



Effect of Calcium and Boron Addition on the Microstructure and Compression Properties of AZ91 Alloy

ARTICLE INFO

Article Type

Original Research

Authors

Yousefi A.¹,
Korojy B.^{1*}

How to cite this article

Yousefi A, Korojy B. Effect of Calcium and Boron Addition on the Microstructure and Compression Properties of AZ91 Alloy. Modares Mechanical Engineering. 2022; 22(08):497-508.

¹ Materials and polymer engineering department, Hakim Sabzevari University, Sabzevar, Iran.

*Correspondence

Address: Materials and polymer engineering department, Hakim Sabzevari University, Sabzevar, Iran.
b.korojy@hsu.ac.ir

Article History

Received: May 11, 2021
Accepted: May 11, 2022
ePublished: June 17, 2022

ABSTRACT

In this study, the effect of calcium and boron addition has been investigated on the microstructure and compression properties of AZ91 alloy. Initially, in order to determine the optimal calcium amount to reduce the grain size and the presence of secondary phases, 0.1, 0.5, 0.8 and 1 weight percent of calcium were added to the AZ91 alloy. The microstructure evaluation showed that an increase of calcium up to 0.5wt. % decreased the average grain size from 105 μm to 65 μm without the formation of Al_2Ca phase respectively. The similar tendency on grain boundary phases is also shown when increasing quantity of Ca added. The microstructure and mechanical properties of the alloy was then evaluated by adding 0.03, 0.09 and 0.12wt. % B in the form of Al-3B master alloy. The results showed that the optimum concentration of boron is 0.09wt.% in order to achieve the lowest average grain size. In addition, the measuring mechanical properties of samples containing 0.5wt. % calcium and different amounts of boron showed that the alloy with 0.9wt. % B presented the best mechanical properties.

Keywords AZ91 magnesium alloy, Microstructure, Mechanical properties, Calcium, Boron.

CITATION LINKS

[1] Magnesium Properties - applications – potential. [2] Microstructure and properties of AZ91D alloy with Ca additions. [3] Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloy. [4] Low porosity, fine grain sized strontium-treated magnesium alloy casting. [5] Mechanical properties and microstructure of magnesium-aluminum based alloys containing strontium. [6] Effect of grain size on mechanical property of Mg-3Al-1Zn alloy. [7] Effects and mechanism of Ca on refinement of AZ91D alloy. [8] Influence of boron addition on the grain refinement and mechanical properties of AZ91 Mg alloy. [9] Effects of B on microstructure and properties of Mg-7Al-0.4Zn-0.2Mn alloy. [10] The effect of Ca addition on microstructures and mechanical properties of Mg-RE based alloys. [11] Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. [12] Microstructure of intermetallic-reinforced Al-Based alloy composites fabricated using eutectic reactions in Al-Mg-Zn ternary system. [13] Experiments coupled with modeling to establish the Mg-rich phase equilibria of Mg-Al-Ca, Acta Materialia. [14] Phase transformation in metals and alloys. [15] Solidification microstructural constituent and its crystallographic morphology of permanent mould cast Mg-Al-Zn alloys. [16] Microstructural evolution of AZ91 magnesium alloy during extrusion and heat treatment. [17] Development of the as-cast microstructure in magnesium-aluminum alloys. [18] Eutectic growth morphologies in magnesium – aluminium alloys. [19] Thermal analysis and solidification pathways of Mg-Al-Ca system alloys. [20] Effect of Ca additions on the microstructure, thermal stability and mechanical properties of a cast AM60 magnesium alloy. [21] Effect of Al5Ti1B master alloy on microstructure and properties of AZ61 alloys. [22] The role of solute in grain refinement of magnesium. [23] Grain refining efficiency of a new Al-1B-0.6C master alloy on AZ63 magnesium alloy. [24] Grain refinement of AZ91D magnesium alloy by Al-Ti-B master alloy and its effect on mechanical properties.

بررسی اثر افزودن کلسیم و بور بر ریزساختار و خواص فشاری آلیاژ ریختگی منیزیم AZ91

علی یوسفی

مهندسی مواد و پلیمر، گروه مهندسی مواد و پلیمر، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار

بهمن کروجی*

مهندسی مواد و پلیمر، گروه مهندسی مواد و پلیمر، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار

چکیده

در این پژوهش اثر افزودن کلسیم و بور بر ریزساختار و خواص فشاری آلیاژ ریختگی منیزیم AZ91 مورد بررسی قرار گرفته است. در ابتدا به منظور تعیین مقدار مطلوب افزودن کلسیم از منظر کاهش اندازه دانه و حضور فازهای ثانویه به میزان ۰/۱، ۰/۵، ۰/۸، ۱ و ۱ درصد وزنی کلسیم به آلیاژ AZ91 افزوده شد. بررسی‌های ریزساختاری نشان داد که با افزودن ۰/۵ درصد وزنی کلسیم اندازه دانه از ۱۰۵ به ۶۵ میکرومتر کاهش یافته است بدون اینکه فاز Al₂Ca ایجاد گردد. همچنین اثر مشابهی بر روی فازهای مرز دانه‌ای در هنگام افزایش مقدار کلسیم افزودنی ملاحظه شد. سپس این آلیاژ با افزودن مقادیر ۰/۰۳، ۰/۰۹ و ۰/۱۲ درصد وزنی بور، به شکل آمیزان AZ91-3B، از نظر ریزساختار ریختگی و خواص مکانیکی مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که غلظت مطلوب بور، به منظور دستیابی به بالاترین میزان ریزدانه‌گی، ۰/۰۹ درصد وزنی است. همچنین ارزیابی خواص فشاری نمونه‌های حاوی ۰/۵ درصد وزنی کلسیم و مقادیر مختلف بور نشان می‌دهد که آلیاژ دارای ۰/۰۹ درصد وزنی بور بهترین خواص فشاری را ارائه نموده است.

کلیدواژه‌ها: آلیاژ منیزیم AZ91، ساختار ریختگی، خواص مکانیکی، کلسیم، بور

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۲/۲۱

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۲/۲۱

* نویسنده مسئول: b.korojy@hsu.ac.ir

۱- مقدمه

منیزیم به‌عنوان فلزی با سفتی و استحکام ویژه بالا در صنایع خودروسازی مقبولیت زیادی دارد^[1]. آلیاژهای منیزیم با آلومینیوم و روی (Mg-Al-Zn)، به‌ویژه آلیاژ حاوی ۹ درصد وزنی آلومینیوم و ۱ درصد وزنی روی (AZ91)، به‌طور وسیعی به‌عنوان آلیاژهای منیزیم ساختمانی با قابلیت ریختگی عالی، خواص مکانیکی خوب در دمای اتاق و قیمت پایین استفاده می‌شوند^[2]. اما معایبی همچون مدول الاستیسیته و چقرمگی پایین به دلیل سیستم‌های لغزشی محدود در ساختار هگزگونال فشرده این آلیاژها، کاربردهای آنها را محدود کرده است^[3]. از این رو، روش‌های متعددی به‌منظور بهبود خواص مکانیکی از طریق ریزدانه‌گی، ابداع شده است. استفاده از مواد جوانه‌زا و عناصر محدودکننده رشد، از مهم‌ترین روش‌های بهبود خواص مکانیکی برای آلیاژهای منیزیم ریختگی هستند^[4-6].

اخیراً گزارش شده که افزودن کلسیم (Ca) به منیزیم علاوه بر افزایش استحکام، مقاومت خزشی را به دلیل ریز شدن دانه‌ها بهبود می‌بخشد. اما، استحکام کششی نهایی در دمای اتاق برای آلیاژ توسعه‌یافته Mg-Al-Ca نسبت به آلیاژهای Mg-Al-Zn پایین‌تر است^[7]. از سوی دیگر، افزودن عنصر بور (B) به شکل آمیزان، به دلیل حضور ذرات AIB₂ به‌عنوان مواضع جوانه‌زنی، اندازه دانه آلیاژ AZ91 را به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای کاهش داده و با ریز شدن ساختار، خواص مکانیکی نیز بهبود یافته است^[8,9].

