

# تولید و بررسی ریزساختار نانوکامپوزیت ریختگی $ZrO_2/AZ91$

رامین جمشیدی آلاشتی<sup>۱،۲\*</sup>، منصور برونی<sup>۲</sup> و بهزاد نیرومند<sup>۱</sup>

۱. دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

۲. شرکت صنایع هواپیماسازی ایران (هسا)، شاهین شهر

(دریافت مقاله: ۱۳۹۰/۰۱/۱۱ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۱/۰۷/۲۹)

چکیده -  
/

AZ91

CO<sub>2</sub>

AZ91

واژگان کلیدی :

## Production and microstructural investigation of cast $ZrO_2/AZ91$ nanocomposite

R. Jamshidi-Alashti<sup>1,2,\*</sup>, M. Borouni<sup>1,2</sup> and B. Niroumand<sup>1</sup>

1. Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology

2. Iran Aircraft Manufacturing Company (HESA), Shahinshahr

**Abstract:** Application of ceramic reinforcements is one of the effective and well-known ways to refine the microstructure of brittle metals such as magnesium. In this research, the influence of nano/micro particles of zirconia on the microstructure of cast

\* : مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: jamshidi.ramin.a@gmail.com

*AZ91 alloy was studied. At the first stage, nano and micro  $ZrO_2$  powders were blended through mechanical alloying procedure. In five specimens, the total amount of nano and micro reinforcements in the final mixture was fixed at 5 wt%, whereas their ratio was varied. Two other composites were also produced using 5wt% of nano or micro particles of zirconia. These powder mixtures were then stirred in the molten AZ91 at 650 °C by vortex method and finally cast in a sand mold at 615 °C. For comparison, two monolithic castings including a conventionally cast specimen and a super heat-treated sample were also cast. The average grain sizes for all composites were decreased with respect to both monolithic castings. The best results in terms of grain size and microstructure improvement were obtained for AZ91/5wt% nano  $ZrO_2$  composite with remarkable improvement in comparison with monolithic castings.*

**Keywords:** Composite, Zirconia powder, AZ91 alloy, Vortex casting

## ۱- مقدمه

امروزه استفاده از فلزات سبک ساختاری، همچون منیزیم، آلومینیوم و تیتانیوم مورد رغبت بسیاری از صنعتگران قرار گرفته است [۱]. در بین فلزات صنعتی، منیزیم با چگالی  $1/738 \text{ g/cm}^3$  سبکترین فلز است و از این رو دارای کاربردهای بالقوه‌ای در صنایع هوافضا، حمل و نقل و تجهیزات ورزشی است [۲]. اما جدا از این خصوصیت ویژه، مدول (۴۳-۴۵/۷ گیگا پاسکال) و استحکام کم منیزیم، باعث محدودیت کاربری آن گشته است [۳]. از طرف دیگر منیزیم به دلیل داشتن ساختار هگزاگونال فشرده و در نتیجه آن وجود تنها سه سیستم لغزش، چقرمگی و شکل پذیری کمی از خود نشان می‌دهد [۲ و ۴]. در بین آلیاژهای منیزیم، آلیاژهای Mg-Al-Zn به خصوص آلیاژ AZ91 کاربرد گسترده‌ای در صنایع مختلف دارند چراکه حضور روی در منیزیم، باعث ریزکندگی دانه‌ها می‌شود و عنصر آلومینیوم علاوه بر ریزکندگی، افزایش مقاومت مکانیکی این فلز را نیز در پی دارد [۵ و ۶]. مقاومت به خوردگی و استحکام نسبتاً بالا، از ویژگی‌های خاص آلیاژ AZ91 نسبت به دیگر آلیاژهای منیزیم است [۷].

برای گسترش استفاده از منیزیم و آلیاژهای آن به عنوان یک ماده سازه‌ای، لازم است تا ریزساختار و خواص مکانیکی آن بهبود پیدا کند. در حالت معمول، منیزیم و آلیاژهای آن به صورت دانه درشت و با ریزساختاری دندردیتی منجمد می‌شوند. با توجه به مزایای ریزدانه‌گی در آلیاژهای ریختگی منیزیم، از جمله بهبود استحکام و داکتیلیتی، تاکنون از روش‌های مختلفی توسط محققان برای بهبود ریزساختار آن

استفاده شده است. از جمله روش‌های مورد استفاده می‌توان به افزایش سرعت سرد کردن، اضافه کردن  $FeCl_3$ ، تلقیح کربن، اضافه کردن عناصر آلیاژی، استفاده از عناصر و یا ترکیبات مختلف به عنوان ذرات کامپوزیتی، عملیات فوق ذوب روی مذاب و استفاده از عملیات مکانیکی همچون هم زدن مذاب در حال انجماد، لرزش الکترومغناطیسی و یا استفاده از عملیات آلتراسونیک اشاره کرد [۸-۱۶].

برای برطرف کردن نقائص این فلز صنعتی، می‌توان از اضافه کردن ذرات خارجی به عنوان ماده جوانه زا و نیز تقویت کننده استفاده کرد. در این میان با پیشرفت در روش‌های تولید مواد و توانایی تولید ذرات نانومتری، نانوکامپوزیت‌های ذره‌ای به عنوان راه حلی برای بهبود خواص فلزاتی چون منیزیم مطرح شده‌اند. نانو ذرات اکسیدی، به علت دارا بودن نسبت سطح به حجم بالا، می‌توانند نقش مهمی در جوانه زایی و در نتیجه بهبود خواص ساختاری و مکانیکی فلزات و آلیاژها ایفا کنند. تحقیقات انجام شده بر روی اثرات افزودن زیرکونیا به آلومینیوم، مس، منیزیم و آلیاژهای آن‌ها، نشان دهنده قابلیت این ذره‌سرامیکی در بهبود ریزساختار و نیز خواص مکانیکی زمینه خود است [۱۷-۲۰]. پایداری حرارتی و ابعادی خوب، تافنس و استحکام مکانیکی بالا و نیز مدول الاستیکی در حد فولادهای زنگ زن، باعث استفاده گسترده از این ماده سرامیکی شده است [۲۱]. این ذره سرامیکی حتی در دماهای بالا هم رفتار مکانیکی قابل توجهی از خود نشان می‌دهد به طوری که استحکام و مدول الاستیک آن در دمای ۱۰۹۰ درجه

جدول ۱- ترکیب شیمیایی آلیاژ AZ91C استاندارد و مورد استفاده.

