

تأثیر افزودن منگنز بر فرآیند رشد در آلیاژ برنج ۷۰-۳۰ متبولور شده

اعظم زمانی^۱، غلامحسین اکبری^۲

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه شهید باهنر کرمان

۲- استادیار، دانشگاه شهید باهنر کرمان

Zamani_a007@yahoo.com

چکیده

در این تحقیق نمونه آلیاژ $Mn+0.25\%B=70$ تحت شرایط اتمسفر کنترل شده بهروش ریخته‌گری تبریدی نقلی در قالب مسی تهیه گردید. سپس تسممهایی به بعد $50\times 10\times 5$ میلی‌متر تهیه و بر روی تمامی نمونه‌ها با استفاده از نورد سرد کاهش سطح مقطع برابر 65% اعمال گردید. پس از نورد، نمونه‌ها در حمام نمک در دماهای 600 ، 700 و 800 درجه سانتی‌گراد و زمان‌های مختلف بین 2 دقیقه تا 1 ساعت تحت عملیات آنیل هم‌دما قرار گرفتند و سپس در آب 20 درجه سانتی‌گراد سرد شدند. بررسی‌های ریزساختاری با استفاده از میکروسکوپ نوری انجام شد و برای محاسبه اندازه دانه، مساحت حدود $450-200$ دانه برای هر نمونه به‌وسیله دنبال کردن مرز دانه‌ها با استفاده از نرم‌افزار Clemex اندازه‌گیری شد. نتایج حاصل از محاسبه اندازه دانه و انرژی اکتیواسیون نشان داد که حضور منگنز با تأثیر بر اتمسفر مرزهای دانه و نیز کاهش انرژی اکتیواسیون موجب تسريع فرآیند رشد دانه در آلیاژ برنج $70-30$ خواهد شد. انرژی اکتیواسیون رشد دانه برابر با $Q_{gg}=22/35 \text{ KJ/mol}$ به‌دست آمد است. در حالی که این انرژی برای برنج $70-30$ در محدوده دمایی $700-500$ درجه سانتی‌گراد برابر 171 KJ/mol است.

واژه‌های کلیدی:

برنج $70B$ ، آنیل، تأثیر منگنز، انرژی اکتیواسیون، رشد دانه.

آلfa یا برنج‌های تک فاز، طیف گسترهای از برنج‌ها با خواص متنوع را شامل می‌شوند که قابلیت کارسرد بالایی دارند ولی قابلیت کارگرم آنها نسبت به برنج‌های دو فازی کم است. در نتیجه عمدۀ فرآیندهای شکل‌دهی این آلیاژها در صنعت از طریق اعمال کارسرد صورت می‌گیرد و از این‌رو عملیات تبلور مجدد بخش جدایی‌ناپذیر این گونه صنایع محسوب می‌شود.

رشد دانه به عنوان سومین مرحله از فرآیند تبلور مجدد نقش تعیین‌کننده‌ای در کنترل خواص مکانیکی فلز یا آلیاژ بر عهده

۱- مقدمه

برنج‌ها آلیاژ‌های تشکیل‌یافته از مس و روی هستند که از کاربردهای مرسوم این آلیاژ می‌توان به کاربردهای الکتریکی، معماری، ساخت ابزار‌آلات، مهمات و لوله‌های صنعتی اشاره نمود [۱]. گرچه ساختار کریستالی مس و روی یکسان نیست و این دو عنصر در یکدیگر حلالت کامل ندارند، ولی حلالت روی در مس قابل توجه است. مهم‌ترین فازی که در دیاگرام مس و روی مشاهده می‌شود محلول جامد α می‌باشد. برنج‌های

$$P = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (4)$$

که در این رابطه γ انرژی آزاد مرز دانه، r_1 و r_2 شعاع‌های اصلی انحنای سطح هستند. با در نظر گرفتن فرضیات تئوری و پس از انجام محاسبات نهایتاً رابطه زیر به دست آمد:

$$n = 0.5 \bar{R} = K t^n \quad (5)$$

که در آن n توان رشد دانه و K پارامتری است که طبق رابطه زیر بستگی به دما دارد.

