

7Th

INTERNATIONAL CONFERENCE
on MATERIALS ENGINEERING
and METALLURGY

TEHRAN - IRAN
OCTOBER 9-10, 2018

iMat 2018

تهران - ایران
۱۸ و ۱۷ مهرماه ۱۳۹۷

هفتمین کنفرانس بین‌المللی
مهندسی مواد و متالورژی

و دوازدهمین کنفرانس مشترک

انجمن مهندسی متالورژی و مواد ایران و انجمن علمی ریخته‌گری ایران



جوایب ارانه مقاله

نماینده و قدردانی از ارانه مقاله به صورت سخنرانی با عنوان

ساخت نانو کامپوزیت پایه Ni تقویت شده با ذرات ZrO_2 با ترکیب گرا دیانی

و بررسی رفتار خوردگی و ریز ساختاری آن

در هفتمین کنفرانس بین‌المللی مهندسی مواد و متالورژی

دوازدهمین همایش ملی مشترک انجمن مهندسی متالورژی و مواد ایران و انجمن علمی ریخته‌گری ایران

این جوایب به نویسندگان مقاله:

لیلا مومنی کنگر شاهی، سید عبدالکریم سجادی، علیرضا کیانی رشید، زهرا فتاحی

اعطای کرد. موفقیت روز افزون شما را در مشرف علم و فناوری، از خداوند متعال خواستاریم.

مهدی غیاور
رئیس انجمن مهندسی مواد ایران

امیر حسین غیاور
رئیس انجمن مهندسی مواد ایران

جلال غیاور
رئیس انجمن علمی ریخته‌گری ایران





ساخت نانوکامپوزیت پایه Ni تقویت‌شده با ذرات ZrO_2 با ترکیب گرادپانی و بررسی رفتار خوردگی و ریزساختاری آن

لیلا مومنی کنگرشاهی^۱، سید عبدالکریم سجادی^۲، علیرضا کیانی رشید^۳، زهرا فتاحی^۴

چکیده

آلیاژهای پایه نیکل و کامپوزیت‌های آن به دلیل برخورداری از پایداری و استحکام خوب در دماهای بالا، مقاومت به خوردگی و اکسیداسیون، به عنوان سوپراآلیاژهای مهم در نظر گرفته می‌شوند که در ساخت قطعات داغ توربین‌های گازی نظیر پره کاربرد دارند. در این تحقیق، نانوکامپوزیت گرادپانی ZrO_2 / Ni-Cr (FGM) با درصد‌های مختلف ZrO_2 (۱۱، ۱۵ و ۱۹ درصد) توسط تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای (SPS) تولید شد. تاثیر ذرات ZrO_2 و گرادپانی بودن نمونه‌ها روی مقاومت خوردگی کامپوزیت زمینه Cr-۲۰Ni ارزیابی گردید. از طرفی برای بهبود ترشوندگی ذرات اکسید زیرکونیم، از اعمال پوشش فلزی نیکل با روش الکتروپلاسه روی سطح ذرات تقویت‌کننده استفاده شد که منجر به توزیع یکنواخت ذرات تقویت‌کننده در زمینه کامپوزیتی و کاهش عیوب متالورژی پودر گردید. ریزساختار و توزیع ذرات ZrO_2 در کامپوزیت توسط SEM بررسی گردید. عملکرد خوردگی کامپوزیت توسط دستگاه پتانسیو استات در محلول NaCl ۳/۵٪ محاسبه شد. همچنین آزمون چگالی سنجی روی نمونه‌ها انجام گرفت. نتایج نشان داد که حضور نانوذرات اکسید زیرکونیم در کنار ذرات میکرونی از همین پودر در لایه‌های مختلف این نانو کامپوزیت‌ها باعث افزایش چگالی نسبی و بهبود خواص ریزساختاری آنها شده است. همچنین، نتایج نشان داد که با افزایش درصد نانو اکسید زیرکونیم تا میزان ۱۵ درصد وزنی مقاومت به خوردگی کامپوزیت بهبود می‌یابد. درحالی که مقاومت به خوردگی کامپوزیت‌هایی با درصد بیشتری از تقویت‌کننده به دلیل تشکیل آگلومره‌هایی از تقویت‌کننده‌های اضافی و تشکیل حفرات، کاهش داشته است.

کلمات کلیدی: نانو کامپوزیت ODS، سوپراآلیاژ پایه Ni، خوردگی، تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای، ریزساختار

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد شناسایی و انتخاب مواد مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد (leilamomeni1992@gmail.com)

۲- استاد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

۲- استاد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

۳- دانشجوی کارشناسی ارشد شناسایی و انتخاب مواد مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد



مقدمه

کامپوزیت‌های پایه نیکل ODS^۱ برای کاربردهای دمای بالا به کار می‌روند. در این کامپوزیت، زمینه آلیاژ Cr ۲۰% - Ni می‌باشد که با خواص مکانیکی خوب، مزایای مقاومت خوردگی و اکسیداسیون به عنوان یک سوپرالیاژ مهم در نظر گرفته می‌شود که کاربرد آن در زمینه‌های مختلف مثل هوافضا، نیروی الکتریکی، متالورژی و ... است که به عنوان پوشش حفاظت حرارتی و قسمت‌های دمای بالا مثل پره و دیگر قطعات در بخش‌های داغ توربین گازی و ساخت المنت‌های کوره الکتریکی استفاده می‌شود [۱، ۲]. حضور فاز سرامیکی به عنوان تقویت‌کننده موجب بهبود خواص این کامپوزیت می‌گردد [۳]. اکسید زیرکونیم ماده ای بسیار سخت و ترد است و بالاترین مقاومت به ضربه را در بین سرامیک‌ها دارد، و دارای دمای تفجوشی بسیار بالایی است. به دلیل تردی و احتمال تفجوشی ذرات اکسید زیرکونیم در دماهای خیلی بالا، امکان استفاده این ذرات به طور مستقیم وجود ندارد.

برای ساخت این کامپوزیت‌ها از روش‌های متعددی طی سالیان طولانی استفاده شده است، در این بین روش تفجوشی پلاسما جرقه‌ای (SPS) یکی از به روزترین و بهینه‌ترین روش‌هاست [۴]. در این روش عملیات تفجوشی و فشرده کردن پودر به طور همزمان انجام می‌شود. در فرایند SPS از جریان DC برای اعمال حرارت موضعی بین ذرات پودر استفاده می‌شود. نرخ گرمایش در این عملیات بسیار بالاست که این موضوع باعث کاهش زمان تفجوشی می‌گردد [۵، ۶]. از SPS می‌توان برای ساخت مواد گرادیانی هدفمند^۲ نیز استفاده کرد. کامپوزیت‌های گرادیانی در واقع کامپوزیت‌هایی هستند که نوع و تغییر در ترکیب شیمیایی و ساختار آنها منجر به تغییرات در خواص مختلفشان می‌گردد. مواد گرادیانی برای کاربردهای خاصی طراحی شده اند و در بسیاری موارد تلفیق بی نظیری از خواص مختلف را دارند که در مواد بالک قابل دستیابی نمی‌باشد [۷].

