ISSN: 2476-6909; Modares Mechanical Engineering. 2022;22(08):497-508

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 strotium. [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.

Copyright© 2020, TMU Press. This open-access article is published under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License which permits Share (copy and redistribute the material in any medium or format) and Adapt (remix, transform, and build upon the material) under the Attribution-NonCommercial terms.

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 AZ۹۱ مورد بررسی قرار گرفته است. در ابتدا به‌منظور تعیین مقدار مطلوب افزودن کلسیم از منظر کاهش اندازه دانه و حضور فازهای ثانویه به میزان ۰/۱، ۰/۵، ۰/۸ و ۱ درصد وزنی کلسیم به آلیاژ AZ۹۱ افزوده شد. بررسی‌های ریزساختاری نشان داد که با افزودن ۰/۵ درصد وزنی کلسیم اندازه دانه از ۱۰۵ به ۶۵ میکرومتر کاهش‌یافته است بدون اینکه فاز Al2Ca ایجاد گردد. همچنین اثر مشابهی بر روی فازهای مرزدانه‌ای 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 *Al–3B*، از نظر ریزساختار ریختگی و خواص مکانیکی مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که غلظت مطلوب بور، به‌منظور دستیابی به بالاترین میزان ریزدانگی، ۰/۰۹ درصد وزنی است. همچنین ارزیابی خواص فشاری نمونه‌های حاوی ۰/۵ در صد 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 (AZ۹۱)، به طور 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 هگزاگونال فشرده این آلیاژها، کاربردهای آنها را محدود کرده است[3]. ازاین‌رو، روش‌های متعددی به‌منظور بهبود خواص مکانیکی از طریق ریزدانگی، 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 AlB_2 به‌عنوان مواضع جوانه‌زنی، اندازه دانه آلیاژ AZ۹۱ را به طور قابل‌ملاحظه‌ای کاهش داده و با ریز شدن ساختار، خواص مکانیکی نیز بهبودیافته است[8,9].
علی‌رغم تحقیقات انجام شده[8-10]، اثر افزودن هم‌زمان کلسیم و بور بر ریزدانگی آلیاژ AZ۹۱ تاکنون مورد بررسی قرار نگرفته است. ازاین‌رو هدف این پژوهش بررسی اثر افزودن هم‌زمان کلسیم و بور بر ریزساختار و خواص فشاری آلیاژ ریختگی منیزیم AZ۹۱ 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 موردمطالعه با ذوب مقادیر موردنیاز منیزیم خالص تجاری، آلومینیم خالص تجاری، روی خالص تجاری و آمیزان Al –۱۰٪Ca 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 دی‌اکسیدکربن 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

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 پراش‌سنج پودری Phillips PW1710 با تابش Cu Kα 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 موردمطالعه (درصد وزنی)

شماره	آلیاژ	Al	Zn	Mn	Ca	B	Mg
۱	AZ۹۱	۹/۱	۱/۲	۰/۲۲	–	–	مابقی
۲	AZ۹۱-۰/۱Ca	۹	۱	۰/۲	۰/۱	–	مابقی
۳	AZ۹۱-۰/۵Ca	۹	۱	۰/۲	۰/۵	–	مابقی
۴	AZ۹۱-۰/۸Ca	۹/۳	۰/۹	۰/۲۱	۰/۸	–	مابقی
۵	AZ۹۱-۱Ca	۹	۱	۰/۲۲	۱	–	مابقی
۶	AZ۹۱-۰/۵Ca-۰/۰۳B	۸/۹	۱	۰/۱۸	۰/۵	۰/۰۳	مابقی
۷	AZ۹۱-۰/۵Ca-۰/۰۹B	۹	۱	۰/۲	۰/۵	۰/۰۹	مابقی
۸	AZ۹۱-۰/۵Ca-۰/۱۲B	۹	۱	۰/۱۵	۰/۵	۰/۱۲	مابقی

جدول ۲) ترکیب شیمیایی محلول حکاکی مورداستفاده شده

محلول حکاکی	پیکریک‌اسید (گرم)	استیک اسید (گرم)	اتانول (میلی‌لیتر)	آب مقطر (میلی‌لیتر)
ریزساختار	۳	۳/۵	۵۰	۱۰
مرزدانه	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 مدت‌زمان 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.

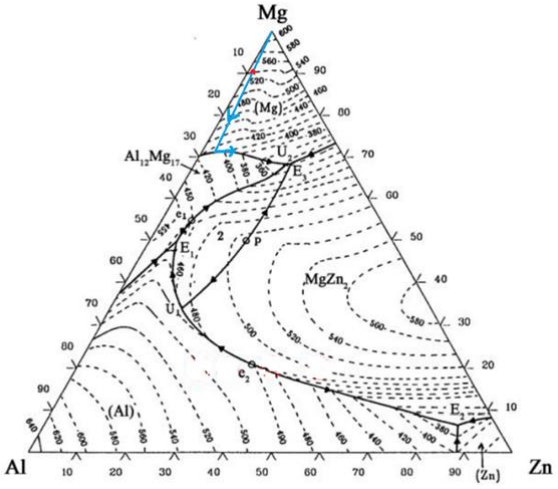
آزمون فشار بر روی نمونه استوانه‌ای‌شکل به قطر ۱۰ و ارتفاع ۱۵ میلی‌متر که از طریق ماشین‌کاری نمونه‌های ریختگی به‌دست‌آمده بود، انجام شد. در حین آزمون فشار، فک‌های دستگاه یونیورسال مدل Zwick/ Roll Z250 با نیروی اولیه ۱۰۰ نیوتن و نرخ کرنش ثابت S^{-1} ۰/۰۰۱ به همدیگر نزدیک شدند. آزمون فشار تا شکست نمونه ادامه یافت. برای هر آلیاژ حداقل دو نمونه تحت آزمون فشار قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث:

