



دانشگاه علم و صنعت ایران

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی

عنوان سمینار:

جدایش در سوپر آلیاژهای پایه نیکل

اساتید راهنما:

دکتر ابوطالبی - دکتر شبستری

ارائه دهنده:

جواد محمدعلی

زمستان ۹۶

فهرست

- فصل اول: مقدمه ای بر سوپرآلیاژها..... ۱
- ۱-۱- انواع گروه های آلیاژی در سوپرآلیاژها..... ۳
- ۱-۱-۱- سوپر آلیاژهای پایه آهن- نیکل ۳
- ۱-۱-۲- سوپرآلیاژهای پایه نیکل ۳
- ۱-۱-۳- سوپرآلیاژهای پایه کبالت ۴
- ۲-۱- عناصر آلیاژی و اثرات آنها بر ریزساختار سوپرآلیاژها..... ۵
- ۱-۲-۱- عناصر اصلی در سوپرآلیاژها ۵
- ۲-۲-۱- عناصر جزئی مفید در سوپرآلیاژها ۶
- ۳-۲-۱- عناصر تشکیل دهنده فازهای ترد ۶
- ۴-۲-۱- عناصر ناخواسته و مضر در سوپرآلیاژها ۷
- ۵-۲-۱- عناصر ایجاد کننده مقاومت خوردگی و اکسیداسیون ۷
- ۳-۱- تقسیم بندی سوپرآلیاژها بر حسب روش تولید ۸
- ۱-۳-۱- سوپرآلیاژهای کارپذیر ۸
- ۲-۳-۱- سوپرآلیاژهای متالورژی پودر ۸
- ۳-۳-۱- سوپرآلیاژهای پلی کریستال ریخته گری ۹
- ۴-۳-۱- سوپرآلیاژهای تک کریستال انجماد جهتدار ۱۰
- فصل دوم: جدایش..... ۱۱
- ۱-۲- ریز جدایش..... ۱۲
- فصل سوم: جدایش در سوپرآلیاژها..... ۱۷
- ۱-۳- انجماد در سوپر آلیاژها..... ۱۸
- ۱-۱-۳- شکل گیری ساختار انجماد جهت دار ۱۸

۱۹۳-۱-۲-روش بریجمن
۲۱۳-۲-جدایش در سوپر آلیاژ ها
۲۴۳-۲-۱-مراحل انجماد در سوپر آلیاژ K417G
۲۵۳-۳-مقایسه میزان جدایش در روش بریجمن و DWDS
۲۷۳-۴-تأثیر سرعت انجماد و پارامترهای حرارتی قطعه ریختهگری بر میزان جدایش
۲۹منابع

فصل اول: مقدمه ای بر سوپرآلیاژها

سوپر آلیاژها، آلیاژهای مقاوم به حرارت در دمای بالا هستند و قادرند که استحکام خود را در دماهای بالا حفظ نمایند. سوپر آلیاژها همچنین مقاومت خوبی به خوردگی و اکسایش و مقاومت زیادی به خزش و شکست در دمای بالا دارند.

به‌طور کلی سه دسته اساسی سوپر آلیاژ وجود دارد:

- پایه نیکل
- پایه نیکل-آهن
- پایه کبالت

اولین استفاده از سوپر آلیاژها در ساخت توربین‌های گازی، طرح‌های تبدیل ذغال سنگ، صنایع شیمیایی و صنایعی که نیاز به مقاومت حرارتی و خوردگی داشته‌اند بوده است.

امروزه بخش بسیار زیادی از توربین‌های گازی از جنس سوپرآلیاژها می‌باشد. در ذیل به بخشی مصارف این قطعات اشاره شده‌است:

- توربین‌های گازی هواپیما
- توربین‌های بخار نیروگاه‌های تولید برق
- ساخت قالب‌های ریخته‌گری و ابزار گرم‌کار
- مصارف پزشکی و دندانپزشکی
- فضاپیماها
- تجهیزات عملیات حرارتی
- سیستم‌های شیمیایی و پتروشیمی
- تجهیزات کنترل آلودگی
- تجهیزات و کوره‌های نورد فلزات

• مبدل‌های حرارتی تبدیل ذغال سنگ

به‌منظور انتخاب سوپرآلیاژها جهت مصرف در کاربردهای فوق لازم است خواص فنی نظیر شکل‌پذیری، استحکام، مقاومت خزشی، استحکام خستگی و پایداری سطحی در نظر گرفته شود.

۱-۱- انواع گروه‌های آلیاژی در سوپرآلیاژها

۱-۱-۱- سوپر آلیاژهای پایه آهن - نیکل

مهمترین آلیاژهای گروه سوپرآلیاژهای پایه نیکل، آلیاژهای استحکام یافته با رسوب ترکیبات بین فلزی در زمینه FCC استنیتی هستند.

عمومی‌ترین رسوب فاز است که در آلیاژهای Incoloy 901 ، 57 V یا A 286 دیده می‌شود. بعضی از آلیاژها مانند IN718 که دارای فازهای رسوبی هستند در گذشته جزو گروه پایه آهن-نیکل بودند ولی اکنون در گروه سوپرآلیاژهای پایه نیکل قرار گرفته‌اند. استحکام سوپرآلیاژهای دیگر پایه آهن-نیکل شامل فولادهای زنگ‌نزن اصلاح شده در ابتدا با محلول جامد استحکام می‌یافتند. این دسته از سوپرآلیاژهای پایه آهن-نیکل از آلیاژ DL19-9 تا آلیاژ Incoloy H800 تغییر می‌کنند. در حال حاضر سوپرآلیاژهای پایه آهن-نیکل به صورت کار شده مورد استفاده قرار می‌گیرند.

۱-۱-۲- سوپرآلیاژهای پایه نیکل

اگر چه سوپرآلیاژهای پایه نیکل سخت شده با محلول جامد هستند ولی مهم‌ترین آلیاژهای این گروه، دارای رسوب ترکیبات بین فلزی در زمینه FCC هستند. در آلیاژهای حاوی Ti و Al استحکام با رسوب فاز بهبود پیدا می‌کند. آلیاژهای کار شده مانند Waspaloy ، U 720 ، U 700 ، Astroloy و آلیاژهای ریخته‌مانند IN 713 ، RENE 80 ، M-MAR 200 از این قبیل هستند. در سوپرآلیاژهای پایه نیکل کبالت‌دار،

استحکام با رسوب فاز بهبود می‌یابد. IN 718 از آلیاژهای سخت شده با رسوب فاز می‌باشد. بعضی از آلیاژهای پایه نیکل دارای Al، Ti، Nd بوده و در بهبود استحکام از رسوب بهره می‌برند. در بین سوپرآلیاژهای پایه نیکل استحکام یافته با محلول جامد آلیاژهایی مانند Hastelloy و IN 627 قرار دارند.

آلیاژهای پایه نیکل استحکام یافته با توزیع فاز اکسید (ODS)، مانند آلیاژ IN654-MA و IN E600 هستند که استحکام آنها با توزیع ذرات خنثی مانند ایتریا و در بعضی موارد با رسوب فاز افزایش می‌یابد. سوپرآلیاژهای پایه نیکل به هر دو شکل ریخته و کار شده مورد استفاده قرار می‌گیرند. فرآیندهای ویژه دیگری (متالورژی پودر/ آهنگری هم‌دم) نیز برای تولید انواع ترکیبات سوپرآلیاژ کار شده مانند IN 100 و Astroloy مورد استفاده قرار گرفته‌اند. یک بعد اضافی در سوپرآلیاژهای پایه نیکل کنترل مورفولوژی (نسبت جوانب و جهتگیری دانه‌ها) به عنوان وسیله‌ای برای بهبود خواص است. در بعضی موارد مرز دانه‌ها حذف شده‌اند. در آلیاژهای متالورژی پودر کار شده نوع ODS و آلیاژهای ریخته مانند M-MAR247 با کنترل مورفولوژی توسط تبلور مجدد جهت‌دار و یا انجماد جهت‌دار خواص آلیاژ بهبود یافته‌است

۱-۱-۳- سوپرآلیاژهای پایه کبالت

استحکام سوپرآلیاژهای پایه کبالت توسط کاربیدها و سخت‌کننده‌های محلول جامد بهبود می‌یابد. در این آلیاژها فرق اساسی بین ساختارهای ریخته و کار شده وجود دارد. یک نمونه از آلیاژهای ریخته 40 X و یک نمونه از آلیاژهای کار شده L25HA هستند. ترکیبات بین فلزی مانند رسوب‌هایی که در سوپرآلیاژهای پایه نیکل یا پایه آهن-نیکل در محدوده وسیعی وجود دارند در آلیاژهای پایه کبالت یافت نمی‌شوند.