$$K = A \exp\left(-\frac{Q_{gg}}{RT}\right) \quad (6)$$

در جایی که Q_{gg} انرژی اکتیواسیون رشد دانه، A ثابت و T دمای مطلق بر حسب درجه کلوین است. بنابراین معادله رشد پارابولیک به صورت زیر خواهد بود [۲ و ۳]:

$$\bar{R}_t = At^n \exp\left(-\frac{Q_{gg}}{RT}\right) \quad (7)$$

۱-۳-۱- تأثیر عناصر آلیاژی در فرآیند رشد دانه

یکی از مهم‌ترین مسائل در فرآیند رشد دانه، اثر اتم‌های خارجی موجود در شبکه با مرز دانه‌ها است. اتم‌های خارجی می‌توانند بر روی حرکت مرز دانه‌ها اثر ممانعت کننده‌گی داشته باشند [۲، ۳ و ۴]. در حقیقت تأثیر عناصر آلیاژی را می‌توان مشابه اثر اتم‌های ناخالصی بر روی نابجایی‌ها در نظر گرفت.

در صورت وجود اختلاف بین اندازه اتم‌های بیگانه و شبکه اصلی در اطراف هر اتم بیگانه یک میدان الستیک در شبکه ایجاد خواهد شد. از طرفی به دلیل این که در مرز دانه‌ها از نظر نظم اتمی نسبت به داخل دانه اضلاع کمتر وجود دارد، اتم خارجی می‌تواند به همسایگی مرز دانه منتقل شده تا از میزان انرژی کرنشی مرز و شبکه اطراف اتم خارجی کاسته شود. در حقیقت همانند اتمسفر نابجایی، در اینجا نیز اتمسفر مرز دانه به وجود می‌آید. نتایج تجربی نشان داده است که این اتمسفر می‌تواند به طور مؤثری حرکت مرز دانه را با مشکل مواجه کند. مرز برای حرکت باید این اتمسفر را نیز به دنبال خود بکشد. همین نکته سبب به تأخیر افتادن حرکت مرز می‌گردد. هر چه یک عنصر، شبکه را بیشتر تحت اعوچاج قرار دهد، اثر بیشتری بر روی نرخ رشد دانه خواهد داشت [۳].

دارد. در حقیقت رشد در دانه نتیجه مهاجرت مرز دانه رخ می‌دهد و فرآیندی است که در آن میانگین اندازه دانه در یک ماده پلی کریستال در اثر مهاجرت مرز دانه‌ها افزایش پیدا می‌کند و در نتیجه مقدار کل مرز دانه‌ها در ماده پلی کریستال کاهش می‌یابد [۲ و ۳].

بررسی‌های متعددی برای شناخت هر چه بیشتر عوامل مؤثر بر این فرآیند صورت گرفته و تئوری‌های بسیاری در این خصوص ارائه شده است که تئوری‌های موجود در خصوص سینتیک رشد دانه را می‌توان به دو بخش تقسیم نمود:

۱-۱- سینتیک رشد دانه پارابولیک
این رابطه تجربی ابتدا توسط بیک [۲] و همکارانش مطرح شد. مقادیر آزمایشی به دست آمده نشان می‌داد که افزایش اندازه دانه به صورت معادله پارابولیک زیر با زمان آنیل رابطه دارد:

$$d = K t^m \quad (1)$$

که در آن d اندازه متوسط دانه، t زمان آنیل، K و m مقادیر ثابت وابسته به دمای آنیل و ترکیب ماده هستند. این معادله فقط زمانی با داده‌ها هم خوانی دارد که اندازه دانه برای شروع ($t = 0$)، نسبت به دانه‌هایی که محاسبه می‌شوند خیلی کوچک باشد. از آنجا که در عمل همیشه این رابطه صادق نیست بنابراین شکل عمومی‌تر این معادله به صورت زیر ارائه شد:

$$d^{\frac{1}{m}} - d_0^{\frac{1}{m}} = K t \quad (2)$$

که در رابطه جدید d_0 اندازه دانه اولیه قبل از رشد است.