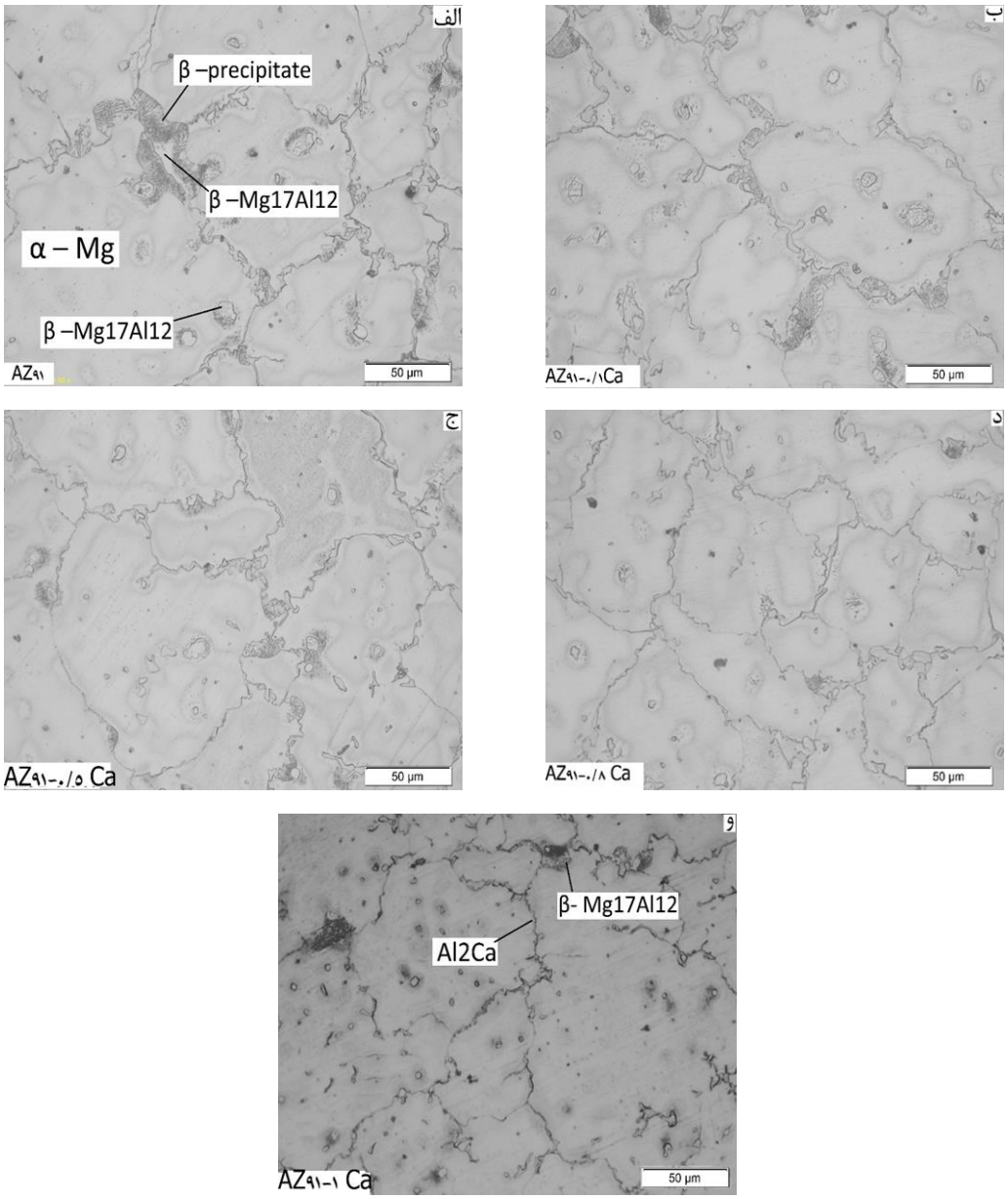
۳-۱- اثر کلسیم بر ریزساختار

در آلیاژ AZ۹۱ باتوجه‌به دیاگرام فاز سه‌تایی Mg-Al-Zn [12] و مسیر انجمادی مشخص شده در آن که در شکل ۱ آورده شده است، انجماد ابتدا با جوانه‌زنی و رشد فاز اولیه (Mg α) آغاز می‌گردد. با پس‌زده شدن عناصر آلیاژی از جامد، غلظت آلومینیوم و روی در مذاب افزایش می‌یابد تاحدی‌که شرایط برای واکنش یوتکتیک دوتایی منیزیم و آلومینیوم فراهم می‌شود. در نتیجه واکنش یوتکتیک، فاز ($Mg_{17}Al_{12}$) در مذاب مجاور فاز اولیه به‌صورت نسبتاً مجزا(Partially Divorce) جوانه‌زده و رشد می‌کند[13-15]. افزودن کلسیم به آلیاژ AZ۹۱ ، به‌تدریج علاوه بر جلوگیری از تشکیل رسوبات غیرپیوسته $Mg_{17}Al_{12}$، 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 AZ۹۱ بدون کلسیم و نمونه‌های حاوی مقادیر مختلف کلسیم در شکل ۲ نشان‌داده‌شده است. شکل ۳ نیز نتایج آزمون پراش اشعه ایکس برای آلیاژ پایه (AZ۹۱)، آلیاژ حاوی ۰/۸ و آلیاژ حاوی ۱ درصد وزنی کلسیم را نشان می‌دهد. باتوجه‌به نتایج پراش اشعه ایکس، ریزساختار ریختگی آلیاژ AZ۹۱ بدون کلسیم در مطابقت با پیش‌بینی دیاگرام فاز، شامل دندریت‌های اولیه Mg α 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 به‌صورت غیرپیوسته در مرز دندریت‌ها قابل‌مشاهده 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 به‌اندازه‌ای نبوده است که با تشکیل فازAl_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 ٤ نشان