یکی از عوامل کاهش عمر چنین قطعاتی، خوردگی می‌باشد. خوردگی عبارت است از واکنش سطح مواد (معمولاً فلز) با محیط که نتیجه آن تخریب سطح فلز است. هنگام انجام خوردگی واکنش‌های آندی و کاتدی روی سطح اتفاق می‌افتد. از آنجایی که این واکنش‌ها با تبادل الکترون انجام می‌شود، می‌تواند باعث ایجاد اختلاف پتانسیل بین محیط و سطح فلز شود که اندازه‌گیری این پتانسیل (E_{corr}) و شدت جریان آن (i_{corr}) امکان‌پذیر

^۱) Oxide dispersion strengthened

^۲) Functionally graded materials (FGMs)



است. در واقع منظور از بررسی و اندازه‌گیری مقدار خوردگی فلزات، اندازه‌گیری پتانسیل و جریان خوردگی می‌باشد.

انجام آزمایشات خوردگی به صورت طبیعی، نیازمند زمان‌های طولانی می‌باشد. اما از آنجا که پاسخگویی به رفتار خوردگی باید به سرعت مورد بررسی قرار گیرد، با استفاده از روش‌هایی سرعت انجام واکنش‌های خوردگی افزایش یافته تا رفتار ماده در محیط خورنده مورد بررسی قرار بگیرد. یکی از این روش‌ها پلاریزاسیون اجباری نمونه است. پلاریزاسیون الکتروشیمیایی عبارت است از تغییرات پتانسیل الکتروود ناشی از تغییر در جریان. منحنی‌های پلاریزاسیون با شیوه‌ها و شکل‌های مختلف رسم می‌شوند. یکی از مرسوم‌ترین آن‌ها قرار دادن پارامتر پتانسیل در محور عمودی و رسم آن به صورت لگاریتمی در محور افقی است.

تست‌های پلاریزاسیون به چند دسته تقسیم‌بندی می‌شوند. یکی از این روش‌ها، تست پلاریزاسیون پتانسیودینامیک است. این تست به منظور تعیین کمی و کیفی رفتار فلز در یک محلول خاص مورد استفاده قرار می‌گیرد و مانند اثر انگشت عمل می‌کند. اطلاعات زیادی را با استفاده از این روش می‌توان بدست آورد، مانند شیب تافل واکنش‌های آندی و کاتدی، بررسی رفتار ماده، تعیین نقطه شروع پلاریزاسیون غلظتی و... در واقع با استفاده از تست پلاریزاسیون پتانسیودینامیک می‌توان رفتار ماده را در محلول به سرعت شناخت و در پیش بینی رفتار ماده از آن کمک گرفت [۸].

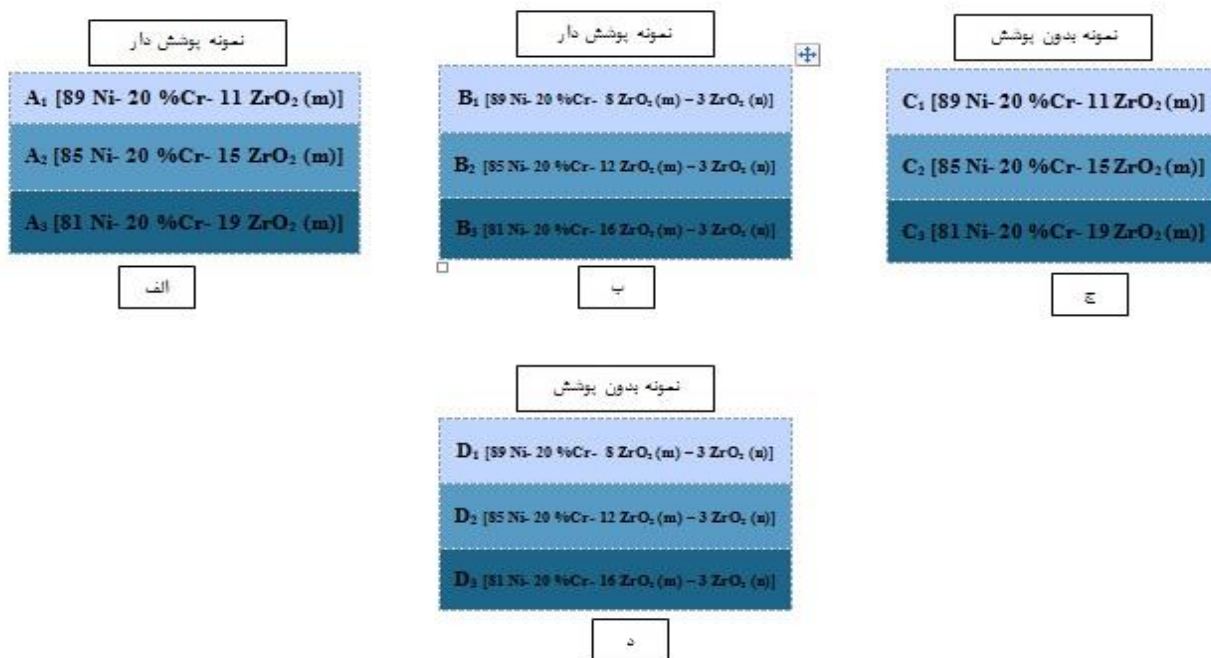
در پژوهش حاضر تلاش بر این است که گرادایانی از ترکیب شیمیایی در نمونه‌ها ایجاد گردد تا تاثیر این عامل روی خواص فیزیکی، خوردگی و ریزساختار این پودرها مورد بررسی قرار گیرد.

مواد و روش تحقیق

به منظور تولید نانوکامپوزیت های ODS ($\text{Ni}-20\% \text{Cr} / \text{ZrO}_2$) از پودر آلیاژی $\text{Ni}-20\% \text{Cr}$ با اندازه ذره ۲۰ میکرون و پودر اکسید زیرکونیم با اندازه های ۵ میکرون و ۲۰ نانومتر به عنوان ذرات تقویت کننده برای ساخت نانوکامپوزیت استفاده گردید. همچنین برای بهبود خاصیت ترشوندگی ذرات تقویت کننده در زمینه، با روش پوشش دهی الکترولس یک پوشش نازک و نانومتری از نیکل اطراف ذرات زیرکونیا ایجاد شد. در ابتدا ترکیبات مختلفی از اکسید زیرکونیم در دو مقیاس نانو و میکرون و آلیاژ $\text{Ni}-20\% \text{Cr}$ در مقیاس میکرون تهیه شد. ترکیب های تهیه شده، لایه های مختلفی است که با قرارگیری آنها در کنار هم و تفجوشی با روش SPS کامپوزیت های گرادایانی ساخته شدند.

به منظور توزیع مناسب ذرات میکرونی و نانویی اکسید زیرکونیم در زمینه و اثرگذاری مفید آن در خواص نانو کامپوزیت‌ها، لازم بود که قبل از فرآیند تفجوشی، اختلاط مناسب پودرها صورت گیرد. بدین منظور از دستگاه آسیاکاری گلوله‌ای سیاره‌ای با نسبت گلوله به پودر ۱۰:۱ و سرعت ۲۵۰ دور بر دقیقه استفاده شد.

شکل ۱ ترتیب لایه‌چینی نمونه‌ها را نشان می‌دهد. این سری از نمونه‌ها دارای ۳ لایه مجزا می‌باشند. که درصد وزنی پودرهای مختلف به صورت گرادسانی در آن تغییر می‌کند. دمای تفجوشی در فرآیند SPS برای این نمونه‌ها 1200°C و فشار و مدت زمان تفجوشی برای تمامی نمونه‌ها ثابت و برابر ۵۰ MPa و ۱۰ دقیقه می‌باشد. (به منظور سهولت در رسم شکل‌ها از علائم اختصاری $\text{ZrO}_2(\text{m})$ و $\text{ZrO}_2(\text{n})$ به منظور نشان دادن به ترتیب پودر اکسید زیرکونیم نانو و میکرون استفاده گردید).