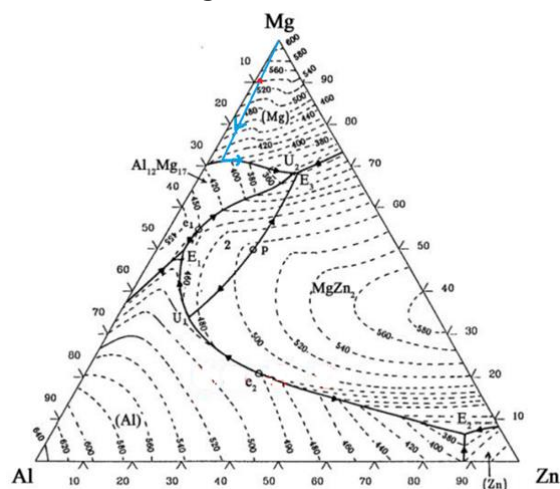
علی‌رغم تحقیقات انجام شده^[8-10]، اثر افزودن هم‌زمان کلسیم و بور بر ریزدانه‌گی آلیاژ AZ91 تاکنون مورد بررسی قرار نگرفته است. از این رو هدف این پژوهش بررسی اثر افزودن هم‌زمان کلسیم و بور بر ریزساختار و خواص فشاری آلیاژ ریختگی منیزیم AZ91 است. بدین منظور، پس از تولید نمونه‌های از این آلیاژ با مقادیر مختلف کلسیم و بور، ضمن بررسی‌های ریزساختاری از روش‌های شناسایی EDS و XRD به‌منظور تعیین فازهای موجود در ساختار ریختگی استفاده شد. خواص فشاری و سختی نمونه‌های تولیدی نیز اندازه‌گیری شدند.

۲- روش انجام آزمایش

آلیاژهای مورد مطالعه با ذوب مقادیر مورد نیاز منیزیم خالص تجاری، آلومینیوم خالص تجاری، روی خالص تجاری و آمیزان Al-Ca ۱۰٪-Al و B ۳٪-Al در یک کوره الکتریکی مقاومتی تهیه شدند. در حین ذوب به‌منظور جلوگیری از اتلاف منیزیم از فلاکس محافظ با نام تجاری مگرکس (MAGREX) و نیز ترکیبی از گازهای آرگون و دی‌اکسید کربن با میزان جریان ۲۰ میلی‌لیتر بر دقیقه استفاده گردید. افزودن آمیزان‌های کلسیم و بور به مذاب در دمای ۷۶۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. برای دستیابی به یک ترکیب یکنواخت، مذاب برای مدت ۲ دقیقه با یک میله فولادی هم زده شد. بعد از آن به‌منظور ته‌نشین شدن ناخالصی‌ها، مذاب در حالت ساکن برای مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۷۶۰ درجه سانتی‌گراد نگهداری و سپس به داخل یک قالب فولادی با ابعاد ۳×۱۰×۲۵ سانتی‌متر با دمای پیش گرم ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد ریخته شد. به دلیل اکسیداسیون شدید فلز روی، این فلز در مراحل پایانی و قبل از ریختن مذاب به داخل قالب، اضافه گردید. ابتدا با افزودن مقادیر مختلف کلسیم به آلیاژ پایه، مقدار مطلوب کلسیم از نظر ریزی ساختار و خواص فشاری تعیین شد. سپس به این آلیاژ مقادیر مختلف بور اضافه شد تا اثر و میزان مطلوب بور نیز مشخص شود. ترکیب شیمیایی نمونه‌های تولید شده به روش شیمی‌تر ICP-AES (inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry) تعیین شد که در جدول ۱ گزارش شده است. پس از آماده‌سازی نمونه‌های ریختگی، به‌منظور آشکارسازی ریزساختار از محلول حکاکی پیکرال با ترکیب شیمیایی مندرج در جدول ۲ استفاده شد. بررسی‌های ریزساختاری به‌منظور تعیین مقدار بهینه عناصر

مذاب افزایش می‌یابد تا حدی که شرایط برای واکنش یوتکتیک دوتایی منیزیم و آلومینیوم فراهم می‌شود. در نتیجه واکنش یوتکتیک، فاز $(Mg_{17}Al_{12})$ در مذاب مجاور فاز اولیه به صورت نسبتاً مجزا (Partially Divorce) جواهر زده و رشد می‌کند [13-15]. افزودن کلسیم به آلیاژ AZ91، به تدریج علاوه بر جلوگیری از تشکیل رسوبات غیر پیوسته $Mg_{17}Al_{12}$ ، منجر به اصلاح اندازه سل‌های دندریتی، کاهش تعداد ذرات بین فلزی $Mg_{17}Al_{12}$ قرار گرفته در نواحی بین دندریتی و تبدیل یوتکتیک از حالت نسبتاً جدا (Partially Divorce) به حالت کاملاً جدا (Fully Divorce) شده است [16-18]. ریزساختار ریختگی آلیاژ AZ91 بدون کلسیم و نمونه‌های حاوی مقادیر مختلف کلسیم در شکل ۲ نشان داده شده است. شکل ۳ نیز نتایج آزمون پراش اشعه ایکس برای آلیاژ پایه (AZ91)، آلیاژ حاوی ۰/۸ و آلیاژ حاوی ۱ درصد وزنی کلسیم را نشان می‌دهد. باتوجه به نتایج پراش اشعه ایکس، ریزساختار ریختگی آلیاژ AZ91 بدون کلسیم در مطابقت با پیش‌بینی دیاگرام فاز، شامل دندریتهای اولیه $Mg \alpha$ و فاز یوتکتیک $Mg_{17}Al_{12}$ و کلونی‌هایی از فاز رسوبی $Mg_{17}Al_{12}$ با مورفولوژی لایه است (شکل ۲- الف). مشاهدات ریز ساختاری نشان می‌دهد که با افزودن کلسیم تا ۰/۸ درصد وزنی از میزان فاز یوتکتیکی کاسته شده و فاز یوتکتیکی به صورت غیر پیوسته در مرز دندریتهای قابل مشاهده است. بر اساس نتایج پراش اشعه ایکس (شکل ۳- ب) تا این میزان حضور کلسیم، تغییری در نوع فازهای موجود در ریزساختار به وجود نیامده است، اما بر اساس نتایج پراش اشعه ایکس (شکل ۳- ج) افزایش میزان کلسیم به ۱ درصد وزنی منجر به تشکیل فاز Al_2Ca شده است. البته میزان حضور عنصر کلسیم به اندازه‌ای نبوده است که با تشکیل فاز Al_2Ca از تشکیل فاز $Mg_{17}Al_{12}$ به طور کامل جلوگیری نماید [19].

جهت بررسی دقیق‌تر اثر حضور کلسیم در نمونه حاوی ۱ درصد وزنی کلسیم، از تحلیل نقطه‌ای فازهای موجود بوسیله میکروسکوپ الکترونی مجهز به EDS استفاده شد که نتایج آن در شکل ۴ نشان



شکل ۱) سطح مذاب دیاگرام فاز سه‌تایی Mg-Al-Zn [12]

افزودنی با استفاده از میکروسکوپ نوری مدل Olympus G X53 و میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM (Scanning electron microscope) مدل VP1450 شرکت LEO مجهز به EDS (-Energy dispersive spectrometer) انجام شد. اندازه دانه آلیاژها به کمک روش تقاطع خطی مطابق با استاندارد ASTM-E112-10 [11] اندازه‌گیری شد. آزمون پراش اشعه X بر روی نمونه‌های پولیش شده با استفاده از دستگاه پراش سنج پودری Phillips PW1710 با تابش $Cu K\alpha$ و با سرعت پردازش ۲ درجه بر دقیقه انجام گرفت. محدوده زاویه پراش بین ۳۰ تا ۸۰ درجه انتخاب گردید. با استفاده از اطلاعات PDF2-2015 در نرم‌افزار X'Pert و همچنین اطلاعات موجود در منابع، فازهای حاضر در ریزساختار شناسایی شدند.

