

مقایسه رفتار ترشوندگی AlN ، $AlN-BN$ و Al_2O_3 به وسیله فولاد مذاب

احمد علی آماده

دانشیار گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده فنی، دانشگاه تهران

تهران، صندوق پستی ۴۵۶۳ - ۱۱۳۶۵

amadeh@ut.ac.ir

(دریافت مقاله: اردیبهشت ۱۳۸۱، پذیرش مقاله: اردیبهشت ۱۳۸۲)

چکیده - در این تحقیق رفتار ترشوندگی نیتريد آلومینیم، مخلوط نیتريد آلومینیم- نیتريد بروآلومینا به وسیله یک نوع فولاد مذاب در درجه حرارت ثابت به روش قطره ساکن^۱ بررسی شده است. نتایج حاکی از آن است که هیچیک از سرامیکهای فوق، پس از یک ساعت تماس در درجه حرارت $1050^{\circ}C$ ، به وسیله فولاد مذاب تر نمی‌شوند. ارزیابی تغییرات تنش سطحی مایع-بخار، تنش سطحی جامد - مایع و انرژی چسبندگی نشان داد که رفتار ترشوندگی نیتريد آلومینیم تحت تأثیر واکنشهای فصل مشترک جامد - مایع و مایع - گاز قرار دارد. همچنین افزایش نیتريد بر، از یک سو موجب کاهش چگالی نسبی پایه سرامیکی شده و از سوی دیگر، ترشوندگی نیتريد آلومینیم به وسیله فولاد را کاهش داده و از تشکیل اکسید آلومینیم در فصل مشترک جامد - مایع جلوگیری می‌نماید.

کلید واژگان: ترشوندگی؛ نیتريد آلومینیم؛ نیتريد بر؛ آلومینا؛ فولاد مذاب.

۱- مقدمه

اندرکنش فلز-سرامیک منشأ ورود بسیاری از ناخالصیها به فولاد مذاب بوده و لذا تأثیر زیادی بر خواص و قیمت محصول دارد. در راستای دستیابی به فولادهای تمیز، بویژه در مواردی مانند تولید ورقهای نازک، صنایع فولادسازی، به دلیل خواص مکانیکی و حرارتی بهتر، به سمت استفاده از سرامیکهای غیراکسیدی، به جای سرامیکهای اکسیدی، تمایل پیدا کرده‌اند [۱]. نگاهی به حلالیت برخی سرامیکهای نیتريدی در آهن مذاب که در جدول ۱ آورده شده، نشان می‌دهد که نیتريد آلومینیم می‌تواند نامزد مناسبی برای این جایگزینی باشد [۲]. یکی از روشهای کاهش خوردگی سرامیک به وسیله

جدول ۱ میزان حلالیت تعدادی از سرامیکهای نیتريدی در آهن

مذاب [۲]

Si3N4	TiN	BN	AlN	سرامیک
۱/۲۹	۰/۰۴۱	۰/۴۵	۰/۲۱	حلالیت (mol/l)

فلز مذاب، کم کردن ترشوندگی سرامیک در تماس با مذاب است، زیرا با کاهش این پارامتر، به ازای حجم معین مذاب، سطح تماس کاهش می‌یابد. علاوه بر آن در صورتی که فلز مذاب سطح سرامیک را تر نکند، امکان نفوذ آن به داخل عیوب سطحی سرامیک کاهش یافته و این دو عامل موجب کاهش خوردگی سرامیک می‌شوند. علیرغم اینکه ترشوندگی سرامیکهای اکسیدی، بویژه

1. Sessile Drop

جدول ۳ شرایط سینترینگ پایه‌های سرامیکی AIN و AIN-BN

نمونه	درجه حرارت (°C)	فشار (MPa)	زمان (ساعت)	چگالی نسبی (%)	تخریب سطحی (μ)
AIN	۱۸۲۰	۲۳	۱	۹۶	۰/۲
AIN-BN	۱۸۲۰	۳۰	۱	۹۳	۰/۲۵
Al_2O_3	-	-	-	۹۵	۰/۲۲

جدول ۴ ترکیب شیمیایی فولاد استفاده شده

عنصر	C (%)	Mn (%)	Si (%)	Ca (ppm)	N ₂ (ppm)	O ₂ (ppm)	Al (ppm)	Fe (%)
غلظت	۰/۱۵	۱/۲۸	۰/۴۷۴	۱۵	۲۴	۵۴	۸۰	بقیه

۳-۲- شرح دستگاه

برای اندازه گیری زاویه تماس فولاد مذاب با سرامیک جامد، از دستگاهی که طرحواره آن در شکل ۱ نشان داده شده، استفاده شده است. به وسیله نرم افزار مخصوص دستگاه، با توجه به شکل هندسی قطره مذاب و چگالی آن در هر درجه حرارت، می توان تنش سطحی مایع - گاز را نیز محاسبه کرد. آزمایشها در درجه حرارت $1550^{\circ}C$ و زمان یک ساعت در محیط آرگون با خلوص ۹۹/۹٪ انجام شده است.