شکل ۱- نمونه‌های الف (A، ب (B، ج (C، د) D تفجوشی شده در دمای 1200°C .



در نمونه های شکل ۱، گرادایانی از اکسید زیرکونیم در لایه‌های این کامپوزیت گرادایانی (۱۹-۱۱ درصد وزنی) ایجاد شد. ضمن اینکه به منظور بررسی دقیق تر تاثیر استفاده از اکسید زیرکونیم در ابعاد نانو، میزان آن در تمامی لایه‌های هر نمونه یکسان در نظر گرفته شده است. به این ترتیب که در نمونه‌های A و C فقط گرادایانی از اکسید زیرکونیم میکرونی وجود داشته، ولی در نمونه‌های B و D گرادایانی از اکسید زیرکونیم میکرونی و نانویی در تمامی لایه ها استفاده شد (میزان اکسید زیرکونیم به مقدار ۳ درصد وزنی در لایه‌های مختلف تغییر می کند). همچنین نمونه‌های A و B نمونه‌هایی هستند که ذرات تقویت کننده با روش الکترولس نیکل پوشش داده شده اند. درحالی که ذرات تقویت کننده در نمونه های C و D فاقد پوشش می باشند.

برای ساخت هریک از نمونه‌ها، ۳ دسته مخلوط پودری هم وزن مطابق شکل‌ها آماده گردید. پس از آسیاکاری، پودرهای تشکیل دهنده‌ی هر لایه، درون قالب گرافیتی ریخته شده، فشار دستی اعمال شده و لایه‌های بعدی نیز به ترتیب در قالب ریخته شده و عملیات تفجوشی آغاز گردید. لازم به ذکر است فشار اعمالی ۵۰ MPa به صورت تدریجی و همزمان با اعمال جریان در دستگاه SPS اعمال می شد.

چگالی نمونه‌های تفجوشی شده، با استفاده از روش ارشمیدس، طبق استاندارد ISO2738 تعیین گردید. با محاسبه وزن تر M_1 ، وزن غوطه‌وری M_2 و وزن خشک M_p و قرار دادن در رابطه‌ی (۱) چگالی حقیقی نمونه‌ها بدست می آید [۹، ۱۰].

$$\rho = \frac{M_p}{M_1 - M_2} \quad (1)$$

چگالی تئوری نمونه ها از قانون مخلوط ها و با ضرب چگالی هر جزء در درصد حجمی آن، طبق رابطه (۲) بدست می آید [۹، ۱۰].

$$\rho_{th} = \sum \rho_i X_i \quad (2)$$

فرمول فوق در واقع چگالی تئوری یک نمونه بالک یا تک لایه را نشان م دهد و برای محاسبه چگالی تئوری FGM ها، ابتدا با استفاده از فرمول (۳) مقادیر چگالی هر لایه را محاسبه کرده و در صورت هم وزن بودن لایه‌ها، میانگین مقادیر به دست آمده از چگالی هر لایه، چگالی تئوری کل FGM را نشان می دهد.

$$\rho_{layer} = \rho_{ZrO2} \times \%V_{ZrO2} + \rho_{(Ni-\%Cr)} \times \%V_{(Ni-\%Cr)} \quad (3)$$



درصدهای وزنی مواد را طبق رابطه ی اصلی چگالی، به درصد حجمی تبدیل کرده و چگالی همه لایه‌ها و درنهایت کل FGM بدست می‌آید (رابطه ۴). با تقسیم چگالی حقیقی بر چگالی تئوری، چگالی نسبی به دست می‌آید که نشان‌دهنده‌ی میزان چگالش نمونه‌ها پس از عملیات تفجوشی است (رابطه ۵) [۹، ۱۰].

$$\rho_{3layer} = \frac{1}{3} (\rho_{1st} + \rho_{2nd} + \rho_{3rd}) \quad (۴)$$

$$\rho_{rs} = \frac{\rho}{\rho_{th}} \quad (۵)$$

در زمینه بررسی تفجوشی نانوکامپوزیت‌ها، میکروسکوپ الکترونی روبشی یک راهگشای موثر بوده که به طورگسترده در تحقیقات مرتبط با نانو کامپوزیت‌ها از آن استفاده می‌گردد. بنابراین به منظور بررسی دقیق‌تر ریزساختار از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل VP1450 که مجهز به آشکارساز EDS^۱ می‌باشد، استفاده گردید. همچنین به منظور بررسی فازی مواد اولیه از دستگاه XRD از نوع GNR- EXPLORER استفاده شد.

از آنجایی که انجام آزمایشات خوردگی به صورت طبیعی بسیار زمان‌بر است، استفاده از آزمایشاتی با اعمال ولتاژ اضافه به منظور افزایش سرعت بررسی، پیشنهاد می‌شود. یکی از این آزمایشات، استفاده از تست پلاریزاسیون پتانسیودینامیک^۳ است. به این معنا که با اعمال پتانسیل اضافی به قطعه رفتار خوردگی آن در محلول مورد نظر بررسی می‌شود. در این تحقیق رفتار خوردگی نمونه‌ها توسط تست پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلرید مورد بررسی قرار می‌گیرد. پس از رسم منحنی‌های پلاریزاسیون، با بررسی آن‌ها می‌توان رفتار و نرخ خوردگی را مورد بررسی قرار داد.

برای انجام آزمایش ابتدا باید ۲۰۰ میلی‌لیتر محلول سدیم کلرید ۳/۵ درصد وزنی تهیه شود. برای تهیه محلول آبی سدیم کلرید مقدار ۷ گرم از این ترکیب با خلوص ۹۹٪ همراه ۲۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر مخلوط می‌شود. از محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلرید به عنوان الکترولیت جهت شبیه‌سازی محیط صنعتی استفاده گردید.

^۱) Scanning electron microscopy (SEM)

^۲) Energy- dispersive spectroscopy (EDS)

^۳) Potentiodynamic Polarization



نمونه‌ها پس از برش و قرارگیری در مانت، تا گرید ۱۲۰۰ سمباده‌زی و سپس با آب مقطر و استون شسته و خشک شدند. از آنجایی که سطح نمونه‌ها در این آزمایش مورد اهمیت قرار دارد، با استفاده از یک کولیس مساحت تقریبی سطح نمونه‌ها محاسبه شد. مساحت سطح نمونه‌ها در جدول ۱ گزارش شده است.

جدول ۱- مساحت تقریبی سطح نمونه‌ها

نمونه	A-G	A-11	A-15	A-19	B-G	B-11	B-15	B-19	C-G	D-G
مساحت سطح (cm ²)	./ ۳۴۴	./ ۳۸۰۹	./ ۳۷۹	./ ۳۸۰۹	./ ۳۵۵	./ ۳۹۲	./ ۳۷۹	./ ۳۹۲	./ ۲۴۸	./ ۳۶۳

مطابق جدول ۱، نمونه‌هایی که با حرف (G) نامگذاری شده‌اند مربوط به نمونه‌های گرادیانی می‌باشند و مابقی نمونه‌ها مربوط به نمونه‌های بالک هستند و اعدادی نیز که در نامگذاری نمونه‌های بالک استفاده شده است نشان‌دهنده درصد وزنی مقدار تقویت‌کننده به کار برده شده در نمونه بالک می‌باشد. همچنین لازم به ذکر است که نمونه‌های A و B دارای پوششی نازک و نانومتری از نیکل روی سطح ذرات تقویت‌کننده می‌باشند درحالیکه نمونه‌های C و D فاقد پوشش‌اند.

