10.3390/ma15041336

[22] G. C. Wang, J. Chen, G. Y. Xu, and X. Li, “Influence of Cooling Condition on the Performance of Grinding Hardened Layer in Grind-hardening”, *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*, 2018. https://doi.org/10.1088/1757-899X/307/1/012080

[23] J. R. Miller, M. J. LaLama, R. L. Kusnic, D. E. Wilson, P. M. Kiraly, S. W. Dickson, and M. Zeller, “On the nature of calcium magnesium acetate road deicer”, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 270, pp. 1-10, 2019. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.10.041

[24] K. Salonitis, and A. Kolios, “Experimental and numerical study of grind-hardening-induced residual stresses on AISI 1045 Steel”, *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol 79, pp. 1443-1452, 2015. https://doi.org/10.1007/s00170-015-6912-x

[25] A. Heydari, M. Pour, and M. R. Gharib, “Improvement of steel alloys using indirect cooling grinding (I.C.G.)”, *Heliyon*, vol. 9, no. 12, pp. 1-16, 2023. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e22738

[26] A. Saberi, A. R. Rahimi, H. Parsa, M. Ashrafijou, and F. Rabiei, “Improvement of surface grinding process performance of CK45 soft steel by minimum quantity lubrication (MQL) technique using compressed cold air jet from vortex tube”, *Journal of Cleaner Production*, vol. 131, pp. 728-738, 2016. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.04.104

[27] Z. G. Yang, and H. S. Fang, “An overview on bainite formation in steels”, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 9, no. 6, p. 277-286, 2005. https://doi.org/10.1016/j.cossms.2006.06.005

[28] O. Seppala, A. Pohjonen, J. Mendonça, V. Javaheri, R. Podor, H. Singh, and J. Larkiola, “In-situ SEM characterization and numerical modelling of bainite formation and impingement of a medium- carbon, low-alloy steel”, *Materials and Design*, vol. 230, pp. 111956, 2023. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2023.111956

[29] S. E. Offerman, L. J. G. W. van Wilderen, N. H. van Dijk, M.Th. Rekveldt, J. Sietsma, and S. van der Zwaag, “Cluster formation of pearlite colonies during the austenite/pearlite phase transformation in eutectoid steel”, *Physica B: Condensed Matter*, vol. 335, no. 1-4, pp. 99-103, 2003. https://doi.org/10.1016/S0921-4526(03)00216-3

[30] T. Tawakoli, M. J. Hadad, and M. H. Sadeghi, “Investigation on minimum quantity lubricant-MQL grinding of

100Cr6 hardened steel using different abrasive and coolant-lubricant types", *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, vol. 50, no. 8, pp. 698-708, 2010. https://doi.org/10.1016/j.ijmachtools.2010.04.009

[31] M. Shah, S. K. Das, and S. G. Chowdhury, "Effect of Alloying Elements on Microstructure and Mechanical Properties of Air-Cooled Bainitic Steel", *Metallurgy and Materials Transaction A*, vol. 50, pp. 2092-2102, 2019. https://doi.org/10.1007/s11661-019-05177-1

[32] C. Hofer, H. Leitner, F. Winkelhofer, H. Clemens, and S. Primig, "Structural characterization of "carbide-free" bainite in a Fe-0.2C-1.5Si-2.5Mn steel", *Materials Characterization,* vol. 102, pp. 85-91, 2015. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2015.02.020

Ferdowsi University of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

https://jmme.um.ac.ir

Iron&Steel Society of Iran

Preparation of a Bilayer Coating of Hydroxyapatite/Poly (lactic-co-glycolic) acid on Mg and Investigation of Corrosion Properties and Biocompatibility

Research Article

Mina Mohammadi Bardizadeh [1], Neda Aboudzadeh [2], Alireza khavandi [3], Alireza Eivani [4]

DOI: 10.22067/jmme.2024.83920.1121

1. Introduction

The similar mechanical properties of magnesium and its alloys to natural bone, along with their appropriate biodegradability, make them promising candidates for orthopedic implant applications. However, there are concerns regarding their poor corrosion resistance. Purification, alloying, and surface coating are among the measures taken to control the corrosion rate of magnesium. Among these methods, one of the simplest and most practical ways is by modifying the surface and applying a coating. Bioceramics and biopolymers have been widely recognized as the most effective coatings in recent years. However, it should be kept in mind that each material has its own set of pros and cons. Therefore, in order to effectively control the degradation of magnesium and enhance its biocompatibility and bioactivity, two-layer or composite ceramic-polymer coatings have been developed. These coatings aim to combine the superior bioactivity of ceramics with the flexibility of polymers. Few research have been conducted in this regard, for example, Diez et al. reported that HA/PLLA dual coating could protect the WE43 substrate from corrosion and provide better biological performance than the substrate. However, there are few reports on the surface modification of Mg alloys through double-layered bioceramic polymers, especially coating by electrochemical deposition method. In this research, we created a bilayer nHA-PLGA coating on pure magnesium. HA, as a bioactive layer, is electrodeposited on Mg to protect the surface. Afterward, PLGA is applied to prolong the integrity of the HA coating. The aim of this study is to decrease the rate of magnesium degradation and enhance its biocompatibility by developing nHA-PLGA coating using the pulsed electrodeposition technique, followed by immersion in the polymer solution.

2. Experimental

The Mg samples were cut into cylindrical shapes. Then, they were ground and cleaned using ultrasonic. Afterward, the samples were immersed in a solution of nitric acid. In the end, they were rinsed and dried. To prepare the electrolyte, 0.025 mol/L of $NH_4H_2PO_4$ and 0.042 mol/L of $Ca(NO_3)_2·4H_2O$ salts were added to distilled water as sources of calcium (Ca) and phosphorus (P). Additionally, 0.1 mol/L $NaNO_3$ solution was used as a conductive agent. The pH of the final solution was adjusted to five. The current density, duty cycle, and plating time (t_{on}) were set to 40 mA/cm², 0.1, and 10 milliseconds, respectively. The pulse electrodeposition was carried out using the electrochemical workstation (SL10/120PRCT) at 75°C for 30 min. After the coating process, the samples were removed, rinsed and air-dried.

To apply a polymer coating on top of the HA coatings, PLGA was dissolved in DCM. The samples coated with hydroxyapatite (Mg-H) were dip-coated for one min and the double-coated samples (Mg-HPL) were prepared. Several uncoated Mg samples were also coated with a PLGA layer (Mg-PL) for further testing.

Phase characterization of the coating was identified using XRD. The surface morphology and coat thickness were analyzed using SEM.

Potentiodynamic polarization test was conducted to compare the corrosion behavior of samples. The test was performed in SBF. For this purpose, a conventional three-electrode system was used. The test was conducted at a scan rate of 1 mV/s and within a potential range of -200 to 500 mV, relative to the OCP value. The corrosion current density, corrosion potential, and anodic and cathodic Tafel slopes were obtained from the polarization curves.

For biocompatibility studies, the indirect contact method was used in the MTT assay. The extraction process was conducted by the ISO 10993-12 standard. MC3T3 cells were cultured in cell culture plates and then their medium was completely replaced with extracts. After the specified culture period, the medium was removed and MTT was added to each well and incubated for 4 hours.

Manuscript received: August 13, 2023, Revised, January 24, 2024, Accepted, May 1, 2024.

[1] Ms. Student, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of science and Technology, Tehran, Iran.

[2] Corresponding authors: PhD researcher, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of science and Technology, Tehran, Iran, **Email**: aboudzadeh@iust.ac.ir.

[3] Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of science and Technology, Tehran, Iran.

[4] Associate professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of science and Technology, Tehran, Iran.

Then the medium was removed from the cells and isopropanol was added to dissolve the purple crystals. The absorbance was obtained with an ELISA plate reader.

3. **Results** and **discussion**

The XRD patterns of pure Mg and Mg-H are shown in Fig. 1, indicating the successful formation of HA coatings on Mg. HA coating was deposited on Mg according to the equations (1) and (2).

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2\uparrow \quad (1)$$

$$10Ca^{2+} + 6PO_4^{3-} + 2OH^- \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH_2) \quad (2)$$

SEM surface micrographs, element compositions, and elemental mapping of the HA coating are shown in Fig. 2. The coat demonstrated complete coverage of the metal. Fig. 2 show the porous and blade-shaped morphology of the coating. According to Park et al., this morphology is suitable for bone growth.

The uniform coating of PLGA on Mg and Mg-H is shown in Fig. 3. As can be seen in Fig. 3 (a, b), the entire surface area of the substrate is covered by PLGA without any cracks.

Fig. 4(a) reveals that the thickness of the HA coating is approximately 22.29 µm. Fig. 4 (b) displays the appropriate connection between the HA and PLGA layers, with a thickness of 31/58 µm. It has been proven that the corrosion resistance of a coating is directly related to its thickness and density.

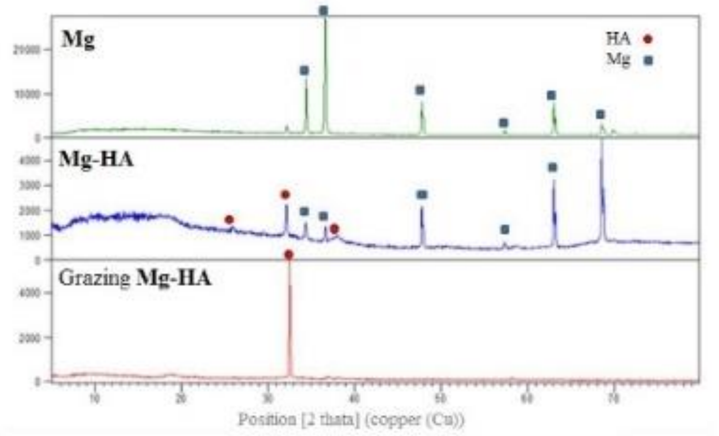


Fig. 1. XRD patterns of the Mg substrate and the HA-coated.

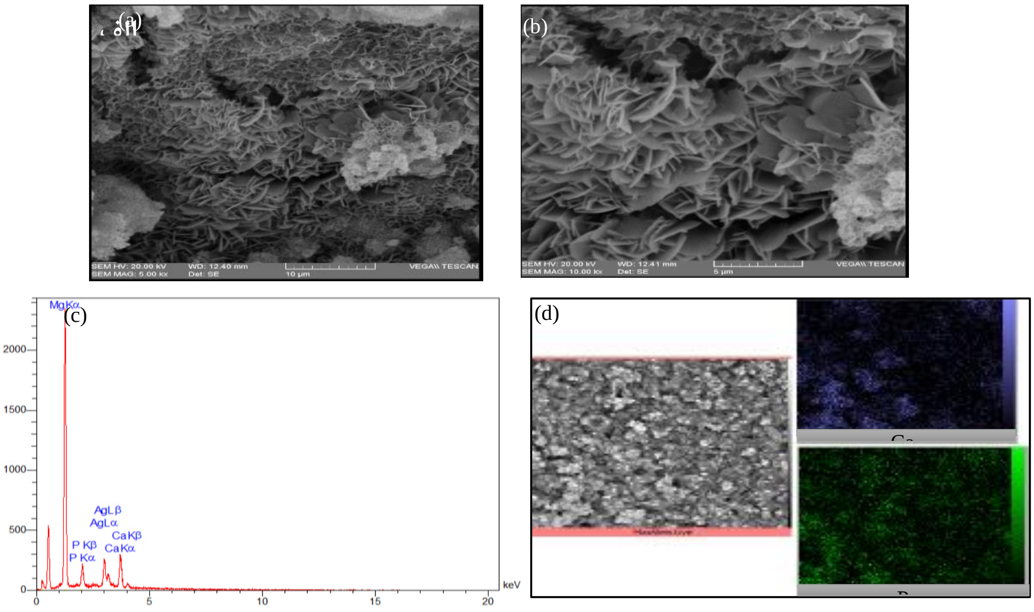


Fig. 2. SEM images of HA coating, (a) 500×, (b) 1000×, (c) EDS spectrum of HA coating, and (d) Elemental map of P and Ca on HA coating.

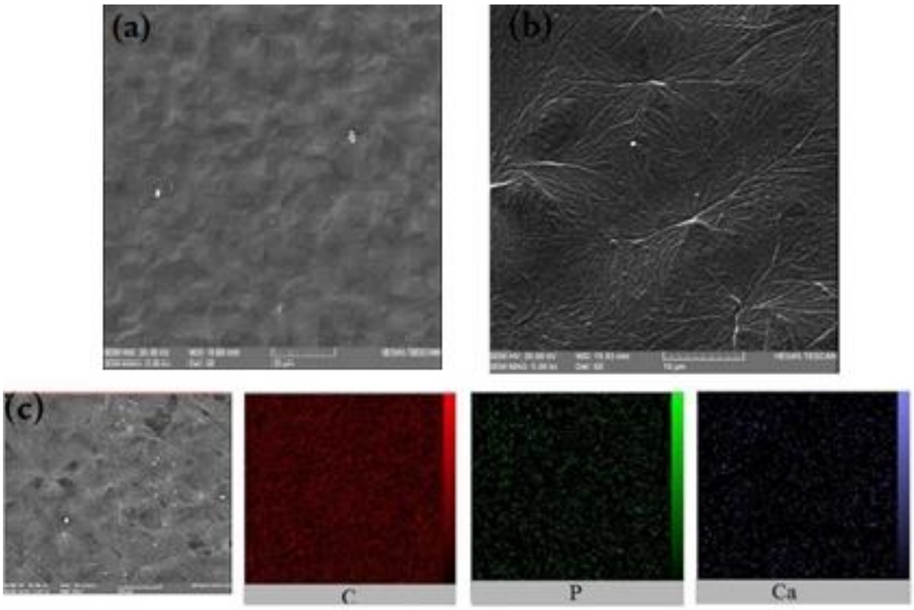


Fig. 3. SEM images of the surface of (a) Mg-PL sample (500×) (b) Mg-HPL sample (500×) (c) elemental distribution map of Mg-HPL sample.

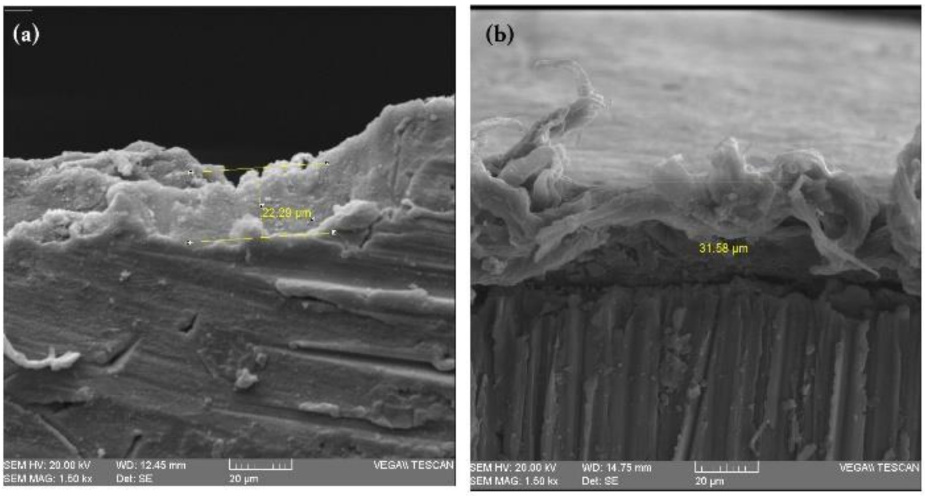


Fig.4. Cross section of (a) Mg-H (b) Mg-HPL samples.

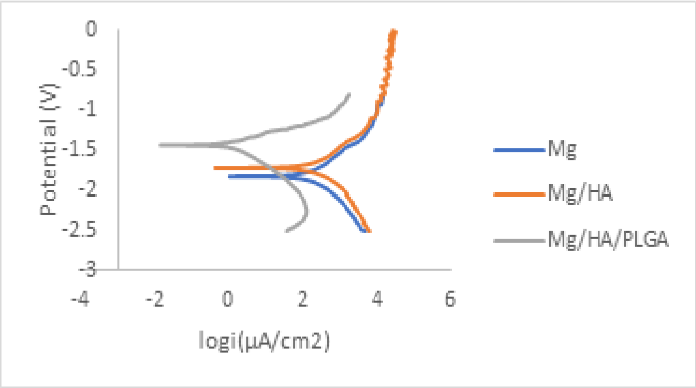


Fig.5. Potentiodynamic polarization curves of Mg, Mg-H and Mg-HPL samples in SBF solution.

TABLE 1: Electrochemical parameters of samples calculated from polarization curves.

Specimen name	Corrosion current density i_{corr} (µA/cm^2)	Corrosion potential E_{corr} (V)	Cathodic Slope β_c(V.dec^{-1})	Anodic Slope βa(V.dec^{-1})
Mg	2.3	-1.82	0.39	0.38
Mg-H	2.19	-1.71	0.41	0.39
Mg-HPL	0.37	-1.4	0.37	0.1

Potentiodynamic polarization curves of samples are shown in Fig. 5. The values of I_{corr} and E_{corr} have been listed in Table 1. It can be seen that the corrosion current density of Mg (2.3 µA/cm²) was higher compared to Mg-H (2.19 µA/cm²) and Mg-HPL (0.37 µA/cm²). The corrosion potential of Mg-HPL was found to be shifted to a nobler value (-1.4 V) compared to Mg-H (-1.71 V) and Mg (-1.82 V). This shift indicates a significant improvement in the corrosion resistance of Mg-HPL.
The cell viability percentages for MC3T3 in the vicinity of different sample extractions after 24 hours, compared to the control sample, are shown in Fig. 6. It can be seen that the biocompatibility of pure Mg, Mg-H, and Mg-HPL is close to 70%, 89%, and 99%, respectively. According to ISO 10933-5, if the percentage of cell viability is higher than 70%, the material is considered biocompatible.

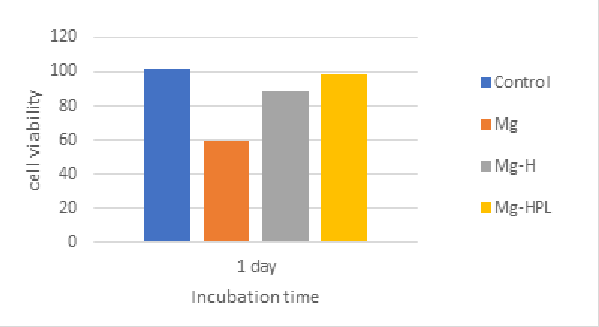


Fig.6. Absorbance results of MC3T3 proliferation in the vicinity of Mg, Mg-H and Mg-HPL extractions.

4. Conclusions

In this research, a double-layer coating of HA and PLGA was applied to Mg using electrodeposition and dip coating methods in order to enhance its corrosion resistance and biocompatibility. The samples underwent phase and structural analysis. Polarization test was conducted and according to the results, applying a double-layer coating on Mg increases the corrosion resistance of the substrate by up to 15 times. The MTT test also showed that there was no toxicity in the extract prepared from the samples.

مهندسی متالورژی و مواد

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

ایجاد پوشش دولایه nHydroxyapatite/Poly(lactic-co-glycolic)acid بر منیزیم و بررسی خواص خوردگی و زیست‌سازگاری*

مقاله پژوهشی

مینا محمدی بردیزاده[۱] ندا عبودزاده[۲] علیرضا خاوندی[۳] علیرضا ایوانی[۴]

DOI: 10.22067/jmme.2024.83920.1121

چکیده *در این تحقیق با هدف کنترل خوردگی و امکان کاربرد کلینیکی منیزیم، پوشش دولایه هیدروکسی‌آپاتیت -پلی‌لاکتیک‌گلایکولیک اسید به ترتیب با روش‌های رسوب دهی الکتریکی و غوطه وری بر نمونه منیزیمی اعمال گردید. مشخصه‌یابی پوشش‌ها با کمک پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی، نشان دهنده تشکیل یکنواخت پوشش ها با ضخامت ۳۰ µm – ۲۰ بر سطح منیزیم است. آزمون الکتروشیمیایی پلاریزاسیون تافل بر نمونه‌ها نشان داد که با اعمال پوشش دو لایه هیدروکسی‌آپاتیت- پلی‌لاکتیک گلایکولیک اسید بر منیزیم، پتانسیل خوردگی از ۱/۸۲ V- به ۱/۴ V- افزایش و چگالی جریان خوردگی از $\mu A/cm^2$ ۲/۳ به $\mu A/cm^2$ ۰/۳۷ کاهش می‌یابد. نتایج آزمون MTT نیز نشان داد که مقدار تکثیر سلولی در مجاورت عصاره ۴۸ ساعته نمونه‌های منیزیمی با پوشش دو لایه بیشتر شده است، که حکایت از کاهش مقدار یون آزاد شده از سطح منیزیم با کمک اعمال این پوشش ها است.*

واژه‌های کلیدی منیزیم، هیدروکسی‌آپاتیت، پلی‌لاکتیک‌گلایکولیک‌اسید، زیست‌سازگاری، خوردگی.

Preparation of a Bilayer Coating of nHydroxyapatite/Poly(lactic-co-glycolic)acid on Mg and Investigation of Corrosion Properties and Biocompatibility

Mina Mohammadi Bardizadeh Neda Aboudzadeh Alireza khavandi Alireza Eivani

Abstract *In this study, intending to control the corrosion of magnesium and its clinical application, a double-layer coating of Hydroxyapatite- Poly lactic-co-glycolic acid was applied on Mg by means of electrodeposition and dip method, respectively. X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) are used to characterize the phase and morphology of the coatings. The results show a homogeneous coating with a thickness of 20-30 µm. Potentiodynamic polarization of the samples revealed that the double-layer coating exhibited a significant increase in corrosion potential, ranging from -1.82 to -1.4 V, and a decrease in corrosion current, ranging from 2.3 to 0.37 $\mu A/cm^2$. Moreover, the MTT assay of the samples revealed that the amount of cell proliferation in the vicinity of the 48-hour extract of magnesium samples with double-layer coating had increased, indicating a decrease in the amount of ions released from the surface of magnesium by applying this coating.*

Keywords Magnesium, Hydroxyapatite, Poly lactic-co-glycolic acid, Double-layer coating, Corrosion, Biocompatibility.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۲/۵/۲۲ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۳/۲/۱۲ می‌باشد.

(۱) دانشجو کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

(۲) نویسندهٔ مسئول، دکتری مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.

Email: aboudzadeh@iust.ac.ir

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

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

مقدمه

منیزیم و آلیاژهای آن، به دلیل اینکه چگالی، مدول الاستیک و چقرمگی شکست نزدیک به استخوان دارند و از پدیده‌ی سپر تنشی (Stress shielding) و خطر پوکی استخوان جلوگیری می‌کنند، گزینه مناسبی در زمینه تجهیزات ارتوپدی هستند [1,2]. ایمپلنت‌های منیزیمی باید به نحوی مهندسی شوند که در طول مدت زمان ترمیم استخوان (۱۲ تا ۱۸ هفته)، یکپارچگی مکانیکی خود را در بدن حفظ کنند و پس از آن تخریب شوند یا با بافت طبیعی استخوان جایگزین شوند [2,3]. منیزیم و آلیاژهای آن به دلیل فعالیت بالای الکتروشیمیایی و پتانسیل خوردگی کم، مستعد واکنش با یون‌های کلرید در مایعات بدن هستند، در نتیجه سرعت تخریب بالایی در پلاسمای خون و مایعات بدن دارد، لذا ممکن است در طول درمان، خواص مکانیکی آن تحلیل رود [2,4,5]. از جمله تمهیداتی که برای کنترل نرخ خوردگی منیزیم و در نتیجه بهبود زیست‌سازگاری آن در نظر گرفته شده است، خالص‌سازی[۶]، آلیاژسازی و پوشش‌دهی سطح [7] است. از این میان، اصلاح سطح و نشاندن پوشش بر منیزیم و آلیاژهای آن یکی از ساده‌ترین و کاربردی‌ترین روش‌ها برای کاهش تماس آن با محیط خورنده و در نتیجه کاهش سرعت تخریب اولیه آن است که در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است [8-10].

از بهترین پوشش‌های مورد استفاده برای منیزیم در سال‌های اخیر، بیوسرامیک‌ها و بیوپلیمرها بوده اند. اما باید در نظر داشت که هر ماده به تنهایی مجموعه‌ای از جوانب مثبت و منفی دارد. به عنوان مثال بیوسرامیک‌های کلسیم فسفاتی که معروف‌ترین فاز آن هیدروکسی آپاتیت است [11]، سازگاری سلولی بالایی دارد و باعث تحریک تشکیل استخوان جدید می‌شود [12]. همچنین این ماده پایداری بالایی در محیط‌های فیزیولوژیکی از خود نشان داده و باعث افزایش مقاومت به خوردگی و سایش منیزیم و آلیاژهای آن شده است [13,14]. لیکن این ماده با چالش‌هایی روبرو است: از جمله اینکه بسیار ترد و شکننده است و تحت تنش‌های مکانیکی تغییر شکل پلاستیک کمی از خود نشان می‌دهد که در نتیجه زمانی که فشار مکانیکی قابل توجهی در طی عملیات جراحی و یا پس از کاشت بر روی ایمپلنت ایجاد می‌شود، لایه‌های پوشش کلسیم فسفاتی از جمله HA که بر روی آن نشانده شده است، به شدت در معرض ترک‌خوردگی قرار می گیرند [15]. در این مسیر، استفاده از بیوپلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر، از جمله پلی L–لاکتید اسید (PLLA)، پلی لاکتید گلایکولید اسید (PLGA) و پلی کاپرولاکتون (PCL)، به تنهایی به عنوان پوشش نیز مزایا و معایبی وجود دارد، از جمله اینکه، بر خلاف سرامیک‌های کلسیم فسفاتی مانند HA، انعطاف‌پذیری بالایی دارند و فشارهای مکانیکی اعمال شده بر ایمپلنت فلزی را بهتر تحمل می‌کنند [16]. لیکن اغلب به دلیل چسبندگی و پیوند نسبتا ضعیف بین پوشش پلیمری و ایمپلنت‌های منیزیمی، جدایش لایه‌ای در سطح ایمپلنت اتفاق می‌افتد و این موضوع باعث می‌شود این ایمپلنت‌ها در برابر خوردگی تهاجمی محافظت نشوند [17]. بنابراین برای کنترل موفقیت‌آمیز تخریب منیزیم و افزایش زیست‌سازگاری و زیست‌فعالی آن باید بر چالش‌های عیوب مواد پوششی غلبه کرد. به همین دلیل پوشش‌های دولایه و یا کامپوزیتی سرامیک–پلیمر روی آلیاژهای منیزیم توصیه شده‌اند که هم زیست‌فعالی عالی سرامیک‌ها و هم انعطاف‌پذیری بالای پلیمرها را به همراه دارند.

تحقیقات کمی در زمینه پوشش های دو لایه بر منیزیم انجام شده است، به عنوان مثال، در تحقیق انجام شده توسط دیاز و همکاران [18] پوشش دولایه HA/PLLA بر زیرلایه WE43 به روش ابتدا مستقیم با واکنش شیمیایی برای HA و سپس غوطه‌وری برای PLLA ایجاد گردید، نتایج تحقیق آنها نشان داد مقاومت خوردگی بهتری با ایجاد پوشش حاصل گردید. همچنین بخششی راد و همکاران [19] نشان دادند پوشش دولایه nHA/PCLایجاد شده به روش رسوب‌دهی الکتریکی و سپس غوطه‌وری، بر Mg-Ca سرعت تخریب را در شرایط آزمایشگاهی کاهش خواهد داد. با این حال، مطالعات کمی در مورد اصلاح سطح آلیاژهای منیزیم توسط پوشش دولایه سرامیک- پلیمر، به ویژه پوشش‌دهی شده به روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی گزارش شده است. روش رسوب‌دهی الکتریکی دارای مزایای منحصر به فردی است، که از آن جمله می توان به امکان تشکیل یک پوشش یکنواخت بر روی یک بستر متخلخل یا پوششی با شکل پیچیده، که در ایمپلنت های بیومتریال رایج است، اشاره کرد. علاوه بر این، کنترل ضخامت و ترکیب شیمیایی پوشش با تنظیم پارامترها از دیگر مزایای این روش است. در این پژوهش، یک پوشش دولایه nHA-PLGA بر روی منیزیم خالص ایجاد گردید تا پوشش بهتری در مقایسه با پوشش nHA یا پوشش PLGA به تنهایی، باشد. PLGA با این امید انتخاب شد که

ساختار یکنواخت آن می‌تواند به حفظ یکپارچگی پوشش HA برای مدت طولانی‌تری کمک کند. در مقابل HA می‌تواند از تماس مستقیم PLGA و زیرلایه منیزیمی و در نتیجه تعامل منفی آن‌ها جلوگیری کند. علاوه بر این PLGA با زیست‌سازگاری خوب باعث می‌شود این پوشش ترکیبی یک حامل دارویی امیدوارکننده نیز باشد. بنابراین هدف از این کار کاهش سرعت تخریب منیزیم و افزایش زیست‌سازگاری آن با ایجاد پوشش دولایه nHA-PLGA از طریق روش رسوب‌دهی الکتریکی پالسی و سپس غوطه‌وری در محلول پلیمری است.

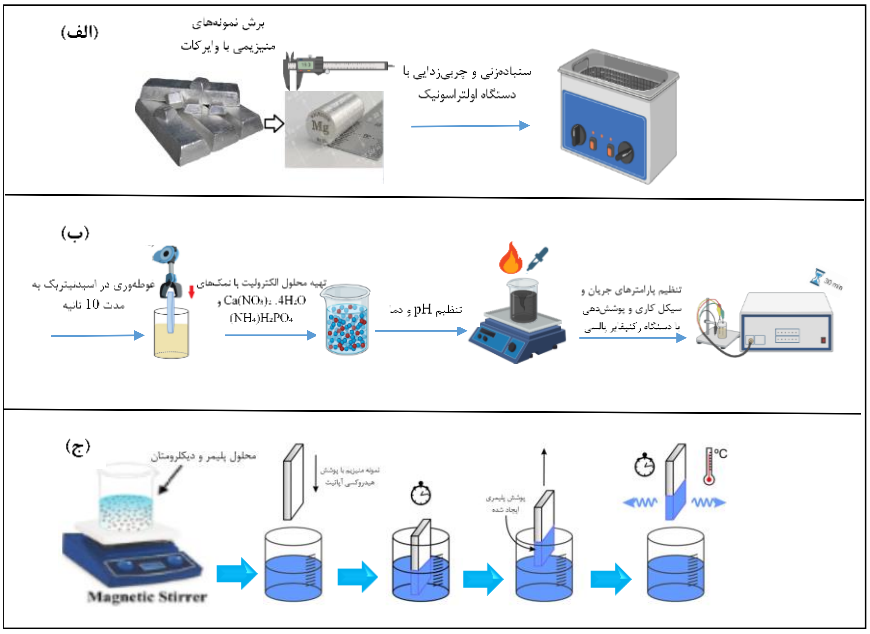
مواد و روش تحقیق

آماده‌سازی نمونه

مراحل مختلف اعمال پوشش در شکل (۱) به طور شماتیک نشان داده شده است. ابتدا نمونه‌های منیزیم خالص به شکل استوانه با قطر ۱۰ میلیمتر و ضخامت ۱۰ میلیمتر، با کمک دستگاه وایرکات برش داده شد و توسط سمباده از جنس SiC از ۴۰۰ تا ۱۲۰۰ سمباده‌زنی شد. جهت چربی‌زدایی از سطح به مدت ۳ دقیقه در استون توسط دستگاه اولتراسونیک شسته شد. در مرحله بعد نمونه‌ها به مدت ۱۰ ثانیه در محلول اسید نیتریک (HNO_3) جهت فعالسازی سطح، غوطه‌ور شدند. در پایان نمونه‌ها با آب مقطر شسته و خشک شدند.

اعمال پوشش هیدروکسی‌آپاتیت به روش رسوب‌دهی الکتریکی پالسی

جهت ایجاد پوشش nHA بر نمونه‌های منیزیمی آماده شده، ابتدا الکترولیت تهیه شد. بدین منظور، مقدار ۰/۰۲۵ mol/l از نمک $NH_4H_2PO_4$ به عنوان منبع فسفر و مقدار ۰/۰۴۲ mol/l از نمک $Ca(No_3)_2$ $.4H_2O$ به عنوان منبع تامین کننده کلسیم به آب مقطر اضافه گردید. در الکترولیت مذکور از نمک $NaNO_3$ به عنوان عامل رسانا در الکترولیت استفاده شد و pH محلول نهایی نیز با استفاده از دستگاه pH متر و با افزودن آمونیاک و اسید نیتریک رقیق بر عدد ۵ تنظیم گردید. چگالی جریان، سیکل کاری و زمان آبکاری به ترتیب ۴۰ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع، ۰/۱ و ۱۰ میلی ثانیه تنظیم شد. برای ایجاد پوشش از دستگاه رکتیفایر پالسی مدل SL10/120PRCT استفاده شد. الکترودهای گرافیتی به قطب آند و نمونه بدون پوشش به قطب کاتد دستگاه متصل شده و در محلول الکترولیت در دمای ۷۵ درجه سانتیگراد و به مدت ۳۰ دقیقه پوشش دهی انجام شد. در حین فرآیند پوشش‌دهی از یک همزن مغناطیسی و حمام آب جهت یکنواختی محلول و دمای آن استفاده شد. پس از اتمام عملیات پوشش دهی، نمونه‌ها از داخل محلول خارج، با آب مقطر شسته و به مدت ۲۴ ساعت در هوا خشک شدند.



شکل ۱ شماتیکی از مراحل مختلف پوشش دهی (الف) آماده سازی نمونه (ب) ایجاد پوشش nHA (ج) ایجاد پوشش PLGA

اعمال پوشش پلیمری به روش غوطه‌وری

جهت ایجاد پوشش پلیمری بر نمونه‌های پوشش داده شده در مرحله قبل، پلی لاکتید گلایکولید اسید (PLGA) با وزن مولکولی ۶۰۰۰۰–۳۰۰۰۰ (ساخت شرکت سیگما) در دی‌کلرومتان با غلظت ۱۰ درصد حل شد. نمونه‌های با پوشش هیدروکسی‌آپاتیت (Mg-H)، در محلول پلیمری ذکر شده در دمای اتاق و به مدت یک دقیقه غوطه‌ور شدند و سپس خارج شده و در دمای اتاق خشک شدند و بدین ترتیب نمونه‌های (Mg-HPL) تهیه شدند.

مشخصه‌یابی نمونه های منیزیمی پوشش داده شده

آنالیز ساختاری. فازیابی پوشش با روش تکنیک پراش پرتو ایکس (XRD) و با استفاده از دستگاه X'Pert PRO MPD انجام گرفت. مورفولوژی سطح، ضخامت و ترکیب عناصر موجود در نمونه‌های پوشش‌دار، با بکارگیری دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM: TESCAN VEGA Czech) با ولتاژ شتاب‌دهنده ۳۰kV که مجهز به طیف‌سنجی پراش انرژی اشعه ایکس نیز بود، انجام گردید.

آنالیز خوردگی. جهت بررسی و مقایسه رفتار خوردگی پوشش‌ها و نمونه بدون پوشش، از روش پولاریزاسیون پتانسیودینامیکی استفاده شد. این آزمایش در محلول شبیه‌سازی شده بدن (SBF) تهیه‌شده طبق روش کوکوبو انجام شد. برای این منظور یک سیستم سه الکترودی مرسوم به کار گرفته شد. در این سیستم کالومل اشباع (SCE) به عنوان الکترود مرجع، پلاتین به عنوان الکترود کمکی و نمونه مورد بررسی به عنوان الکترود کاری، مورد استفاده قرار گرفت. پولاریزاسیون پتانسیودینامیک برای نمونه‌های پوشش‌دار و بدون پوشش در نرخ روبش ۱ میلی ولت بر ثانیه و در محدوده پتانسیل ۲۰۰- تا ۵۰۰+ میلی ولت نسبت به پتانسیل مدار باز (OCP)، انجام گرفت. و در انتها چگالی جریان و پتانسیل خوردگی و شیب‌های تافل آندی و کاتدی، از منحنی‌های پولاریزاسیون بدست آمد.

آنالیز سمیت سلولی. برای بررسی سمیت نمونه‌ها، روش غیر مستقیم عصاره‌گیری انتخاب شد. فرآیند عصاره گیری بر اساس استاندارد ۱۲ ISO-۱۰۹۹۳ انجام شد که طی آن ابتدا نمونه‌ها با استفاده از اتوکلاو استریل شده و سپس هر نمونه به طور جداگانه در محیط کشت DMEM با گلوکز بالا همراه با ۱۰٪ سرم جنین گاوی (FBS; Gibco) اضافه شد و سپس در فاصله زمانی ۴۸ ساعت محیط خارج و نگهداری شد. در ادامه سلول‌های MC3T3 به مدت ۲۴ ساعت در محیط‌های کشت سلولی کشت داده شدند و محیط آن‌ها با عصاره‌ها جایگزین شد و ۲۴ ساعت در انکوباتور قرار داده شدند. چاهک‌های بدون عصاره به عنوان کنترل در نظر گرفته شدند. بعد از گذشت مدت مشخص شده محیط کشت خارج شد و ۱۰۰ میکرولیتر MTT با غلظت ۰/۵ میلی گرم بر میلی لیتر در هر چاهک ریخته شد و مجددا به مدت ۴ ساعت در انکوباتور قرار داده شد. پس از گذشت ۴ ساعت، محلول روی سلول‌ها خارج و ایزوپروپانول به آنها اضافه شد تا بلورهای بنفش رنگ ایجاد شده حل شوند. جهت انحلال بهتر رسوب MTT، پلیت به مدت ۱۵ دقیقه روی دستگاه مخلوط کن قرار گرفت. سپس مقدار غلظت ماده حل شده در ایزوپروپانول با استفاده از دستگاه الیزاریدر در طول موج ۵۷۰ نانومتر محاسبه شد. تست برای هر نمونه سه بار تکرار شد. با کمک رابطه زیر میزان سمیت و توانایی زندگی سلول‌ها در مجاورت عصاره نمونه های تهیه شده محاسبه و با نمونه شاهد مقایسه گردید.

$$\text{cell viability} = \frac{\text{OD sample}}{\text{OD control}} \times 100$$

نتایج و بحث

آنالیز ساختاری

الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) منیزیم خالص و سطح پوشش هیدروکسی آپاتیت روی نمونه منیزیمی به روش رسوب‌دهی الکتریکی پالسی در شکل (۲) نشان داده شده است و نشانگر حضور HA بر زیر لایه منیزیم خالص است. همانگونه که مشاهده می شود، به دلیل تخلخل و ضخامت اندک پوشش، پیک های مربوط به منیزیم در الگوی آنالیز نمونه پس از پوشش هم ظاهر شده‌است.

در حین رسوب‌دهی الکتریکی و اعمال ولتاژ، واکنش های زیر در سطح کاتد (منیزیم) غوطه‌ور در الکترولیت ممکن ا ست رخ دهد [20]، که در نتیجه آنها، pH موضعی الکترولیت در اطراف کاتد افزایش می‌یابد.