۳-۳ نتایج و بحث

۳-۳-۱ سینترینگ

همانگونه که در جدول ۳ مشاهده می شود، اضافه کردن نیتريد بر به نیتريد آلومینیم، موجب کاهش چگالی نسبی، حتی با استفاده از فشار بیشتر می شود (۹۳ درصد در فشار ۳۰ مگاپاسکال در مقایسه با ۹۶ درصد در فشار ۲۳ مگاپاسکال). علت این کاهش را می توان به تأثیر نیتريد بر فازهای موجود در مرز دانه های نیتريد آلومینیم - که عامل سینترینگ آن هستند - نسبت داد. همانگونه که در جدول ۲ ملاحظه می شود، پودر نیتريد آلومینوم همواره حاوی مقداری اکسیژن است که در هنگام سینترینگ به صورت اکسید و اکسی نیتريد آلومینیم در مرز دانه های آن ظاهر شده و همین فازها موجب سینترینگ نیتريد

اکسید آلومینیم [۳ - ۹] و سرامیکهای غیر اکسیدی بویژه سرامیکهای نیتريدی [۱، ۲، ۱۰، ۲۱] به وسیله فلزها و آلیاژهای مختلف مطالعه شده، گزارشهای معدودی در زمینه ترشوندگی سرامیکها به وسیله فولاد مذاب وجود دارد [۲۰، ۱].

در این تحقیق، رفتار ترشوندگی نیتريد آلومینیم، مخلوط نیتريد آلومینیم-نیتريد بر و نیز آلومینا به وسیله یک نوع فولاد مذاب به روش قطره ساکن بررسی شده است.

۲- روش انجام آزمایش

۲-۱- پایه های سرامیکی

پایه های سرامیکی مورد استفاده عبارتند از:

۱- AIN خالص

۲- BN ۱۰٪ - AIN ۹۰٪

۳- Al_2O_3 خالص

پایه های AIN و AIN-BN با استفاده از روش پرس گرم در آزمایشگاه تهیه شده و پایه های Al_2O_3 با خلوص ۹۹/۹ در صد و چگالی نسبی ۹۵ درصد، از طرف شرکت Quartz et Silice در اختیار گذاشته شده است.

پودر AIN مورد استفاده، از نوع B شرکت Starck بوده و ترکیب شیمیایی آن در جدول ۲ آورده شده است.

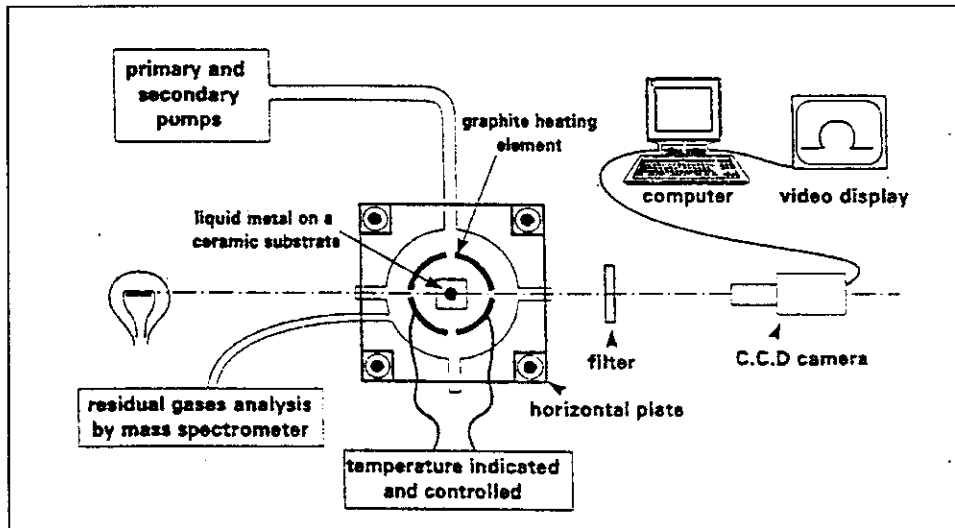
جدول ۲ ترکیب شیمیایی پودر نیتريد آلومینیم استفاده شده