تست پتانسیودینامیک با استفاده از سه الکتروود انجام می‌گیرد. الکتروود مرجع کالومل^۱، که به عنوان مبدا اندازه‌گیری پتانسیل فلز مورد استفاده قرار می‌گیرد، الکتروود کمکی^۲ (شمارنده) پلاتین، که به عنوان محلی برای انجام واکنش آندی یا کاتدی متقابل مورد استفاده قرار می‌گیرد و الکتروود کاری که همان نمونه مدنظری است که آزمایش باید روی آن صورت بگیرد. بعد از آماده‌سازی محلول و نمونه‌ها، با استفاده از یک پایه، الکتروودها در داخل بشر قرار گرفتند. برای بررسی رفتار پتانسیودینامیک از دستگاه پتانسیواستات ACM Gill استفاده شد.

انجام تست در دو مرحله صورت گرفت: تست OCP و آزمایش پتانسیودینامیک. ابتدا نمونه‌ها به‌منظور تعیین نقطه ثابت پتانسیل مدار باز و جهت رسیدن به حالت تعادلی به مدت ۹۰۰ ثانیه در محلول قرار داده شدند تا پتانسیل نمونه‌ها در محلول به حالت پایدار برسند. بعد از این مدت دستگاه به صورت خودکار تست پتانسیودینامیک را آغاز می‌کند. محدوده‌ی پتانسیل انتخابی ۲۵۰- تا ۱۰۰۰ میلی ولت نسبت به پتانسیل خوردگی^۳ و نرخ روبش^۴ ۶۰ mV/min و دمای آزمایش دمای اتاق در نظر گرفته شد. تمامی تست‌ها پس از

^۱) Calomel

^۲) Auxiliary electrode

^۳) Corrosion Potential

^۴) Scan Rate



حفره‌دار شدن نمونه و رسیدن به جریان حدود ۰/۳ mA قطع شدند. سپس داده‌های حاصل از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک جهت بررسی تغییرات دانسیته‌ی جریان، پتانسیل خوردگی و اثر تغییر شرایط هر نمونه بر سرعت خوردگی آن، مورد استفاده قرار گرفت که نتایج حاصله به صورت نمودارهای E-log i بیان می‌شود.

برای محاسبه نرخ خوردگی بر حسب میلی‌متر بر سال (C) از فرمول زیر استفاده می‌شود:

$$C = (3.28 M / nd) \times i_{corr}$$

M: وزن اتمی بر حسب گرم

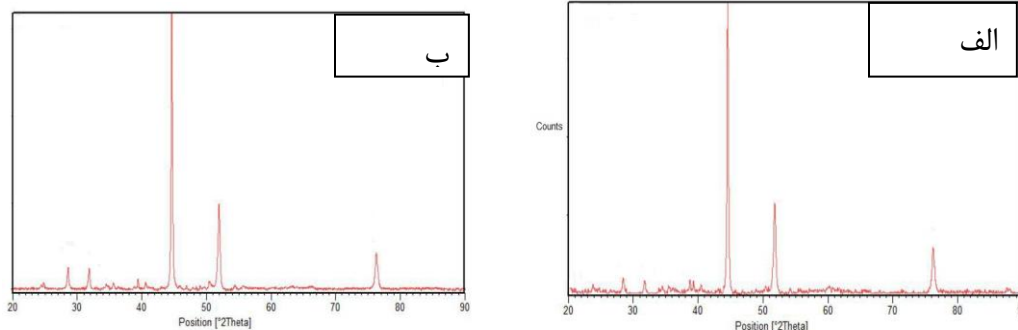
n: تعداد الکترون‌های آزاد شده بوسیله واکنش‌های خوردگی

d: چگالی هر نمونه بر حسب g/cm^3

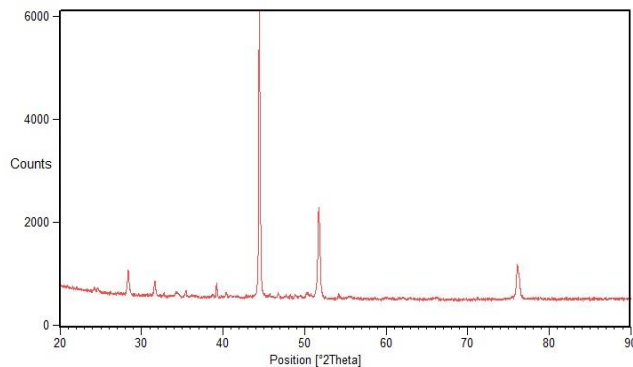
i_{corr} : دانسیته جریان خوردگی بر حسب mA/cm^2

نتایج و بحث

به منظور اطمینان از عدم تشکیل فازهای جدید و نامطلوب و اکسیدهای نیکل و کروم از پودرهای آسیا کاری شده دارای ۱۱ و ۱۵ درصد وزنی اکسید زیرکونیم و نمونه گرادانی تف‌جوشی شده در دمای $1200^\circ C$ ، آنالیز XRD گرفته شد که نتایج آن در شکل‌های ۲ و ۳ آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که نمونه‌های پودری اولیه حاوی ۱۱ و ۱۵ درصد وزنی اکسید زیرکونیم دارای الگوهای XRD یکسان هستند که این پیک‌ها نشانگر وجود فازهای نیکل و کروم و ZrO_2 است. همچنین بررسی آنالیز XRD نمونه گرادانی تف‌جوشی شده و مقایسه آن با پودر اولیه آسیاکاری شده نشان‌دهنده‌ی عدم حضور فازهای ناخواسته مانند اکسید نیکل و کروم است که این بیانگر وجود میزان خلا مناسب در دستگاه SPS در حین تف‌جوشی می‌باشد.



شکل ۲- الگوی XRD از الف) مخلوط پودری دارای ۱۱ درصد وزنی اکسید زیرکونیم. ب) مخلوط پودری دارای ۱۵ درصد وزنی اکسید زیرکونیم.



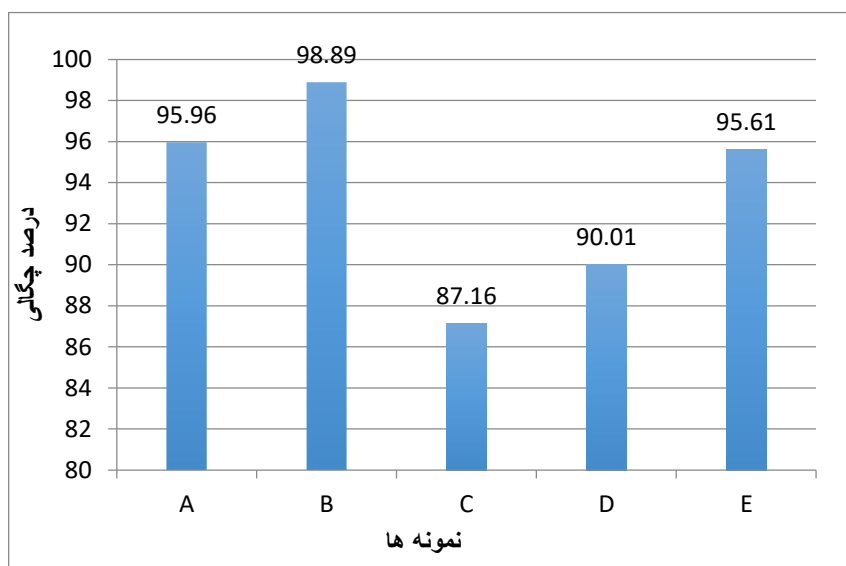
شکل ۳- الگوی XRD از نمونه‌ی تفجوشی شده گرادیانی در دمای ۱۲۰۰°C.