جدول ۱) ترکیب شیمیایی آلیاژهای مورد مطالعه (درصد وزنی)

شماره	آلیاژ	Al	Zn	Mn	Ca	B	Mg
۱	AZ91	۹/۱	۱/۲	۰/۲۲	-	-	مابقی
۲	AZ91-۰/۱Ca	۹	۱	۰/۲	۰/۱	-	مابقی
۳	AZ91-۰/۵Ca	۹	۱	۰/۲	۰/۵	-	مابقی
۴	AZ91-۰/۸Ca	۹/۳	۰/۹	۰/۲۱	۰/۸	-	مابقی
۵	AZ91-۱Ca	۹	۱	۰/۲۲	۱	-	مابقی
۶	AZ91-۰/۵Ca-۰/۳B	۸/۹	۱	۰/۱۸	۰/۵	۰/۰۳	مابقی
۷	AZ91-۰/۵Ca-۰/۹B	۹	۱	۰/۲	۰/۵	۰/۰۹	مابقی
۸	AZ91-۰/۵Ca-۰/۱۲B	۹	۱	۰/۱۵	۰/۵	۰/۱۲	مابقی

جدول ۲) ترکیب شیمیایی محلول حکاکی مورد استفاده شده

محلول حکاکی	پیکریک اسید (گرم)	استیک اسید (گرم)	اتانول (میلی لیتر)	آب مقطر (میلی لیتر)
ریزساختار	۳	۳/۵	۵۰	۱۰
مرز دانه	۳	۲/۳	۳۷	-

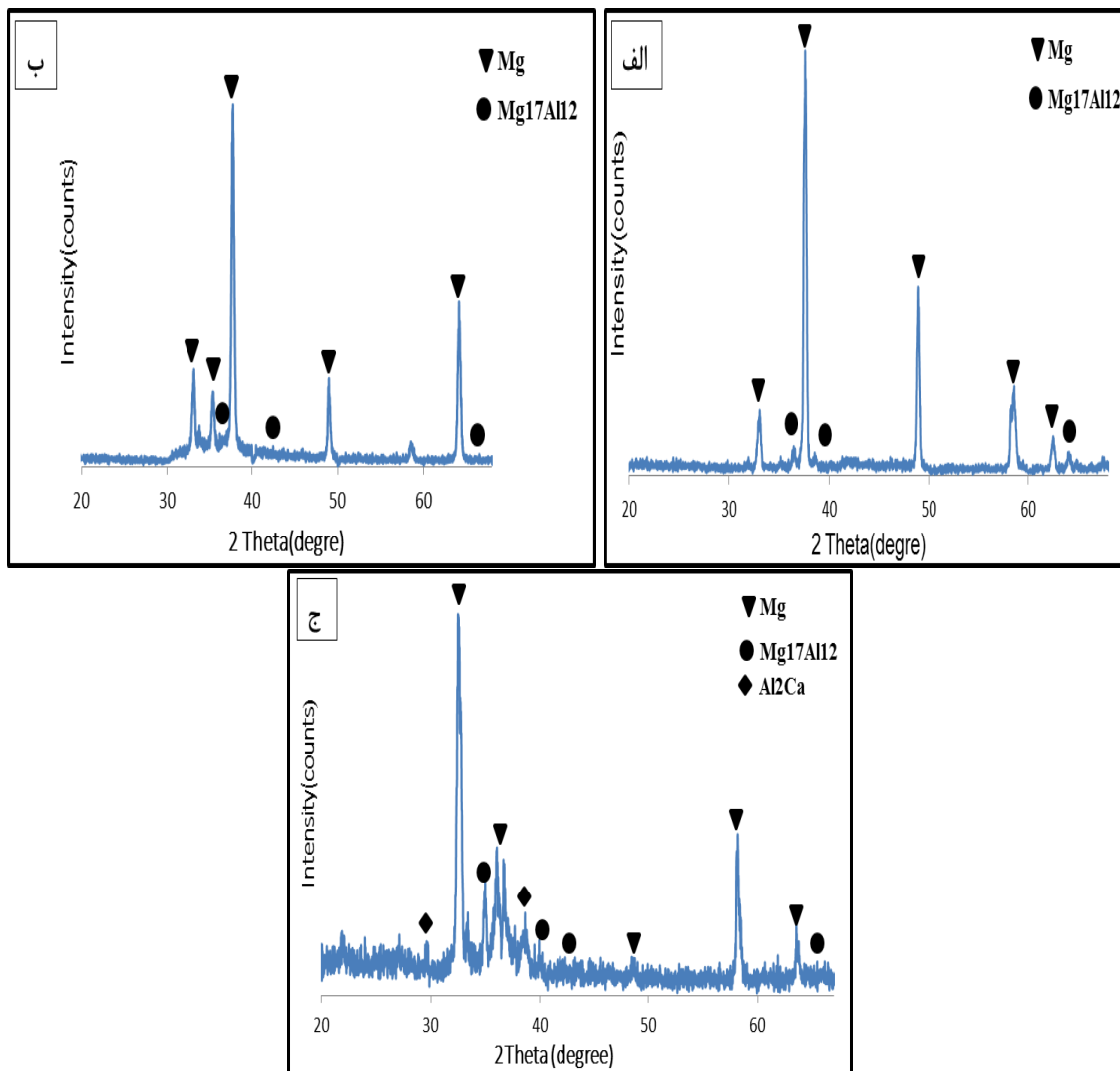
سختی نمونه‌ها در حالت ریختگی و به روش برینل با بار اعمالی ۳۱/۲۵ کیلوگرم، قطر ساچمه ۲/۵ میلی‌متر و مدت زمان بارگذاری ۳۰ ثانیه اندازه‌گیری شد. عدد سختی هر نمونه بر اساس میانگین سختی‌سنجی از پنج نقطه دور از هم به دست آمد. نمونه آزمایش سختی با ضخامت حداقل ۱۰ برابر عمق فرورفتگی ساچمه انتخاب شد که دو سطح آن کاملاً صیقلی و موازی شده بودند.

آزمون فشار بر روی نمونه استوانه‌ای شکل به قطر ۱۰ و ارتفاع ۱۵ میلی‌متر که از طریق ماشین کاری نمونه‌های ریختگی به دست آمده بود، انجام شد. در حین آزمون فشار، فک‌های دستگاه یونیورسال مدل Zwick/ Roll Z250 با نیروی اولیه ۱۰۰ نیوتن و نرخ کرنش ثابت $0.001 s^{-1}$ به همدیگر نزدیک شدند. آزمون فشار تا شکست نمونه ادامه یافت. برای هر آلیاژ حداقل دو نمونه تحت آزمون فشار قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث:

۳-۱- اثر کلسیم بر ریزساختار

در آلیاژ AZ91 باتوجه به دیاگرام فاز سه‌تایی Mg-Al-Zn [12] و مسیر انجمادی مشخص شده در آن که در شکل ۱ آورده شده است، انجماد ابتدا با جواهرزنی و رشد فاز اولیه $(Mg \alpha)$ آغاز می‌گردد. با پس‌زده شدن عناصر آلیاژی از جامد، غلظت آلومینیوم و روی در



شکل ۳) الگوی پراش اشعه X از آلیاژ ریختگی AZ۹۱-۰/۵Ca (الف) بدون کلسیم (ب) محتوی ۰/۸ درصد وزنی کلسیم (ج) محتوی ۱ درصد وزنی کلسیم

شد مقدار کلسیم افزودنی در این آلیاژ به اندازه‌ای نیست که بتواند باعث تشکیل فاز Al₂Ca شود [2].