$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ (۱)

$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2\ OH^-$ (۲)

$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ (۳)

نمک فسفاتی مورد استفاده در الکترولیت نیز با اعمال جریان در آب طی واکنش های (۴-۶) تجزیه می‌شود و سبب ایجاد یونهای HPO_4^{2-} و PO_4^{3-} می شود.

$$H_2PO_4^- \rightarrow HPO_4^{2-} + H^+ \quad (۴)$$

$$HPO_4^{2-} \rightarrow PO_4^{3-} + H^+ \quad (۵)$$

$$H_2PO_4^- \rightarrow PO_4^{3-} + 2H^+ \quad (۶)$$

افزایش pH اطراف الکترود نیز می تواند طی واکنش های (۷-۸) نیز منجر به تجزیه نمک فسفاتی در مجاورت الکترود گردد:

$$H_2PO_4^- + OH^- \rightarrow HPO_4^{2-} + H_2O \quad (۷)$$

$$HPO_4^- + OH^- \rightarrow PO_4^{3-} + H_2O \quad (۸)$$

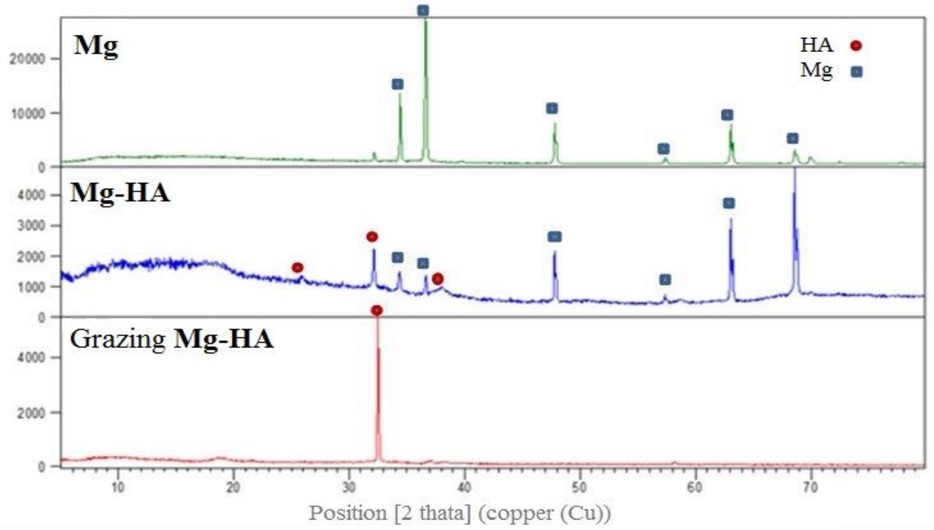
در حین رسوب‌دهی، یون‌های موجود در الکترولیت مثل Ca^{2+} (که از تجزیه نمک کلسیمی در آب ایجاد شده است) و H^+، به دلیل شیب میدان الکتریکی، به سمت کاتد حرکت می‌کنند، در حالی که یون‌های HPO_4^{2-} موجود، به دلیل غلظت متفاوت بین سطح کاتد و الکترولیت بالک، در لایه نفوذ باقی می‌مانند. با افزایش فاصله از سطح الکترود غلظت این یونها ممکن است افزایش یابد. غلظت متفاوت می‌تواند به عنوان نیروی محرکی برای یون‌های HPO_4^{2-} عمل کند تا از طریق الکترولیت بالک به سمت لایه نفوذ، انتشار یابد تا به سطح کاتد برسد. یون‌های کلسیم با یون‌های HPO_4^{2-} و PO_4^{3-} واکنش می‌دهند تا فازهای مختلف کلسیم فسفاتی را تشکیل دهند. مثل DCPD، OCP، HA_P و TCP [21].

$$Ca^{2+} + HPO_4^{2-} + 2H_2O \rightarrow CaHPO_4 . 2H_2O \ (DCPD) \quad (۹)$$

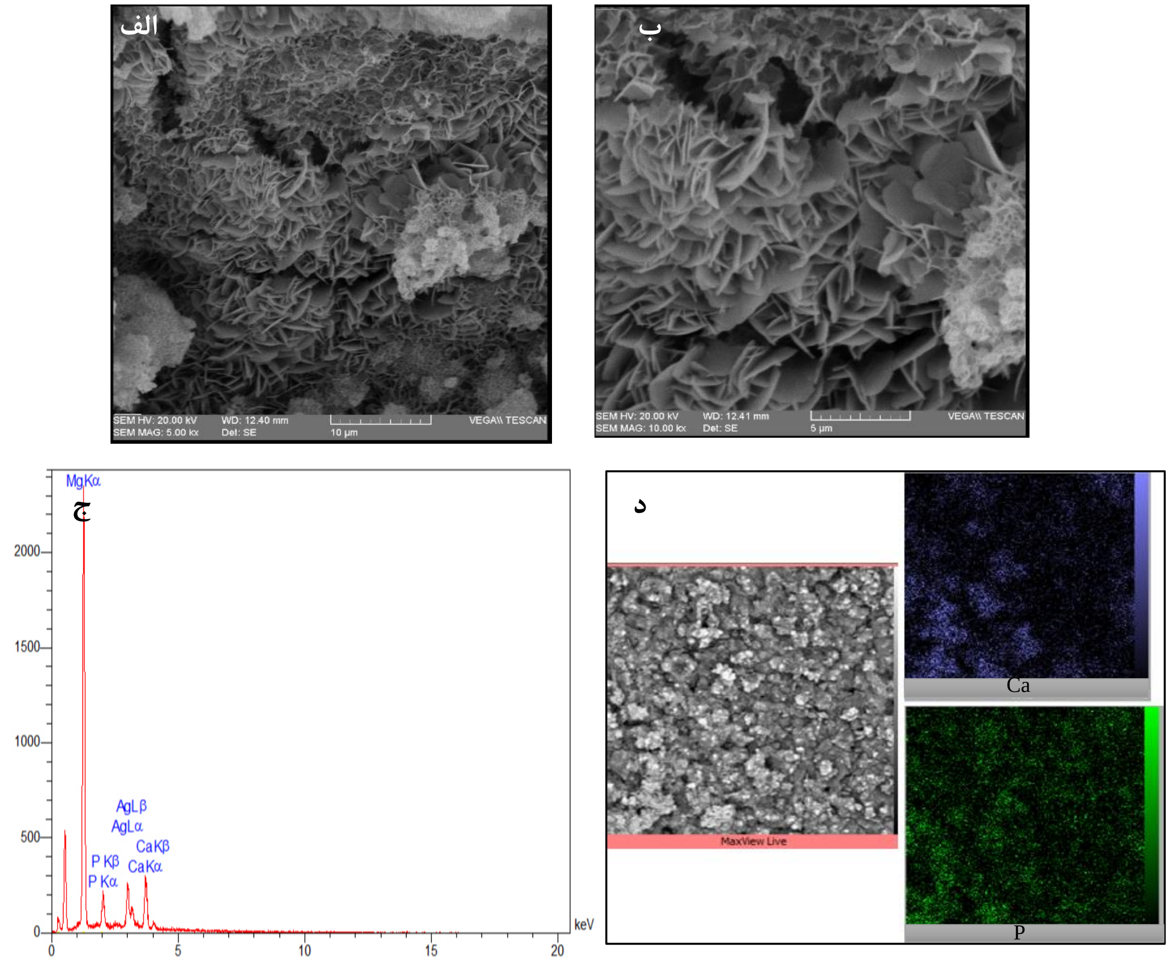
$$5Ca^{2+} 3PO_4^{3-} + OH^- \rightarrow Ca_5 (PO_4)_3(OH) \ (HA_P) \quad (۱۰)$$

همانگونه که در نتایج حا صل از آنالیز فازی پو شش ن شان داده شده است، پارامترهای تعیین شده برای پوشش دهی منتهی به رسوب فاز کلسیم فسفاتی، هیدروکسی آپاتیت بر سطح منیزیم شده است.

ریزساختار سطح منیزیم با پوشش هیدروکسی‌آپاتیت و تجزیه عنصری (EDS) و نقشه عنصری (MAP) آن در شکل (۳) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، پوشش‌دهی به صورت یکنواخت انجام شده و عاری از هرگونه ترک است. تصویرها در شکل (۳) نشان می دهند که ساختار پوشش متخلخل با مورفولوژی تیغه‌ای شکل است، که طبق تحقیقات دیگر پژوهشگران مورفولوژی مناسبی جهت رشد استخوان و در نتیجه تسریع بهبود استخوان آسیب‌دیده است [22]. از نتایج آنالیز عنصری (شکل۳-ج) می‌توان دید که پیک‌های کلسیم، فسفر و اکسیژن که سه عنصر اساسی تشکیل‌دهنده‌ی هیدروکسی‌آپاتیت هستند در ساختار پوشش وجود دارد. شکل (۳-د) نیز نشان می دهدکه توزیع عناصر Ca و P در سطح مورد بررسی یکنواخت است.



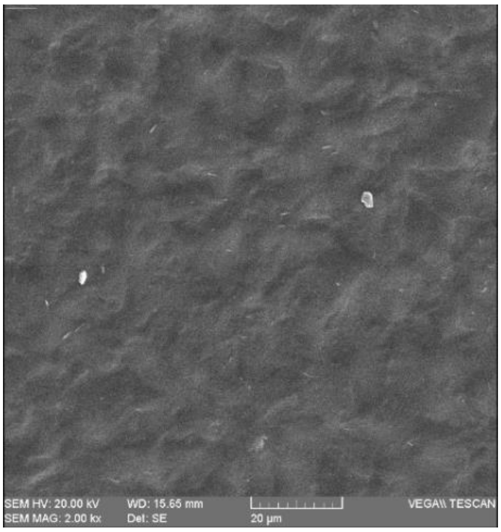
شکل ۲ آنالیز پراش اشعه X، مقایسه نمونه‌ی پوشش داده شده با HA و بدون پوشش



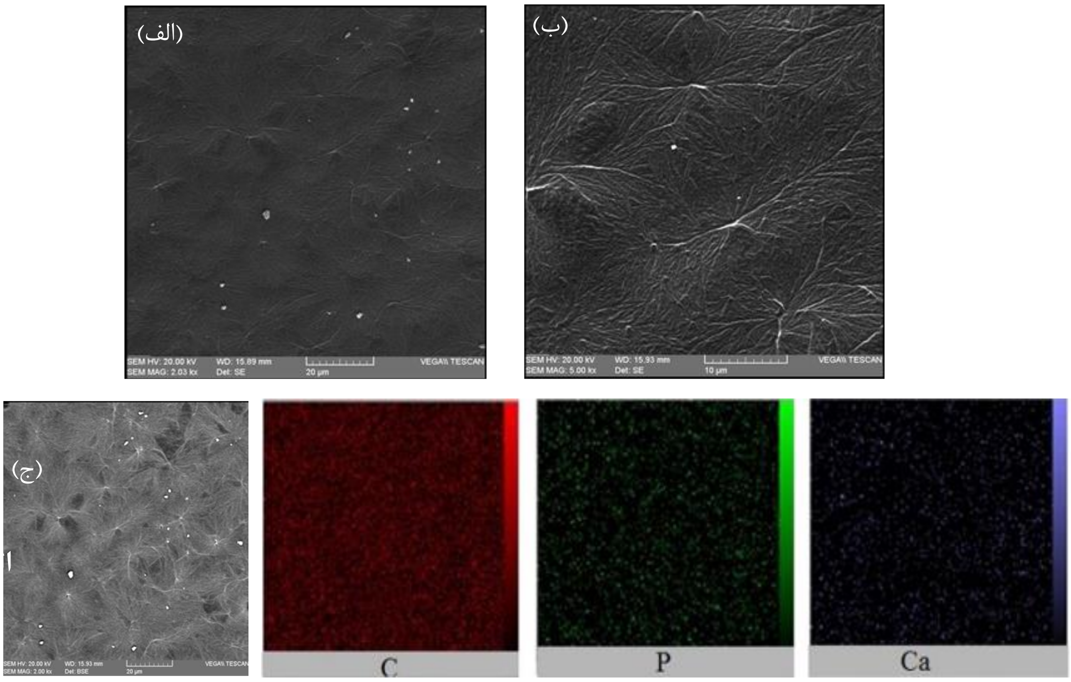
شکل ۳ تصویر SEM از پوشش HA، (الف) ۵۰۰×، (ب) ۱۰۰۰×، (ج) تجزیه عنصری پوشش HA،
(د) نقشه عنصری پوشش HA

در شکل (۴) ریزساختار سطح منیزیم با پوشش پلیمری نشان داده شده است. همانطور که مشخص است پوشش بدون تخلخل و ترک، کاملا یکنواخت کل سطح را پوشانده است.

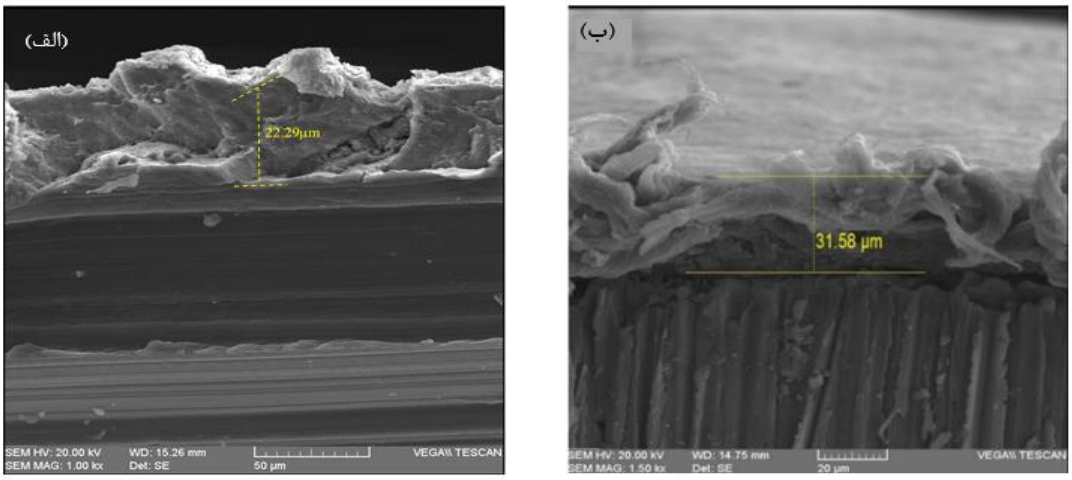
در شکل (۵) ریزساختار و نقشه عنصری منیزیم با پوشش دولایه سرامیکی-پلیمری آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود پوشش کاملا یکنواخت تمام سطح را پوشانده است و پوششی چگال‌تر نسبت به پوشش تک لایه سرامیکی ایجاد می‌شود که باعث می‌شود از تماس با زیرلایه که ممکن بود از طریق تخلخل‌های پوشش هیدروکسی آپاتیت ایجاد شود، جلوگیری کند.



شکل ۴ تصویر SEM از سطح منیزیم با پوشش پلیمری با بزرگنمایی ۲۰۰×



شکل ۵ تصویر SEM از سطح نمونه Mg-HPL با دو بزرگنمایی (الف) ۲۰۰ (ب) ۵۰۰ (ج) نقشه توزیع عنصری



شکل ۶ سطح مقطع عرضی نمونه‌های (الف) Mg-H (ب) Mg-HPL

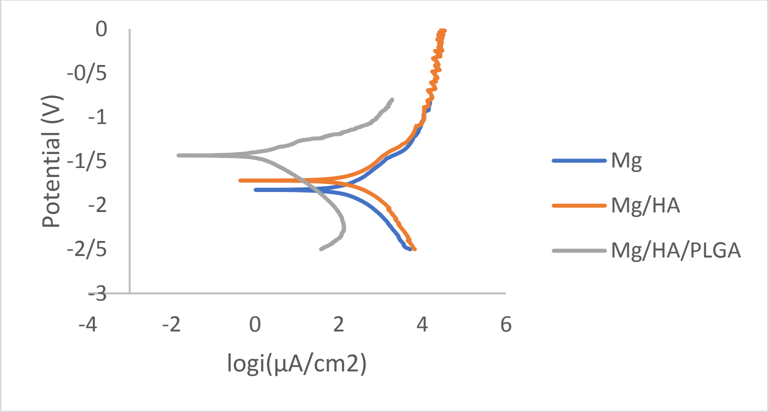
ضخامت پوشش‌ها

شکل (۶) سطح مقطع عرضی نمونه‌های پوشش‌دار Mg-H و Mg-HPL را نشان می‌دهد. ضخامت پوشش بسیار پر اهمیت است و باید حدی بهینه داشته باشد تا علاوه بر کنترل تخریب پذیری زیرلایه و زیست سازگاری آن با بدن، بتواند منجر به اتصال مناسب ایمپلنت با بافت بدن شود [23]. همانطور که در شکل (۶-الف) دیده می‌شود میزان ضخامت پوشش HA حدود ۲۲/۲۹ میکرومتر است و چسبندگی یکنواختی با زیرلایه دارد. ضخامت پوشش دولایه سرامیکی -پلیمری نیز حدود ۳۱/۵۸ میکرومتر است که به دلیل برش ایجاد شده با اره، سطح بالای لایه‌ی پلیمری صاف و یکنواخت نیست و جدایشی بین پوشش و سطح مشاهده می شود (شکل ۶-ب). همانگونه که مشاهده می‌شود لایه بالایی (پلیمر)، بدون هیچگونه ترک یا لایه‌برداری‌ای کاملا به لایه زیرین (سرامیک)، چسبیده است که این یک مورد مهم برای بهبود مقاومت به خوردگی زیرلایه است. ثابت شده است که مقاومت به خوردگی از طریق پوشش‌دهی، متناسب با ضخامت پوشش اعمالی است زیرا لایه ضخیم‌تر و فشرده‌تر، محافظت بیشتری از زیرلایه ایجاد می‌کند [24]. درنتیجه در این

پژوهش ایجاد لایه پلیمری از خوردگی بیشتر منیزیم در مواجهه با محلول حاوی کلر جلوگیری می‌کند.

ارزیابی رفتار خوردگی

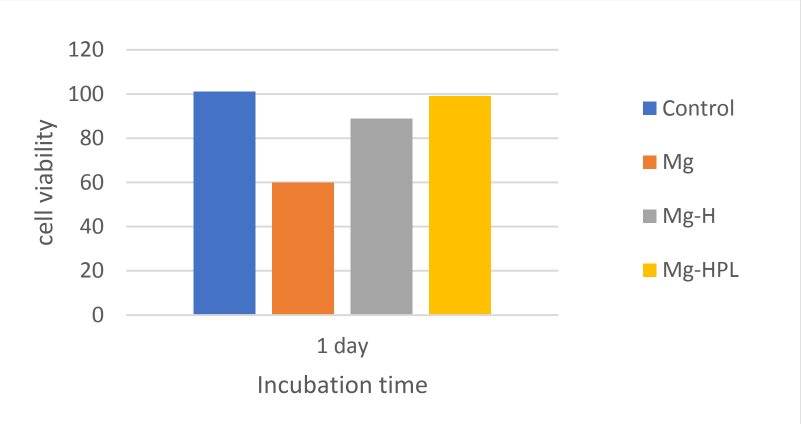
نمودارهای پولاریزاسیون پتانسیودینامیکی نمونه‌های Mg، Mg-H و Mg-HPL در محلول SBF در شکل (۷) مشاهده می شود. مقادیر چگالی جریان خوردگی و پتانسیل خوردگی نمونه‌ها در محلول SBF که به کمک نمودارهای پولاریزاسیون و روش برون یابی تافل تعیین شده در جدول (۱) ارائه شده است. با مقایسه رفتار خوردگی منیزیم با نمونه‌های پوشش داده شده با هیدروکسی‌آپاتیت و پلیمر، مشاهده می شود که چگالی جریان خوردگی منیزیم در محلول SBF بیشتر ازمنیزیم با پوشش هیدروکسی‌آپاتیت و پوشش دولایه هیدروکسی‌آپاتیت و پلیمر به ترتیب است. مقایسه شاخه آندی نمودار پلاریزاسیون نمونه Mg-HPL با نمونه های Mg و Mg-H نشان دهنده افزایش آهسته تر و یکنواخت تر دانسیته جریان خوردگی از پتانسیل آزاد جریان خوردگی (E_{corr}) هست، همچنین تغییر شیب اتفاق افتاده در پتانسیل ‎-۱/۳۷ Vvs.SCE در نمونه Mg-H نشان دهنده شکسته شدن پوشش هیدروکسی آپاتیت است در حالیکه که با اعمال پوشش ثانویه پلیمری بر روی آن، از این اتفاق جلوگیری شده است و شیب یکنواخت تری را شاهد هستیم. همچنین مقایسه شاخه کاتدی نمونه ها، که نشان دهنده نرخ ایجاد گاز هیدروژن است در نمونه Mg-HPL شیب کمتری نسبت به نمونه های Mg و Mg-H نشان می دهد. در مجموع پوشش پلیمری تأثیر قابل توجهی بر مقاومت خوردگی زیر لایهٔ فلزی با پوشش هیدروکسی‌آپاتیت داشته است و چگالی جریان خوردگی زیر لایه فلزی، با پوشش هیدروکسی‌آپاتیت و پوشش دولایه هیدروکسی‌آپاتیت/پلیمر به ترتیب در محلول کاهش یافته است. در واقع جریان خوردگی نمونه بدون پوشش ۲/۳ $\mu A/cm^2$ است که با اعمال پوشش سرامیکی به ۲/۱۹$\mu A/cm^2$ و در نهایت با پوشش دولایه سرامیکی-پلیمری به ۰/۳۷ $\mu A/cm^2$ کاهش یافته است. همچنین پتانسیل خوردگی منیزیم بدون پوشش با اعمال پوشش اولیه سرامیکی از V ‎-۱/۸۲ به V ‎-۱/۷۱ افزایش یافته است و پس از آن با پوشش دولایه سرامیکی-پلیمری افزایش قابل توجه به V ‎-۱/۴ را داشته است.



شکل ۷ نمودار پلاریزاسیون تافل نمونه های فاقد پوشش و پوشش‌داده‌شده در محیط شبیه ساز بدن

جدول ۱ نتایج حاصل از منحنی های پولاریزاسیون در ناحیه تافلی

نمونه	دانسیته جریان i_{corr}(µA/cm2)	پتانسیل خوردگی E_{corr} (V)	شیب کاتدی $-\beta_c(V.dec^{-1})$	شیب آندی $\beta a(V.dec^{-1})$
Mg	۲/۳	‎-۱/۸۲	۰/۳۹	۰/۳۸
Mg-H	۲/۱۹	‎-۱/۷۱	۰/۴۱	۰/۳۹
Mg-HPL	۰/۳۷	‎-۱/۴	۰/۳۷	۰/۱



شکل ۸ درصد زنده ماندن سلول‌های استئوبلاست بر حسب زمان در مجاورت با نمونه‌های کنترل، Mg، Mg-H، Mg-HPL

ارزیابی زیستی

نمودار درصد زنده ماندن سلول برای عصاره نمونه‌های Mg، Mg-H و Mg-HPL بعد از گذشت ۲۴ ساعت نسبت به نمونه‌ی کنترل با سلول‌های استئوبلاست انسانی MC3T3 در شکل (۸) نشان داده شده است. با مقایسه‌ی درصد زنده ماندن سلول‌های زنده‌ی نمونه‌ها در زمان‌های مختلف، مشاهده می‌شود که زیست سازگاری منیزیم خالص در زمان ۲۴ ساعت نزدیک ۶۰ درصد، نمونه‌ی با پوشش HA ، ۸۹ درصد و نمونه‌ی با پوشش دولایه، ۹۹ درصد است. بر اساس استاندارد ۵-۱۰۹۳۳-ISO اگر درصد زنده ماندن سلول‌ها بالاتر از ۷۰ درصد باشد، ماده قابلیت سمی بودن ندارد و زیست سازگار است. فرآیند خوردگی سریع منیزیم باعث تشکیل هیدروکسید منیزیم می‌شود و pH محیط را از ۸ بالاتر می برد که خود مانعی برای چسبندگی و تکثیر سلولی است. در نتیجه، اصلاحات سطحی مانند پوشش دهی با کاهش نرخ خوردگی، انتظار می‌رود که پاسخ سلول را بهبود بخشد [25]. به طور کلی عوامل مختلفی از قبیل مقاومت به خوردگی نمونه در محیط بدن، میزان رهایش عناصر موجود، عدم سمیت عناصر تشکیل دهنده و میزان آبدوست بودن بر میزان زیست سازگاری یک آلیاژ تاثیرگذار است. دلیل افزایش زیست سازگاری نمونه‌های با پوشش HA و HA/PLGA به ترتیب نسبت به نمونه‌ی منیزیم خالص را می‌توان به مورفولوژی متخلخل سطح پوشش و آبدوستی بالا نسبت داد. نتایج زیست سازگاری نمونه های Mg-H مطابق با آنچه که شن و همکاران [23] و خو و همکاران [26] هم نشان دادند با حضور HA بهبود یافته است. افزایش زنده مانی سلول در Mg-H عمدتا به دلیل پوشش HA بود که می تواند به طور قابل توجهی آزاد شدن یون منیزیم را در محیط کشت به تاخیر بیندازد. HA ترکیب شیمیایی و ساختاری مشابه با ترکیب معدنی استخوان طبیعی دارد و از آزادسازی Ca^{2+} و PO_4^{3-} در طول هیدرولیز می تواند منجر به تشکیل استخوان جدید گردد. علاوه بر این، یون Ca^{2+} در سیگنال دهی شیمیایی با سلول ها به عنوان عاملی ضروری در نظر گرفته می شود. اگرچهHA خاصیت هدایت استخوانی قوی دارد، اما میزان جذب و حل شدن کم آن در داخل بدن و تردی و شکل متخلخل آن مشکل ایجاد می کند. با ترکیب HA با پلیمرهای آلی مانند PLGA می توان بر این مشکلات غلبه کرد. ترکیب چنین اجزای آلی و غیرآلی یک مسیر مهم و تکاملی برای رشد سطح مشترک آلی–غیرآلی است [27]. این کار را می توان مطابق تحقیق حاضر، با اعمال آنها به صورت لایه به لایه انجام داد.

نتیجه گیری

در این پژوهش، از فلز منیزیم به عنوان زیرلایه استفاده گردید و ابتدا با روش رسوب‌دهی الکتریکی پالسی لایه‌ی اولیه‌ی پوشش یعنی بیوسرامیک هیدروکسی‌آپاتیت روی زیرلایه نشانده شد و پارامترهای بهینه تعیین گردید و پس از آن برای ایجاد پوشش دولایه سرامیکی–پلیمری بر روی منیزیم، نمونه پوشش داده شده با HA در محلول ۱۰٪ وزنی پلی لاکتیک گلایکولیک اسید/دیکلرومتان غوطه‌ور شد و بدین‌گونه لایه‌ی دوم به روش غوطه‌وری نشانده شد. نمونه ها قبل از پوشش‌دهی و در هر مرحله از پوشش، آنالیز فازی و ساختاری شد و مقاومت به خوردگی و زیست‌سازگاری آن ها نیز مشخص گردید. و در

نهایت نتایج حاصل از این تحقیق را می توان به صورت زیر بیان نمود:

۱. پوشش بیوسرامیکی هیدروکسی‌آپاتیت به صورت یکنواخت بر روی سطح منیزیم به روش رسوب‌دهی الکتریکی پالسی ایجاد شد. آنالیز فازی و ریز ساختاری به روش XRD و SEM نشان دهنده تشکیل فاز مناسب HA با مورفولوژی تیغه ای بر سطح منیزیم است.

۲. پوشش دولایه سرامیکی-پلیمری بعد از مرحله اول به روش غوطه‌وری اعمال گردید و به کمک SEM ضخامت پوشش ها به ترتیب برای پوشش سرامیکی تنها و پوشش دولایه۲۲/۲۹ و ۳۱/۵۸میکرومتر تعیین گردید.

۳. آزمون پولاریزاسیون جهت ارزیابی مقاومت به خوردگی انجام شد که طبق نتایج اعمال پوشش دو لایه سبب بهبود مقاومت به خوردگی منیزیم تا حدود هفت مرتبه گردید.

۴. آزمون‌های زیست سازگاری انجام شده بر نمونه های بدون پوشش و پوشش داده شده نیز نشان می دهد که در عصاره تهیه شده از نمونه‌ها سمیتی وجود ندا شته و پوشش دولایه نزدیک‌ترین میزان رشد سلولی را به کنترل در طی ۲۴ ساعت زمان آزمایش دارد.

تقدیر و تشکر

مراجع

[1] J. Chen, Y. Yang, I. P. Etim, L. Tan, K. Yang, R. D. K. Misra, J. Wang, and X. Su, " Recent advances on development of hydroxyapatite coating on biodegradable magnesium alloys: a review", *Materials*, vol. 14, no. 19, pp. 5550, 2021. https://doi.org/10.3390/ma14195550

[2] L. Ling, S. Cai, Q. Li, J. Sun, X. Bao, and G. Xu, "Recent advances in hydrothermal modification of calcium phosphorus coating on magnesium alloy", *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 10, no. 1, pp. 62-80, 2021. https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.05.014

[3] V. Yadav, M. Sankar, and L. Pandey, "Coating of bioactive glass on magnesium alloys to improve its degradation behavior: Interfacial aspects", *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 8, no. 4, pp. 999-1051, 2020. https://doi.org/10.1016/j.jma.2020.05.005

[4] R. Karunakaran, S. Ortgies, A. Tamayol, F. Bobaru, and M. P. Sealy, "Additive manufacturing of magnesium alloys", *Bioactive Materials*, vol. 5, no. 1, pp. 44-54, 2020. https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2019.12.004

[5] B. R. Sunil, T. S. Kumar, U. Chakkingal, V. Nandakumar, M. Doble, V. Devi Prasad, and M. Raghunath, "In vitro and in vivo studies of biodegradable fine grained AZ31 magnesium alloy produced by equal channel angular pressing", *Materials Science and Engineering: C*, vol. 59, pp. 356-367, 2016. https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.10.028

[6] G. Song, "Control of biodegradation of biocompatable magnesium alloys", *Corrosion Science*, vol. 49, no. 4, pp. 1696-1701, 2007. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.01.001

[7] C. Blawert, W. Dietzel, E. Ghali, and G. Song, "Anodizing treatments for magnesium alloys and their effect on corrosion resistance in various environments", *Advanced Engineering Materials*, vol. 8, no. 6, pp. 511-533, 2006. https://doi.org/10.1002/adem.200500257

[8] C. Wen, X. Zhan, X. Huang, F. Xu, L. Luo, and C. Xia, "Characterization and corrosion properties of hydroxyapatite/graphene oxide bio-composite coating on magnesium alloy by one-step micro-arc oxidation method", *Surface and Coatings Technology*, vol. 317, pp. 121-133, 2017. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.03.034

[9] H. Amiri, I. Mohammadi, and A. Afshar, "Electrophoretic deposition of nano-zirconia coating on AZ91D magnesium alloy for bio-corrosion control purposes", *Surface and Coatings Technology*, vol. 311, pp. 182-190, 2017. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.12.103

[10] W. Liu, Z. Yan, Z. Zhang, Y. Zhang, G. Cai, and Z. Li, "Bioactive and anti-corrosive bio-MOF-1 coating on magnesium alloy for bone repair application", *Journal of Alloys and Compounds*, vol.788, pp. 705-711, 2019. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.281

[11] M. Razavi, M. Fathi, O. Savabi, S. M Razavi, B. H. Beni, D. Vashaee, and L. Tayebi, "Controlling the degradation rate of bioactive magnesium implants by electrophoretic deposition of akermanite coating", *Ceramics International*, vol. 40, no. 3, pp. 3865-3872, 2014. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.08.027

[12] H. Wang, C. Zhao, Y. Chen, J. Li, and X. Zhang, "Electrochemical property and in vitro degradation of DCPD–PCL composite coating on the biodegradable Mg–Zn alloy", *Materials Letters*, vol. 68, pp. 435-438, 2012. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.11.029

[13] M. Tomozawa, S. Hiromoto, and Y. Harada, "Microstructure of hydroxyapatite-coated magnesium prepared in aqueous solution", *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, no. 20, pp. 3243-3247, 2010. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.03.023

[14] A. Saberi, H.R. Bakhsheshi-Rad, S. Abazari, A.F. Ismail, S. Sharif, S. Ramakrishna, M. Daroonparvar, and F. Berto, "A comprehensive review on surface modifications of biodegradable magnesium-based implant alloy: Polymer coatings opportunities and challenges", *Coatings*, vol. 11, no. 7, pp. 747, 2021. https://doi.org/10.3390/coatings11070747

[15] S. M. Kim, M. H. Kang, H. E. Kim, H. K. Lim, S. H. Byun, J. H. Lee, and S. M. Lee, "Innovative micro-textured hydroxyapatite and poly (l-lactic)-acid polymer composite film as a flexible, corrosion resistant, biocompatible, and bioactive coating for Mg implants" , *Materials Science and Engineering: C*, vol. 81, pp. 97-103, 2017. https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.07.026

[16] Y. F. Zheng, X. N. Gu, and F. Witte, "Biodegradable metals", *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 77, pp. 1-34, 2014. https://doi.org/10.1016/j.mser.2014.01.001

[17] L. Xu, and A. Yamamoto, "Characteristics and cytocompatibility of biodegradable polymer film on magnesium by spin coating", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 93, pp. 67-74, 2012. https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.12.009

[18] M. Diez, M. H. Kang, S. M. Kim, H. E. Kim, and J. Song, "Hydroxyapatite (HA)/poly-L-lactic acid (PLLA) dual coating on magnesium alloy under deformation for biomedical applications", *Journal of Materials Science: Materials* in Medicine, vol. 27, no. 34, 2016. https://doi.org/10.1007/s10856-015-5643-8

[19] H. Bakhsheshi-Rad, E. Hamzah, M. Abdul-Kadir, S. N. Saud, M. Kasiri-Asgarani, and R. Ebrahimi-Kahrizsangi, "The mechanical properties and corrosion behavior of double-layered nano hydroxyapatite-polymer coating on Mg-Ca alloy", *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 24, pp. 4010-4021, 2015. https://doi.org/10.1007/s11665-015-1661-4

[20] M. S. Safavi, F. C. Walsh, M. A. Surmeneva, R. A. Surmenev, and J. Khalil-Allafi, "Electrodeposited

hydroxyapatite-based biocoatings: Recent progress and future challenges", *Coatings*, vol. 11, no. 1, pp. 110, 2021. https://doi.org/10.3390/coatings11010110

[21] D. Gopi, J. Indira, and L. Kavitha, "A comparative study on the direct and pulsed current electrodeposition of hydroxyapatite coatings on surgical grade stainless steel", *Surface and Coatings Technology*, vol. 206, no. 11-12, pp. 2859-2869, 2012. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.12.011

[22] J. H. Park, Y. K. Lee, K. M. Kim, and K. N. Kim, "Bioactive calcium phosphate coating prepared on H2O2-treated titanium substrate by electrodeposition", *Surface and Coatings Technology*, vol. 195, no. 2-3, pp. 252-257, 2005. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.08.185

[23] H. Bakhsheshi-Rad, E. Hamzah, A. Ismail, M. Aziz, M. Kasiri-Asgarani, E. Akbari, S. Jabbarzare, A. Najafinezhad, and Z. Hadisi, "Synthesis of a novel nanostructured zinc oxide/baghdadite coating on Mg alloy for biomedical application: In-vitro degradation behavior and antibacterial activities", *Ceramics International*, vol. 43, no. 17, pp. 14842-14850, 2017. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.233

[24] X. Gu, W. Zheng, Y. Cheng, and Y. F. Zheng, "A study on alkaline heat treated Mg–Ca alloy for the control of the biocorrosion rate", *Acta Biomaterialia*, vol. 5, no. 7, pp. 2790-2799, 2009. https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.01.048

[25] A. Nikbakht, C. Dehghanian, and R. Parichehr, "Silane coatings modified with hydroxyapatite nanoparticles to enhance the biocompatibility and corrosion resistance of a magnesium alloy", *RSC Advances*, vol. 11, no. 42, pp. 26127-26144, 2021. https://doi.org/10.1039/D1RA01018B

[26] L. Xu, F. Pan, G. Yu, L. Yang, E. Zhang, and K. Yang, "In vitro and in vivo evaluation of the surface bioactivity of a calcium phosphate coated magnesium alloy", *Biomaterials*, vol. 30, no. 8, pp. 1512-1523, 2009. https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.12.001

[27] M. Rahman, N. K Dutta, and N. R. Choudhury, "Magnesium alloys with tunable interfaces as bone implant materials", *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, vol. 8, 2020. https://doi.org/10.3389/fbioe.2020.00564

Journal of Metallurgical and Materials Engineering, 35, 3. 2024.(51-68)

Ferdowsi University of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

https://jmme.um.ac.ir

Iron&Steel Society of Iran

The Effect of adding Zirconium Carbide and Graphene Nanosheets on The Microstructure and Mechanical Properties of ZrB_2 Base Composite

Research Article

Milad kheyrolahzadeh[1], Zohra Balak[2], Mehdi Azizieh[3], Mehdi Shahedi Asl[4]

DOI: 10.22067/jmme.2024.86458.1141

1- Introduction

Carbides of Group IV-VI transition metals have very high melting points (3000-4000 °C) and are rated as refractory carbides. Zirconium diboride (ZrB_2) is one of the most stable borides that has a hexagonal structure and is made of two-dimensional networks of atoms and includes B-B, Zr-Zr and Zr-B bonds. In recent years, densification of ZrB_2 without reducing the desired mechanical properties has been very much considered. This research is designed to investigate the effect of the addition of ZrC on the microstructure and mechanical properties of ZrB_2 composites reinforced with graphene nanosheets (gnp). For this purpose, three composites were separated by spark plasma sintering (SPS) at a temperature of 1900°c for 7 minutes and a pressure of 40 MPa. The sintering behavior, microstructure and mechanical properties of the resulting composite were also evaluated.

2- Experimental procedure

In this research, Zirconium Diboride (with size <10 micrometers, northwest institute for non-ferrous, metal research, china), Zirconium Carbide (with size <20 micrometers, alfa company) and Graphene (with diameter <4-12 µm thickness: 2–18 nm, research grade Graphene nanoplatelets powder, usa, was used as raw materials.

According to the test design, ZrB_2 and ZrC powders were mixed together in the presence of ethanol for two hours at a speed of 200 rpm. To prevent the accumulation of graphene particles, they are dispersed separately in a solution of about 70 cc of ethanol for 20 minutes by ultrasonic method. Then the powders obtained from the grinding process are placed in a mortar at a temperature of 110°C for 24 hours. Sintering was done with plasma spark using the device at a temperature of 1900 °C.

Bulk density and theoretical density of sintered samples were determined by Archimedes method and mixing law, respectively. X-ray diffraction method (XRD: philips, pw 1730) with monochromatic cu-kα radiation in the 2θ range of 10◦-80◦ was used to determine the phase composition of the powders. FESEM, (vega\tescan) equipped with eds detector (oxford instruments) was used to evaluate the microstructure and elemental distribution. Three-point bending test machine (santam stm-20, iran) was used to measure the mechanical properties. Vickers hardness was measured using akashi-mvk-h21 macro hardness tester (japan) with an applied load of 30 kg and a dwell time of 5 seconds.

3- Results and discussion

In figure 1, the stratified FESEM image of ZrB_{2-G} composite containing different ZrC functionalities (0, 10, 20 and 30% by volume) is presented. The gray background belongs to the ZrB_2 phase and the black areas belong to pores and graphene and the light gray color belongs to ZrC.

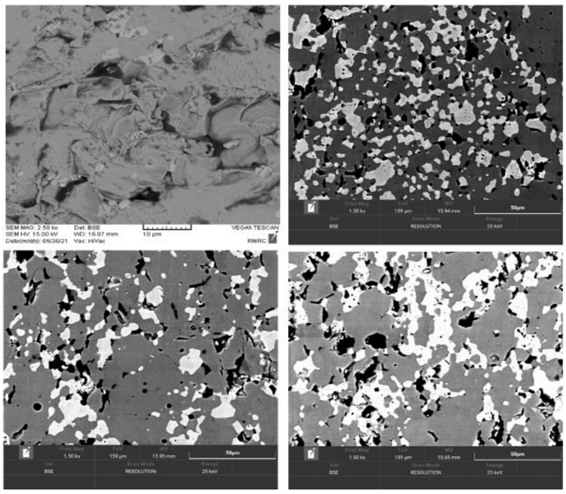


Figure 1, FESEM images of polished surfaces of pure zrb2 ceramics and zrb2-g ceramics with different amounts of ZrC (10, 20 and 30% by volume)

To ensure the identification of the phases formed in the microstructure, the XRD results of ZG30ZrC sample are

Manuscript received: January 17, 2024, Revised, February 19, 2024, Accepted, May 16, 2024.

[1] P.Hd Student Department of Materials Science and Engineering, Ahvaz Branch, Islamic, Azad University, Ahvaz, Iran.

[2] Associate Professor, Department of Materials Science and Engineering, Ahvaz Branch, Islamic, Azad University, Ahvaz, Iran. **Email**: zbalak1983@gmail.com

[3] Asistant Professor, Department of Materials Science and Engineering, Ahvaz Branch, Islamic, Azad University, Ahvaz, Iran.

[4] Associate Professor, Department of Chemistry, School of Science, Xi'an Jiaotong-Liverpool University.

presented in figure 2. It is known that the microstructure only includes ZrB_2, ZrC, and graphene phases and during the sintering process, no reaction between the raw materials was done and no new phase was formed.

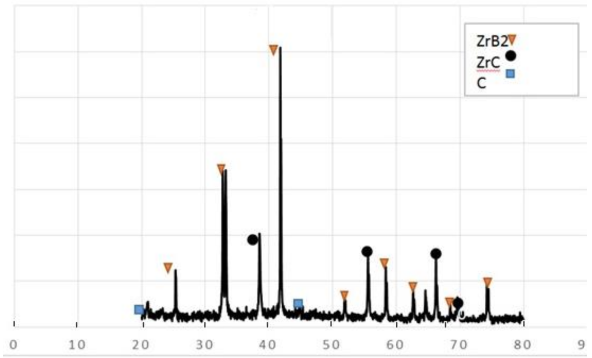


Figure 2, XRD pattern of ZG30ZrC sintered composite

figure 3 and table 1 show the effect of adding ZrC on the mechanical properties. The addition of 5% by weight of graphene in the ZrB_2 field has had significant effects in increasing the relative density in the zg sample of about 94.7% compared to the pure ZrB_2 sample (81%).

Table 1. Relative density, hardness, bending strength and fracture toughness of samples with pure zrb2

Composite	Result			
	Relative density (%)	Hardness (GPa)	Flexural strength (MPa)	Fracture toughness (mpa.m1/2)
ZRB_2	81	16.6	290	2.9
ZG	94.7	10.6	515	3.1
ZG10ZrC	100	23.2	577	4.05
ZG20ZrC	100	25.5	597	4.9
ZG30ZrC	99.7	17.64	588	4.46

It can be clearly shown that graphene has been able to function well as a sintering aid and has increased the bending strength. In the amount of 20% by volume of ZrC, the bending strength has increased and reached 597 MPa, and in the higher amount of 30% by volume of ZrC, the bending strength is equal to 588 MPa, which shows that the bending strength has decreased slightly.

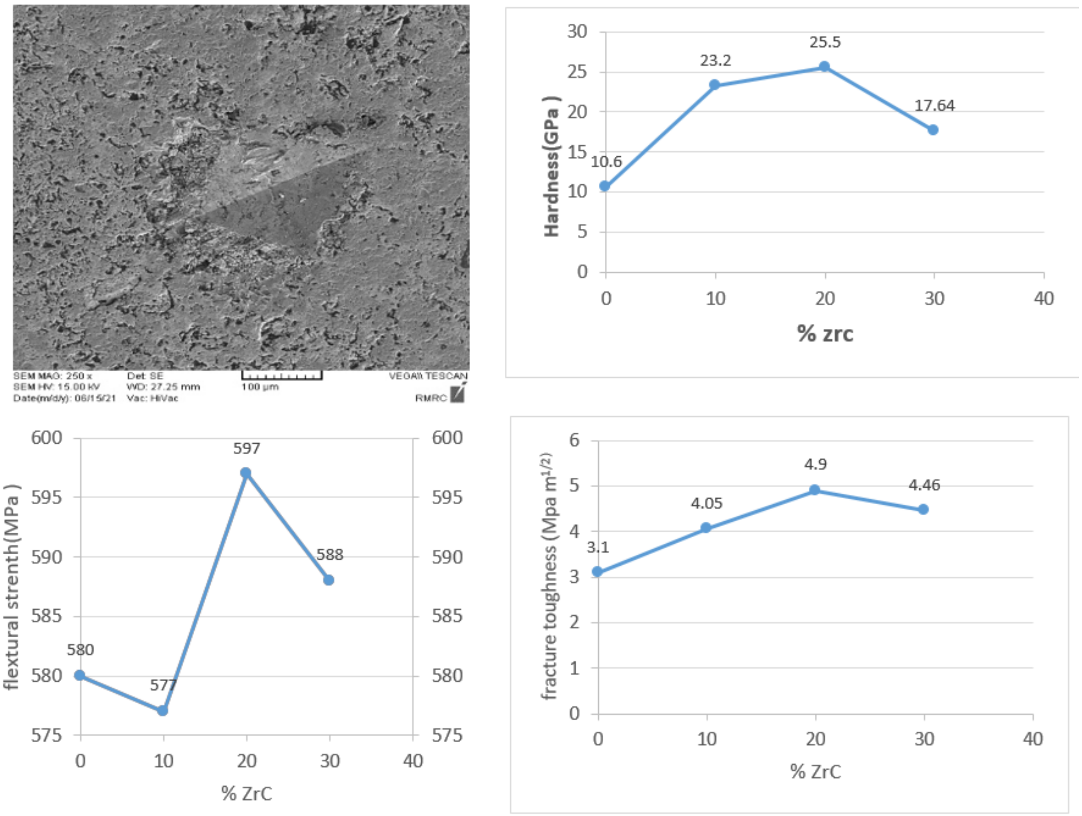


Figure 3, The effect of adding 10, 20, 30 ZrC on the mechanical properties of zrb2 base ceramics

By adding 10, 20, and 30 percent by volume of ZrC, the fracture toughness of 4.05, 4.9, and 4.46 has been obtained, respectively. In the values of 10%, the fracture toughness increased by about 20% compared to the zg

sample, which shows that addition of ZrC along with graphene increased the fracture toughness by activating the toughness mechanisms. Figure ٤ shows the crack propagation path of all composite samples containing different amounts of ZrC. It is clear that in these samples, especially samples containing 10 and 20% of ZrC, the activation of toughness mechanisms (crack deflection and branching) has increased the fracture toughness.