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

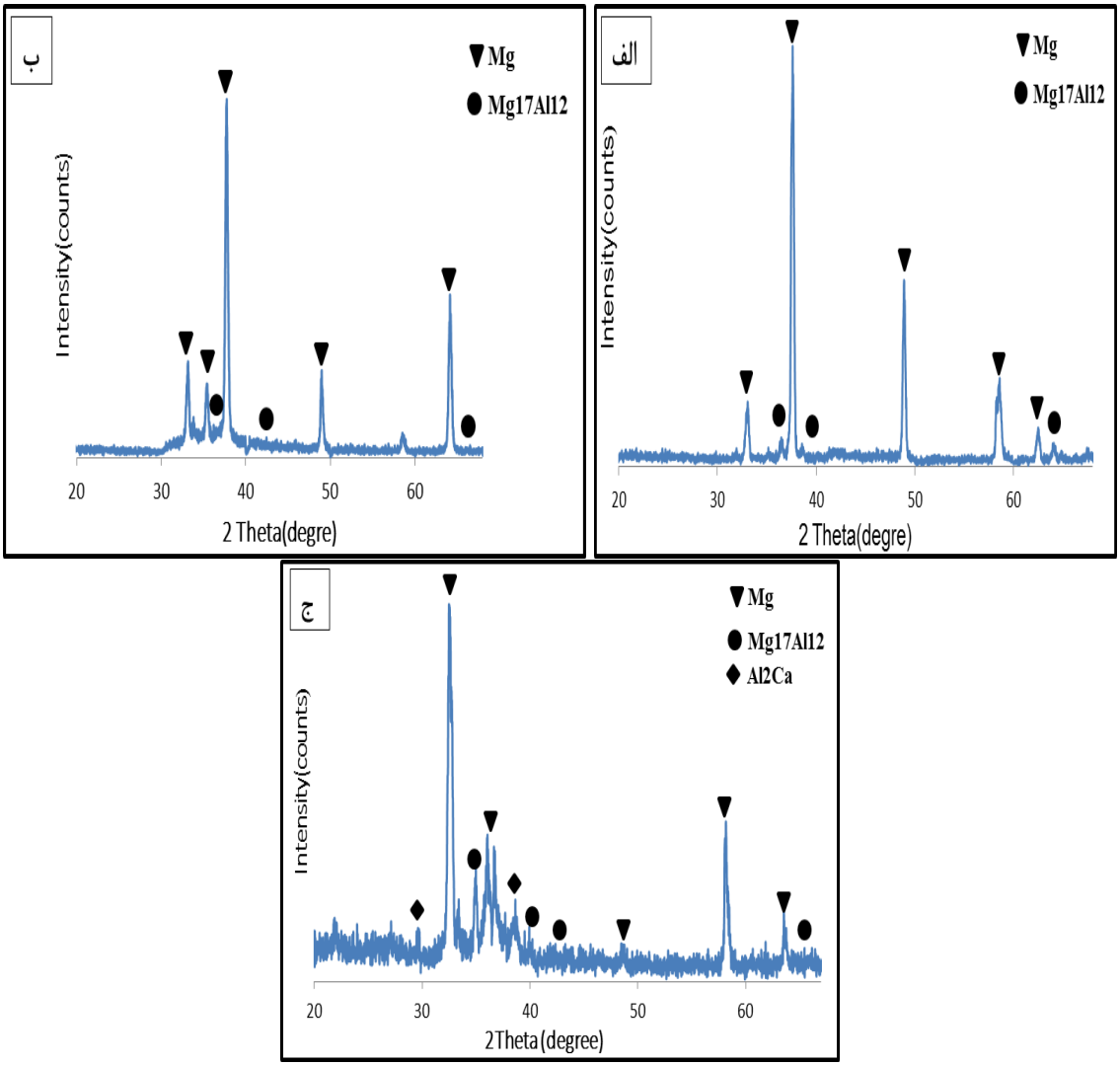


شکل ۲) تصویر میکروسکوپ نوری از ساختار ریختگی آلیاژ AZ۹۱ الف) بدون کلسیم ب) محتوی ۰/۱ درصد وزنی کلسیم ج) محتوی ۰/۵ درصد وزنی کلسیم د) محتوی ۰/۸ درصد وزنی کلسیم و) محتوی ۱ درصد وزنی کلسیم

داده شده است. نتایج تحلیل نقطه‌ای نشان می‌دهد که اتم‌های کلسیم هم در فاز زمینه α-Mg و هم در ذرات $Mg_{17}Al_{12}$ حضور دارند. مشابه به اتم‌های آلومینیوم که در اثر جدایش حین انجماد در لایه‌های سطحی بازوهای دندریتی تجمع یافته و سبب رسوب فاز Mg17Al12 شده‌اند، اتم‌های کلسیم نیز توزیع غیر یکنواختی در ریزساختار دارند[20].

۳-۲- اثر بور بر ریز ساختار

تصاویر ریزساختار نمونه‌های ریختگی آلیاژ AZ۹۱-۰/۵Ca حاوی ۰/۰۳، ۰/۰۹ و ۰/۱۲ درصد وزنی بور در شکل ۵ آورده شده است. بررسی ریزساختاری نتایج نشان می‌دهد که افزودن ۰/۰۳ درصد بور، باعث افزایش حجم فاز α-Mg و درشت شدن رسوبات غیرپیوسته $Mg_{17}Al_{12}$ شده است. در آلیاژ AZ۹۱-۰/۵Ca-۰/۰۹B ، اندازه فازهای یوتکتیکی که در مرزدانه‌ها حضور دارند به طور قابل‌ملاحظه‌ای کاهش‌یافته است. همچنین رسوبات غیرپیوسته $Mg_{17}Al_{12}$ در اندازه ریزتر و با کسر حجمی کمتر در مرزدانه‌ها دیده می‌شوند. در ریزساختار این آلیاژ ذرات جدید با ریختی متفاوت از سایر رسوبات، ملاحظه شد. جهت مشاهده بهتر، بزرگ‌نمایی بالاتر از همین آلیاژ در شکل ۵- د نشان‌داده‌شده است. این ذرات با ریخت گوشه‌دار به همراه ریز ترک‌های اطراف آن به ذرات AlB_2 شباهت دارند[8]. به‌منظور تأیید حضور ذرات AlB_2 در آلیاژهای محتوی بور با استفاده از میکروسکوپ الکترونی مجهز به EDS آنالیز نقطه‌ای انجام شد که نتیجه آن در شکل ٦ نشان‌داده‌شده است.



