

# مکانیزم تاثیر گوگرد و کربن در کمک به ایجاد ساختار ستونی در آلیاژهای آلیکو حاوی تیتانیم

حمید رضا تقوائی

فارغ التحصیل کارشناسی ارشد گروه مهندسی متالورژی - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

سید علی سید ابراهیمی

استادیار گروه مهندسی متالورژی - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

(تاریخ دریافت ۸۱/۱۲/۲۰، تاریخ تصویب ۸۲/۴/۱۴)

## چکیده

ایجاد ساختار ستونی در آلیاژهای آلیکو سبب می شود که خواص مغناطیسی این آلیاژها تا حد قابل ملاحظه ای بهتر شود. افزودن تیتانیم به آلیاژهای آلیکو نیز تاثیر چشمگیری بر بهبود خواص مغناطیسی این آلیاژها دارد ولی مانع از ایجاد ساختار ستونی در آنها می شود. تیتانیم با مکانیزم های متعددی در فرایند انجماد جهت دار آلیاژهای آلیکو اختلال ایجاد می کند. بطوریکه حتی با فراهم آوردن شرایط «انجماد جهت دار» برای آلیاژهای آلیکو حاوی تیتانیم بوسیله تکنیکهایی مانند «قالب پیش گرم»، «قالب گرمزا» و «ذوب منطقه ای» هم نمی توان به ساختار کاملاً ستونی در آنها دست یافت. افزودن عناصری از قبیل گوگرد، کربن، سلنیم، تلوریم و فسفر به ایجاد ساختار ستونی در آلیاژهای آلیکو حاوی تیتانیم کمک می کند. در این تحقیق مکانیزم تاثیر گوگرد و کربن در کمک به ایجاد ساختار ستونی در آلیاژهای آلیکو حاوی تیتانیم مورد بررسی قرار گرفته است. نتیجه حاصل از تحلیل های ترمودینامیکی و بررسی های آزمایشگاهی، حاکی از آن است که کربن با مکانیزم اکسیژن زدایی مذاب، شکل گیری آخالهای اکسیدی تیتانیم را منتفی می سازد و با این کار مانع از بوجود آمدن یکی از جوانه زاهای موثر در مذاب می شود؛ در حالی که گوگرد با تشکیل سولفید تیتانیم و رسوب بر سطح آخالهای نیتريدی تیتانیم اثر جوانه زایی آخالهای نیتريدی تیتانیم را از بین می برد و سبب خنثی سازی تاثیر دیگر جوانه زا موثر موجود در مذاب می شود.

**واژه های کلیدی:** آلیاژهای آلیکو، ساختار ستونی، گوگرد، کربن، تیتانیوم

## مقدمه

هیدروژن، بور، سدیم، قلع، آرسنیک، کروم، مولیبدن، تنگستن، وانادیم و روی بر خواص مغناطیسی آلیاژهای آلیکو مورد بررسی قرار گرفته و گزارش شده است [۱۴-۵]. از آنجائی که محور بحث این تحقیق حضور تیتانیم در ترکیب شیمیایی آلیاژهای آلیکو می باشد؛ در اینجا فقط به نقش تیتانیم در این آلیاژها اشاره می شود.

افزودن تیتانیم به ترکیب شیمیایی آلیاژهای آلیکو سبب افزایش وادارندگی<sup>۱</sup> و انرژی تولیدی،  $(BH)_{max}$ ، آنها می گردد که این مسئله با کاهش پسماند<sup>۲</sup> در آنها همراه است. تیتانیم پایدار کننده فاز  $\alpha$  است و از تشکیل فاز  $\gamma$  در آلیاژهای آلیکو جلوگیری می کند [۱۹-۱۵]. حضور تیتانیم در آلیاژهای آلیکو سبب بیشتر شدن اختلاف پارامتر شبکه ای فازهای  $\alpha_1$  و  $\alpha_2$  می شود؛ تیتانیم از این

«آلیکو» نام تجاری آلیاژهایی است که خانواده ای از مغناطیس های دائم را تشکیل می دهند. بخش عمده این آلیاژها از سه عنصر فرومغناطیس آهن، کبالت و نیکل تشکیل شده است. ضمن اینکه همواره مقداری آلومینیم و مس نیز در آنها موجود می باشد و بعضاً برای بهتر شدن خواص مغناطیسی این آلیاژها عناصری از قبیل تیتانیم و نایوبیم هم به آنها اضافه می شوند [۳-۱]. کشف اولین عضو این خانواده در سال ۱۹۳۱ در دانشگاه توکیو صورت گرفت و آلیاژ مزبور به نام کاشف آن به «آلیاژ میشیما» معروف شد.

آلیاژ میشیما حاوی ۱۰٪ Al، ۲۵٪ Ni و ۶۵٪ Fe بود [۴،۱]. پس از کشف میشیما بخش قابل توجهی از تحقیقات بعمل آمده بر روی آلیکوها در مورد نقش عناصر آلیاژی در آنها بوده است. در این راستا تاثیر عناصر مختلفی از قبیل کبالت، تیتانیم، مس، سیلیسیم، نایوبیم، کربن، منگنز،

بالا - مانند آلنیکو ۹ - با چنان مشکلاتی همراه است که نه تنها در شرایط انجماد معمولی ساختار آنها ریزدانه و دانه های آنها هم محور می شود؛ بلکه حتی با فراهم آوردن شرایط « انجماد تک جهتی » برای این آلیاژها بوسیله تکنیک هایی مانند « قالب پیش گرم شده »، « قالب گرمازا » و « ذوب منطقه ای » هم به سختی می توان ساختار کاملاً ستونی در آنها ایجاد کرد [۲۶]. با اینحال یک روش عملی برای کمک به ایجاد ساختار ستونی در آلیاژهای آلنیکو حاوی تیتانیم، حذف و یا خنثی کردن اثر جوانه زایی آخالهای اکسیدی و نیتريدی تیتانیم است [۱۹،۱۳]. درپاره ای از موارد گوگرد به منظور افزایش سیالیت به ترکیب شیمیایی آلیاژهای آلنیکو اضافه می شود ولی در آلیاژهای آلنیکو حاوی تیتانیم برای دستیابی به ساختار ستونی، افزودن گوگرد به آلیاژ جهت خنثی کردن اثر جوانه زایی آخالهای اکسیدی تیتانیم الزامی است [۱۸،۱۳،۱۱]. علاوه بر گوگرد دیگر عناصری که افزودنشان به آلیاژهای آلنیکو حاوی تیتانیم سبب کمک به ایجاد ساختار ستونی در آنها می شود عبارتند از فسفر، سلنیم، تلوریم و کربن [۲۶،۱]. ولی باید توجه داشت که اضافه کردن یکی از این عناصر به تنهایی برای فراهم آوردن شرایط ایجاد ساختار ستونی در آلیاژهای آلنیکو حاوی تیتانیم کفایت نمی کند [۲۶]. این نکته نیز حائز اهمیت است که افزودن بعضی از این عناصر به آلیاژهای آلنیکو حتی به مقدار کم هم سبب افت شدید خواص مغناطیسی این آلیاژها می گردد. بعنوان مثال افزودن بیش از ۰/۰۳ درصد کربن به آلیاژهای آلنیکو مجاز نمی باشد [۱۳].