The fracture surfaces of ZrB_2-ZrC-gnp composites can be seen in figure ٥. In all samples, the fracture is mainly intergranular. It can also be seen that the graphene sheets are placed at the boundary between the grains (indicated by the arrow).

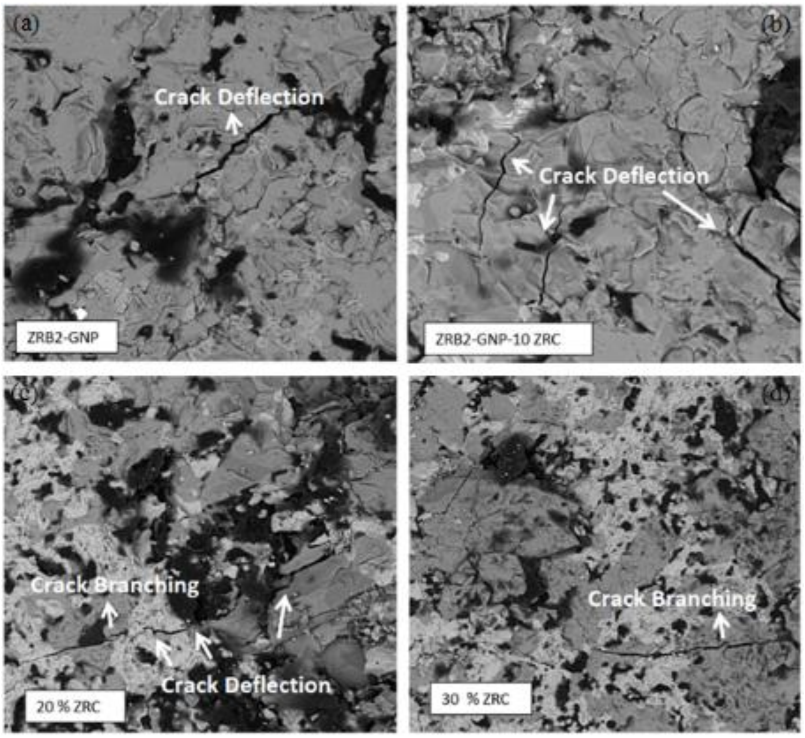


Figure 4, fe-sem micrograph (bse mode) of polished surfaces of all composites (crack path)

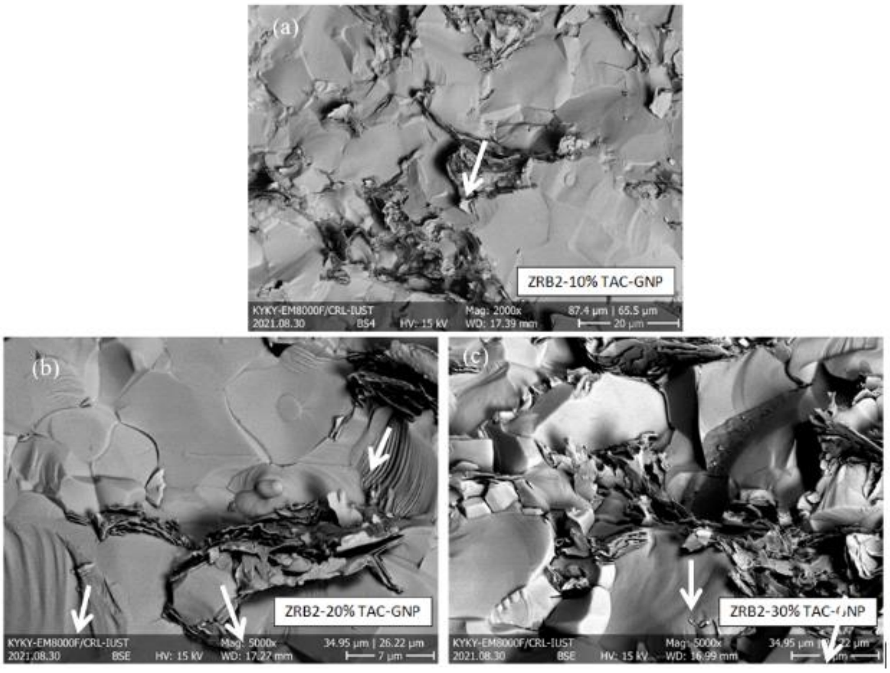


Figure 5, FESEM images (BSE mode) of fracture surfaces of zrb2-zrc-gnp composites with different amounts of ZrC: a) 10 vol%, b) 20 vol%, and c) 30 vol%.

4- Conclusion

The effect of addition of ZrC on the microstructure, density and mechanical properties of ZrB_2 composites reinforced with graphene nanoplatelets (GNP), were investigated by fabrication of three composite groups through spark plasma sintering (SPS) at a temperature of 1900°c for 7 minutes under a pressure of 40 MPa. The sintering behavior, microstructure and mechanical properties of the resulting composite were also evaluated. The results showed that the presence of gnp alone and together with ZrC greatly increased the relative density (full density). Maximum hardness, bending strength and fracture toughness of 25.5 GPa, 597 MPa and 4.9 MPa. 0.5 m was obtained for the ZrB_2-GNP composite doped with 20% by volume of ZrC, respectively.

مهندسی متالورژی و مواد

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

اثر افزودن کاربید زیرکونیوم و نانو صفحات گرافن بر ریزساختار و خواص مکانیکی کامپوزیت پایه ZrB_2*

مقاله پژوهشی

میلاد خیراله زاده [۱] زهره بلک [۲] مهدی عزیزیه [۳] مهدی شاهدی اصل [۴]

DOI: 10.22067/jmme.2024.86458.1141

چکیده این پژوهش، به منظور بررسی اثر افزودن ZrC بر ریزساختار، و خواص مکانیکی کامپوزیت‌های ZrB_2 تقویت‌شده با نانو صفحات گرافن (GNP)، سه کامپوزیت از طریق تف جوشی پلا سمای جرقه‌ای (SPS) در دمای ۱۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۷ دقیقه تحت فشار ۴۰ مگاپا سکال تف جوشی شدند و رفتار تف جوشی، ریزساختار و خواص مکانیکی کامپوزیت حاصل نیز مورد ارزیابی قرار گرفت. چگالی نسبی به روش ارشمیدس اندازه گیری شد. برای بررسی ترکیب شیمیایی و شناسایی فاز از تجزیه و تحلیل XRD و EDS استفاده شد. از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی(FE-SEM) برای ارزیابی ریزساختار (اندازه دانه و تخلخل) استفاده شد. استحکام خمشی، سختی و چقرمگی شکست به ترتیب با آزمون خمشی سه نقطه ای، ماکرو ویکرز و Single Edge Notch Beam (SENB) تعیین شدند. نتایج نشان داد که حضور GNP به تنهایی و همراه با ZrC چگالی نسبی را به طور قابل توجهی افزایش می دهد(۹۹/۷٪). علاوه بر این، چگالی کامل با افزودن ۱۰ و ۲۰ درصد حجمی ZrC در مقایسه با سرامیک خالص ZrB_2 با چگالی نسبی ۸۱٪ حاصل شد. حداکثر سختی، استحکام خمشی و چقرمگی شکست ۲۵/۵ GPa، ۵۹۷ MPa و ۴/۹ $MPa\ m^{0.5}$ به ترتیب برای کامپوزیت ZrB2-GNP تقویت شده با ۲۰ درصد حجمی ZrC بدست آمد.

واژه های کلیدی سرامیک ZrB_2، ریزساختار، سختی، چقرمگی شکست، تف جوشی با جرقه پلاسما

The Effect of adding Zirconium Carbide and Graphene Nanoplatelet on The Microstructure and Mechanical Properties of ZrB_2-Base Composite

Milad kheyrolahzadeh Zohre Balak Mahdi Azizieh Mehdi Shahedi Asl

Abstract *In this research,, in order to investigate the effect of adding ZrC on the microstructure and mechanical properties of ZrB2 composites reinforced with graphene nanoplates (GNP), three composites were sintered through spark plasma sintering (SPS) at a temperature of 1900°C for 7 minutes under a pressure of 40 MPa. The sintering behavior,, microstructure and mechanical properties of the resulting composite were also evaluated. The relative density was measured by the Archimedes method. XRD and EDS analysis were used to check the chemical composition and phase identification. Field emission scanning electron microscope (FE-SEM) was used to evaluate the microstructure (grain size and porosity). Bending strength,, hardness and fracture toughness were determined by three-point bending test,, Macro Vickers and Single Edge Notch Beam (SENB) respectively. The results showed that the presence of GNP alone and together with ZrC increases the relative density significantly (99.7%).In addition, full densification was achieved by adding 10 and 20% by volume of ZrC compared to pure ZrB2 ceramics with a relative density of 81%. The maximum hardness, bending strength and fracture toughness of 25.8 GPa, 597 MPa and 4.9 MPa m0.5 were obtained, respectively, for the ZrB2-GNP composite reinforced with 20% by volume of ZrC.*

Keywords ZrB_2 ceramic, microstructure, Hardness, Fracture Toughness, Spark Plasma Sintering.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۲/۱۰/۲۷ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۳/۲/۲۷ می‌باشد.

(۱) دانشجوی دکتری، گروه مهندسی مواد، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران.

(۲) نویسندهٔ مسئول، دانشیار، گروه مهندسی مواد، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران.

Email: zbalak1983@gmail.com

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

(۴) دانشیار، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شیان جیائوتنگ- لیورپول.

مقدمه

کاربیدهای فلزات واسطه گروه IV-VI دارای نقطه ذوب بسیار بالا (۴۰۰۰-۳۰۰۰ درجه سانتیگراد) بوده و اغلب تحت عنوان سرامیک های بسیار دما بالا (UHTCs) (Ultra High Temperature Ceramics (UHTCs)) شناخته می شوند. این مواد، علاوه بر پایداری در دماهای بالا، سختی بسیار بالایی از خود نشان می دهند که همین ویژگی باعث کاربرد صنعتی آن ها در ابزارهای برش و قطعات مقاوم به سایش شده است. دی بورید زیرکونیم (ZrB2) یکی از پایدارترین بورایدها است که دارای ساختار هگزاگونال می باشد و از شبکه های دو بعدی اتم های بور ساخته شده و شامل پیوندهای B-B ، Zr-Zr و Zr-B است. هر اتم زیرکونیم در هر لایه با ۶ اتم زیرکونیم و ۱۲ اتم بور همسایه است. از کاربردهای دی بوراید زیرکونیم می توان به پوشش های مقاوم در دماهای بالا و مقاوم در برابر اکسیداسیون و خوردگی، نازل های اسپری های دما بالا ، صنایع نظامی و پیشرانه موشک، قطعات الکترونیکی، ابزارهای برش، اجزای موتور برای پروازهای مافوق صوت، محافظ حرارتی برای وسایل نقلیه هوایی، بوته های ذوب فلزات الکترودهای دما بالا و پوشش های محافظ برای فولادها اشاره کرد [1] . در سال های اخیر متراکم نمودن ZrB2بدون کاهش خواص مکانیکی مطلوب بسیار مورد توجه قرار گرفته است .بدین منظور به کارگیری کمک سینترهای مناسب و تولید کامپوزیت و یا به کارگیری روش هایی با قابلیت سینتر بالا چون سینتر با جرقه پلاسما و تعدیل متغیرهای فرآیند سینتر جهت بهبود سینترپذیری به عنوان راه حل ارائه شده است. [1-3] برای بهبود پخت پذیری و تراکم این UHTC ها، افزودنی ها یا تقویت کننده ها به زمینه سرامیکی اضافه می شوند. آنها به تراکم بهتر در دماهای پایین کمک می کنند و همچنین به عنوان بازدارنده رشد دانه عمل می کنند [4,5]. این امر منجر به بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت های سرامیکی UHTC می شود. در سال ۲۰۰۸، ژانگ و همکاران [6] کامپوزیت‌های ZrB2 حاوی ۲۰ درصد حجمی ویسکر های SiC، را با دو روش مختلف، یعنی پرس گرم (۱۸۰۰ درجه سانتی‌گراد) و SPS (۱۶۰۰ درجه سانتی‌گراد) تف جوشی نمودند. کامپوزیت های ساخته شده به روش پرس گرم، دانه های بزرگتری نسبت به کامپوزیت های تف جوشی شده به روش SPS داشتند. در هر دو مورد، کامپوزیت‌های دارای ویسکر SiC استحکام و چقرمگی بالاتری را به نسبت ZrB2 خالص داشتند. مکانیزم های چقرمه شدن مانند انحراف ترک و پل زدن ترک به عنوان عامل بهبود چقرمگی گزارش شد.

چانگ و همکاران [7] کامپوزیت های ZrB_2-Si_3N_4 تقویت شده با ویسکر های SiC و الیاف خرد شده SiC تف جوشی شده به روش SPS مورد بررسی قرار دادند. سرامیک های تقویت شده با ویسکر و الیاف خرد شده در مقایسه با نمونه بدون افزودنی (ZrB_2-Si_3N_4) چقرمگی شکست بهتری از خود نشان دادند. البته کامپوزیت های تقویت شده با الیاف خرد شده در مقایسه با کامپوزیت های تقویت شده با ویسکر استحکام خمشی کمتری داشتند. یانگ و همکاران [8] کامپوزیت های ZrB_2-20 vol.% SiC را با و بدون الیاف کربن خرد شده ۲۰ درصدی در دمای ۲۰۰۰ درجه سانتی گراد، فشار ۳۰ مگاپاسکال به مدت یک ساعت با روش پرس گرم تف جوشی نمودند. آنها افزایش ۵۴ درصدی در چقرمگی شکست کامپوزیت با الیاف خرد شده را در مقایسه با کامپوزیت بدون الیاف کوتاه گزارش کردند. این افزایش در چقرمگی شکست به دلیل مکانیسم‌های چقرمه شدن مانند انحراف ترک، جداشدگی الیاف، شکستگی الیاف و بیرون زدن الیاف بود. مشهدی و همکارانش [9] گزارش کردند که افزودن ۳۰-۱۰ درصد حجمی SiC سبب مقاومت به اکسیداسیون ZrB_2 می‌شود. به علاوه SiC به دلیل جلوگیری از رشد دانه، سبب بهبود استحکام خمشی و چقرمگی شکست سرامیک‌های پایه ZrB_2 می‌شوند. در واقع، خواص مکانیکی کامپوزیت‌ها چون استحکام، سختی و چقرمگی شکست از طریق چگالش و ریزساختار تف جوشی شده کنترل می‌شود، رانگ یوکاتا و همکارانش [10] اثر ترکیبات مختلف بر خواص مکانیکی ، حرارتی و الکتریکی را بر کامپوزیت ZrC–ZrB_2–SiC مورد بررسی قرار دادند. همانطور که مشخص است با افزایش میزان ZrC سختی کامپوزیت افزایش می یابد که ناشی از جلوگیری از رشد دانه در حضور ZrC می باشد. مدول برشی و مدول یانگ کامپوزیت ZrC-ZrB_2-SiC به ترتیب در محدوده ۲۲۵-۱۸۰ و ۵۱۷-۴۳۵ گیگاپاسکال اندازه گیری شد. نتایج نشان داد که با افزایش ZrC مدول برشی و مدول

یانگ کاهش می یابد.

سیتی و همکاران [11] کامپوزیت های ZrC تقویت شده با $MoSi_2$ به روش SPS در محدوده دمایی ۱۷۵۰-۲۱۰۰ درجه سانتی گراد تف جوشی نمودند. آنها کامپوزیت هایی با ۱، ۳ و ۹ درصد حجمی $MoSi_2$ تهیه و تحت آزمایش های مکانیکی قرار دادند. در تمامی کامپوزیت ها چگالی تقریبا کامل حاصل شد. سختی، چقرمگی شکست و استحکام خمشی در مقایسه با ZrC خالص بهبود یافت. افزایش استحکام و چقرمگی شکست به چگالش و عدم تطابق ضریب انبساط حرارتی بین ZrC و $MoSi_2$ نسبت داده شد. در سال ۲۰۱۱ ژائو و همکاران [12] کامپوزیت های ZrC-SiC را با روش SPS در دمای ۱۸۰۰ درجه سانتی گراد تف جوشی نمودند. حداکثر چگالی نسبی ~ ۹۶٪ برای کامپوزیت ها به دست آمد. کامپوزیت ها سختی، استحکام و چقرمگی شکست بهتری نسبت به نمونه های ZrC خالص داشتند. بهبود خواص مکانیکی به دلیل چگالی نسبی بهتر، ریزساختار ریزتر، و عدم تطابق ضریب انبساط حرارتی بین SiC و ZrC گزارش شد.

با توجه به اهمیت و کاربرد سرامیک ZrB_2، در این تحقیق به عنوان سرامیک پایه انتخاب شد. همچنین با توجه به ویژگی های منحصر به فرد ZrC به عنوات افزودنی انتخاب شد. همچنین به منظور بهبود چقرمگی شکست، نانو صفحه های گرافن به عنوان افزودنی انتخاب شدند. هدف از این مطالعه بررسی تأثیر پارامترهای SPS، نوع و میزان تقویت‌کننده بر چگالش، ریزساختار و خواص مکانیکی کامپوزیت‌های سرامیکی ZrB_2 و بررسی تاثیر هم افزآیی کاربید زیرکونیوم و گرافن بر خواص فیزیکی و مکانیکی کامپوزیت پایه زیرکونیوم است که براساس اطلاعات نویسندگان مقاله تاکنون بررسی نشده است.

مواد و روش ها

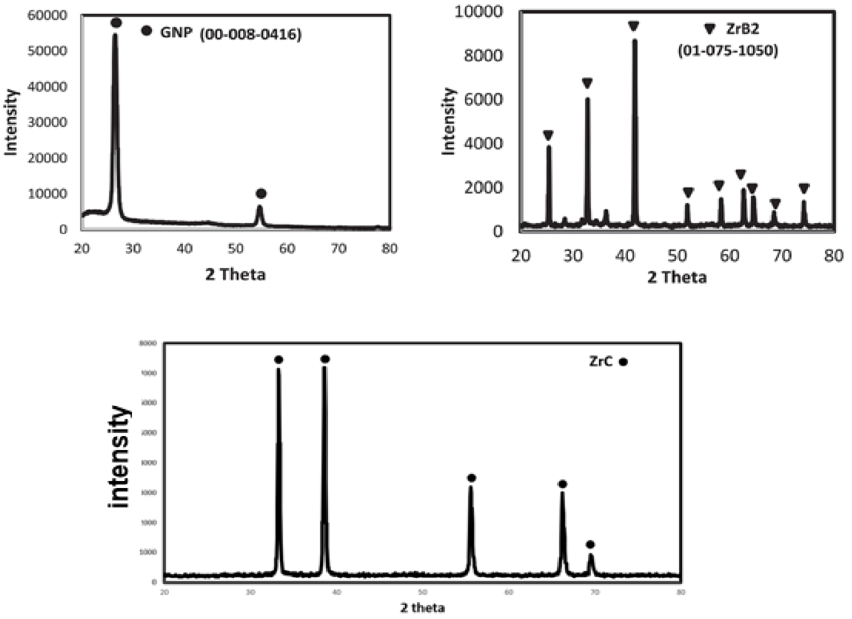
آماده سازی مواد

در این تحقیق، از دی بورا ید زیرکونیوم، کاربید زیرکونیوم و گرافن به عنوان مواد اولیه استفاده شد. مشخصات مواد اولیه در جدول (۱) ارائه شده است.

به منظور ساخت سه نمونه با ترکیبات شیمیایی ZrB_2-xZrC با ۵ درصد وزنی گرافن ۱۰ ، ۳۰،۲۰ درصد حجمی کاربید زیرکونیوم)، پودرهای اولیه وزن شدند. با توجه به طراحی آزمایش، پودرهای ZrB_2 و ZrC را همراه با الکل اتانول و گلوله های فلزی از جنس تنگستن، درون کاپ ها قرار داده و به مدت دو ساعت با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه در دستگاه قرار می دهیم. برای جلوگیری از تجمع ذرات گرافن به روش آلتراسونیک به طور جداگانه در محلول حدود ۷۰ سی سی اتانول به مدت ۲۰ دقیقه پراکنده می شوند. سپس مخلوط پودرها با گرافن در محلول حاوی۷۰ سی سی اتانول مجهز به همزن مغناطیسی به مدت ۲۰ دقیقه پخش شده تا الکل باقی مانده در مواد بخار شود سپس پودرهای حاصل از فرایند آسیا درون آون در دمای ۱۱۰ درجه به مدت ۲۴ ساعت قرار داده می شود.مخلوط پودری خشک شده از مرحله قبل را درون قالب گرافیتی (قطر ۴۰ میلی‌متر) استوانه ای شکل که با ورقه گرافیتی پوشش داده شده، شارژ کرده و سپس درون محفظه سینتر با جرقه پلاسما قرار گرفتند. فرآیند سینتر با جرقه پلاسما با استفاده از دستگاه در دمای ۱۹۰۰ درجه سانتیگراد، زمان ۷ دقیقه تحت فشار۴۰ مگاپاسکال با نرخ گرم کردن تقریبی ۱۰۰ درجه بر دقیقه انجام شد. پس از فرآیند سینتر با جرقه پلاسما، به منظور برداشتن لایه گرافیتی روی سطح نمونه ها، پولیش با سنگ الماسه انجام می شود و سپس جهت انجام آزمون های سختی، چقرمگی، بررسی های ریزساختاری، نمونه ها توسط وایرکات برش داده شده انجام شد.

جدول ۱ مشخصات مواد اولیه مورد استفاده

نوع پودر	اندازه دانه اولیه	شرکت سازنده
ZrB_2	<10 µm	Northwest Institute for Non-Ferrous, Metal Research, China
ZrC	<20 µm	Alfa company
GNP	Diameter < 4–12 µm Thickness:2–18 nm <32 Layers SSA: 500–200 m^2	Research Grade Graphene Nanoplatelets Powder, USA



شکل ۱ آنالیز پراش اشعه ایکس پودرهای اولیه

مشخصه‌یابی

چگالی بالک و نظری نمونه های زینتر شده به ترتیب با روش ارشمیدس و قانون اختلاط تعیین شد. چگالی نسبی از طریق تقسیم چگالی بالک بر چگالی تیوری محاسبه شد. برای مشخص کردن ترکیب فازی پودرهای اولیه و کامپوزیت های سینتر شده، از روش پراش اشعه ایکس (XRD: Philips, PW 1730) با تابش Cu-Kα تک رنگ در محدوده ۲θ (۸۰°-۱۰°) استفاده شد. . ارزیابی ریزساختاری و توزیع عنصری توسط FE-SEM، (VEGA\\TESCAN) مجهز به آشکارساز EDS (Oxford Instruments) انجام شد.

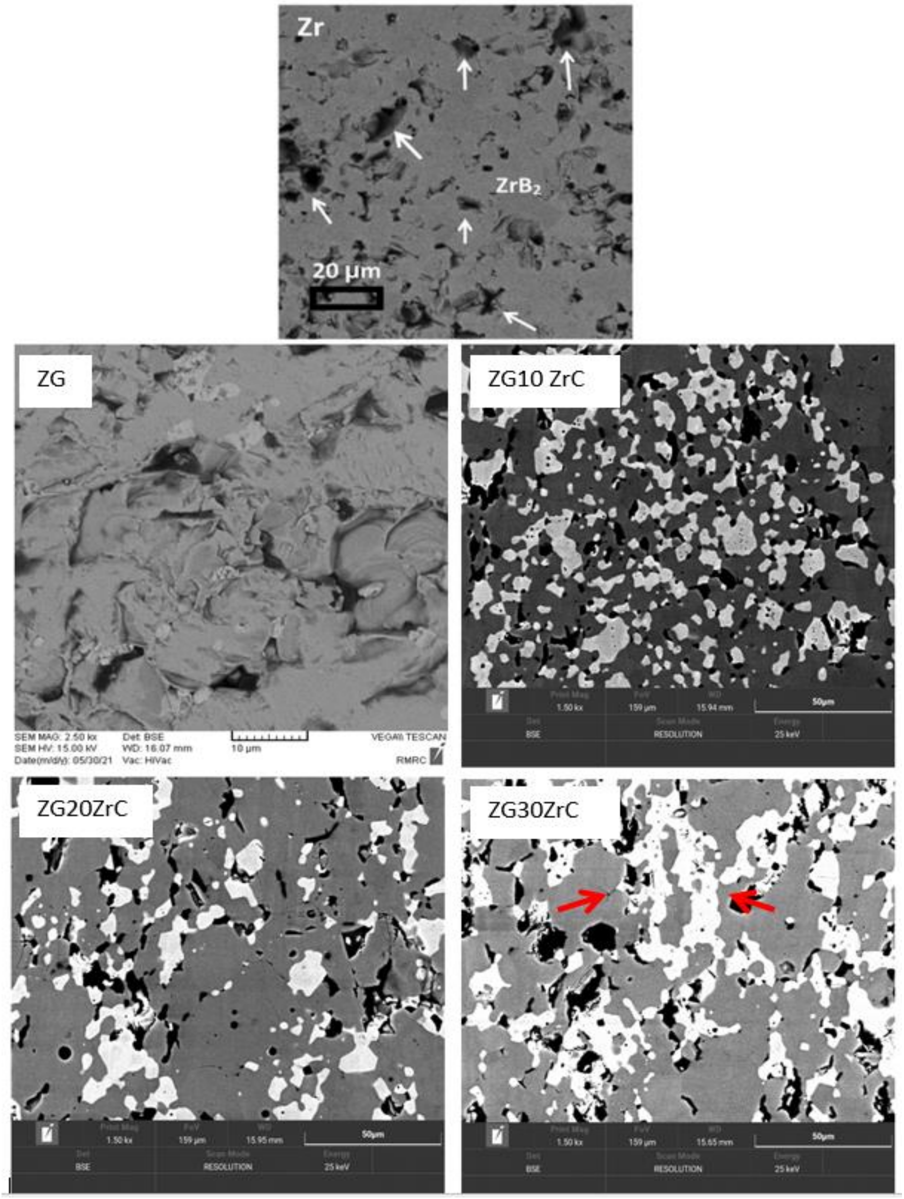
برای اندازه گیری استحکام خمشی، نمونه ها به ابعاد mm^3 ۲/۵ × ۱/۵ × ۲۰ توسط EDM سیم برش (Charmilles Robofil 310) برش داده شدند و آزمایش ها با دستگاه تست خمشی سه نقطه ای (Santam STM-20، ایران) انجام شد. جایی که σ، استحکام خمشی، F، بار (نیرو) در نقطه شکست، L، طول دهانه تکیه گاه، b عرض، d ضخامت نمونه است. چقرمگی شکست کامپوزیت ها با استفاده از روش SENB بر روی نمونه هایی با ابعاد mm^3 ۱۸×۳×۴ محاسبه شد. از سیم کاربید مولیبدن با قطر ۰/۸ میلی متر برای ایجاد شیار به عمق یک میلی متر استفاده شد. سختی ویکرز با استفاده از دستگاه سختی سنج ماکرو-Akashi MVK-H21) ژاپن) با بار اعمالی ۳۰ کیلوگرم و زمان ماند ۵ ثانیه اندازه گیری شد. در الگوهای XRD پودرهای اولیه GNP، ZrB_2 و ZrC هیچ فاز اضافی را نمی توان تشخیص داد ، که نشان دهنده خلوص بالای مواد اولیه است که در شکل (۱) نشان داده شده است.

بررسی های ریزساختاری، شناسایی فاز و چگالش

در شکل (۲) تصاویر FE-SEM سطوح صیقل داده شده کامپوزیت ZrB_2-G حاوی مقادیر مختلف ZrC (۰، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد حجمی) ارایه شده است. با بررسی تصاویر FE-SEM نمونه ها مشاهده می شود که نمونه ZG حاوی مقادیر زیادی تخلخل های ریز و درشت به ترتیب با ابعاد حدود ۴ µm و ۱ µm می باشد. به منظور بررسی اثر گرافن بر ریزساختار سرامیک ZrB_2، تصویر FE-SEM نمونه ZrB_2 خالص گزارش شده در مطالعات قبلی [13] در شکل (۲) ارایه شده است. با مقایسه تصویر FE-SEM این دو نمونه (Zr و ZG) در شکل (۲) مشخص است که نمونه Zr حاوی میزان تخلخل بیشتر با ابعاد بزرگ تر (حدود ۸/۵ µm) نسبت به نمونه ZG می باشد. این موضوع حضور مؤثر گرافن را در کاهش میزان تخلخل ها و رسیدن به ریزساختاری متراکم تر نشان می دهد. به علاوه با توجه به تصاویر FE-SEM نمونه های حاوی ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد حجمی ZrC در مقایسه با نمونه ZG مشاهده می شود که حضور ZrC سبب

حذف تخلخل ها و متراکم تر شدن ریزساختاری شده است. در نمونه ZG، زمینه خاکستری رنگ متعلق به فاز ZrB_2 و نواحی سیاه رنگ متعلق به تخلخل ها و گرافن می باشند. در نمونه های ZG10ZrC، ZG20ZrC و ZG30ZrC علاوه بر زمینه خاکستری تیره و نواحی سیاه رنگ، فازهایی با رنگ خاکستری روشن نیز می شوند که متعلق به ZrC می باشند. به منظور بررسی بهتر این موضوع نقشه آنالیز توزیع عناصر در شکل (۵) آورده شده است. مشخص است که در تمامی نواحی عنصر Zr به طور یکنواخت در زمینه توزیع شده است که نشان دهنده فاز زمینه ZrB_2 می باشد. همچنین تجمع فاز کربن در مکان هایی که منطبق بر نواحی سیاه رنگ می باشد، نشان دهنده گرافن و در نواحی خاکستری روشن معرف، فاز ZrC می باشد.

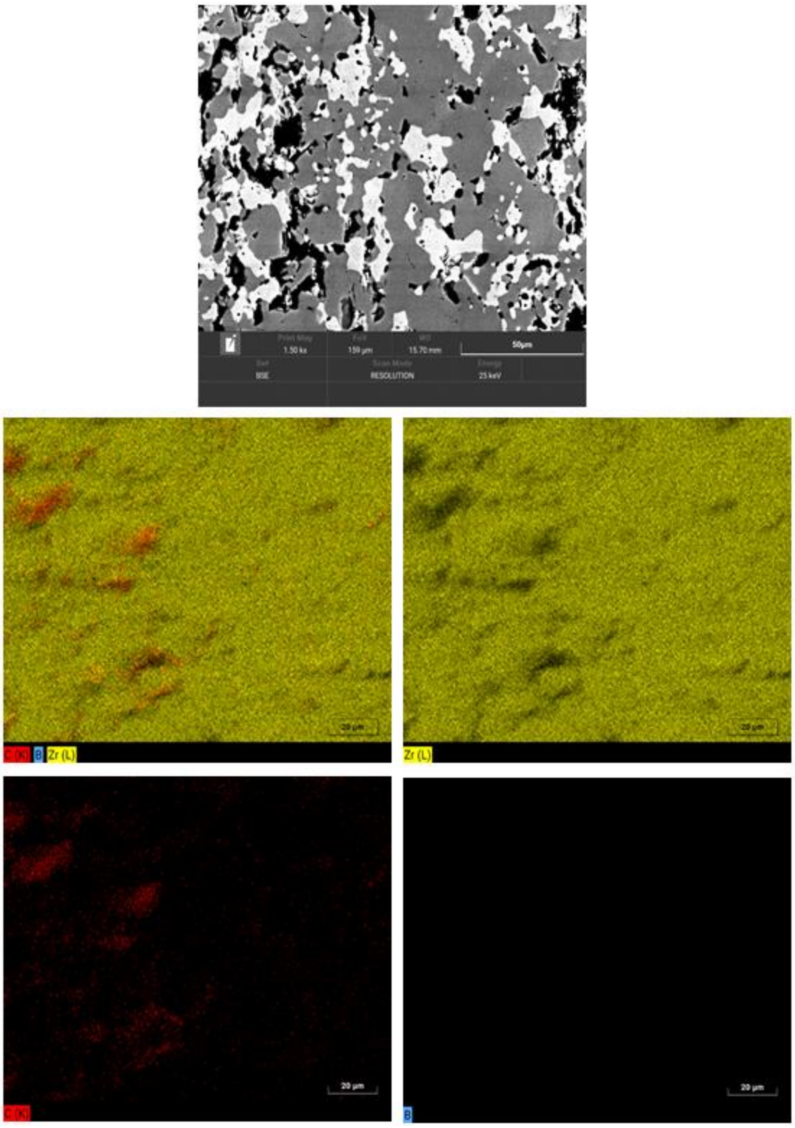
جهت اطمینان از شناسایی فازهای تشکیل شده در ریزساختار، نتایج آنالیز XRD نمونه ZG30ZrC در شکل (۴) ارایه شده است. مشخص است که ریزساختار فقط شامل فازهای ZrB_2، ZrC و G می باشد و طی فرآیند سینتر، واکنشی بین مواد اولیه انجام نشده و فاز جدیدی تشکیل نشده است. برای بررسی این موضوع (عدم واکنش مواد اولیه با یکدیگر)، امکان انجام واکنش بین آنها از منظر ترمودینامیکی بررسی شد. در جدول (۲)، مقادیر تغییرات انرژی آزاد (ΔG_S) در دمای شروع واکنش T_S به علاوه دمای ۲۰۰۰ °C محاسبه و گزارش شده است. با توجه به مثبت بودن مقادیر ΔG_{2000}، واکنش های (۱) و (۴) واضح است، پودر ZrB_2 با گرافن حتی در دمای بالای ۲۰۰۰ °C هیچ گونه واکنشی نداده و فاز جدیدی چون B_4C تشکیل نمی شود که مؤید نتایج XRD می باشد. در شکل (۵) دیاگرام فاز دو تایی ZrC-ZrB_2 ارایه شده است [14]. با توجه به دیاگرام فاز مشاهده می شود که ZrC و ZrB_2 به جزء در نواحی کناری (که دارای حلالیت کامل در یکدیگر به میزان حدود ۲ درصد مولی می باشند) تا دمای حدود ۲۶۵۰ °C هیچ گونه واکنشی با یکدیگر نمی دهند. با توجه به نتایج جدول (۲) تنها واکنش هایی که طی فرآیند سینتر، از نظر ترمودینامیکی قابل انجام هستند، واکنش گرافن با ناخالصی های اکسیدی موجود روی سطح پودرهای اولیه چون B_2O_3 و ZrO_2 می باشند(با توجه به منفی بودن ΔG_{2000} در دمای سینتر). طبق این محاسبات، گرافن طی واکنش های (۲) و (۳) با ناخالصی های اکسیدی واکنش داده و سبب حذف آنها و تشکیل دانه های جدید ZrB_2 به همراه گاز CO می شود. در جدول (۳) مقادیر چگالی نسبی نمونه ها لیست شده است. مشاهده می شود که افزودن گرافن سبب بهبود قابل توجه چگالی نسبی می شود به نحوی از ۸۱٪ در نمونه خالص Zr به ۹۴/۷٪ در نمونه ZG می رسد. عملکرد مثبت گرافن در بهبود سینترپذیری را می توان ناشی از واکنش آن با ناخالصی های اکسیدی موجود روی سطوح پودرهای اولیه(ZrO, B_2O_3) و در نتیجه تمیز شدن سطح آنها نسبت داد. ناخالصی های اکسیدی موجود روی سطوح پودرها، از تماس مستقیم ذرات پودر به یکدیگر ممانعت کرده و در نتیجه سبب کاهش سینترپذیری می شوند. از این رو حذف آنها طی واکنش های (۲) و (۳) در اثر حضور گرافن، سبب تماس مستقیم سطح ذرات پودرهای اولیه با یکدیگر و بهبود سینترپذیری می شود. همچنین مشاهده می شود که افزودن ۱۰ و ۲۰ درصد حجمی ZrC سبب رسیدن به کامپوزیتی با چگالی نسبی کامل (۱۰۰٪) می شود. البته افزودن بیشتر ZrC، (۳۰ درصد حجمی) به میزان اندکی سبب کاهش چگالی نسبی می شود (۹۹/۷٪). با توجه به جدول ۲ و واکنش (۶) مشاهده می شود که افزودن گرافن به تنهایی حذف ناخالصی های اکسیدی را سبب می شود (با توجه به منفی بودن ΔG_{2000}=-۹۳) ولی افزودن ZrC به تنهایی سبب حذف ناخالصی های اکسیدی نمی شود (با توجه به مثبت بودن ΔG_{2000}=۸۳/۵) (واکنش ۵)، به علاوه مشاهده می شود که در صورتیکه ZrC در کنار گرافن به ریزساختار اضافه شود، به طور مؤثری کاهش تخلخل ها و بهبود سینترپذیری را از طریق واکنش با ناخالصی های اکسیدی (واکنش (۳))، به همراه دارد. به عبارت دیگر علی رغم اینکه افزودن تنها ZrC در مقایسه با افزودن تنها گرافن هیچ گونه تأثیر مثبتی بر سینترپذیری به همراه ندارد ولی زمانی که به طور همزمان با ZrC به سرامیک ZrB_2 اضافه می شود، سینترپذیری را به طور قابل توجهی بهبود می بخشد به نحوی که با افزودن ۱۰ درصد حجمی ZrC، چگالی نسبی ۱۰۰٪ حاصل شده است. علت این مسله را شاید بتوان به دمای شروع این واکنش ها (۳،۵ و ۶) نسبت داد؛ چرا که طی افزودن گرافن و ZrC به طور جداگانه، دمای شروع واکنش به ترتیب ۱۶۰۰ °C و ۳۴۰۰ °C می باشد که با افزودن همزمان آنها به ۱۴۰۰ °C کاهش می یابد.