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

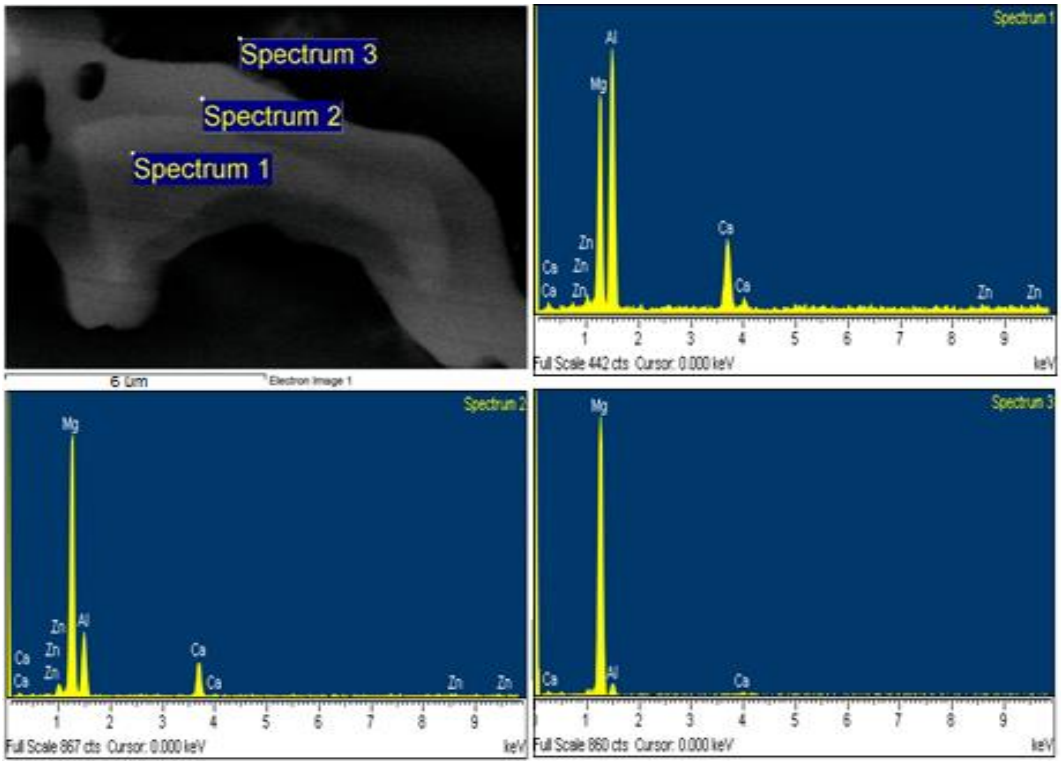
در آلیاژ AZ۹۱-۰/۵Ca–۰/۰۹B علاوه بر حضور رسوبات فاز $Mg_{17}Al_{12}$، رسوب بلوکه‌ای شکل در بخش مرکزی دانه‌ها دیده می‌شود که تحلیل نقطه‌ای انجام شده بر روی آن، حضور ذرات AlB_2 را در فاز زمینه تأیید می‌کند. همچنین ملاحظه می‌شود که اتم‌های کلسیم هم در زمینه و هم در رسوبات فاز $Mg_{17}Al_{12}$ توزیع شده‌اند. نتایج بررسی ساختار میکروسکپی نمونهٔ حاوی ۰/۱۲ درصد وزنی بور (شکل ۵- ج) نشان می‌دهد که میزان فازهای یوتکتیک در مرزدانه، و رسوبات غیرپیوسته $Mg_{17}Al_{12}$ در فصل مشترک α-Mg افزایش‌یافته است.

علاوه بر نتایج به‌دست‌آمده از آنالیز EDS میکروسکپ الکترونی، به‌منظور 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 نشان‌داده‌شده است. نتایج حاکی از حضور فازهای α-Mg, $Mg_{17}Al_{12}$, AlB_2 در این آلیاژ است. لازم به ذکر است همان گونه که در بررسی ساختار نمونه‌های حاوی کلسیم عنوان شد مقدار کلسیم افزودنی در این آلیاژ به‌اندازه‌ای نیست که بتواند باعث تشکیل فاز Al_2Ca شود[2].