عنصر	Al (%)	N (%)	O (%)	C (ppm)	Fe (ppm)
غلظت	۶۵/۵	۳۳/۱	۱/۴	۷۰۰	۳۱

پودر BN نیز با خلوص ۹۹/۵٪ از شرکت Aldricه تهیه شده است. شرایط سینترینگ پایه های AIN و AIN-BN و نیز چگالی نسبی و وضعیت سطحی آنها پس از پرس گرم در جدول ۳ آورده شده است.

۲-۲- فولاد

فولاد مورد استفاده در این تحقیق از نوع فولاد کم کربن است که با استفاده از سیلیکو کلسیم، اکسیژن زدایی شده و ترکیب شیمیایی آن در جدول ۴ آورده شده است.

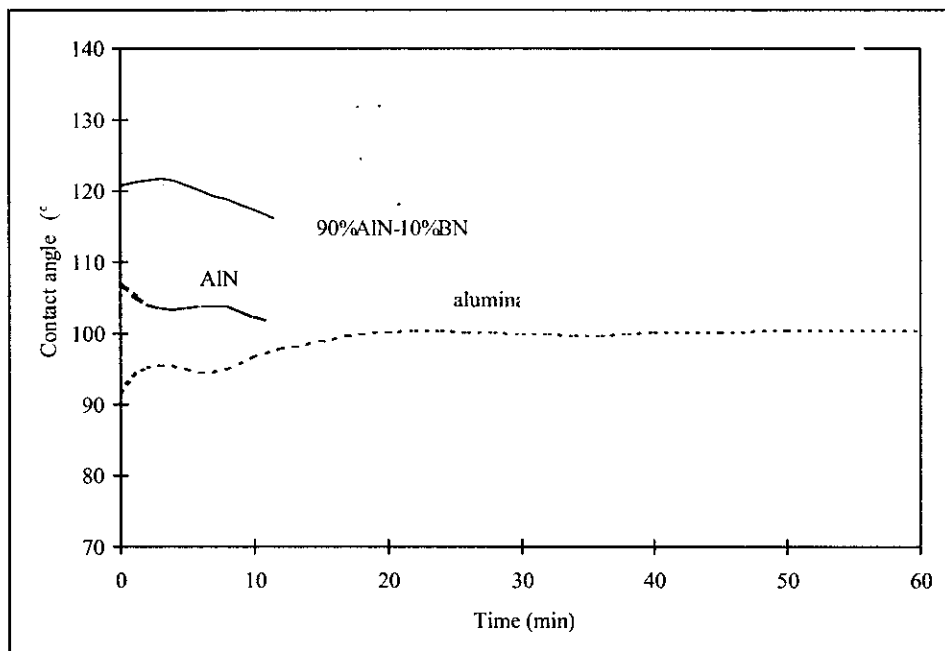
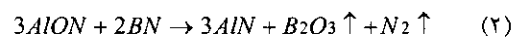
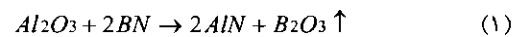


شکل ۱ طرحواره دستگاه اندازه گیری زاویه تماس فلز-سرامیک به روش قطره ساکن

۳-۲- زاویه تماس

تغییرات زاویه تماس فولاد مذاب با سرامیک جامد بر حسب زمان در درجه حرارت ثابت 1500°C در شکل ۲ نشان داده شده است. پارامتر روی می‌دهد. همانگونه که پیشتر ذکر شد، تنش

آلومینیم بدون استفاده از افزودنی (از طریق دیفوزیون در مرز دانه‌ها) می‌شوند [۲۲]. نیتريد بُر با این فازها وارد واکنش شده و بر طبق واکنشهای زیر نیتريد آلومینیم و اکسید بر تولید می‌کند که اکسید بُر در درجه حرارت سینترینگ فرار بوده و از محیط خارج می‌شود:



شکل ۲ تغییرات زاویه تماس فولاد-سرامیک بر حسب زمان در 1500°C

ناممکن می‌سازد. در مورد آلومینا، پس از اتمام آزمایش، فولاد شدیداً به سطح پایه سرامیکی چسبیده باقی می‌ماند که این چسبندگی را می‌توان به اندرکنشهای فیزیکی (واندروالس) نسبت داد که در منابع ذکر شده است [۲۳-۲۶].