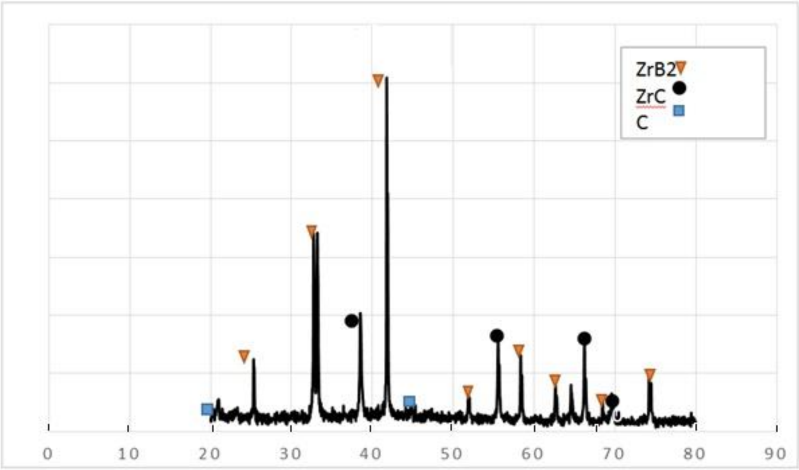
شکل ۲ تصویر FE-SEM از سطوح صیقل داده شده سرامیک خالص ZrB_2 و سرامیک های ZrB_2-G با مقادیرمختلف ZrC (۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد حجمی)

جدول ۲ مقادیر ΔG_S، T_S (°C) و ΔG_{2000} واکنش های (۱) تا (۶)

Reactions	Equation	ΔG_S	T_S (°C)	ΔG_{2000}
$ZrB_2 + 3C = 2ZrC + B_4C$ (۱)	y = -0.0052x + 46.091	-	-	34.931
$B_2O_3 + ZrO_2 + 5C = ZrB_2 + 5CO(g)$ (۲)	y = -0.1942x + 293.15	17.078	1600	-90.179
$2C + B_2O_3 + ZrC = ZrB_2 + 3CO(g)$ (۳)	y = -0.1113x + 155.14	-1.4	1400	-64.021
$6C + ZrO_2 + 2ZrB_2 = 3ZrC + B_4C + 2CO(g)$ (۴)	y = -0.0881x + 184.11	-8.5	2200	8.774
$ZrC + B_2O_3 = ZrB_2 + CO(g) + O2(g)$ (۵)	-	-5.8	3400	83.5
$2B_2O_3 + 7C = B4C + 6CO(g)$ (۶)		-7.2	1600	-93



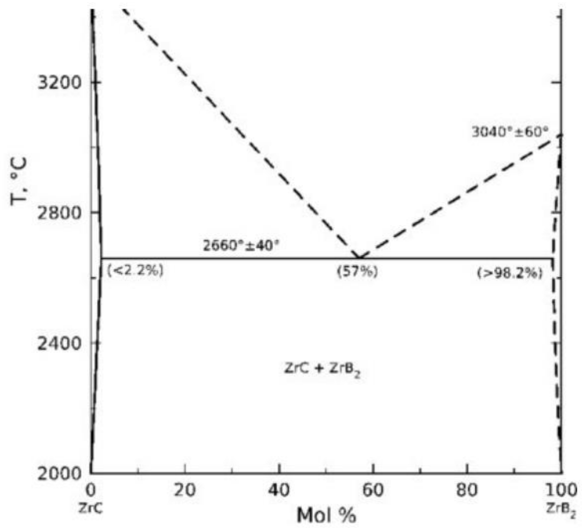
شکل ۳ نقشه توزیع عناصر کامپوزیت ZG30ZrC



شکل ۴ الگوی XRD از کامپوزیت سینترشده ZG30ZrC

جدول ۳ چگالی نسبی، سختی، استحکام خمشی و چقرمگی شکست نمونه ها به همراه ZrB_2 خالص

کامپوزیت	چگالی نسبی ٪	سختی GPa	استحکام MPa	چقرمگی شکست MPa $m^{1/2}$
ZrB_2	81[15]	16.6	290 [15]	2.9 [16]
ZG	94.7	10.6	580	3.1
ZG10ZrC	100	23.2	577	4.05
ZG20ZrC	100	25.5	597	4.9
ZG30ZrC	99.7	17.64	588	4.46

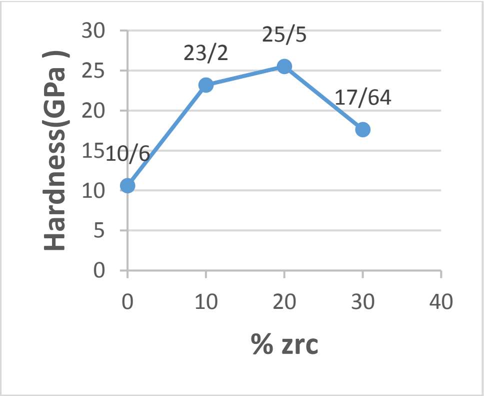


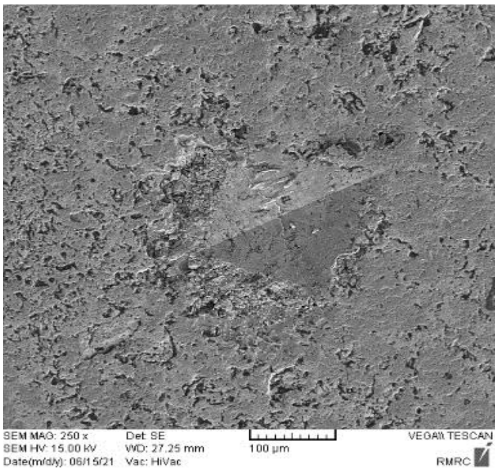
شکل ۵ دیاگرام فاز دوتایی $ZrC-ZrB_2$ برحسب درصد مولی [14]

خواص مکانیکی

تأثیر ZrC بر سختی

نمودار سختی نمونه های کامپوزیتی سینتر شده به روش جرقه پلاسما ZG، ZG10ZrC، ZG20ZrC و ZG30ZrC بر حسب میزان ZrC به همراه اثر ایندنت ایجاد شده به روش ویکرز در شکل ۶ آورده شده است. با توجه مطالعات قبلی [17] سختی نمونه خالص ZrB2 برابر ۱۰/۶ گیگاپاسکال می باشد. افزودن ۵ درصد وزنی گرافن در زمینه ZrB2، اثرات قابل توجه ای در افزایش چگالی نسبی در نمونه ZG حدود ۹۴/۷ درصد در مقایسه با نمونه ZrB2 خالص (۸۱٪) داشته است. اما با وجود چگالی بالاتر، سختی در نمونه ZG نسبت به نمونه Z به ترتیب از ۱۶/۶ به ۱۰/۶ مگاپاسکال حدود ۳۵٪ کاهش پیدا کرده است که می توان دلیل کاهش آن را اثرات چندین فاکتور دانست (تخلخل، رشد اندازه دانه ،...) و همچنین این کاهش میزان سختی را می توان به دلیل بزرگ شدن دانه های ZrB2 در فرایند سینتر به دلیل بالا رفتن دما و اینکه گرافن ذاتا فازی نرم است و قرارگیری آن در مرزدانه سبب کاهش خواص مکانیکی خواهد شد نسبت داد. در مقادیر ۳۰،۱۰،۲۰ حجمی ZrC در کامپوزیت ZGبه ترتیب مقادیر ۲۳/۲، ۲۵/۵، ۱۷/۶۴ گیگاپاسکال بدست آمده است، همانطور که مشخص است با افزودن ZrC روند افزایش سختی صعودی بوده و در مقادیر با ۲۰ درصد حجمی ZrC به حداکثر سختی (۲۵/۵مگاپا سکال) رسیده است که علت آن را هم می توان به دلیل سختی بالای فاز ثانویه افزوده شده (ZrC) در کامپوزیت ZrB2-G داشت. به علاوه با توجه دیاگرام فاز دوتایی ZrB_2-ZrC مشخص است که این دو فاز در کناره ها دارای حلالیت (حدود ۲ درصد مولی) کامل در یکدیگر می باشند. از آن جایی که تشکیل محلول جامد به عنوان یکی از مکانیزم های سخت گردانی مواد مطرح می باشد، از این رو تشکیل محلول جامد را می توان به عنوان دلیل دیگری بر افزایش سختی کامپوزیت در اثر حضور ZrC نسبت داد. مطالعات پیشین نیز افزایش سختی در اثر حضور ZrC در کامپوزیت ZrB_2-SiC گزارش نموده اند [18].



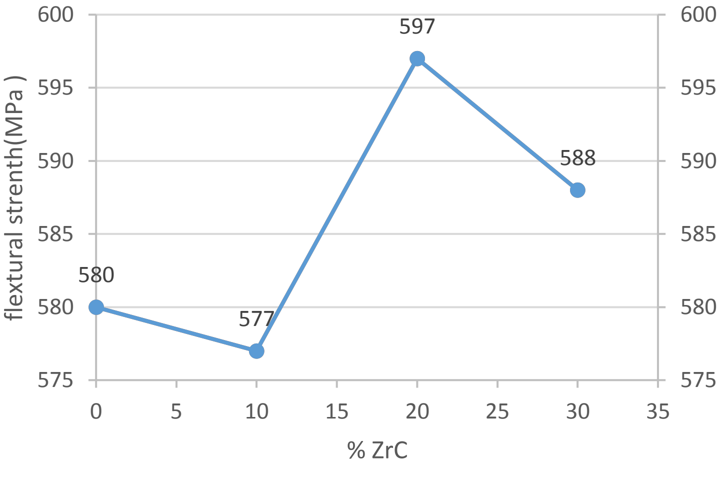


شکل ۶ (الف) تصویر FE-SEM اثر ایندنت ایجاد شده به روش ماکرو ویکرز، (ب) تأثیر ZrC بر سختی در نمونه ZG30ZrC.

در مقادیر بالاتر از ۳۰ درصد حجمی سختی به میزان محسوسی کاهش پیدا کرده است که می توان دلیل آن را توزیع و پراکندگی نامناسب فاز ZrC و یا آگلومره شدن آن ها دانست. به علاوه با بررسی تصاویر FE-SEM (شکل ۲) مشاهده می شود که دانه های ZrC به یکدیگر متصل شده و زنجیره (شبکه) پیوسته ای را ایجاد کرده اند (با فلش در شکل نشان داده شده است) که این توزیع غیریکنواخت فاز ثانویه ZrC سبب کاهش سختی در نمونه ZG30ZrC می شود. به طور کلی، با افزودن ZrC به کامپوزیت ZrB_2-G سختی به میزان قابل توجه ای حتی نسبت به این نمونه (ZG) افزایش پیدا کرده است. هرچند در نمونه با ۳۰ درصد حجمی سختی کاهش پیدا کرده است اما نسبت به نمونه ZG حدود ۳۰٪ نیز بیشتر است.

تأثیر ZrC بر استحکام خمشی

در شکل (۷)، استحکام خمشی نمونه های حاوی ۱۰،۲۰و ۳۰ درصد حجمی ZrC به همراه نمونه بدون ZrC (ZrB_2-G) نشان داده شده است، باتوجه به پژوهش های قبلی انجام شده، محدوده استحکام خمشی ZrB_2 خالص بین ۱۶۲-۲۹۰ مگاپاسکال گزارش شده است [15] به طور مثال شهریاری و همکاران [15] سرامیک خالص ZrB_2 را در دمای ۱۸۵۰°C به روش SPS سینتر نمودند و به استحکام خمشی ۲۹۰ مگاپاسکال دست یافتند. با افزودن ۵ درصد وزنی گرافن به زمینه ZrB_2، افزایش قابل توجه ای در استحکام خمشی بدست آمده است به نحوی که استحکام خمشی از ۲۹۰ مگاپاسکال به ۵۸۰ مگاپاسکال رسیده است. از این رو مشخص است که گرافن توانسته با افزایش میزان چگالی نسبی از ۸۱ ٪ (ZrB_2 خالص) به ۹۴/۷ در نمونه ZG درصد باعث افزایش استحکام خمشی بشود؛ از این رو به وضوح می توان نشان داد که گرافن توانسته به عنوان کمک سینتر بخوبی عمل کرده و باعث افزایش استحکام خمشی شده است. در مقادیر ۲۰ درصد حجمی ZrC، استحکام خمشی افزایش یافته و به ۵۹۷ مگاپاسکال رسیده است که در مقادیر بالاتر۳۰ درصد حجمی ZrC استحکام خمشی برابر ۵۸۸ مگاپاسکال بدست آمده است که نشان می دهد استحکام خمشی به میزان کمی افت پیدا کرده است.



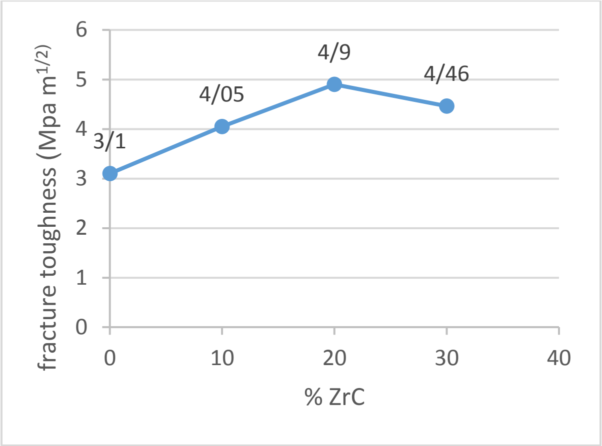
شکل ۷ تأثیر ZrC بر استحکام خمشی ZG

در کل با افزودن ZrC به عنوان فاز ثانویه استحکام خمشی روند صعودی داشته که یکی از علت های آن را می توان مهار و جلوگیری از رشد دانه ZrB_2 در حین فرایند سینتر توسط ZrC دانست که منجر به افزایش استحکام خمشی شده است. با توجه به اینکه تشکیل محلول جامد یکی از مکانیزم های افزایش استحکام می باشد، دلیل دیگر این موضوع را می توان ناشی از تشکیل محلول جامد بین دو فاز ZrB_2 و ZrC (با توجه به دیاگرام فاز دو تایی آنها (شکل ۵)) دانست. به علاوه ZrC فازی سخت می باشد که حضور و توزیع مناسب آن در زمینه افزایش استحکام خمشی را به همراه دارد. علت کاهش استحکام خمشی در مقادیر بالاتر (۳۰ در صد حجمی) را می توان ناشی از توزیع نامناسب و یا آگلومره شدن ذرات ZrC در زمینه ZrB2 و همچنین کاهش جزیی چگالی نسبی دانست (۹۹/۷۹ درصد) دانست. نتایج حاصله با نتایج سایر محققین پیرامون اثر ZrC بر خواص مکانیکی کامپوزیت ZrB_2-SiC در تطابق کامل می باشد [18].

تأثیر ZrC بر چقرمگی شکست

چقرمگی شکست نمونه های کامپوزیتی ZrB_2-G در مقادیر متفاوت از میزان ZrC در شکل (۸) نشان داده شده است. به علاوه چقرمگی شکست نمونه ZrB_2 خالص جهت مقایسه در جدول (۳) ارایه شده است. در سرامیک های ZrB_2 تقویت شده با ۵ درصد وزنی گرافن در مقایسه با نمونه خالص، چقرمگی شکست از ۲/۹ MPa $m^{1/2}$ به ۳/۱ MPa $m^{1/2}$ افزایش یافته است. بهبود چقرمگی شکست در اثر حضور گرافن را می توان ناشی از چندین عامل شامل اثر مثبت گرافن بر بهبود چگالی نسبی، جلوگیری از رشد دانه و فعال شدن مکانیزم های چقرمه شدن دانست.

همچنین با افزودن ۱۰و ۲۰ و ۳۰ درصد حجمی ZrC به ترتیب چقرمگی شکست برابر با MPa $m^{1/2}$ ۴/۰۵، MPa $m^{1/2}$ ۴/۹، ۴/۴۶ MPa $m^{1/2}$ حاصل شده است. در مقادیر ۱۰ درصد چقرمگی شکست حدود ۲۰ درصد نسبت به نمونه ZG چقرمگی شکست افزایش یافته که نشان می دهد افزودن ZrC در کنار گرافن توانسته چقرمگی شکست را بواسطه فعال کردن مکانیزم های چقرمگی را افزایش داده و در مقادیر بالاتر۲۰ درصد حجمی ZrC بیشترین میزان چقرمگی شکست در بین نمونه ها حاصل شد، چقرمگی شکست عمدتا تحت تاثیر چند عامل قرار می گیرد که می توان به نوع، اندازه دانه، مقدار و توزیع مناسب فاز ثانویه و درصد تخلخل باز [19] اشاره نمود.



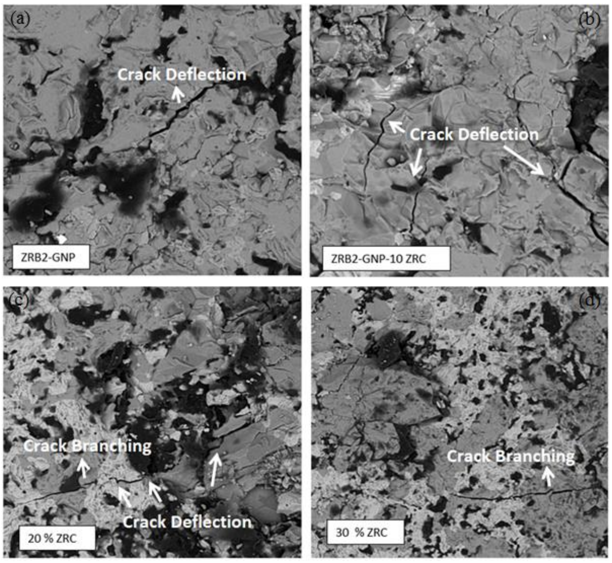
شکل ۸ تأثیر ZrC بر چقرمگی شکست ZrB_2-G

در نمونه های با ۱۰ و ۲۰ درصد حجمی ZrC، چگالی نسبی تقریبا چگالی کامل بوده و در نتیجه به این واسطه چقرمگی شکست افزایش پیدا کرده است، در حقیقت با افزودن عناصر کاربیدی، بواسطه تشکیل محلول جامد چقرمگی افزایش یافته است. در مقادیر بالاتر، ۳۰ درصد حجمی ZrC چقرمگی شکست به میزان کمی از ۴/۹ MPa $m^{1/2}$ به ۴/۶ MPa $m^{1/2}$ کاهش پیدا کرده است که علت آن می تواند بواسطه بهم پیوستن یا آگلومره شدن ذرات گرافن و ZrC و توزیع و پراکندگی نامناسب آنها در زمینه ZrB_2 باشد.

شکل (۹)، مسیر انتشار ترک همه نمونه های کامپوزیتی حاوی مقادیر متفاوت از ZrC را نشان می دهد. در این پژوهش از روش ماکرو ویکرز برای ایجاد ترک در ریزساختار و تحلیل مسیر پیشروی آن استفاده شده است. با توجه به شکل (۹–a)، تأثیر افزودن گرافن روی چقرمگی شکست را نشان می دهد که با توجه به گزارش های قبلی از ZrB_2 خالص [20] می تواند دید که نسبت به ZrB_2 که انتشار ترک در آن بصورت مسیر مستقیم و بدون فعالسازی مکانیزم های چقرمگی است در نمونه با ۵ درصد وزنی گرافن می توان دید که مکانیزم های چقرمگی از جمله انحراف ترک و شاخه شاخه شدن فعال شده است. در شکل (۹) تأثیر افزودن ۱۰ تا ۳۰ درصد حجمی ZrC را می توان مشاهده کرد. به وضوح روشن است که در این نمونه ها به ویژه

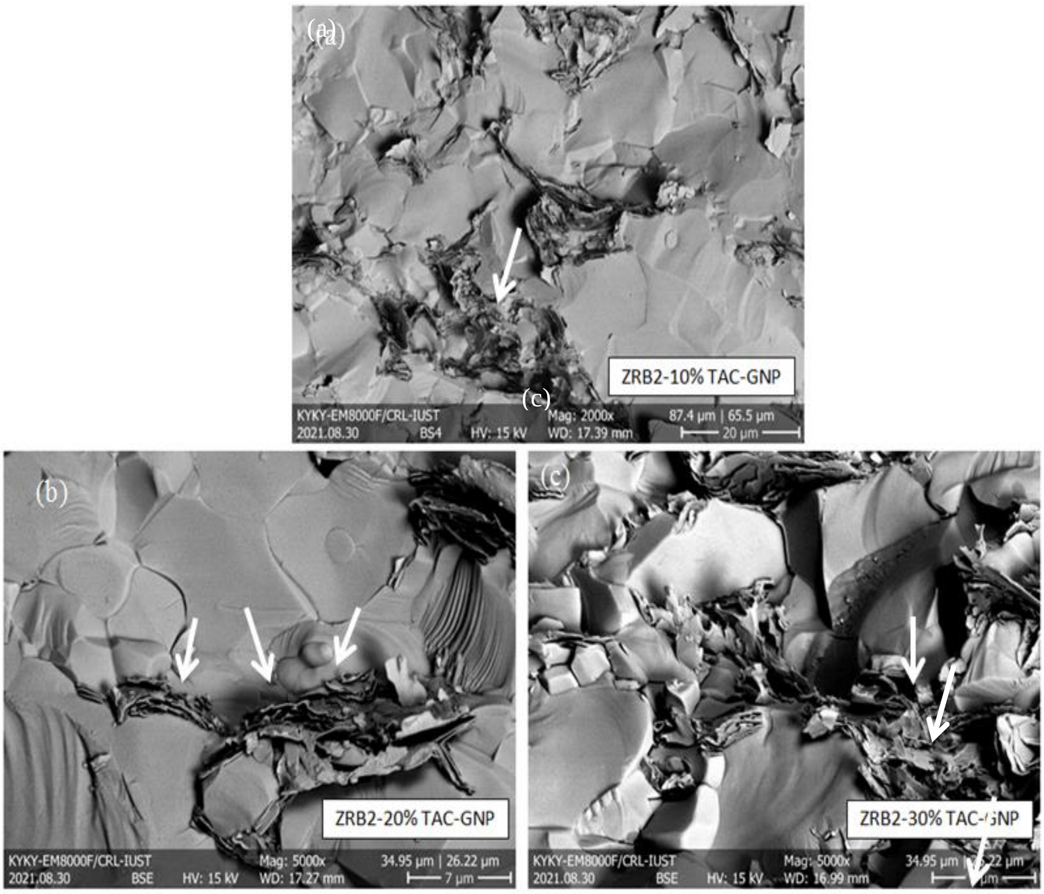
نمونه های حاوی ۱۰ و ۲۰ درصد ZrC، فعال شدن مکانیزم های چقرمگی (انحراف ترک و شاخه شاخه شدن) سبب افزایش چقرمگی شکست شده است که در نتیجه آنها با افزایش این مکانیزم ها انرژی ترک بیشتری مصرف شده و در نهایت چقرمگی شکست افزایش می یابد. به طور کلی می توان نتیجه گرفت که فاز ZrC در کنار گرافن توانسته بیشتر مکانیزم های چقرمگی را فعال کرده و چقرمگی شکست را افزایش دهد.

در شکل (۱۰) تصاویر FE-SEM سطوح شکست کامپوزیت های ZG10ZrC، ZG20ZrC و ZG30ZrC ارایه شده است. همانطور که از شکل (۱۰) مشاهده می شود در تمامی نمونه ها شکست عمدتا از نوع بین دانه ای می باشد. همچنین مشاهده می شود که ورقه های گرافن در مرز بین دانه ها قرار گرفته اند(با فلش مشخص شده).



شکل ۹ تصاویر FE-SEM (حالت BSE) از سطوح صیقل داده شده از کامپوزیت ها (مسیر ترک)

a) ZrB_2-G, b) ZrB_2–10 vol% ZrC- GNP, c) ZrB_2–20 vol% ZrC - GNP, and d) ZrB_2–30 vol% ZRC -GNP



شکل ۱۰ تصاویر FE-SEM (حالت BSE) از سطوح شکست کامپوزیت‌های ZrB_2-ZrC-GNP با مقادیر متفاوت از ZrC : a) 10 vol%, b) 20 vol%, and c) 30 vol%.

نتیجه‌گیری

این پژوهش، به منظور بررسی اثر افزودن ZrC بر ریزساختار، تراکم و خواص مکانیکی کامپوزیت‌های ZrB_2 تقویت شده با نانو ورقه های گرافن (GNP)، سه کامپوزیت از طریق تف جوشی پلاسمای جرقه‌ای (SPS) در دمای ۱۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۷ دقیقه تحت فشار ۴۰ مگاپاسکال ساخته و رفتار تف جوشی، ریزساختار و خواص مکانیکی کامپوزیت حاصل نیز مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که حضور GNP به تنهایی و همراه با ZrC، چگالی نسبی را به شدت افزایش داد(تراکم کامل). حداکثر سختی، استحکام خمشی و چقرمگی شکست ۲۵/۵ گیگا پاسکال، ۵۹۷ مگاپاسکال و ۴/۹ MPa $m^{1/2}$ به ترتیب برای کامپوزیت ZrB_2-GNP تقویت شده با ۲۰ درصد حجمی ZrC به دست آمد.

واژه نامه

اسپارک پلاسما زینترینگ	Spark plasma sintering (SPS)
سرامیک‌های فوق دما بالا	Ultra High Temperature Ceramics (UHTCs)
تف جوشی	Sintering
کامپوزیت‌های پایه دی بوراید زیرکونیوم	ZrB_2-SiC Composite based (ZS)
زیرکونیوم کاربااید	Zirconium carbide (ZrC)
سیلیکون کاربااید	Silicon carbide (SiC)
نانو صفحات گرافن	Graphene Nanotubes (GNP)
گرافیت	Graphite
افزودنی	Additive
هم‌افزایی	Synergic
چگالش	Densification
تخلخل باز	Open porosity
شناسایی فازها	Identify phases
ریزساختار	Microstructure
ظاهر شناسی	Morphology
پخت پذیری	ability Sinter
اکسیداسیون	Oxidation
ضریب خود نفوذ	Self-diffusion coefficient
سنتز درجا	In-situ synthesize
محلول جامد	Solid solution
خواص فیزیکی	Physical properties
خواص مکانیکی	Mechanical properties
انتشار	Propagation
کلوخه شدن	Agglomeration
تست خم کاری سه نقطه	Three-point bending test
استحکام خمشی	Flexural strength
سختی ویکرز	Vickers hardness
گوه فرو رونده	Indent
تست تیر بریدگی تک لبه	Single point notch beam test (SENB)
چقرمگی شکست	Fracture toughness
انحراف ترک	Crack deflection
انشعاب ترک	Crack branching
طراحی آزمایش‌ها	Design of experiment
زمان نگهداری	Dwell time
آسیاب گلوله‌ای	Ball mill
آنالیز عنصری	Mapping analysis (MAP)
میکروسکوپ الکترونی روبشی	Scanning electron microscope (SEM)
میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی	Field emission scanning electron microscope (FE-SEM)
آنالیز پراش اشعه پرتو ایکس	X-ray diffraction analysis (XRD)
طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس	Energy dispersive X-ray spectroscopy analysis (EDS)

تقدیر و تشکر

مراجع

[1] Z. Balak, M. Zakeri, M. R. Rahimipoor, E. Salahi, M. Azizieh, and H. Kafashan, "Investigation of Effective

Parameters on Densification of ZrB_2-SiC Based Composites Using Taguchi Method," *Advanced Ceramics Progress*, vol. 2, pp. 7-15, 2016. https://doi.org/10.30501/acp.2016.90835

[2] Z. Balak, and M. Zakeri, "Effect of HfB2 on microstructure and mechanical properties of ZrB2–SiC-based composites," *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 54, pp. 127–137, 2016. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2015.07.011

[3] Z. Balak, and M. Zakeri, "Application of Taguchi L_{32} orthogonal design to optimize flexural strength of ZrB_2-based composites prepared by spark plasma sintering," *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 55, pp. 58–67, 2016. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2015.11.009

[4] X. Zhang, Z. Wang, X. Sun, W. Han, and Ch. Hong, "Changqing Hong, Effect of graphite flake on the mechanical properties of hot pressed ZrB2–SiC ceramics," *Materials Letters*, vol. 62, pp. 4360–4362, 2008. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.07.027

[5] S. Tang, J. Deng, S. Wang, W. Liu, and K. Yang, "Ablation behaviors of ultra-high temperature ceramic composites," Materials Science and Engineering A, vol. 465, no. 1-2, pp. 1-7, 2007. https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.02.040

[6] Y. L. Zhang, Y. M. Zhang, J. C. Han, Y. Y. Han, and W. Yao, "Fabrication of toughened Cf/SiC whisker composites and their mechanical properties," Materials Letters, vol. 62, no. 17–18, pp 2810-2813, 2008. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.01.090

[7] Ch. Wei, Zh. Zhang, X. Ma, L. Liu, Y. Wu, D. Li, P. Wang, and X. Duan, "Mechanical and ablation properties of laminated ZrB2-SiC ceramics with Si3N4 whisker interface," Corrosion Science, vol. 197, pp. 110051, 2022. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.110051

[8] F. Yang, X. Zhang, J. Han, and Sh. Du, "Characterization of hot-pressed short carbon fiber reinforced ZrB2–SiC ultra-high temperature ceramic composites," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 472, no. 1–2, pp. 395-399, 2009. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.04.092

[9] M. Mashhadi, H. Khaksari, and S. Safi, "Pressureless sintering behavior and mechanical properties of ZrB2–SiC composites, effect of SiC content and particle size," Journal of Materials Research and Technology, vol. 4, no. 4, pp. 416-422, 2015. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2015.02.004

[10] R. Tu, B. Xiao, S. Zhang, Zh. Deng, Q. Li, M. Yang, T. Goto, L. Zhang, and H. Ohmori, "Mechanical, electrical and thermal properties of ZrC-ZrB2-SiC ternary eutectic composites prepared by arc melting," Journal of the European Ceramic Society, vol. 38, no .11, pp. 3759-3766, 2018.https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.04.028

[11] D. Sciti, S. Guicciardi, and M. Nygren, "Spark plasma sintering and mechanical behaviour of ZrC-based composites," Scripta Materialia, vol. 59, no. 6, pp. 638-641, 2008. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.05.026

[12] Zh. Liyou, J. Dechang, D. Xiaoming, Y. Zhihua, and Z. Yu, "Low temperature sintering of ZrC–SiC composite," Journal of Alloys and Compounds, vol. 509, no. 41, pp. 9816-9820, 2011. http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.08.041

[13] M. Shahriari Asl, and Z. Balak, "Sinterability and flexural strength of monolithic ZrB2: Role of nano-carbon black and SiC," *Carbon Letters*, vol. 33, pp. 1689–1697, 2023. https://doi.org/10.1007/s42823-023-00523-1

[14] Zh. Huang, and L. Wu, "Phase Equilibria Diagrams of High Temperature Non-Oxide Ceramics," *Springer*, pp. 117,

2018. https://doi.org/10.1007/978-981-13-0463-7

[15] M. Shahriari Asl, and Z. Balak., "Fabrication and Characterization of ZrB2 Ceramic in Presence of Graphite Platelet and SiC, *Silicon*, vol. 15, pp. 6911–6919, 2023. https://doi.org/10.1007/s12633-023-02553-w

[16] V. Savari, Z. Balak, and V. Shahedifar, "Combined and alone addition effect of nano carbon black and SiC on the densification and fracture toughness of SPS-sintered ZrB2," *Diamond & Related Materials,* vol. 128, pp. 109244, 2022. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109244

[17] G. B. Yadhukulakrishnan, S. Karumuri, A. Rahman, R. P. Singh, A. Kaan Kalkan, and S. P. Singh, "Spark plasma sintering of graphene reinforced zirconium diboride ultra-high temperature ceramic composites," Ceramics International, vol. 39, no. 6, pp. 6637–6646, 2013. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.01.101

[18] A. Rezapour, and Z. Balak, "Fracture toughness and hardness investigation in ZrB2–SiC–ZrC composite," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 241, pp. 122284, 2020. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122284

[19] Z. Balak, M. Shahedi Asl, M. Azizieh, H. Kafashan, and R. Hayati, "Effect of different additives and open porosity on fracture toughness of ZrB2–SiC-based composites prepared by SPS," *Ceramics International*, vol. 43, no. 2, pp. 2209-2220, 2017. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.005

[20] I. Farahbakhsh, Z. Ahmadi, and M. Shahedi Asl, "Densification, microstructure and mechanical properties of hot pressed ZrB2–SiC ceramic doped with nano-sized carbon black," *Ceramics International*, vol. 43, no. 11, pp. 8411–8417, 2017. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.188

Journal of Metallurgical and Materials Engineering, 35, 3. 2024.(67-82)

Ferdowsi University of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

https://jmme.um.ac.ir

Iron&Steel Society of Iran

Effect of cold rolling on the microstructure and texture evolution of API 5L X70 steel in normal in 45°-tilted cross sections*

Research Article

Seyed Hossein Hosseini Mortazavi[1], Mostafa Mirjalili[2], Mohammad Hadi Moayed[3], Gholamreza Ebrahimi[4], Ghasem Barati Darband[5]

DOI: 10.22067/jmme.2024.87104.1146

1- Introduction

Due to the rising demand for oil and natural gas, energy companies have been compelled to explore these resources in harsh and cold environments such as Arctic climate. In this regard, High-strength low-alloy (HSLA) steels due to their high strength, desirable toughness, and good weldability are considered as the best options for use in sour gas environments, such as natural gas pipeline. These pipeline steels characterized by their low carbon bainitic microstructures, consisting of bainitic ferrite phase and martensite and/or austenite microconstituents (MA islands). However, when these steels are exposed to hydrogen atoms generated during the corrosion process, they can undergo failure through mechanisms known as hydrogen-induced cracking (HIC). The HIC susceptibility in all pipeline steels is influenced by some factors such as the types of presented phases, texture, distribution of misorientation angles, and the nature of grain boundaries. To the best of our knowledge, the majority of research has concentrated on investigating the influence of hot and warm rolling (various TMCP schedules) on microstructure and texture evolution of an industrially-manufactured pipeline steel. Therefore, the objective of our current study is to examine the effects of cold rolling on the microstructure and texture evolution of API 5L X70 pipeline steel across two different surfaces.

2- Experimental

In this study, experiments were conducted on API 5L X70 pipeline steel with an initial thickness of one inch and the chemical composition of table 1.

Table 1. Quantometer results. The chemical composition of the "as-received" API 5L X70 steel

C	0.166
Si	0.435
Mn	1.676
P	0.009
S	0.005
Cr	0.094
Mo	0.309
Ni	0.270
Nb	0.040
Ti	0.012
V	0.005

The prepared samples were subjected to an 80% reduction in thickness through cold rolling at room temperature. Another set of samples was subjected to solution annealing for texture-related calculations (texture parameters). These samples were heated to 1200°C for one hour and then air-cooled. Subsequently, laboratory equipment such as X-ray diffraction (XRD) equipped with a goniometer, field emission scanning electron microscope (FESEM), and optical microscope were used to examine the microstructural and texture changes of the samples in two sections: the normal surface and the surface at a 45° angle. These two sections were selected to demonstrate the angle between two important crystallographic planes, (100) and (110), as shown in figure 1 (a) to (c).

Manuscript received: March 2, 2024 Revised, May 8, 2024, Accepted, June 23, 2024.

[1] Ph.D. Graduate in Materials Engineering, Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.

[2] Corresponding author: Assistant Professor, Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran. **Email**: mirjalili@um.ac.ir.

[3] Professor, Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.

[4] Professor, Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.

[5] Assistant Professor, Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.

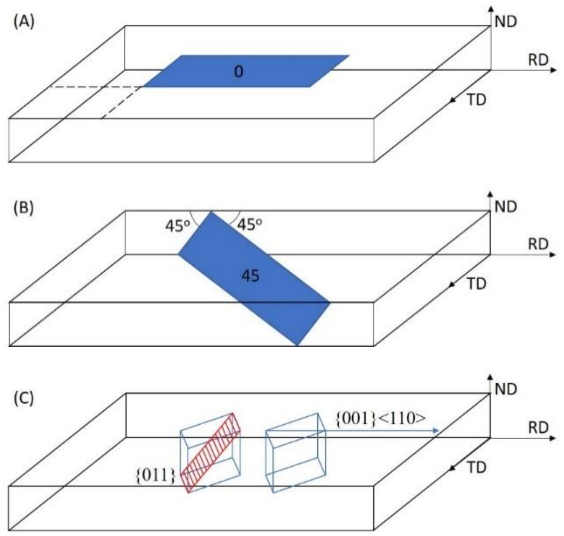


Figure 1. Cutting directions. A) cut from the normal surface, B) cut from twice-tilted cross section with 45° angles relative to the normal surface, and C) the important crystallographic planes of {001} and {011} are associated with the dominant {100}<110> texture component when it is present in the surface.

3- Result and discussion

FESEM and optical microscopy analyses revealed that the initial sample had a fine-grained microstructure comprising a ferritic matrix phase with a banded morphology of secondary phases of upper bainite, along with retained martensite/austenite islands. Additionally, the initial microstructure predominantly consisted of equiaxed grains, which transformed into a microstructure with elongated grain morphology in the normal surface, and especially in the 45° surface, after cold working.

Crystallographic texture changes analysis by X-ray diffraction (XRD) indicated that the density of {100} crystallographic planes decreased on the surface as a result of the applied cold work, while the density of {110} crystallographic planes increased simultaneously. Moreover, the results demonstrated that {100} crystallographic planes on the 45° section of the sample replaced the {110} crystallographic planes (as shown in figure 2).

Texture parameter calculations for the initial sample showed that its normal surface had a predominant cube or rotated cube texture components of {100} crystallographic planes with a relatively high texture parameter. The 45° section of the initial sample exhibited a strengthened Goss or rotated Goss texture components of {110} crystallographic planes, confirming the surface texture. However, for the cold-worked sample, it was shown that, contrary to the normal surface texture, the 45° section exhibited a dominant cube texture component and a weakened Goss texture component, while the amount of Goss texture component weakening being significantly greater than the amount of cube texture components strengthening (as shown in table 2).

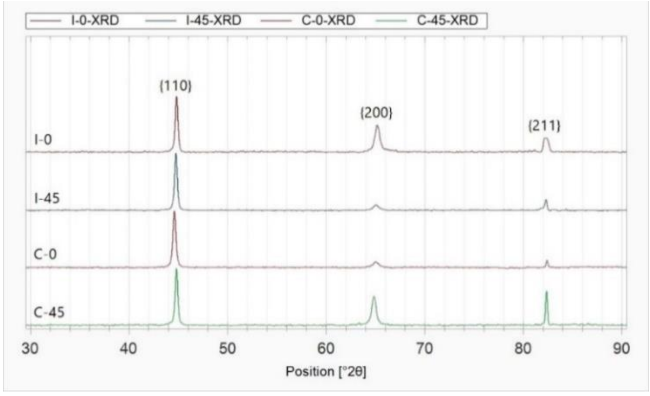


Figure 2. Comparison of the X-ray diffraction results of the initial and cold work samples in two surface cutting sections.

Table 2. Texture parameters for each peak in each sample

Sample name	Texture Parameter		
	T.P. {110}	T.P. {200}	T.P. {211}
I - 0	0.468	1.879	0.653
I - 45	1.921	0.821	1.164
C - 0	1.167	0.980	0.852
C - 45	0.346	1.464	1.190

4- Conclusions

The important results of this research could be summarized as follows:

1) FESEM and optical microscope images showed that the microstructure of the primary steel includes granular ferrite, upper bainite and residual martensite/austenite islands.
2) FESEM and optical microscope images also confirm the formation of elongated grains in the 45° tilted surface of the sample due to cold working.
3) The {100} crystallographic planes changed to {110} crystallographic planes on the surface as a result of cold work, and this phenomenon was observed in reverse order in the 45° tilted surface sample.

مهندسی متالورژی و مواد

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

انجمن آهن و فولاد ایران

دانشگاه فردوسی مشهد

تاثیر کار سرد بر ریزساختار و بافت کریستالی ورق فولادی API 5L X70 در سطح و مقطع ۴۵ درجه آن*

مقاله پژوهشی

سیدحسین حسینی مرتضوی [۱] مصطفی میرجلیلی [۲] محمدهادی مؤید [۳] غلامرضا ابراهیمی [۴] قاسم براتی دربند [۵]

DOI: 10.22067/jmme.2024.87104.1146

چکیده *در مطالعه حاضر، ترکیبی از روش‌های آنالیز طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) و میکروسکوپ نوری برای بررسی تغییرات ریزساختار و بافت کریستالی فولاد خط لوله API 5L X70 به دنبال یک فرآیند کار سرد شدید که منجر به کاهش ضخامت ۸۰ درصدی در نمونه شد، استفاده شد. تمام بررسی‌ها بر روی دو مقطع مختلف نمونه شامل سطح و مقطع شیبدار °۴۵ نسبت به سطح انجام شد. در واقع، این دو مقطع به گونه‌ای انتخاب شده‌اند که زاویه بین دو صفحه کریستالوگرافی مهم (۱۰۰) و (۱۱۰) را نشان دهند. تجزیه و تحلیل‌های FESEM و میکروسکوپ نوری نشان داد نمونه اولیه دارای ریزساختاری ریزدانه شامل فاز زمینه فریتی و فازهای ثانویه بینیت بالایی به همراه جزایر مارتنزیت/آستنیت باقیمانده با مورفولوژی نواری در بین آن بود. همچنین مورفولوژی ریزساختار اولیه شامل دانه‌های اکثرا هم‌محور بود که پس از اعمال کار سرد در اثر قرار گرفتن تحت فشار شدید به ریزساختاری با مورفولوژی دانه‌های کشیده شده در سطح نرمال و به خصوص در سطح با زاویه °۴۵ تبدیل می‌شود. تجزیه و تحلیل تغییرات جهت‌گیری کریستالی توسط طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس نشان داد چگالی صفحات کریستالوگرافی {۱۰۰} در اثر کار سرد اعمالی در سطح کاهش یافته و به صورت هم‌زمان چگالی صفحات کریستالوگرافی {۱۱۰} روی سطح افزایش می‌یابد. همچنین نتایج حاصل ثابت کرد صفحات کریستالوگرافی {۱۰۰} بر روی نمونه از مقطع °۴۵ جایگزین صفحات کریستالوگرافی {۱۱۰} شدند.*

واژه های کلیدی فولاد X70، کار سرد، ریزساختار، بافت، مرزدانه.

The Effect of Cold Rolling on the Microstructure and Texture Evolution of API 5L X70 Steel in Normal and 45°-Tilted Cross Sections

Seyed Hossein Hosseini Mortazavi, Mostafa Mirjalili, Mohammad Hadi Moayed, Gholamreza Ebrahimi, Ghasem Barati Darband

Abstract In the present study, a combination of analytical methods including X-ray diffraction spectroscopy, field emission scanning electron microscopy (FESEM), and optical microscopy was employed to investigate the microstructural and crystallographic texture changes in API 5L X70 pipeline steel following a severe cold-working process that resulted in an 80% thickness reduction in the sample. All examinations were conducted on two distinct sections of the sample: the surface and a 45° inclined section relative to the surface. These two sections were selected specifically to demonstrate the angle between two important crystallographic planes, (100) and (110). FESEM and optical microscopy analyses indicated that the initial sample exhibited a fine-grained microstructure comprising a ferritic matrix phase with upper bainite phases and residual martensite/austenite islands with a banded morphology interspersed within. Additionally, the primary microstructure displayed predominantly equiaxed grains, which, upon exposure to severe deformation, transformed into a structure characterized by elongated grains on both the normal surface and particularly the 45° inclined section. X-ray diffraction analysis of the crystallographic orientation changes revealed that the density of {100} crystallographic planes decreased on the surface due to the applied cold work, while the density of {110} crystallographic planes simultaneously increased. Furthermore, the results confirmed that the {100} crystallographic planes on the sample from the 45° inclined section were replaced by {110} crystallographic planes.

Keywords X70 steel, Cold rolling, Microstructure, Texture, Grain boundary.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۲/۱۲/۱۲ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۳/۴/۳ می‌باشد.

(۱) دانش آموخته دکتری مهندسی مواد و متالورژی، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران.

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

Email :mirjalili@um.ac.ir

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

(۴) استاد، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران.

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

مروری بر مطالعات انجام شده

با توجه به افزایش تقاضا برای نفت و گاز طبیعی، شرکت‌های تولید کننده انرژی مجبور به کشف منابع آن در محیط‌های صعب العبور و سرد مانند آب و هوای قطب شمال شده‌اند [1]. در این راستا، آنها به فولادهای برای تولید خطوط لوله‌ای نیاز خواهند داشت که در این شرایط چالش برانگیز به طور مؤثر عمل کنند [2]. در حال حاضر، آمریکای شمالی و کانادا به طور خاص، با مشکلات قابل توجهی در مورد ایمنی فولادهای خطوط لوله زیرزمینی مواجه هستند. این نگرانی حول میزان احتمال شکست است که می‌تواند منجر به نشت نفت در طبیعت و مخصوصا مزارع کشاورزی شود. به طور کلی فولادهای خطوط لوله در معرض شرایط تخریب مختلفی قرار دارند. گزارش‌ها نشان داده است که فولادهای خط لوله‌ای مانند X60 و X70 دارای خواص جوش‌پذیری (Weldability)، استحکام (Strength) و چقرمگی (Toughness) خوبی هستند که ایمنی نسبتا بالایی را در مناطق عملیاتی خطوط لوله از خود نشان داده‌اند و همچنین نسبتا ارزان هستند [3]. لذا از این فولادها اغلب در شرکت‌های تولید کننده و انتقال دهنده انرژی برای انتقال نفت خام و گاز طبیعی استفاده می‌شود [4]. این فولادهای کم کربن، ریزساختاری متشکل از فاز فریت بینیتی (Bainitic ferrite) و در حجم کمتر جزایر مارتنزیت/آستنیت باقی‌مانده (Martensite/Austenite islands (M/A islands)) (M/A) دارند [5]. استحکام و چقرمگی قابل توجه این فولادها به دانه‌بندی بسیار ریز با تراکم بالای مرز دانه‌های آن باز می‌گردد که وجود فاز فریت بینیتی با چگالی نابجایی بالا در ریزساختار آن، خواص مکانیکی آن را تقویت کرده است [6].