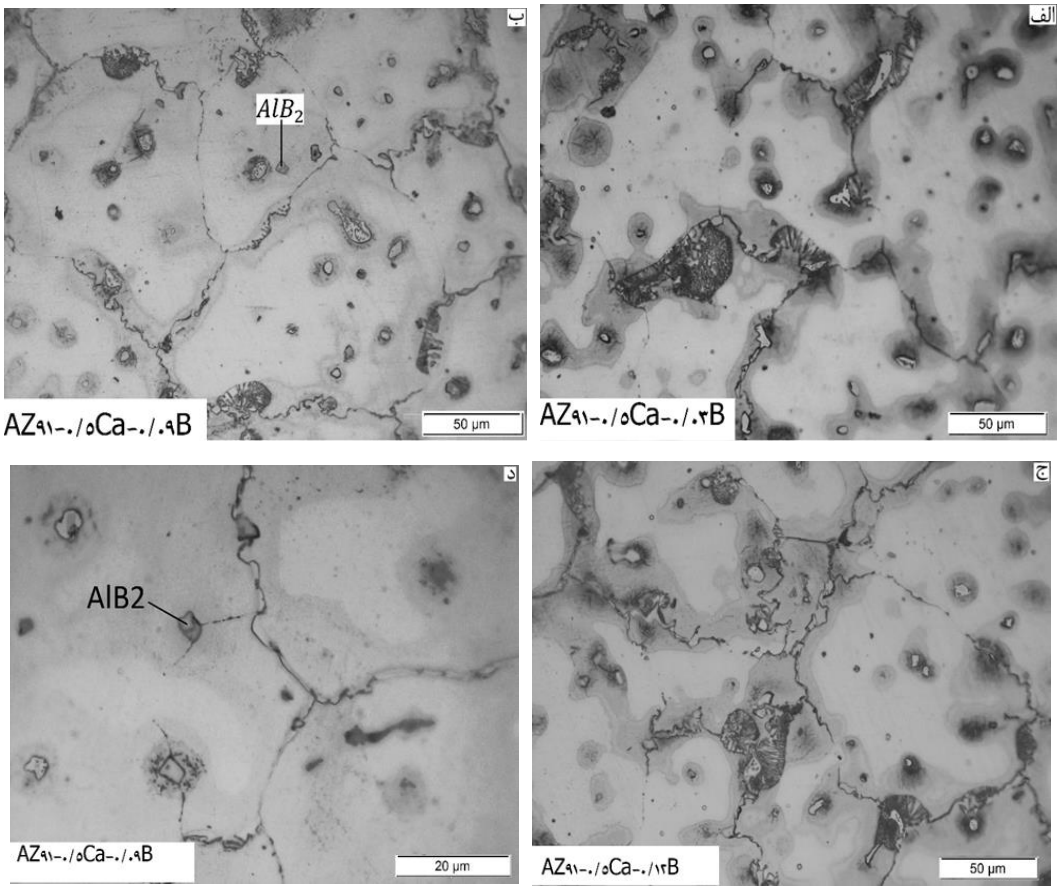
۳-۳ اثر افزودن بور و کلسیم بر اندازه دانه

اثر افزودن مقادیر مختلف کلسیم و بور بر اندازه دانه آلیاژ ریختگی AZ۹۱ در شکل ۸ و اطلاعات مربوط به‌اندازه دانه آنها در شکل ۹ نشان‌داده‌شده است. هنگامی که مقدار کلسیم به میزان ۰/۵ درصد وزنی افزایش یافت، اندازه دانه از ۱۰۵ میکرومتر به ٦٥ 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 ٦۰ میکرومتر و ۵۷ میکرومتر است.

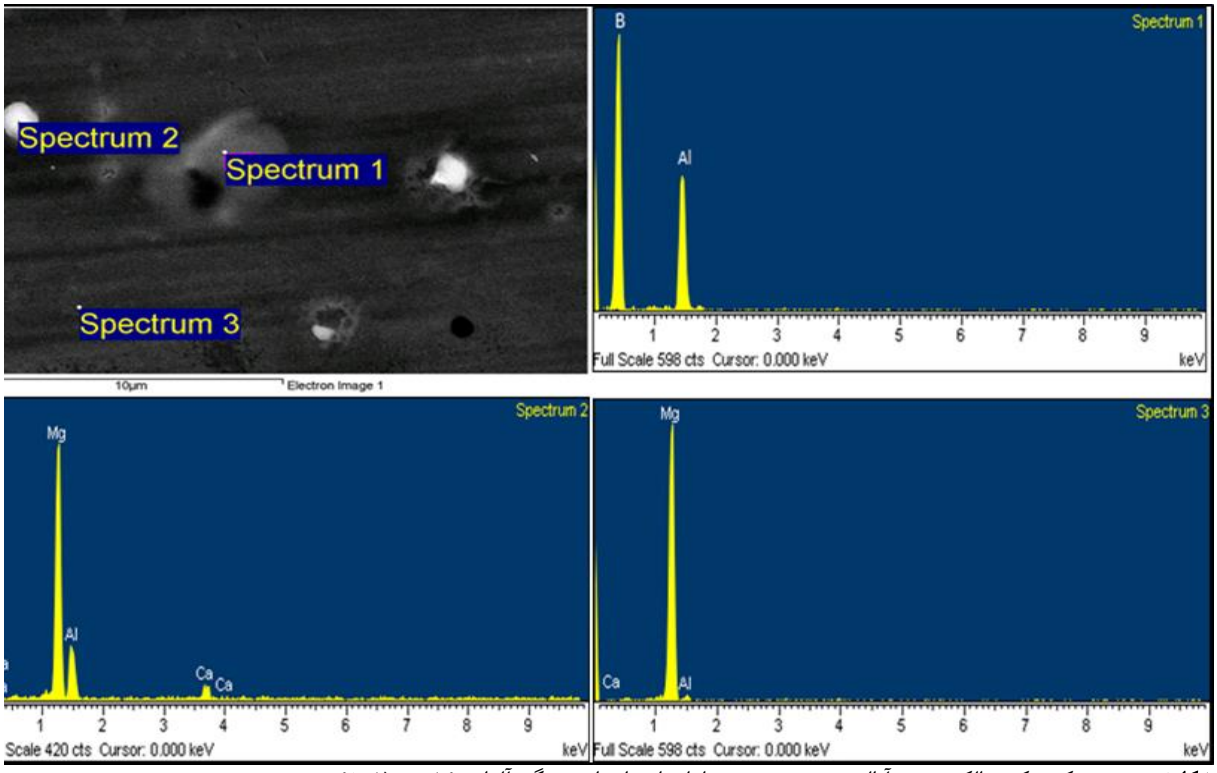
با افزودن بور به آلیاژ AZ۹۱-۰/۵Ca اندازه دانه کاهش بیشتری نشان می‌دهد؛ طوری که در ازای افزودن ۰/۰۹ درصد وزنی بور اندازه دانه به ۳۸ میکرومتر کاهش یافت که کمترین مقدار در بین تمامی آلیاژهای تولیدی است. لازم به ذکر است، در ازای افزودن ۰/۱۲ درصد وزنی بور، افزایش اندازه دانه ملاحظه گردید. اشباع مذاب از