۱-۲- عناصر آلیاژی و اثرات آنها بر ریزساختار سوپرآلیاژها

تنوع خواص سوپرآلیاژها (در یک ترکیب شیمیایی مشخص) معمولاً با ترکیب شرایط محصول (ریخته یا کار شده) و عملیات حرارتی پس از آن گسترش می‌یابد. ترکیب شیمیایی آلیاژ در رسیدن به یک سطح استحکام و مقاومت خوردگی بسیار اهمیت دارد ولی فرآیند تولید نقش اساسی در رسیدن به خواص بهینه سوپرآلیاژ دارد. ساختار بلوری در طی فرآیند تولید ایجاد می‌شود. تغییرات ریز ساختار با انحلال تمام یا بخشی از کاربیدها و فازهای رسوبی بین فلزی و سپس توزیع مجدد آنها در یک شکل مناسب دیگر ایجاد می‌شود. اندازه دانه در آلیاژهای ریخته تابع مستقیمی از فرآیند ریخته‌گری است. اندازه دانه آلیاژهای کار شده در محدوده گسترده‌تری تغییر می‌یابد. اندازه دانه آلیاژهای کار شده نسبت به آلیاژهای ریخته کوچکتر است. ریزساختار نه تنها شامل اندازه دانه و مورفولوژی بلکه شامل نوع و توزیع فازهای ثانویه در زمینه آستنیتی سوپرآلیاژ است.

۱-۲-۱- عناصر اصلی در سوپرآلیاژها

تعدادی از عناصر به صورت محلول جامد در می‌آیند تا یک یا چند مورد از خواص زیر را بهبود بخشند:

- استحکام توسط Ta, Mo, W و Re
- مقاومت خوردگی توسط Al و Cr
- مقاومت خوردگی دما بالا توسط Ti
- پایداری فاز توسط Ni
- افزایش نسبت حجمی V_f و رسوبهای ثانویه مفید توسط Co

عناصر دیگری (Al, Ti) و (Nb) برای تشکیل رسوبهای سخت کننده به ترکیب شیمیایی افزوده می شوند . در سالهای اخیر یکی از عناصر اصلی اضافه شده به ترکیب شیمیایی سوپرآلیاژهای پایه نیکل، عنصر رنیم (Re) بوده است، که در آلیاژهای ریخته محدوده دمای فرآیند دانه‌های ستونی انجماد جهت‌دار یافته (CGDS) و تک بلور انجماد جهت‌دار یافته (SCDS) را افزایش می‌دهد. رنیم به واسطه کاهش سرعت رشد رسوب این بهبود را به وجود می‌آورد.

۱-۲-۲- عناصر جزئی مفید در سوپرآلیاژها

عناصر جزئی (B, C) برای تشکیل کاربید و بورید اضافه می‌شوند. تعدادی از عناصر (B, Zr, Hf) نیز برای آماده‌سازی مرز دانه‌ها، برای تشکیل رسوب‌ها یا کاربیدها افزوده می‌شوند. برای بهبود مقاومت خوردگی در بعضی از آلیاژها عنصر لانتانیم اضافه شده است. افزودن ایتريم (Y) برای افزایش عمر پوشش آلیاژ انجام می‌شود.

۱-۲-۳- عناصر تشکیل دهنده فازهای ترد

بعضی عناصر (Cr, W, Re, Co) گرچه برای ایجاد کیفیت مطلوب‌تر آلیاژها اضافه می‌شوند ولی در به وجود آوردن بعضی از فازهای نامطلوب مشارکت می‌کنند. فاز tep معمولاً ترد و دارای انعطاف‌پذیری کم است و در صورتی که این تردی بیش از حد معمول باشد، باعث کاهش خواص مکانیکی (بعضی مواقع خوردگی) می‌شود.

۱-۲-۴- عناصر ناخواسته و مضر در سوپرآلیاژها

عناصری نظیر $Ag, Se, Te, Bi, Pb, S, P, Si$ حتی در مقادیر بسیار کم، به اندازه قسمت در میلیون (PPM)، اغلب در افت خواص سوپرآلیاژها مشارکت می کنند اما آن ها با میکروسکوپ های نوری یا الکترونی دیده نمی شوند. با آنالیزهای اسپکتروسکوپی و الکترونی نشان داده شده است که مرز دانه ها در اثر حضور عناصر مضر تغییر می کند. عنصر Mg در اثر ترکیب با گوگرد اثرات ناخواسته آن را حذف می کند. Ti با نیتروژن ترکیب شده و TiN را تشکیل می دهد. در بعضی از موارد این ترکیبات و نظایر آن در ریز ساختار قابل مشاهده هستند.

۱-۲-۵- عناصر ایجاد کننده مقاومت خوردگی و اکسیداسیون

همه سوپرآلیاژها دارای کروم و عناصر دیگری برای بهبود مقاومت در برابر خسارت محیطی هستند. کروم در سطح خارجی آلیاژ Cr_2O_3 را تشکیل می دهد. اگر آلومینیوم به حد کافی وجود داشته باشد لایه اکسیدی Al_2O_3 نیز تشکیل می شود و حفاظت بیشتری در مقابل اکسیداسیون انجام می دهد. مقدار کروم در سوپرآلیاژهای پایه نیکل ۶ تا ۲۲ درصد، در سوپرآلیاژهای پایه آهن- نیکل ۱۵ تا ۲۵ درصد و در سوپرآلیاژهای پایه کبالت ۲۰ تا ۳۰ درصد است. در سوپرآلیاژهای پایه نیکل ممکن است بیش از ۶ درصد آلومینیوم وجود داشته باشد. کروم عنصر اصلی در مقاومت خوردگی داغ است ولی ممکن است تیتانیوم و عناصر دیگری نیز مکمل اثرات کروم باشند

۱-۳- تقسیم بندی سوپرآلیاژها بر حسب روش تولید

۱-۳-۱- سوپرآلیاژهای کارپذیر

سوپر آلیاژهای کارپذیر در حقیقت گروهی از سوپرآلیاژها هستند که قابلیت کار مکانیکی را دارند و به روشهای مکانیکی می‌توان به آنها شکل داد. به منظور تولید مقاطع معینی از سوپر آلیاژهای کارپذیر، اولین گام این است که شمش‌های سوپرآلیاژها به دلیل حضور عناصر فعال (عناصری که سریع در مجاورت هوا اکسید می‌شوند) در شرایط خاصی تهیه شوند. فرآیند ذوب در خلا در مورد تهیه سوپرآلیاژهای پایه نیکل و پایه آهن از ضروریات به حساب می‌آید. اما در مورد سوپرآلیاژهای پایه کبالت امکان ذوب در هوا وجود دارد. این فرآیند به طور خلاصه شامل ذوب در کوره القایی تحت خلا (VIM)، ذوب مجدد در کوره قوس الکتریکی در خلا (VAR) و ذوب مجدد با سرباره (ESR)، فرآیندهای ترمودینامیکی و متالورژی پودر می‌باشد. عملیات شکل‌دهی سوپرآلیاژها نیز می‌تواند توسط عملیات متداول کلیه آلیاژهای فلزی انجام پذیرد. سوپرآلیاژها را می‌توان به صورت مفتول، صفحه، ورق، نوار، سیم و اشکال دیگر توسط فرآیندهای نورد، اکستروژن و آهنگری تولید نمود. معمولاً عملیات شکل‌دهی در دمای بالا صورت می‌گیرد و تعداد کمی از سوپرآلیاژها را می‌توان به صورت سرد شکل‌دهی نمود. ساختارهای یکنواخت و ریزدانه‌هایی که از شکل‌دهی سرد حاصل می‌شوند نسبت به ساختارهای شکل‌دهی گرم ارجحیت دارند. عملیات ترمودینامیکی بر روی سوپرآلیاژها معمولاً در حدود ۹۵۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام می‌شود که به این ترتیب در حین شکل دادن عملیات حرارتی نیز صورت می‌گیرد.