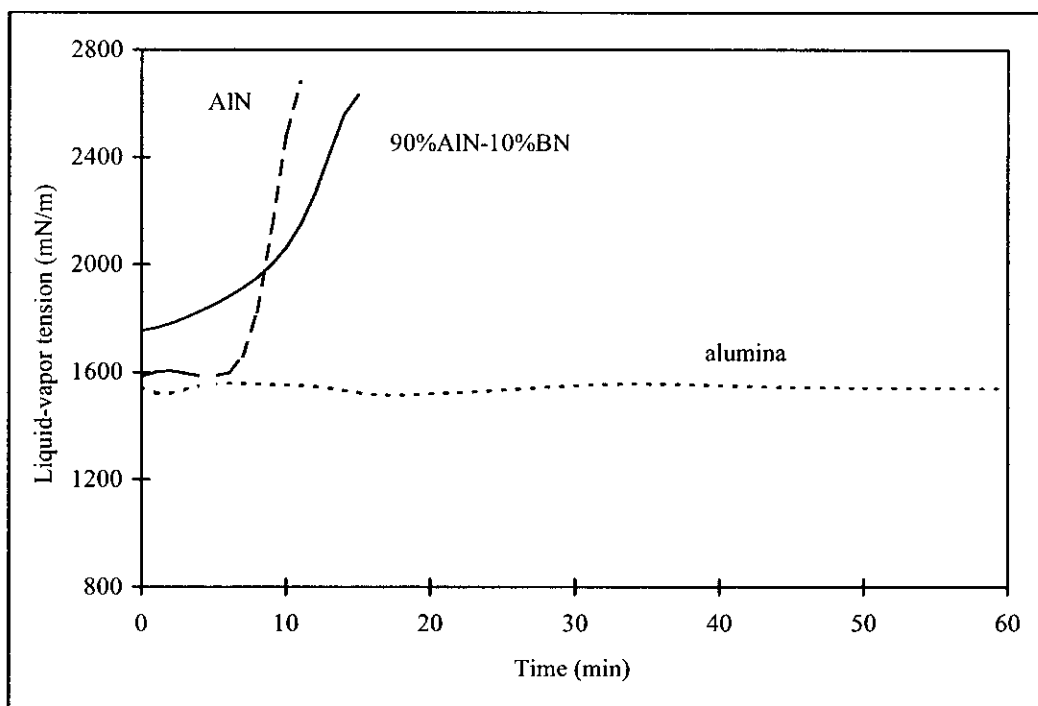
۳-۳ - تنش سطحی مایع-گاز

تغییرات تنش سطحی مایع-گاز بر حسب زمان در شکل ۳ نشان داده شده است. همانگونه که در این شکل مشاهده می‌شود، تنش سطحی مایع-گاز برای پایه‌های AIN و AIN-BN بیش از آلومینا بوده و علاوه بر آن پس از گذشت حدود پنج دقیقه، افزایشی غیرعادی در این سطحی مایع-گاز با استفاده از شکل هندسی و چگالی قطره مذاب محاسبه می‌شود؛ لذا با توجه به اثر آزاد شدن گاز در فصل مشترک سرامیک - فلز بر این پارامترها، افزایش غیرعادی تنش سطحی مایع-گاز را می‌توان به افزایش حجم زیاد قطره مذاب نسبت داد.

این شکل نشان می‌دهد که هیچیک از پایه های سرامیکی به‌وسیله فولاد مذاب در این درجه حرارت تر نشده اند. زاویه تماس AIN-BN و Al_2O_3 بیشتر بوده و افزایش نیتريد بُر، موجب کاهش ترشوندگی نیتريد آلومینیم نیز شده است.

همانگونه که در قسمت ۳-۴ ذکر شده، اندرکنشها در فصل مشترک فولاد- نیتريد آلومینیم از نوع شیمیایی بوده و لذا با پیشرفت زمان، زاویه تماس کاهش می‌یابد اما در مورد آلومینا، اندرکنشها بیشتر از نوع فیزیکی بوده و لذا می‌توان انتظار داشت که زاویه تماس تقریباً ثابت باقی بماند. تغییر زاویه در ابتدای آزمایش، ناشی از اندرکنشهای مذکور یا خطای دستگاه بوده است.