شکل ۴) تصویر میکروسکوپ الکترونی و آنالیز EDS به‌صورت نقطه‌ای از ساختار ریختگی آلیاژ AZ۹۱-۱٪Ca

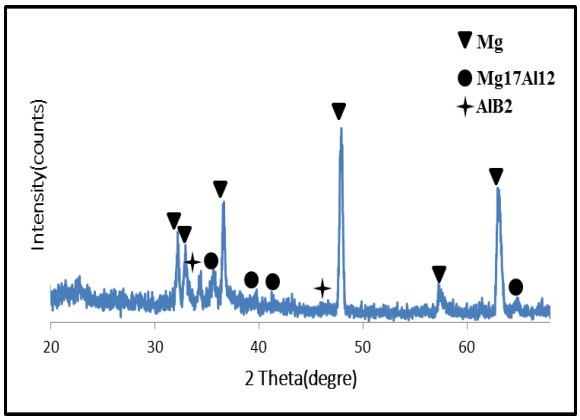


شکل ۵) تصویر میکروسکوپ نوری از ساختار ریختگی آلیاژ AZ۹۱-۰/۵Ca الف) محتوی ۰/۰۳ درصد وزنی بور ب) محتوی ۰/۰۹ درصد وزنی بور ج) محتوی ۰/۱۲ درصد وزنی بور د) شکل ب در بزرگ‌نمایی بالاتر



شکل۶) تصویر میکروسکوپ الکترونی و آنالیز EDS به‌صورت نقطه‌ای از ساختار ریختگی آلیاژ AZ۹۱-۰/۵Ca-۰/۰۹B

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



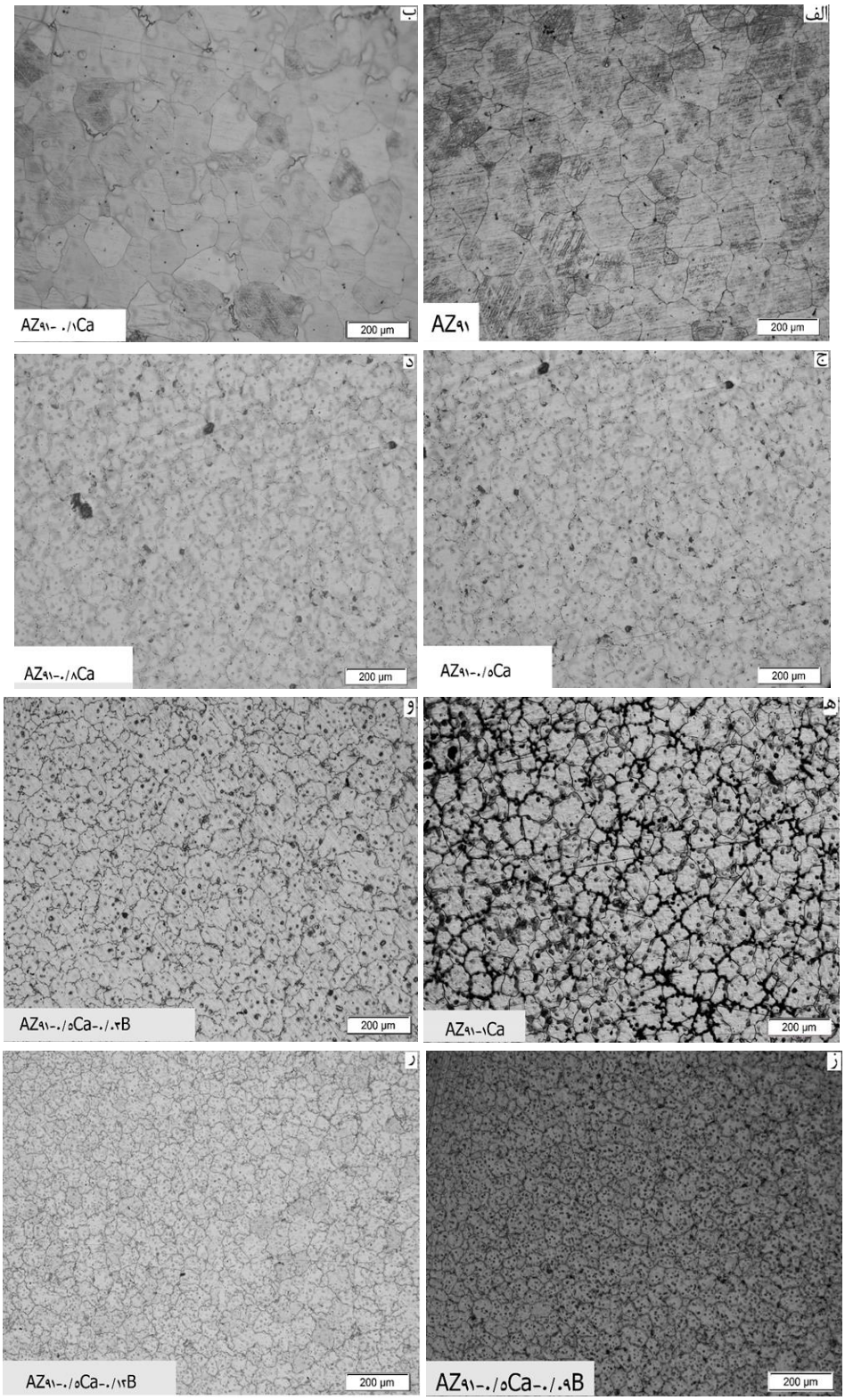
شکل ۷) الگوی پراش اشعه X از آلیاژ ریختگی AZ۹۱/۵Ca-۰ محتوی ۰/۰۹ درصد وزنی بور