### روش انجام آزمایش ها

در این تحقیق به منظور بررسی تأثیر افزودن گوگرد و کربن بر آخالهای تیتانیمی - اکسیدی و نیتريدی - موجود در مذاب آلیاژهای آلنیکو از آلیاژی با ترکیب شیمیایی جدول (۱) بعنوان ماده اولیه استفاده شده است. لازم به ذکر است که ترکیب شیمیایی آلیاژ جدول (۱) ترکیب شیمیایی آلیاژ

طریق بر انرژی کرنش الاستیک تأثیر گذاشته و سبب ریز شدن ابعاد ذرات رسوب می گردد [۲۲-۲۰، ۱۷]. تیتانیم تمایل به ترک خوردن در آلیاژهای آلنیکو را کاهش می دهد [۲۳]. بزرگتر بودن شعاع اتم های تیتانیم در مقایسه با آهن، نیکل و کبالت سبب می شود که سرعت نفوذ اتم های تیتانیم کمتر از سایر اتم های آلیاژهای آلنیکو باشد و این مسئله زمان لازم برای عملیات ترمومغناطیسی آلیاژهای آلنیکو حاوی تیتانیم را افزایش می دهد [۱۷]. افزودن تیتانیم به آلیاژهای آلنیکو سبب وسیعتر شدن دامنه انجماد - فاصله خطوط سولیدوس و لیکوئیدوس - در آنها می گردد. که این مسئله دستیابی به ساختار ستونی در این آلیاژها را با مشکل مواجه می کند. آخالهای اکسیدی، نیتريدی و کاربیدی تیتانیم برای مذاب آلیاژهای آلنیکو جوانه زا بشمار می آیند؛ از اینرو حضور تیتانیم در آلیاژهای آلنیکو با توجه به میل ترکیبی شدید آن به اکسیژن و نیتروژن دستیابی به ساختار ستونی در آنها را مستلزم رعایت نکات بسیار دقیق به هنگام ذوب و ریخته گری می سازد [۱۹،۱۶،۱۳]. همچنین تیتانیم سبب افزایش حلالیت اکسیژن و نیتروژن در آلیاژهای آلنیکو می گردد [۱۶]. ایجاد ساختار ستونی در آلیاژهای آلنیکو تأثیر چشمگیری بر بهبود خواص مغناطیسی آنها دارد [۲۴،۱۶،۱۱،۱]. افزودن تیتانیم به آلیاژهای آلنیکو علی رغم تأثیر بسیار خوبی که بر خواص مغناطیسی آنها دارد؛ مانع از ایجاد ساختار ستونی در این آلیاژها می شود. تیتانیم با دو مکانیزم فرایند ایجاد ساختار ستونی در آلنیکوها را مختل می کند. یکی اینکه افزودن تیتانیم به این دسته از آلیاژها سبب وسیعتر شدن دامنه انجمادی - فاصله خطوط لیکوئیدوس و سولیدوس - در آنها می گردد [۱۶] و این امر زمینه ساز ایجاد تحت تبرید غلظتی شدیدی می شود که هنگام انجماد سبب شکل گیری دانه های ریز و هم محور می گردد [۲۶]. دیگر اینکه حضور تیتانیم در آلیاژهای آلنیکو با توجه به میل ترکیبی شدید آن به اکسیژن و نیتروژن سبب تشکیل آخالهای اکسیدی و نیتريدی تیتانیم در مذاب شده و از آنجایی که آخالهای مزبور در انجماد آلیاژهای آلنیکو « جوانه زا » بشمار می روند با فراهم آوردن شرایط جوانه زنی ناهمگن، فرایند انجماد جهت دار آنها را مختل کرده و سبب ریز و هم محور شدن دانه های این آلیاژها می گردند [۱۹،۱۶]. از اینرو دستیابی به ساختار ستونی در آلیاژهای آلنیکو حاوی تیتانیم

ذوب چهارم - ذوب آهن، کبالت، نیکل و مس؛ افزودن ۰/۰۶۵ درصد کربن به مذاب؛ اضافه کردن آلومینیم و تیتانیوم ۳ دقیقه پس از افزودن کربن؛ تخلیه مذاب به درون قالب.

ذوب پنجم - ذوب آهن، کبالت، نیکل و مس؛ افزودن ۰/۳ درصد گوگرد به مذاب؛ اضافه کردن آلومینیم و تیتانیوم ۳ دقیقه پس از افزودن گوگرد؛ تخلیه مذاب بدرون قالب.

ذوب ششم - ذوب آهن، کبالت، نیکل و مس؛ افزودن ۰/۰۶۵ درصد کربن به مذاب؛ اضافه کردن آلومینیم و تیتانیوم ۳ دقیقه پس از افزودن کربن؛ اضافه کردن ۰/۳ درصد گوگرد به مذاب پس از آلومینیم و تیتانیوم، تخلیه مذاب بدرون قالب ۳ دقیقه پس از افزودن گوگرد.

### نتایج و بحث

آخالها را می توان به دو روش در آلیاژهای مختلف تشخیص داد [۲۷]:

۱- از آنالیز شیمیایی آنها، ۲- از ظاهر آنها در زیر میکروسکوپ. دقت و حساسیت روش دوم نسبتاً خوب است ولی برای اطمینان از نتیجه آن نیاز به ساعت ها کار آزمایشگاهی می باشد. از طرفی دیگر دقت این روش بستگی به روش آماده سازی نمونه و میکروسکوپ نوری مورد استفاده دارد [۲۸]. در این تحقیق به منظور شناسایی آخالهای موجود در ها از استاندارد *ASTM E3* که به روش تشخیص آخالها در آلیاژهای پایه آهن بوسیله میکروسکوپ نوری اختصاص دارد، استفاده شده است. بررسی های بعمل آمده بمنظور تشخیص آخالها در آلیاژی که در سه ذوب اول بعنوان ماده اولیه استفاده شد؛ نمونه حاکی از آن است که آخالهای اکسیدی و نیتتریدی تیتانیوم به وفور در این آلیاژ پراکنده اند.

آلنیکو ۹ می باشد و از آنجایی که هنگام تهیه این آلیاژ، از مذاب در مقابل اتمسفر محافظت کامل بعمل نیامده است؛ آخالهای نیتتریدی و اکسیدی تیتانیوم در آلیاژ شکل گرفته اند که البته در این تحقیق قبل از استفاده از آلیاژ مزبور بعنوان ماده اولیه ذوب، حضور آخالهای اکسیدی و نیتتریدی تیتانیوم در آن با استاندارد *ASTM E3* اثبات شده است. همچنین در این تحقیق به منظور بررسی تأثیر افزودن گوگرد و کربن به آلیاژهای آلنیکو بر شکل گیری آخالهای اکسیدی و نیتتریدی تیتانیوم در این آلیاژها، از آهن آرمکو، کبالت خالص الکترولیتی به شکل پولک، نیکل خالص تجاری حاصل فرایند کربونیل بصورت ساچمه، آلومینیوم با خلوص بالا (۹۹/۹۹)، تیتانیوم خالص تجاری، مس خالص الکترولیتی، سولفید آهن (محصول کمپانی *Fluka* با خلوص آزمایشگاهی) و گرافیت خالص آزمایشگاهی استفاده شده و دمای بار ریزی در هر مورد  $1750-1700^{\circ}C$  بوده است.

در مرحله اول سه ذوب با مشخصات زیر گرفته شده است:  
ذوب اول - ذوب مجدد آلیاژ جدول (۱)؛ اضافه کردن ۰/۳ درصد گوگرد به مذاب از طریق آمیزان سولفید آهن، تخلیه مذاب به درون قالب ۳ دقیقه پس از اضافه کردن آمیزان سولفید آهن.

ذوب دوم - ذوب مجدد آلیاژ جدول (۱)؛ اضافه کردن ۰/۰۶۵ درصد کربن به مذاب، تخلیه مذاب بدرون قالب ۳ دقیقه پس از اضافه کردن کربن.

ذوب سوم - ذوب مجدد آلیاژ جدول (۱)، اضافه کردن ۰/۳ درصد گوگرد و ۰/۰۶۵ درصد کربن به مذاب، تخلیه مذاب به درون قالب ۳ دقیقه پس از اضافه کردن کربن و گوگرد.