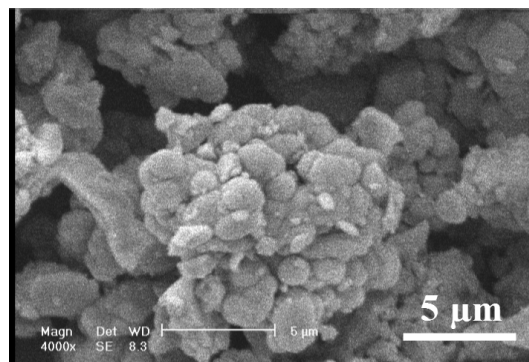
| ترکیب شیمیایی (%)  | Al      | Zn     | Mn     | Si    | Cu    | Ni     | Mg        | دمای لیکوئیدوس (°C) |
|--------------------|---------|--------|--------|-------|-------|--------|-----------|---------------------|
| آلیاژ استاندارد    | ۸/۳-۹/۷ | ۰/۳۵-۱ | > ۰/۱۳ | < ۰/۵ | < ۰/۱ | < ۰/۰۳ | باقیمانده | ۵۹۵                 |
| آلیاژ مورد استفاده | ۸/۶۳    | ۰/۵۹   | ۰/۱۷   | —     | ۰/۰۵  | —      | باقیمانده | ۵۹۰                 |

مقایسه نتایج حاصل از وارد کردن ذرات زیرکونیا به درون زمینه آلیاژ منیزیم، از عملیات فوق ذوب روی مذاب<sup>۱</sup>، به عنوان روشی رایج و ارزان در صنایع مختلف ریخته گری، برای ریزدانه کردن آلیاژهای منیزیم استفاده شد.

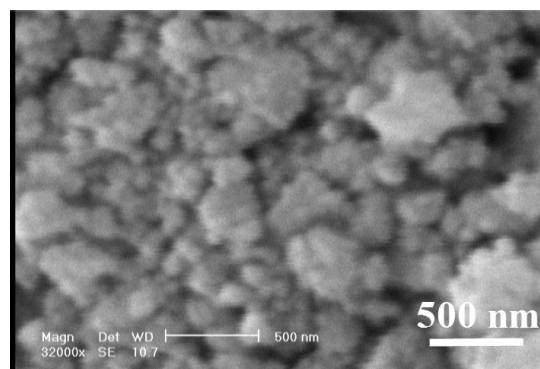
## ۲- مواد و روش تحقیق

در جدول (۱) ترکیب شیمیایی آلیاژ AZ91C مورد استفاده در این پژوهش و همچنین تحلیل استاندارد آن نشان داده شده است. برای تقویت آلیاژ AZ91 و تولید کامپوزیت، از پودر زیرکونیا ( $ZrO_2$ ) با دو اندازه مختلف نانومتری و میکرونی با خلوص بالای ۹۰ درصد، به ترتیب تولید شده توسط شرکت‌های تکنان<sup>۲</sup> و مرک<sup>۳</sup>، استفاده شد. گستره‌ی تغییرات اندازه‌ی ذرات برای پودرهای نانومتری و میکرونی به ترتیب ۲۰-۱۵ نانومتر و ۳۰-۱ میکرون است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی این پودرها در شکل‌های (۱) و (۲) ارائه شده است.

به منظور تهیه مذاب AZ91، از دو نوع کوره استفاده شد، بدین صورت که برای ذوب آلیاژ از یک کوره مشعلی با سوخت گاز طبیعی (به قطر داخلی ۲۰ cm و ارتفاع ۵۰ cm و همچنین توان ۲۵ kW) و برای نگهداری و کنترل دما از یک کوره مقاومتی (با حجم  $۰/۰۴ m^3$  و توان ۷ kW) استفاده شد. علت انتخاب این روش برای ذوب آلیاژ این بود که سرعت تهیه مذاب در کوره گازی بسیار بیشتر از کوره مقاومتی است و نیز با کاهش زمان تهیه ذوب، می‌توان تا حدی از اکسیداسیون مذاب جلوگیری به عمل آورد. به محض ذوب شدن آلیاژ در کوره گازی، به منظور کنترل دقیق دمایی، بوت-



شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از پودر میکرونی زیرکونیا.

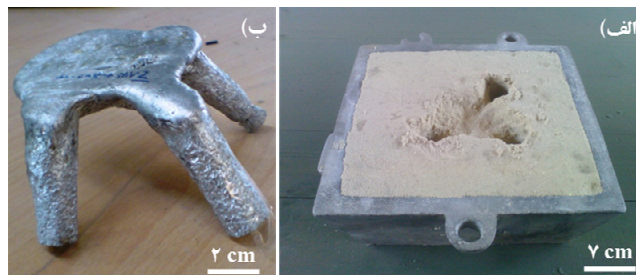


شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از پودر نانومتری زیرکونیا.

سانتی‌گراد به ترتیب ۸۳ MPa و ۱۳۲ GPa است [۲۲]. علیرغم این امتیازات، تاکنون تحقیقات کافی در زمینه تقویت کردن منیزیم و آلیاژهای آن با زیرکونیا انجام نگرفته است. در تحقیق حاضر، به منظور بهبود ریزساختار آلیاژ AZ91C، از نانو و میکرو ذرات زیرکونیا ( $ZrO_2$ ) تحت عملیات ریخته‌گری گردابی استفاده شد. همچنین، برای

جدول ۲- ترکیب فلاکس مورد استفاده در این تحقیق.

| اجزا      | MgCl <sub>2</sub> | CaCl <sub>2</sub> | CaF | MgO | NaCl | KCl |
|-----------|-------------------|-------------------|-----|-----|------|-----|
| درصد وزنی | ۴۰                | ۱۴                | ۲۰  | ۱۲  | ۷    | ۷   |



شکل ۳- (الف) نمونه‌ای از قالب ماسه‌ای مورد استفاده در این تحقیق به همراه (ب) یک نمونه از قطعه ریختگی آلیاژ منیزیم.

CO<sub>2</sub> استفاده شد. از دلایل این امر می‌توان به نزدیک بودن به شرایط تولید صنعتی قطعات ریختگی آلیاژهای منیزیم و همچنین کم بودن سرعت انجماد قالب‌های ماسه‌ای اشاره کرد. زیرا در سرعت‌های پایین سرد شدن مذاب، اثر ماده جوانه‌زا بر روی ریزدانه‌گی آلیاژ محسوس‌تر خواهد بود. برای جلوگیری از واکنش بین منیزیم مذاب و رطوبت که می‌تواند باعث ایجاد هیدروژن شود، باید بازدارنده مناسبی به ماسه قالبگیری افزوده شود. در ماسه‌ای که از گاز کربنیک برای اتصال آن استفاده می‌شود، معمولاً از گوگرد و اسید بوریک به عنوان کمک قالب‌گیر و بازدارنده استفاده می‌شود. با توجه به مطالب فوق، در تهیه قالب ماسه‌ای CO<sub>2</sub>، از حدود ۵/۵ درصد گوگرد و ۱-۵ درصد وزنی اسید بوریک استفاده شد [۵]. محفظه داخلی قالب ماسه CO<sub>2</sub> مورد استفاده شامل سه حفره استوانه‌ای شکل هر کدام به قطر ۱۵ میلی‌متر و ارتفاع ۷۰ میلی‌متر بود. این سه حفره با یک شیب انتخابی و به صورت واگرا از هم تعبیه می‌شدند. در محل تماس بین این سه حفره یک حوضچه مذاب طراحی شد به طوری که مذاب ابتدا وارد آن شده و سپس سه حفره قالب را پر می‌کرد. در شکل (۳)، حفره قالب ماسه‌ای مورد نظر به همراه نمونه‌ای از