۱-۳-۲- سوپرآلیاژهای متالورژی پودر

بسیاری از انواع آلیاژهای کارپذیر به روش متالورژی پودر تهیه می‌شوند. امروزه قطعات متالورژی پودر از جنس سوپرآلیاژها با دانسیته کامل از طریق روش‌های اکستروژن یا پرسکاری ایزواستاتیک گرم (HIP)

تولید می‌گردند. مهم‌ترین این قطعات قیچی‌ها و و سوزن‌های جراحی می‌باشند. فرآیندهای متالورژی پودر به دلیل مزایای زیر به روش‌های ریخته‌گری ارجحیت دارند هرچند که که معایبی نیز به همراه خود دارند:

- یکنواختی در ترکیب شیمیایی و ساختار کریستالی
- ریز بودن اندازه دانه‌های کریستالی
- کاهش جدایش‌ها
- راندمان بالاتر از نظر مصرف مواد

اما مشکلاتی نظیر حضور گاز باقیمانده، آلودگی کربنی و آخال‌های سرامیکی باعث می‌گردد که در برخی موارد نیز فرآیندهای شمش ریزی و ترمومکانیکی متداول صورت پذیرد.

۱-۳-۳- سوپرآلیاژهای پلی کریستال ریخته‌گری

وجود محدودیت‌های تکنولوژیکی سبب محدود شدن رشد صنعت سوپرآلیاژها می‌گردد و بنابراین با پیدایش فرآیندهای جدید، تولید این صنعت نیز روز به روز توسعه می‌یابد.

تعداد زیادی از فرآیندها را می‌توان در تولید قطعات سوپرآلیاژها با اندازه نزدیک به قطعه نهایی مورد استفاده قرار داد. ما اساساً این قطعات توسط فرآیند ریخته‌گری دقیق تولید می‌شوند.

محدوده ترکیب شیمیایی سوپرآلیاژهای ریخته‌گری بسیار گسترده‌تر از سوپرآلیاژهای کارپذیر بوده و بنابراین خواص متنوع‌تری نیز از این طریق قابل حصول خواهد بود. هرچند که انعطاف‌پذیری و مقاومت به خستگی در فرآیندهای کار مکانیکی بهتر از ریخته‌گری خواهد بود. اما امروزه با توسعه فرآیندهای جدید ریخته‌گری و انجام عملیات حرارتی متعاقب، خواص سوپرآلیاژهای ریخته‌گری نیز افزایش یافته‌است.

۱-۳-۴- سوپرآلیاژهای تک کریستال انجماد جهت‌دار

به‌منظور توسعه توربین‌های گازی مورد استفاده در هواپیماها و افزایش دماهای کاری و موتورها به طور مداوم روش‌های تولید سوپرآلیاژها در حال بهبود است.

قسمت‌های بحرانی توربین‌ها معمولاً شامل پره‌های تحت فشار بالا، هواکش‌ها و دیسک‌ها می‌اشند. در طول ۱۵ سال گذشته تحقیقات بسیاری در زمینه افزایش راندمان توربین‌های صورت گرفته است و عمده این تحقیقات بر امکان افزایش دمای ورودی، فشار کاری و کاهش هزینه‌های تولید استوار بوده است. توسعه فرآیند انجماد جهت‌دار به‌منظور تولید تک کریستال‌های ریختگی سبب شده است تا بتوان از طریق این پره‌های توربین را با دانه‌های جهت‌دار در راستای اعمال تنش تولید نمود و به این ترتیب علاوه بر خواص پایداری حرارتی، استحکام خستگی، استحکام خزشی و انعطاف‌پذیری نیز افزایش یابد.

با توسعه این تکنولوژی امروزه در توربین‌های مصرفی در نیروگاه‌های برق نیز از قطعات تک کریستال از جنس سوپرآلیاژها استفاده می‌شود.

فصل دوم: جدایش

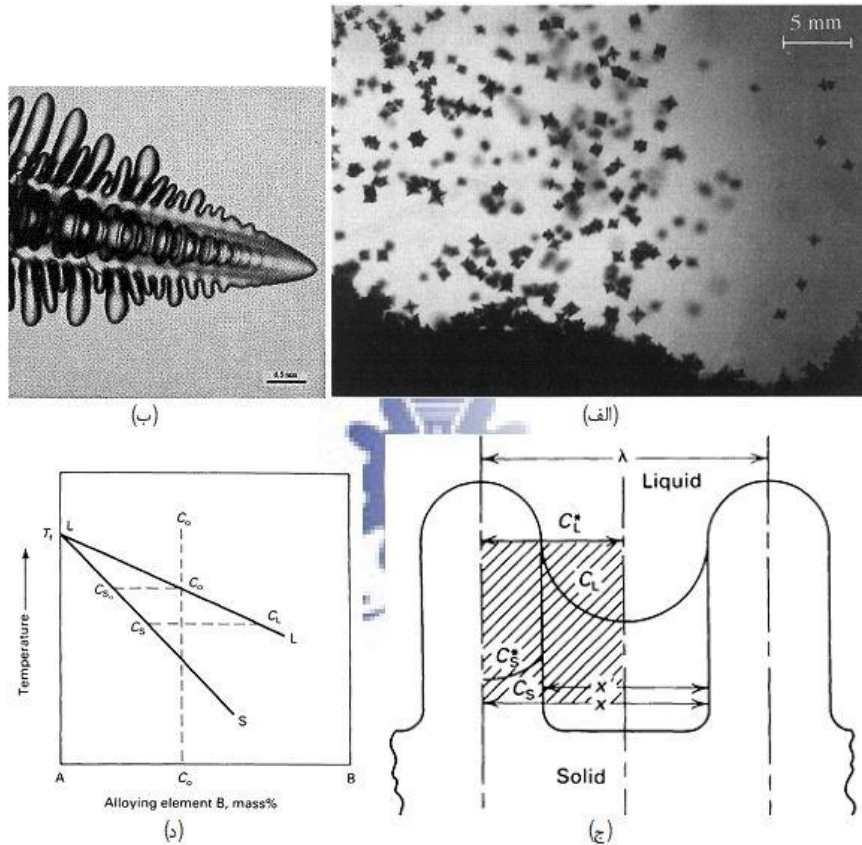
هنگامی که یک آلیاژ مذاب سرد می‌شود، اندکی پایین‌تر از دمای ذوب (یا خط مایع)، جوانه‌های کوچک جامد روی دیواره قالب یا داخل مذاب شکل می‌گیرند و رشد می‌کنند. رشد بلورهای جامد از مذاب، اساساً به دو شکل دندریتی یا یوتکتیک است. در رشد دندریتی، هندسه فصل‌مشترک مذاب - جامد شاخه‌ای شکل و پیچیده است. این نوع فصل‌مشترک، نسبت سطح به حجم زیادی دارد. اما رشد یوتکتیک با فصل‌مشترک مذاب - جامد ساده و نسبت سطح به حجم کوچک همراه است [1,2].