در مورد AIN-BN و AIN مشاهده شد که پس از زمان کوتاهی از آغاز آزمایش، حجم قطره مذاب افزایش می‌یابد که احتمالاً به دلیل آزاد شدن گاز در فصل مشترک سرامیک - فلز است. این افزایش حجم در ادامه، موجب ترکیدن قطره مذاب شده و اندازه گیری زاویه تماس را



شکل ۳ تغییرات تنش سطحی مایع-گاز بر حسب زمان

۳-۴- تنش سطحی جامد - مایع

تنش سطحی جامد - مایع با استفاده از رابطه زیر قابل محاسبه است :

$$\sigma_{sv} - \sigma_{sl} = \sigma_{lv} \cos \theta$$

$$\sigma_{sl} = \sigma_{sv} - \sigma_{lv} \cos \theta$$

اندازه گیری تنش سطحی جامد-گاز بسیار مشکل است. با توجه به اینکه در این تحقیق مقادیر مطلق تنش سطحی جامد - مایع مورد نظر نبوده و فقط نحوه تغییرات آن مد نظر است، می توان با در نظر گرفتن مقداری ثابت برای تنش سطحی جامد-گاز، تغییرات تنش سطحی جامد - مایع را بررسی کرد. این تغییرات با در نظر گرفتن مقدار ثابت σ_{sv} برای $[27, 10]$ 1000 mN/m شده است. همانگونه که در این شکل مشاهده می شود، در مورد AIN، تنش سطحی جامد - مایع از مقدار کمینه ای گذشته و سپس افزایش می یابد. اینگونه تغییرات نمایانگر وجود اندرکنش شیمیایی در فصل مشترک جامد - مایع است $[28-30]$. برای سایر پایه ها اینگونه اندرکنشها وجود نداشته یا ضعیف است.

۳-۵- انرژی چسبندگی

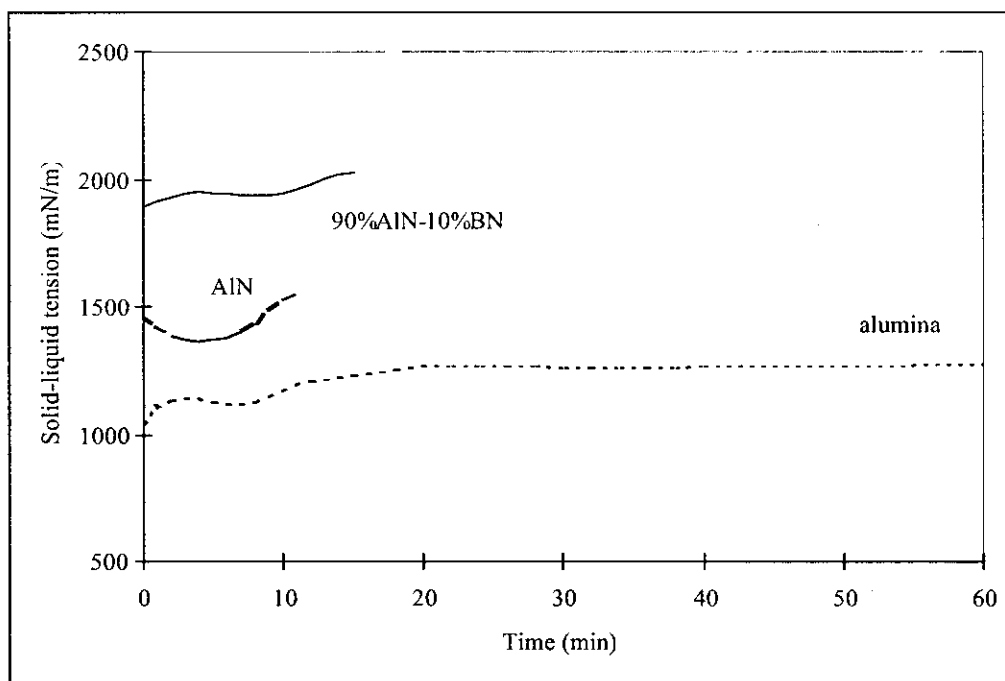
این پارامتر نیز برای مشخص کردن ترشوندگی جامد به وسیله مایع مورد استفاده قرار گرفته و از رابطه زیر محاسبه می شود :