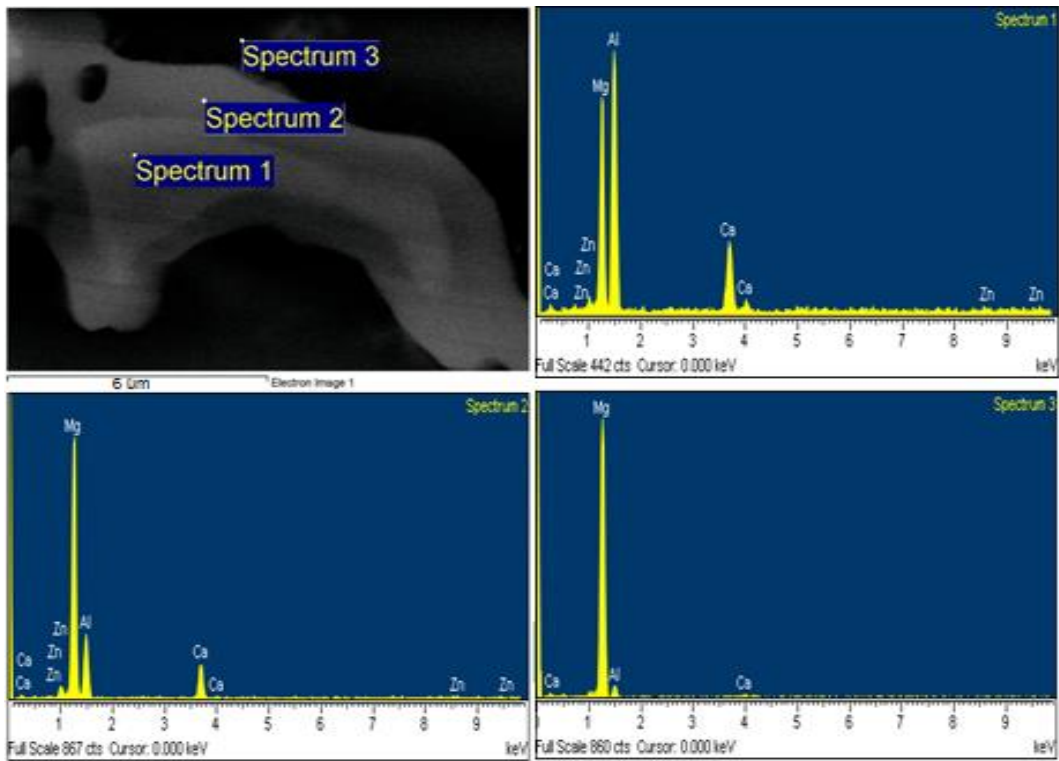
۳-۳ اثر افزودن بور و کلسیم بر اندازه دانه

اثر افزودن مقادیر مختلف کلسیم و بور بر اندازه دانه آلیاژ ریختگی AZ۹۱ در شکل ۸ و اطلاعات مربوط به اندازه دانه آنها در شکل ۹ نشان داده شده است. هنگامی که مقدار کلسیم به میزان ۰/۵ درصد وزنی افزایش یافت، اندازه دانه از ۱۰۵ میکرومتر به ۶۵ میکرومتر کاهش یافت. اما در ازای افزودن ۰/۸ و ۱ درصد وزنی کلسیم، تغییرات چندانی در اندازه دانه‌ها رخ نداد. برای این دو آلیاژ آخر اندازه دانه اندازه‌گیری شده به ترتیب ۶۰ میکرومتر و ۵۷ میکرومتر است.

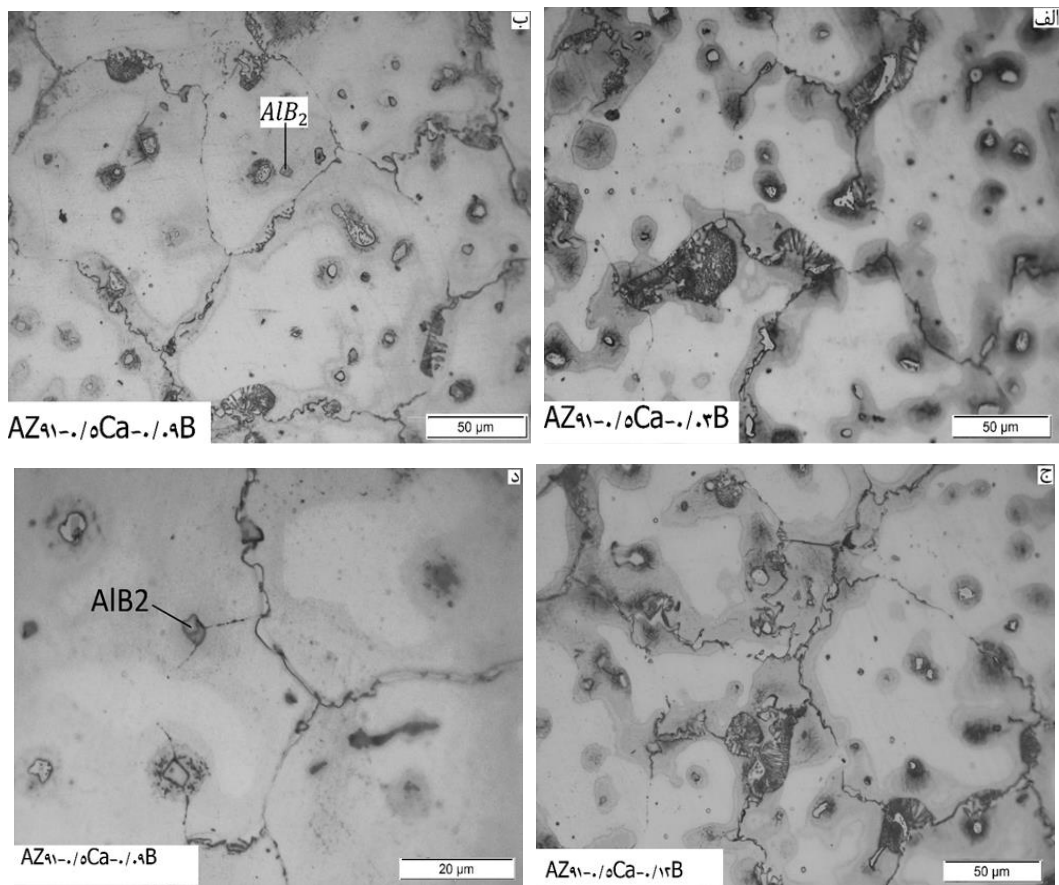
با افزودن بور به آلیاژ AZ۹۱-۰/۵Ca اندازه دانه کاهش بیشتری نشان می‌دهد؛ طوری که در ازای افزودن ۰/۹ درصد وزنی بور اندازه دانه به ۳۸ میکرومتر کاهش یافت که کمترین مقدار در بین تمامی آلیاژهای تولیدی است. لازم به ذکر است، در ازای افزودن ۰/۱۲ درصد وزنی بور، افزایش اندازه دانه ملاحظه گردید. اشباع مذاب از

در آلیاژ AZ۹۱-۰/۵Ca-۰/۰۹B علاوه بر حضور رسوبات فاز Mg₁₇Al₁₂، رسوب بلوکه‌ای شکل در بخش مرکزی دانه‌ها دیده می‌شود که تحلیل نقطه‌ای انجام شده بر روی آن، حضور ذرات AIB₂ را در فاز زمینه تأیید می‌کند. همچنین ملاحظه می‌شود که اتم‌های کلسیم هم در زمینه و هم در رسوبات فاز Mg₁₇Al₁₂ توزیع شده‌اند. نتایج بررسی ساختار میکروسکوپی نمونه حاوی ۰/۱۲ درصد وزنی بور (شکل ۵- ج) نشان می‌دهد که میزان فازهای یوتکتیک در مرز دانه، و رسوبات غیرپیوسته Mg₁₇Al₁₂ در فصل مشترک α-Mg افزایش یافته است.