۱-۲- آنالیز بورک و ترنبول

این روش رشد دانه را با در نظر گرفتن فرضیاتی مانند مهاجرت مرزها به صورت انتقال اتم‌ها در عرض مرز تحت نیروی محركه انرژی سطحی مرز، مدل‌سازی می‌کند. مرزها برای کاهش سطح مرز دانه‌ها و انرژی مربوط به آن، تمایل دارند به سمت مرکز انحنای مهاجرت کنند. با این فرضیات سرعت مهاجرت مرز دانه، v برای شرایط ایزو ترمال برای مواد خالص به صورت زیر ارائه شد:

$$v = \mu P \quad (3)$$

در جایی که μ تحرک پذیری و P به صورت زیر تعیین می‌شود:

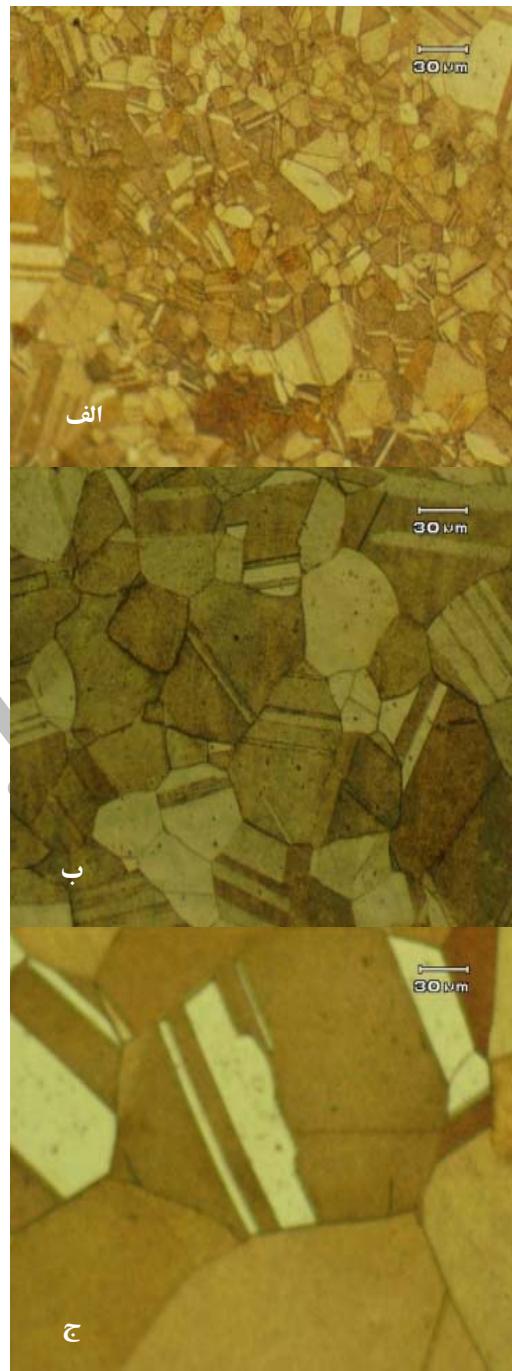
هدف از انجام این تحقیق بررسی اثر حضور منگنز در آلیاژ برنج ۷۰-۳۰ بر فرآیند رشد دانه بود که بهاین منظور با استفاده از روابط موجود جهت محاسبه اندازه دانه و انرژی اکتیواسیون، نقش این عنصر در تسریع فرآیند رشد دانه ارزیابی گردید.

۲- روش تحقیق

برای تولید نمونه‌های آلیاژی، عملیات ذوب و آلیاژسازی در بوته گرافیتی با کوره موقلی مدل اکسایتون تحت شرایط اتمسفر کنترل شده با گاز آرگون و بهروش ریخته گری تبریدی ثقلی در قالب مسی (با ابعاد $250 \times 80 \times 80$ میلی‌متر) انجام شد. از نمونه‌های ریخته شده تسمه‌های مسی با ابعاد $50 \times 10 \times 5$ میلی‌متر تهیه و جهت حصول اطمینان از رسیدن به ترکیب‌های شیمیایی موردنظر، آنالیز شیمیایی نمونه‌ها با استفاده از روش کوانتمتری انجام شد. سپس بر روی تمامی نمونه‌ها با استفاده از نورد سرد کاهش سطح مقطع ۶۵٪ اعمال گردید، در مرحله بعد نمونه‌هایی به ابعاد $10 \times 10 \times 2$ میلی‌متر از ورق‌های نورد شده بریده و سپس در حمام نمک در دماهای ۶۰۰، ۷۰۰ و ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد و زمان‌های مختلف بین ۲ تا ۶۰ دقیقه تحت عملیات آنیل هم‌دمای قرار گرفتند و سپس در آب ۲۰ درجه سانتی‌گراد سرد شدند. برای بررسی ریزساختار پس از آماده‌سازی سطحی، نمونه‌ها در محلول اسیدفسفریک ۲۵٪ و آب دو بار تقطیر ۷۵٪ اچ شده و توسط میکروسکوپ نوری مورد ارزیابی قرار گرفتند. برای محاسبه اندازه دانه، مساحت حدود ۴۵۰-۲۰۰ دانه برای هر نمونه به‌وسیله دنبال کردن مرز دانه‌ها با استفاده از نرمافزار clemex اندازه‌گیری شد.