با این حال، در سال‌های اخیر چندین مورد از تخریب‌های مربوط به هیدروژن در این فولادها گزارش شده است. این رویدادها در درجه اول به ناتوانی خطوط لوله در جلوگیری از رشد ترک در حین سرویس نسبت داده می‌شود [7]. دو نوع از مهم‌ترین انواع شکست در محیط‌های مخرب، ترک‌خوردگی ناشی از هیدروژن (Hydrogen induced cracking) (HIC) و ترک خوردگی تنشی (Stress corrosion cracking) (SCC) هستند [8]. در بیشتر موارد شکست‌هایی که با فاجعه همراه بوده است، هیدروژن به ساختار فولادی خط لوله نفوذ کرده بوده و منجر به HIC شده بوده است [9]. لذا HIC به عنوان عامل اصلی و اولیه ایجاد آسیب در خطوط لوله مخصوصا هنگامی که در تماس با یک محیط ترش (Sour environment) حاوی آب و H_2S شناسایی شده است که منجر به خسارات اقتصادی قابل توجهی می‌شود [10]. مکانیزم شکست ناشی از HIC به طور کامل شناخته شده نیست. با این حال مطالعات مختلفی پدیده HIC را در فولادهای خط لوله بررسی کرده‌اند [11-13]. احتمال رخداد HIC در تمام فولادهای خط لوله تحت تأثیر عوامل ریزساختاری مانند نوع فازهای موجود، بافت (Texture) دانه‌ها، توزیع زوایای عدم تطابق (Misorientation angle distributions) و نوع مرز دانه‌ها (Grain boundary types) است. علاوه بر این‌ها، ترکیب شیمیایی فولاد، نوع و تعداد تله‌های هیدروژنی (Hydrogen traps) و همچنین عوامل محیطی و مکانیکی مانند نوع تنش اعمال شده و نوع مایع یا گاز در حال انتقال نقش مهمی در میزان حساسیت فولاد به HIC دارند [14]. اندازه بسیار کوچک اتم‌های هیدروژن، نفوذ آن‌ها در شبکه کریستالی درون فولاد را تسهیل می‌کند. نیرو محرکه این نفوذ نیز شیب غلظت این اتم‌ها در ریزساختار است [15]. همچنین اتم‌های هیدروژن می‌توانند در داخل شبکه فلزی دوباره ترکیب شوند و مولکول‌های هیدروژن را تشکیل دهند. این تجمع گاز داخلی باعث ایجاد فشار می‌شود که منجر به کاهش شکل پذیری (Ductility)، چقرمگی، مقاومت در برابر ضربه (Impact resistance) و خواص مکانیکی کلی فولاد می‌شود که به عنوان تردی هیدروژنی (Hydrogen embrittlement) نیز شناخته می‌شود [16]. بنابراین، ارزیابی مقاومت زیرساخت های فولادی در برابر تخریب‌های مرتبط با هیدروژن قبل از استفاده از آن‌ها بسیار مهم است.

مهندسان روش‌های مختلفی را برای کاهش میزان خطر ناشی از HIC پیشنهاد کرده‌اند. از جمله این روش‌ها می‌توان به افزودن عناصر میکروآلیاژی، اصلاح مورفولوژی سولفید منگنز، به حداقل رساندن میزان گوگرد و فسفر در فولاد، حذف رسوبات و عناصر مرتبط با جدایش (Segregation) و توسعه تکنیک‌هایی برای کاهش جذب هیدروژن از نفت خام، اشاره کرد [17-19]. با این حال، تجربه اثبات کرده است که این روش‌ها کاملا کارآمد نیستند. از این رو، اتخاذ یک رویکرد جدید که بر کنترل ریزساختار متمرکز است برای دستیابی به مقاومت بالای HIC حیاتی است. یافته‌های اخیر نشان می‌دهد که هر دو ویژگی بافت کریستالوگرافی و مرز دانه نقش مهمی بر خواص مکانیکی

فولادها دارند [20].

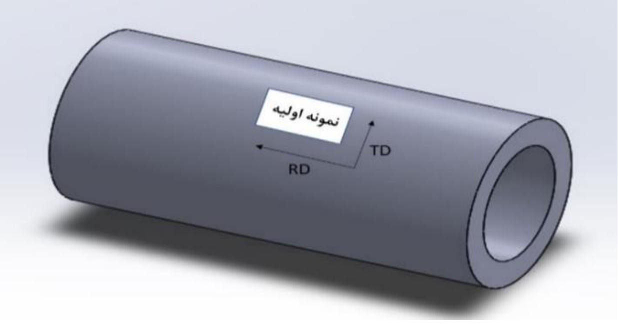
گزارش شده است که توزیع مرز دانه‌ها و جهت‌گیری بافت کریستالوگرافی ترجیحی فولادها در طول تغییر شکل و عملیات حرارتی تغییر گسترده‌ای می‌کنند [21]. رایت و فیلد [22] نشان دادند که خواص مکانیکی و مقاومت به خوردگی فولادها با کنترل بافت‌های کریستالوگرافی و مهندسی مرز دانه‌ها بهبود می‌یابد. علاوه بر این، هررا و همکاران [23] گزارش دادند که در فولادهای با ساختار bcc زمانی که جهت تنش اعمالی با جهت-گیری سیستم‌های لغزش (Slip systems) درون دانه‌ها (صفحات {۱۱۰}، {۱۱۲}، و {۱۲۳}) مطابقت داشته باشد، شکل‌پذیری بسیار زیاد می‌شود. به صورت عکس، قوش و همکاران [24] دریافتند که بافت مرجحی که در آن صفحات کریستالی {۰۰۱} موازی با سطح باشند، می‌تواند به عنوان مسیرهای ترجیحی برای رشد ترک عمل کنند که منجر به کاهش قابل‌توجهی در خواص مکانیکی و مقاومت به HIC می‌شود. علاوه بر این، چندین مطالعه دیگر [20,25,26] ثابت کرده‌اند که فرآیندهایی که منجر به تبلور مجدد در ناحیه پایداری آستنیت و به دنبال آن استحاله به فریت شوند، می‌توانند سبب ایجاد دانه‌هایی با صفحات کریستالی {۰۰۱} موازی با سطح شوند که موجی تقویت هیدروژن تردی و در نتیجه کاهش شکل پذیری فولاد می‌شوند.

با توجه به مطالعات ذکر شده در بالا، مشخص می‌شود که دو عامل ریزساختار و بافت کریستالی در افزایش مقاومت به HIC فولادها نقش بسزایی ایفا می‌کنند. در این راستا البته توجه کمتری به تأثیر نورد سرد بر ریزساختار و بافت‌های کریستالوگرافی در گریدهای فولادی خط لوله با استحکام بالاتر مانند API 5L X70 شده است. به نظر می‌رسد بیشتر تحقیقات در این زمینه بر روی تأثیر نورد گرم (فرآیندهای مختلف عملیات ترمومکانیکی کنترل شده (Thermomechanical control processing) یا (TMCP)) بر روی فولادهای خطوط لوله تولید شده در صنعت متمرکز شده است. از این رو، هدف ما در پژوهش حاضر، بررسی تاثیر نورد سرد بر ریزساختار و تغییرات جهت‌گیری دانه‌ها برای فولاد خط لوله API 5L X70 است. برای این موضوع سعی شد برخلاف تحقیقات حاضر که عموما سطح یا لایه میانی موازی با سطح نمونه‌ها را مورد بررسی قرار می‌دهند، در این پژوهش دو مقطع متفاوت از نمونه که زاویه‌ای خاص برابر با زاویه دو صفحه کریستالوگرافی (۱۰۰) و (۱۱۰) را دارند مورد بررسی و تحلیل قرار گرفتند. هدف اصلی از این انتخاب، رسیدن به دو بافت کریستالوگرافی متفاوت (ترجیحا دارای چگالی بالایی از دو صفحه کریستالوگرافی {۱۰۰} و {۱۱۰}) بود. در راستا، از تکنیک طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس (X-ray diffraction spectrometer) برای درک بهتر تغییرات جهت‌گیری دانه‌ها پس از نورد سرد استفاده شد. از میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (Field-emission scanning electron microscopy) (FESEM) به جهت بررسی تغییرات ریزساختاری فولاد پس از نورد سرد استفاده شد.

روش انجام پژوهش

ماده اولیه

فولاد اولیه مورد استفاده در این پژوهش، فولاد API 5L X70 با ضخامت اولیه یک اینچ بود که از بدنه لوله‌های بکار رفته در صنعت نفت و گاز کشور که به دلایل مختلف از خط انتقال خارج شده‌اند جداسازی شده بود. از آن‌جایی که روش تولید این لوله‌ها نیز نورد گرم کنترل شده می‌باشد، لذا انتظار می‌رود از قبل دارای ریزساختار کشیده و احیانا بافت مرجح خاصی باشند. از این رو برای برش نمونه‌های اولیه در این پژوهش سعی شده است جهت‌گیری برش‌ها به گونه‌ای باشد که جهت طول نمونه‌های حاصل موازی با جهت نورد (Rolling direction) (RD) قبلی و جهت عرض نمونه‌ها موازی با جهت عرضی نورد (Transvers Direction) (TD) قبلی لوله‌ها قرار گیرد. این امر سبب می‌شود در مطالعات بعدی بر روی بافت نمونه‌ها، تاریخچه آن‌ها یکسان بوده و امکان مقایسه بین شرایط مختلف کار مکانیکی فراهم شود. شکل (۱) نمای شماتیک از جهت برش نمونه‌ها را نمایش می-دهد.



شکل ۱ شکل شماتیک لوله و جهت‌گیری برش نمونه در آن به همراه جهت‌گیری نورد قبلی

جدول ۱ نتایج حاصل از آزمون کوانتومتری برای عناصر موجود در آلیاژ فولاد X70

عنصر	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Nb	Al	Cu
درصد وزنی	۰/۱۶۶	۰/۴۳۵	۱/۶۷۶	۰/۰۰۹	۰/۰۰۵	۰/۰۹۴	۰/۳۰۹	۰/۲۷	۰/۰۴	۰/۰۱۴	۰/۰۰۹
عنصر	Ti	V	W	B	N	Ca	Pb	Sn	Sb	Te	Fe
درصد وزنی	۰/۰۱۲	۰/۰۰۵	۰/۰۰۳	۰/۰۰۱	۰/۰۱۳	۰/۰۰۲	۰/۰۱۱	۰/۰۰۴	۰/۰۲۶	۰/۰۰۱	۹۶/۸۹۵

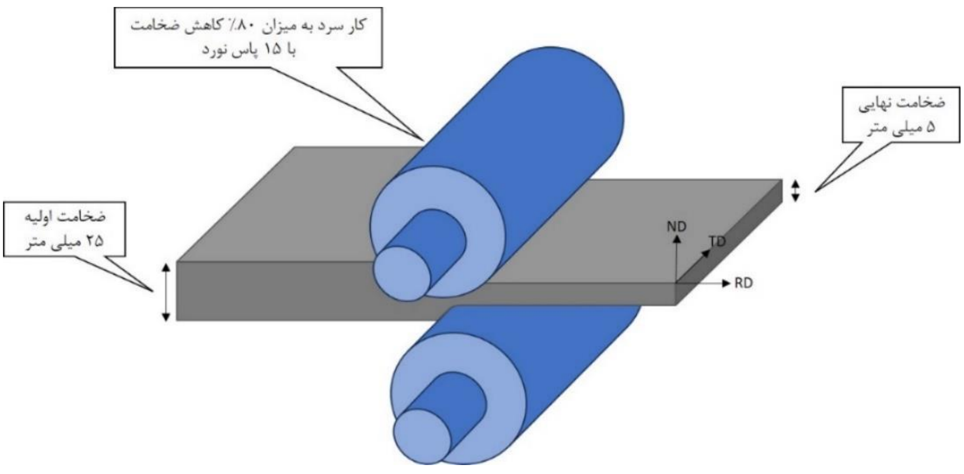
به صورت کلی ترکیب شیمیایی فولاد API 5L X70 در استاندارد ASTM A1024 مشخص شده است. اما در این پژوهش برای حصول اطمینان از انطباق ترکیب شیمیایی فولاد مورد مطالعه و استاندارد مد نظر، از یک طیف‌سنج نوری کوانتومتری (Optical emission Quantometer) مدل NDRY MASTER بهره گرفته شد. جدول (۱) نتیجه حاصل از این آزمون و عناصر آلیاژی موجود در فولاد X70 به همراه درصد آن‌ها را نشان می-دهد.

فرایند کارسرد

نمونه بریده شده از لوله با استفاده از ماشین‌کاری به ابعاد دقیق ۱۰۰ × ۵۰ × ۲۵ میلی‌متر (به ترتیب جهت نورد × جهت عرضی × جهت نرمال (Normal direction) (RD)) آماده شد تا قوس کوچک آن (ناشی از انحنای لوله) حذف و سطح صافی بر روی آن فراهم شود. نمونه حاصل جهت اعمال کار سرد در دمای اتاق، تحت ۱۵ مرحله نورد تک جهتی (Unidirectional) به میزان کلی ۸۰ درصد کاهش ضخامت قرار گرفت به صورتی که ضخامت نمونه پس از تغییر شکل از ۲۵ میلی‌متر به ۵ میلی‌متر کاهش یافت. به دلیل کارسخت (Work hardening) شدن نمونه در حین اعمال کار مکانیکی تعداد مراحل نورد ۱۵ بار انتخاب شد به گونه‌ای که در ۵ مرحله اول هر کدام به میزان ۲ میلی‌متر و در ۱۰ مرحله بعد هر کدام به میزان ۱ میلی‌متر کاهش ضخامت به نمونه اعمال شد. به دلیل افزایش دمای فولاد در حین نورد، دماهای شروع و پایان هر مرحله توسط یک ترمومتر فروسرخ (Infrared thermometer) مدل UNI-T UT305C اندازه‌گیری شد که به ترتیب ۲۵ و ۶۵ درجه سانتی‌گراد بودند.

شایان ذکر است که عبور نورد همیشه در همان جهت نورد تولید اولیه صفحه لوله X70 دریافت شده انجام می شود. اما، به دلیل اجتناب از گوشواره، نمونه ها در هر پاس نورد ۱۸۰ درجه به دور تبر RD چرخانده شدند. همچنین، سرعت غلتک و فاصله زمانی بین هر پاس نورد در تمام مراحل ثابت می ماند. نمونه های اولیه و سرد کار شده به ترتیب به صورت مختصر I و C بودند. همچنین جهات نورد، عرضی و نرمال فولاد X70 به ترتیب با اختصار RD، TD و ND می باشد.

نکته حائز اهمیت درباره نحوه اعمال کار سرد، جهت‌گیری نمونه در حین نورد است. بدین صورت که همواره نمونه در جهت نورد قبلی (شناسایی شده از طریق جهت برش از لوله) خود مورد اعمال تغییر شکل قرار می‌گرفت و هیچ‌گاه و در هیچ مرحله از نورد جهت‌گیری نمونه تغییر نکرد. البته پس از هر مرحله نورد، نمونه ۱۸۰ درجه حول محور RD چرخش داده می-شد تا از خمیده‌گی (Bending) (شمشیری شدن) و گوشواره‌ای (Earring) شدن نمونه جلوگیری شود. نکته حائز اهمیت دیگر در حین تمامی مراحل نورد ثابت ماندن سرعت چرخش غلطک (ثابت بودن سرعت اعمال تغییر شکل) و همچنین ثابت ماندن زمان بین هر مرحله نورد (۳۰ ثانیه) بود. نام‌گذاری نمونه‌ها نیز به جهت تقریب به ذهن با حروف اختصاری که مخفف حرف اول نام هر نمونه بودند صورت گرفت. نمونه اولیه یا شاهد با حرف I و نمونه‌ای که تحت اعمال کار سرد در دمای اتاق قرار گرفته بود با حرف C نام‌گذاری شدند. شکل (۲) نمای شماتیک فرآیند اعمال کار سرد بر روی نمونه را نشان می دهد.



شکل ۲ نمایی شماتیک از فرآیند نورد سرد اعمال شده بر فولاد X70 مورد مطالعه

آنیل انحلالی

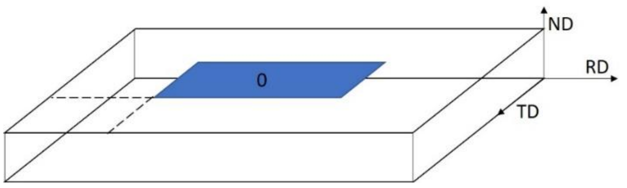
سری دیگری از نمونه‌ها به جهت استفاده در محاسبات مرتبط با بافت (پارامتر بافت (Texture parameter))، تحت فرآیند آنیل انحلالی قرار گرفتند. بدین صورت که به مدت یک ساعت در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفته و پس از آن در هوای آزاد خنک شدند. نمونه‌هایی که در این مرحله فقط تحت فرآیند آنیل انحلالی قرار گرفته بودند و کار مکانیکی بر روی آن اعمال نشده بود با حرف اختصاری A نام‌گذاری شدند.

آماده سازی نمونه‌ها

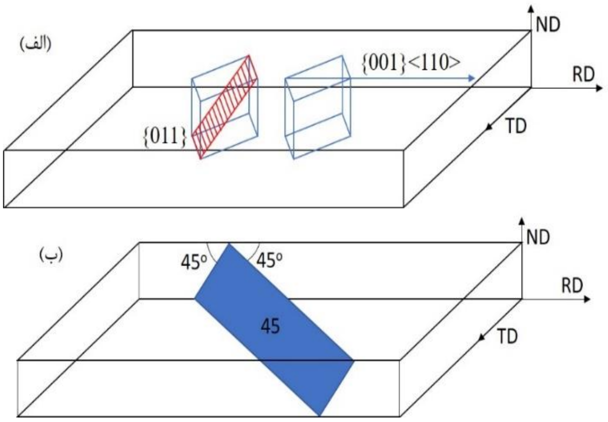
جهت آماده‌سازی نمونه‌ها برای بررسی‌های بعدی، دو دسته نمونه جدید از درون نمونه نورد شده توسط وایرکات (Wire cut) برش خورد. همان‌طور که در شکل (۳) قابل مشاهده است، سری اول نمونه‌ها از سطح بریده شدند. انتخاب سطح نمونه نورد شده به دو دلیل عمده صورت گرفت. دلیل اول تجمع بیشتر ناخالصی‌ها (Inclusions) در لایه مرکزی نمونه نورد شده طبق گزارش پیشینیان بود [25]. لذا با انتخاب لایه سطحی، ریزساختار یکنواخت‌تر و تجمع ناخالصی در آن کمتر خواهد بود. دلیل دوم وجود تنش برشی بیشتر در سطح نمونه در حین نورد است که خود سبب ایجاد ریزساختار کشیده‌تر و همچنین بافت مرجح قوی‌تری در سطح می‌شود [25].

همان طور که در شکل‌های (۴-الف و ب) مشاهده می‌شود سری دوم نمونه‌ها به صورت مایل با دو چرخش با زاویه‌های ۴۵ درجه از نمونه نورد شده برش خوردند. دلیل انتخاب این جهت-گیری، زاویه خاص آن با سطح نمونه بود. به دلیل اهمیت بالاتر و همچنین چگالی اتمی (Atomic density) بیشتر صفحات کریستالوگرافی {۰۰۱} و {۰۱۱} در ریزساختار شبکه بلوری مکعبی مرکز پر (Body centered cubic) (bcc) فولاد در دمای اتاق، سعی شد جهت‌گیری این دو برش به گونه‌ای باشد که در صورت تقویت بافت شامل یکی از این صفحات در یک جهت، نمونه دیگر حاوی بافت تقویت شده صفحه کریستالی دیگر شود. به عبارت دیگر زاویه بین این دو جهت برش دقیقا مشابه با زاویه بین این دو صفحه کریستالوگرافی در یک شبکه بلوری مکعبی می‌باشد. جهت روشن‌تر شدن دلیل این انتخاب، تصاویر شماتیک شکل (۴) زاویه این دو صفحه کریستالی را در بافت‌های مختص به خود نشان می‌دهد. گزارش شده است که با اعمال تغییر شکل شدید به فولاد، انتظار می‌رود مولفه بافت مکعبی چرخیده (Rotated cube texture component) (<۱۱۰>{۰۰۱}) بر روی سطح آن تقویت شود [27]. برای شناسایی این نمونه‌ها در ادامه این مقاله، از کد "0" و "45" به ترتیب برای نمونه‌های سطحی و چرخیده شده استفاده شده است.

ضخامت همه نمونه‌ها ۲ میلی‌متر انتخاب شد. پس از برش-کاری، نمونه‌ها برای بررسی‌های میکروسکوپی و طیف‌سنجی با کاغذ سمباده SiC با شماره‌های ۱۲۰، ۲۲۰، ۵۰۰، ۱۲۰۰ و ۲۰۰۰ و سپس با نمد آغشته به پودر الماسه (Diamond suspension) ۳ و ۱ میکرون پالیش شدند. جهت نیل به کیفیت مطلوب برای بررسی‌های میکروسکوپی، از محلول استاندارد ۲٪ نایتال (Nital) برای اچ (Etch) نمونه‌ها به مدت حدود ۱۰ ثانیه در دمای اتاق استفاده شد.



شکل ۳ جهت‌گیری برش نمونه با کد "0" از سطح نمونه نورد شده



شکل ۴ (الف) نمایش نحوه قرارگیری یک سلول واحد در شبکه کریستالوگرافی هنگام تقویت شدن بافت مکعبی چرخیده {001}<110> در سطح و محل و جهت‌گیری قرار گرفتن صفحه {011} در آن و (ب) نحوه و جهت‌گیری برش انتخاب شده با کد "45" از نمونه نورد شده

بررسی های ریزساختاری و بافت کریستالی

برای بررسی ریزساختار فولاد و بررسی ترکیب شیمیایی نمونه های مختلف از میکروسکوپ نوری مدل (Olympus BX41M-LED)و میکرو سکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM)ساخت شرکت TESCAN مجهز به طیف‌سنج پراش انرژی پرتو ایکس (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) (EDS) استفاده شد. طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس نیز جهت بررسی تغییر در جهت‌گیری کریستالی یا بافت غالب نمونه‌ها به عنوان یک روش ساده و در دسترس بهره گرفته شد. در این راستا تمامی نمونه‌ها در بازه زوایه‌ای 2θ بین ۲۰ تا ۱۰۰ درجه مورد آزمایش قرار گرفتند.

نتایج و بحث

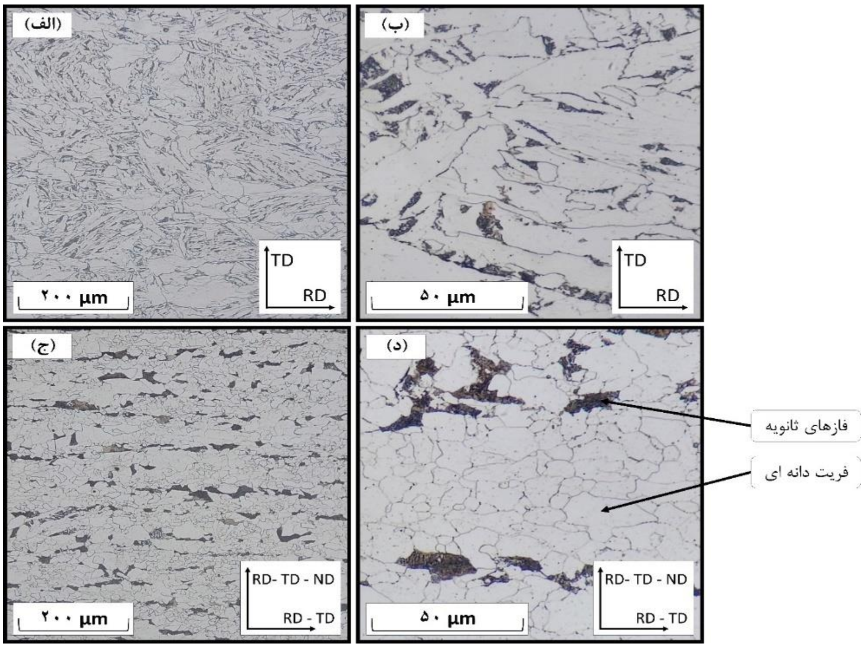
بررسی‌های ریزساختاری

میکروسکوپ نوری. پس از آماده‌سازی نمونه‌ها برای متالوگرافی، تصاویر ریزساختاری نمونه‌های I و C که توسط میکروسکوپ نوری گرفته شده است در هر دو جهت برش در شکل‌های (۵) و (۶) نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل‌ها مشاهده می‌شود، فاز غالب و زمینه که سفیدرنگ دیده می‌شود، فریت می‌باشد که با مورفولوژی‌های مختلفی چون هم-محور (Equiaxed)، شبه چند ضلعی (Quasi-polygonal) و کشیده شده دیده می‌شود. همچنین کسر کوچکتری از فازهای تیره رنگ که در شکل‌ها قابل مشاهده است، اکثرا فاز بینیت است. حلالیت کربن در فاز فریت بسیار ناچیز است تا جایی که در دمای اتاق به مقادیر کمتر از ۰/۰۰۵ درصد محدود می شود [28]. فریت همچنین با سختی تقریبی ۲۰۰ HV نرم ترین فاز در فولادها است و مقاومت فوق‌العاده بالایی در برابر تخریب‌های ناشی از هیدروژن (HIC) دارد. در فرآیند تولید فولاد X70 ، جوانه‌زنی فریت معمولا در مرزهای دانه‌های آستنیت به شدت تغییر شکل‌یافته و در محدوده دمایی عدم تبلور مجدد (Non recrystallization temperature) رخ می‌دهد و کربن اضافی به داخل آستنیت باقی‌مانده پس زده می‌شود [29]. هر چه تغییر شکل شدیدتر می‌شود و دما پایین‌تر می‌آید، میزان کربن موجود در آستنیت باقی‌مانده افزایش می‌یابد تا جایی که پس از استحاله یوتکتوئید (Eutectoid transformation) بخش بزرگی از این آستنیت پر کربن به فاز بینیت تبدیل شده و بخش اندکی از آن نیز یا با استحاله مارتنزیتی روبرو شده و یا بدون تغییر به صورت آستنیت باقیمانده (Retained austenite) در ریزساختار باقی می-مانند که جزایر مارتنزیتی/آستنیتی را تشکیل می‌دهند. همچنین به نظر می‌رسد میزان اندکی از ناخالصی‌های کاربیدی و یا نیتریدی در این حین تشکیل شوند که اکثرا در مرزدانه‌ها قرار می‌گیرند [28,29].

شبکه آهن اکثرا اتم‌های کربن را در فضاهای بین‌نشین نگه می‌دارد. با این حال، در فولادهای کم کربن مانند فولاد X70، به ندرت اتم‌های کربن فضاهای هشت‌وجهی بین‌نشین (Interstitial octahedral positions) در شبکه مکعبی bcc آهن را اشغال می‌کند. این وضعیت منحصر به فرد سبب ایجاد مارتنزیت با ساختار bcc به جای ساختار تتراگونال مرکز پر (Body centered tetragonal) (bct) مرسوم در فولادهای پر کربن می‌شود. به عبارت دیگر می‌توان اعوجاج (Distortion) یا تتراگونالیتی (Tetragonality) شبکه مکعبی در فاز مارتنزیت فولادهای با کربن کمتر از ۰/۲٪ را نادیده گرفت. مارتنزیت bcc دارای ساختاری نرم‌تر و در عین حال چقرمه‌تر از مارتنزیت bct است [30].

در شکل‌های (۵ -الف تا د) ریزساختار نمونه های I-0 و I-45 نشان داده شده است. شکل‌های (۵ -الف و ب) مربوط به نمونه I-0 و شکل‌های (۵ -ج و د) مربوط به نمونه I-45 می‌باشد. شایان ذکر است که در این شکل‌ها و شکل‌های بعدی که نشان داده می‌شود، در گوشه پایین سمت راست هر شکل، جهت‌گیری آن نسبت به جهات RD و TD و ND مشخص شده است. بدیهی است که در مورد نمونه‌های سطحی بدین منظور صرفا از دو جهت بهره گرفته شده است اما برای نمونه‌های چرخیده شده با کد 45 لازم است از تلفیقی از چند جهت‌گیری استفاده شود. در این شکل‌ها می‌توان مشاهده کرد که دانه های فریت مخصوصا در سطح بیشتر دارای مورفولوژی شبه چند ضلعی و کشیده شده هستند (بعضی از دانه ها کشیدگی در جهت نورد قبلی نشان می-دهند، در حالی که برخی دیگر دارای کشیدگی در جهات تصادفی هستند). همچنین شکل‌های (ج) و (د) که از مقطع چرخیده شده نمونه تهیه شده‌اند نشان می‌دهند که فازهای ثانویه (Secondary phases) به صورت شبه خطی (Semi linearity) و همسو با جهت‌گیری نورد قبلی تشکیل شده‌اند. این ریزساختار در فولادهای کم آلیاژ با استحکام بالا (High strength low alloy steel) (HSLA)، به عنوان ریزساختار "پنکیکی ("Pancaked" microstructure) " شناخته می‌شوند و گزارش شده است که وجود آن به تضعیف مقاومت به هیدروژن‌تردی منجر می‌شود. در حین تولید این نوع فولادها، دانه های آستنیت در دمای بالا و طی فرآیند نورد گرم کشیده شده و مرزدانه‌هایی همسو با جهت نورد ایجاد می‌شود که مکان‌های مستعد جوانه‌زنی برای فازهای ثانویه و همچنین دانه‌های جدید ایجاد شده در اثر تبلور مجدد می‌شود. این امر سبب تولید یک ساختار پنکیک مانند از فازهای ثانویه در ریزساختار فریت نهایی می‌شود که احتمالا اکثر آن‌ها نشان دهنده مرزهای دانه آستنیت مادر آن می‌باشد [31].

فازهای موجود در ریزساختار فولاد X70 نقش بسزایی در ارزیابی خطرات مرتبط با هیدرژون دارند. فاز فریت دارای توانایی بسیار زیادی در ایجاد مرزدانه‌های فرعی (Sub-grain boundaries) با چگالی نابجایی‌های متحرک (Mobile dislocations) بسیار زیاد است که سبب ایجاد تعادلی بین استحکام و چقرمگی فولاد می‌شود [32]. با نفوذ اتم‌های هیدروژن در ریزساختار فولاد و تجمع آن‌ها بر روی خطوط مرکزی نابجایی‌ها (Central dislocation line)، توانایی آن‌ها برای تحرک‌پذیری کاهش می‌یابد، اما در فاز فریت به دلیل چگالی بالای نابجایی‌ها این امر سبب افت قابل ملاحظه در خواص مکانیکی فولاد نمی‌گردد [33].



شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ نوری در دو بزرگنمایی مختلف از ریزساختار نمونه‌های I-0 در شکل‌های (الف) و (ب) و نمونه‌های I-45 در شکل‌های (ج) و (د) نشان شده است. جهت‌گیری تصاویر نسبت به جهت‌گیری نورد قبلی نمونه‌ها در پایین اشکال در کنار اسکیل بار نشان داده شده است. بدیهی است برای نمونه‌های ۴۵ درجه چرخیده ترکیبی از چند محور نمایش داده شده است

فازهای ثانویه در این ریزساختار مخلوطی از بینیت بالایی (Upper bainite) است که ممکن است حاوی کسر کوچکی از جزایر مارتنزیت/آستنیت باقی مانده (M/A) نیز باشد. حضور بینیت در ریزساختار با به دام انداختن اتم‌های هیدروژن در فصل مشترک بین فریت و سمنتیت (Cementite) سبب افزایش حساسیت به هیدروژن فولاد می‌شود [34]. بسته به زاویه عدم انطباق مرزدانه‌ها، انرژی آن‌ها نیز متفاوت است. در واقع مرزهای دانه با زاویه کم (Low angle grain boundary) از چندین نابجایی که در بالای یکدیگر قرار گرفته‌اند تشکیل شده‌اند و نابجایی‌ها، به عنوان تله‌های هیدروژنی برگشت‌پذیر (Reversible hydrogen traps) در نظر گرفته می‌شوند. در حالی که مرزهای دانه با زاویه زیاد (High angle grain boundary) به عنوان تله‌های هیدروژنی برگشت‌ناپذیر (Irreversible hydrogen traps)قلمداد می‌شوند [35]. مشاهده شده است که تجمع اتم‌های هیدروژن در این‌گونه تله‌ها منجر به افزایش فشار در آن منطقه شده و مکان‌های مستعدی برای ایجاد و رشد ترک تولید می‌کنند. همچنین گزارش شده است که سطح فولادهای تولید شده با روش نورد گرم به دلیل دارا بودن ریزساختار دانه-ریزتر نسبت به مقاطع میانی، چگالی مرزهای دانه بیشتری داشته و در نتیجه هیدروژن با ضریب نفوذ بیشتری در آن مناطق حرکت کرده و همچنین هیدروژن بیشتری در خود انباشت می‌کنند که سبب تضعیف خواص سطحی این فولادها می‌شود. حضور بینیت در ریزساختار به عنوان یک فاز با کسر حجمی نسبتا زیادی از فصول مشترک و مرزدانه‌ها سبب تشدید این مشکل می‌شود، هر چند در این فولادها کسر حجمی فاز بینیت در مقایسه با فریت بسیار کمتر است [19,35,36].

به صورت کلی گزارش شده است که اندازه دانه یک عامل بسیار مهم در میزان حساسیت فولادها به هیدروژن است [37]. همان‌طور که در شکل‌های (۵ -الف و ب) دیده می‌شود، توزیعی از دانه‌های ریز و درشت از فاز فریت بر روی سطح فولاد X70 اولیه مشاهده می‌شود. دانه‌های با اندازه ریزتر را شاید بتوان به وقوع تبلور مجدد در سطح در اثر کار مکانیکی شدید در دمایی بالاتر از دمای عدم تبلور مجدد و پایین‌تر از دمای تبلور مجدد کامل (Recrystallization temperature) (در محدوده دمایی تبور مجدد جزئی (Partial recrystallization temperature)) نسبت داد [28]. با این حال، متوسط اندازه دانه مشاهده شده در نمونه-I 0 و I-45 به ترتیب برابر با ۳/۱ و ۷/۷ میکرومتر بود. به عبارت بهتر، دانه‌های موجود روی سطح فولاد در مقایسه با دانه‌های مشاهده شده در نمونه چرخیده شده که تقریبا خواص ریزساختاری مرکزی نمونه را نمایندگی می‌کنند، اندازه ریزتر و کوچک‌تری را نشان می‌دهند. برای این مشاهده می‌توان سه دلیل عمده را ذکر کرد [17,37,38]:

۱. از آن‌جایی که ناحیه سطحی فولاد در حین فرآیند تولید و تغییر شکل شدید، تنش‌های برشی بیشتر و قابل توجهی را به دلیل اصطکاک با غلتک‌های نورد تجربه می‌کند، لذا در طی فرآیند تبلور مجدد، تعداد بیشتری از محل‌های مستعد برای جوانه‌زنی را داراست.
۲. در مرحله سرد کردن فولاد، خنک‌سازی در اطراف ناحیه سطح سریع‌تر از نواحی مرکزی رخ می‌دهد. این سرعت سرد شدن نسبتا بالاتر بر روی سطح، تعداد جوانه‌های فعال شده برای تبلور مجدد را افزایش داده و به صورت هم‌زمان رشد دانه‌ها را نیز محدود می‌کند.
۳. از آنجایی که سطح دارای چگالی مرزدانه‌ای بیشتری است، بیشتر تحت تاثیر اثر قفل کنندگی (Pinning effect) برخی عناصر آلیاژی (مانند Nb) قرار می‌گیرد. بنابراین، دانه‌های روی سطح عمدتا با مرزدانه‌های قفل شده با رسوب عناصر آلیاژی خاص احاطه شده‌اند و رشد قابل توجهی را تجربه نمی‌کنند. این امر سبب افزایش سختی ناحیه سطحی فولاد در مقایسه با نواحی مرکزی آن نیز می‌شود.

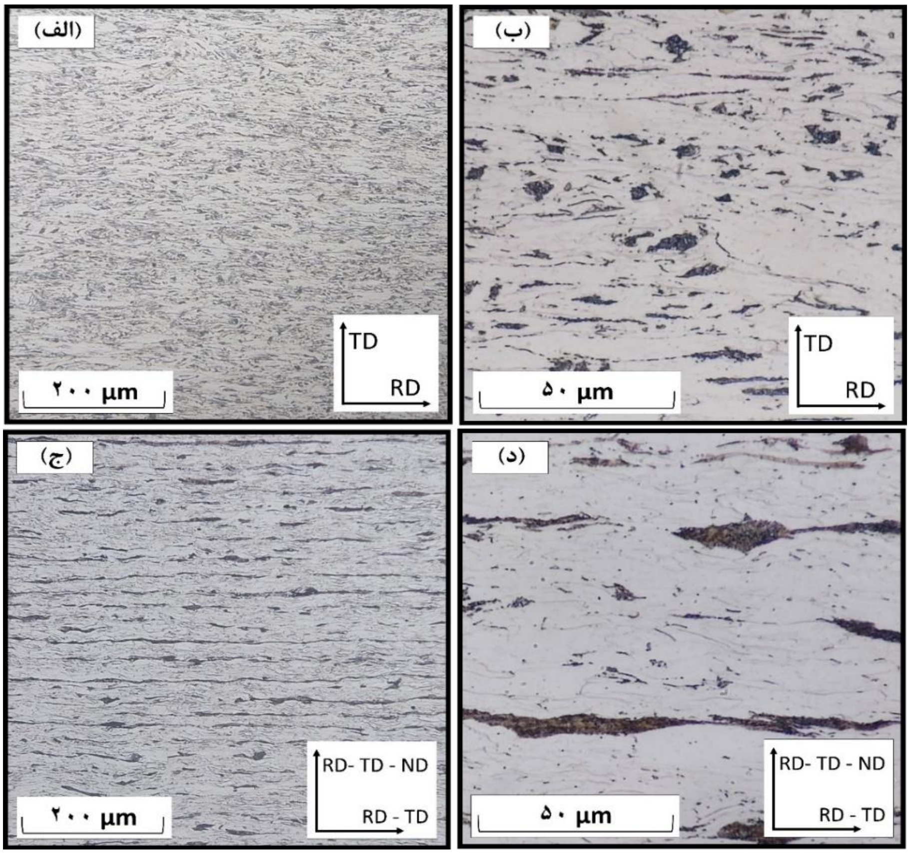
یافته‌ها نشان می‌دهد که عناصر آلیاژی مانند Nb، Ti و V برای فولاد X70 به عنوان یک ریزکننده دانه آستنیت در طول فرآیند ترمومکانیکی کنترل شده (TMCP) عمل می کنند. اندازه دانه کوچکتر آستنیت سبب تولید دانه‌هایی با اندازه ریزتر در ریز ساختار نهایی می شود [39]. تأثیر این عنا صر بر ریز ساختار نهایی فولاد به دو صورت محتمل است [40,41]:

۱. افزایش دمای عدم تبلور مجدد، که امکان تغییر شکل بیشتر و ایجاد تراکم بالاتر از نابجایی‌ها در ریزساختار را فراهم می کند.
۲. بازیابی (Recovery) ریزساختار و حذف عیوبی همچون نابجایی‌ها پس از تغییر شکل را به تاخیر می اندازد.

جودکی و همکاران [38] گزارش کردند که تعداد بیشتر دانه‌ها در سطح سبب ایجاد چگالی مرزهای دانه بیشتر می شود که به طور بالقوه حساسیت به هیدروژن را افزایش می‌دهد. از

طرف دیگر یافته‌های یزدی‌پور و همکاران [42] نشـــان می‌دهند که بالاترین مقاومت به هیدروژن‌تردی در فولادهایی با اندازه دانه بهینه مشاهده می‌شود. با این حال حجازی و همکاران [18] نشان می‌دهند که دانه‌هایی با اندازه ریزتر، چقرمگی شکست را افزایش داده و در نتیجه مقاومت در برابر هیدروژن‌تردی بهبود می‌یابد. لذا به نظر می‌رسد تأثیر اندازه دانه و توزیع مرزهای دانه بر حساسیت هیدروژنی یک موضوع بحث برانگیز است که با نظرات مختلف و گاها متضادی در مورد آن وجود دارد [17,18].

شکل‌های (۶ -الف و ب) شکل‌های (۶- ج و د) به ترتیب ریزســـاختار نمونه‌های C-0 و C-45 را نشـــان می‌دهند که به وضوح اثر تغییر شکل شدید و کاهش ضخامت ۸۰٪ فولاد در آن‌ها مشاهده می‌شود. همانطور که در این شکل‌ها می‌توان دید، میزان بالای کرنش اعمال شده به ریزساختار، تشخیص مرزهای دانه را دشوار کرده است. با این حال در شکل‌های (۶ -ج و د) به دلیل دید عرضی که در تصویربرداری با میکروسکوپ نوری نسبت به نمونه وجود داشته است، فازهای ثانویه به وضوح قابل مشـــاهده هســـتند و می‌توان دید که ریزســـاختار پنکیکی آن‌ها فشرده شده و فاصله نوارهای آن کاهش یافته است. از آن‌جایی که دانه‌های کشیده شده در اثر نورد دارای انرژی درونی بالاتری نســبت به دانه‌های هم‌محور هســـتند، به نظر می‌رســـد افزایش دانه‌های کشـیده شـده مقاومت کمتری در برابر رشـد ترک‌های ناشـی از هیدروژن از خود نشـان می‌دهند [36]. در این راسـتا گزارش شـده اسـت که در برخی موارد دانه‌های کشـیده شـده مقاومت بیشتری در برابر رشد ترک از خود نشان می دهند. این مهم زمانی اتفاق می‌افتد که تنش اعمالی موازی با جهت نورد باشد. در این حالت هنگامی که ترکی بخواهد در جهت عرضی رشد کند، از آن‌جایی که دانه‌های کشیده شده دارای عرض کمی هســتند به ســرعت به مرزهای دانه می‌رســد و رشــد بیشــتر آن متوقف می‌شود.