حاوی مذاب به کوره الکتریکی که از قبل روشن شده بود و در نزدیکی کوره گازی قرار داشت، منتقل می‌شد و پس از رسیدن به دمای مورد نظر تحت عملیات هم زدن قرار می‌گرفت. به دلیل حلالیت خیلی کم آهن در منیزیم و به منظور تهیه مذاب، از بوته‌ای فولادی و از جنس فولاد CK45 استفاده شد. بر روی دیواره داخلی بوته، سه نوار به ضخامت ۲ و به پهنای ۵ میلی‌متر و با فاصله ۱۲۰ درجه از همدیگر جوش داده شدند. این عمل به منظور جلوگیری از ایجاد گرداب روی سطح مذاب، سرریز شدن مذاب در حین هم زدن و نیز کاهش تلاطم و در نتیجه آن کم شدن جذب گاز و اکسیداسیون شدید مذاب انجام گرفت.

به دلیل تلاطم بالا در فرایند ریخته‌گری گردابی و از طرف دیگر تمایل بالای منیزیم به اکسیداسیون، می‌بایست از تماس مذاب با اتمسفر اطراف آن جلوگیری کرد، چراکه در غیر این صورت مذاب به شدت سوخته و تنها، اکسید سفید رنگ آن بر جا خواهد ماند. در این تحقیق برای حفاظت مذاب آلیاژ AZ91، از فلاکسی با ترکیب طبق جدول (۲) استفاده شد. مقدار کمی از این فلاکس، قبل و بعد از ذوب آلیاژ اضافه می‌شد.

برای قالب‌گیری تمامی نمونه‌های ریختگی، از قالب ماسه

### جدول ۳- شرایط نمونه های ریختگی تولید شده در این

پژوهش.

| شماره نمونه | درصد تقویت کننده                             |
|-------------|----------------------------------------------|
| ۱           | بدون تقویت کننده (نمونه شاهد)                |
| ۲           | بدون تقویت کننده (عملیات فوق گداز روی مذاب)  |
| ۳           | ۵ درصد میکرو ذرات زیرکونیا                   |
| ۴           | ۵/۰ درصد نانو + ۴/۵ درصد میکرو ذرات زیرکونیا |
| ۵           | ۱ درصد نانو + ۴ درصد میکرو ذرات زیرکونیا     |
| ۶           | ۱/۵ درصد نانو + ۳/۵ درصد میکرو ذرات زیرکونیا |
| ۷           | ۲ درصد نانو + ۳ درصد میکرو ذرات زیرکونیا     |
| ۸           | ۲/۵ درصد نانو + ۲/۵ درصد میکرو ذرات زیرکونیا |
| ۹           | ۵ درصد نانو ذرات زیرکونیا                    |

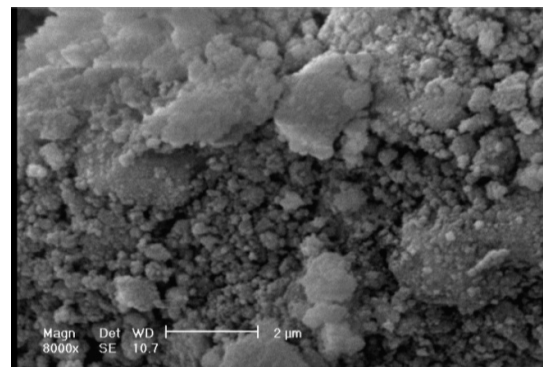
قطعه ریخته شده در آن نشان داده شده است.

برای تولید کامپوزیت آلیاژ منیزیم با ذرات زیرکونیا، ابتدا نانو و میکرو ذرات زیرکونیا با نسبت های مختلف، توسط دستگاه آسیاب کاری رتچ<sup>۴</sup> (مدل PM 100) با همدیگر مخلوط شدند. پارامترهای مورد نظر برای اختلاط عبارت اند از: نسبت گوی به پودر ۵:۱، سرعت چرخش rpm ۲۵۰ و زمان اختلاط نیم ساعت. درصد وزنی تقویت کننده در آلیاژ، برای تمامی حالات به اندازه ۵ درصد وزنی زیرکونیا (مجموع درصد های وزنی نانو و میکرو ذرات زیرکونیا) ثابت در نظر گرفته شد. تمامی نمونه های ریختگی مورد بررسی در این تحقیق، در جدول (۳) آورده شده است. برای مقایسه نتایج حاصل از وارد کردن ذرات زیرکونیا به درون زمینه آلیاژ منیزیم، از دو نمونه، یکی بدون تقویت کننده (نمونه شاهد) و دیگری نمونه تولید شده به روش عملیات فوق گداز مذاب، به عنوان روشی رایج و ارزان برای ریزدانه کردن آلیاژ های منیزیم در صنایع مختلف ریخته گری، نیز استفاده شده است. عملیات فوق گداز مذاب برای ریز دانه کردن نمونه ریختگی شامل نگه داشتن مذاب در دمای ۸۷۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۵-۱۰ دقیقه و سپس ریختن آن به داخل قالب در

دمای ۷۲۰ درجه سانتیگراد است [۸ و ۹].

برای ریخته گری نمونه ها، ابتدا با توجه به وجود ۵ درصد وزنی تقویت کننده در کامپوزیت نهایی، شمش اولیه مورد نیاز بریده و سپس وزن می شد و پس از آن برای جاسازی پودر زیرکونیا (نانو + میکرو)، با استفاده از مته شماره ۴ چندین سوراخ در داخل شمش ایجاد شده و مخلوط های پودری در این حفرات قرار داده می شد. پس از ذوب این مجموعه در بالای کوره گازی و انتقال آن به کوره مقاومتی، هنگام رسیدن دما به ۶۵۰ درجه سانتیگراد، همزن تا نصف ارتفاع مذاب به زیر سطح مذاب وارد شده و در مدت ۳ دقیقه و با سرعت rpm ۵۰۰، عملیات اختلاط مذاب با تقویت کننده توسط همزدن انجام می گرفت که در حین این مدت دمای مذاب به نزدیک ۶۲۰ درجه سانتیگراد می رسید. پس از این مرحله، بوته از محل خود خارج شده و در نهایت به محض اینکه ترمومتر دمای ۶۱۵ درجه سانتیگراد را نشان می داد، مذاب به داخل حفره قالب ماسه CO<sub>2</sub> ریخته می شد. در این پژوهش، همزن از جنس فولاد ساده کربنی و دارای سه پره با زاویه ۴۵ درجه نسبت به محور همزن بود. ضخامت پره ها ۲ میلیمتر، عرض آن ها ۱۲ میلیمتر و طول آن ها نسبت به مرکز محور حدود ۱۵ میلیمتر بود.