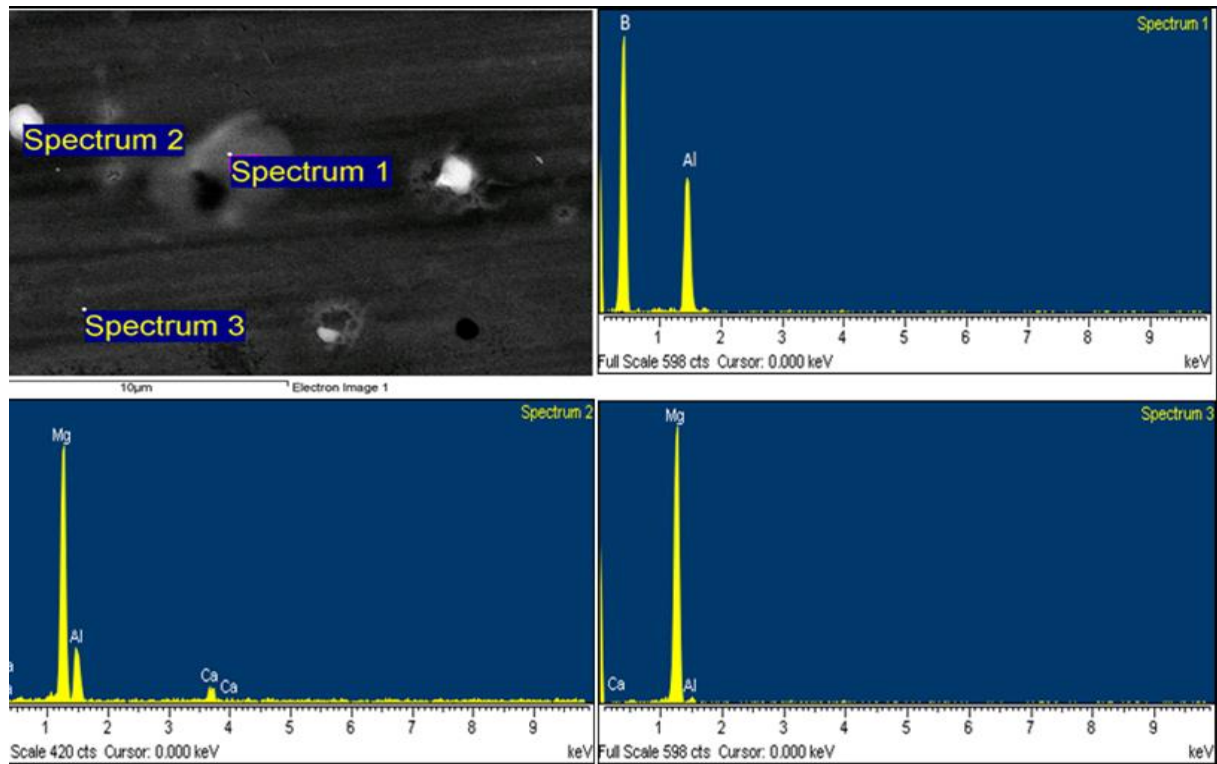
علاوه بر نتایج به دست آمده از آنالیز EDS میکروسکپ الکترونی، به منظور تعیین فازهای موجود در آلیاژهای حاوی بور از آزمون پراش اشعه X نیز استفاده شد. نتایج پراش اشعه X آلیاژ AZ۹۱-۰/۵Ca-۰/۰۹B در شکل ۷ نشان داده شده است. نتایج حاکی از حضور فازهای AZ۹۱-۰/۵Ca، α-Mg، Mg₁₇Al₁₂، AIB₂ است. لازم به ذکر است همان گونه که در بررسی ساختار نمونه‌های حاوی کلسیم عنوان



شکل ۴) تصویر میکروسکوپ الکترونی و آنالیز EDS به صورت نقطه‌ای از ساختار ریختگی آلیاژ AZ91-1%Ca



شکل ۵) تصویر میکروسکوپ نوری از ساختار ریختگی آلیاژ AZ91-0.5Ca (الف) محتوی 0.3 درصد وزنی بور (ب) محتوی 0.9 درصد وزنی بور (ج) محتوی 0.12 درصد وزنی بور (د) شکل ب در بزرگ‌نمایی بالاتر



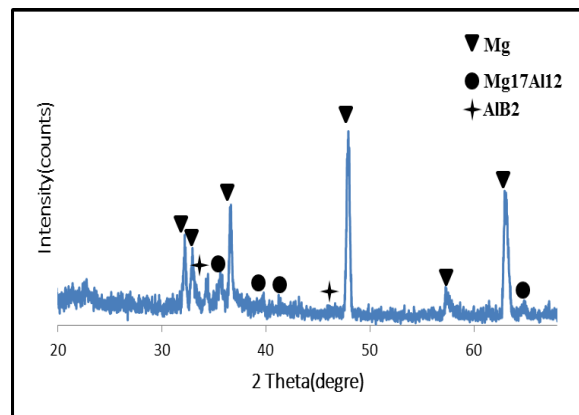
شکل ۶) تصویر میکروسکوپ الکترونی و آنالیز EDS به صورت نقطه‌ای از ساختار ریختگی آلیاژ AZ91-0/5Ca-0/09B

نمودارها و همچنین مقدار سختی آلیاژها در جدول ۳ آورده شده است. با بررسی نتایج ملاحظه می‌شود که با افزودن کلسیم تا ۱ درصد وزنی استحکام تسلیم و سختی نسبت به آلیاژ پایه به ترتیب به میزان ۱۳ و ۱۲ درصد افزایش یافته و از سوی دیگر استحکام فشاری نهایی و کرنش شکست نسبت به آلیاژ پایه به ترتیب به میزان ۱۵ و ۳۶ درصد کاهش نشان می‌دهد. کاهش قابل ملاحظه در استحکام نهایی و کرنش شکست برای آلیاژهای محتوی ۱ درصد وزنی کلسیم نسبت به سایر آلیاژهای محتوی کلسیم به دلیل تشکیل فاز Al_2Ca است [7]. با افزودن مقدار جزئی بور به میزان ۰/۰۹ درصد وزنی به آلیاژ AZ91-0/5Ca، استحکام تسلیم، استحکام فشاری نهایی، کرنش شکست و سختی به ترتیب به میزان ۱۵، ۱۸، ۱۳ و ۱۱ درصد افزایش نشان می‌دهد. لازم به ذکر است باتوجه به اینکه در ریزساختار آلیاژ AZ91-0/5Ca-0/12B فاز $Mg_{17}Al_{12}$ مجدداً درشت شده است. از این رو استحکام فشاری نهایی و کرنش شکست این آلیاژ نسبت به آلیاژ AZ91-0/5Ca-0/09B به ترتیب به میزان ۶ و ۱۴ درصد کاهش یافته است. نتایج بررسی خواص فشاری نشان می‌دهد که آلیاژ AZ91-0/5Ca-0/09B بهترین خواص فشاری را در بین نمونه‌های تولیدی ارائه نموده است.

۵-۳ - سازوکار اثر کلسیم و بور

از آنجایی که میزان انحلال کلسیم در جامد کمتر از مذاب است در اثر پدیده ریز جدایش، اتم‌های کلسیم به مذاب پس‌زده می‌شود و در جلوی جبهه انجماد پیش‌رونده تجمع می‌کنند. افزایش غلظت کلسیم در جلو جبهه انجماد سرعت نفوذ اتم‌های آلومینیم و روی را کاهش می‌دهد که منجر به محدود شدن سرعت رشد می‌گردد [2].