شکل ۱-۱ تصاویری از بلورهای دندریتی جامد در حین انجماد یک محلول شفاف را نشان می‌دهد. چگونگی تشکیل فاز جامد اصولاً تابع شرایط دما و غلظت در فصل‌مشترک مذاب و جامد است. اما در آلیاژهای فلزی نفوذ جرم کندتر از نفوذ گرما (هدایت) است. بنابراین شکل‌گیری ساختار میکروسکوپی آلیاژهای فلزی، غالباً به مقدار و گرادیان غلظت در فصل‌مشترک بستگی دارد [3].

۲-۱- ریزجدایش

در حین انجماد در ابعاد میکروسکوپی عنصر آلیاژی به طور نامساوی بین فازهای مایع و جامد تقسیم شده و رشد بلورهای جامد در حالت دندریتی همراه با پس‌زدن و تجمع عنصر محلولی جلو فصل‌مشترک مذاب - جامد است (شکل ۲-۱ ج). این پدیده از آنجا ناشی می‌شود که حد حلالیت عنصر آلیاژی در فلز جامد نسبت به حالت مذاب بسیار کمتر است. بدین ترتیب، به دنبال پیشرفت غیرتعادلی انجماد، رشد بلور منجر به تغییرات ترکیب درون جامد می‌گردد. این پدیده تحت عنوان ریزجدایش شناخته می‌شود [1].

پدیده ریزجدایش در فواصل بین بازوهای دندریتی رخ داده و پس از انجماد در مقطع بازوهای دندریتی به صورت یک گرادیان غلظتی از مرکز به سمت اطراف باقی می‌ماند [2].



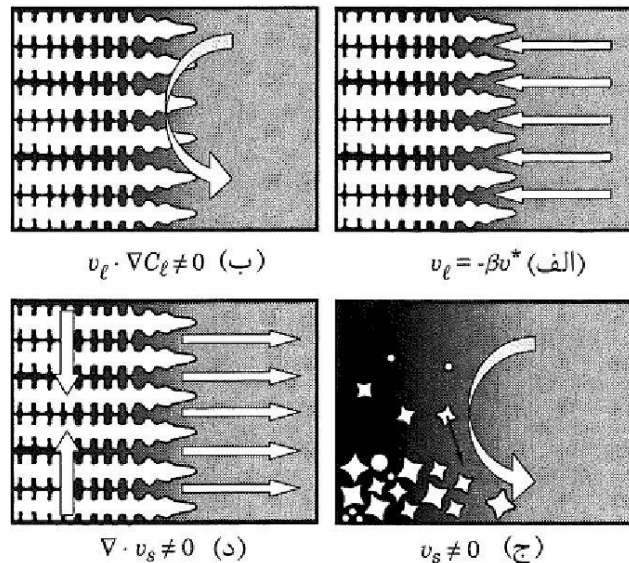
شکل ۲-۱. (الف) انجماد محلول آبی کلرید آمونیم و بلورهای دندریتی بلور جامد پراکنده در حال رشد. (ب) شکل دندریتی NH_4Cl ساکسینونیتریل در حال انجماد. (ج) توزیع موضعی عنصر محلولی در دیواره دندریتهای ثانویه. (د) نمودار فازی و ترکیب تعادلی مذاب و جامد

۲-۲- درشت جدایش

به دنبال وقوع ریز جدایش اگر بر اثر جریان مذاب یا حرکت جامد در حین انجماد، مذاب و جامد نسبت به هم جابجا شوند، جدایش عنصر آلیاژی در مقیاس بزرگتر آشکار می‌گردد و بدین ترتیب، ترکیب عنصر آلیاژی در نقاط مختلف محصول متفاوت خواهد شد، که آن را درشت جدایش می‌نامند [1,2,4]. حرکت نسبی مذاب و جامد با مکانیزم‌های مختلفی همراه است. نیروی محرکه برای جابجایی مذاب می‌تواند یک یا چند مورد از عوامل زیر باشد.

- نیروهای اعمالی بر مذاب (نیروهای سطحی یا حجمی یا جریان اجباری)
- نیروی گرانش و اثرات گرمایی و محلولی بر آن (جریان طبیعی)
- انقباض در حین انجماد (ناشی از اختلاف چگالی مذاب و جامد)
- تغییرشکل شبکه بلورهای جامد

شکل ۲-۲ انواع مکانیزم‌های توسعه درشت جدایش را نمایش می‌دهد. این مکانیزم‌ها از نیروی رانش سیال برای ایجاد حرکت نسبی مذاب و جامد شناسایی می‌شوند. در غیاب نیروهای خارجی (جابجایی اجباری) معمولاً نیروهای شناوری (جابجایی طبیعی) غالب می‌شوند. نیروهای شناوری حاصل اختلاف وزن نقاط مختلف مذاب به دلیل اختلاف چگالی ناشی از تغییرات دما یا غلظت این نقاط است، که به نام‌های نیروهای شناوری گرمایی و نیروهای شناوری محلولی شناخته می‌شوند.



شکل ۲-۲. انواع مختلف مکانیزم‌های شکل‌گیری درشت‌جدایش. حرکت نسبی مذاب و جامد به وسیله (الف) انقباض انجماد (ب) جریان سیال طبیعی یا اجباری (ج) حرکت ذرات جامد (شناور یا ته‌نشین شدن) (د) تغییرشکل شبکه جامد [1].

عنصر آلیاژی می‌تواند سبک‌تر یا سنگین‌تر از فلز پایه باشد که با حل شدن در مذاب فلز پایه چگالی آن را تغییر خواهد داد. بسته به این که مذاب غنی‌تر، سبک‌تر باشد یا سنگین‌تر، نیروهای شناوری گرمایی و محلولی می‌توانند همدیگر را تقویت کنند و یا تضعیف نمایند. برای مثال هنگامی که مذاب غنی‌تر سبک‌تر است، از سمت دیواره سرد فصل‌مشترک نیروهای شناوری محلولی رو به بالا و نیروهای شناوری گرمایی رو به پایین به مذاب اشباع جلو فصل‌مشترک اعمال می‌شود [4].

علاوه بر آن مذاب اشباع سبک و سرد در دیواره فصل‌مشترک ممکن است به سمت بالا شناور شود و از منطقه خمیری خارج گردد و در مقابل جریان‌های گرمایی توده مذاب قرار گیرد. به طور کلی هنگامی که جریان‌های محلولی مذاب از ناحیه خمیری خارج می‌شوند و در تقابل با جریان‌های گرمایی توده مذاب قرار می‌گیرند، جریان‌هایی موسوم به جریان نفوذی دوگانه پدید می‌آورند.

از دیدگاه فیزیک فرایند انجماد و چگونگی حرکت جامد، ناحیه دوفازی مایع/جامد معمولاً به دو زیرناحیه دوغابی و خمیری تقسیم می‌شود [3]. ناحیه دوغابی نماینده کسر جامدهای کوچک است. در ناحیه دوغابی ذرات بلوری جامد به صورت پراکنده و شناور در مذاب حرکت می‌کنند. با بیشتر شدن کسر جامد ذرات جامد به هم می‌پیوندند (همبسته می‌شوند). در این حالت جامد به صورت یک توده بزرگ متخلخل و صلب است که جریان ندارد و تنها با سرعت ریخته‌گری حرکت می‌کند و یا بی‌حرکت می‌ماند، اما مذاب هنوز در حفره‌های پیوسته آن جاری است. کسر جامدی که در آن ذرات جامد به هم متصل می‌شوند را کسر تراکم یا کسر جامد هم‌بسته‌شدن می‌نامند. این کسر جامد بستگی به اندازه و تعداد و شکل بلورهای جامد دارد و هر چه تعداد بلورهای جامد بیشتر و در نتیجه اندازه آنها کوچکتر باشد، کسر جامد هم‌بسته‌شدن بزرگتر خواهد بود [3,5].