ریز ساختار نمونه های ریختگی AZ91 را به دلیل وجود فاز ترد یوتکتیک، Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>، در مرز و نیز داخل دانه ها، نمی توان به راحتی حکاکی (اچ) کرد. در واقع با حکاکی چنین نمونه هایی، تنها می توان ساختار دندردیتی را دید و مرز دانه هرگز قابل تشخیص نخواهد بود. به منظور مشخص کردن مرزدانه و نیز کمی کردن اندازه دانه ها و در نهایت تحلیل آن ها، تمامی نمونه های متالوگرافی به مدت ۲ ساعت و در دمای ۴۲۰ درجه سانتیگراد تحت عملیات انحلالی قرار گرفتند. این پدیده باعث انحلال و خارج شدن فاز Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> از مرزدانه و در نتیجه آشکار شدن مرزدانه شد. این عمل توسط محققان مختلفی مورد بررسی قرار گرفته و اثبات شده است که این عملیات تاثیر چندانی بر اندازه دانه ها نمی گذارد



شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مخلوط پودری حاوی ۱۰ درصد نانو + ۹۰ درصد میکرو ذرات زیرکونیا پس از عملیات آلیاژسازی مکانیکی. پس از وارد کردن این مخلوط در مذاب، نمونه کامپوزیتی شماره ۴ حاصل خواهد شد.

با کیفیت تصویر ۳ مگاپیکسل و نیز میکروسکوپ الکترونی روبشی فیلیپس<sup>۵</sup> مدل XL30 انجام گرفت. برای تحلیل عنصری نمونه‌های کامپوزیتی، از طیف سنج تفرق انرژی اشعه ایکس (EDAX) نصب شده بر روی میکروسکوپ الکترونی روبشی سرون<sup>۶</sup> مدل AIS-2100 استفاده شد. تحلیل حرارتی مخلوط پودری AZ91+ ZrO<sub>2</sub> توسط تحلیل DTA در یک محفظه تحت گاز آرگون و با سرعت افزایش دمای ۱۰ °C/min انجام گرفت. برای این منظور، مخلوطی حاوی ۵ درصد وزنی نانو ذرات زیرکونیا و ۹۵ درصد وزنی پودر آلیاژ AZ91 تحت آزمون حرارتی قرار گرفت.

### ۳- نتایج و بحث

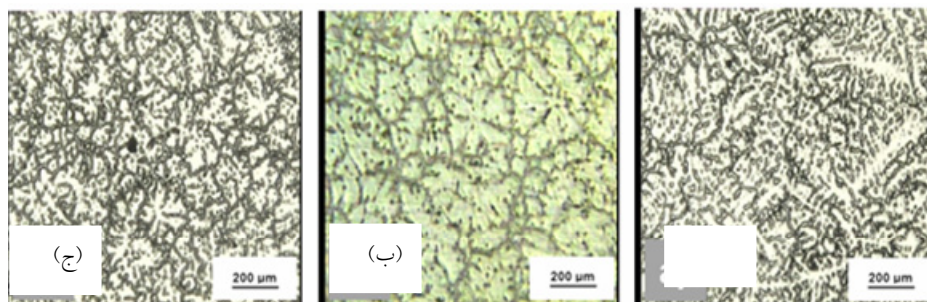
تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه حاوی ۵/۰ درصد نانو + ۴/۵ درصد میکرو ذرات زیرکونیا پس از عملیات آلیاژسازی مکانیکی، به عنوان نمونه در شکل (۴) نشان داده شده است. با توجه به تصویر مشاهده می‌شود که توده‌های سفید رنگ نانو ذرات زیرکونیا، در اطراف میکرو ذرات قرار گرفته‌اند، اما با وجود این، همچنان بسته‌هایی از نانو ذرات آگلومره شده زیرکونیا در قسمت‌های مختلف مشاهده می‌شود. می‌توان گفت که استفاده همزمان از میکرو و نانو ذرات زیرکونیا، نتوانسته است به طور کامل باعث توزیع یکنواخت نانو ذرات و نیز کاهش آگلومراسیون آن‌ها شود. زیرا اندازه ذرات میکرونی زیرکونیا در حدود ۱-۳۰ میکرومتر یعنی حدود ۱۰۰۰ برابر اندازه نانو ذرات زیرکونیا است. از این رو با مخلوط کردن این دو پودر با هم، انتظار می‌رفت که با قرار گرفتن پودر نانو در اطراف ذرات میکرونی زیرکونیا، تا حدودی از آگلومره شدن آن‌ها کاسته شود. با توجه به کاهش حجم پودرها بعد از مخلوط شدن آن‌ها، می‌توان حدس زد که تا حدودی از آگلومراسیون پودرها کاسته و همچنین توانسته باشند در هم توزیع شوند زیرا این کاهش حجم برای نمونه پودری نانومتری بسیار چشم گیر بوده است. در واقع با قرار گرفتن ذرات تشکیل دهنده توده متخلخل پودر نانو زیرکونیا،

[۲۳ و ۲۴]. نمونه‌ها بعد از ریخته‌گری بریده و قسمت‌های مشابهی از هر نمونه برای بررسی متالوگرافی و ریزساختار انتخاب شد. حکاکی بر روی نمونه‌ها توسط دو محلول اچ مختلف انجام گرفت:

محلول اول: برای مشخص کردن ریزساختار دندردیتی نمونه‌ها از محلول نایتال استفاده شد. زمان نگه داری نمونه‌ها در این محلول در حدود ۴-۲ ثانیه بود.

محلول دوم: برای مشخص کردن مرز دانه نمونه‌ای ریختگی، از محلول استیک گلیکول با ترکیب ۲۰ ml استیک اسید، ۱ ml اسید نیتریک، ۶۰ ml اتیلن گلیکول و ۲۰ ml آب مقطر [۱۰] استفاده شد. نمونه‌ای آنیل شده، به مدت ۱۰-۸ ثانیه در این محلول نگه‌داری شدند.

بررسی اندازه دانه بر روی نمونه‌هایی که پس از عملیات حرارتی متالوگرافی شدند، صورت گرفت. در این پژوهش برای اندازه‌گیری میانگین اندازه دانه نمونه‌های مختلف، از روش تقاطع خطی، که تحت استاندارد E 112-85 در استاندارد ASTM موجود است، استفاده شد. برای هر نمونه حدود ۵۰ خط تقاطع رسم شد. ثبت تصاویر ریزساختار نمونه‌های ریختگی و نیز پودرها، توسط میکروسکوپ نوری



شکل ۵- ریزساختار دندریتی نمونه های (الف) بدون تقویت کننده، (ب) ریخته شده به روش عملیات فوق گداز مذاب و نیز (ج) کامپوزیت حاوی ۲/۵ درصد وزنی نانو زیرکونیا + ۲/۵ درصد میکرو زیرکونیا.