$$W = \sigma_{sv} + \sigma_{lv} - \sigma_{sl}$$

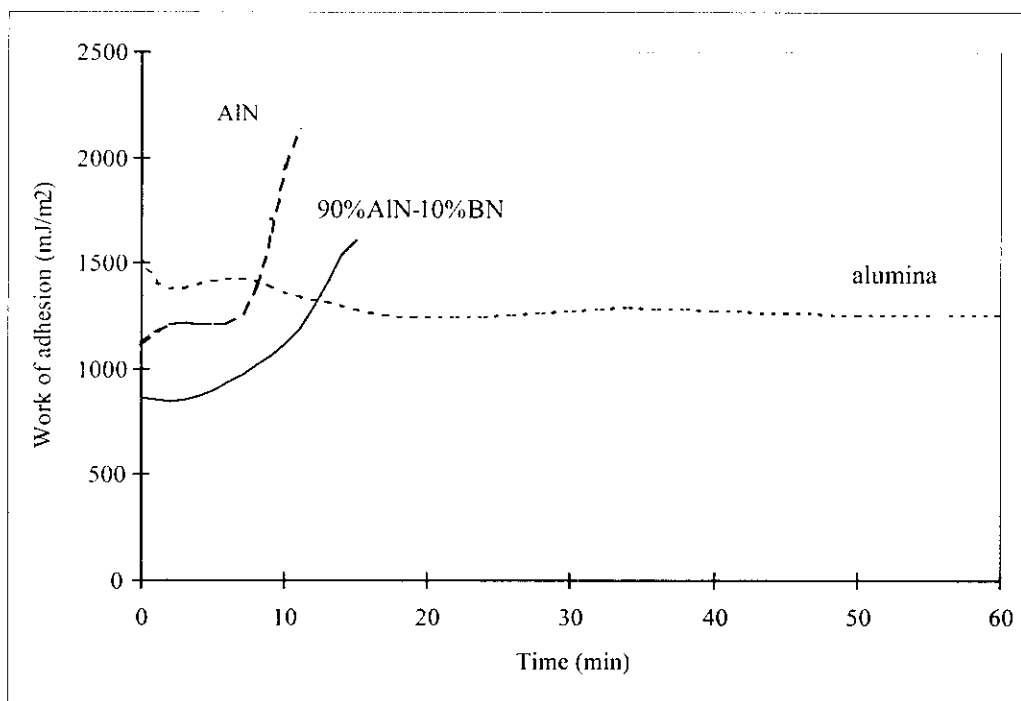
$$W = \sigma_{lv} (1 + \cos \theta)$$

تغییرات انرژی چسبندگی بر حسب زمان در درجه حرارت ثابت در شکل ۵ نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می شود، این انرژی در مورد آلومینا کمتر از نیتريد آلومینیم و مخلوط نیتريد آلومینیم - نیتريد بر است. افزایش قابل توجه آن را در مورد دو پایه سرامیکی اخیر را باید به افزایش غیر عادی تنش سطحی مایع-گاز نسبت داد که اثر مستقیمی بر این پارامتر دارد.

این نتایج نشان می دهد که ترشوندگی نیتريد آلومینیم به وسیله فولاد مذاب، تحت تأثیر اندرکنشهای شیمیایی در فصل مشترکهای جامد - مایع و مایع-گاز قرار دارد. در فصل مشترک جامد - مایع، این واکنشها از یک طرف بر طبق واکنشهای ۳ و ۴، منجر به اکسیداسیون نیتريد



شکل ۴ تغییرات تنش سطحی جامد-مایع بر حسب زمان



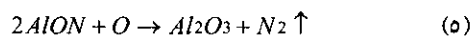
شکل ۵ تغییرات انرژی چسبندگی فولاد - سرامیک بر حسب زمان

به نیتريد آلومينيم موجب می شود که اولاً در حين فرآيند سيترينگ، نيتريد بر با فازهای Al₂O₃ و AION موجود در مرز دانه های AIN واکنش داده و از یک طرف، موجب تصفيه پایه سرامیکی از فازهای اکسیدی و اکسی نيتريدی شده اما از طرف ديگر، موجب کاهش چگالی نسبی آن می شود. ثانياً مصرف اکسيژن محلول در فولاد به وسیله نيتريد بر، سبب جلوگیری از تشکیل Al₂O₃ در فصل مشترک فلز- سرامیک می شود. زیرا حتی اگر در نتیجه اکسیداسيون نيتريد آلومينيم، اکسید آلومينيم در اين فصل مشترک تشکیل شود، به وسیله نيتريد بر بر طبق واکنش ۱ مصرف شده و اکسید بر فرار تشکیل می شود. اما باید توجه داشت که علی رغم اثر نيتريد بر در جلوگیری از اکسیداسيون نيتريد آلومينيم، تجزیه حرارتی آن با توجه به شرایط ترمودینامیکی محتمل است.