مقادیر چگالی تئوری، حقیقی و نسبی نمونه‌ها با استفاده از فرمول‌های (۵-۱) محاسبه گردید که نتایج آنها در نمودار شکل ۴ آورده شده است. همان‌طور که در این نمودار نشان داده شده است، چگالی نسبی نمونه‌های تفجوشی شده در دمای ۱۲۰۰ °C بین ۹۸/۸۹-۸۷/۱۶ درصد متغیر است. در نمونه‌های (A-D) با تغییر میزان اکسید زیرکونیم در لایه‌ها، گرادیانی از اکسید زیرکونیم در لایه‌های این کامپوزیت گرادیانی (۱۹-۱۱ درصد وزنی) ایجاد شد، ضمن اینکه به منظور بررسی اثر افزودن نانوذرات اکسید زیرکونیم بر چگالی نمونه‌ها، در تمامی لایه‌ها به میزان یکسانی این نانوذرات اضافه گردیدند. به این ترتیب که در نمونه‌های A و C فقط گرادیان اکسید زیرکونیم وجود داشته ولی در نمونه‌های B و D، گرادیانی از اکسید زیرکونیم میکرون با ۳ درصد وزنی نانو اکسید زیرکونیم در تمامی لایه‌ها استفاده شد. همچنین نمونه غیرگرادیانی E (با ۱۵ درصد وزنی اکسید زیرکونیم میکرونی) تولید شد تا اثر گرادیانی بودن روی چگالی بررسی شود. با مقایسه این نتایج می‌توان ثابت نمود که با گرادیانی کردن نمونه‌ها به صورت سه لایه و استفاده از پودر اکسید زیرکونیم در مقیاس نانو، میزان چگالی نسبی از ۹۵/۶۱ درصد در نمونه غیرگرادیانی E به مقدار ۹۸/۸۹ درصد در نمونه B افزایش می‌یابد که نشان می‌دهد، گرادیانی کردن نمونه‌های تفجوشی شده و استفاده هم‌زمان از پودر اکسید زیرکونیم نانو و میکرونی باعث بهبود چگالی نسبی نمونه‌ها گشته است. دلیل این افزایش، ذوب موضعی ناشی از جرقه SPS در سطح ذرات اکسید زیرکونیم نانو در مقایسه با ذرات میکرونی بوده که حین فرآیند تفجوشی موجب چسبندگی بهتر پودرها به یکدیگر توسط فلز تقویت‌کننده اکسید زیرکونیم شده در نتیجه درصد چگالی نسبی را به میزان زیادی افزایش داده است.

نتایج چگالی‌سنجی این نمونه‌ها نشان می‌دهد که ایجاد پوشش روی ذرات تقویت‌کننده در نمونه‌های A و B تاثیر بسیار زیادی روی افزایش چگالی نسبی نمونه‌ها داشته، به طوری که در نمونه A که دارای گرادیان اکسید زیرکونیم و فاقد نانو اکسید زیرکونیم می‌باشد، میزان چگالی نسبی ۹۵/۹۶ درصد بوده و در نمونه‌های C

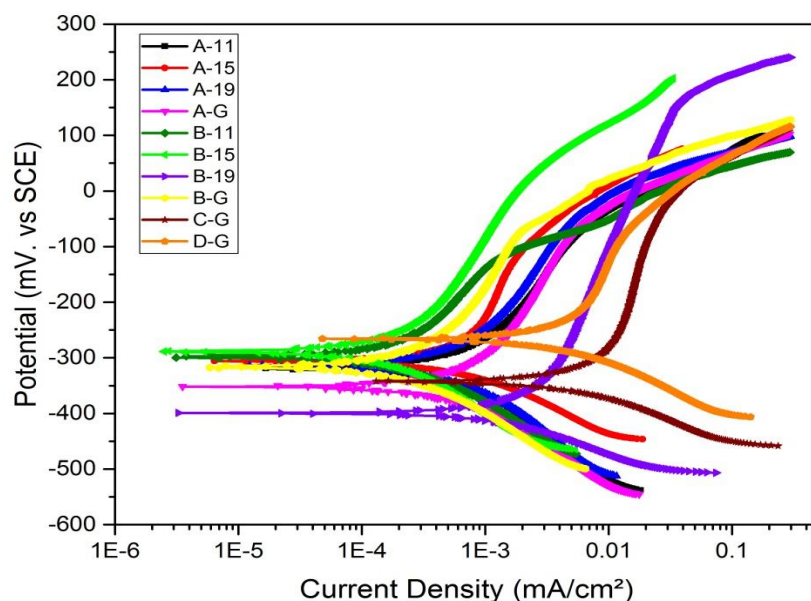


و D که هر دو سه لایه و دارای گرادیان اکسید زیرکونیم و میزان مشخصی از نانو اکسید زیرکونیم در نمونه D هستند میزان چگالی نسبی به ترتیب برابر با ۸۷/۱۶ و ۹۰/۰۱ درصد می باشند. که دلیل این امر توزیع بهتر ذرات تقویت کننده در زمینه و بهبود تر شونده‌گی ذرات اکسید زیرکونیم پوشش داده شده می باشد که منجر به کاهش حفرات گازی در سطح ذرات و فصل مشترک بهتر بین زمینه و تقویت کننده می باشد. در بین تمامی نمونه‌ها، نمونه B که یک کامپوزیت سه لایه و دارای گرادیان اکسید زیرکونیم و میزان ۳ درصد وزنی اکسید زیرکونیم نانو در همه لایه ها می باشد با چگالی نسبی ۹۸/۸۹ درصد بیشترین چگالی نسبی را دارا است. شکل ۴ نمودار میله ای مربوط به تمامی نمونه ها را نشان می دهد که موبد تحلیل های فوق می باشد.



شکل ۴- نمودار میله ای چگالی نسبی نمونه ها.

به منظور مقایسه مقاومت خوردگی نمونه های مختلف، رفتار خوردگی هرکدام از آنها در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم توسط آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک بررسی شد. شکل ۵ منحنی های پلاریزاسیون هر یک از نمونه ها را نشان می دهد.



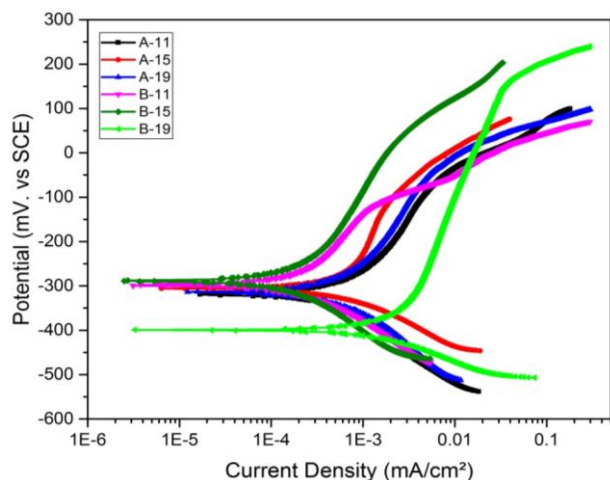
شکل ۵- منحنی پلاریزاسیون نمونه‌ها.