پس از بررسی آخالهای موجود در نمونه های حاصل از سه ذوب فوق الذکر با استفاده از دستورالعمل *ASTM E3* بعلمت عدم همخوانی نتایج این بررسی ها با آنچه در بعضی از منابع آمده است؛ سعی شد با بررسی های ترمودینامیکی ریشه این اختلافات پیدا شده و صحت و سقم نتایج محک زده شود و در نهایت بمنظور کامل شدن بحث، سه ذوب دیگر با مشخصات زیر گرفته شد:

جدول ۱: ترکیب شیمیایی آلیاژی که در ذوبهای اول، دوم و سوم بعنوان ماده اولیه استفاده شده است (آلیاژ مادر).

Fe	Co	Ni	Al	Ti	Cu	Nb	Si	Mn	C
مابقی	۳۴	۱۷	۸	۵	۴	≤۱	۰/۱۸	۰/۱	≤ ۰/۰۵

حاصل از این ذوب بیانگر آن بود که شرایط آخالهای موجود در این نمونه ها کاملاً شبیه نمونه های حاصل از ذوب اول است.

### بررسی های ترمودینامیکی

از ترمودینامیک و سینتیک می توان بعنوان ابزاری برای تشریح چگونگی ورود ناخالصی ها به مذاب و حذف آنها از مذاب استفاده کرد ولی از آنجایی که در فرایند های پیرو متالورژی بدلیل بالا بودن درجه حرارت فرض می شود که سرعت واکنش های شیمیایی مرحله کنترل کننده تشکیل و حذف آخالها نمی باشد؛ بنابراین تحلیل های ترمودینامیکی اهمیت محوری تری در تشریح چگونگی ورود ناخالصی ها به مذاب و نیز روش حذف آنها بازی می کنند، به همین دلیل این بخش از نوشتار به تحلیل های ترمودینامیکی اختصاص پیدا کرده است. همانطور که پیش از این گفته شد: «برای خنثی کردن اثر جوانه زایی آخالهای اکسیدی تیتانیم افزودن گوگرد به آلیاژهای آلنیکو حاوی تیتانیم الزامی است [۱۱].» در شرایط ذوب و ریخته گری آلیاژهای آلنیکو خنثی سازی اثر جوانه زایی آخالهای موجود در مذاب در اثر افزودن یک ماده جدید به مذاب به دو صورت امکان پذیر است:

- ۱- مکانیزم «تجزیه آخال»
- ۲- مکانیزم «اصلاح آخال» یا عبارت دیگر تغییر ماهیت شیمی فیزیکی سطح آخال.

شکل های (۱) و (۲) به ترتیب تصویرهایی را نشان می دهند که با استناد به استاندارد فوق الذکر مؤید حضور آخالهای اکسیدی و نیتریدی تیتانیم در این آلیاژ می باشند. مطابق استاندارد *ASTM E3* در شکل (۱) آخالهای آبی رنگ، آخالهای اکسیدی تیتانیم و در شکل (۲) آخالهای زرد رنگ، آخالهای نیتریدی تیتانیم می باشند.

### شناسایی آخالها در نمونه های حاصل از ذوب اول

بررسی های بعمل آمده بر روی نمونه های حاصل از ذوب اول نشان دادند که در این نمونه ها نیز آخالهای اکسیدی تیتانیم وجود دارند که البته در مقایسه با آلیاژ مادر، تعداد آنها در بعضی نواحی کمی کمتر ولی در عوض ابعادشان در همان نواحی کمی بزرگتر بود. در این نمونه ها هیچگونه آخال با مشخصات ذکر شده برای نیترید تیتانیم دیده نشد. ولی در مقایسه با آلیاژ مادر در این نمونه ها آخالهایی دیده می شد که در استاندارد *ASTM E3* مشخصات آنها ذکر نشده بود. این آخالها پس از حکاکی با محلول ماربل در زیر میکروسکوپ نوری به رنگ خاکستری ظاهر می شدند. برای تعیین هویت آنها از میکروسکوپ الکترونی *SEM* مجهز به شناساگر *EDX* استفاده شد. در آنالیز کیفی که بدین وسیله از تعداد زیادی از این آخالها بعمل آمد؛ مشخص شد که این آخالها، آخالهای سولفیدی تیتانیم هستند. تصویر گرفته شده بوسیله میکروسکوپ نوری که مطابق استاندارد *ASTME3* مؤید حضور آخالهای اکسیدی تیتانیم در این نمونه ها است در شکل شماره (۳)، نتیجه یک آنالیز کیفی که آخالهای جدید در این آلیاژ را آخالهای سولفیدی تیتانیم معرفی می کند در شکل (۴) و نیز تصویر گرفته شده بوسیله میکروسکوپ *SEM* از آخالهای سولفیدی در شکل (۵) آورده شده اند.

### شناسایی آخالها در نمونه های حاصل از ذوب دوم

بررسی های انجام شده بوسیله میکروسکوپ نوری روی نمونه های حاصل از ذوب دوم نشان دادند که مانند آلیاژ مادر در این آلیاژ نیز آخالهای اکسیدی و نیتریدی وجود دارند. در شکل های (۶) و (۷) تصویرهای گرفته شده بوسیله میکروسکوپ نوری که به ترتیب مؤید حضور آخالهای اکسیدی و نیتریدی در این آلیاژ می باشند آورده شده اند.

### شناسایی آخالها در نمونه های حاصل از ذوب سوم

بررسی های بعمل آمده بر روی نمونه های

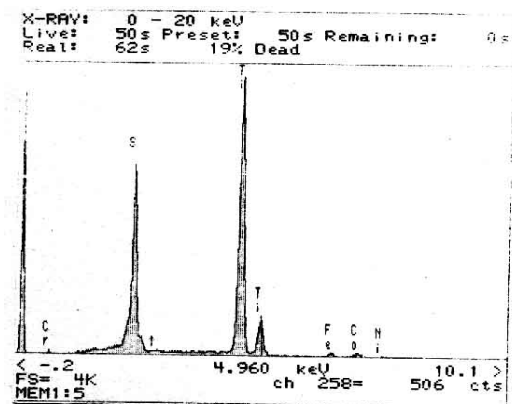
شکل ۱: تصویر گرفته شده بوسیله میکروسکوپ نوری؛ مؤید حضور آخالهای اکسیدی در آلیاژ مادر.

شکل ۲: تصویر گرفته شده بوسیله میکروسکوپ نوری؛  
مؤید حضور آخالهای نیتریدی در آلیاژ مادر.

شکل ۵: تصویر گرفته شده بوسیله میکروسکوپ الکترونی  
SEM از آخالهای سولفیدی تیتانیوم در نمونه  
های حاصل از ذوب اول.

شکل ۳: تصویر گرفته شده بوسیله میکروسکوپ نوری؛ مؤید  
حضور آخالهای اکسیدی تیتانیوم در نمونه های حاصل  
از ذوب اول.

شکل ۶: تصویر گرفته شده بوسیله میکروسکوپ نوری؛  
مؤید حضور آخالهای اکسیدی تیتانیوم در نمونه های  
حاصل از ذوب دوم.



شکل ۴: نتیجه آنالیز EDX از آخالهای ناشناخته  
نمونه های حاصل از ذوب اول.

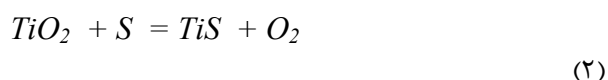
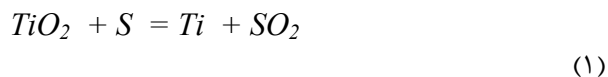
شکل ۷: تصویر گرفته شده بوسیله میکروسکوپ نوری؛  
مؤید حضور آخالهای نیتریدی تیتانیوم  
در نمونه های حاصل از ذوب دوم.