۴- نتیجه گیری

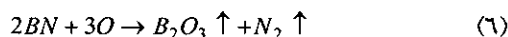
۱- هیچیک از سرامیکهای AIN، BN، ۱۰٪ BN-۹۰٪ AIN و

آلومينيم شده و از طرف ديگر بر طبق واکنش ۵، سبب اکسیداسيون فاز AION می شوند، که همیشه در مرز دانه های AIN سيتر شده وجود دارد [۲، ۳۱]:



در فصل مشترک مایع-گاز، آلومينيم حل شده در فولاد، با اکسيژن موجود در آتمسفر کوره وارد واکنش شده و به تشکیل لایه نازک آلومينا بر سطح قطره مذاب منجر می شود [۲، ۳۱].

افزودن نيتريد بر به نيتريد آلومينيم موجب می شود که اکسيژن حل شده در فولاد بر طبق واکنش ۶ به وسیله BN - که ميل ترکیبی بیشتری با اکسيژن دارد - مصرف شده و اکسید بر تولید شود که این اکسید، در درجه حرارت آزمایش فرار بوده و از محیط خارج می شود:



بنابراین می توان نتیجه گیری کرد که افزودن نيتريد بر

- of Reactive Wetting in the CuTi/Al₂O₃ System;" J. Mater. Sci.; 26, (1991); 3400.
- [8] X.M. Xue; J.T. Wang; Z.T. Sui; "Wettability and Interfacial Reaction of Alumina and Zirconia by Reactive Silver-Indium Base Alloy at Mid-Temperature;" J. Mater. Sci.; 28, (1993); 1317.
- [9] V. Merlin; N. Eustathopoulos; "Wetting and Adhesion of Ni-Al Alloys on α -Al₂O₃ Single Crystals;" J. Mater. Sci.; 30, (1995); 3619.
- [10] S.K. Rhee; "Wetting of AlN and TiC by Liquid Ag and Liquid Cu;" J. Am. Ceram. Soc.; 53[12], (1970); 639.
- [11] M. Trontelj; D. Kolar; "Wetting of Aluminium Nitride by Nickel Alloys;" J. Am. Ceram. Soc.; 61[5-6], (1978); 204.
- [12] M. Naka; M. Kubo; I. Okamoto; "Wettability of Silicon Nitride by Aluminium, Copper and Silver;" J. Mater. Sci. Letters; 6, (1987); 965.
- [13] L. Ljungberg; R. Warren; "Wetting of Silicon Nitride with Selected Metals and Alloys;" Ceram. Eng. Sci. Pro.; 10[11-12], (1989); 1655.
- [14] M.G. Nicholas; D.A. Mortimer; L.M. Jones; R.M. Crispin; "Some Observations on the Wetting and Bonding of Nitride Ceramics;" J. Mater. Sci.; 25, (1990); 2679.
- [15] D.H. Kim; S.H. Hwang; S.S. Chun; "The Wetting and Bonding of Si₃N₄ by Copper-Titanium Alloys With Other Elements;" Ceramics International; 16, (1990); 333.
- [16] X.M. Xue; J.T. Wang; M.X. Quan; "Wettability and Spreading Kinetics of Liquid Aluminium on Boron Nitride;" J. Mater. Sci.; 26, (1991); 6391.
- [17] F.P. Chiamonte; B.N. Rosental; "Wettability of Pyrolytic Boron Nitride by Al₂O₃ به وسیله فولاد مذاب تر نمی شوند.
- ۲- زاویه تماس فولاد مذاب با نیتريد آلومينيم و مخلوط نیتريد آلومينيم - نیتريد بُر بزرگتر از آلومينا است.
- ۳- ترشوندگی نیتريد آلومينيم به وسیله اندرکنشهای شیمیایی در فصل مشترک جامد- مایع کنترل می شود.
- ۴ - افزودن نیتريد بُر به نیتريد آلومينيم موجب می شود که اولاً چگالی نسبی در حین سیتيرینگ کاهش یابد و ثانياً زاویه تماس فولاد- سرامیک افزایش یابد.
- ۵- منابع**
- [1] K. Asanoli A. Ishii; Y. Tsutsui; "Reactivity Between BN Composite Ceramics and Molten Stainless-Steel;" Taikabutsu Overseas; 11[3], (1991); 3.
- [2] A. Amadeh; S. Heshmati-Manesh; J.C. Labbe; A. Laimeche; P. Quintard; "Wettability and Corrosion of TiN, TiN-BN and TiN-AlN by Liquid Steel;" J. Eur. Ceram. Soc.; 21, (2001); 277.
- [3] J.J. Brennan; J.A. Pask; "Effect of Nature of Surfaces on Wetting of Sapphire by Liquid Aluminium;" J. Am. Ceram. Soc.; 51[10], (1968); 569.
- [4] F.L. Harding; D.R. Rossington; "Wetting of Ceramic Oxides by Molten metals Under Ultrahigh Vacuum;" J. Am. Ceram. Soc.; 53[2], (1970); 87.
- [5] M.G. Nicholas; T.M. Valentine; M.J. Waite; "The Wetting of Alumina by Copper Alloyed with Titanium and Other Elements;" J. Mater. Sci.; 15, (1980), 2197.
- [6] J.V. Naidich; J.N. Chuvashov; "Wettability and Contact Interaction of Gallium-Containing Melts with Non-Metallic Solids;" J. Mater. Sci.; 18, (1983); 2071.
- [7] P. Krisalis; L. Coudurier; N. Eustathopoulos; "Contribution to the Study