در تصویر ریزساختار نمونه شاهد دندریت هایی با ابعاد بالاتر از ۴۰۰ میکرون هم دیده می شود. حتی در نمونه ریخته شده به روش عملیات فوق گداز مذاب نیز، دندریت های درشت همچنان حضور دارند تنها با این تفاوت که اندازه دندریت ها، نسبت به نمونه شاهد کمی کمتر شده است. اختلافی که می توان در ریزساختار دندریتی نمونه ها مشاهده کرد، کاهش نسبت ابعادی دندریت ها در نمونه های کامپوزیتی و نیز نمونه ریخته شده به روش عملیات فوق گداز مذاب، نسبت به نمونه شاهد است. از طرف دیگر، گستره تغییرات اندازه دندریت ها در نمونه شاهد بسیار بیشتر از حالت همگن نمونه های کامپوزیتی است. در کل می توان گفت که نانو و میکرو ذرات زیرکونیا، توانسته اند ریزساختار دندریتی در نمونه شاهد را بهتر از روش عملیات فوق گداز روی مذاب همگن کنند.

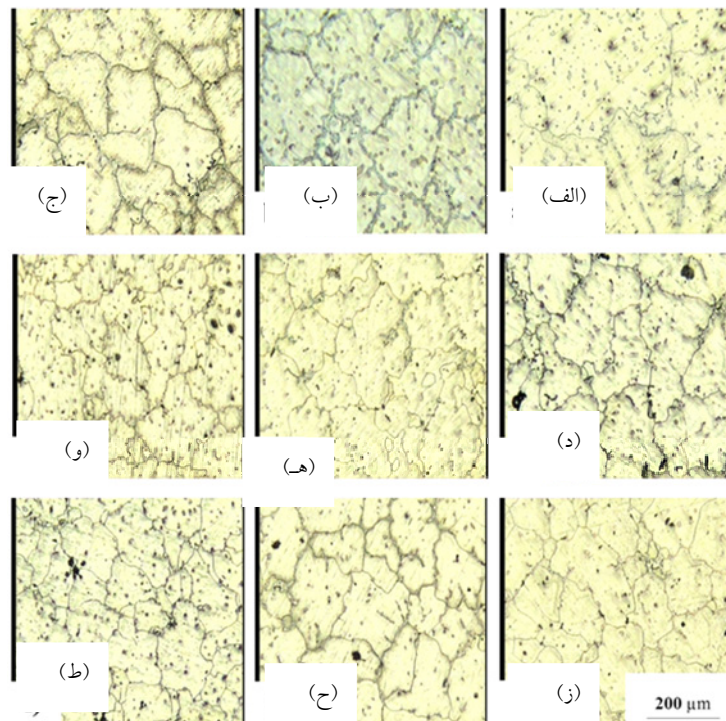
میانگین طول قطاع های اندازه گیری شده برای نمونه های مختلف از روش تقاطع خطوط (حداقل ۵۰ مقطع برای هر نمونه)، در جدول (۴) مشاهده می شود. کوچکتر بودن مقدار میانگین قطاع ها (میانگین اندازه دانه)، بیانگر وجود ساختاری ظریف تر است. هر چه ساختار ظریف تر و ریزدانه تر باشد، ماده خواص مطلوب تری دارد. طبق رابطه هال-پیچ، ریزدانه تر شدن باعث افزایش استحکام می شود. همچنین در ساختار ظریف مواع بیشتری در سر راه ترک در حال رشد وجود دارد

در اطراف و نیز فضای بین میکرو ذرات، این کاهش حجم ظاهر گشته است.

ریز ساختار دندریتی نمونه غیر کامپوزیتی، نمونه ریخته شده به روش عملیات فوق گداز روی مذاب و نیز یک نمونه کامپوزیتی، در شکل (۵) به تصویر کشیده شده است. ریزساختار دندریتی تمامی نمونه های کامپوزیتی تقریباً مشابه هم دیگر بود، لذا تنها تصویر دندریتی نمونه حاوی ۲/۵ درصد وزنی نانو زیرکونیا + ۲/۵ درصد وزنی میکرو زیرکونیا آورده شده است. در حین انجماد آلیاژ AZ91، ابتدا دندریت های اولیه فاز  $\alpha$  غنی از منیزیم شکل می گیرند سپس با کاهش دما و پس زده شدن آلومینیوم در بین دندریت ها، واکنش یوتکتیک حاصل شده و فاز  $Mg_{17}Al_{12}$  تولید می شود. در ریزساختار نمونه غیر کامپوزیتی، که کم و بیش در ریزساختار نمونه های کامپوزیتی نیز تکرار می شود، حضور دو فاز مشخص است: دانه های اولیه دندریتی فاز غنی از منیزیم (مناطق روشن) و فازهای یوتکتیکی موجود در بین شاخه های دندریتی (مناطق تیره). در واقع، فاز غالب در منطقه بین دندریتی فاز ترد  $Mg_{17}Al_{12}$  است.

با توجه به تصاویر، مشخص می شود که ساختار دندریتی نمونه شاهد، حاوی دندریت هایی کشیده و اصلاح نشده ای است حال آنکه در تمامی نمونه های کامپوزیتی، این وضعیت به حالتی با دندریت های ریز و هم محور تعدیل یافته است.





شکل ۶- (الف) ریزساختار نمونه‌های بدون تقویت کننده، (ب) ریخته شده به روش عملیات فوق‌گداز مذاب و نیز (ج) کامپوزیت‌های حاوی ۵ درصد وزنی میکرو زیرکونیا، (د) ۵ درصد وزنی نانو زیرکونیا + ۴/۵ درصد میکرو زیرکونیا، (هـ) ۱ درصد وزنی نانو زیرکونیا + ۴ درصد میکرو زیرکونیا، (و) ۱/۵ درصد وزنی نانو زیرکونیا + ۳/۵ درصد میکرو زیرکونیا، (ز) ۲ درصد وزنی نانو زیرکونیا + ۳ درصد میکرو زیرکونیا، (ح) ۲/۵ درصد وزنی نانو زیرکونیا + ۲/۵ درصد میکرو زیرکونیا و (ط) ۵ درصد وزنی نانو زیرکونیا.