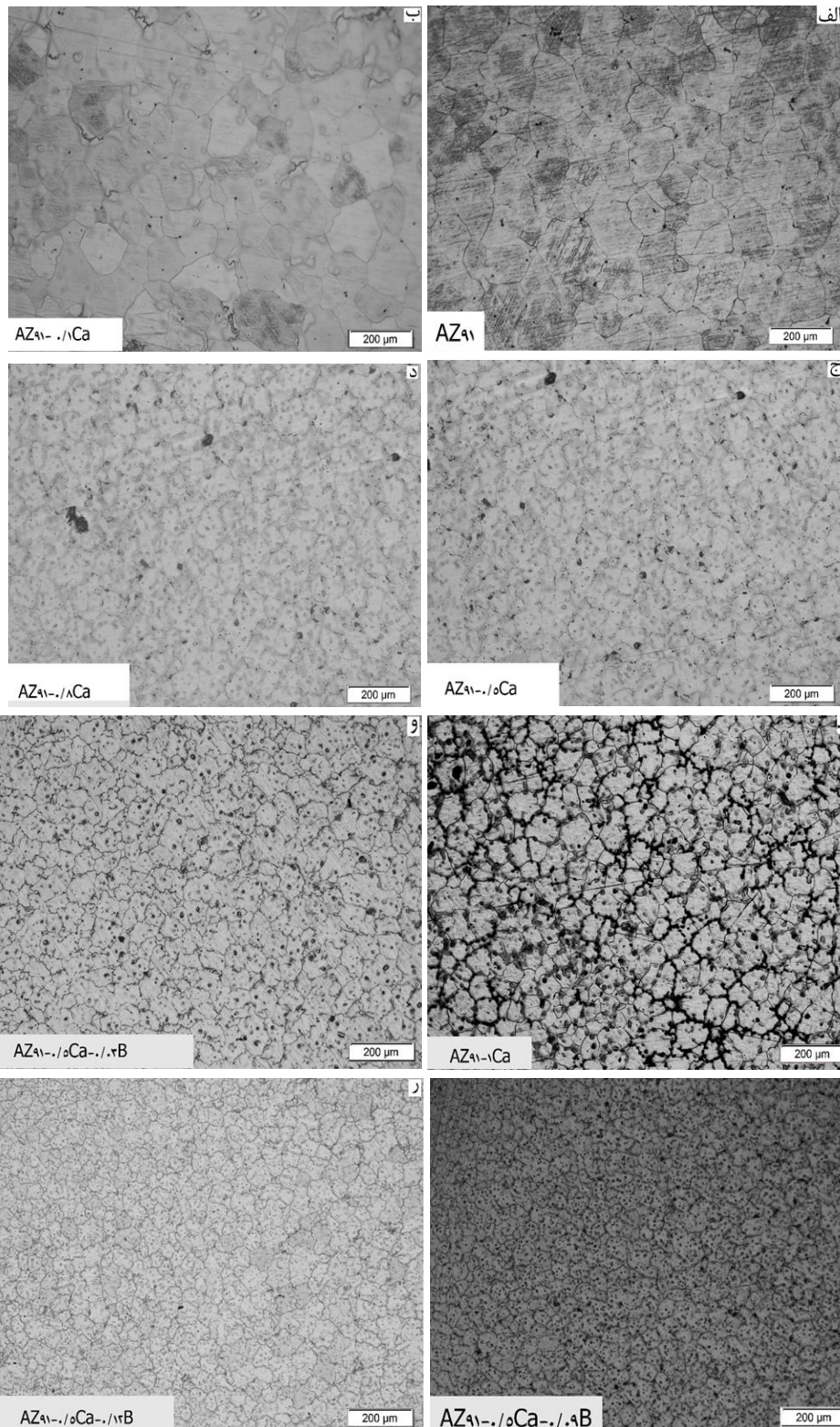
هسته‌های جوانه‌زا و همچنین تعدیل میزان تحت تبرید موضعی به خاطر آزاد شدن گرمای نهان ذوب در اثر جوانه‌زنی را به عنوان اصلی‌ترین عوامل کاهش اثر جوانه‌زایی و افزایش اندازه دانه می‌توان عنوان نمود [21].



شکل ۷) الگوی پراش اشعه X از آلیاژ ریختگی AZ91-0/5Ca محتوی ۰/۰۹ درصد وزنی بور

۴-۳ - اثر افزودن بور و کلسیم بر خواص فشاری

برای بررسی اثر افزودن کلسیم و بور بر خصوصیت‌های مکانیکی، سختی و استحکام فشاری نمونه‌های تولیدی اندازه‌گیری شد. نمودارهای تنش - کرنش مهندسی در دمای محیط و با نرخ کرنش ثابت S^{-1} ۰/۰۱ برای آلیاژ منیزیم AZ91 محتوی مقادیر مختلف کلسیم و بور در شکل ۱۰ نشان داده شده است. مقادیر استحکام تسلیم، استحکام نهایی فشاری و کرنش شکست حاصل از این



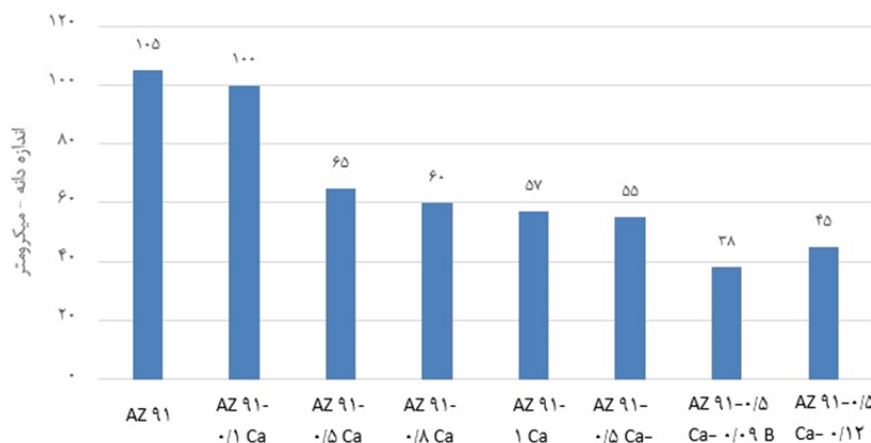
شکل ۸ تصویر میکروسکوپ نوری از ساختار ریختگی آلیاژ AZ91 (الف) بدون عناصر آلیاژی (ب) محتوی ۰/۱ درصد وزنی کلسیم (ج) محتوی ۰/۵ درصد وزنی کلسیم (د) محتوی ۰/۸ درصد وزنی کلسیم (ه) محتوی ۱ درصد وزنی کلسیم و محتوی ۰/۵ درصد وزنی کلسیم و ۰/۰۳ درصد وزنی بور (ز) محتوی ۰/۵ درصد وزنی کلسیم و ۰/۰۹ درصد وزنی بور (ح) محتوی ۰/۵ درصد وزنی کلسیم و ۰/۱۲ درصد وزنی بور

مشترک جامد / مذاب مانعی برای رشد سل‌های دندریتی شده و سبب ریزدانه‌گی می‌گردد^[10]. اما از طرفی افزودن کلسیم در مقادیر بالاتر از ۰/۲ درصد وزنی، منجر به تردی بالاتر آلیاژ می‌شود^[22].