- [25] D. Chatain; I. Rivollet; N. Eustathopoulos; "Adhesion Thermodynamique Dans Les Systemes Non-Reactifs Metal Liquide-Alumine (in French); J. de Chimie Physique; 83[9], (1986); 561.
- [26] D. Sotiropoulou; P. Nikolopoulos; "Work of Adhesion in ZrO_2 -Liquid Metal Systems; J. Mater. Sci.; 28, (1993); 356.
- [27] R. Sangiori; M.L. Moulo; A. Passerone; "Wettability of Sintered Aluminium Nitride by Liquid Aluminium and Indium;" Mater. Sci. Monogr.; 38A, (1987); 415.
- [28] I.A. Aksay; C.E. Hoge; J.A. Pask; "Wetting Under Chemical Equilibrium and Nonequilibrium Conditions;" J. Physical Chemistry; 78[12],(1974); 1178.
- [29] F. Delannay; L. Froyen; A. Deruyttere; "The Wetting of Solids by Molten Metals and its Relation to the Preparation of Metal-Matrix Composites; J. of Materials Science; 22, (1987); 1.
- [30] H. Nakae; H. Fujii; K. Sato; "Reactive Wetting of Ceramics by Liquid Metals;" Materials Transactions; JIM; 33[4], (1992); 400.
- [31] J.C. Labbe; A. Laimeche; "Study of the Behaviour of Aluminium Nitride in the Iron and Steel Industr; J. Eur. Ceram. Soc.; 16, (1996) 893.
- Aluminium;" J. Am. Ceram. Soc.; 74[3], (1991); 658.
- [18] X.M. Xue; J.T. Wang; F.M. Zhao; "Penetration and Adhesion Behaviour of Boron Nitride by Liquid Aluminium;" J. Mater. Sci. Letters; 11, (1992); 199.
- [19] J.G. Li; H. Hausner; "Influence of Oxygen Partial Pressure on the Wetting Behaviour of Silicon Nitride by Molten Silicon;" J. Eur. Ceram. Soc.; 9, (1992); 101.
- [20] A.M. Hadian; A.L. Drew; "Thermodynamic Modelling of Wetting at Silicon Nitride/Ni-Cr-Si Alloy Interfaces;" Materials Science and Engineering; A189, (1994); 209.
- [21] L. Mouradoff; A. Lachau-Durand; J. Desmaison; J.C. Labbe; "Study of the Interaction Between Liquid Aluminium and Silicon Nitride; J. Eur. Ceram. Soc.; 13, (1994); 323.
- [22] A. Laimeche; Ph. D. Thesis, University of Limoges (France), (1993).
- [23] J.V. Naidich; The Wettability of Solids by Liquid Metals, in D.A. Cadenhead and J.F. Danielli (eds.); Progress in Surface and Membrane Science; Vol. 14, Academic Press; New York; 1981; p. 353.
- [24] J.E. McDonald; J.G. Eberhart; "Adhesion in Aluminium Oxide-Metal Systems;" Trans. Metal. Soc. AIME; 233, (1965); 512.