۳-۴ - 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} ۰/۰۰۱ برای آلیاژ منیزیم AZ۹۱ محتوی مقادیر مختلف کلسیم و بور در شکل ۱۰ نشان‌داده‌شده است. مقادیر استحکام تسلیم، استحکام نهایی فشاری و کرنش شکست حاصل از این 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 افزایش‌یافته 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 قابل‌ملاحظه 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 AZ۹۱-۰/۵Ca ، استحکام تسلیم، استحکام فشاری نهایی، کرنش شکست و سختی به ترتیب به میزان۱۸، ۱۵، ۱۳ و ۱۱ درصد افزایش نشان می دهد. لازم به ذکر است باتوجه به اینکه در ریزساختار آلیاژ AZ۹۱-۰/۵Ca-۰/۱۲B فاز $Mg_{17}Al_{12}$ مجدداً درشت شده است. ازاین‌رو استحکام فشاری نهایی و کرنش شکست این آلیاژ نسبت به آلیاژ AZ۹۱-۰/۵Ca-۰/۰۹B به ترتیب به میزان ۶ و ۱۴ درصد کاهش‌یافته است. نتایج بررسی خواص فشاری نشان می‌دهد که آلیاژ AZ۹۱-۰/۵Ca-۰/۰۹B بهترین خواص فشاری را در بین نمونه‌های تولیدی ارائه نموده است.

۳-۵ - سازوکار اثر کلسیم و بور

ازآنجایی‌که 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].

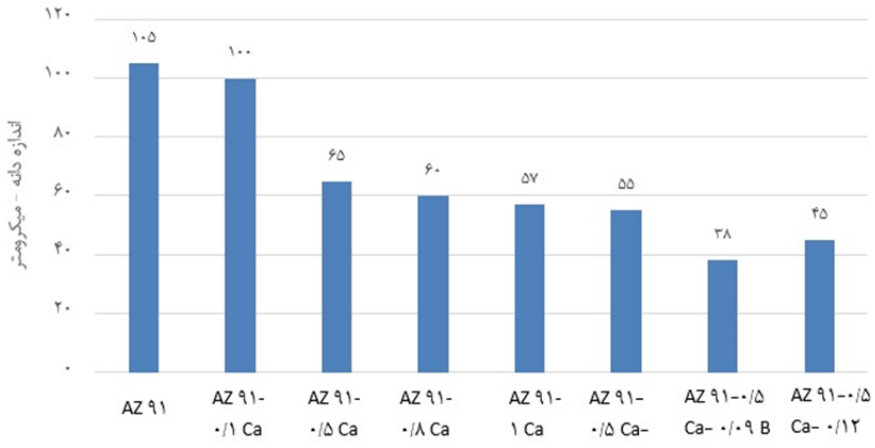


شکل ۸) تصویر میکروسکوپ نوری از ساختار ریختگی آلیاژ AZ۹۱ الف) بدون عناصر آلیاژی ب) محتوی ۰/۱ درصد وزنی کلسیم ج) محتوی ۰/۵ درصد وزنی کلسیم د) محتوی ۰/۸ درصد وزنی کلسیم ه) محتوی ۱ درصد وزنی کلسیم و)محتوی ۰/۵ درصد وزنی کلسیم و ۰/۰۳ درصد وزنی بور ز) محتوی ۰/۵ درصد وزنی کلسیم و ۰/۰۹ درصد وزنی بور ر)محتوی ۰/۵ درصد وزنی کلسیم و ۰/۱۲ درصد وزنی بور

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

جدول ۳) خواص مکانیکی آلیاژ ریختگی AZ۹۱ محتوی مقادیر مختلف کلسیم و بور

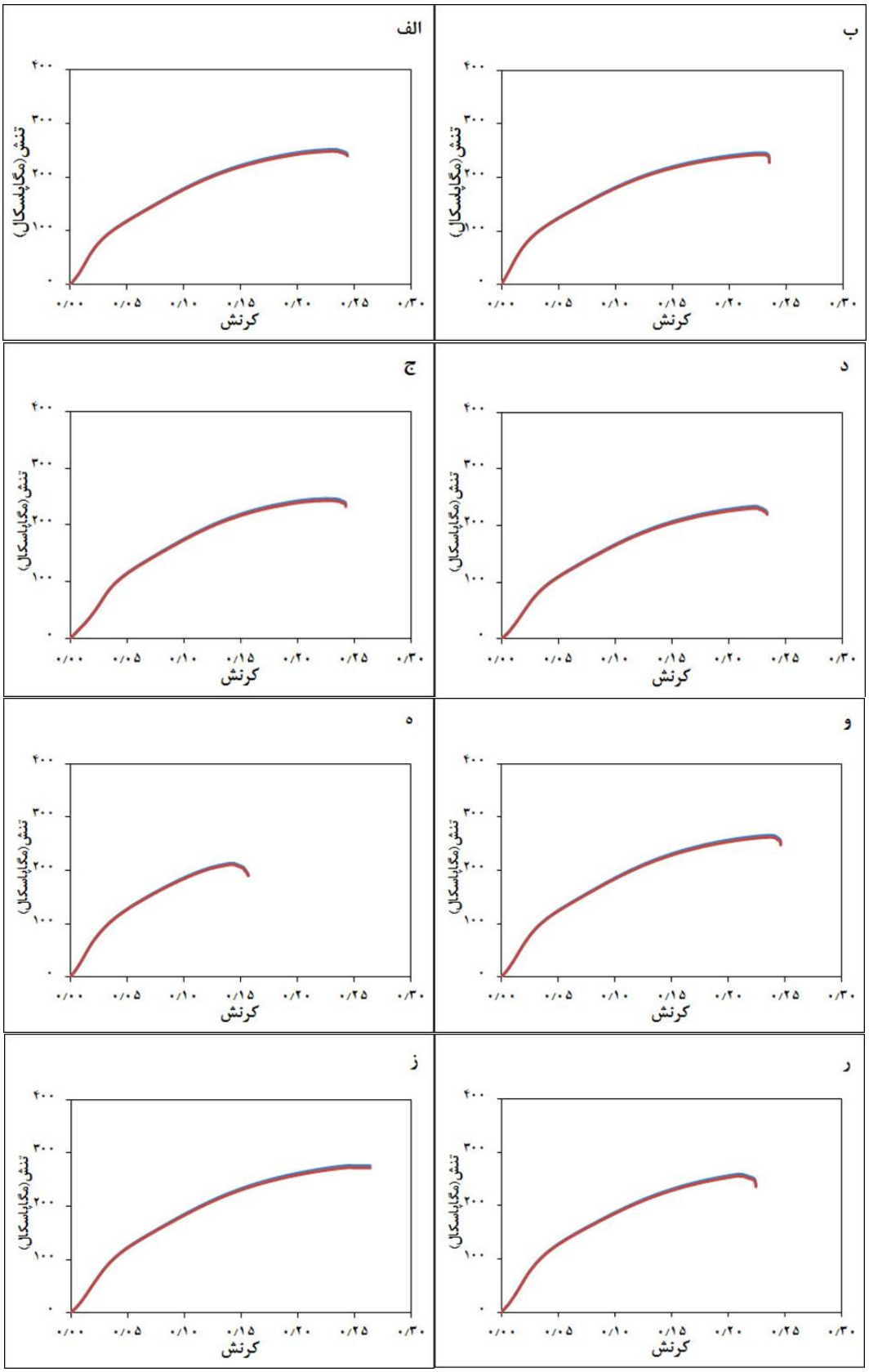
آلیاژ	استحکام تسلیم مگاپاسکال(N/mm^2)	استحکام نهایی مگاپاسکال(N/mm^2)	کرنش شکست	سختی برینل(HB)
AZ۹۱	۱۲۰	۲۵۵	۰/۲۵	۲۲/۵۱
AZ۹۱-۰/۱Ca	۱۲۰	۲۴۵	۰/۲۴	۵۳/۶۸
AZ۹۱-۰/۵Ca	۱۳۰	۲۴۳	۰/۲۴	۵۴/۴۵
AZ۹۱-۰/۸Ca	۱۳۲	۲۳۸	۰/۲۴	۵۵/۳۵
AZ۹۱-۱Ca	۱۳۵	۲۱۸	۰/۱۷	۵۷/۱
AZ۹۱-۰/۵Ca-۰/۰۳B	۱۴۰	۲۶۵	۰/۲۵	۵۷/۹۶
AZ۹۱-۰/۵Ca-۰/۰۹B	۱۵۳	۲۸۰	۰/۲۷	۶۰/۵۲
AZ۹۱-۰/۵Ca-۰/۱۲B	۱۴۷	۲۶۲	۰/۲۳	۵۹/۷۱