۳- نتایج و بحث

جدول (۱) نتایج حاصل از آزمون کوانتمتری روی نمونه‌های ریخته شده را نشان می‌دهد. شکل (۱) تصاویر ریزساختار آلیاژ فوق را در دماهای مختلف آنیل در زمان ۱ ساعت نشان می‌دهد. در تمامی دماها و زمان‌های مورد بررسی دانه‌های هم‌محور شامل دوقلویی‌ها مشاهده می‌شوند. منگنز در تمامی دماها در زمینه



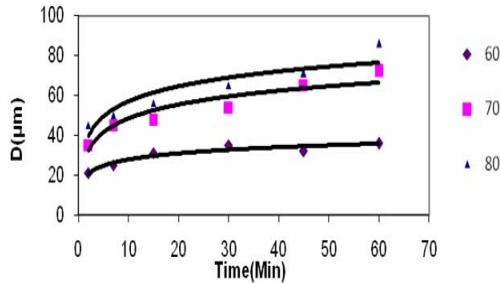
شکل (۱): ریزساختار آلیاژ ۷۰B+۰.۲۵٪ Mn آنیل شده

(الف) در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد

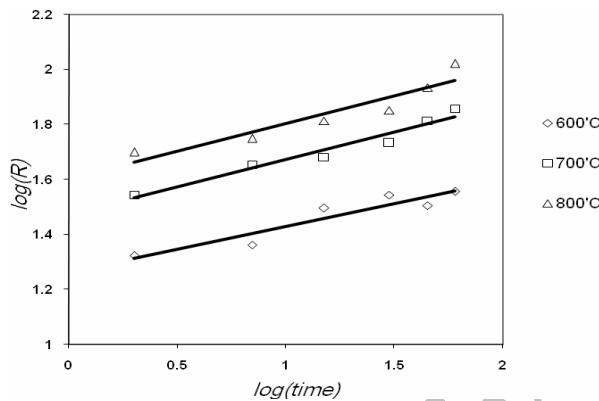
(ب) در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد

(ج) در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد

به مدت یک ساعت.



شکل (۲): تغییر اندازه دانه آلیاژ ۷۰B+۰.۲۵٪Mn بر حسب زمان در دماهای مختلف.



شکل (۳): تغییرات $\log(R)$ بر حسب تابعی از $\log(t)$ در آلیاژ ۷۰B+۰.۲۵٪Mn در دماهای مختلف آنیل.

چنانچه از دو طرف این رابطه (۵) لگاریتم گرفته شود و تغییرات $\log(R)$ بر حسب $\log(t)$ رسم شود، خط راستی حاصل خواهد شد که شبیه آن، n ، توان رابطه (۵) و عرض آن از مبدأ K را ارائه می‌دهد. شکل (۳) تغییرات $\log(R)$ بر حسب $\log(t)$ در دماهای مختلف برای آلیاژ ۷۰B+۰.۲۵٪Mn ۷۰ درجه آنیل آورده مقادیر n برای دماها و پارامترهای مختلف در جدول (۳) آورده شده است. مطابق با جدول، توان رشد محاسبه شده از اندازه گیری مساحت دانه‌ها در دماهای مختلف تقریباً برابر $0.19 = n$ است. در حالت ایده‌آل مقدار توان رشد برابر با 0.5 است [۵]. معمولاً مقادیر تجربی به دست آمده برای توان رشد، کمتر از 0.5 است. فولاد ساده کربنی آستنیتی (0.8 درصد کربن) محدوده آن بین 0.1 در 760 درجه سانتی گراد [۵]، 0.23 در 980 درجه

جدول (۱): ترکیب شیمیائی آلیاژ بر حسب درصد وزنی.