نمونه است تا آنجایی که بسیاری از دانه‌های نمونه شاهد، به دلیل درشت دانگی، نمی‌توانستند به تنهایی در کادر تصویر عکسبرداری قرار گیرند. با بررسی نتایج جدول (۴) و نیز شکل (۶)، مشخص می‌شود که حضور نانو ذرات و میکرو ذرات زیرکونیا به طور چشم‌گیری باعث ریزدانگی ساختار در نمونه‌های کامپوزیتی، هم نسبت به نمونه بدون تقویت‌کننده (نمونه شاهد) و هم نسبت به نمونه ریخته شده به روش عملیات فوق‌گداز مذاب، شده است. در واقع، میانگین اندازه دانه تمامی کامپوزیت‌ها کاهش پیدا کرده است. بالاترین درصد این کاهش، در نمونه تقویت شده با ۵ درصد نمونه شاهد و نمونه ریخته شده به روش عملیات فوق‌گداز

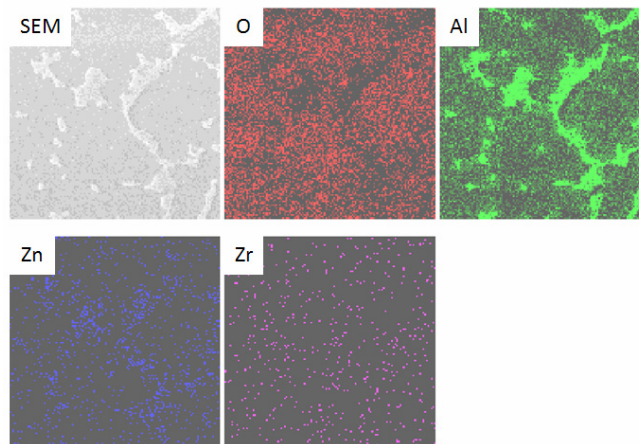
که باعث افزایش چقرمگی ماده می‌شود. مزیت دیگر ریزدانه تر بودن، حضور مرزدانه بیشتر در ساختار است که به عنوان سد حرکت ناب‌جایی‌ها، تنش تسلیم را افزایش می‌دهد. در ضمن توزیع عناصر در ریز ساختارهای ظریف به دلیل محدود بودن جدایش، همگن تر و یکنواخت تر خواهد بود.

در شکل (۶)، ریزساختار نمونه‌های مختلف ریخته شده به وضوح قابل مشاهده است. این تصاویر حاکی از آن است که اعمال عملیات آنیل به طور قابل ملاحظه‌ای توانسته است ساختار در هم ریخته دندریتی را حذف و در عین حال مرز بین دانه‌ها را واضح گرداند. تصویر مربوط به نمونه شاهد شکل (۵-الف)، حاکی از اندازه بسیار بالای دانه‌های این



جدول ۴- میانگین اندازه دانه نمونه های ریخته شده در این تحقیق.

| شماره نمونه          | ۱   | ۲   | ۳   | ۴   | ۵   | ۶   | ۷   | ۸   | ۹  |
|----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|
| اندازه دانه (میکرون) | ۳۳۹ | ۱۸۷ | ۱۱۹ | ۱۴۰ | ۱۳۲ | ۱۲۷ | ۱۲۸ | ۱۲۷ | ۹۰ |



شکل ۷- نتایج تحلیل عنصری سطحی از کامپوزیت AZ91/ ZrO<sub>2</sub> با ۵ درصد وزنی نانو ذرات زیرکونیا

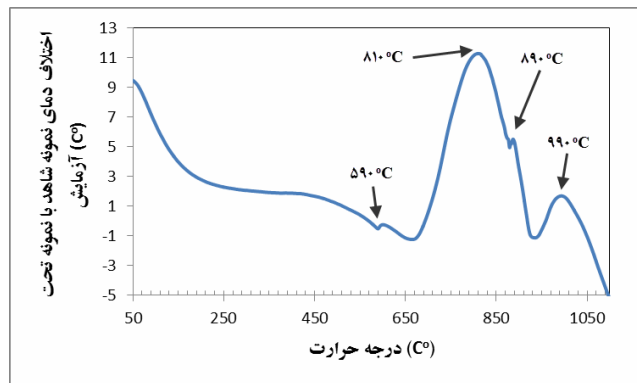
به همراه تصویر SEM متناظر با آن.

به دلیل کثرت سطوح جوانه زنی ناهمگن در اثر حضور فاز تقویت کننده است. از طرف دیگر ذرات تقویت کننده می توانند رشد دانه را محدود کرده و از این رو باعث ریزدانه‌گی آلیاژ شوند.

یافتن نانو ذرات زیرکونیا در سطح مقطع شکست با بررسی میکروسکوپ الکترونی روبشی و نیز میکروسکوپ نوری بسیار دشوار است. از آنجایی که منیزیم خصلتی کاملاً ترد دارد، پیدا کردن محل نانو ذرات زیرکونیا دشوارتر است. لذا برای این منظور از تحلیل عنصری استفاده شده است. شکل (۷) نتایج تحلیل عنصری سطحی از کامپوزیت AZ91/ ZrO<sub>2</sub> با ۵ درصد وزنی نانو ذرات زیرکونیا، که توسط تحلیل EDS به دست آمده است را به همراه تصویر SEM متناظر با آن نشان می دهد. تراکم عناصر آلومینیوم و روی در داخل فاز Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> بیشتر از بخش های دیگر است.

مذاب به ترتیب ۷۳ و ۵۱ درصد کاهش داشته است. به عبارت دیگر توزیع مناسب تقویت کننده به نحوی باعث کاهش اندازه دانه شده است.

هر چه سرعت خروج گرمای نهان بیشتر باشد دانه ها نیز ریزتر می شوند. در تحقیق حاضر، مذاب در داخل قالب های ماسه ای ریخته شد، لذا به دلیل سرعت پایین تر خروج حرارت نسبت به حالتی که مذاب در قالب فلزی منجمد می شود، انتظار می رود اندازه دانه تمامی نمونه ها بسیار درشت باشد. در بسیاری از مطالعات انجام شده توسط محققان، مذاب آلیاژ AZ91 در داخل قالب فلزی ریخته شده است که در این حالت میانگین اندازه دانه نمونه شاهد ۱۰۰ میکرون [۲۵]، ۱۱۰ میکرون [۲۶] و ۱۱۳ میکرون [۲۷] گزارش شده است. لذا کمتر بودن اندازه دانه نمونه های ریخته شده در قالب های فلزی نسبت به نمونه های ریخته شده در قالب های ماسه ای، کاملاً منطقی و قابل توجیه است. یکی از دلایل ریز شدن دانه ها با حضور نانو و میکرو ذرات زیرکونیا در آلیاژ AZ91،



شکل ۸- نمودار اختلاف دمای نمونه پودری حاوی ۵ درصد وزنی پودر نانو زیرکونیا + ۹۵ درصد وزنی پودر AZ91 نسبت به نمونه شاهد دستگاه تحلیل، بر حسب تغییرات دمای (زمان) نمونه شاهد توسط آزمون DTA. دماهای مربوط به تغییر حالت های این مخلوط پودری با فلش مشخص شده است.