برای بررسی انجام پذیر بودن و یا نبودن واکنش دوم نموداری مشابه نمودار الینگهام برای ترکیبات تیتانییدی رسم گردید (شکل ۹). همانگونه که این نمودار نشان می دهد میل ترکیبی اکسیژن به تیتانیم به مراتب بیشتر از میل ترکیبی گوگرد به تیتانیم است. بنابراین واکنش دوم نیز انجام پذیر نیست. پاسخ این سؤال که آیا گوگرد می تواند با کاهش حلالیت اکسیژن سبب تجزیه  $TiO_2$  شود یا خیر را می توان با توجه به علامت و مقدار پارامتر تأثیر متقابل گوگرد بر اکسیژن بدست آورد. زیرا پارامتر تأثیر متقابل جزء  $j$  بر جزء  $i$ ،  $e_i^j$ ، در یک محلول را بوسیله تغییر حلالیت جزء  $i$  در فعالیت ثابت جزء  $i$ ، در اثر حل شدن جزء  $j$  در آن محلول تعیین می کنند. اگر  $e_i^j$  منفی باشد یعنی با افزودن جزء  $j$  به محلول حلالیت جزء  $i$  در محلول افزایش می یابد و اگر  $e_i^j$  مثبت باشد یعنی در اثر افزودن جزء  $j$  به محلول حلالیت جزء  $i$  کاهش می یابد [۲۹]؛ از اینرو با توجه به اینکه پارامتر تأثیر متقابل گوگرد بر اکسیژن در آلیاژهای پایه آهن،  $e_{O_2}^S = -13.3 \times 10^{-2}$ ، گزارش شده است [۳۲، ۲۹]. می توان گفت نه تنها افزودن گوگرد به آلیاژهای آلنیکو سبب کاهش حلالیت اکسیژن نمی شود؛ بلکه حتی سبب افزایش حلالیت آلنیکو برای اکسیژن نیز می شود. بنابراین بطور کلی می توان گفت که گوگرد نمی تواند با مکانیزم «تجزیه آخال» سبب حذف اثر جوانه زایی آخالهای اکسیدی تیتانیم برای آلنیکو شود. اما شرط اینکه گوگرد بتواند با مکانیزم تغییر ماهیت شیمی فیزیکی سطح سبب خنثی سازی اثر جوانه زایی آخالهای اکسیدی تیتانیم برای آلنیکو شود؛ این است که در اثر واکنش گوگرد با خود آخال یا اجزاء موجود در مذاب آلنیکو لایه ای بر سطح آخالهای اکسیدی تشکیل شود یا لایه ای بر سطح این آخالها رسوب کند که سبب تغییر ماهیت شیمی فیزیکی سطح تماس آخال با مذاب آلنیکو شود. اگر پس از افزودن گوگرد به آلنیکو چنین اتفاقی افتاده بود باید در نمونه های حاصل از ذوب اول آخالهای اکسیدی دیده نمی شدند؛ اما همانطور که گفته شد

### نقش گوگرد

#### الف - تأثیر گوگرد بر آخالهای اکسیدی

شرط اینکه گوگرد بتواند با مکانیزم اول اثر جوانه زایی آخالهای اکسیدی تیتانیم را حذف کند این است که یا یکی از واکنش های زیر امکان پذیر باشند.

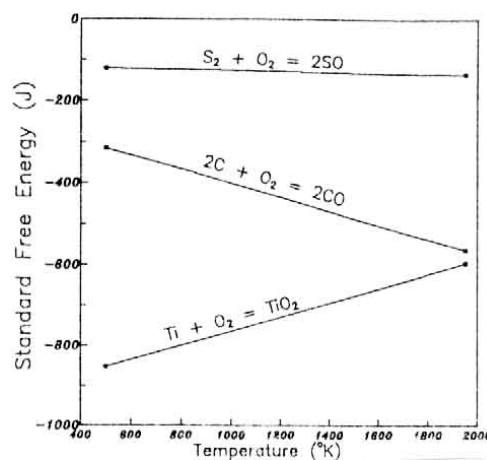


یا اینکه گوگرد بتواند سبب کاهش حلالیت اکسیژن در مذاب آلنیکو شود. که به تبع این، افزودن گوگرد سبب شود که مطابق اصل لوشاتلیه واکنش



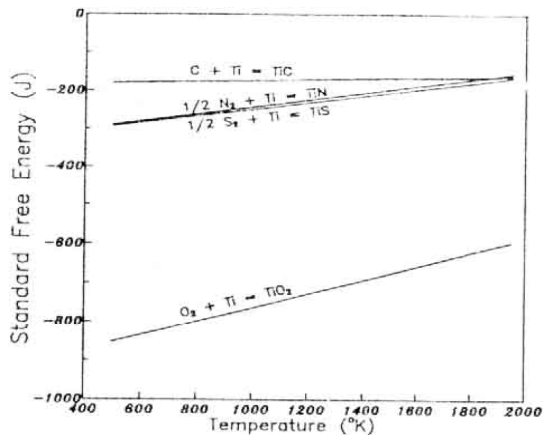
بسمت چپ حرکت کند؛ که این خود به معنای حذف  $TiO_2$  است.

شرط انجام پذیر بودن واکنش (۱) این است که میل ترکیبی اکسیژن به گوگرد بیشتر از میل ترکیبی اکسیژن به تیتانیم باشد و شرط انجام پذیر بودن واکنش (۲) این است که میل ترکیبی تیتانیم به گوگرد بیشتر از میل ترکیبی تیتانیم به اکسیژن باشد. برای مقایسه میل ترکیبی گوگرد و تیتانیم به اکسیژن می توان از دیاگرام الینگهام برای ترکیبات اکسیدی استفاده کرد. همانگونه که شکل (۸) نشان می دهد میل ترکیبی تیتانیم به اکسیژن به مراتب بیشتر از میل ترکیبی گوگرد به اکسیژن است. بنابراین واکنش اول انجام پذیر نیست.



شکل ۸: نمودار الینگهام برای ترکیبات اکسیدی.

گفت که تأثیر افزایش گوگرد در کاهش حلالیت نیتروژن قابل اغماض است .



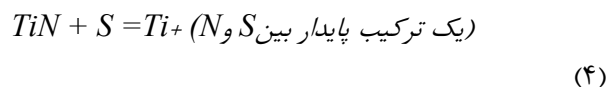
شکل ۹: نمودار مشابه نمودار الینگهام؛ رسم شده برای ترکیبات تیتانیومی.

از آنچه تاکنون گفته شد می توان به این نتیجه رسید که گوگرد نمی تواند سبب تجزیه آخالهای نیتریدی تیتانیم شود. اما همانگونه که دیده شد آلیاژی که از آن بعنوان ماده اولیه در ذوب های اول، دوم و سوم استفاده شد (آلیاژ مادر)؛ آلوده به آخالهای نیتریدی تیتانیم بود؛ در حالیکه در بررسی نمونه های حاصل از ذوبهای اول و سوم که گوگرد به ترکیب آنها افزوده شده بود؛ هیچگونه آخال با مشخصات بر شمرده شده برای نیتريد تیتانیم دیده نشد و در عوض در این نمونه ها آخالهایی دیده شد که در آنالیز با میکروسکوپ الکترونی SEM مشخص شد که آخالهای سولفیدی تیتانیم هستند. بر این اساس می توان این فرضیه را پیشنهاد کرد که پس از افزودن گوگرد به مذاب آلیاژهای آلنیکو حاوی تیتانیم، سولفید تیتانیم در مذاب تشکیل می شود. ذرات سولفید تیتانیم تمایل دارند که بر سطح آخالهای نیتریدی تیتانیم بنشینند؛ بعبارت دیگر سطح آخالهای نیتریدی تیتانیم مناسب ترین محل برای جوانه زنی و رشد آخالهای سولفیدی تیتانیم می باشند؛ این بدان معناست که آخالهای نیتریدی تیتانیم برای تشکیل آخالهای سولفیدی تیتانیم نیز نقش جوانه زا را بازی می کنند؛ بنابراین می توان تصور کرد که ذرات سولفید تیتانیم با رسوب بر سطح

چنین نبود. از اینرو می توان گفت که گوگرد با مکانیزم «اصلاح آخال» هم نمی تواند سبب حذف اثر جوانه زایی آخالهای اکسیدی تیتانیم برای مذاب آلنیکو شود .