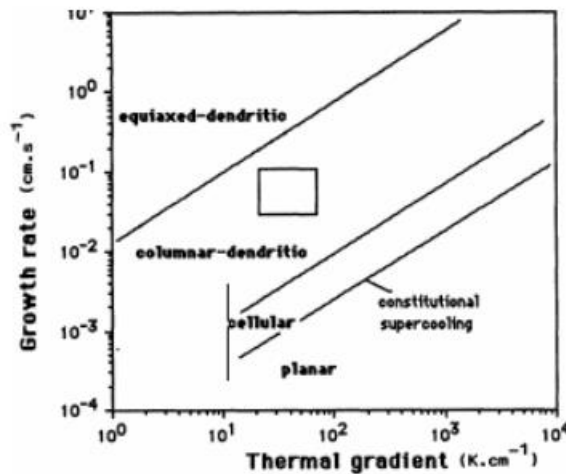
پس از انجماد، در طی یک فرایند همگن‌سازی در دمای بالا، به سهولت می‌توان ریزجدایش (که درون و بین بازوهای دندریتی اتفاق می‌افتد) را تعدیل نمود. فاصله نفوذ عنصر محلولی در ابعاد دندریتی به اندازه کافی کوتاه است و گرادیان غلظتی در این ابعاد باعث نفوذ و یکنواخت شدن موضعی غلظت می‌گردد. اما درشت‌جدایش را نمی‌توان با عملیات همگن‌سازی یا هر فرآیند دیگری بعد از فرآیند انجماد برطرف نمود. زیرا نفوذ در جامد در فواصل نزدیک به ابعاد محصول بسیار کند است. به طوری که کنترل درشت‌جدایش پس از ریخته‌گری محصول، در عمل، امکان‌پذیر نیست. به همین دلیل کنترل درشت‌جدایش در حین فرآیند ریخته‌گری همواره مورد توجه محققین بوده است [4].

فصل سوم: جدایش در سوپرآلیاژها

۳-۱-۱- انجماد در سوپر آلیاژها

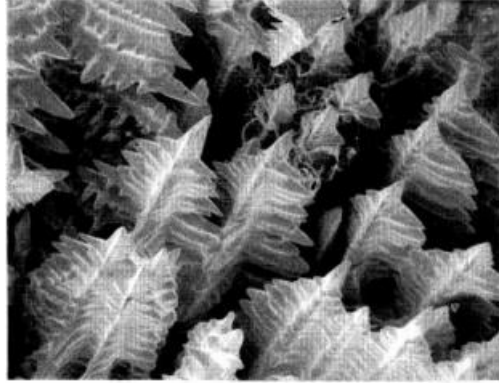
۳-۱-۱-۱- شکل‌گیری ساختار انجماد جهت دار

ساختار انجماد آلیاژ به پارامترهایی مثل گرادیان حرارتی در جلوی جبهه انجماد و سرعت انجماد بستگی دارد. برای یک گرادیان حرارتی مشخص، افزایش سرعت انجماد از مقدار خیلی کم تا مقدار خیلی زیاد تغییر در ساختار انجماد را از حالت صفحه‌ای (Planar) به سلولی (Cellular) سپس به دندریت ستونی (Columnar) یا جهت‌دار و در نهایت دندریت‌های هم محور به همراه دارد. این موضوع در نمودار ۳-۱-۱ نشان داده شده است.



نمودار ۳-۱-۱. تاثیر گرادیان دمایی و نرخ انجماد بر نوع ساختار انجمادی [6]

در فرآیند انجماد جهت‌دار در مقیاس صنعتی، گرادیان دمایی بین ۲۰ تا ۶۰ درجه کلون است. با توجه به محدودیت‌های صنعتی، سرعت انجماد در بیشترین حد خود از ۴ به ۱۰ میلیمتر بر دقیقه می‌رسد. ساختار دندریت‌های ستونی و شکل‌گیری بازوهای ثانویه در شکل ۳-۱-۱ نشان داده شده است. دندریت‌ها به طور مرجح در جهت کریستالوگرافی [001] و بازوهای ثانویه عمود بر جهت (001) می‌باشند.



شکل ۳-۱. تصویر SEM از دندریتهای ستونی رشد کرده. فاصله بین بازوهای دندریتهی ۳۵۰ میکرومتر است.

۳-۱-۲- روش بریجمن

انجماد جهت‌دار به روش بریجمن یک روش مهم و مرسوم صنعتی جهت رشد تک بلور محسوب می‌گردد که به صورت گسترده جهت تولید پره‌های تک بلور سوپر آلیاژ پایه نیکل مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این روش به منظور دستیابی به ساختار انجمادی جهت‌دار، یک گرادیان دمایی مناسب در مذاب ایجاد شده و در جهت مشخص به صورت ثابت نگه داشته می‌شود و از سویی فصل مشترک مذاب-جامد با سرعت مشخصی در شیب حرارتی به وجود آمده جابجا می‌شود. در این حالت حرارت از قسمت انتهایی منجمد شده نمونه خارج می‌شود. گرادیان دمایی باید به گونه‌ای ایجاد شود که از جوانه‌زنی دانه‌های جدید در دیواره قالب و یا به صورت مستقل در مذاب جلوگیری شود. برای جلوگیری از جوانه‌زنی در دیواره قالب و درون مذاب، گرادیان دمایی مثبتی در مذاب ایجاد می‌شود.

دو عامل گرادیان دمایی در مذاب (G) و سرعت حرکت فصل مشترک (R) تعیین کننده ساختار نهایی نمونه خواهد بود. دو روش عمده جهت حرکت دادن جبهه انجماد و یا به عبارتی جابجایی شیب حرارتی وجود دارد؛ در روش نخست با جابجایی نسبی کوره و قالب (pull-down) این خواسته تامین می‌گردد. در روش دوم که به روش افت توان (power-down) موسوم است، شیب دمایی مناسبی در قالب ایجاد می‌گردد. و سپس

تغییر در شیب دمایی با استفاده از خاموش کردن کوره و کاهش یکنواخت حرارت در کل کوره صورت می‌گیرد.

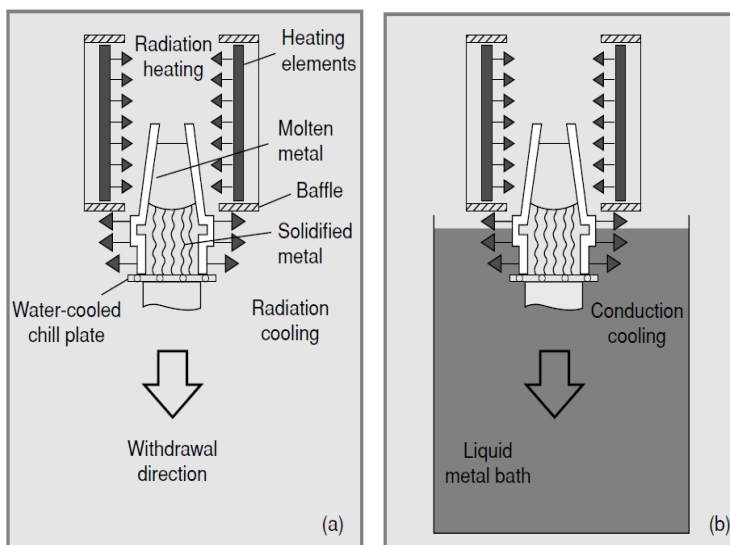
به منظور کنترل مقدار R دو روش عمده در روش بریجمن وجود دارد که عبارتند از :

۱. HRS

۲. LMC

در روش اول خروج حرارت از قسمت انتهایی نمونه با استفاده از سیستم آبگرد در کف نمونه و همچنین به روش تابشی از جداره قالب در خارج کوره تشدید می‌گردد.

در روش دیگر به منظور حفظ ساختار انجمادی و خروج بیشتر حرارت، نمونه پس از خروج از کوره وارد حمام مذاب فلزی نظیر قلع و یا آلومینیوم مذاب می‌شود.