داده‌های استخراج شده از نمودارهای پلاریزاسیون در جدول ۲ آورده شده است.

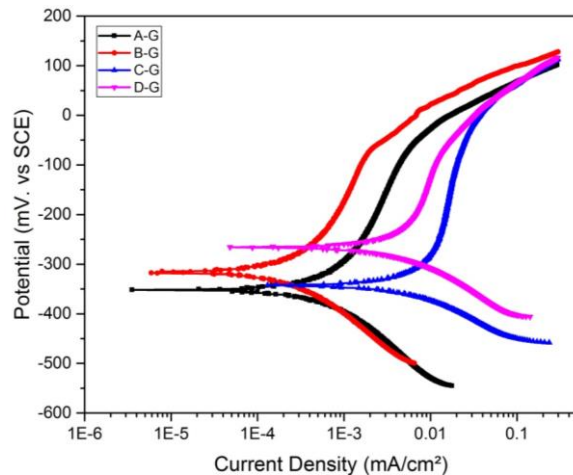
جدول ۲- داده‌های استخراج شده از نمودار پلاریزاسیون.

Sample	ba(mV/dec)	-bc(mV/dec)	icorr(mA/cm ²)	Ecorr(mV)	Epit(mV)	C (mm/year)
A-11	303.5	172.7	0.00070	-320.8	-92.11	0.0083
A-15	415.7	100.7	0.00055	-306.8	-116.4	0.0064
A-19	321.1	160.2	0.00061	-313.2	-62.11	0.0073
A-G	374.1	146.1	0.00072	-353.6	-90.54	0.0085
B-11	217.6	132.6	0.00021	-298.8	-125.23	0.0024
B-15	324.6	134.7	0.00018	-289.8	1.99	0.0021
B-19	484.5	77.16	0.00181	-398.0	156.22	0.021
B-G	308.5	128.3	0.00026	-316.3	-70.15	0.0030
C-G	775.2	94.26	0.015	343.8	-29.31	0.17
D-G	452.5	103.6	0.0045	-267.7	-87.25	0.053

به منظور مقایسه بهتر نمونه‌ها، هرکدام به صورت مجزا نیز رسم شده است (شکل ۶, ۷).



شکل ۷- منحنی پلاریزاسیون نمونه های Bulk



شکل ۶- منحنی پلاریزاسیون نمونه های گرا دیانی

مقاومت به خوردگی آلیاژهای Ni-20Cr در رنج وسیعی از دماها به دلیل تشکیل لایه پسیو و محافظ Cr_2O_3 روی سطح، بالا می‌باشد [۱۱]. اما محیط‌های حاوی یون کلراید، یون مهاجم Cl^- سبب انحلال لایه پسیو در برخی از نقاط سطح شده و سبب تشکیل سل‌های خوردگی موضعی در این نقاط می‌گردد [۱۲].

افزودن ذرات غیرفعال همچون ZrO_2 به آلیاژهای Ni-20Cr سبب بهبود مقاومت به خوردگی این آلیاژها می‌شود. علت این امر این است که افزودن این ذرات سبب کاهش سطح تماس بین زمینه فلزی و الکترولیت خورنده می‌شوند و بنابراین سطح فعال زمینه که مستعد به خوردگی است را کاهش می‌دهند. به همین دلیل سبب نوبل تر شدن پتانسیل خوردگی (مثبت تر شدن) می‌گردند [۱۳-۱۵].

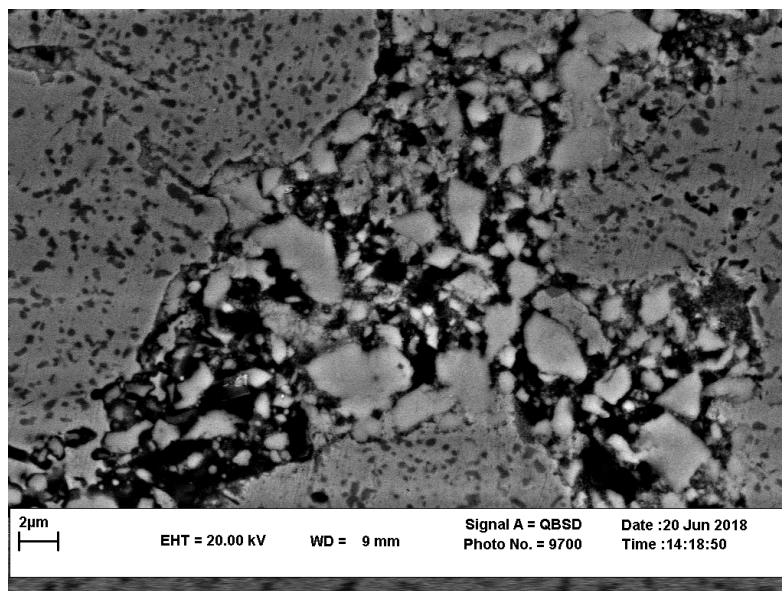
علاوه بر این با توجه به اینکه مرزدانه‌ها مکان‌های مرجح برای خوردگی هستند، خوردگی می‌تواند در امتداد مرزدانه‌ها پیشرفت کند [۱۴، ۱۵]. در واقع در این نقاط به دلیل اتصالات ضعیف‌تر، لایه پسیو راحت‌تر شکسته می‌شود و سبب ایجاد و پیشرفت خوردگی می‌شود [۱۶]. با افزودن ذرات ZrO_2 به زمینه، به دلیل قرارگیری این ذرات در مرزدانه‌ها، این مکان‌های پراثری کاهش یافته و همین امر سبب کاهش خوردگی کامپوزیت می‌شود.

همچنین حضور ذرات سرامیکی در مرزدانه سبب تغییر مکانیزم خوردگی می‌شود. بدین صورت که خوردگی از مرزدانه‌ها به داخل زمینه و فصل مشترک ذرات/ زمینه تغییر مسیر می‌دهد. در نتیجه از حالت موضعی به حالت سطحی و یکنواخت تبدیل می‌شود [۱۵، ۱۷ و ۱۲]. در واقع زمانی که خوردگی در مرزدانه رخ می‌دهد تعداد



اندکی حفره با عمق زیاد تشکیل می‌شوند. اما تغییر مسیر خوردگی از مرزها به درون دانه‌ها و فصل مشترک زمینه و ذرات سبب ایجاد تعداد زیادی سل‌های خوردگی سطحی شده و بنابراین تعداد زیادی حفره با عمق کم تشکیل می‌شود که از نظر ساختاری مشابه خوردگی یکنواخت و سطحی می‌باشد [۱۷].