### ب - تأثیر گوگرد بر آخالهای نیتریدی

شرط اینکه گوگرد بخواهد با مکانیزم «تجزیه آخال» سبب خنثی سازی اثر جوانه زایی آخالهای نیتریدی تیتانیم برای مذاب آلنیکو شود این است که یا یکی از واکنش های زیر امکان پذیر باشند.



یا اینکه گوگرد بتواند سبب کاهش حلالیت نیتروژن در مذاب آلنیکو شود که به تبع آن افزودن گوگرد سبب شود که مطابق اصل لوشاتلیه واکنش :



بسمت چپ حرکت کند که این خود به معنای حذف  $TiN$  است .

واکنش (۴) انجام پذیر نیست زیرا در شرایط ذوب و ریخته گری آلیاژهای آلنیکو ترکیب پایداری بین  $S$  و  $N$  شناخته شده نیست . اما شرط انجام پذیر بودن واکنش (۵) این است که میل ترکیبی تیتانیم به گوگرد بیشتر از میل ترکیبی تیتانیم به نیتروژن باشد. همانگونه که نمودار شکل (۹) نشان می دهد میل ترکیبی تیتانیم به گوگرد بیشتر از میل ترکیبی تیتانیم به نیتروژن است؛ ولی انجام واکنش (۵) نمی تواند سبب حذف  $TiN$  شود . زیرا در اثر انجام این واکنش اتم آزاد نیتروژن در مذاب بوجود می آید که اگر با مکانیزمی اتم های آزاد نیتروژن از مذاب خارج نشوند با توجه به کم بودن مقدار گوگرد در مقایسه با مقدار تیتانیم ؛ حتی اگر تمامی گوگرد از طریق این واکنش با تیتانیم ترکیب شود؛ آنگاه پس از تمام شدن گوگرد، باقیمانده تیتانیم با نیتروژن آزاد در مذاب وارد واکنش شده و دوباره  $TiN$  شکل می گیرد . پارامتر تأثیر متقابل گوگرد بر نیتروژن عبارت است از [۲۹-۳۲]:

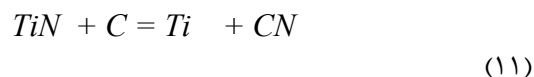
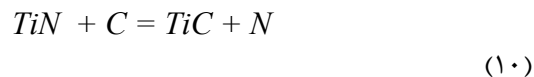
$e_N^S = 0.7 \times 10^2$  ، مثبت بودن علامت آن بدین معناست که افزودن گوگرد می تواند سبب کاهش حلالیت نیتروژن شود ولی از آنجایی که مقدار آن خیلی ناچیز است؛ می توان

افزایش آن نیز می گردد. با توجه به آنچه تاکنون گفته شد می توان نتیجه گرفت که کربن نمی تواند با مکانیزم «تجزیه آخال» سبب حذف اثر جوانه زایی آخالهای اکسیدی تیتانیم برای آلیاژهای آلنیکو شود.

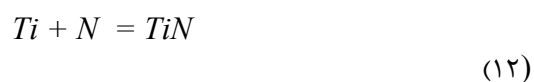
اما شرط اینکه کربن بتواند با مکانیزم تغییر ماهیت شیمی فیزیکی سطح سبب خنثی کردن اثر جوانه زایی آخالهای اکسیدی تیتانیم برای آلیاژهای آلنیکو شود این است که در اثر واکنش کربن با خود آخال یا اجزاء موجود در مذاب آلنیکو لایه ای بر سطح آخالهای اکسیدی تشکیل شود یا لایه ای بر سطح این آخالها رسوب کند که سبب تغییر ماهیت شیمی فیزیکی سطح تماس آخال با مذاب آلنیکو گردد. اگر پس از افزودن کربن به آلیاژهای آلنیکو حاوی تیتانیم چنین اتفاقی می افتاد؛ باید در نمونه های حاصل از ذوبهای دوم و سوم آخالهای اکسیدی دیده نمی شدند؛ اما همانطور که گفته شد در این نمونه ها مقدار آخالهای اکسیدی به اندازه آخالهای اکسیدی در آلیاژ مادر بود. از اینرو می توان گفت که کربن با مکانیزم «اصلاح آخال» هم نمی تواند سبب حذف اثر جوانه زایی آخالهای اکسیدی تیتانیم برای مذاب آلنیکو شود.

#### ب- تأثیر کربن بر آخالهای نیتريدی

شرط اینکه کربن بخواهد با مکانیزم «تجزیه آخال» سبب خنثی سازی اثر جوانه زایی آخالهای نیتريدی تیتا نیم برای مذاب آلنیکو شود این است که یا یکی از واکنش های زیر انجام پذیر باشند:



یا اینکه کربن بتواند سبب کاهش حلالیت نیتروژن در آلنیکو شود که به تبع آن، افزودن کربن به آلنیکو سبب شود که مطابق اصل لوشاتلیه واکنش

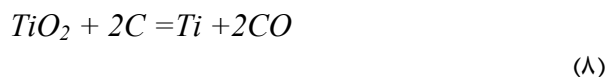
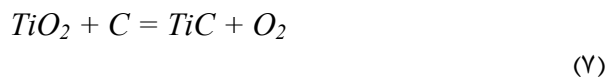


آخالهای نیتريدی تیتانیم سبب ناپدید شدن آنها در نمونه های حاصل از ذوبهای اول و سوم و پیدایش آخالهای سولفیدی تیتانیم شده اند. از آنجایی که آخالهای نیتريدی تیتانیم برای آلنیکوها جوانه زا هستند و آخالهای سولفیدی تیتانیم نمی توانند چنین نقشی را بازی کنند؛ لذا در این حالت گوگرد با مکانیزم «اصلاح آخال» سبب خنثی سازی اثر جوانه زایی آخالهای نیتريدی تیتانیم می شود.

#### نقش کربن

##### الف-تأثیر کربن بر آخالهای اکسیدی

شرط اینکه کربن بخواهد با مکانیزم «تجزیه آخال» سبب خنثی سازی اثر جوانه زایی آخالهای اکسیدی تیتانیم شود؛ این است که یا یکی از واکنش های زیر امکان پذیر باشند:



یا اینکه کربن بتواند سبب کاهش حلالیت اکسیژن در مذاب آلنیکو شود. که به تبع این، افزودن کربن سبب شود که مطابق اصل لوشاتلیه واکنش:



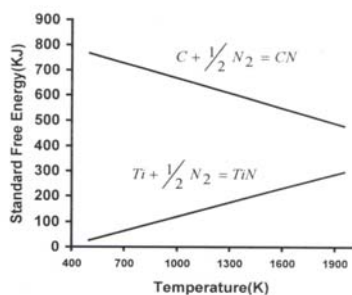
بسمت چپ حرکت کند؛ که این بمعنای حذف  $TiO_2$  است.