شکل ۳-۲. انجماد جهت‌دار به روش بریجمن (a) LMC (b) HRS

دستیابی به یک سرعت انجماد یکنواخت تنها با ثابت نگه داشتن نرخ خروج حرارت ممکن خواهد بود. به همین سبب کنترل فرآیند انجماد جهت‌دار معمولاً با استفاده از تجهیزات کنترلی سرعت حرکت نمونه از کوره و همچنین استفاده از کوره‌های دارای چند ناحیه حرارتی برای کنترل شیب حرارتی ممکن می‌گردد. حتی در صورتیکه تمام شرایط اشاره شده در بالا برای رشد فراهم باشد، این فرآیند بسیار کند انجام می‌گیرد که بدین جهت منجر به بروز جدایش‌های شدید و نواقص ساختاری می‌شود که در نهایت باعث افت خواص مکانیکی خواهد شد. امروزه با کنترل گرادیان دمایی در مذاب این امکان به وجود می‌آید تا خروج حرارت نه‌تنها از قسمت انتهایی نمونه بلکه از تمام سطح قالب صورت گرفته و رشد با سرعت بیشتری انجام شود که این امر نیازمند محاسبات پیچیده و کنترل دقیق سرعت خروج خواهد بود و ضرورت بررسی شرایط انجمادی و اثر آن بر نحوه توسعه ریزساختار نهایی را آشکار می‌سازد.

۳-۲- جدایش در سوپر آلیاژها

در آلیاژهای چند جزئی مثل سوپرآلیاژهای پایه نیکل، باز توزیع عناصر آلیاژی در حین انجماد رخ می‌دهد و این امر سبب ایجاد ریز جدایش‌ها در سوپرآلیاژهای پایه نیکل می‌شود. یعنی با عبور از مرکز دندریت به سمت اطراف آن غلظت عناصر متفاوت خواهد بود. در این حالت ترکیب فاز جامد ایجاد شده از مذاب با ترکیب مذاب اولیه متفاوت است. و به‌طور مداوم با کاهش دما تغییر می‌کند [7]. جدایش در طی فرآیند انجماد منجر به ایجاد عیوب ریخته‌گری می‌شود [8].

عناصر آلیاژی در فازهای جامد و مایع حلالیت‌های مختلفی دارند. بنابراین در حین انجماد، عناصر آلیاژی مجدداً بین فاز مایع و جامد توزیع می‌شود و به همین دلیل جدایش رخ می‌دهد [8].

برای ضریب جدایش خواهیم داشت :

$$K = \frac{C_{i,s}}{C_{i,l}}$$

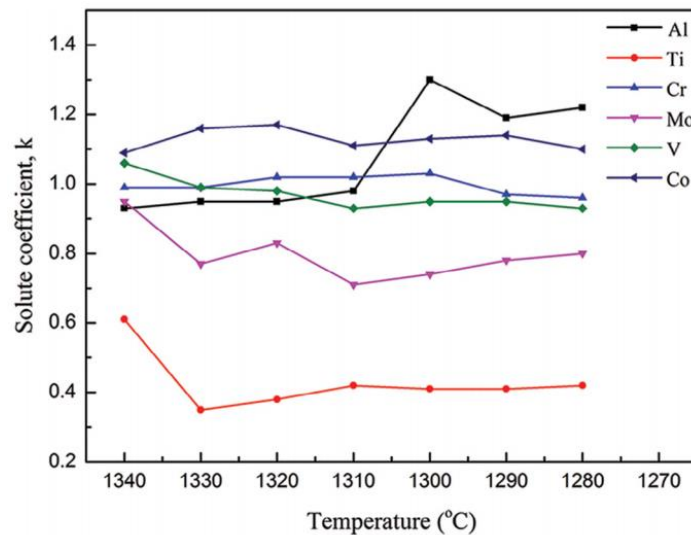
که در آن $C_{i,s}$ غلظت متوسط عنصر i در جامد و $C_{i,l}$ غلظت متوسط عنصر i در مذاب می‌باشد. در صورتی که مقدار K کوچک‌تر از یک باشد، عنصر به سمت فاز مایع پس زده می‌شود. و اگر این مقدار بزرگ‌تر از یک باشد عنصر به سمت فاز جامد پس زده می‌شود. ضریب جدایش عناصر در سوپرآلیاژ K417G در جدول ۱-۳ قابل مشاهده است.

جدول ۱-۳. ضریب توزیع عناصر آلیاژی در حین انجماد

Element segregation analysis of the quenched samples with different isothermal temperatures between solid and liquid phases (wt%)

Temperature		Al	Ti	Cr	Mo	V	Co
1340 °C	Solid	4.35	2.63	9.40	2.52	0.87	11.52
	Liquid	4.67	4.30	9.53	2.37	0.83	10.59
	k	0.93	0.61	0.99	0.95	1.06	1.09
1330 °C	Solid	4.04	2.46	9.44	2.60	0.91	11.56
	Liquid	4.23	7.08	9.50	3.37	0.92	9.94
	k	0.95	0.35	0.99	0.77	0.99	1.164
1320 °C	Solid	4.61	2.88	9.40	2.59	0.93	11.45
	Liquid	4.85	7.52	9.18	3.11	0.94	9.79
	k	0.95	0.38	1.02	0.83	0.98	1.17
1310 °C	Solid	3.90	2.85	9.84	2.44	0.91	11.40
	Liquid	3.98	6.74	9.66	3.42	0.98	10.26
	k	0.98	0.42	1.02	0.71	0.93	1.11
1300 °C	Solid	4.63	3.25	9.39	2.23	0.91	11.29
	Liquid	3.55	8.00	9.07	3.02	0.95	10.00
	k	1.30	0.41	1.03	0.74	0.95	1.13
1290 °C	Solid	4.59	2.41	9.72	2.31	0.96	11.41
	Liquid	3.85	5.91	10.07	2.95	1.00	10.03
	k	1.19	0.41	0.97	0.78	0.95	1.14
1280 °C	Solid	4.71	3.47	9.56	2.13	1.02	11.07
	Liquid	3.83	8.16	9.87	2.65	1.08	12.04
	k	1.22	0.42	0.96	1.80	0.93	1.10

همانطور که در نمودار ۲-۳ نشان داده شده است؛ مقدار K برای کبالت بیشتر از یک است و این عنصر جذب جامد می‌شود. عناصر تیتانیوم و مولیبدن تمایل به جمع شدن در فاز مایع دارند. همچنین مقدار K برای کروم و وانادیم اطراف عدد یک در نوسان است و به این معنی است که این دو عنصر تمایل چندانی برای جدایش به سمت جامد یا مایع را ندارند. برای آلومینیوم با کاهش دما مقدار K افزایش می‌یابد و فاز جامد در مراحل نهایی انجماد غنی از آلومینیوم می‌شود [8].



نمودار ۲-۳. تغییرات K برای عناصر آلیاژی در حین انجماد

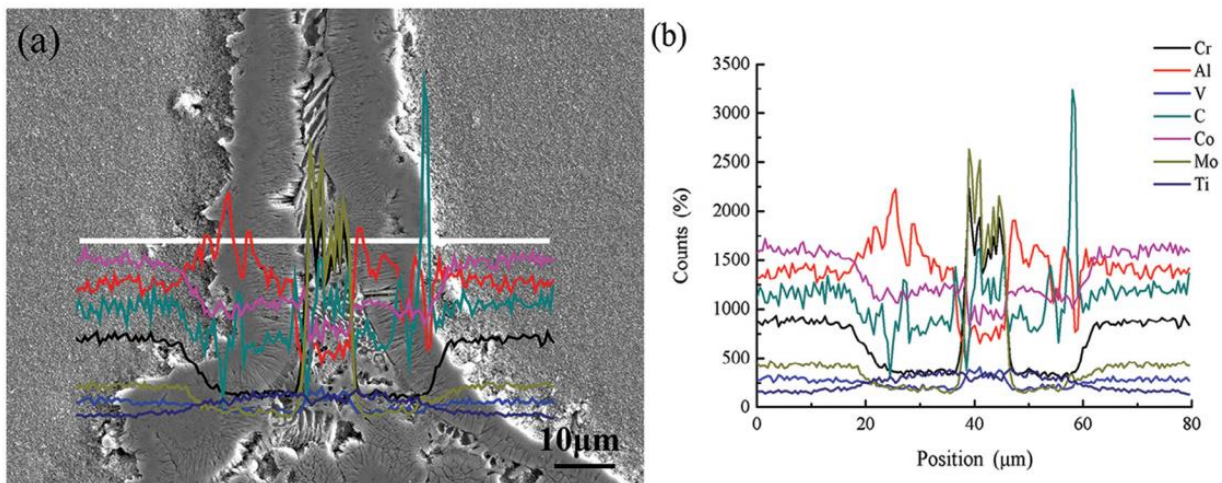
همان‌طور که در نمودار ۲-۹ نشان داده شده است عناصر تیتانیوم و مولیبدن به سمت مایع پس زده می‌شوند و ناحیه بین دندریتی غنی از این دو عنصر است و به همین دلیل کاربیدهای MC در این ناحیه ایجاد می‌شوند.