از سوی دیگر تحت تبرید ایجاد شده در اثر تغییر غلظتی در جلو جبهه انجماد منجر به ایجاد شرایط جوانه‌زنی بر روی مکان‌های جوانه‌زنی موجود می‌شود؛ بنابراین جدایش شدید کلسیم در فصل

جدول ۳) خواص مکانیکی آلیاژ ریختگی AZ91 محتوی مقادیر مختلف کلسیم و بور

سختی برینل (HB)	کرنش شکست	استحکام نهایی مگاپاسکال (N/mm ²)	استحکام تسلیم مگاپاسکال (N/mm ²)	آلیاژ
۲۲/۵۱	۰/۲۵	۲۵۵	۱۲۰	AZ91
۵۳/۶۸	۰/۲۴	۲۴۵	۱۲۰	AZ91-۰/۱Ca
۵۴/۴۵	۰/۲۴	۲۴۳	۱۳۰	AZ91-۰/۵Ca
۵۵/۳۵	۰/۲۴	۲۳۸	۱۳۲	AZ91-۰/۸Ca
۵۷/۱	۰/۱۷	۲۱۸	۱۳۵	AZ91-۱Ca
۵۷/۹۶	۰/۲۵	۲۶۵	۱۴۰	AZ91-۰/۵Ca-۰/۰۳B
۶۰/۵۲	۰/۲۷	۲۸۰	۱۵۳	AZ91-۰/۵Ca-۰/۰۹B
۵۹/۷۱	۰/۲۳	۲۶۲	۱۴۷	AZ91-۰/۵Ca-۰/۱۲B

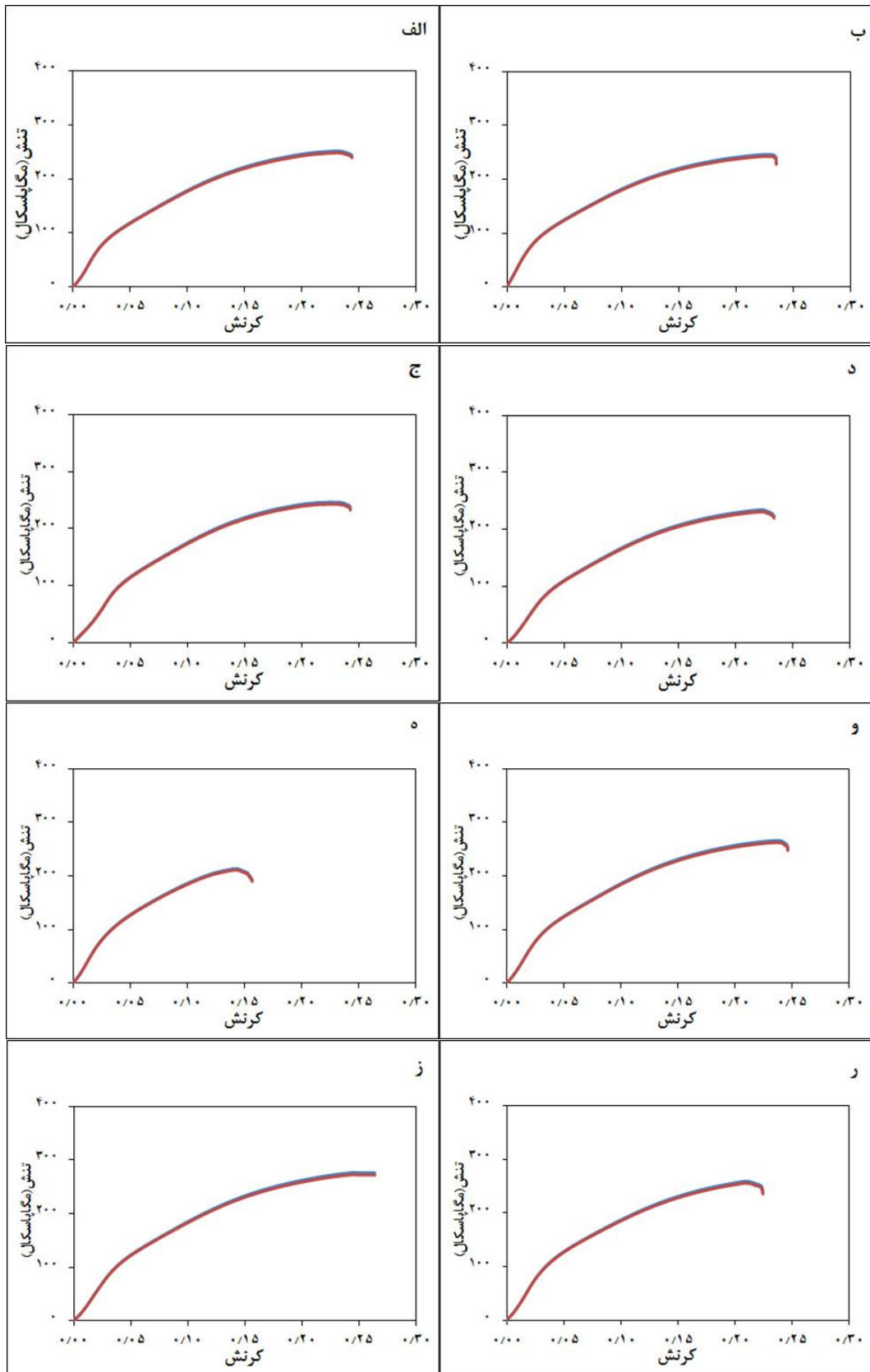


شکل ۹) اندازه دانه آلیاژ AZ91 با مقادیر مختلف کلسیم/ بور افزودنی

کنند. همچنین هنگامی که کلسیم به عنوان ریز کننده مؤثر عمل کند؛ می‌تواند جوانه‌زنی را نیز تسهیل نماید^[۵]. در صورتی که هم بور و هم کلسیم به طور هم‌زمان استفاده شود، نه تنها ذرات AlB_2 به عنوان مکان جوانه‌زنی عمل می‌کنند، بلکه همچنین اتم‌های کلسیم قادرند رشد دندریته‌ها را محدود نمایند^[۸, ۹, ۲۳]. از این رو، یک جوانه‌زای با قدرت بالا به همراه یک عنصر با قابلیت ممانعت از رشد در آلیاژهای AZ91 محتوی کلسیم و بور باعث کاهش اندازه دانه قابل‌ملاحظه‌تری نسبت به آلیاژهای فقط محتوی کلسیم شده است. از سوی دیگر، اضافه نمودن بور به مقدار جزئی (۰/۰۹ درصد وزنی) علاوه بر ریز کردن دانه‌ها، با تشکیل رسوبات فاز AlB_2 باعث استحکام دهی رسوبی^[۲۴] در آلیاژهای مورد مطالعه شده است. به همین خاطر افزودن بور به آلیاژ، تنش تسلیم را در حد قابل‌ملاحظه‌ای بهبود بخشیده است. به عبارت دیگر، رسوبات ریز و یکنواخت توزیع شده AlB_2 در ریزساختار علاوه بر اینکه به عنوان مکان جوانه‌زنی حین انجماد عمل می‌کنند، می‌توانند با ایجاد مواعی بر سر راه نایجایی‌ها موجب به تعویق افتادن فعالیت سیستم‌های لغزشی و در نتیجه افزایش استحکام تسلیم شوند^[۸].

از این رو علی‌رغم تأثیرگذاری شدید این عنصر تا ۰/۵ درصد وزنی بر کاهش اندازه دانه از ۱۰۵ میکرومتر به ۶۵ میکرومتر، تغییر قابل‌ملاحظه‌ای در استحکام تسلیم این آلیاژها ملاحظه نمی‌شود. همچنین به‌زای افزودن ۰/۵ تا ۱ درصد وزنی کلسیم، اندازه دانه تنها به میزان ۸ میکرومتر کاهش یافته است که این به دلیل انجام واکنش بین اتم‌های کلسیم و آلومینیم و تشکیل فاز ثانویه $(Mg,Al)_2Ca$ است^[۱۵]. با انجام این واکنش مقدار زیادی از اتم‌های کلسیم از فیلم ممانعت کننده کلسیم جدا شده و میزان این عنصر در جلوی فصل مشترک جامد/ مذاب کاهش می‌یابد. گذشته از این، ایجاد ذرات فاز ثانویه $(Mg,Al)_2Ca$ در جبهه انجماد با یک تأثیر کمتر نسبت به فیلم ممانعت کننده، باعث به تعویق افتادن رشد دانه می‌شود^[۲۰].