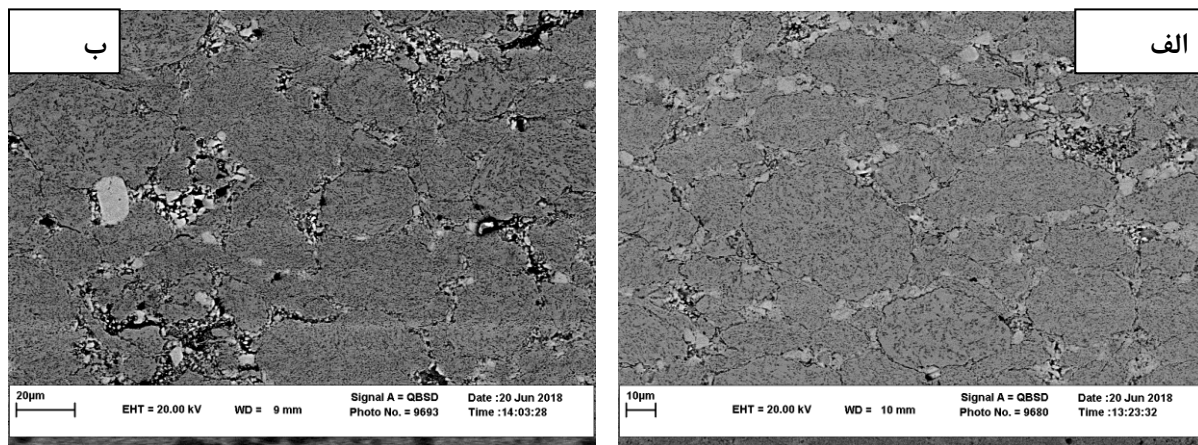
نتایج آزمون پلاریزاسیون نشان می‌دهد در مورد ذرات ZrO_2 مقدار این ذرات تا ۱۵ درصد بهترین عملکرد خوردگی را داراست. اما با افزایش مقدار آنها تا ۱۹ درصد شاهد کاهش مقاومت به خوردگی هستیم. دلیل این موضوع را می‌توان با بررسی مفهوم ضخامت موثر فاز تقویت کننده تفسیر کرد. با وجود اینکه اکسید زیرکونیم نقش فاز تقویت کننده را دارد و به بهبود اتصال بین ذرات زمینه کمک می‌کند، در صورتی که میزان آن در کامپوزیت از یک مقدار مشخص بیشتر شود روی عامل بسیار مهمی تحت عنوان ضخامت موثر تاثیر گذاشته و باعث افت خواص تف جوشی و ضعیف تر شدن اتصال بین ذرات آلیاژ نیکروم و در نتیجه تشکیل تخلخل، افت چگالی و سختی و کاهش مقاومت خوردگی خواهد شد. ضخامت موثر در واقع بیانگر میزانی از اکسید زیرکونیم است که اگر مقدار اکسید زیرکونیم از این حد تجاوز کند، کاهش چسبندگی بین ذرات ZrO_2 را در پی خواهد داشت. این موضوع در شکل ۸ که از لایه دارای ۱۹ درصد وزنی اکسید زیرکونیم با بزرگنمایی زیاد گرفته شده، نشان داده شده است. همان طور که مشخص است، تجاوز کردن میزان اکسید زیرکونیم از ضخامت موثر باعث کاهش اتصال بین دانه‌ها و انباشتگی اکسید زیرکونیم در محدوده بین آن‌ها شده است.



شکل ۸- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از لایه دارای ۱۹ درصد وزنی اکسید زیرکونیم.



بصورت کلی ذرات تقویت کننده وقتی بصورت ترکیبی از ذرات در اندازه های میکرونی و نانو باشند رفتار مقاومت به خوردگی بهتری را نسبت به ذرات میکرونی به تنهایی نشان می‌دهند [۱۸]. علت این امر این است که با افزودن میزان مشخصی از پودر اکسید زیرکونیم نانو به تمامی لایه ها، تف جوشی بهتر صورت گرفته و باعث می شود که استحکام فاز تقویت کننده بیشتر شده و اتصال ذرات اکسید زیرکونیم باهم و با زمینه بهتر انجام شده در نتیجه در مورد نمونه های دارای ترکیبی از میکرو و نانو ذرات، به دلیل قرار گرفتن ذرات نانو در بین ذرات میکرونی، میزان تخلخل بین ذرات کاهش پیدا می‌کند. این موضوع را می توان در شکل ۹ مشاهده نمود. از آنجا که وجود تخلخل سبب ایجاد مکان های مرجح برای شروع و پیشروی خوردگی می‌باشد لذا با کاهش تخلخل بوسیله ترکیب ذرات شاهد رفتار خوردگی بهتری خواهیم بود. بنابراین مقاومت به خوردگی نمونه B بهتر از نمونه A و نمونه D بهتر از C خواهد بود.

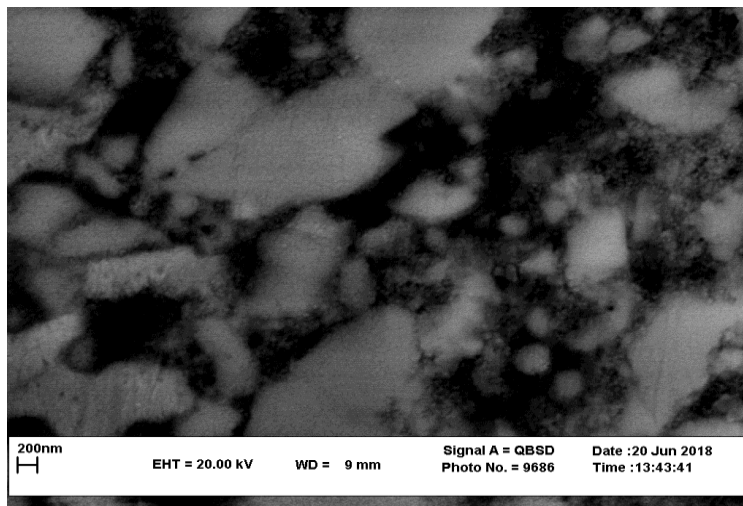


شکل ۹- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در بزرگنمایی ۲۰۰۰ الف) نمونه با ذرات تقویت کننده میکرونی و نانویی، ب) نمونه با ذرات تقویت کننده فقط میکرونی.

نکته دیگر در مورد کامپوزیت‌های نیکلی تقویت شده با ذرات سرامیکی ZrO_2 این است که در این نمونه‌ها خوردگی در فصل مشترک زمینه نیکلی و ذرات سرامیکی رخ می‌دهد. بدین صورت که به علت اتصالات ضعیف بین ذرات و زمینه، این مکان ها نقاط ترجیحی برای انحلال لایه پسیو و بنابراین پیشرفت خوردگی می‌باشند [۱۶]. بنابراین امر پوشش دهی ذرات ZrO_2 با پوشش الکترولس نیکل سبب افزایش چسبندگی ذرات به زمینه می‌شود و لذا اتصالات قوی تری در فصل مشترک ذرات با زمینه ایجاد شده (شکل ۱۰) و در نتیجه مکان‌های مستعد خوردگی کاهش می‌یابند. علاوه بر این یکسان بودن پوشش ذرات با زمینه سبب کاهش



خوردگی گالوانیک میان ذرات و زمینه می‌گردد. بنابراین شاهد هستیم که خوردگی در نمونه های دارای پوشش یعنی نمونه های A و B بهتر از نمونه های بدون پوشش C و D می‌باشد. شکل ۱۰ پوشش نیکل ایجاد شده در اطراف ذرات تقویت کننده را نشان می‌دهد که این پوشش اعمالی منجر به بهبود ترشوندگی ذرات تقویت کننده و توزیع بهتر آنها در زمینه می‌شود و این توزیع بهتر و ذوب موضعی بیشتر پودر اکسید زیرکونیوم باعث ایجاد پیوند بهتری بین ذرات با زمینه می‌گردد.



شکل ۱۰- چسبندگی بهتر ذرات تقویت کننده در زمینه کامپوزیت با پوشش دهی الکترولس.

نکته دیگری که از نتایج تست خوردگی می‌توان دریافت این است که خوردگی در نمونه های گراذیانی بیشتر از نمونه های بالک است. علت این امر میتواند بخاطر ساختار لایه ای نمونه های گراذیانی و شروع خوردگی از فصل مشترک لایه ها به عنوان مکان های پر انرژی باشد.