شکل ۶ تصاویر میکروسکوپ نوری در دو بزرگنمایی مختلف از ریزساختار نمونه‌های C-0 در شکل‌های (الف) و (ب) و نمونه‌های C-45 در شکل‌های (ج) و (د) نشان شده است. جهت‌گیری تصاویر نسبت به جهت‌گیری نورد قبلی نمونه‌ها در پایین اشکال در کنار اسکیل بار نشان داده شده است. بدیهی است برای نمونه‌های ۴۵ درجه چرخیده ترکیبی از چند محور نمایش داده شده است

شایان ذکر است که در مقابل، دانه‌های هم‌محور دارای خواص مکانیکی همسانگرد (Isotropic mechanical properties) هستند. این بدان معنی است که خواص مکانیکی فولاد با دانه‌های هم‌محور در همه جهات یکسان است. چنین فولادهایی هنگامی که تحت تنش در جهات مختلف قرار می‌گیرند، در مقایسه با فولادهایی با دانه‌های کشیده شده استحکام بیشتری از خود نشان می‌دهند. با این حال، گزارش شده است که فولادهایی با دانه‌های هم‌محور عمدتا دارای چگالی بالاتری از مرزهای دانه با زاویه زیاد هستند که به عنوان یک مسیر نفوذ سریع برای هیدروژن و تجمع اتم‌های آن در نظر گرفته می‌شوند [36]. از سوی دیگر، اخیرا توماس و اسپونار [43] گزارش دادند که به دنبال کار سرد بر روی فولاد X70، ضریب نفوذ هیدروژن در دانه‌های تغییر شکل یافته در مقایسه با دانه‌های تغییر شکل نیافته افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر، مشاهده شد که دانه‌های تغییر شکل یافته سریع‌ترین مسیر نفوذی برای اتمهای هیدروژن هستند. همچنین نشان داده شده است که اعمال کار سرد بر روی فولاد به طور قابل ملاحظه‌ای به دام افتادن اتمهای هیدروژن در ریزساختار را افزایش می دهد [44].

ریزساختار و دانه‌بندی فولادها نقش مهمی در مقاومت آن‌ها به خوردگی نیز دارد. گزارش شده است که کار سرد منجر به افزایش نرخ خوردگی می‌شود [45]. در مطالعات دیگری مشاهده شده است که فولاد X70 که ریزساختاری متشکل از عمدتا فریت و بینیت دارد، در مقایسه با نوع فولادی دیگر که ریزساختاری فریتی و پرلیتی داشته است، فعالیت الکتروشیمیایی کمتری از خود نشان می‌دهد. محققان چقرمگی نسبتا بالاتر بینیت در کنار اندازه دانه نسبتا کوچک‌تر آن در مقایسه با پرلیت (Pearlite) را عامل این موضوع دانسته‌اند [46]. همچنین گزارش شده است که ترکیب فریت و پرلیت در ریزساختار منجر به ایجاد مرزهای دانه حساس‌تر می‌شود که به نوبه خود فعالیت‌های الکتروشیمیایی را تسهیل می‌کند [29,47].

میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی. شکل‌های (۷) و (۹) تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌های I و C را نشان می‌دهد. شکل (۷ -الف تا د)، مربوط به نمونه I-0 است که یک ریزساختار فریتی شامل ترکیبی از بینیت بالایی مرسوم (UB)، فریت دانه‌ای (GF) و همچنین جزایر مارتنزیت/آستنیت باقی‌مانده (M/A) را نشان می‌دهد. شکل (۷ -ه و و) ریزساختار نمونه I-45 را نشان می‌دهد که ترکیب فازی مشابه با نمونه I-0 را دارد. به صورت کلی گزارش شده است که اعمال تغییر شکل مکانیکی بر فولاد X70 در زیر دمای عدم تبلور مجدد، سبب تشکیل یک ریزساختار اکثرا فریتی و بینیتی پس از استحاله فاز آستنیت می‌شود. این موضوع برخلاف رفتار فولاد X52 است که پس از فرایند تولید یک ریزساختار فریتی و پرلیتی را از خود نشان می‌دهد [48]. لذا با توجه به پیچیدگی ریزساختار دارای فاز بینیت، از میکروسکوپ الکترونی برای شناسایی بهتر اجزای ریزساختاری آن استفاده شد. با توجه به این‌که این تصاویر از سطح مقطع نمونه اولیه گرفته شده است، تا حدی اثرات کشیدگی دانه‌ها در اثر اعمال تغییر شکل اولیه ناشی از فرآیند تولید فولاد را می‌توان در آن‌ها مشاهده کرد.

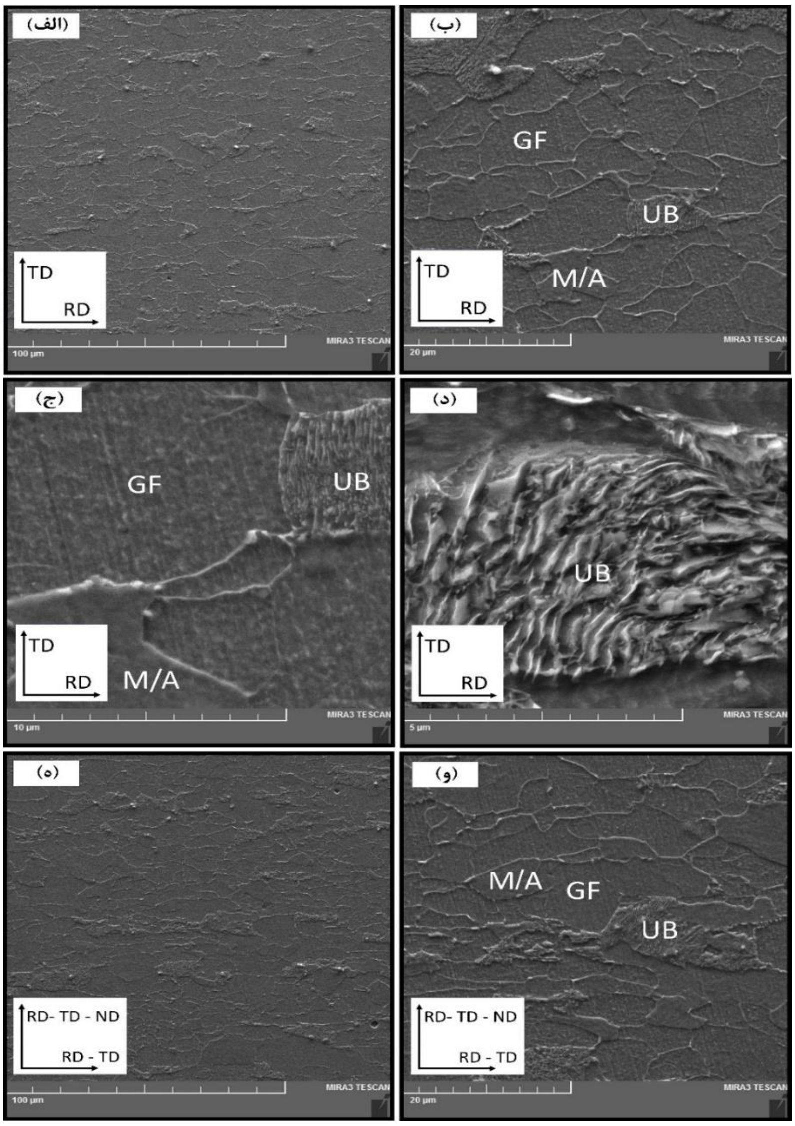
به صورت کلی ریز ساختارهای مر سومی که در فولادهای HSLA مشاهده و گزارش شده‌اند، عبارتند از [48-50]:

۱. فریت دانه‌ای، سوزنی (Acicular ferrite) و ویدمن اشتاتن (Widmanstatten ferrite).
۲. پرلیت ریزدانه.
۳. بینیت بالایی، پایینی (Lower bainite) با مورفولوژی های بشقابی (Plate-like) و یا صفحه‌ای (Lath-like).
۴. مقدار کمی جزایر مارتنزیت/آستنیت باقی‌مانده.
۵. رسوبات ریز کاربیدی/نیتریدی.

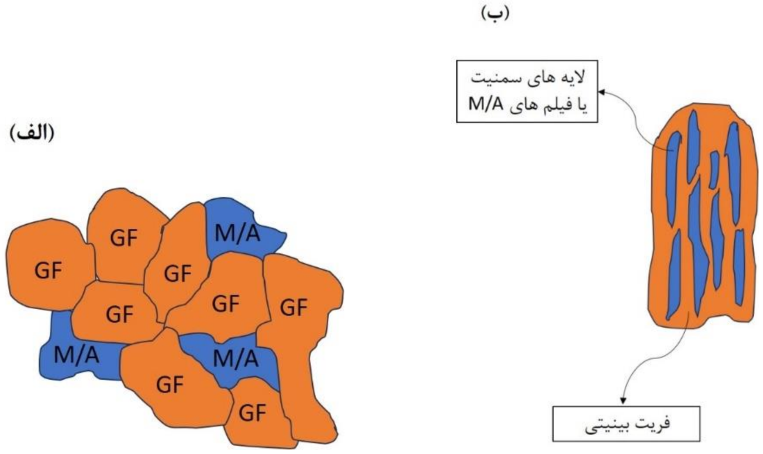
در حین استحاله آستنیت، بینیت مستقیما از طریق جوانه‌زنی و رشد فریت بینیتی تشکیل می‌شود [51]. این فرآیند با تشکیل سمنتیت بین صفحات فریت بینیتی و یا حتی در داخل آن‌ها همراه است که منجر به تبدیل آستنیت به بینیت بالایی و یا پایینی می شود [31]. مطالعات متعددی روی فاز بینیت انجام شده است و طبقه‌بندی‌های مختلفی برای آن بر اساس مورفولوژی آن بیان شده است [51-54]. در میان این طبقه‌بندی‌ها، سیستم پیشنهاد شده توسط کمیته بینیت در موسسه آهن و فولاد ژاپن (Iron and Steel Institute of Japan (ISIJ) bainite committee) (ISIJ) [54] رایج‌ترین سیستمی است که برای فولادهای کم کربن استفاده می‌شود. در طبقه‌بندی این کمیته به طور سیستماتیک از ریزساختارهای مختلفی که معمولا در فولادهای کم آلیاژی و کم کربن یافت می‌شود نام برده شده است. به صورت کلی این طبقه‌بندی شامل دو نوع ریزساختار بینیتی است: فریت دانه‌ای (Granular ferrite) (GF) که اغلب به نام بینیت دانه‌ای نیز

شناخته می‌شود و فریت بینیتی که شامل بینیت بالایی (UB) و یا پایینی است.

فریت دانه‌ای (GF): مطابق با این طبقه‌بندی، زمانی که به دلیل کم کربن بودن فولاد، تشکیل سمنتیت به تأخیر می‌افتد، فریت دانه‌ای ایجاد می‌شود. تصویر میکروسکوپ الکترونی در شکل (۷ –ج) نشان می‌دهد که نواحی فریت دانه‌ای عمیق‌تر اچ شده‌اند که این موضوع در مقایسه با جزایر M/A که به طور قابل توجهی دارای سطح صاف‌تر، برجسته‌تر و همچنین دارای مرزدانه‌های مستقیم‌تر هستند، به وضوح قابل رؤیت است. سیژک و همکاران [55] پیشنهاد کردند که فریت دانه‌ای در واقع نوعی فریت ویدمن‌اشتاتن است که در فرآیند رشد خود دچار نوعی رفتار به غیر قاعده شده است. در واقع فریت دانه‌ای از دانه‌های فریتی تشکیل شده است که با چگالی نابجایی بالا شناخته شده و زوایای عدم انطباق کمی در بین آن‌ها وجود دارد. این ریزساختار معمولا همراه است با جزایر تقریبا نیمه هم‌محور M/A که در بین آن توزیع شده‌اند. معمولا در تجزیه و تحلیل تصاویر حاصل از میکروسکوپ نوری، GF یک مورفولوژی شبه چند ضلعی فریتی را از خود نشان می‌دهد که تشخیص آن را از جزایر M/A دشوار می‌کند. با این حال، جزایر M/A معمولا مورفولوژی شبه چند ضلعی کمتری دارد [28,55].



شکل ۷ تصاویر FESEM مرتبط با (الف) ریزساختار نمونه I-0، (ب) فازهای مختلف نمونه I-0، از جمله فریت دانه‌ای (GF)، بینیت بالایی (UB) و جزایر مارتنزیت/آستنیت باقی‌مانده (M/A)، (ج) بزرگنمایی بیشتر فازهای UB ،GF و M/A در نمونه I-0، (د) بزرگنمایی بیشتر فقط فاز UB، (ه) ریزساختار نمونه I-45، (و) فازهای مختلف نمونه I-45

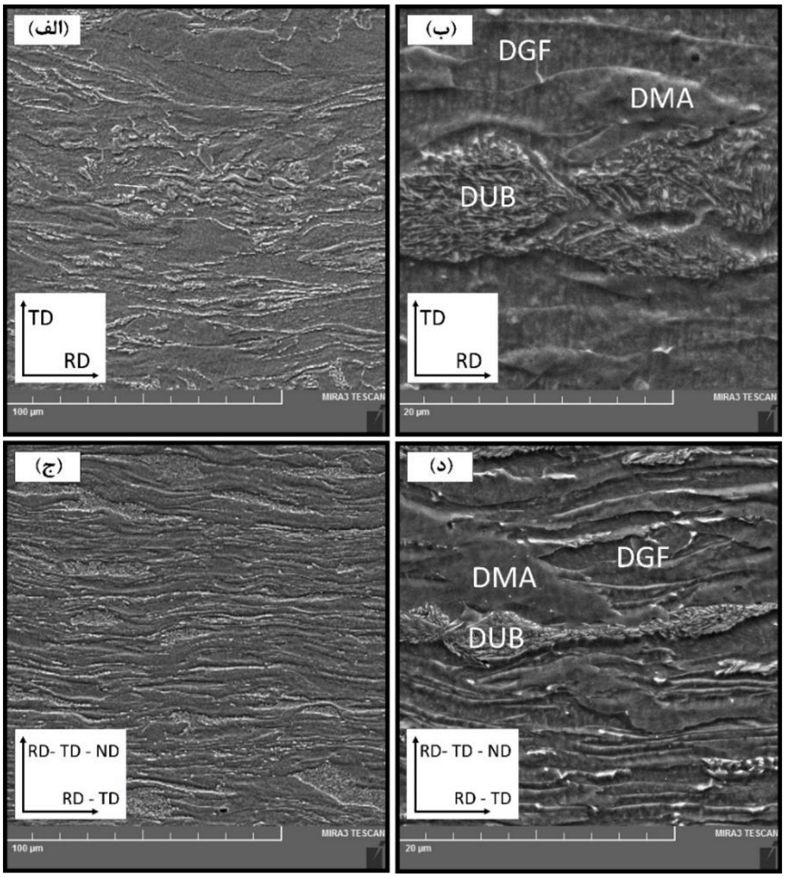


شکل ۸ (الف) نمایش شماتیک از GF به همراه جزایر M/A و (ب) نمایش شماتیک از مورفولوژی فاز UB

بینیت بالایی (UB): طبقه‌بندی کمیته بینیت ISIJ، UB را به عنوان یک ریزساختار شامل صفحه‌های فریت تعریف می‌کند که توسط مرزهای با زاویه کم، با لایه‌های پیوسته یا متناوب از فاز سمنتیت در هم تنیده شده‌اند. با این حال، به دلیل میزان کربن محدود در این فولادها، سمنتیت به طور قابل توجهی بین صفحات فریت تشکیل نمی‌شود و در عوض، فیلم های M/A جای آن را می‌گیرد [56]. به عبارت دیگر، دو نوع مورفولوژی از فاز M/A در ریزساختار وجود دارد: دانه‌های M/A نیمه هم‌محور و فیلم‌های M/A در ریزساختار UB. در این راستا تیرومالاستی و همکاران [57] و جواهری و همکاران [28] گزارش داده‌اند که جزایر کوچکی از M/A در ریزساختار UB، کنتراست (Contrast) روشن‌تری نسبت به سمنتیت نشان می‌دهند. در شکل (۷ -د)، تصویری با بزرگنمایی بالا از یک دانه UB نشان داده شده است. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود، ضخامت لایه‌های درونی UB بسیار کم بوده و کمتر از یک میکرومتر برآورد می-شود. شکل‌های (۸ -الف و ب) نیز یک طرح شماتیک از مورفولوژی‌های فریت دانه‌ای و بینیت بالایی را نشان می‌دهند. همان‌طور که در شکل (۸ -الف) مشاهده می‌شود ترکیبی از دانه-های فریت به عنوان فاز پس‌زمینه و جزایر مارتنزیت/آستنیت باقی‌مانده توزیع شده در بین آن‌ها به عنوان فربت دانه‌ای شناخته می‌شوند. همچنین در شکل (۸ -ب) می‌توان دید که لایه‌های موجود در بین فریت‌های بینیتی در یک دانه بینیت که در فولادهای کم کربن ایجاد می‌شوند، می‌توانند هر دو فاز سمنتیت و یا آستنیت/مارتنزیت‌های باقی‌مانده از استحاله بینیتی باشند [28]

شکل (۹ -الف تا د) ریزساختار نمونه‌های کار سرد شده را که کاهش ۸۰ درصدی ضخامت داشته‌اند، نشان می‌دهد. شکل (۹ -الف و ب) مربوط به ریزساختار نمونه C-0 است که یک مورفولوژی دوگانه از دانه‌های شبه چند ضلعی و کشیده شده را نشان می‌دهد که پس از کار سرد ایجاد شده‌اند. در این شکل‌ها، ریزساختار سه فاز متفاوت به وضوح قابل شناسایی هستند: فریت دانه‌ای تغییر شکل یافته (DGF)، بینیت بالایی تغییر شکل یافته (DUB) و جزایر مارتنزیت/آستنیت باقی‌مانده تغییر شکل یافته (DMA). ازدیاد طول قابل توجه برخی دانه‌ها در جهت نورد نشان دهنده تنش اعمال شده قابل ملاحظه به ریزساختار است. همچنین شکل (۹ -ج و د) ریزساختار نمونه C-45 که توسط میکروسکوپ الکترونی به دست آمده است را نشان می‌دهد. از آنجایی که تصویر موجود در شکل (۹ -ج) از سطح مقطع چرخیده شده نمونه نورد شده گرفته شده است، به وضوح ریزساختار کشیده شده در آن مشخص است.

شایان ذکر است که فازهایی مثل UB و M/A که سختی نسبی بالاتری نیز دارند به همراه سایر رسوبات ریز مانند کاربیدها، نیتریدها و آخال‌های سولفید منگنز که دارای انرژی پیوند بالایی هستند به عنوان تله‌های هیدروژنی برگشت ناپذیر شناخته می-شوند. این فازها و رسوبات عموما ناسازگار با فاز پس زمینه، سبب افزایش حساسیت به هیدروژن می‌شوند. اتم‌های هیدروژن در فصل مشترک بین این فازها، آخال‌ها و ریزساختار پس زمینه تجمع می‌کنند. سپس با هم ترکیب می‌شوند و مولکول‌های هیدروژن را تشکیل می دهند که موجب ایجاد و تسهیل رشد ترک‌ها با کاهش انرژی مورد نیاز برای رشد آن‌ها می‌شوند [58].



شکل ۹ تصاویر FESEM مرتبط با (الف) ریزساختار نمونه C-0، (ب) فازهای مختلف نمونه C-0، از جمله فریت دانه‌ای تغییر شکل یافته (DGF)، بینیت بالایی تغییر شکل یافته (DUB) و جزایر مارتنزیت/آستنیت تغییر شکل یافته (DMA)، (ج) ریزساختار نمونه C -45 و (د) فازهای مختلف نمونه C-45

بررسی‌های مرتبط با بافت کریستالوگرافی

طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس. یکی از ساده‌ترین و در دسترس ترین روش‌های بررسی بافت فلزات، استفاده از روش طیف سنجی پراش پرتو ایکس می‌باشد. لذا در این پژوهش نیز سعی شد از این روش برای بررسی بافت آلیاژ مورد مطالعه استفاده شود. نتایج حاصل از طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس در راستای تعیین بافت آلیاژها به روش‌های مختلفی قابل نمایش است، که هر کدام از آن‌ها روش‌های تحلیلی خاص خود را داشته و اطلاعات متعددی در اختیار قرار می‌دهند. ساده‌ترین روش نمایش، مقایسه و تحلیل نتایج حاصل از طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس، مقایسه نمودارهای نرماله شده (Normalized) آن با یکدیگر است. در این روش نمودارهای بدست آمده برای نمونه-های مختلف نسبت به قله (Peak) بیشینه یکدیگر نرماله شده و تغییرات سایر قله‌ها نسبت به یکدیگر مورد بررسی و تحلیل قرار می‌گیرند [59].

همان‌طور که قبلا نیز اشاره شد، در پروژه حاضر تمامی نمونه‌ها در بازه 2θ بین ۲۰ تا ۱۰۰ درجه مورد طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس قرار گرفتند. در شکل (۱۱) نتیجه حاصل از طیف-سنجی پراش پرتو ایکس برای نمونه I-0 نمایش داده شده است. همان‌طور که در این نمودار مشاهده می‌شود تنها سه قله در زوایای حدودی 2θ برابر با ۴۴/۷، ۶۵/۱ و ۸۲/۴ درجه مشاهده شد. این سه قله با قدرت‌های متفاوت در نمونه‌های دیگر نیز ظاهر شدند، اما قله جدیدی در نمونه‌های دیگر به این مجموعه اضافه نشد، لذا به جهت ساده‌سازی، در شکل‌های آتی، نمودارها در بازه 2θ بین ۳۰ تا ۹۰ درجه رسم و مقایسه خواهند شد.

با استفاده از معادله (۱) و (۲) که به ترتیب نشان‌دهنده قانون براگ (Bragg law equation) و فاصله بین صفحات کریستالوگرافی را نشان می‌دهد و همچنین روش محاسبه فاصله صفحات کریستالی و با فرض طول موج $\lambda_{(Cu\text{-}Ka)}$=541874/1 Å ، می‌توان نتیجه گرفت که قله پدیدار شده در 2θ با زاویه ۴۴/۷

درجه مربوط به خانواده صفحات کریستالی با اندیس میلر (Miller indices) {۱۱۰}، زوایه ۶۵/۱ درجه مربوط به خانواده صفحات کریستالی با اندیس میلر {۱۰۰} البته با فرض n=2 و در نهایت زاویه ۸۲/۴ درجه مربوط به خانواده صفحات کریستالی با اندیس میلر {۲۱۱} می‌باشد.

$n\lambda=2d\sin\theta$ (۱)

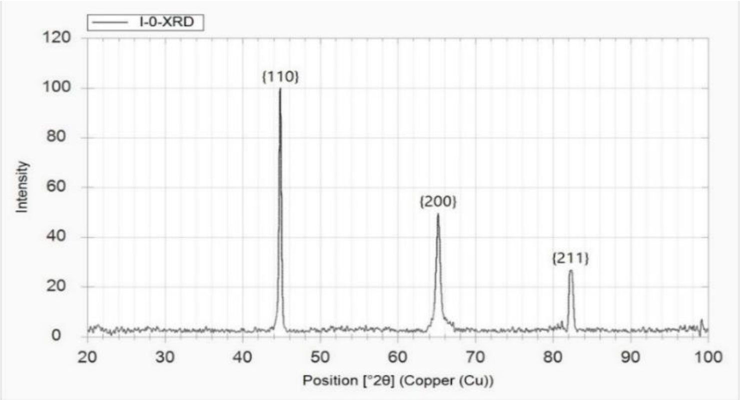
$d^2=a^2/(h^2+k^2+l^2)$ (۲)

که در آن n مرتبه تابش (Diffraction order)، λ طول موج پرتو ایکس تابیده شده، d فاصله بین صفحات کریستالی، θ نصف زاویه بین پرتو تابیده شده و بازتابیده شده و (hkl) اندیس های میلر صفحه مد نظر است [27,59].

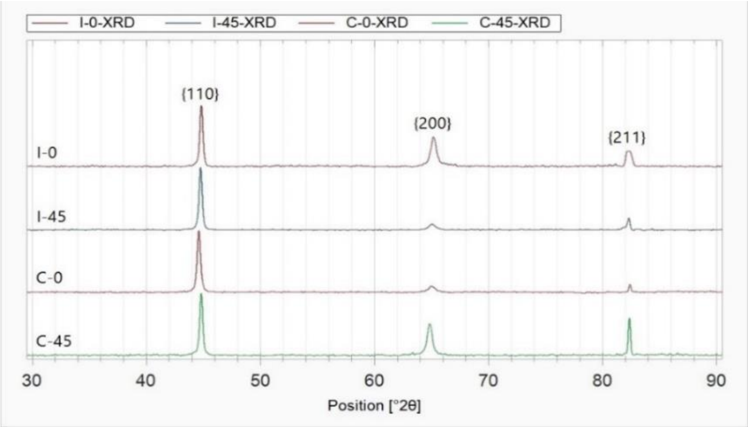
همان‌طور که در شکل (۱۱) قابل مشاهده است قدرت قله‌های مرتبط با صفحات کریستالی {۱۱۰}، {۲۰۰} و {۲۱۱} پس از اعمال فرآیند کار سرد تغییراتی داشته‌اند که همه آن‌ها نسبت به قله بیشینه یعنی قله موجود در زاویه 2θ برابر با ۴۴/۷ درجه نرماله شده‌اند. به عبارت دیگر کاهش در قدرت قله‌های مرتبط با صفحات کریستالی {۲۰۰} و {۲۱۱} به معنی افزایش قدرت قله مرتبط با صفحات کریستالی {۱۱۰} بوده و بالعکس. به عبارت بهتر، به دلیل این‌که نسبت شدت قله‌ها به یکدیگر در طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس حائز اهمیت است و به عنوان مثال اگر شدت همه قله‌ها دو برابر شود، عملا هیچ تغییری در نتایج طیف‌سنجی رخ نداده است، می‌توان این‌گونه بیان کرد کاهش شدت یک یا چند قله نسبت به سایر قله یا قله‌ها می‌تواند به دو صورت تضعیف چگالی صفحات مرتبط با آن‌ها و یا تقویت چگالی صفحات مرتبط با سایر قله‌ها تفسیر شود.

همان طور که مشاهده می‌شود، شکل (۱۲) به مقایسه نتایج حاصل از طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس نمونه کار سرد شده و نمونه اولیه در دو جهت برش سطحی و چرخیده شده پرداخته است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود با اعمال تغییر شکل سرد به صورت معناداری از قدرت قله‌های مربوط به صفحات کریستالی {۲۰۰} و {۲۱۱} در سطح نمونه‌ها کاسته شده (به قدرت قله {۱۱۰} افزوده شده است) و به صورت هم-زمان به قدرت آن‌ها در نمونه چرخیده شده اضافه می‌شود (از قدرت قله {۱۱۰} کاسته شده است). با توجه به مطالعات پیشینیان [59,60] اعمال کار سرد سبب تقویت بافت مرجح و غالب بر روی سطح نمونه‌های دارای مؤلفه بافت مکعبی (Cube texture component) یا مؤلفه مکعبی چرخیده (Rotated Cube texture component) می‌شود. لذا تضعیف قله‌های {۲۰۰} و {۲۱۱} نسبت به قله {۱۱۰} در سطح نمونه‌ها می‌تواند نشان دهنده عدم وجود بافت مرجح مکعبی در سطح نمونه اولیه موسوم به I باشد.

همچنین با مشاهده شکل (۱۲) می‌توان نتیجه گرفت که شدت قله {۲۱۱} در مقایسه با قله {۲۰۰} تغییرات کمتری داشته است. شایان ذکر است که شدت قله {۲۰۰} در واقع چگالی صفحات کریستالی {۱۰۰} در نمونه را مشخص می‌کنند. این موضوع اولا به این جهت مهم است که صفحات کریستالی {۱۱۰} و {۱۰۰}، به ترتیب صفحاتی با بیشترین چگالی اتمی در فلزات با ساختار بلوری مکعب مرکز پر (bcc) هستند و دوما انتخاب این دو صفحه با فلسفه انتخاب دو جهت برش نمونه‌ها (سطح و مقطع چرخیده شده با دو چرخش ۴۵ درجه) هم‌خوانی دارد.



شکل ۱۱ نتیجه حاصل از طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس برای نمونه I-0



شکل ۱۲ مقایسه نتایج حاصل از طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس نمونه کار سرد شده و نمونه اولیه در دو جهت برش سطحی و مقطع ۴۵ درجه چرخیده

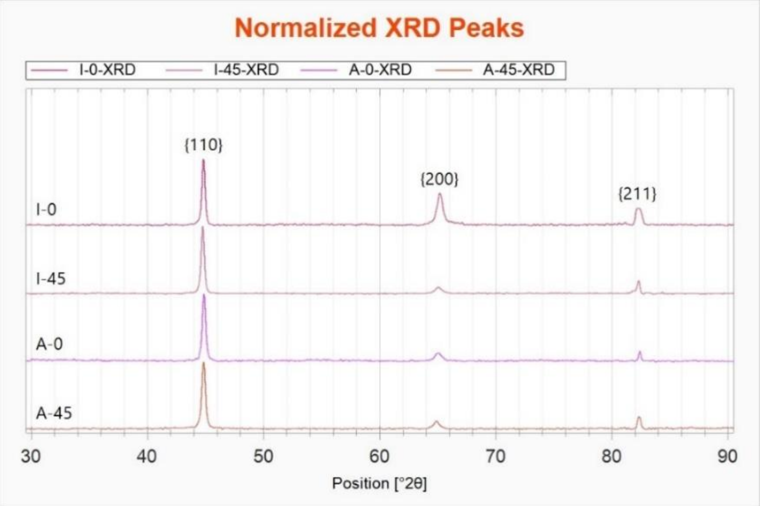
البته باید توجه داشت که تنها با اتکا به نتایج این آزمون نمی‌توان این دو نمونه را دارای بافت مرجع معرفی کرد. لذا تحلیل‌های ارائه شده مبتنی بر طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس، تنها یک دید کلی از چگالی صفحات کریستالی فوق الذکر و تغییرات آن‌ها را در مقایسه با یکدیگر ارائه می‌دهند. در این راستا با مقایسه نمودارهای موجود در شکل (۱۲) می‌توان نتیجه گرفت که اعمال کار سرد بر روی نمونه I سبب تضعیف چگالی صفحات کریستالی {۱۰۰} بر روی سطح آن شده است. به عبارت دیگر صفحات کریستالی {۱۱۰} در مقایسه با صفحات کریستالی {۱۰۰} پس از اعمال تغییر شکل سرد، دارای چگالی بیشتری بر روی سطح نمونه هستند. این امر را می‌توان ناشی از تقویت مؤلفه بافت گوس (Goss texture component) و مؤلفه بافت گوس چرخیده (Rotated Goss texture component) در سطح نمونه دانست.

پارامتر بافت (Texture parameter). یکی دیگر از روش‌های نمایش نتایج حاصل از طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس فلزات، استفاده از روش محاسبه پارامتر بافت می‌باشد. در این روش که اساسا مشابه روش نرماله کردن نمودارهاست، نتایج ملموس و کمی‌تری در مقایسه با تحلیل‌های کیفی روش قبل حاصل می‌شود. تفاوت اصلی این روش با روش نرماله کردن نمودارها در این است که در روش محاسبه پارامتر بافت، میزان تغییرات قله‌ها نسبت به میزان میانگین کلی تغییر در همه قله‌ها، نرماله می‌شود. به عبارت دیگر ابتدا میانگینی از میزان تغییرات همه قله‌ها در اثر اعمال هر نوع عملیات مکانیکی یا ترمومکانیکی بدست آورده می‌شود و آنگاه میزان تغییرات هر قله را با آن میانگین مقایسه می‌کنند. مزیت اصلی این روش، ارائه نتایج کمی و قابل مقایسه و عدم حذف یک قله در هر طیف به عنوان قله بیشینه و مرجع است. البته لازم به ذکر است که در این روش نیز به یک مرجع برای مقایسه تغییرات شدت و ضعف قله‌ها نیاز است که باید یک نمونه با بافت تصادفی را برای این منظور انتخاب کرد. برای این منظور نمونه آنیل شده انتخاب شد. شکل (۱۳) نشان‌دهنده نتایج بدست آمده از طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس برای نمونه آنیل شده موسوم به A در مقایسه با نمونه اولیه موسوم به I است. از آنجایی که نتایج حاصل از طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس برای نمونه آنیل شده در دو جهت برش سطحی و مقطع ۴۵ درجه حکایت از شباهت قدرت قله‌های {۱۰۰}، {۲۱۱} و {۱۱۰} دارد، می‌توان نتیجه گرفت این نمونه آنیل شده تا حدود زیادی دارای بافت تصادفی بوده و می‌توان آن را به عنوان نمونه مرجع با بافت تصادفی برای ادامه محاسبات در این مرحله انتخاب کرد.

معادله (۳) مفهوم پارامتر بافت با توضیحات فوق را در خود گنجانده و به صورت کاربردی به نمایش می‌گذارد:

$$\mathrm{T.P.} = \frac{\frac{I_{hkl}}{I^{o}_{hkl}}}{\frac{1}{n}\Sigma\frac{I_{hkl}}{I^{o}_{hkl}}} \qquad (۳)$$

که در آن I^{o}_{hkl} شدت قله مربوط به صفحه با اندیس میلر (hkl) در طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس برای نمونه مرجع با بافت تصادفی، I_{hkl} شدت قله مربوط به صفحه با اندیس میلر (hkl) در طیف سنجی پراش پرتو ایکس برای نمونه مورد نظر و n تعداد قله‌های ظاهر شده و مورد مقایسه قرار گرفته می‌با شد [59].



شکل ۱۳ مقایسه نتایج حاصل از طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس نمونه آنیل شده و نمونه اولیه در دو جهت برش سطحی و مقطع ۴۵ درجه

اگر نمونه پس از اعمال تغییر شکل هیچ گونه تفاوتی در بافت آن ایجاد نشود، صورت و مخرج کسر بالا به گونه‌ای تغییر می‌کنند که حاصل آن یک باشد. به عبارت دیگر مقدار پارامتر بافت بدست آمده نزدیک به عدد یک نشان دهنده نزدیک بودن بافت مورد مطالعه به بافت تصادفی است. از طرف دیگر اگر یکی از قله‌های مرتبط با طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس فلز مورد نظر میزان تغییرات نسبتا زیادی را در مقایسه با میزان تغییرات سایر قله‌ها به نمایش بگذارد یا به عبارتی چگالی صفحه کریستالی مرتبط با آن افزایش چشم‌گیری در مقایسه با سایر صفحات کریستالوگرافی داشته باشد، پارامتر بافت مرتبط با آن قله به سمت عدد n میل خواهد کرد. به عبارت دیگر عدد پارامتر بافت بین دو عدد صفر و n متغیر خواهد بود. عددهای زیر یک تا صفر به معنی تضعیف یک قله در مقایسه با قله مشابه در نمونه با بافت تصادفی و عددهای بالاتر از یک تا n به معنی تقویت شدن یک قله نسبت به قله مشابه در نمونه با بافت تصادفی است. با این تفاسیر و با انجام محاسبات فوق الذکر، جدول (۲) که نشان‌دهنده پارامترهای بافت برای هر یک قله‌ها در هر نمونه می‌باشد، بدست آمد. در این مرحله و با بدست آوردن این جدول با اطمینان خاطر بیشتری می‌توان در مورد بافت مرجح نمونه‌ها پس از اعمال کار سرد اظهار نظر کرد.

با در نظر گرفتن موارد فوق، از جدول (۲) می‌توان دریافت حتی نمونه اولیه موسوم به I نیز نسبت به بافت تصادفی، دارای یک بافت مرجح است. این موضوع را می‌توان تا حدودی از روی شکل (۱۳) نیز متوجه شد. جدول (۲) نشان می‌دهد سطح نمونه اولیه دارای یک بافت مرجح مکعبی یا مکعبی چرخیده از صفحات {۱۰۰} با پارامتر بافت نسبتا بالایی است. همین امر در مقطع ۴۵ درجه نمونه اولیه با تقویت شدن پارامتر بافت گوسی یا گوسی چرخیده از صفحات {۱۱۰} تایید کننده بافت سطحی است. همان‌طور که در فصل‌های گذشته نیز ذکر شد، نمونه اولیه موسوم به I، قطعه جدا شده از یک فولاد X70 می‌باشد که از خطوط انتقال صنایع گازی و نفتی جدا شده است. لذا با علم به این که این قطعه فولاد، قبل از هر گونه عملیات اضافی بر روی آن، از یک فرآیند ترمومکانیکی مشخص و استاندارد تولید شده است، داشتن یک بافت مرجح برای نمونه اولیه، توجیه می‌شود.

جدول ۲ پارامترهای بافت برای هر یک قله‌ها در هر نمونه

Sample name	Texture Parameter		
	T.P. {110}	T.P. {200}	T.P. {211}
I - 0	0.468	1.879	0.653
I - 45	1.921	0.821	1.164
C - 0	1.167	0.980	0.852
C - 45	0.346	1.464	1.190

با مشاهده سطرهای بعدی در جدول (۲) و تغییرات پارامتر بافت برای نمونه کار سرد شده موسوم به C، می‌توان دریافت که

با اعمال تغییر شکل شدید ۸۰٪ بر روی نمونه اولیه، به نظر می‌رسد شدت بافت مرجح با صفحات کریستالی {۱۰۰} در سطح نمونه تضعیف شده و در مقابل شدت بافت مرجح صفحات کریستالی {۱۱۰} در آن تقویت که شده است. به عبارت دیگر جدول (۲) نشان می‌دهد، نمونه C در مقایسه با نمونه I بر روی سطح خود دارای بافت مکعبی تضعیف شده و بافت گوسی تقویت شده می‌باشد. نکته جالب توجه این‌جاست که با بررسی پارامترهای بافت در مقطع ۴۵ درجه نمونه موسوم به C، مشخص می‌شود که در این حالت بر خلاف بافت سطحی، بافت مکعبی تقویت و بافت گوسی تضعیف شده است، با این تفاوت که به نظر می‌رسد میزان تضعیف شدن بافت گوسی به مراتب بیشتر از میزان تقویت شدن بافت مکعبی است.

گزارش شده است که صفحات کریستالی {۱۰۰} به دلیل داشتن سیستم‌های لغزشی ناکافی در شبکه بلوری مکعبی مرکز پر (bcc)، دارای مسیرهای شکست بین‌دانه‌ای (Intergranular) و درون‌دانه‌ای (Intragranular) با مقاومت کم بیشتری است [8]. البته درک کامل نقش بافت کریستالوگرافی بر خواص مکانیکی و مخصوصا شکست‌های مرتبط با هیدروژن (HIC) بسیار پیچیده است.، با این حال محققین دریافته‌اند که ارتباطی قطعی بین آن‌ها وجود دارد. به عنوان نمونه گزارش شده است که بافت‌های مکعبی و مکعبی چرخیده به دلیل توانایی کمی که در آزادسازی تمرکز تنش دارند، سبب تضعیف خواص مکانیکی فولاد می‌شوند [61]. در مقابل نشان داده شده است که بافت گوسی با چگالی بالای صفحات کریستالی {۱۱۰} مقاومت بیشتری در برابر شکست‌های ناشی از هیدروژن از خود نشان می‌دهند [62]. لذا به نظر می‌رسد که می‌توان این گونه نتیجه گرفت که فرآیند کار سرد به لحاظ تحلیل بافت کریستالوگرافی می‌تواند سبب بهبود خواص مکانیکی سطحی فولاد مورد مطالعه شود.

همچنین می‌توان تغییرات بافت سطحی فولاد را به خواص الکتروشیمیایی و مخصوصا مقاومت به خوردگی آن مرتبط دانست. درک ارتباط بین بافت سطحی و خوردگی فولاد مستلزم توجه به این نکته است که صفحات کریستالی متراکم‌تر، که با انرژی سطحی کم شناخته می‌شوند (بدلیل تعداد پیوند شکسته شده کمتر)، با سرعت کمتری نسبت به صفحات کریستالی با تراکم کمتر که انرژی سطحی بالاتری دارند دچار خوردگی می‌شوند. به طور کلی گزارش شده است که صفحات کریستالوگرافی با چگالی اتمی کمتر (انرژی سطحی بالاتر) محل‌های مناسب‌تری برای واکنش آندی انحلال فراهم می‌کنند [63]. در نتیجه، خوردگی را می‌توان با جهت‌گیری دانه‌ها مرتبط دانست و یه نظر می‌رسد با اعمال فرآیندهای متالورژیکی که منجر به قرارگیری صفحات کریستالی متراکم در سطح شوند، بتوان مقاومت به انحلال آندی فولاد را کاهش داد. در همین راستا گزارش شده است که با افزایش کسر حجمی بافت کریستالی گوسی با چگالی بالای صفحات {۱۱۰} مقاومت بالایی در برابر خوردگی ایجاد کرده است، در حالی که افزایش شدت بافت کریستالی مکعبی با چگالی صفحات {۱۰۰} منجر به انحلال آندی بیشتر شده است [64].

البته شایان ذکر است که قضاوت فقط بر اساس اطلاعات بدست آمده از طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس برای مشخص کردن بافت‌های مرجح در فلزات و همچنینی نتیجه‌گیری در مورد خواص مکانیکی آن‌ها، می‌تواند کمی از واقعیت فاصله داشته باشد، چرا که در این روش از استفاده از پراش پرتو ایکس، بدلیل تک زاویه بودن تابش، فقط صفحات کریستالوگرافی کمی مورد بررسی قرار می‌گیرند و نمی‌توان یک دید کلی از چگالی تمام صفحات کریستالوگرافی نمونه بدست آورد.