برای اصلاح دانه بندی، یک روش بسیار موثر برای آلیاژهای منیزیم بدون آلومینیوم است. در این حالت رسوبات غنی از زیرکونیوم در دانه های  $\alpha$ -Mg می توانند به عنوان جوانه زا عمل کنند. اما زیرکونیوم در آلیاژهایی از منیزیم که حاوی آلومینیوم است (برای مثال AZ91) نمی تواند باعث ریزدانه گی شود زیرا در این حالت واکنش آلومینیوم با زیرکونیوم، و در نتیجه مصرف شدن بخش قابل توجهی از آن ها، باعث تشکیل فازهای  $Al_2Zr$  و  $Al_3Zr_2$  می شود که این پدیده قدرت جوانه زنی ناهمگن هر دو عنصر آلومینیوم و زیرکونیوم را در منیزیم کاهش می دهد [۱۶ و ۲۹].

با استفاده از تحلیل حرارتی می توان تشخیص داد که در چه گستره دمایی، زیرکونیا احیا خواهد شد. در شکل (۸)، نمودار اختلاف دمای نمونه پودری مورد نظر نسبت به نمونه شاهد دستگاه، بر حسب تغییرات دمای (زمان) نمونه شاهد دستگاه توسط تحلیل حرارتی DTA نشان داده شده است. نمونه پودری مورد آزمایش، حاوی ۵ درصد وزنی پودر نانو زیرکونیا + ۹۵ درصد وزنی پودر AZ91 بوده است. پودر AZ91، توسط ماشینکاری و تولید پلیسه های این آلیاژ و سپس عملیات آسیاب کاری به مدت ۱۰ ساعت تولید شده است.

درحالی که نقشه عنصری زیرکونیوم، توزیع یکنواخت آن در ساختار را نشان می دهد. لکه های روشن موجود در تصویر، نشان دهنده حضور عناصر زیرکونیوم است. این امر نشان می دهد که فرایند ریخته گری گردابی، در توزیع مناسب ذرات تقویت کننده موفق عمل کرده است. مکان هایی از اکسیژن که منطبق بر نقشه عنصری زیرکونیوم است، حضور ذرات تقویت کننده زیرکونیا را نشان می دهد. مقدار روشنائی و نیز رنگ نقاط موجود در تحلیل عنصری سطحی، به عدد اتمی و غلظت آن عنصر بستگی دارد [۲۸]. لذا وجود نقطه های کمتر زیرکونیا در تصویر، به علت کسر وزنی پایین تر ذرات زیرکونیا (۵ درصد وزنی)، منطقی است. از روی تصویر تحلیل عنصری سطحی، تنها می توان توزیع یکنواخت نانو ذرات زیرکونیا را تشخیص داد اما نمی توان احتمال آگلومره نشدن آن ها را با قطعیت بیان کرد.

به منظور اطلاع از امکان واکنش زیرکونیا با عناصر موجود در آلیاژ مورد استفاده، از تحلیل حرارتی استفاده شد. این موضوع از آن جهت حائز اهمیت است که در صورت احیای زیرکونیا و در نتیجه آن تولید عناصر آلیاژی زیرکونیوم، اندازه دانه آلیاژ AZ91 درشت تر خواهد شد. اضافه کردن زیرکونیوم

طبق نمودار می توان دریافت که چهار واکنش به ترتیب یکی از آن ها در دمای حدود  $590^{\circ}\text{C}$ ، دو تا در محدوده دمایی  $660^{\circ}\text{C}$  تا  $930^{\circ}\text{C}$  و نیز یک پیک در گستره دمایی بالای  $930^{\circ}\text{C}$  رخ داده است. می توان گفت که پیک گرماگیر موجود در دمای  $590^{\circ}\text{C}$ ، با توجه به وجود ۹۵ درصد وزنی پودر AZ91، مربوط به نقطه ذوب این آلیاژ است. اگر چنانچه فرض شود پیک های موجود در دماهای بالای  $660^{\circ}\text{C}$ ، مربوط به احیای زیرکونیا باشد، باز هم با احتمال بالایی می توان گفت که در نمونه های کامپوزیتی این تحقیق، احیای زیرکونیا رخ نداده است، به این دلیل که عملیات هم زدن و نیز قالب گیری مذاب در دمای کمتر از  $650^{\circ}\text{C}$  انجام گرفته است. مهم تر اینکه، همانطور که پیشتر اشاره شد وجود عناصر زیرکونیوم باعث رشد دانه های آلیاژ AZ91 می شود، لذا با در نظر گرفتن ریزدانه های کامپوزیت های تولید شده در این تحقیق، می توان حضور ذرات زیرکونیا را با قطعیت مورد تایید قرار داد.

#### ۴- نتیجه گیری

در این تحقیق، برای تولید کامپوزیت زمینه آلیاژ AZ91

#### واژه نامه

- |                         |           |            |
|-------------------------|-----------|------------|
| 1. super heat treatment | 3. Merck  | 5. Philips |
| 2. Tecnan               | 4. Retsch | 6. Seron   |

#### مراجع

- Thakur, S.K., Srivatsan, T.S., and Gupta, M., "Synthesis and Mechanical Behavior of Carbon Nanotube- Magnesium Composites Hybridized with Nanoparticles of Alumina," *Materials Science and Engineering A*, Vol. 466, pp. 32-37, 2007.
- Goh, C.S., Wei, J., Lee, L.C., and Gupta, M., "Development of Novel Carbon Nanotube Reinforced Magnesium Nanocomposites Using Powder Metallurgy Technique," *SIMTech Technical Reports*, Vol. 9, pp. 130-135, 2008.
- Honma, T., Nagai, K., Katou, A., Arai, K., Suganuma, M., and Kamado, S., "Synthesis of High-Strength Magnesium Alloy Composites Reinforced with Si-Coated Carbon Nanofibers," *Scripta Materialia*, Vol. 60, pp. 451-454, 2009.
- Mathis, K., Gubicza, J., and Nam, N.H., "Microstructure and Mechanical Behavior of AZ91 Mg Alloy Processed by Equal Channel Angular Pressing," *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 394, pp. 194-199, 2005.
- حجازی، ج.، ریخته گری فلزات غیرآهنی، انتشارات آزاده، تهران، ۱۳۸۳.
- Friedrich, H.E., and Mordike, B.L., *Magnesium Technology (Metallurgy, Design Data, Applications)*,