در آلیاژ K417G رفتار جدایش آلومینیوم ویژه است. در دمای بیشتر از 1300°C مقدار ضریب جدایش کمتر از یک است. و در دمای کمتر از 1300°C این مقدار بیشتر از یک می‌باشد. بنابراین در مراحل اولیه

انجماد غلظت آلومینیوم در مذاب افزایش می‌یابد اما در مراحل پایانی انجماد، غلظت آلومینیوم در مذاب افزایش می‌یابد.

همان‌طور که در شکل ۳-۳ مربوط به منطقه اسکن شده در سوپرآلیاژ K417G می‌باشد و منحنی‌های مختلف مقدار عناصر را در منطقه اسکن شده نشان می‌دهد.

مذاب ایجاد می‌شود و به دلیل غنی بودن این مذاب از آلومینیوم، یوتکتیک ایجاد شده نیز غنی از آلومینیوم بوده پس مقدار آن در مذاب اطراف کاهش می‌یابد. بنابراین تشکیل یوتکتیک γ/γ' می‌تواند دلیل مناسبی برای توجیح رفتار جدایش آلومینیوم باشد [8].



شکل ۳-۱. توزیع غلظتی عناصر آلیاژی در منطقه اسکن شده

۳-۲-۱- مراحل انجماد در سوپرآلیاژ K417G

(۱) $L \rightarrow \gamma$: با افزایش تحت تبرید جوانه‌زنی و رشد فاز γ انجام می‌شود. در دمای 1345°C و زیر خط لیکوتیدوس، دندریت‌های γ به سرعت رشد می‌کنند و عناصر با جدایش منفی مثل کبالت به سمت فاز γ پس زده می‌شوند. همچنین درصد عناصر با جدایش مثبت مثل آلومینیوم، تیتانیوم و مولیبدن

در منطقه بین دندریتی افزایش می‌یابد. با افزایش سرعت انجماد، جدایش بیشتر شده و به دلیل افزایش غلظت عناصر با جدایش مثبت، در مذاب یک فاز غیرتعادلی رسوب می‌کند.

(۲) $L \rightarrow \gamma + MC$: عناصر با جدایش مثبت که به منطقه بین دندریتی پس زده می‌شوند جوانه‌های کاربید را تشکیل می‌دهند و در این منطقه کاربیدهای MC ($M=Ti, Mo$) ایجاد می‌شوند.

(۳) $L \rightarrow \gamma + \gamma'$: هنگامی که تیتانیوم و آلومینیوم به اندازه کافی در مذاب وجود داشته‌باشد یوتکتیک γ/γ' در منطقه بین دندریتی رسوب می‌کند. با رسوب این فاز مقدار آلومینیوم در مذاب اطراف کاهش پیدا می‌کند.

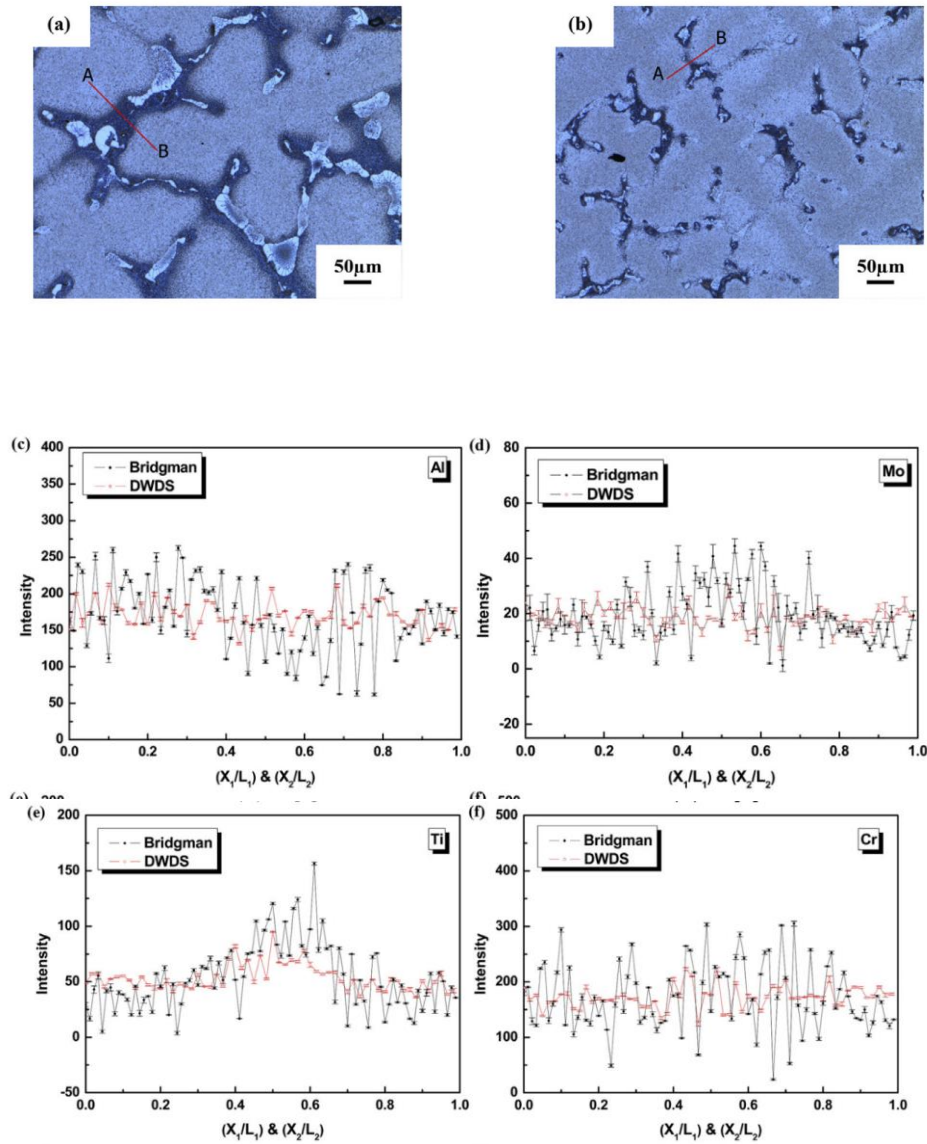
(۴) $\gamma \rightarrow \gamma'$: با کاهش دما مقدار نیکل، تیتانیوم و آلومینیوم در فاز γ زمینه افزایش می‌یابد و جوانه‌زنی و رشد رسوبات γ' از زمینه γ به طریقه نفوذ اتمی صورت می‌گیرد [8].

۳-۳- مقایسه میزان جدایش در روش بریجمن و DWDS

شکل ۸ توزیع متوسط عناصر آلیاژی اولیه مثل Al, Ti, Ta, Mo, Cr و Ca را برای روش بریجمن و DWDS نشان می‌دهد. همانطور که از شکل ۳-۴ (e) مشخص است مقدار Ti در منطقه بین دندریتی بیشتر از مرکز دندریت است. همچنین اختلاف مقدار Ti بین منطقه اسکن شده در روش DWDS کمتر از روش بریجمن است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت میزان جدایش در روش DWDS کمتر از روش بریجمن است.