نتایج نشان می‌دهد که در هنگام اضافه نمودن آمیزان آلومینیم - بور، در صورت حضور ذرات AlB_2 ، این ذرات به عنوان مکان جوانه‌زنی غیرهمگن $\alpha-Mg$ عمل می‌کنند^[۶, ۷]. به علاوه، با وجود اینکه افزودن کلسیم به میزان ۰/۵ درصد وزنی منجر به تشکیل فاز Al_2Ca نشده اما اتم‌های کلسیم با قابلیت جدایش شدید در جبهه انجماد، می‌توانند رشد دندریته‌های $\alpha-Mg$ را محدود



شکل ۱۰ نمودارهای تنش - کرنش مهندسی در دمای محیط و با نرخ کرنش ثابت $0.001 S^{-1}$ آلیاژ AZ91 الف بدون عناصر آلیاژی کلسیم و بور ب) محتوی ۰/۱ درصد وزنی کلسیم ج) محتوی ۰/۵ درصد وزنی کلسیم د) محتوی ۰/۸ درصد وزنی کلسیم ه) محتوی ۱ درصد وزنی کلسیم و) محتوی ۰/۵ درصد وزنی کلسیم و ۰/۳ درصد وزنی بور ز) محتوی ۰/۵ درصد وزنی کلسیم و ۰/۹ درصد وزنی بور ر) محتوی ۰/۵ درصد وزنی کلسیم و ۰/۱۲ درصد وزنی بور

aluminum based alloys containing strontium. *Materials Transactions*, 2008, 49 1203-1211.

6- Wang J.T., Yin D. L., Liu J. Q., Tao J., SU Y.L., Zhao X., Effect of grain size on mechanical property of Mg-3Al-1Zn alloy, *Scripta Materialia*, 2008, 59 63-66.

7- Li S.S., Tang B., Zeng D.B., Effects and mechanism of Ca on refinement of AZ91D alloy, *Journal of Alloys and Compound*, 2007, 437, 317-321.

8- Suresh M., Srinivasan A., Ravi K.R., Pillai U.T.S., Pai B.C., Influence of boron addition on the grain refinement and mechanical properties of AZ91 Mg alloy, *Materials science and engineering A*, 2009, 525 207-210.

9- Chen J., Guan S., Shi G., Zhang C., Effects of B on microstructure and properties of Mg-7Al-0.4Zn-0.2Mn alloy, *Special Casting & Nonferrous Alloys*, 2005, 8, 454-456.

10- Zhang J.S., Sun Y., Zhong P.Q., The effect of Ca addition on microstructures and mechanical properties of Mg-RE based alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 554 110-114.

11- ASTM E112-10, Standard Test Methods for Determining Average Grain Size, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2010.

12- Takata N., Okano T., Suzuki A., Microstructure of intermetallic-reinforced Al-Based alloy composites fabricated using eutectic reactions in Al-Mg-Zn ternary system, *Intermetallics* 95, 2018, 48-58.

13- Cao H., Zhang C., Zhu J., Cao G., Kou S., Schmid-Fetzer R., Chang Y.A., Experiments coupled with modeling to establish the Mg-rich phase equilibria of Mg-Al-Ca, *Acta Materialia*, 2008, 56(18) 5245-5254.

14- Porter D.A., Esterling K.E., Phase transformation in metals and alloys, Van Nostrand Reinhold, England, 1983.

15- Zhang J., Li Z.S., Guo Z.X., Pan F.S., Solidification microstructural constituent and its crystallographic morphology of permanent mould cast Mg-Al-Zn alloys, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2006, 16, 452-458.

16- Li J.Y., Xie J.X., Jin J.B., Wang Z.X., Microstructural evolution of AZ91 magnesium alloy during extrusion and heat treatment, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2012, 22, 1028-1034.

17- Dahle A.K., Lee Y.C., Nave M.D., Schaffer P.L., StJohn D.H., Development of the as-cast microstructure in magnesium-aluminum alloys, *Journal of Light Metals*, 2001, 1, 61-72.

18- Nave M.D., Dahle A.K., StJohn D.H., Eutectic growth morphologies in magnesium-aluminum alloys. *Magnesium Technology 2000*, Edited by Kaplan H.I., Hryn J., Clow B., The Minerals, Metals & Materials Society, 2000, 233-242.

19- Liang S.M., Chen R.S., Blandian J.J., Suery M., Han E. H., Thermal analysis and solidification pathways of Mg-Al-Ca system alloys, *Materials Science and engineering A*, 2008, 480, 365-372.

20- Mahmudi R., Kondori B., Effect of Ca additions on the microstructure, thermal stability and mechanical properties of a cast AM60 magnesium alloy, *Materials Science and engineering A*, 2010, 527, 2014-2021.

21- Ma X.L., Wang X., Li X.L., Yang L., Effect of Al5Ti1B master alloy on microstructure and properties of AZ61

۴- نتیجه‌گیری

۱- در آلیاژهای AZ91 افزودن کلسیم تا ۰/۵ درصد وزنی منجر به اصلاح اندازه سل‌های دندریتی و رقیق شدن فاز $Mg_{17}Al_{12}$ شد. افزایش بیشتر مقدار کلسیم سبب تشکیل فاز Al_2Ca و نیز کاهش مقدار کمی فاز $Mg_{17}Al_{12}$ گردید.

۲- کمترین اندازه دانه ۳۸ میکرومتری در اثر افزودن هم‌زمان کلسیم به میزان ۰/۵ درصد وزنی و بور به میزان ۰/۰۹ درصد وزنی به دست آمد. درحالی‌که کمترین اندازه دانه به دست آمده در اثر افزودن فقط کلسیم، ۵۷ میکرومتر بود.

۳- با افزایش مقدار کلسیم تا ۱ درصد وزنی، استحکام تسلیم و سختی افزایش و در مقابل استحکام نهایی و کرنش شکست کاهش یافت.

۴- به دلیل اصلاح دانه و حضور ذرات ریز AlB_2 و توزیع یکنواخت آن، آلیاژ حاوی بور خواص مکانیکی بهبودیافته‌ای را نسبت به آلیاژ پایه و آلیاژهای حاوی صرفاً کلسیم ارائه نمودند.

۵- غلظت بهینه کلسیم و بور به منظور دستیابی به کمترین اندازه دانه و بالاترین خواص مکانیکی به ترتیب ۰/۵ و ۰/۰۹ درصد وزنی تعیین شد.

تأییدیه اخلاقی: ما نویسندگان مقاله " بررسی اثر افزودن کلسیم و بور بر ریزساختار و خواص فشاری آلیاژ ریختگی منیزیم AZ91" اعلام می‌نماییم که این مقاله در هیچ نشریه ایرانی یا غیر ایرانی به چاپ نرسیده است.

تعارض منافع: نویسندگان اعلام می‌نمایند که اسامی تمام کسانی که در این پژوهش نقش داشته اند و به عنوان نویسنده مقاله مطرح هستند در این مقاله درج شده اند. از این رو هیچگونه تعارض منافی وجود ندارد.

منابع مالی: برای انجام این پژوهش از امکانات آزمایشگاهی دانشگاه حکیم سبزواری و هزینه‌های شخصی بهره گرفته شده است و اعلام می‌نماییم منبع مالی دیگری در این پژوهش استفاده نشده است.

منابع

1- Mordike B.L., Ebert T., Magnesium Properties - applications - potential, *Materials Science and Engineering A*, 2001, 302 37-45.

2- Li P., Tang B., Kandalova E.G., Microstructure and properties of AZ91D alloy with Ca additions, *Materials letters*, 2005, 671-675.

3- Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloy, ASM international, vol. 2, 1990, 9th edition.

4- Gruzleski J. E., Aliravci C. A., Low porosity, fine grain sized strontium-treated magnesium alloy casting: US 5143564 [P], 1992.

5- Tang A.T., Pan F.S., YANG M.B., Chen R.J., Mechanical properties and microstructure of magnesium-

alloys, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2010, 20, 397-401.

22- Lee Y.C., Dahle A. K., StJohn D. H., The role of solute in grain refinement of magnesium, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2000, 31(11), 2895-2906.

23- Ma G., Han G., Liu X., Grain refining efficiency of a new Al-1B-0.6C master alloy on AZ63 magnesium alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 491(1-2), 165-169.

24- Chen T.J., Wang R.Q., Ma Y., Hao Y., Grain refinement of AZ91D magnesium alloy by Al-Ti-B master alloy and its effect on mechanical properties, *Mater. Design*, 2012, 34, 637-648.