انجام پذیر بودن واکنش (۷) نمی تواند سبب کمک به ایجاد ساختار ستونی در آلیاژهای آلنیکو شود. زیرا یکی از محصولات این واکنش  $TiC$  است و همانگونه که گفته شد خود  $TiC$  نیز برای این آلیاژها جوانه زا بحساب می آید. شرط انجام پذیر بودن واکنش (۸) هم این است که میل ترکیبی اکسیژن به کربن بیشتر از میل ترکیبی اکسیژن به تیتا نیم باشد؛ ولی همانگونه که نمودار شکل (۸) نشان می دهد در دماهای ذوب و ریخته گری آلنیکوها و دماهای پائین تر، همواره میل ترکیبی اکسیژن به تیتانیم بیشتر از میل ترکیبی اکسیژن به کربن است. بنابراین واکنش (۸) هم انجام پذیر نیست. پارامتر تأثیر متقابل کربن بر اکسیژن عبارتست از [۲۹-۳۲]:

$e_o^C \times 10^2 = -45$  بنابراین نه تنها افزودن کربن به آلنیکو سبب کاهش حلالیت اکسیژن نمی شود؛ بلکه سبب



اثر واکنش کربن با خود آخال یا اجزاء موجود در مذاب لایه ای بر سطح آخالهای نیتریدی تشکیل شود یا لایه ای بر سطح این آخالها رسوب کند که سبب تغییر ماهیت شیمی فیزیکی سطح تماس آخال با مذاب آلنیکو شود. اگر پس از افزودن کربن چنین اتفاقی می افتاد؛ باید در نمونه‌های حاصل از ذوب دوم آخال های نیتریدی دیده نمی شدند؛ اما همانطور که گفته شد در نمونه های حاصل از ذوب دوم نیز آخالهای نیتریدی با اندازه آلیاژ مادر دیده می شدند. از اینرو می توان گفت که کربن با مکانیزم «اصلاح آخال» نیز نمی تواند سبب حذف اثر جوانه زایی آخالهای نیتریدی تیتا نیم برای آلیاژهای آلنیکو شود. نتیجه کلی اینکه کربن با هیچ یک از دو مکانیزم بر شمرده شده نمی تواند سبب خنثی سازی اثر جوانه زایی آخالهای نیتریدی تیتانیم برای مذاب آلنیکو شود.



شکل ۱۰: نمودار مشابه نمودار الینگهام برای ترکیبات نیتریدی.

#### تأثیر گوگرد و کربن بر شکل گیری آخالهای اکسیدی و نیتریدی تیتانیم

در نتیجه بررسی هایی که در راستای این تحقیق بر روی خواص عناصری که گفته می شود به ایجاد ساختار ستونی در آلنیکو های حاوی تیتانیم کمک می کنند بعمل آمد؛ معلوم شد که همه عناصر مذکور دارای یک خاصیت مشترک می باشند. خاصیت مشترک آنها این است که اکسید گوگرد، کربن، سلنیم، تلوریم و فسفر همگی در دماهای ذوب و ریخته گری آلیاژهای آلنیکو فرار می باشند

به سمت چپ حرکت کند، که این به معنای حذف  $TiN$  است.

نمودار شکل (۹) بیانگر آن است که واکنش (۱۰) در دماهای بالاتر از  $1600^{\circ}C$  انجام پذیر است؛ اما در دماهای پایین تر جهت این واکنش عکس می شود و دوباره  $TiN$  شکل می گیرد. با توجه به آنچه گفته شد و با در نظر گرفتن اینکه انجماد آلیاژهای آلنیکو حاوی تیتانیم در دماهای کمتر از  $1600^{\circ}C$  شروع می شود به نظر نمی رسد که انجام پذیر بودن یا نبودن این واکنش بتواند سبب حذف  $TiN$  شود. ولی با اینحال اگر فرض شود که در دماهای بالاتر از  $1600^{\circ}C$ ،  $TiC$  تشکیل می شود ولی در دماهای پایین تر تجزیه نمی شود؛ باز هم این نمی تواند کمکی به ایجاد ساختار ستونی در آلنیکوها کند. زیرا یکی از محصولات این واکنش  $TiC$  است و همانطور که گفته شد  $TiC$  برای آلنیکوها جوانه زا بحساب می آید. شرط انجام پذیر بودن واکنش (۱۱) هم این است که میل ترکیبی نیتروژن به کربن بیشتر از میل ترکیبی نیتروژن به تیتانیم باشد. اما همانطور که نمودار شکل (۱۰) نشان می دهد میل ترکیبی نیتروژن به کربن خیلی کمتر از میل ترکیبی نیتروژن به تیتانیم است؛ بنابراین واکنش (۱۱) هم انجام پذیر نمی باشد. پارامتر تأثیر متقابل کربن بر نیتروژن عبارت است از  $e^{\frac{C}{N}} \times 10^2 = 13$ : [۲۹-۳۲]. تأثیر متقابل بدین معناست که افزودن کربن به مذاب می تواند سبب کاهش حلالیت نیتروژن شود؛ اما از آنجایی که مقدار پارامتر تأثیر متقابل اندک است؛ بنابراین نقش کربن در کاهش حلالیت نیتروژن در مذاب آلیاژهای آلنیکو نیز قابل اغماض است. نتایج عملی هم بیانگر آن است که کربن نمی تواند سبب حذف آخالهای نیتریدی شود. زیرا علی رغم افزودن کربن به مذاب ذوب دوم، در نمونه های حاصل از این ذوب دیده شد که مقدار آخالهای نیتریدی باندازه آخالهای نیتریدی آلیاژ مادر است. از آنچه تاکنون گفته شد می توان نتیجه گرفت که کربن نمی تواند با مکانیزم «تجزیه آخال» سبب خنثی سازی اثر جوانه زایی آخالهای نیتریدی تیتانیم برای مذاب آلنیکو شود.

شرط اینکه کربن بخواد با مکانیزم تغییر ماهیت شیمی فیزیکی سطح سبب خنثی کردن اثر جوانه زایی آخالهای نیتریدی تیتانیم برای آلیاژهای آلنیکو شود این است که در

نمی شود. درحالی که اگر مذاب با عناصری که گفته

می شود در دمای ذوب و ریخته گری آلیاژهای آلنیکو اکسید فرار تشکیل می دهند اکسیژن زدایی شود؛ بدلیل فرار بودن محصول واکنش اکسیژن زدایی و بالطبع خارج شدن آن از محیط؛ در زمانی که تیتا نیم وارد مذاب می شود نه تنها اکسیژن آزاد در مذاب وجود ندارد بلکه اکسیژن درحالت ترکیبی هم در مذاب وجود نخواهد داشت که بواسطه آن بخواهد اکسید تیتانیم تشکیل شود. بنابراین بنظر می رسد که با استفاده از اکسیژن زداهایی که اکسید فرار تشکیل می دهند بتوان از تشکیل آخالهای اکسیدی تیتانیم جلوگیری بعمل آورد. لذا با چنین پیش فرض هایی ذوبهای چهارم، پنجم و ششم با مشخصات مذکور تهیه شدند.

#### بررسی آخالها در نمونه های حاصل از ذوب چهارم

بررسی های انجام شده بوسیله میکروسکوپ نوری بر روی نمونه های حاصل از ذوب چهارم نشان می دهند که در این نمونه ها نیز آخالهای نیتريدی وجود دارند، ولی از آخالهای اکسیدی تیتانیم نشانی یافت نمی شود. در شکل (۱۱) تصویر گرفته شده بوسیله میکروسکوپ نوری که مطابق استاندارد *ASTM E3* مؤید حضور آخالهای نیتريدی تیتانیم در نمونه های حاصل از ذوب چهارم است آورده شده.