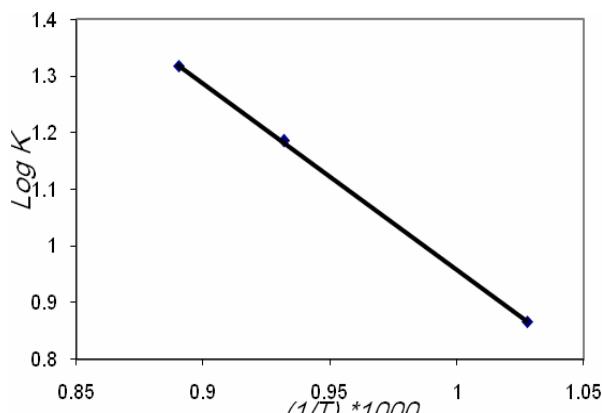
ترکیب آلیاژ	Zn	Fe	Mn	Al	Si	Cu
70B+Mn	۳۰/۳	۰/۰۰۳	۰/۲۵	۰/۰۰۷	۰/۰۰۲	Bal.

جدول (۲): شعاع متوسط دانه‌ها در نمونه ۷۰B+۰.۲۵٪Mn ۷۰ درجه دماها و زمان‌های مختلف آنیل.

زمان (دقیقه)	۷۰B+۰.۲۵٪Mn		
	شعاع (میکرون) 600°C	شعاع (میکرون) 700°C	شعاع (میکرون) 800°C
۲	۲۱	۳۵	۵۰
۷	۲۵	۴۵	۵۶
۱۵	۳۱/۲۵	۴۸	۶۵
۳۰	۳۵	۵۴	۷۱
۴۵	۳۲	۶۵	۸۶
۶۰	۳۶	۷۲	۱۰۵

برنجی حل شده و هیچ آثاری از ذرات فاز ثانویه و بین فلزی مشاهده نمی‌شود. با افزایش دما در زمان‌های یکسان آنیل، اندازه دانه‌ها افزایش یافته است. در تمامی دماها و زمان‌ها نایکنواختی در اندازه دانه‌ها مشاهده می‌شود و دانه‌های کوچک در کنار دانه‌های بزرگتر وجود دارند. جدول (۲) نتایج محاسبه اندازه دانه میانگین را برای تمام زمان‌ها و دماهای مورد آزمایش نشان می‌دهد.

شکل (۲) نشان‌دهنده تغییرات اندازه دانه در شرایط دمایی یکسان برای نمونه مورد بررسی می‌باشد. با توجه به شکل، می‌توان تغییرات اندازه دانه با زمان فرآیند آنیل را با هم مقایسه کرد. در دمای 600 درجه سانتی گراد نرخ رشد دانه در ترکیب مورد بررسی نسبت به دماهای 700 و 800 درجه سانتی گراد کمتر است. در دماهای بالاتر آنیل اثر عناصر آلیاژی بر روی فرآیند رشد دانه تا حدی کمتر می‌شود. دلیل آن می‌تواند این باشد که تأثیرپذیری مرز دانه از اتمسفر به وجود آمده ناشی از حل شدن عناصر آلیاژی در دماهای بالاتر کاهش می‌یابد [۳].



شکل (۴): تغییرات $\log(K_0)$ بر حسب $1/T$ و محاسبه انرژی اکتیواسیون رشد دانه در آلیاژ $70B+0.25\%Mn$

نکته جالب توجه اینکه وقتی مقدار به دست آمده برای این آلیاژ با مقدار گزارش شده برای برنج ۷۰-۳۰ گزارش شده علی اکبری و بیژن صالحی [۹] و [۱۰] مقایسه می‌شود، کاهش انرژی اکتیواسیون را نشان می‌دهد.

۴-نتیجه‌گیری

- سیستمیک رشد دانه ترکیب مورد بررسی از قوانین رشد دانه نرمал پیروی می‌کند.
- توان رشد محاسبه شده در محدوده دمایی $600-800$ درجه سانتی گراد تقریباً 19×10^{-3} می‌باشد.
- انرژی اکتیواسیون برای این آلیاژ $Q_{gg} = 22/35 \text{ KJ/mol}$ به دست آمده است که در مقایسه با انرژی اکتیواسیون برنج ۷۰-۳۰ ($Q_{gg} = 171 \text{ KJ/mol}$) مقدار کمتری نشان می‌دهد.