در روش بریجمن غلظت Al در منطقه بین دندریتی کمتر از مرکز دندریت‌ها است (شکل ۳-۴ (c)) و اختلاف غلظت عنصر بین دو نقطه برای نمونه منجمد شده به روش DWDS نسبت به روش بریجمن کمتر است.

با توجه به نمودارهای شکل ۳-۴ به طور کلی در روش DWDS نوسانات غلظتی عناصر کاهش می‌یابد با توجه به این توضیحات یک تک کریستال پایه نیکل به دست آمده از روش DWDS توزیع همگن‌تری از عناصر آلیاژی داشته و میزان جدایش کمتر است [9].



نمودار ۳-۴. توزیع غلظتی عناصر آلیاژی در دو روش بریجمن و DWDS

یک عامل بحرانی برای نفوذ در حالت جامد، فاصله نفوذ است (که تقریباً برابر نصف طول بازوی دندریت اولیه است). تحت گرادیان‌های دمایی بیشتر، فاصله نفوذ به‌طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد. مطالعات انجام شده [10] نشان می‌دهد که گرادیان دمایی در جبهه انجماد در روش DWDS و بریجمن به ترتیب برابر $23/6 \text{ K/mm}$ و $2-4 \text{ K/mm}$ می‌باشد. با توجه به این که گرادیان دمایی در روش DWDS تقریباً ۱۰ برابر روش بریجمن است بنابراین ریزساختار در این روش بهبود می‌یابد و طول بازوی دندریت اولیه نیز کاهش می‌یابد که منجر به کاهش فاصله نفوذی می‌شود. به همین علت عناصر آلیاژی اولیه در روش DWDS به صورت همگن‌تر توزیع شده و نوسانات این عناصر در طول ناحیه اسکن شده کمتر است.

۳-۴- تأثیر سرعت انجماد و پارامترهای حرارتی قطعه ریخته‌گری بر میزان جدایش

دامنه انجماد و سرعت انجماد از عوامل مهمی هستند که بر میزان جدایش تأثیر می‌گذارد. نتایج نشان می‌دهد که در سرعت‌های انجماد بالاتر و دامنه‌های انجمادی کم، میزان جدایش هم کمتر است. سرعت انجماد هم تحت تأثیر عواملی مثل پارامتر حرارتی قطعات ریخته‌گری، نحوه سرد کردن و ساختار ریختگی است که دو مورد اول قابل تغییر است اما مورد سوم را نمی‌توان تغییر داد. اندازه دندریت‌ها در ناحیه خمیری با مدت زمان انجماد موضعی (LST) مرتبط است. زمان انجماد موضعی به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$LST = T_L - T_S / G \cdot R$$

که در آن T_L دمای خط مذاب بر حسب $^{\circ}\text{C}$ و T_S دمای خط جامد بر حسب $^{\circ}\text{C}$ ، G شیب دمایی بر حسب $(^{\circ}\text{C}/\text{cm})$ و R سرعت انجماد بر حسب (cm/min) است.

با کاهش مدول قطعات ریخته‌گری زمان انجماد کاهش پیدا کرده و در نتیجه طول بازوهای دندریتی کاهش می‌یابد که منجر به کاهش جدایش در قطعات ریخته‌گری شود [11].

افزایش انتقال حرارت و یا کاهش حرارت وارد شده به شمش G و R را افزایش می‌دهد در نتیجه LST و اندازه دندریته‌ها کاهش می‌یابند. وقتی که انجماد به کندی صورت می‌گیرد، LST افزایش یافته و اندازه دندریته‌ها و جدایش بین آنها زیاد می‌شود و نواحی بین دندریته‌ها با هم ترکیب شده و کانال‌های پیوسته مذاب ایجاد می‌کنند. این کانال‌ها تعدادی از دندریته‌ها را ذوب کرده و تنها چند دندریته درشت باقی می‌ماند. جدایش بین دندریته‌ها یک ویژگی ریز ساختاری است در حالی که دندریته‌های درشت به دست آمده دارای ویژگی‌های ماکروسکوپی هستند.

تئوری‌های گوناگونی برای نشان دادن طبیعت خودکار جدایش بین دندریته‌ها ارائه شده‌اند ولی می‌توان آنها را به دو دسته تقسیم کرد. اول آن دسته از نظریاتی که فرض کرده‌اند مذاب بین دندریته‌ها دارای چگالی کمتر از چگالی مذاب تعادلی است. این فرضیه به احتمال زیاد در آلیاژهای استحکام یافته با Ti و Al صدق می‌کند. دوم آن دسته نظریاتی که فرض کرده‌اند چگالی برابر با چگالی مذاب تعادلی است. این فرضیه نیز در آلیاژهای استحکام یافته با Nb دیده می‌شود. جدایش بین دندریته‌ها با چگالی کم کانال‌های عمودی که زاویه کمی نسبت به محور طولی شمش دارند، به وجود می‌آورد. جدایش بین دندریته‌ها با چگالی زیاد کانال‌های شعاعی ایجاد می‌کند که در واقع مرز میان ناحیه خمیری و ناحیه جامد است.

منابع

- [1]. W.kurz and d.j.fisher , fundamentals of solidification, fourth revised ed, trans tech publication ltd., Switzerland, (1998).
- [2]. M.c.flemings, solidification processing, mcgraw-hill college, new York, (1974).
- [3]. امین جعفری رامیانی، دکتر محمدرضا ابوطالبی، دکتر سید حسین سیدین - مدلسازی توسعه ساختار انجمادی و پیش بینی درشت جدایش در فرآیند ریخته گری تبرید مستقیم آلیاژهای آلومینیم- پایان نامه دوره دکتری- ۱۳۸۹
- [4]. C.Beckermann, modelling of macrosegregation: Applications and Future needs, International Materials Reviews, Vol. 47, No. 5, pp. 243-261, (2002).
- [5]. R.Nadella, D.G.Eskin, Q.Du, and L.Katgerman, macrosegregation in direct-chill casting of Aluminium alloys, progress in materials science, vol. 53, pp. 421-480, (2008).
- [6]. Jacques Lacaze and Alain Hazotte, "Directionally Solidified Materials: Nickel-Base Superalloys for Gas Turbines", Textures and Microstructures, 1990 , Vol. 13 ,pp. 1-14.
- [7] [2].R.A. Hobbs, S. Tin, and C.M.F. Rae, "A Castability Model Based on Elemental SolidLiquid Partitioning in Advanced Nickel-Base Single-Crystal Super alloys", Metallurgical and Material Transaction A, Vol. 36A, 2005 , pp. 2761:73 .
- [8] Li Gong, Bo Chen *, Zhanhui Du, Mengshu Zhang, Ruichang Liu, Kui Liu, Investigation of Solidification and Segregation Characteristics of Cast Ni-Base Superalloy K417G, Journal of Materials Science & Technology (2016)
- [9] Fu Wang, Dexin Ma* , Samuel Bogner, Andreas Bührig-Polaczek, Comparative study of the segregation behavior and crystallographic orientation in a nickel-based single-crystal superalloy, Journal of Alloys and Compounds 647 (2015) 528e532
- [10] F.Wang^{ab}D.Ma^bJ.Zhang^aL.Liu^aJ.Hong^{bc}S.Bogner^bA.Bührig-Polaczek^b, Effect of solidification parameters on the microstructures of superalloy CMSX-6 formed during the downward directional solidification process, Journal of Crystal Growth, Volume 389, 1 March 2014, Pages 47-54
- [11] WeiguoJiang, Jiasheng Dong , Li Wangand Lagh, Effect of Casting Modulus on Microstructure and Segregation in K441 Superalloy Casting, J. Mater. Sci. Technol., 2011, 27(9), 831-840.