شکل ۹) اندازه دانه آلیاژ AZ۹۱ با مقادیر مختلف کلسیم/ بور افزودنی

ازاین‌رو علی‌رغم تأثیرگذاری شدید این عنصر تا ۰/۵ درصد وزنی بر کاهش اندازه دانه از ۱۰۵ میکرومتر به ٦٥ میکرومتر، تغییر قابل‌ملاحظه‌ای در استحکام تسلیم این آلیاژها ملاحظه نمی‌شود. همچنین به‌ازای افزودن ۰/۵ تا ۱ درصد وزنی کلسیم، اندازه دانه تنها به میزان ۸ میکرومتر کاهش‌یافته است که این به دلیل انجام واکنش بین اتم‌های کلسیم و آلومینیم و تشکیل فاز ثانویه $(Mg,Al)_2Ca$) است[15]. 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[20].

نتایج نشان می‌دهد که در هنگام اضافه نمودن آمیژان آلومینیم - بور، در صورت حضور ذرات AlB_2، این ذرات به‌عنوان مکان جوانه‌زنی غیرهمگن α-Mg عمل می‌کنند[6, 7]. به‌علاوه، باوجوداینکه 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 دندریت‌های α-Mg را محدود کنند. همچنین هنگامی‌که کلسیم به‌عنوان ریز کننده مؤثر عمل کند؛ می‌تواند جوانه‌زنی را نیز تسهیل نماید[5]. درصورتی‌که هم بور و هم کلسیم به طور هم‌زمان استفاده شود، نه‌تنها ذرات AlB_2 به‌عنوان مکان جوانه‌زنی عمل می‌کنند، بلکه همچنین اتم‌های کلسیم قادرند رشد دندریت‌ها را محدود نمایند[8, 9, 23]. ازاین‌رو، یک جوانه‌زای باقدرت بالا به همراه یک عنصر با قابلیت ممانعت از رشد در آلیاژهای AZ۹۱ 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[24] در آلیاژهای موردمطالعه شده است. به همین خاطر افزودن بور به آلیاژ، تنش تسلیم را در حد قابل‌ملاحظه‌ای بهبود بخشیده است. به‌عبارت‌دیگر، رسوبات ریز و یکنواخت توزیع شده AlB_2 در ریزساختار علاوه بر اینکه به‌عنوان مکان جوانه‌زنی حین انجماد عمل می‌کنند، می‌توانند با ایجاد موانعی بر سر راه نابجایی‌ها موجب به تعویق افتادن فعالیت سیستم‌های لغزشی و در نتیجه افزایش استحکام تسلیم شوند[8].



شکل ۱۰) نمودارهای تنش - کرنش مهندسی در دمای محیط و با نرخ کرنش ثابت $0.001\ S^{-1}$ آلیاژ AZ۹۱ 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 ۰/۰۳ درصد وزنی بور ز) محتوی ۰/۵ درصد وزنی کلسیم و ۰/۰۹ درصد وزنی بور ر)محتوی ۰/۵ درصد وزنی کلسیم و ۰/۱۲ درصد وزنی بور

۴- نتیجه‌گیری

۱- در آلیاژهای AZ۹۱ 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 به‌دست‌آمده 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 به‌منظور دستیابی به کمترین اندازه دانه و بالاترین خواص مکانیکی به ترتیب ۰/۵ و ۰/۰۹ درصد وزنی تعیین شد.

تأییدیهٔ 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 این‌رو هیچگونه تعارض منافعی 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-aluminum based alloys containing strotium. 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 –aluminium 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

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.