منیزیم با تقویت کننده های نانومتری و میکرونی اکسید زیرکونیوم، از روش ریخته گری گردابی استفاده شد. پودرهای مورد استفاده، در ابتدا با نسبت های مختلف توسط دستگاه آلیاژسازی مکانیکی با هم مخلوط شدند و در ادامه تحت ریخته گری در قالب ماسه ای قرار گرفتند. نتایج بررسی های ریزساختاری حاکی از بهبود چشم گیر اندازه دانه و اصلاح ریزساختار دندربیتی برای تمامی نمونه های کامپوزیتی است به طوری که ریزساختار تمامی آن ها، از حالت دندربیت های کشیده و بزرگ، به دندربیت های گرد و کوچک تغییر یافته است. علاوه بر این، اندازه دانه کلیه نمونه های کامپوزیتی به طور قابل ملاحظه ای نسبت به نمونه بدون تقویت کننده و نیز نمونه ریخته شده با تکنیک عملیات فوق گداز مذاب، کاهش پیدا کرد. می توان گفت که اختلاط ذرات میکرونی و نانومتری زیرکونیا با هم، نتوانسته بر میزان آگلومراسیون پودر تقویت کننده تاثیر زیادی گذاشته و در نتیجه باعث ریزدانه های چشمگیرتر آلیاژ زمینه شود. در بین تمامی نمونه های مورد بررسی در این تحقیق، نمونه تقویت شده با ۵ درصد نانو ذرات زیرکونیا بهترین نتیجه مربوط به اندازه دانه را داشته است.

- 1st Ed., Springer, Germany, 2006.
7. ASM Handbook, *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, Vol. 2, 10th Ed., ASM, 1992.
  8. Tetsuichi, M., Eiji, Y., Yosuke, T., and Eiichiro, S., "Clarification of Grain Refining Mechanisms of Superheat-Treated Mg-Al-Zn Alloy Castings," *Materials Science Forum*, Vol. 330, pp. 191-198, 2000.
  9. Peng, C., Qian, M., and David, J., "Grain Refinement of Commercial Purity Mg-9%Al Alloys by Superheating," *Magnesium Technology 2005, Proceedings of the Symposium Held During the TMS Annual Meeting, San Francisco, CA, United States*, 2005.
  10. Ning, Z., Cao, P., Wang, H., Sun, J., and Liu, D., "Effect of Cooling Condition on Grain Refinement of AZ91 Alloy," *Journal of Materials Science and Technology*, Vol. 23, pp. 645-649, 2007.
  11. Shengfa, L., Liugen, K., Hui, H., and Zhongfan, W., "The Role of Calcium in Microstructure Refinement of AZ91 Magnesium Alloy," *Journal of Wuhan University of Technology*, Vol. 21, pp. 45-47, 2006.
  12. Jin, Q., "Grain Refining Mechanism of a Carbon Addition Method in a Mg-Al Magnesium Alloy," *Scripta Materialia*, Vol. 49, pp. 1129-1132, 2003.
  13. Lee, Y.C., Dahlee, A.K., and Stjohn, D.H., "The Role of Solute in Grain Refinement of Magnesium," *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 31, No. 11, pp. 2895-2906, 2000.
  14. Eskin, G.I., *Ultrasonic treatment of light alloy melts*, All-Russia Institute of Light Alloys, 1988.
  15. Faraji, G., and Asadi, P., "Characterization of AZ91 Alumina Nanocomposite Produced by FSP," *Materials Science and Engineering A*, Vol. 528, pp. 2431-2440, 2011.
  16. Kabirian, F., and Mahmudi, R., "Effect of Zr Addition on the Microstructure and Impressive Creep Behavior of AZ91 Magnesium Alloy," *Metallurgical and Materials Transaction A*, Vol. 41A, pp. 3488-3498, 2010.
  17. Hemanth, J., "Development and Property Evaluation of Aluminum Alloy Reinforced with Nano-ZrO<sub>2</sub> Metal Matrix Composites (NMMCs)," *Materials Science and Engineering A*, Vol. 507, pp. 110-113, 2009.
  18. Hajizamani, M., and Baharvandi, H., "Fabrication and Studying the Mechanical Properties of A356 Alloy Reinforced with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10% Vol. ZrO<sub>2</sub> Nanoparticles Through Stir Casting," *Advances in Materials Physics and Chemistry*, Vol. 1, pp. 26-30, 2011.
  19. Grigoreva, T. F., Letsko, A. I., Talako, T. L., Tsybulya, S. V., Vorsina, I. A., Barinova, A. P., Ilyushchenko, A. F., and Lyakhov, N. Z., "Producing Cu/ZrO<sub>2</sub> Composites by Combining Mechanical Activation and Self-Propagating High-Temperature Synthesis," *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, Vol. 47, No. 2, pp. 174-178, 2011.
  20. Chang, C. I., Wang, Y. N., Pei, H. R., Lee, C. J., Du, X. H., and Huang, J. C., "Microstructure and Mechanical Properties of Nano-ZrO<sub>2</sub> and Nano-SiO<sub>2</sub> Particulate Reinforced AZ31-Mg Based Composites Fabricated by Friction Stir Processing," *Key Engineering Materials*, Vol. 351, pp. 114-11, 2007.
  21. Piconi, C., and Maccauro, G., "Zirconia as a Ceramic Biomaterial," *Biomaterials*, Vol. 20, pp. 1-25, 1999.
  22. Ibrahim, I.A., Mohamed, F.A., and Lavernia, E.J., "Particulate Reinforced Metal Matrix Composites\_a Review," *Journal of Materials Science*, Vol. 26, pp. 1137-1156.
  23. Maltais, A., Dube, D., Fiset, M., Laroche, G., and Turgeon, S., "Improvements in the Metallography of As-cast AZ91 Alloy," *Materials Characterization*, Vol. 52, pp. 103-119, 2004.
  24. Maltais, A., Dube, D., Roy, F., and Fiset, M., "Optical Anisotropy of a Color-Etched AZ91 Magnesium Alloy," *Materials Characterization*, Vol. 54, pp. 315-326, 2005.
  25. Suresh, M., Srinivasan, A., Ravi, K.R., Pillai, U.T.S., and Pai, B.C., "Influence of Boron Addition on the Grain Refinement and Mechanical Properties of AZ91 Mg Alloy," *Materials Science and Engineering A*, Vol. 525, pp. 207-210, 2009.
  26. Guangyin, Y., Yangshan, S., and Wenjiang, D., "Effects of Bismuth and Antimony Additions on the Microstructure and Mechanical Properties of AZ91 Magnesium Alloy," *Materials Science and Engineering A*, Vol. 308, pp. 38-44, 2001.
  27. Liu, S.F., Liu, L.Y., and Kang, L.G., "Refinement Role of Electromagnetic Stirring and Strontium in AZ91 Magnesium Alloy," *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 450, pp. 546-550, 2008.
  28. Goodhew, P.J., Humphreys, J., and Beanland, R., *Electron Microscopy and Analysis*, Third edition, Taylor and Francis, 2001.
  29. Kun, Y., Wen-xian, L., Ri-chu, W., and Shi-jun, Z., "Different Grain Refinement of Minor Zirconium and Cerium in Magnesium Alloys," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 17, pp. 405-408, 2007.