نتیجه‌گیری

بررسی‌ها در این پژوهش بر روی بررسی تغییرات ریزساختاری و جهت‌گیری کریستالی فولاد خط لوله API 5L X70 در دو مقطع مختلف در اثر اعمال کار سرد متمرکز شده است. نتایج و تحلیل‌های مهم حاصل شده از این پژوهش به شرح زیر خلاصه می‌شود:

۱. تصاویر FESEM و میکروسکوپ نوری نشان داد که ریزساختار فولاد اولیه شامل فریت دانه‌ای، بینیت بالایی و جزایر مارتنزیت/ آستنیت باقی‌مانده است.

۲. تصاویر FESEM و میکروسکوپ نوری همچنین تشکیل دانه‌های کشیده شده را در مقطع ۴۵ درجه چرخیده نمونه در اثر کار سرد تایید می‌کنند که در نتیجه آن انرژی ذخیره شده در ریزساختار افزایش یافته است.

۳. جهت‌گیری کریستالی صفحات کریستالوگرافی {۱۰۰} در اثر اعمال کار سرد به صفحات کریستالوگرافی {۱۱۰} در سطح تبدیل شد و این اتفاق به صورت معکوس در مقطع ۴۵

چرخیده نمونه مشاهده شد.

تقدیر و تشکر

مراجع

[1] H. Tamehiro, T. Takeda, S. Matsuda, K. Yamamoto, and N. Okumura, "Effect of Accelerated Cooling after Controlled Rolling on the Hydrogen Induced Cracking Resistance of Line Pipe Steel," *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, vol. 25, no. 9, pp. 982-988, 1985. https://doi.org/10.2355/isijinternational1966.25.982

[2] E. Ohaeri, U. Eduok, and J. Szpunar, "Relationship between microstructural features in pipeline steel and hydrogen assisted degradation," *Engineering Failure Analysis,* vol. 96, pp. 496-507, 2019. https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2018.11.008

[3] M. A. Mohtadi-Bonab, M. Eskandari, K. M. M. Rahman, R. Ouellet, and J. A. Szpunar, "An extensive study of hydrogen-induced cracking susceptibility in an API X60 sour service pipeline steel," *International Journal of Hydrogen Energy,* vol. 41, no. 7, pp. 4185-4197, 2016. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.01.031

[4] M. Eskandari, M. A. Mohtadi-Bonab, and J. A. Szpunar, "Evolution of the microstructure and texture of X70 pipeline steel during cold-rolling and annealing treatments," *Materials & Design,* vol. 90, pp. 618-627, 2016. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.11.015

[5] C. Lesch, N. Kwiaton, and F. B. Klose, "Advanced High Strength Steels (AHSS) for Automotive Applications − Tailored Properties by Smart Microstructural Adjustments," *steel research international,* vol. 88, no. 10, pp. 1700210, 2017. https://doi.org/10.1002/srin.201700210

[6] F. G. Caballero, H, Roelofs, St. Hasler, C. Capdevila, J. Chao, J. Cornide, and C. Garcia-Mateo, "Influence of bainite morphology on impact toughness of continuously cooled cementite free bainitic steels," *Materials Science and Technology,* vol. 28, no. 1, pp. 95-102, 2012. https://doi.org/10.1179/1743284710Y.0000000047

[7] E. Sadeghi Meresht, T. Shahrabi Farahani, and J. Neshati, "Failure analysis of stress corrosion cracking occurred in a gas transmission steel pipeline," *Engineering Failure Analysis*, vol. 18, no. 3, pp. 963-970, 2011. https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2010.11.014

[8] M. A. Mohtadi-Bonab, J. A. Szpunar, and S. S. Razavi-Tousi, "Hydrogen induced cracking susceptibility in different layers of a hot rolled X70 pipeline steel," *International Journal of Hydrogen Energy,* vol. 38, no. 31, pp. 13831-13841, 2013. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.08.046

[9] Y. Baik and Y. Choi, "The effects of crystallographic texture and hydrogen on sulfide stress corrosion cracking behavior of a steel using slow strain rate test method," *The Physics of Metals and Metallography*, vol. 115, no. 13, pp. 1318-1325, 2014. https://doi.org/10.1134/S0031918X14130031

[10] E. Fallahmohammadi, F. Bolzoni, G. Fumagalli, G. Re, G. Benassi, and L. Lazzari, "Hydrogen diffusion into three metallurgical microstructures of a C–Mn X65 and low alloy F22 sour service steel pipelines," *International Journal of Hydrogen Energy,* vol. 39, no. 25, pp. 13300-13313, 2014. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.06.122

[11] M. A. Mohtadi-Bonab, M. Eskandari, and J. A. Szpunar, "Texture, local misorientation, grain boundary and recrystallization fraction in pipeline steels related to hydrogen induced cracking," *Materials Science and Engineering: A,* vol. 620, pp. 97-106, 2015. https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.10.009

[12] M. A. Mohtadi-Bonab, J. A. Szpunar, R. Basu, and M. Eskandari, "The mechanism of failure by hydrogen induced cracking in an acidic environment for API 5L X70 pipeline steel," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 2, pp. 1096-1107, 2015. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.11.057

[13] R. A. Oriani and P. H. Josephic, "Hydrogen-enhanced load relaxation in a deformed medium-carbon steel," *Acta Metallurgica,* vol. 27, no. 6, pp. 997-1005, 1979. https://doi.org/10.1016/0001-6160(79)90187-1

[14] A. H. S. Bueno, E. D. Moreira, and J. A. C. P. Gomes, "Evaluation of stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement in an API grade steel," *Engineering Failure Analysis*, vol. 36, pp. 423-431, 2014. https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2013.11.012

[15] E. Ohaeri, J. Szpunar, F. Fazeli, and M. Arafin, "Hydrogen induced cracking susceptibility of API 5L X70 pipeline steel in relation to microstructure and crystallographic texture developed after different thermomechanical treatments," *Materials Characterization,* pp. 142-156, 2018. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.08.034

[16] J. A. Lee, D. H. Lee, M. Y. Seok, U. B. Baek, Y. H. Lee, S. H. Nahm, and J. I. Jang, "Hydrogen-induced toughness drop in weld coarse-grained heat-affected zones of linepipe steel," *Materals Chara Cterization*, vol. 82, 2013/08 2013. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2013.05.001

[17] A. J. Haq, K. Muzaka, D. P. Dunne, A. Calka, and E. V. Pereloma, "Effect of microstructure and composition on hydrogen permeation in X70 pipeline steels," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 5, pp. 2544-2556, 2013. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.11.127

[18] D. Hejazi, A. J. Haq, N. Yazdipour, D. P. Dunne, A. Calka, F. Barbaro, and E. V. Pereloma, "Effect of manganese content and microstructure on the susceptibility of X70 pipeline steel to hydrogen cracking," *Materials Science and Engineering*: A, vol. 551, pp. 40-49, 2012. https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.04.076

[19] J. Moon, C. Park, and S.-J. Kim, "Influence of Ti addition on the hydrogen induced cracking of API 5L X70 hot-rolled pipeline steel in acid sour media," *Metals and Materials International*, vol. 18, no. 4, pp. 613-617, 2012. https://doi.org/10.1007/s12540-012-4007-x

[20] V. Venegas, F. Caleyo, T. Baudin, J. H. Espina-Hernández, and J. M. Hallen, "On the role of crystallographic texture in mitigating hydrogen-induced cracking in pipeline steels," *Corrosion Science,* vol. 53, no. 12, pp. 4204-4212, 2011. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.08.031

[21] C. Junjia, G. Sun, J. Xu, X. Huang, and G. Li, "A method to evaluate the formability of high-strength steel in hot stamping," *Materials and Design,* vol. 77, pp. 95-109, 2015. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.04.009

[22] S. I. Wright and D. P. Field, "Recent studies of local texture and its influence on failure," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 257, no. 1, pp. 165-170, 1998. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(98)00835-1

[23] C. Herrera, N. B. Lima, A. F. Filho, R. L. Plaut, and A. F. Padilha, "Texture and mechanical properties evolution of a deep drawing medium carbon steel during cold rolling and subsequent recrystallization," *Journal of Materials Processing Technology,* vol. 209, no. 7, pp. 3518-3524, 2009. https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2008.08.007

[24] A. Ghosh, S. Kundu, and D. Chakrabarti, "Effect of crystallographic texture on the cleavage fracture mechanism and effective grain size of ferritic steel," *Scripta Materialia,* vol. 81, pp. 8-11, 2014. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.02.007

[25] M. A. Mohtadi-Bonab, R. Karimdadashi, M. Eskandari, and J. A. Szpunar, "Hydrogen-Induced Cracking Assessment in Pipeline Steels Through Permeation and Crystallographic Texture Measurements," *Journal of Materials Engineering and Performance,* vol. 25, no. 5, pp. 1781-1793, 2016. https://doi.org/10.1007/s11665-016-2021-8

[26] M. A. Arafin, and J. A. Szpunar, "A new understanding of intergranular stress corrosion cracking resistance of pipeline steel through grain boundary character and crystallographic texture studies," *Corrosion Science*, vol. 51, no. 1, pp. 119-128, 2009. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.10.006

[27] R. K. Ray, J. J. Jonas, M. P. Butrón-Guillén, and J. Savoie, "Transformation Textures in Steels," *ISIJ International*, vol. 34, no. 12, pp. 927-942, 1994. https://doi.org/10.2355/isijinternational.34.927

[28] V. Javaheri, N. Khodaie, A. Kaijalainen, and D. Porter, "Effect of niobium and phase transformation temperature on the microstructure and texture of a novel 0.40% C thermomechanically processed steel," *Materials Characterization*, vol. 142, pp. 295-308, 2018. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.05.056

[29] J. Li, X. Gao, L. Du, and Z. Liu, "Relationship between microstructure and hydrogen induced cracking behavior in a low alloy pipeline steel," *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 33, no. 13, pp. 1504-1512, 2017. https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.09.013

[30] U. K. Viswanathan, G. K. Dey, and M. K. Asundi, "Precipitation Hardening in 350 Grade Maraging Steel," *Metallurgical Transactions A,* vol. 24, no. 11, pp. 2429-2442, 1993. https://doi.org/10.1007/BF02646522

[31] M. Masoumi, C. C. Silva, and H. F. G. d. Abreu, "Effect of Rolling in the Recrystallization Temperature Region Associated with a Post-Heat Treatment on the Microstructure, Crystal Orientation, and Mechanical Properties of API 5L X70 Pipeline Steel," *Materials Research*, vol. 20, no. 1, 2017. https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0651

[32] M. W. Zhou, and H. Yu, "Effects of precipitates and inclusions on the fracture toughness of hot rolling X70 pipeline steel plates," International Journal of Minerals, *Metallurgy, and Materials*, vol. 19, no. 9, pp. 805-811, 2012. https://doi.org/10.1007/s12613-012-0632-0

[33] J. Song, and W. A. Curtin, "Mechanisms of hydrogen-enhanced localized plasticity: An atomistic study using α-Fe as a model system," *Acta Materialia*, vol. 68, pp. 61–69, 2014. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.01.008

[34] G. W. Hong, and J. Y. Lee, "The interaction of hydrogen and the cementite-ferrite interface in carbon steel," *Journal of Materials Science*, vol. 18, no. 1, pp. 271-277, 1983. https://doi.org/10.1007/BF00543835

[35] W. Y. Choo, and J. Y. Lee, "Effect of cold working on the hydrogen trapping phenomena in pure iron," *Metallurgical Transactions A*, vol. 14, no. 7, pp. 1299-1305, 1983. https://doi.org/10.1007/BF02664812

[36] M. A. Mohtadi-Bonab, M. Eskandari, and J. A. Szpunar, "Effect of arisen dislocation density and texture components during cold rolling and annealing treatments on hydrogen induced cracking susceptibility in pipeline steel," *Journal of Materials Research*, vol. 31, no. 21, pp. 3390-3400, 2016. https://doi.org/10.1557/jmr.2016.357

[37] A. Laureys, T. Depover, R. Petrov, and K. Verbeken, "Microstructural characterization of hydrogen induced cracking in TRIP-assisted steel by EBSD," *Materials Characterization*, vol. 112, pp. 169-179, 2016. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2015.12.017

[38] R. Joodaki, S. R. Alavi Zaree, K. Gheisari, and M. Eskandari, "Effect of Annealing Treatments on the Microstructure and Texture Development in API 5L X60 Microalloyed Pipeline Steel," *Journal of Materials Engineering and*

Performance, vol. 26, pp. 2003-2013, 2017. https://doi.org/10.1007/s11665-017-2673-z

[39] M. Gomez, P. Valles, and S. F. Medina, "Evolution of microstructure and precipitation state during thermomechanical processing of a X80 microalloyed steel," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 528, no. 13-14, pp. 4761-4773, 2011. https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.02.087

[40] K. Nishioka, and K. Ichikawa, "Progress in thermomechanical control of steel plates and their commercialization," *Science and Technology of Advanced Materials,* vol. 13, no. 2, pp. 023001, 2012. https://doi.org/10.1088/1468-6996/13/2/023001

[41] Y. Atsuhiko, H. Morikawa, O. Yasumitsu, and K. Itoh, "Formulation of Static Recrystallization of Austenite in Hot Rolling Process of Steel Plate," *Isij International,* vol. 27, pp. 425-431, 1987. https://doi.org/10.2355/isijinternational1966.27.425

[42] N. Yazdipour, A. J. Haq, K. Muzaka, and E. V. Pereloma, "2D modelling of the effect of grain size on hydrogen diffusion in X70 steel," *Computational Materials Science,* vol. 56, pp. 49-57, 2012. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2012.01.003

[43] A. Thomas, and J. Szpunar, "Effect of Cold-Rolling on Hydrogen Diffusion and Trapping in X70 Pipeline Steel," *Journal of Engineering Materials and Technology, Transactions of the ASME,* vol. 143, no. 3, pp. 031002-031013, 2021. https://doi.org/10.1115/1.4049320

[44] H. M. Ha, J.-H. Ai, and J. R. Scully, "Effects of Prior Cold Work on Hydrogen Trapping and Diffusion in API X-70 Line Pipe Steel During Electrochemical Charging," *Corrosion*, vol. 70, no. 2, pp. 166-184, 2013. https://doi.org/10.5006/0990

[45] H. Huang, and W. J. D. Shaw, "Electrochemical Aspects of Cold Work Effect on Corrosion of Mild Steel in Sour Gas Environments," *Corrosion*, vol. 48, no. 11, pp. 931–939, 1992. https://doi.org/10.5006/1.3315896

[46] M. Zhu, X. Li, Zh. Liu, Sh. Wang, T. Zhao, and J. Jia, "Effect of Strength and Microstructure on Stress Corrosion Cracking Behavior and Mechanism of X80 Pipeline Steel in High pH Carbonate/Bicarbonate Solution," *Journal of Materials Engineering and Performance,* vol. 23, pp. 1358–1365, 2014. https://doi.org/10.1007/s11665-014-0880-4

[47] J. Xu, R. D. K. Misra, B. Guo, Z. Jia, and L. Zheng, "Understanding variability in mechanical properties of hot rolled microalloyed pipeline steels: Process–structure–property relationship," *Materials Science and Engineering: A,* vol. 574, pp. 94-103, 2013. https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.03.017

[48] J. Q. Wang, A. Atrens, D. R. Cousens, P. M. Kelly, C. Nockolds, and S. Bulcock, "Measurement of grain boundary composition for X52 pipeline steel," *Acta Materialia,* vol. 46, no. 16, pp. 5677-5687, 1998. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00246-8

[49] M. Jiang, L. N. Chen, J. He, G. Chen, and C. Li, "Effect of controlled rolling/controlled cooling parameters on microstructure and mechanical properties of the novel pipeline steel," *Advances in Manufacturing,* vol. 2, pp. 265-274, 2014. https://doi.org/10.1007/s40436-014-0084-z

[50] B. Hwang, Y. M. Kim, S. Lee, N. J. Kim, and J. Y. Yoo, "Correlation of rolling condition, microstructure, and low-temperature toughness of X70 pipeline steels," *Metallurgical and Materials Transactions A,* vol. 36, no. 7, pp. 1793-1805, 2005. https://doi.org/10.1007/s11661-005-0043-1

[51] H. K. D. H. Bhadeshia, and J. W. Christian, "Bainite in steels," *Metallurgical Transactions A*, vol. 21, no. 3, pp. 767-797, 1990. https://doi.org/10.1007/BF02656561

[52] S. Zajac, V. Schwinn, and K. H. Tacke, "Characterisation and Quantification of Complex Bainitic Microstructures in High and Ultra-High Strength Linepipe Steels," *Materials Science Forum - MATER SCI FORUM,* vol. 500-501, pp. 387-394, 2005. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.500-501.387

[53] B. L. Bramfitt, and J. G. Speer, "A perspective on the morphology of bainite," *Metallurgical Transactions A,* vol. 21, no. 3, pp. 817-829, 1990. https://doi.org/10.1007/BF02656565

[54] T. Araki, I. Kozasu, H. Tankechi, K. Shibata, M. Enomoto, and H. Tamehiro, "Atlas for bainitic microstructures," *ISIJ,* Tokyo, Japan, vol. 1, pp. 4-5, 1992.

[55] P. Cizek, B. P. Wynne, C. H. J. Davies, B. C. Muddle, and P. D. Hodgson, "Effect of composition and austenite deformation on the transformation characteristics of low-carbon and ultralow-carbon microalloyed steels," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 33, no. 5, pp. 1331-1349, 2002. https://doi.org/10.1007/s11661-002-0059-8

[56] M. X. Zhang, and P. M. Kelly, "Accurate orientation relationship between ferrite and austenite in low carbon martensite and granular bainite," *Scripta Materialia*, vol. 47, no. 11, pp. 749-755, 2002. https://doi.org/10.1016/S1359-6462(02)00196-3

[57] G. K. Tirumalasetty, M. A. Van Huis, C. M. Fang, Q. Xu, F. D. Tichelaar, D. N. Hanlon, J. Sietsma, and H. W. Zandbergen, "Characterization of NbC and (Nb,Ti)N nanoprecipitates in TRIP assisted multiphase steels," *Acta Materialia,* vol. 59, no. 19, pp. 7406-7415, 2011. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.08.012

[58] S. M. Lee, and J. Y. Lee, "The effect of the interface character of TiC particles on hydrogen trapping in steel," *Acta Metallurgica,* vol. 35, no. 11, pp. 2695-2700, 1987. https://doi.org/10.1016/0001-6160(87)90268-9

[59] A. Haldar, S. Suwas, and D. Bhattacharjee, “Microstructure and Texture in Steels: and Other Materials,” 2009.

[60] R. K. Ray, J. J. Jonas, and R. E. Hook, "Cold rolling and annealing textures in low carbon and extra low carbon steels," *International Materials Reviews,* vol. 39, no. 4, pp. 129-172, 1994. https://doi.org/10.1179/imr.1994.39.4.129

[61] M. Koyama, E. Akiyama, T. Sawaguchi, K. Ogawa, I. V. Kireeva, Y. I. Chumlyakov, and K. Tsuzaki, "Hydrogen-assisted quasi-cleavage fracture in a single crystalline type 316 austenitic stainless steel," *Corrosion Science,* vol. 75, pp. 345–353, 2013. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.06.018

[62] J. I. Verdeja, J. Asensio, and J. A. Pero-Sanz, "Texture, formability, lamellar tearing and HIC susceptibility of ferritic and low-carbon HSLA steels," *Materials Characterization,* vol. 50, no. 1, pp. 81-86, 2003. https://doi.org/10.1016/S1044-5803(03)00106-2

[63] D. H. Dwivedi, K. Lepkova, and T. Becker, "Carbon steel corrosion: a review of key surface properties and characterization methods," *RSC Advances*, vol. 7, no. 8, pp. 4580-4610, 2017. https://doi.org/10.1039/C6RA25094G

[64] S. A. Park, J. G. Kim, Y. S. He, K. S. Shin, and J. B. Yoon, "Comparative study on the corrosion behavior of the cold rolled and hot rolled low-alloy steels containing copper and antimony in flue gas desulfurization environment," *The Physics of Metals and Metallography,* vol. 115, no. 13, pp. 1285-1294, 2014. https://doi.org/10.1134/S0031918X14130201

Ferdowsi University of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

https://jmme.um.ac.ir

Iron&Steel Society of Iran

Investigating the Effect of Adding WS2 Nanosheets on the Microstructure and Mechanical Properties of 5083 Aluminum Alloy Welded by Friction Stir Welding (FSW) Method*

Research Article

Mohammad Alipour[1]

DOI: 10.22067/jmme.2024.85793.1133

1- Introduction

Due to their high strength-to-weight ratio, good formability, and high corrosion resistance, aluminum alloys are widely used in the aerospace, shipbuilding, and railway industries. Friction stir welding is one of the solid state welding methods, which is mainly used for welding metal alloys such as aluminum and magnesium alloys, and now it can also be used for welding polymers. This method has advantages such as low welding temperature, less deformation, less welding defects (eg less porosity, less cracking) and welds with high mechanical properties. Some industries such as automotive and aviation have paid great attention to this process. For example, in the automotive industry, Al/AlMMC has been used to replace cast iron components such as pistons, engine blocks, cylinder heads, brake calipers, and rotors. Recently, several studies have investigated the feasibility of FSW of aluminum matrix composites and it has been found that FSW is successful in producing high-quality welds with no visible defects and homogeneous distribution of reinforcements and improved joint efficiency. To better strengthen the welding area, different nanoparticles can be used to improve the strength of the welding area. If the alloy undergoes heat treatment after welding at a high temperature, the presence of scattered particles inhibits grain growth and even prevents abnormal grain growth. Therefore, the presence of reinforcing particles not only prevents grain growth, but also increases mechanical and tribological properties. In this research, the optimal conditions for producing welds by adding WS2 nanosheets have been investigated. For comparison, a plate with constant welding parameters without adding nanoplates was welded. Mechanical and microstructural properties were evaluated. FSW was performed on AA5083 aluminum alloy, which is a solid solution strengthened/strain hardened Al-Mg-Mn alloy that is widely used due to its special properties.

2- Experimental

In this study, aluminum alloy plate 5083 with dimensions of 160x70x5 mm3 in annealed condition was used. The chemical composition of the alloy is presented in Table 1. The WS2 nanosheets used in this research have purity of 99% with an average particle size of 70 nm. To apply the powder, a groove with a depth of 0.5 mm and a width of 1 mm was created. The plates were put together to form a perfect square.

Rotation speeds of 300, 500 and 700 rpm and advance speed of 14 and 28 mm/min have been used. Then, the sample with the highest tensile strength was selected as the optimal sample, and in this combination, the rotation speed and the forward movement speed were obtained. The effect of passes was also evaluated. The tool was made of hot work steel (H13) with a hardness of HRC 52, shoulder diameter of 20 mm, pin diameter of 6 mm, and pin height of 4.6 mm. To facilitate the material flow during the process and improve the quality, the tilt angle of the rotary tool relative to the z-axis of the milling machine was chosen to be 3 degrees for all samples.

In order to evaluate the microstructure of the weld samples in the cross-section perpendicular to the weld zone, standard metallographic method ASTM E3-01 was used. The samples were metallographed by No. 2000 sandpaper and polished to make the sample surface smooth, and then etched by a solution containing 82 mL of H_2O, 15.5 mL of HNO_3, and 0.5 mL of HF. Unione model optical microscope and scanning electron microscope (SEM) were used to study the microstructure of the samples. In addition, grain size measurements were performed using image analysis. Vickers microhardness of the samples was measured using Buehler equipment by applying a load of 200 grams for 15 seconds. The tensile test was performed at ambient temperature by a SANTAM 150 tensile machine with a strain rate of s-10.003. The dimensions of the tensile test samples were based on the ASTM-E8-04 standard. Figure 1 shows the size and configuration of the welded tensile specimen.

Manuscript received: December 9, 2023, Revised, December 31, 2023, Accepted, June 12, 2024.

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

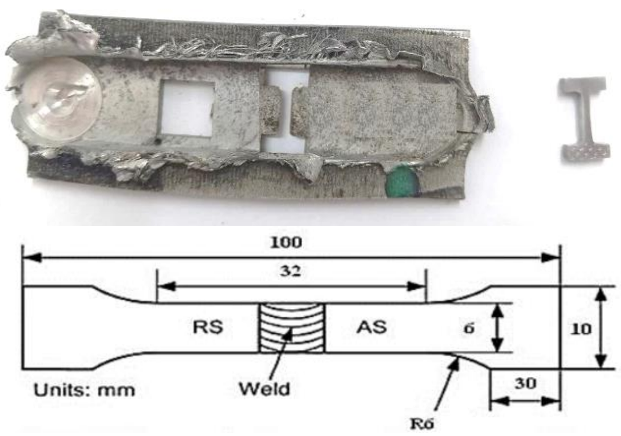


Figure 1- Welded sample and wire cut tensile sample from the welding site.

3- Results and Discussion

Figure 2 shows the light microscope image of the cross-section of the welded surface after four passes that distinguishes the different regions. The intense plastic deformation and heat generated by friction during the friction stirring process produce a recrystallized microstructure with very fine grains in the SZ. This region is commonly known as the dynamically recrystallized region. The stirred zone is shown in Figure 2-b. There is usually a low dislocation density in the recrystallized grains.

Figure 3 shows the microhardness profile along the mid-thickness of the FSW cross-section for different samples. The maximum hardness of 135 Hv was observed in a 10 mm wide area around the center line of the weld for the sample with four passes and with WS2 nanoparticles. This hardness corresponds to the end of the SZ zone and the beginning of the TMAZ zone. Figure 4 shows the tensile test results for the base sample.

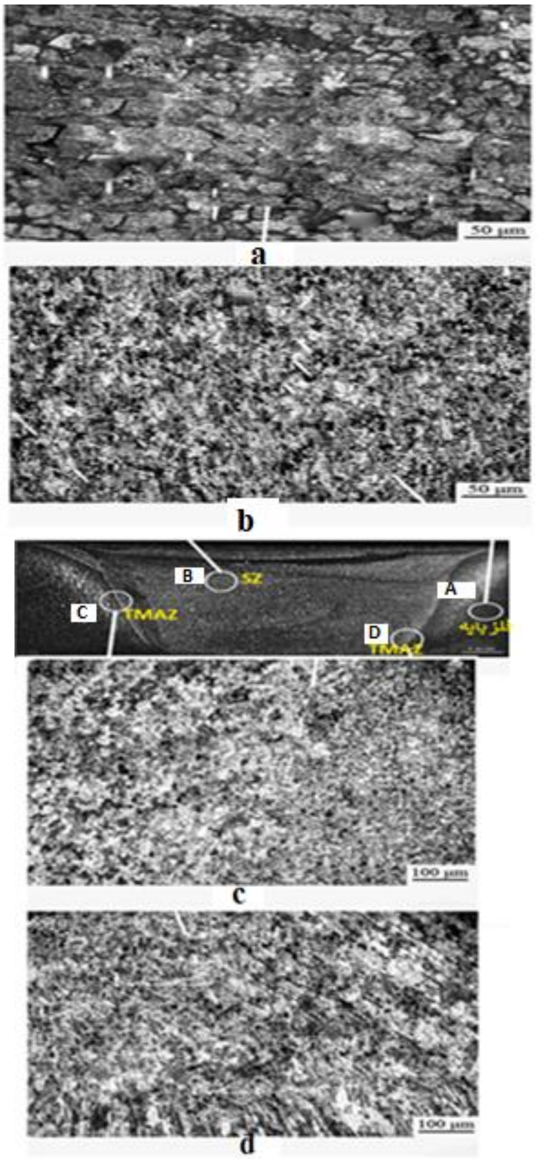


Fig. 2 Cross-sectional image of the specimen FSW with four pass (a) base metal, (b) stir zone (SZ), (c) and (d) thermo mechanically affected zone (TMAZ).

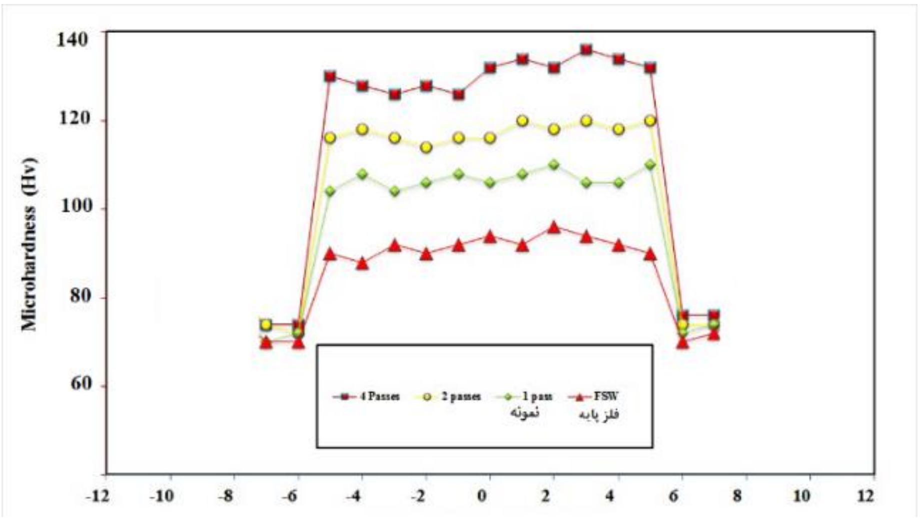


Figure 3- Hardness profile of the sample after friction stir welding.

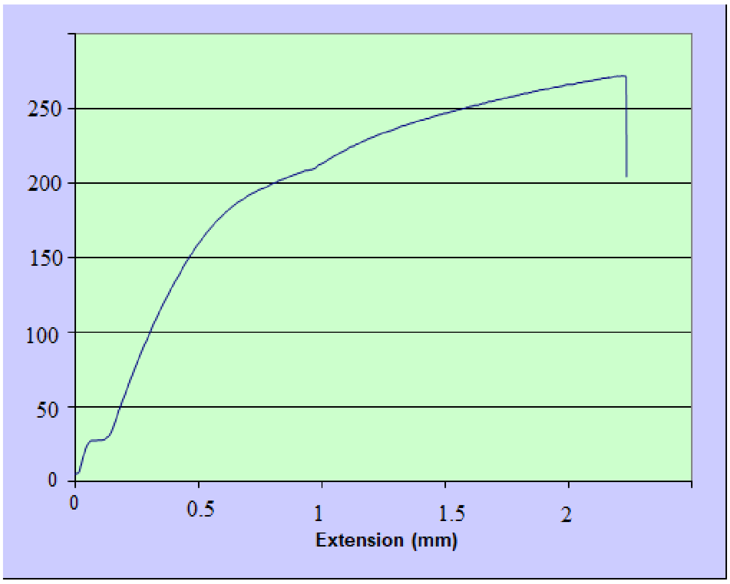


Figure 4- Tensile test result for the base sample.

4- Conclusion

In this study, the effects of the number of welding passes on the microstructure and mechanical properties of butt weld joints of aluminum alloy 5083 by friction stir welding with the addition of WS2 nanoplates to the weld groove have been investigated. The microstructure and mechanical properties such as tensile strength and microhardness were investigated and the following results were obtained:

1. The maximum hardness value in the whole sample is assigned to the mechanically deformed area, which increases as the grain size decreases.
2. In the welding samples without reinforcing powder, the minimum amount of hardness and strength is obtained, but with the addition of reinforcing nanoparticles, the mechanical properties are improved.
3. The amount of hardness and tensile strength increases with the increase in the number of welding passes and is higher than the sample that was welded without nano powder. The reason is a more uniform distribution of particles in the field and locking conditions, which reduces the grain size. The best result is attributed to the sample welded by four welding passes.

مهندسی متالورژی و مواد

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

انجمن آهن و فولاد ایران

دانشگاه فردوسی مشهد

بررسی تأثیر افزودن نانوصفحات WS2 بر ریزساختار و خواص مکانیکی آلیاژ آلومینیوم ۵۰۸۳ جوش داده شده به روش جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی (FSW)*

مقاله پژوهشی

محمد علی پور(۱)

DOI: 10.22067/jmme.2024.85793.1133

چکیده *این مطالعه با هدف بررسی تعداد پاس و افزودن نانو صفحات WS2 به اتصالات جوش لب به لب اصطکاکی اغتشاشی (FSW) آلیاژ آلومینیوم ۵۰۸۳ بر ریزساختار و خواص استحکامی و سختی انجام شده است. در ابتدا از ترکیب دو عامل سرعت دورانی و سرعت پیشروی استفاده شده و نمونه بهینه در مورد عدم وجود عیوب سطحی و متالورژیکی و حداکثر مقدار مقاومت کششی نهایی انتخاب شده است. سپس FSW با افزودن و یا بدون افزودن نانو صفحات WS2 برای تعداد پاس مختلف انجام شد. مشاهدات ریزساختاری نشان داد که اندازه دانه در ناحیه همزده با افزایش تعداد پاس‌های جوش کاهش یافته و توزیع یکنواخت ذرات حاصل شده است. همچنین استفاده از جوش چهار پاس پیوسته با سرعت دورانی چرخشی ۷۰۰ دور بر دقیقه و سرعت پیشروی ۱۴ میلی‌متر بر دقیقه، باعث افزایش ۵۲ MPa در استحکام کششی و ۳۵ Hv در مقدار سختی نسبت به نمونه بدون افزودن نانو صفحات می‌شود.*

واژه های کلیدی جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی، تعداد پاس جوش، خواص مکانیکی، ریزساختار.

Investigating the Effect of Adding WS2 Nanosheets on the Microstructure and Mechanical Properties of 5083 Aluminum Alloy Welded by Friction Stir Welding (FSW) Method

Mohammad Alipour

Abstract *This study aims to investigate the number of passes and the addition of WS2 nanoplates to friction stir welding (FSW) joints of aluminum alloy 5083 on the microstructure, strength and hardness properties. At first, the combination of the two factors of rotational speed and forward speed was used and the optimal state was selected in the absence of surface and metallurgical defects and the maximum value of the final tensile strength. Then FSW was performed with or without the addition of WS2 nanoplates for different pass numbers. Microstructural observations showed that the grain size in the stirred area decreased with the increase in the number of welding passes and a uniform distribution of particles was obtained. Also, the use of continuous four-pass welding with a rotational rotational speed of 700 rpm and forward speed of 14 mm/min increases the tensile strength by 52 MPa and 35 Hv in the hardness value compared to the sample without the addition of nanoplates.*

Keywords Friction stir welding, Weld pass numbers, Mechanical properties, Microstructure.

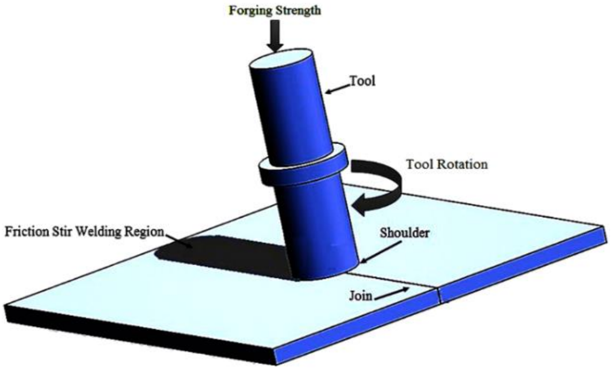
* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۲/۹/۱۸ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۳/۳/۲۳ می‌باشد.

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

Email: alipourmo@tabrizu.ac.ir

مقدمه

آلیاژهای آلومینیوم به دلیل نسبت استحکام به وزن بالا، شکل پذیری خوب و مقاومت در برابر خوردگی بالا، کاربردهای گسترده‌ای در صنایع هوافضا، کشتی سازی و راه آهن دارند. با افزایش کاربرد آلومینیوم در صنایع مختلف، اهمیت اتصال قطعات آلومینیومی افزایش یافته است. از سوی دیگر، استفاده از روش‌های جوشکاری حالت جامد برای جوشکاری آلیاژهای فلزی، به‌ویژه آلومینیوم، در سال‌های اخیر افزایش چشمگیری داشته است [1]. جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی یکی از روش‌های جوشکاری حالت جامد است که عمدتا برای جوشکاری آلیاژهای فلزی مانند آلیاژهای آلومینیوم و منیزیم استفاده می‌شود و اکنون در جوشکاری پلیمرها نیز قابل استفاده است. این روش توسط تویی در سال ۱۹۹۱ ثبت شد [2]. FSW با سایر روش‌های جوشکاری مبتنی بر ذوب مواد که یک فناوری اتصال حالت جامد است، متفاوت است. این روش مزایایی مانند دمای جوش پایین، تغییر شکل کمتر، عیوب جوش کمتر (به عنوان مثال تخلخل کمتر، ترک کمتر) و جوش‌هایی با قابلیت‌های مکانیکی بالا دارد [3]. شکل (۱) شماتیکی از روش FSW را نشان می‌دهد. برخی از صنایع مانند خودروسازی و هوانوردی توجه زیادی به این فرآیند داشته‌اند. به عنوان مثال، در صنعت خودرو، Al/AlMMC برای جایگزینی اجزای چدنی مانند پیستون، بلوک موتور، سرسیلندر، کالیپر ترمز و روتور استفاده شده است [4,5]. اخیرا، چندین مطالعه امکان‌سنجی FSW کامپوزیت‌های زمینه آلومینیوم را بررسی کرده‌اند و مشخص شده است که FSW در تولید جوش‌های باکیفیت بدون نقص قابل مشاهده و توزیع همگن تقویت کننده‌ها و بهبود راندمان اتصالات موفق است [6-11]. برای تقویت بهتر ناحیه جوشکاری می توان از نانوذرات مختلف برای بهبود استحکام ناحیه جوش استفاده کرد. اگر آلیاژ تحت عملیات حرارتی پس از جوشکاری در دمای بالا قرار گیرد، وجود ذرات پراکنده رشد دانه را مهار کرده و حتی از رشد غیرعادی دانه جلوگیری می‌کند [12]. سعیدی و همکاران [13] اثرات نانوذرات آلومینا بر رفتار مکانیکی و خوردگی اتصالات آلیاژهای آلومینیوم ۵۰۵۳ و ۷۰۷۵ را بررسی کرده‌اند. این نویسندگان گزارش کردند که خواص مکانیکی و خوردگی اتصالات جوش داده شده با افزودن ذرات تقویت کننده آلومینا بهبود یافته است. فنگ و همکاران [14] قطعات کامپوزیتی Al2009/SiC را که توسط متالورژی پودر تولید می‌شوند با موفقیت جوش دادند و گزارش کردند که توزیع ذرات تقویت‌کننده و در نتیجه سختی و استحکام کششی با استفاده از FSW بهبود یافته است. چشینین و همکاران [9] گزارش کردند که سختی کامپوزیت پایه آلیاژ آلومینیوم ۶۰۶۱ با ذرات تقویت کننده آلومینا با استفاده از FSW به دلیل پیری بیش از حد کاهش یافته است. لامبارد و همکاران [15] پارامترهای فرآیند FSW را برای به حداقل رساندن عیوب و به حداکثر رساندن عمر خستگی در آلیاژ آلومینیوم ۵۰۸۳–H321 بهینه کردند. یک رابطه نزدیک بین استحکام کششی و عملکرد خستگی وجود دارد و بنابراین اتصال باید عاری از بروز انواع خاصی از نقص باشد و دارای خواص مکانیکی قابل قبولی باشد. در مقاله دیگری، بیسادی و همکاران [16] تأثیر سرعت‌های چرخشی و جوشکاری را بر ریزساختارها و خواص مکانیکی Al5083 جوش داده شده با اصطکاکی اغتشاش و اتصالات لبه ورق‌های مس خالص تجاری بررسی کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که بیشترین مقدار تنش‌های کششی نهایی حدود ۷۸ درصد مس و همچنین حدود ۷۴ درصد از مواد اولیه ورق‌های آلومینیومی بود. بنابراین وجود ذرات تقویت کننده نه تنها از رشد دانه جلوگیری می‌کند، بلکه خواص مکانیکی و تریبولوژیکی را نیز افزایش می‌دهد، در این تحقیق ابتدا شرایط بهینه برای تولید جوش‌هایی با افزودن نانوصفحات WS2 بررسی شده است. برای مقایسه، صفحه‌ای با پارامترهای جوش ثابت و بدون افزودن نانوصفحات جوش داده شده است. خواص مکانیکی و ریزساختاری مورد ارزیابی قرار گرفت. FSW بر آلیاژ آلومینیوم AA5083 انجام شد که یک آلیاژ Al-Mg-Mn تقویت شده با محلول جامد و سخت شده/تثبیت شده با کرنش است که به دلیل خواص ویژه آن به طور گسترده استفاده می‌شود و در سال های اخیر، همانطور که در بالا ذکر شد، مقالات متعددی در مورد آن منتشر شده است [17-20].



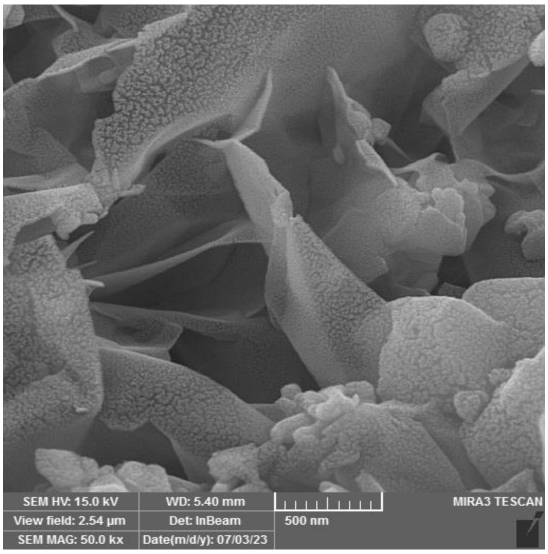
شکل ۱ شماتیک کل فرآیند جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی

روش تحقیق

در این مطالعه از صفحه آلیاژ آلومینیوم ۵۰۸۳ با ابعاد ۱۶۰×۷۰×۵ mm^3 در شرایط آنیل شده استفاده شد. ترکیب شیمیایی آلیاژ در جدول (۱) ارائه شده است. نانوصفحات WS2 مورد استفاده در این تحقیق با خلوص ۹۹ درصـــد با اندازه متوســط ذرات ۷۰ نانومتر می باشد که تصویر این نانوصفحات در شکل (۲) نشان داده شده است. برای اعمال پودر، شیاری به عمق ۰٫۵ میلی متر و عرض ۱ میلی متر ایجاد شد. صفحات کنار هم قرار گرفتند و بدین ترتیب یک مربع کامل ایجاد شد.