در بین نمونه ها، نمونه B تاحدودی دارای بهترین مقاومت خوردگی است. در نمونه B از پودر اکسید زیرکونیوم در دو مقیاس میکرون و نانو که با روش الکترولس نیکل یک پوشش نازک و نانومتری بر روی سطح ذرات تقویت کننده ایجاد شده است در زمینه آلیاژ $20\%Cr - Ni$ استفاده شد و درصد های مختلفی از سه نوع پودر اکسید زیرکونیوم نانو و میکرونی و آلیاژ $20\%Cr - Ni$ در نمونه ها ایجاد شد تا گراذیانی از ترکیب شیمیایی به وجود آید. پوشش دهی ذرات تقویت کننده منجر به توزیع یکنواخت تر ذرات تقویت کننده در زمینه کامپوزیتی و کاهش عیوب متالورژی پودر می‌گردد و عیوب آگلومره شدن ذرات تقویت کننده در این نمونه ها به دلیل افزایش سطح ویژه و کاهش انرژی سطح ذرات به چشم نمی‌خورد. همچنین جدایش ذرات تقویت کننده در مناطق بین دندریتی که در نمونه های کامپوزیتی اغلب مشاهده می‌شود به واسطه پوشش دهی سطح ذرات در این کامپوزیت ها هرگز به چشم نمی‌خورد. از طرفی با افزودن میزان مشخصی از پودر اکسید زیرکونیوم نانو در



تمام لایه‌ها، تف‌جوشی بهتر صورت گرفته و اتصال ذرات اکسید زیرکونیم با هم و با زمینه بهتر انجام شده و تخلخل در تمامی لایه های متناظر کاهش پیدا کرده است.

نتیجه گیری

- ۱- با ایجاد ساختار گرادینانی، با تغییرات اکسید زیرکونیم در لایه‌های مختلف کامپوزیت $20\%Cr / ZrO_2$ - Ni و با افزودن مقدار معین و ثابتی از نانوذرات اکسید زیرکونیم در تمامی لایه های این کامپوزیت‌ها می‌توان به بهبود بسیار زیاد چگالی و برخی خواص آنها کمک کرد.
- ۲- کمتر بودن میزان اکسید زیرکونیم از حد خاصی باعث عدم ایجاد اتصال مناسب بین ذرات اکسید زیرکونیم و در نتیجه تف‌جوشی ضعیف کامپوزیت و استفاده بیش از حد اکسید زیرکونیم باعث بالا رفتن ضخامت لایه ی اکسید زیرکونیم موجود در بین ذرات زمینه و در نتیجه باز هم اتصال ضعیفتر شد. این میزان بهینه را ضخامت موثر می‌نامند که حدود ۱۵ درصد وزنی بود.
- ۳- نانوذرات اکسید زیرکونیم، با حضور در فاز زمینه به بهبود اتصال بین فاز زمینه و تقویت کننده کمک می‌کند.
- ۴- مقاومت به خوردگی در نمونه های Bulk بهتر از نمونه های گرادینانی (FGM) است.
- ۵- بصورت کلی بیشترین مقاومت به خوردگی مربوط به نمونه B و کمترین مقاومت مربوط به نمونه C می‌باشد.
- ۶- در نمونه های بالک مقاومت خوردگی نمونه B بهتر از A می‌باشد. در مورد نمونه های بالک بهترین رفتار خوردگی مربوط به نمونه های دارای ۱۵ درصد ذرات تقویت کننده است. نمونه های دارای ۱۹ درصد ذرات نسبت به نمونه های ۱۵ درصد دچار افت مقاومت خوردگی شده اند. همچنین نمونه B-19 برخلاف انتظار جریان خوردگی بالایی از خود نشان می‌دهد.

مراجع

- 1- Z. Liu, W. Gao, K. Dahm, F. Wang, The effect of coating grain size on the selective oxidation behaviour of Ni-Cr-Al alloy, Scripta Mater. 37 (1997) 1551-1558.
- 2- M. Shen, P. Zhao, Y. Gu, S. Zhu, F. Wang, High vacuum arc ion plating NiCrAlY coatings: microstructure and oxidation behavior, Corros. Sci. 94 (2015) 294-304.
- 3-S. Suresh, A. Mortensen, Fundamentals of Functionally Gradient Materials, The Institute of Metals, University Press, Cambridge, 1998.
- 4- Pasebani, Somayeh; Dutt, Aniket K.; Burns, Jatuporn; Charit, Indrajit; and Mishra, Rajiv S. (2015). "Oxide Dispersion Strengthened Nickel Based Alloys Via Spark Plasma Sintering". Materials Science and Engineering: A, 630, 155-169



- 5- W. Chen, H. Lin, P. K. Nayak, M. Chang, and J. Huang, "Int . Journal of Refractory Metals and Hard Materials Sintering behavior and mechanical properties of WC – Al₂O₃ composites prepared by spark plasma sintering (SPS)," *Rmhm*, vol. 48, pp. 414–417, 2015.
- 6- M. Tokita, *Spark Plasma Sintering (SPS) Method , Systems , and Applications*, Second Edi. Elsevier Inc., 2013.
- 7- I. Konyashin and W. Lengauer, "Sintering Mechanisms of Functionally Graded Cemented Carbides," *Mater. Sci. Forum*, vol. 835, pp. 116–198, 2016.
- 8- McCafferty, E. (2010). *Introduction to Corrosion Science*. Washington: Springer Science.

۹ - امیر پاکدل، مسعود امامی، حسن فرهنگی و محمد حبیبی پارسا، " بررسی تاثیر فرایند اکستروژن بر ریزساختار و استحکام کامپوزیت Al₆₀₆₁-SiC"، نشریه دانشکده فنی، ۲، ۱۶۷-۱۳۸۸-۱۵۹.

۱۰ - مریم عباسی، سید عبدالکریم سجادی، مازیار آزادبه، " تاثیر آسیابکاری مکانیکی بر خواص فیزیکی و مکانیکی کامپوزیت Ni₃Al/Al " سومین همایش مشترک و بیست و یکمین سمینار سالانه انجمن علمی ریخته‌گری ایران و سیزدهمین کنگره سالانه انجمن مهندسی مواد و متالورژی ایران.

- 11- U.K. Mudali, T.M. Sridhar, B. Raj, *Sadhana* 28, (2003) 601.
- 12- C. Wang, Y. Zhong, W. Ren, Z. Lei, Z. Ren, J. Jia and A. Jiang: *Appl. Surf. Sci.*, 2008, 254, 5649–5654.
- 13- Y.W.Song, D.Y.Shan and E.H.Han, *J. Materials and Corrosion.*, 58 (2007) 506.
- 14- Vaezi MR, Sadrnezhaad SK, Nikzad L (2008) *Colloids Surf A: Physicochem Eng Asp* 315:176–182
- 15- Garcia I, Conde A, Langelaan G, Fransaeer J, Celis JP (2003) *Corros Sci* 45:1173–1189
- 16- P. Gyftou, E. A. Pavlatou and N. Spyrellis: *Appl. Surf. Sci.*, 2008, 254, 5910–5916.
- 17- S. Steinhäuser, B. Wielage, Th. Lampke, *Problems of Corrosion and Corrosion Protection of Materials, Physico-Chemical Mechanics of Materials*, vol. 4, 2004, p. 489.
- 18- N.K. Shrestha, K. Sakurada, M. Masuko, T. Saji, *Surf. Coa . Technol.*140 (2001) 175.