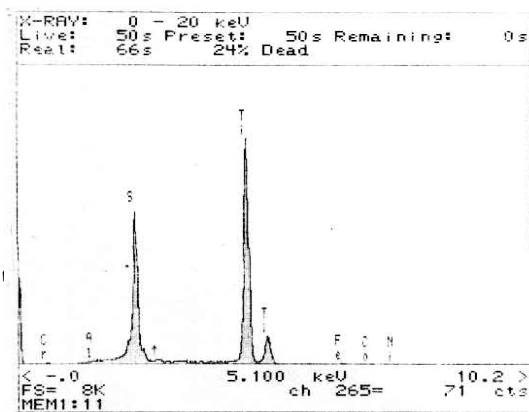
#### بررسی آخالها در نمونه های حاصل از ذوب پنجم

بررسی های انجام شده بوسیله میکروسکوپ نوری و الکترونی *SEM* روی نمونه های حاصل از ذوب پنجم نشان دادند که در این نمونه ها آخالهای اکسیدی تیتانیم وجود دارند؛ اما از آخالهای نیتريدی تیتانیم اثری دیده نشد. همچنین با آنالیز بوسیله میکروسکوپ *SEM* مشخص شد که در این نمونه ها نیز آخالهای سولفیدی تیتانیم تشکیل شده اند. شکل های (۱۲)، (۱۳) و (۱۴) به ترتیب نتیجه یک آنالیز کیفی که مؤید حضور آخالهای سولفیدی تیتانیم در این نمونه هاست، تصویر گرفته شده بوسیله میکروسکوپ نوری که مطابق استاندارد

[۳۳]. این نکته ذهن را بدانجا رهنمون می شود که شاید راز کمک کردن این عناصر به ایجاد ساختار ستونی در آلیاژهای آلنیکو در همین خاصیت مشترک آنها نهفته باشد. اگر قرار باشد که عناصر مذکور بر اساس این خاصیت مشترک بخواهند به ایجاد ساختارستونی در آلیاژهای آلنیکو کمک کنند؛ آنگاه بنظر می رسد واکنش این عناصر با اکسیژن در مذاب آلیاژهای آلنیکو را باید عامل کمک آنها به ایجاد ساختار ستونی در این آلیاژها دانست. این بدان معناست که در فرایند ذوب و ریخته گری آلیاژهای آلنیکو حاوی تیتانیم این عناصر نقش «اکسیژن زدا» را بازی می کنند. مکانیزم عمل هم می تواند این باشد که این عناصر با واکنش دادن با اکسیژن و تولید یک محصول فرار سبب خارج شدن اکسیژن از مذاب می شوند و بدین طریق از وارد واکنش شدن تیتانیم با اکسیژن جلوگیری می کنند و به تبع این، سبب حذف امکان تشکیل آخالهای اکسیدی تیتانیم می گردند. که با توجه به نقش جوانه زایی آخالهای اکسیدی تیتانیم برای آلنیکوها عدم تشکیل آنها در مذاب به معنای عدم حضور یکی از عوامل موثر جوانه زنی ناهمگن در مذاب و فراهم تر شدن شرایط انجماد جهت دار برای این آلیاژهاست. حال این سوال مطرح می شود که اگر قرار است با اکسیژن زدایی مذاب شرایط انجماد جهت دار برای این آلیاژها فراهم شود چرا برای چنین کاری از اکسیژن زداهای متداول در صنعت ریخته گری آلیاژهای پایه آهن از قبیل سیلیسیم و منگنز استفاده نمی شود؟ پاسخ این سوال را می توان اینگونه بر شمرد که اگر هدف از اکسیژن زدایی ممانعت از تشکیل اکسید تیتانیم باشد؛ باید اکسیژن زدا قبل از تیتانیم به مذاب اضافه شود. حال اگر سیلیسیم یا منگنز برای این کار استفاده شوند. با افزودن آنها به مذاب اکسیژن موجود در مذاب با آنها وارد واکنش شده. محصول واکنش هم که یک آخال اکسیدی جامد است طبعاً در مذاب باقی خواهد ماند. حال اگر در چنین شرایطی تیتانیم به مذاب وارد شود با توجه به اینکه میل ترکیبی تیتانیم به اکسیژن بیشتر از میل ترکیبی سیلیسیم و منگنز به اکسیژن است تیتانیم با اکسید سیلیسیم یا منگنز موجود در مذاب وارد واکنش شده و با احیای سیلیسیم و منگنز خود اکسید می شود. که این بمعنای تشکیل اکسید تیتانیم است. بنابراین در این حالت هدفی که از اکسیژن زدایی دنبال می شد حاصل

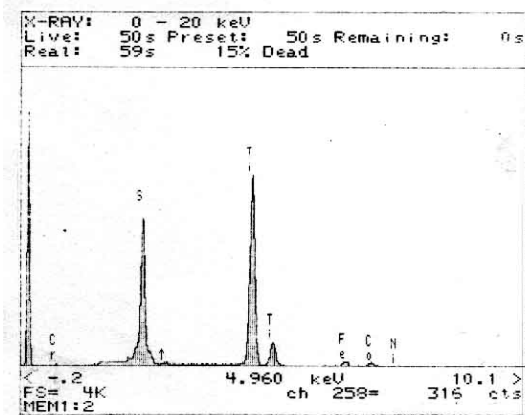
*ASTM E3* مؤید حضور آخالهای اکسیدی تیتانیم در این نمونه هاست و تصویر گرفته شده بوسیله میکروسکوپ الکترونی *SEM* از آخالهای سولفیدی در این نمونه ها را نشان می دهند.

شکل ۱۴: تصویر گرفته شده بوسیله میکروسکوپ الکترونی *SEM* از آخالهای سولفیدی در نمونه حاصل از ذوب پنج.



شکل ۱۵: نتیجه آنالیز *EDX* از آخالهای ناشناخته نمونه حاصل از ذوب ششم.

شکل ۱۱: تصویر گرفته شده بوسیله میکروسکوپ نوری، مؤید حضور آخالهای نیتربیدی در نمونه های حاصل از ذوب چهارم.



شکل ۱۲: نتیجه آنالیز *EDX* از آخالهای ناشناخته نمونه حاصل از ذوب پنجم.

شکل ۱۶: تصویر گرفته شده بوسیله میکروسکوپ الکترونی *SEM* از آخالهای سولفیدی تیتانیم در نمونه حاصل از ذوب ششم.

شکل ۱۳: تصویر گرفته شده بوسیله میکروسکوپ نوری؛ مؤید حضور آخالهای اکسیدی تیتانیم در نمونه حاصل از ذوب پنجم.

خنثی سازی اثر جوانه زایی آخالهای نیتريدی تیتانیم را با مکانیزم «اصلاح آخال» بر عهده دارد.

### نتیجه گیری

- ۱- گوگرد نمی تواند سبب خنثی سازی اثر جوانه زایی آخالهای اکسیدی تیتانیم برای مذاب آلنیکو شود.
  - ۲- کربن با مکانیزم اکسیژن زدایی مانع از تشکیل آخالهای اکسیدی تیتانیم در مذاب آلیاژهای آلنیکو می شود و از این طریق به ایجاد ساختار ستونی در آلیاژهای آلنیکو حاوی تیتانیم کمک می کند .
  - ۳- افزودن گوگرد به مذاب آلنیکوها سبب تشکیل سولفید تیتانیم می شود. ذرات سولفید تیتانیم بر سطح آخالهای نیتريدی تیتانیم رسوب می کنند. از اینرو گوگرد با مکانیزم اصلاح آخال سبب خنثی سازی اثر جوانه زایی آخالهای نیتريدی تیتانیم برای مذاب آلیاژهای آلنیکو حاوی تیتانیم می شود.
  - ۴- هرچند از کربن و گوگرد می توان برای کمک به ایجاد ساختار ستونی در آلنیکو استفاده کرد ولی مکانیزم عمل این دو با یکدیگر متفاوت است بطوریکه می توان گفت نقش گوگرد و کربن در کمک به ایجاد ساختار ستونی در آلیاژهای آلنیکو حاوی تیتانیم مکمل یکدیگر است .
- (توضیح : نمودارهای رسم شده در این تحقیق بر اساس اطلاعات ترمودینامیکی مراجع شماره [۲۸] و [۳۴] می باشند).