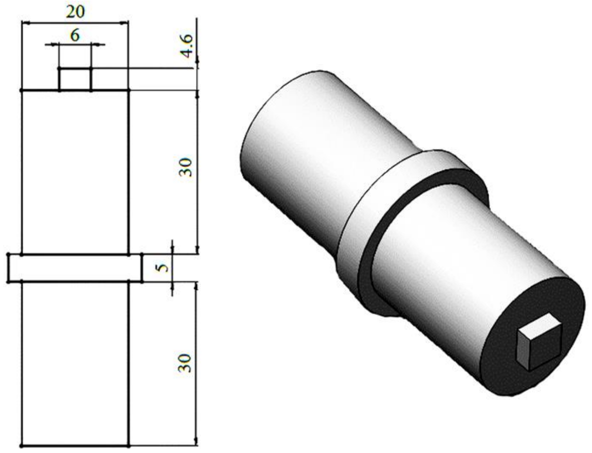
جدول ۱ ترکیب شیمیایی آلیاژ Al ۵۰۸۳ به عنوان ماده پایه

Substance	Al	Mg	Si	Fe	Cu	Mn	Zn	Ti
Wt.%	Bal	4.3	0.1	0.33	0.05	0.64	0.02	0.03



شکل ۲ تصویر FESEM از نانوصفحات WS2

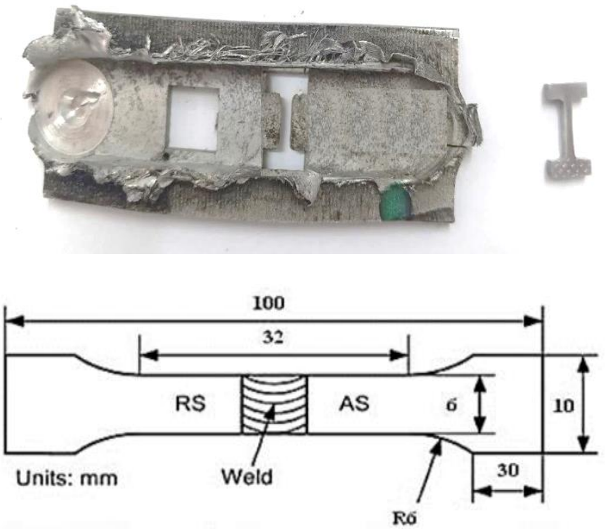
از ســرعت های چرخش دورانی ۳۰۰، ۵۰۰ و ۷۰۰ دور بر دقیقه و ســرعت حرکت پیشــروی ۱۴ و ۲۸ میلی متر بر دقیقه استفاده شده است. سپس نمونه با بالاترین استحکام کششی به عنوان نمونه بهینه انتخاب شد و در این ترکیب سرعت چرخش دورانی و سرعت حرکت پیشروی بدست آمد. همچنین اثر پاس ها مورد ارز یابی قرار گر فت. ابزار از فولاد کار گرم (H13) ساخته شد که دارای سختی ۵۲ HRC و قطر شانه آن ۲۰ میلی متر، قطر پین ۶ میلی متر و ارتفاع پین ۴٫۶ میلی متر انتخاب شد. برای تســهیل جریان مواد در طول فرآیند و بهبود کیفیت، زاویه شیب ابزار دوار نسبت به محور z دستگاه فرز برای همه نمونه‌ها ۳ درجه انتخاب شد. شکل (۳) یک نمای شماتیک از اندازه و پیکربندی ابزار را نشان می دهد.



شکل ۳ هندسه ابزار استفاده شده در این تحقیق

به منظور ارزیابی ریزســاختار نمونه های جوش در مقطع عمود بر ناحیه جوش از روش اســتاندارد متالوگرافی ASTM E3-01 استفاده شد. نمونه ها توسط کاغذ سنباده شماره ۲۰۰۰ متالوگرافی شدند و برای صاف شدن سطح نمونه پولیش شدند و ســپس توســط محلولی که حاوی ۸۲ میلی لیتر H_2O، 15.5 میلی لیتر HNO^3 و 0.5 میلی لیتر HF اچ شــدند. برای مطالعه ریزســاختار نمونه ها از میکروســکوپ نوری مدل Unione و میکرو سکوپ الکترون روبشی (SEM) استفاده شد. علاوه بر این، اندازه‌گیری اندازه دانه با استفاده از آنالیز تصویر انجام شد. ریزســختی ویکرز نمونه ها با اســتفاده از تجهیزات Buehler با اعمال بار ۲۰۰ گرم به مدت ۱۵ ثانیه اندازه گیری شــد. تســت کشش در دمای محیط توسط یک ماشین کششی SANTAM

150 با نرخ کرنش $۰٫۰۰۳s^{-1}$ انجام شد. ابعاد نمونه های آزمایش کشش بر اساس استاندارد ASTM-E8-04 بود و شکل (۴) اندازه و پیکربندی نمونه کششی جوشکاری شده را نشان می دهد.



شکل ۴ نمونه جوشکاری شده و نمونه کشش وایرکات شده از محل جوشکاری

نتایج و بحث

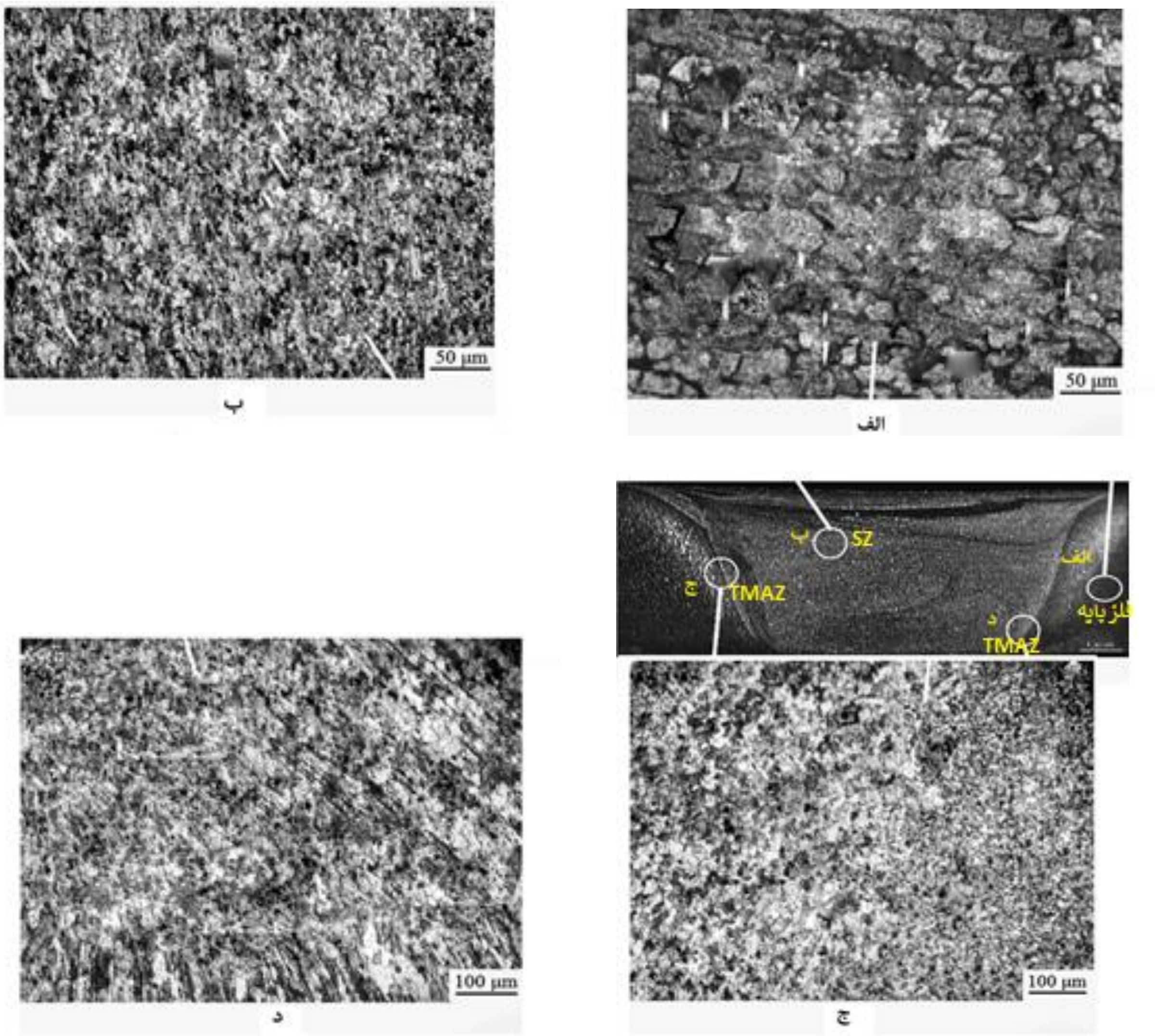
مطالعات ریزساختاری

بر این اساس، سه ناحیه مختلف در یک مقطع FSW قابل تشخیص است که به نام‌های منطقه همزده (SZ)، منطقه تحت تأثیر حرارت مکانیکی (TMAZ) و منطقه تحت تأثیر حرارت (HAZ) نامیده می شوند. شکل (۵) تصویر میکروسکوپ نوری از مقطع سطح جوش داده شده پس از چهار پاس را نشان می دهد و مناطق مختلف را متمایز می کند. تغییر شکل شدید پلاستیک و گرمای ایجاد شده توسط اصطکاک در حین فرآیند همزدن اصطکاکی، ریزساختار تبلور مجدد با دانه‌های بسیار ریز در SZ ایجاد می‌کند. این منطقه معمولا به عنوان منطقه تبلور مجدد یافته دینامیکی شناخته می شود. منطقه هم زده در شکل (۵-ب) نشان داده شده است. معمولا چگالی کم نابجایی در دانه های تبلور مجدد یافته وجود دارد [21,22]. با این حال، تعداد کمی از محققان وجود دانه های تبلور مجدد را در SZ گزارش کردند که حاوی تراکم بالایی از مرزهای ریزدانه و نابجایی در این مناطق است [23]. فرآیندهای هم زدن اصطکاکی منجر به ایجاد یک منطقه انتقالی، منطقه متاثر از حرارت و منطقه تحت تأثیر حرارت مکانیکی بین ماده پایه و SZ می شود که در شکل (۵-ج) و (۵-د) نشان داده شده است. ناحیه TMAZ با دما و تغییر شکل در حین فرآیند هم زدن اصطکاکی افزایش می یابد [24]. اگرچه تغییر شکل در TMAZ اعمال می شود، اما به دلیل کرنش ناکافی، تبلور مجدد در این ناحیه رخ نمی دهد. با این حال، انحلال برخی از این رسوبات در این منطقه به دلیل قرار گرفتن در معرض دمای بالا در طول فرآیند مشاهده می شود [25,26]. علاوه بر این، نشان داده شده است که در TMAZ، دانه ها معمولا دارای تراکم بالایی از مرزدانه هستند [25].

در مورد جوشکاری بدون حضور ذرات تقویت کننده، تنها عامل موثر دما یا حرارت ورودی است. یک راه موثر برای کاهش اندازه دانه ها استفاده از مکانیسم کوئنچ است. در مورد جوشکاری با ذرات تقویت کننده، تشکیل ریز ساختار متفاوت است. از یک طرف، گرمای ورودی اندازه دانه ها را افزایش می دهد. از سوی دیگر، وجود ذرات تقویت کننده نانو مانند یک سد سخت به عنوان مانعی در برابر رشد دانه ها عمل می کند و از رشد بیشتر دانه ها جلوگیری می کند و این پدیده به «قفل شدن» معروف است.

این یک روش اصلاح دانه و یک عامل کلیدی برای کاهش اندازه دانه نمونه جوش داده شده با ذرات تقویت کننده است. متوسط دانه بندی در ناحیه جوش در جدول (۲) ارائه شده است. متوسط اندازه دانه آلیاژ پایه ۵۰ میکرومتر می باشد که پس از یک بار عبور بدون تقویت به ۲۵ میکرومتر کاهش می یابد. با افزودن نانوذرات WS2 و با افزایش تعداد پاس، اندازه دانه بیشتر کاهش می‌یابد که برای نمونه چهار پاسی به ۱۲ میکرومتر می‌رسد. دلیل این کاهش بیشتر اندازه دانه این است که با انجام جوشکاری در گذرهای بیشتر، احتمال تجمع ذرات تقویت کننده کاهش می یابد و باعث می شود که ذرات به طور همگن توزیع شوند و قفل شدن بهتری رخ دهد. بنابراین از رشد دانه ها و تشکیل دانه های درشت جلوگیری می کند. لازم به ذکر است که ذرات کوچکتر بر اثر قفل شدن موثرتر هستند

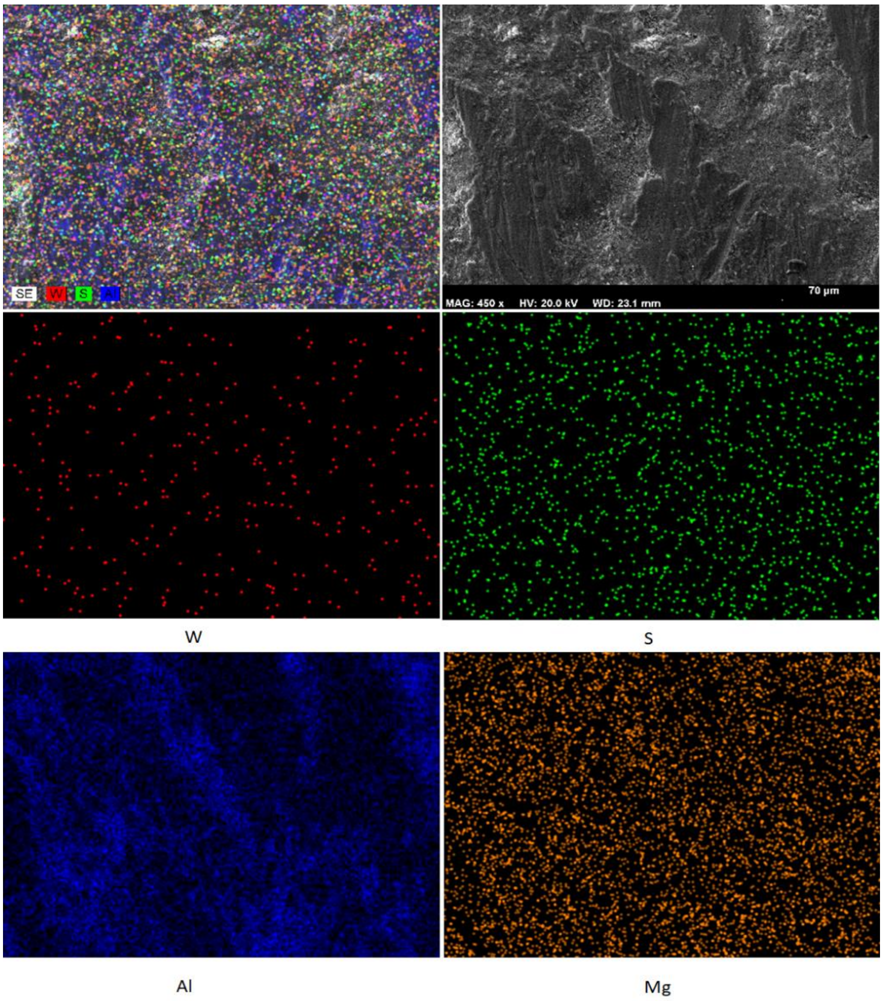
[12]. شکل (۶) یک تصویر میکروسکوپ الکترونی از نمونه جوش داده شده را پس از چهار پاس نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود، توزیع ذرات در سطح همگن است و این امر بر ریز ساختار و خواص مکانیکی نتیجه مطلوبی دارد.



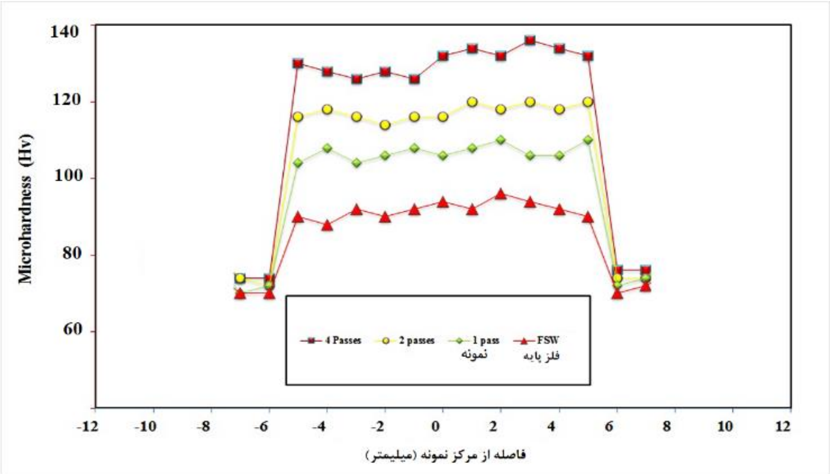
شکل ۵ تصویر مقطعی از نمونه جوشکاری شده با چهار پاس (الف) فلز پایه، (ب) منطقه هم زدن (SZ)، (ج) و (د) منطقه تحت تاثیر مکانیکی حرارتی (TMAZ)

جدول ۲ اندازه دانه متوسط نمونه های جوشکاری شده

Sample	Grain Size (µm)
BM	50
one pass without powder	25
WS_2 particle- one Pass	18
WS_2 particle- two Pass	14
WS_2 particle- four Pass	12



شکل ۶ تصویر FESEM و آنالیز EDS از نانوصفحات WS2 موجود در سطح نمونه جوشکاری شده بعد از ۴ پاس



شکل ۷ پروفیل سختی نمونه بعد از جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی

آزمایش سختی

شکل (۷) مشخصات میکروسختی را در امتداد ضخامت میانی در سطح مقطع FSW برای نمونه های مختلف نشان می دهد.

حداکثر سختی Hv ۱۳۵ در ناحیه ای به عرض ۱۰ میلی متر در اطراف خط مرکزی جوش برای نمونه با چهار پاس و با نانوذرات WS2 مشاهده شد. این سختی مطابق با انتهای ناحیه SZ و ابتدای

ناحیه TMAZ است. سختی در ناحیه اتصال که یک کامپوزیت پایه آلومینیومی است به اندازه دانه، چگالی نابجایی، نانوذرات تقویت کننده و حرارت ورودی در این ناحیه بستگی دارد. با توجه به معادله هال-پچ، مقدار سختی با کاهش اندازه دانه افزایش می یابد [27]. به عبارت دیگر، سختی با اندازه دانه رابطه معکوس دارد.

نابجایی هایی که در نتیجه توزیع همگن نانوذرات در فلز ایجاد می شود منجر به افزایش سختی می‌شوند. ذرات تقویت کننده بیشتر روی سختی اثر می گذارند زیرا ذرات سختی بالایی دارند و ردپای ناشی از قفل زدن منجر به افزایش سختی می شود [28]. در مناطق مختلف نمونه، درجه سختی در ناحیه همزده به دلیل وجود نانوذرات، کاهش دانه بندی و مقدار تغییر شکل پلاستیکی بیشتر از هر ناحیه دیگری است و این ناحیه دارای چگالی ذرات ریز بالاتری نسبت به بقیه مناطق است.

با افزایش تعداد پاس ها، سختی در مناطق دیگر نمونه افزایش می یابد که به دلیل توزیع بهتر نانوذرات در سطح آلومینیوم است. بهترین نتیجه برای نمونه چهار پاس است که سختی آنها در مقایسه با فلز پایه حدود Hv ۳۵ افزایش یافته است. با توجه به مقدار ریزسختی، سختی با افزایش فاصله از TMAZ کاهش یافت. در منطقه متاثر از حرارت (HAZ) مقدار ریزسختی به دلیل رشد دانه کاهش یافت.

آزمایش کشش

آزمایش کشش برای به دست آوردن مقاومت تسلیم، استحکام کششی و ازدیاد طول فلز پایه و نمونه های جوش داده شده استفاده می شود [29]. جدول (۳) نتایج آزمایش کشش نمونه های جوش داده شده را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود استحکام کششی در نمونه های حاوی ذرات تقویت کننده نسبت به نمونه های بدون پودر افزایش یافته است. بهترین نتایج در نمونه های جوشی متعلق به نمونه چهار پاسی است که در آن استحکام به دست آمده نسبت به نمونه بدون پودر حدود MPa ۵۲ افزایش یافته است. به طور کلی سازوکار های تقویتی نمونه های حاوی ذرات تقویت کننده عبارتند از [30,31]:

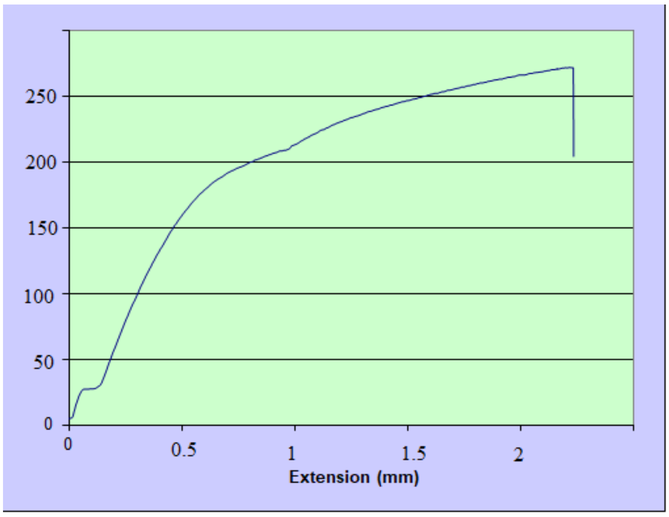
۱. مکانیزم اوروان
۲. اندازه دانه
۳. سختی ناشی از نابجایی های ایجاد شده توسط تفاوت در انقباض حرارتی بین ذرات تقویت کننده و فلز پایه
۴. کار سختی به دلیل اختلاف کرنش بین ذرات تقویت کننده و فلز پایه

شکل (۸) نتایج تست کشش برای نمونه پایه را نشان می دهد.

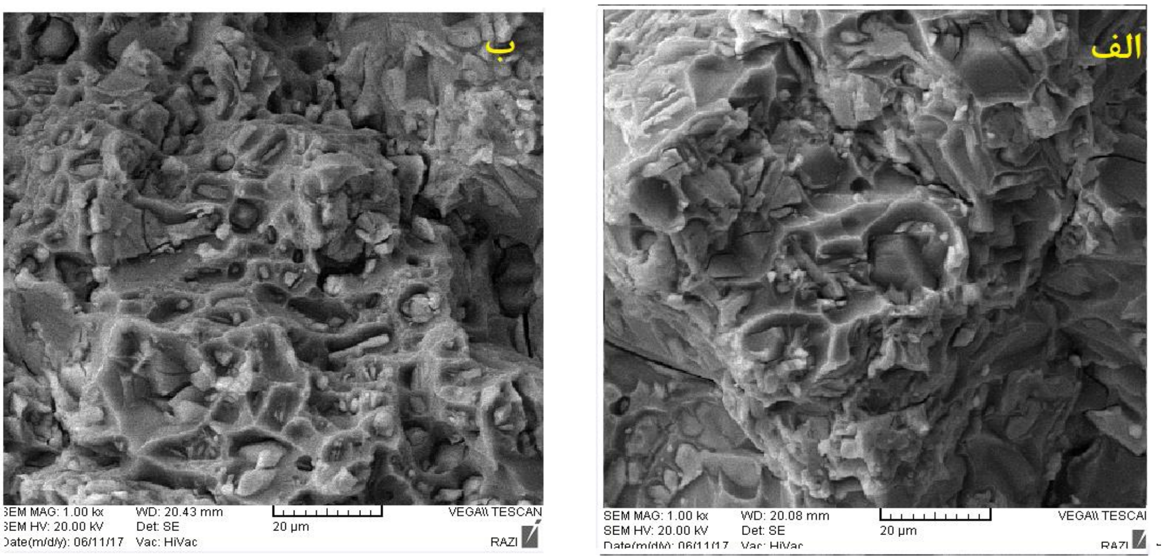
شکل (۹) سطح شکست نمونه های کششی را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود شکست در نمونه جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی شده بدون استفاده از نانوصفحات WS2 و نمونه چهار پاسی شکل پذیر است. اما یک تفاوت قابل مشاهده بین آنها وجود دارد; اندازه حفره ها در سطح نمونه های چهار پاس ریزتر از نمونه بدون پودر است و همچنین پخش بهتر ذرات تقویت کننده در این نمونه باعث افزایش خواص مکانیکی نمونه می شود.

جدول۳ نتایج کشش نمونه های جوشکاری شده در شرایط مختلف

نمونه جوشکاری شده	استحکام نهاییMPa	ازدیاد طول (٪)
نمونه پایه (یک پاس بدون نانوصفحه)	۲۵۱	۲۷
۲ پاس بدون نانوصفحه	۲۶۹	۲۳
۴ پاس بدون نانوصفحه	۲۸۵	۱۹
یک پاس با نانوصفحه	۲۶۸	۲۲
۲ پاس با نانوصفحه	۲۸۱	۲۱
۴ پاس با نانوصفحه	۳۰۲	۱۸



شکل ۸ نمودار تست کشش برای نمونه پایه



شکل ۹ سطح شکست نمونه های (الف) پایه و (ب) ۴ پاس بعد از فرآیند جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی

نتیجه گیری

در این مطالعه، اثرات تعداد پاس جوش بر ریزساختار و خواص مکانیکی اتصالات جوش لب به لب آلیاژ آلومینیوم ۵۰۸۳ جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی شده با افزودن نانو صفحات WS2 به شیار جوش بررسی شده است. ریزساختار و خواص مکانیکی مانند استحکام کششی و ریزسختی بررسی شده و نتایج زیر به دست آمده است:

۱. حداکثر مقدار سختی در کل نمونه با ناحیه تغییر شکل مکانیکی یافته اختصاص دارد که با کاهش اندازه دانه، مقادیر سختی افزایش می یابد.

۲. در نمونه های جوشکاری بدون پودر تقویت کننده، حداقل مقدار سختی و استحکام به دست می آید اما با افزودن نانوذرات تقویت کننده، خواص مکانیکی بهبود یافته است.

۳. مقدار سختی و استحکام کششی با افزایش تعداد پاس جوش افزایش یافته و بیشتر از نمونه ای است که بدون نانو پودر جوش داده شده است. دلیل آن توزیع یکنواخت تر ذرات در زمینه و شرایط قفل شدن است که باعث کاهش اندازه دانه می شود. بهترین نتیجه به نمونه ای نسبت داده می شود که توسط چهار پاس جوش جوش داده شده است.

تقدیر و تشکر

مراجع

[1] N. Kumar, W. Yuan, S. Rajiv, and Mishra, Friction Stir Welding of Dissimilar Alloys and Materials, 1nd ed, *Elsevier*, 2015, https://doi.org/10.1016/C2014-0-01707-8

[2] W. Thomas, "Friction stir butt welding, International Patent Application," International Patent Application PCT/GB92, Patent Application GB9125978.8, 6, December 1991.

[3] R. S. Mishra, and Z. Y. Ma, "Friction stir welding and processing, " *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 50, no. 1-2, pp 70–78, 2005. https://doi.org/10.1016/j.mser.2005.07.001

[4] N. Mathan Kumar, S. Senthil Kumaran, and L. A. Kumaraswamidhas, "Aerospace application on Al 2618 with reinforced – Si3N4, AlN and ZrB2 in-situ composites, " *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 672, no. 1, pp 238–250, 2016. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.155

[5] R. K. Uyyuru, M. K. Surappa, and S. Brusethaug, "Tribological behavior of Al-Si-SiCp composites/automobile brake pad system under dry sliding conditions," *Tribology International*, vol. 40, no. 2, pp. 365–373, 2007. https://doi.org/10.1016/j.triboint.2005.10.012

[6] P. Cavaliere, "Mechanical properties of friction stir processed 2618/Al2O3/20p metal matrix composite," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 36, pp. 1657–1665, 2005. https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.03.016

[7] P. Cavaliere, E. Cerri, L. Marzoli, and J. D. Santos, "Friction stir welding of ceramic particle reinforced aluminum based metal matrix composites," *Applied Composite Materials*, vol. 11, no. 4, pp. 247–258, 2004. https://doi.org/10.1023/B:ACMA.0000035478.71092.ec

[8] K. Nakata, S. Inoki, Y. Nagano, and M. Ushio, "Friction stir welding of Al2O3 particulate 6061 Al alloy composite," *Materials Science Forum*, vol. 426-432, no. 4, pp. 2873–2878, 2003. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.426-432.2873

[9] L. Ceschini, I. Boromei, G. Minak, A. Morri, and F. Tarterini, "Effect of friction stir welding on microstructure, tensile and fatigue properties of the AA7005/10vol % Al2O3p composite," *Composites Science and Technology*, vol. 67, no. 3-4, pp. 605–615, 2007. https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.07.029

[10] H. Uzun, "Friction stir welding of SiC particulate reinforced AA2124 aluminum alloy matrix composite," *Materials & Design*, vol. 28, no. 5, pp. 1440–1446, 2007. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2006.03.023

[11] L. M. Marzoli, A. V. Strombeck, J. F. D. Santos, C. Gambaro, and L. M. Volpone, "Friction stir welding of an AA6061/Al2O3/20p reinforced alloy," *Composites Science and Technology*, vol. 66, no. 2, pp. 363–371, 2006. https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.04.048

[12] K. A. A. Hassan, A. F. Norman, D. A. Price, and P. B. Prangnell, "Stability of nugget zone grain structures in high strength Al-alloy friction stir welds during solution treatment," *Acta Materialia*, vol. 51, no. 7, pp. 1923–1936, 2003. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00598-0

[13] M. Saeidi, M. Barmouz, and M. K. Besharati Givi, "Investigation on AA5083/AA7075+Al2O3 Joint Fabricated by

Friction Stir Welding: Characterizing Microstructure, Corrosion and Toughness Behavior," *Materials research*, vol. 18, no. 6, pp. 1156-1162, 2015. https://doi.org/10.1590/1516-1439.357714

[14] A. H. Feng, B. L. Xiao, and Z. Y. Ma, "Effect of microstructural evolution on mechanical properties of friction stir welded AA2009/SiCp composite," *Composites Science and Technology*, vol. 68, no. 9, pp. 2141–2148, 2008. https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.03.010

[15] H. Lombard, D. G. Hattingh, A. Steuwer, and M. N. James, "Optimising FSW process parameters to minimise defects and maximise fatigue life in 5083-H321 aluminium alloy," *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 75, no. 3–4, pp. 341–354, 2008. https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2007.01.026

[16] H. Bisadi, A. Tavakoli, M. Tour Sangsaraki, and K. Tour Sangsaraki, "The influences of rotational and welding speeds on microstructures and mechanical properties of friction stir welded Al5083 and commercially pure copper sheets lap joints," *Materials & Design*, vol. 43, no. 1, pp. 80–88, 2013. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.06.029

[17] M. Grujicic, G. Arakere, B. Pandurangan, A. Hariharan, C. F. Yen, B. A. Cheeseman, A. P. Reynolds, and M. A. Sutton, "Computational analysiss of material flow during friction sitr welding of AA5059 aluminum alloy," *Journal Mater. Eng. Perform*, vol. 21, no. 9, pp. 1824-1840, 2012. https://doi.org/10.1007/s11665-011-0069-z

[18] I. Shigematsu, Y. J. Kwon, K. Suzuki, T. Imai, and N. Saito, "Joining of 5083 and 6061 aluminum alloys by friction stir welding," *Journal of Materials Science Letters*, vol. 22, no. 5, pp. 353–356, 2003. https://doi.org/10.1023/A:1022688908885

[19] M. S. Han, S. J. Lee, J. C. Park, S. C. Ko, Y. B. Woo, and S. J Kim, "Optimum condition by mechanical characteristic evaluation in friction stir welding for 5083-O Al alloy," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 19, no. 1, pp. 17–22, 2009. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(10)60238-5

[20] J. J. S. Dilip, M. Koilraj, V. Sundareswaren, G. D. Janaki Ram, and S. R. Koteswara Rao, "Microstructural characterization of dissimilar friction stir welds between AA2219 and AA5083," *Transactions of the Indian Institute of Metals*, vol. 63, no. 3, pp. 757–64, 2010. https://doi.org/10.1007/s12666-010-0116-8

[21] G. Liu, L. E. Murr, C. S. Niou, J. C. Mclure, and F. R. Vega, "Microstructural aspects of the friction stir welding of 6061-T6 aluminum," *Scripta Materialia*, vol. 37, no. 1, pp. 355-361, 1997. https://doi.org/10.1016/S1359-6462(97)00093-6

[22] Y. S. Sato, H. Kokawa, M. Enomoto, and Sh. Jordan, "Microstructural evolution of 6063 aluminum during friction stir welding," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 30, no. 9, pp. 2429-2437, 1999. https://doi.org/10.1007/s11661-999-0251-1

[23] F. J. Humphreys, and R. Priestner, "Fine-grained alloys by thermomechanical processing," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 5, no. 1, p. 15-21, 2001. https://doi.org/10.1016/S1359-0286(00)00020-6

[24] J. Q. Su, T. W. Nelson, R. S. Mishra, and M. Mahoney, "Microstructural investigation of friction stir welded 7050-T651 aluminum," *Acta Materialia*, vol. 51, no. 3, pp. 713-729, 2003. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00449-4

[25] K. V. Jata, K. K. Sankaran, and J. J. Ruschau, "Friction-stir welding effects on microstructure and fatigue of aluminum alloy 7050-T7451," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 31(9), pp. 2181-2192, 2012. DOI:

10.1007/s11661-000-0136-9

[26] A. Shamsipur, S. F. Kashani-Bozorg, and A. Zarei-Hanzaki, "The effects of friction-stir process parameters on the fabrication of Ti/SiC nanocomposite surface layer," *Surface and Coatings Technology*, vol. 206, no. 6, pp. 1372-1381, 2011. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.08.065

[27] K. Y. Wang, T. D. Shen, M. X. Quan, and W. D. Wei, "HalI-Petch relationship in nanocrystalline titanium produced by ball-milling," *Journal of Materials Science Letters*, vol. 12, no. 1, pp. 1818-1820, 1993. https://doi.org/10.1007/BF00539997

[28] A. Dolatkhah, P. Golbabaei, M. K. Besharati Givi, and F. Molaiekiya, "Investigating effects of process parameters on microstructural and mechanical properties of Al5052/SiC metal matrix composite fabricated via friction stir processing," *Materials & Design*, vol. 37, no. 1, pp. 458- 464, 2012. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.09.035

[29] Dieter, George Ellwood, Mechanical metallurgy, 3rd Ed, New York, McGraw-Hill, , 1994. DOI: 10.4236/jss.2014.25011.

[30] S. Shahraki, S. Khorasani, R. Abdi Behnagh, Y. Fotouhi, and H. Bisadi, "Producing of AA5083/ZrO2 Nanocomposite by Friction Stir Processing (FSP)," *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 44, no. 6, pp. 1546-1553, 2013. https://doi.org/10.1007/s11663-013-9914-9

[31] C. Maxwell Rejil, I. Dinaharan, S. J. Vijay, and N. Murugan, "Microstructure and sliding wear behavior of AA6360/(TiC + B4C) hybrid surface composite layer synthesized by friction stir processing on aluminum substrate," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 552, no. 1, pp. 336–344, 2012. https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.05.049

[32] M. Raaft, T. S. Mahmoud, H. M. Zakaria, and T. A. Khalifa, "Microstructural, mechanical and wear behavior of A390/graphite and A390/Al2O3 surface composites fabricated using FSP," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 528, no. 18, pp. 5741–5746, 2011. https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.03.097

[33] M. Raturi, and A. Bhattacharya, "Electrochemical corrosion of AA6061-AA7075 double sided FSW joints prepared with and without secondary heating," *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology*, vol. 38, pp. 590-612, 2022. https://doi.org/10.1016/j.cirpj.2022.06.002

[34] D. G. Andrade, C. Leitão, N. Dialami, M. Chiumenti, and D. M. Rodrigues, "Modelling torque and temperature in friction stir welding of aluminium alloys," *International Journal of Mechanical Sciences*, vol. 182, pp. 105725, 2020. https://doi.org/10.1016/j.ijmecsci.2020.105725

[35] R. Prasad Mahto, and S. Kanta Pal, "Friction Stir Welding of Dissimilar Materials: An Investigation of Microstructure and Nano-Indentation Study," *Journal of Manufacturing Processes*, vol. 55, pp. 103-118, 2020. https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2020.03.050

[36] M. Raturi, and A. Bhattacharya, "Temperature variation and influence on local mechanical properties assessed by nanoindentation in AA6061-AA7075 dissimilar FSW," *International Communications in Heat and Mass Transfer*, vol. 148, pp. 107079, 2023. https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2023.107079

CONTENTS

Strengthening of Soda-Lime-Silicate Glasses Using Field-assisted Ion Exchange Method 1
Omid Banapour Ghaffari - Amirreza Fadaei- Pourya lotfipour- Bijan Eftekhari Yekta

Effects of Cooling Methods of Grinding on the Surface Characteristics and Microstructural Evaluations 17
Reza Rajabi – Masoud Pour – Hamid Sazegaran

Preparation of a Bilayer Coating of nHydroxyapatite/Poly(lactic-co-glycolic)acid on Mg and Investigation of Corrosion Properties and Biocompatibility 35
Mina Mohammadi Bardizadeh - Neda Aboudzadeh - Alireza khavandi - lireza Eivani

The Effect of adding Zirconium Carbide and Graphene Nanoplatelet on The Microstructure and Mechanical Properties of ZrB_2-Base Composite 51
Milad kheyrolahzadeh - Zohre Balak- Mahdi Azizieh- Mehdi Shahedi Asl

The Effect of Cold Rolling on the Microstructure and Texture Evolution of API 5L X70 Steel in Normal and 45°-Tilted Cross Sections 67
Seyed Hossein Hosseini Mortazavi - Mostafa Mirjalili - Mohammad Hadi Moayed - Gholamreza Ebrahimi
Ghasem Barati Darband

Investigating the Effect of Adding WS2 Nanosheets on the Microstructure and Mechanical Properties of 5083 Aluminum Alloy Welded by Friction Stir Welding (FSW) Method 83
Mohammad Alipour

JOURNAL OF METALLORGICAL AND MATERIALS ENGINEERING FERDOWSI UNIVERSITY OF MASHHAD

Ferdowsi University of Mashhad

ISSN 2008-7462

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

Editorial Board:

R. Azari khosroshahi	Associate Professor	Sahand University of Technology
G. R. Ebrahimi	Professor	Ferdowsi University of Mashhad
R. Bagheri	Professor	Sharif University of Technology
J. Javadpour	Professor	Iran University of Science & Technology
G .Barati Darband	Assistant Professor	Ferdowsi University of Mashhad
A. Haerian Ardakani	Professor	Sadjad University of Technology
M. Haddad Sabzevar	Professor	Ferdowsi University of Mashhad
S. M. Zebarjad	Professor	Shiraz University
S. A. Sajjadi	Professor	Ferdowsi University of Mashhad
M. Salehi	Professor	Isfahan University of Technology
M. R. Torroghinejad	Associate Professor	Isfahan University of Technology
H. Arabi	Professor	Iran University of Science & Technology
A. R. Kiani Rashid	Professor	Ferdowsi University of Mashhad
J. Vahdati Khaki	Professor	Ferdowsi University of Mashhad
Dr. Jinyang Li	Associate Professor	Applied Chemistry, Huazhong University of Science and Technology (HUST), Wuhan, China
Dr. Ionela Poenita Birloaga	Associate professor	Chemical Engineering at University of L’Aquila
Dr. Masoud Sakaki	Postdoctoral Researcher	University of Duisburg-Essen, Germany
Dr. Hossein Shalchian	Postdoctoral Researcher	Laboratory of Integrated Treatment of Industrial Waste and Wastewater, University of L’Aquila, Italy
Dr. Farhad Saba	Postdoctoral Researcher	School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai,China

Text Editor: A. Dehghan - S. Mollazadeh Beidokhti
Administrative Director: T. Hooshmand
Typist: A. Noie – T. Hooshmand

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

ISSN 2008 -7462

Ferdowsi University of Mashhad

JOURNAL OF METALLURGICAL AND MATERIALS ENGINEERING

Strengthening of Soda-Lime-Silicate Glasses Using Field-Assisted Ion Exchange Method 1
Omid Banapour Ghaffari - Amirreza Fadaei
Pourya lotfipour- Bijan Eftekhari Yekta

Effects of Cooling Methods of Grinding on the Surface Characteristics and Microstructural Evaluations 17
Reza Rajabi - Masoud Pour - Hamid Sazegaran

Preparation of a Bilayer Coating of nHydroxyapatite/Poly(lactic-co-glycolic) acid on Mg and Investigation of Corrosion Properties and Biocompatibility 35
Mina Mohammadi Bardizadeh - Neda Aboudzadeh
Alireza khavandi - lireza Eivani

The Effect of adding Zirconium Carbide and Graphene Nanoplatelet on The Microstructure and Mechanical Properties of ZrB_2-Base Composite 51
Milad kheyrolahzadeh - Zohre Balak- Mahdi Azizieh
Mehdi Shahedi Asl

The Effect of Cold Rolling on the Microstructure and Texture Evolution of API 5L X70 Steel in Normal and 45°-Tilted Cross Sections 67
Seyed Hossein Hosseini Mortazavi - Mostafa Mirjalili
Mohammad Hadi Moayed - Gholamreza Ebrahimi
Ghasem Barati Darband

Investigating the Effect of Adding WS2 Nanosheets on the Microstructure and Mechanical Properties of 5083 Aluminum Alloy Welded by Friction Stir Welding (FSW) Method 83
Mohammad Alipour

Serial No. 35

Vol. 35, No. 3
Autumn 2024