۵-مراجع

- [1] J. R. Davis, "copper and copper alloy", First Edition, ASM Specialty Handbook, ASM, pp. 485-488, 2001.
- [2] F. J. Humphreys and M. Hatherly, "Recrystallization and Related Annealing phenomena", Elsevier Science and Technology, 1995.
- [3] R. E. Read Hill and R. Abbaschian, "Physical Metallurgy Principles", Third Edition, PWS Publishing Co, 1994.
- [4] G. Gottstein, "Physical Foundation of Materials Science", June 30, Springer, 2005.

جدول (۳): مقادیر توان رشد آلیاژ $70B+0.25\%Mn$ به دست آمده در دماهای مختلف.

(°C) دما	معادله خط راست	n	R^2
۶۰۰	$\log(R) = 0.1658\log(t)+1.2642$	۰/۱۷	۰/۸۸۶۲
۷۰۰	$\log(R) = 0.1985\log(t)+1.4743$	۰/۲	۰/۹۵۰۶
۸۰۰	$\log(R) = 0.2002\log(t)+1.6032$	۰/۲	۰/۸۷۸۲

سانسی گراد، برای برنج ۷۰-۳۰ در محدوده دمایی $500-700$ درجه سانتی گراد برابر $0.2/2$ [۶] و در محدوده دمایی $700-900$ درجه سانتی گراد تقریباً 0.26 [۸]، گزارش شده است. مقایسه مقادیر به دست آمده با برنج ۷۰-۳۰ نشان می‌دهد که افزودن 0.25 درصد منگنز به آن سبب کاهش مقدار n (توان رشد) شده است [۹ و ۱۰].

با توجه به ثابت بودن توان رشد با تغییر دما، انرژی اکتیواسیون رشد دانه به وسیله معادله (۶) محاسبه می‌شود. شکل (۴) تغییرات $\log(k)$ بر حسب $1/T$ را نشان می‌دهد. شب این خط برابر $\frac{Q}{R}$ است بنابراین انرژی اکتیواسیون رشد دانه برای این آلیاژ مورد بررسی در محدوده دمایی $600-800$ درجه سانتی گراد برابر $Q_{gg} = 22/35 \text{ KJ/mol}$ است. انرژی اکتیواسیون رشد دانه سیستم‌های فلزی دیگر مانند مس خالص در محدوده دمایی $425-700$ درجه سانتی گراد برابر 120 KJ/mol در محدوده دمایی $700-800$ درجه سانتی گراد برابر با 100 KJ/mol در محدوده دمایی $900-1100$ درجه سانتی گراد برابر با 20 KJ/mol درجه سانتی گراد برابر 171 KJ/mol [۶]، برنج ۷۰-۳۰ در محدوده دمایی $700-900$ درجه سانتی گراد برابر $37/4 \text{ KJ/mol}$ و آلیاژ سه‌تایی Cu-Zn-Al حاوی مقادیر مختلف کالت حدوداً $37-39 \text{ KJ/mol}$ [۷]، گزارش شده است. انرژی اکتیواسیون به دست آمده در این آلیاژ در مقایسه با سیستم‌های فلزی ۷۰-۳۰ خالص مقدار کمتری را نشان می‌دهد.

- [۹] ع. اکبری، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تهران، ۱۳۸۳.
- [۱۰] ب. صالحی، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه شهید باهنر کرمان، ۱۳۵۸.
- [۵] F. X. Gil, D. Rodriguez and J. A. Planell, "Grain Growth Kinetics of Pure Titanium", *Scripta Metall. Mat.*, 33, pp. 1361-66.
- [۶] R. L. Fullman, ASM Seminar Metal Interfaces, pp. 179, 1952.
- [۷] F. J. Gil and J. M. Guilemany, "Effects of Cobalt Addition on Grain Growth Kinetics in Cu-Zn-Al Shape Memory Alloys", *Intermetallics* 6, pp. 445-450, 1998.
- [۸] ع. اکبری، ر. محمودی و غ. اکبری، "بررسی سینتیک رشد دانه برنج ۷۰-۳۰"، هشتمین کنگره انجمن مهندسین متالورژی ایران، مهرماه، ص. ۴۶-۳۹. ۱۳۸۳.