**بررسی آخالها در نمونه های حاصل از ذوب ششم**  
در بررسی هایی که بوسیله میکروسکوپ نوری بر روی نمونه های حاصل از ذوب ششم به عمل آمد، از آخالهای اکسیدی و نیتريدی تیتانیم در این نمونه ها اثری دیده نشد ولی آخالهای سولفیدی در این نمونه ها حضور داشتند. شکل های (۱۵) و (۱۶) به ترتیب نتیجه یک آنالیز کیفی که مؤید حضور آخالهای سولفیدی تیتانیم در این نمونه هاست و نیز تصویر گرفته شده بوسیله میکروسکوپ الکترونی SEM از آخالهای سولفیدی در این نمونه ها را نشان می دهند.

نتایج بررسی نمونه های حاصل از ذوب های چهارم و ششم این فرضیه که کربن با مکانیزم اکسیژن زدایی می تواند مانع از تشکیل آخالهای اکسیدی تیتانیم در مذاب آلنیکو شود را تأیید می کنند. مضاف به اینکه نتایج ذوب چهارم بیانگر آن است که کربن نمی تواند بر شکل گیری آخالهای نیتريدی مؤثر باشد. نتایج ذوب پنجم بیانگر آن است که گوگرد علی رغم اینکه دارای اکسید فرار است ولی نمی تواند با مکانیزم اکسیژن زدایی از تشکیل آخالهای اکسیدی تیتانیم ممانعت به عمل آورد. دلیل این مسئله می تواند آن باشد که میل ترکیبی گوگرد به اکسیژن زیاد نیست. کم بودن میل ترکیبی گوگرد به اکسیژن در مقایسه با کربن به وضوح در نمودار شکل (۸) قابل رویت است. نتایج ذوب های پنجم و ششم نیز فرضیه «رسوب ذرات سولفید تیتانیم بر سطح آخالهای نیتريدی تیتانیم» را تأیید می کنند و این بدان معناست که گوگرد در مذاب آلنیکوهای حاوی تیتانیم نقش

### مراجع

- 1 - Wohllfarth, E. P. (1982). *Ferromagnetic Materials*. Vol. 3, North-Holland Publishing Company .
- 2 - Jails, D. (1991). *Introduction to magnetism and magnetic materials*. Champman & Hall, London .
- 3 - Smith, W. F. (1985). *Principales of materials science and engineering*. McGraw-Hill, New York.
- 4 - Livingston, J. D. (1990). "The history of permanent magnet materials." *JOM*, Feb., PP. 30-34.
- 5 - Aqino, J. M., Rios, C. D., Yashida, M. and Valenzuela, O. A. (1999). "Magnetic properties and microstructure of the Alnico 8." *Materials Science Forum*, Vol. 302-303, PP. 329-333.
- 6 - Bozorth, M. R. (1950). *Ferromagnetism*, Forth Printing, P350 .
- 7 - Julien, C. A. and Jones, F. G. (1965). "Alpha-Sub - Gamma phase in Alnico 8 alloys." *J. Appl. Phys.*, Vol. 36, No. 3, PP. 1173 - 1174 .
- 8 - Szymura, S. (1983). "The effect of manganese on the modification of non-metallic inclusions and magnetic properties of columnar Alnico 5 permanent magnets." *J. Magnetism and Magnetic Materials.*, Vol. 30, PP. 389 - 394.

- 9 - Szymura, S. and Golba, S. (1981). "The influence of Niobium on the magnetic properties of the columnar Alnico 5 permanent magnets." *J. Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 25, PP. 285-287.
- 10 - Pramanik, S., Roh, V. and Mohanty, O.N. (1993). "Effect of Niobium on the dictional solidification and peroperties of Alnico alloys." *J. Materials Science*, Vol. 28, PP. 1237 -1244.
- 11 - Cronk, E. R. (1966). "Recent developments in high-energy Alnico alloy." *J. Appl. Phys.*, Vol. 3, 1097 - 1100.
- 12 -Hao, S. M., Ishida, k. and Nishizawa, T. (1985). "Role of alloying elements in phase decompotion in Alnico magnet alloys." *Metallurgical Transaction A*, Vol. 16A, Feb, PP. 179 - 185.
- 13 - *ASM Metals Handbook*. (1988) . Vol. 15, 9th Edition, PP. 736-739.
- 14 - *ASM Metals Handbook*,. (1988) . Vol. 3, 9th Edition, PP. 615 - 630.
- 15 - Wolfarth, E. P. (1955). "Hard magnetic materials." *Proc. Roy. Soc.*, London, A232, 1-259(Review).
- 16 - Makino, N. and Kimura, Y. (1965) . "Techniques to achieve texture in permanent magnet alloy systems." *J. Appl. Phys.*, Vol. 36, No. 3, PP. 1185 - 1190 .
- 17 - Charre, M. D., Bronner, C. and Lagarde, J. P. (1978). "Relation between magnetic properties and crystallographic texture of columnar Alnico 8 permanent magnets." *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol. 35, No. 3, PP. 958-965.
- 18 - McCaig, M. (1964). "Recent developments in permanent magnetism." *J. Appl. Phys.*, Vol. 35, N0. 3, PP. 958 - 965.
- 19 - *ASM Metals Handbook*. (1988). Vol. 9, 9th Edition, PP. 531 - 539.
- 20 - Arbuzov, M. P. and Pavlyukov, A. A. (1969). "Disintegration of the supersaturated solid solution in the alloy of Alnico with titanium." *Phys. Metals. Metallugrapher*, Vol. 20, No. 5, PP. 83-87.
- 21 - Yermolenko, A. S. and Kovolev, A. V. (1969). "Effect of elastic stresses on decomposition of the supersaturated solid solution of Fe- Ni - Al alloys." *Phys. Metals. Metallugrapher*, Vol. 27, No. 2, PP. 59-62 .
- 22 - Arbuzov, M. P., Leskevich, L. I. and Pavlyukov, A. A. (1968). "Changes in the structure and magnetic characteristic of an alloy of Alnico with titanium." *Phys. Metals. Metallugrapher*, Vol. 26, No. 3, PP. 96-101.
- 23 - Cmstock, G. F. (1955). *Titanium in iron and steel*. John Wiley & Sons. New York.
- 24 - Ebeling, D. G. and Burr, A. A. (1953). "Effects of macrostructure on the performance of Alnico permanent magnets." *J. Metals (Transactions AIME)*, PP. 537-544 .
- 25 - Rutter, J. W. and Chalmers, B. (1953). "A perismatic substructure formed during solidification of metals." *Canadian. J. Phys.*, Vol. 31, PP. 12 -39.
- 26 - *U. S. Patent*, No. 413476, Jon. 1974.
- 27 - Cambell, J. (1991) .Casting. Oxford.
- 28 - Engh, T. A. (1992) . *Principles of metal refining*, Oxford .
- 29 - Gaskell, D. R. (1995). *Introduction to Thermodynamics of Materials*. 3th Edition, Taylor &Francis Publisher.
- 30 - Bodsworth, C. (1963) . *Physical chemistery of iron and steel manufacture*. Longmans, England.
- 31- Ohani, M. and Gokcen, N. A. (1960). "Thermodynamic interaction parameters of elements in liquid iron." *Tran. of.AIME* , Vol. 218, PP. 533 - 54o.
- 32 - Sigworth, G. K. and Elliott, J. F. (1974). "The thermodynamics of liquid dilute iron alloy." *Met. Sci.*, Vol. 30, PP. 158-184.
- 33 - *Handbook of Extractive Metallurgy*. (1997) . Edited by Fathi - Habashi , Wiley - VCH.
- 34 - Kubaschewski , O. and Alcock, C. B. (1979). *Metallurgical Thermochemistery* , 5th Edition , England.

واژه های انگلیسی به ترتیب استفاده در متن

- 1 – Coercivity
- 2 - Remanence