

ارزیابی ریزساختار و مقاومت به سایش و خوردگی اینکونل ۶۲۵ روکش کاری شده بر زیرلایه مسی

منصور رحیمی، مسعود سلطانی، مهدی صالحی

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله: ۹۸/۰۲/۰۶ - پذیرش مقاله: ۹۸/۰۵/۲۰)

چکیده

بهبود خواص سطحی مس مانند مقاومت به سایش و خوردگی موجب افزایش کاربرد این فلز در صنایع مختلف می‌گردد. به همین منظور، در این پژوهش آلیاژ اینکونل ۶۲۵ به روش جوشکاری قوس تنگستن-گاز روی مس پوشش داده شد. بررسی‌های فازی و رفتار انجمادی روکش به کمک آزمون پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ نوری (OM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز طیف نگار تفکیک انرژی (EDS) نشان داد که ساختار روکش ایجاد شده شامل فاز زمینه γ به همراه محصولات ثانویه انجمادی غنی از نیوبیم می‌باشد. با توجه به حلالیت کامل نیکل و مس در حالت جامد، مشاهده شد که منطقه ایجاد شده بین روکش و زیرلایه دارای ترکیب شیمیایی $\text{Cu-24.26 Ni-9.31 Cr-5.77 Mo}$ و عاری از عیوب متالورژیکی است. میکروسختی زیرلایه و روکش در نزدیکی سطح به ترتیب ۵۰ و ۳۳۸ ویکرز اندازه‌گیری شد. به منظور بررسی رفتار سایشی روکش و زیرلایه از آزمون گوی بر دیسک در دمای محیط استفاده شد و سطوح سایش به کمک تصاویر SEM و آنالیز EDS مورد مطالعه قرار گرفت. روکش کاری انجام شده موجب افزایش مقاومت به سایش در حدود ۸۵٪ گردید که این افزایش را می‌توان به علت تغییر مکانیزم سایش از سایش ورقه‌ای در مس به سایش اکسیداسیونی در روکش اینکونل ۶۲۵ دانست. لایه‌ی اکسیدی تشکیل شده از جفت سایشی علاوه بر کاهش نرخ سایش، موجب کاهش دامنه اصطکاک از حدود ۱/۵ - ۰/۲ به ۰/۸ - ۰/۳ نیز گردید. اثر حضور روکش بر مقاومت به خوردگی زیرلایه نیز به کمک آزمون پلاریزاسیون بررسی شد. نتایج حاکی از افزایش قابل توجه مقاومت خوردگی مس در حضور این روکش داشت و جریان خوردگی از ۲۳۹ nA/cm^2 به $۰/۲۷ \text{ nA/cm}^2$ کاهش یافت.

واژه‌های کلیدی: اینکونل ۶۲۵، مس، جوشکاری قوسی، سایش، خوردگی.

Evaluation of Microstructure, Wear and Corrosion Resistance of Inconel 625 Clad Layer on Copper Substrate

Mansour Rahimi, Masoud Soltani, Mehdi Salehi

Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology

(Received 26 April 2019, accepted 11 August 2019)

Abstract

Improvement of copper surface properties, such as wear resistance and corrosion resistance, increases the application of this metal in various industries. For this purpose, Inconel 625 alloy was coated with Gas Tungsten Arc Welding (GTAW) on copper. Phase analysis and solidification behavior of coating were performed using X-ray diffraction (XRD), optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The results showed that the coating structure contains the γ phase, with the secondary products of niobium-rich. Due to the full solubility of nickel and copper in solid state, it was observed that the region created between the coating and the substrate has a chemical composition of $\text{Cu-24.26 Ni-9.31 Cr-5.77 Mo}$ and is free from metallurgical defects. The microhardness of substrate and coating was measured 50 and 338 vickers, respectively. In order to investigate the wear behavior of the coating and the substrate, the pin on disk test was used at ambient temperature. The wear surfaces produced at ambient temperature characterised at micro-scale level using SEM and EDS. The presence of coating increased wear resistance of about 85%, which can be attributed to the change in the wear mechanism from delamination wear (related to copper) to oxidation wear (related to inconel 625). The oxide layer formed from the wear pair, in addition to reducing the wear rate, reduced the friction range from about 0.2 - 1.5 (related to copper) to 0.3 - 0.8 (for inconel 625). The study corrosion property of coating and substrate was also done by polarization test. The results showed a significant increase corrosion resistance of copper in the presence of this coating and corrosion current decreased from 239 nA/cm^2 to 0.27 nA/cm^2 .

Keywords: Inconel 625, Copper, Arc welding, Wear, Corrosion.

E-mail of Corresponding author: mansour324@gmail.com.

مقدمه

مس به دلیل خواص منحصر به فرد مانند رنگ جذاب، هدایت الکتریکی و حرارتی بالا و شکل پذیری مناسب در صنایع مختلف مانند هوا فضا، دریایی، متالورژیکی، زینتی و الکتریکی کاربرد گسترده‌ای دارد [۱]. اما یک مشکل اساسی در استفاده از تجهیزات مسی، سختی و مقاومت سایشی بسیار کم آن است [۲]. از طرفی مس اگر در محیطی مرطوب حاوی کلر قرار گیرد، به راحتی خورده می‌شود و با این اتفاق ظاهر زیبا و خواص الکتریکی، حرارتی و مکانیکی خود را از دست می‌دهد [۳]. بنابراین برای افزایش عمر کاری قطعات مسی، بهبود خواص سطحی این فلز امری ضروری است. به همین منظور عملیات سطحی متفاوتی مانند آبکاری الکتریکی، الکترولس، رسوب فیزیکی، اسپری حرارتی و سخت‌گردانی با استفاده از لیزر و پلاسما به کار گرفته می‌شود [۴-۷].

یکی از مهم‌ترین روش‌ها جهت افزایش مقاومت به سایش و خوردگی سطوح فلزی، استفاده از فرایند پوشش‌دهی سطحی با استفاده از جوشکاری می‌باشد [۸]. در سالیان اخیر روش جوشکاری قوسی تنگستن-گاز^۱ (GTAW) برای ایجاد پوششی با خواص سطحی عالی روی فلزات مختلف مورد توجه قرار گرفته است [۸-۱۰]. ویژگی‌های این روش عبارتند از نرخ رسوب گذاری بالا، چسبندگی خوب پوشش به زیرلایه به دلیل ایجاد پیوند متالورژیکی، ضخامت بالای پوشش و آسان بودن مراحل تولید که سبب گستردگی کاربرد آن در صنایع مختلف نظیر فولاد، پتروشیمی، نفت، گاز و هسته‌ای شده است [۱۱].

اینکونل ۶۲۵، سوپر آلیاژ پایه نیکلی بر اساس سیستم سه تایی Ni-Cr-Mo و با افزودن نیوبیوم به عنوان یک آلیاژ استحکام یافته محلول جامد، برای پره‌های توربین و لوله‌های بخار در سال ۱۹۵۰ ساخته شد [۱۲]. به طور کلی می‌توان گفت در بین آلیاژهای استحکام یافته محلول جامد،

آلیاژ ۶۲۵ برای شرایط کاری در شرایط سخت و طولانی مدت، موفقیت چشمگیری داشته است. امروزه این آلیاژ با توجه به مقاومت بالا در برابر خوردگی، اکسیداسیون و سایش، استحکام مکانیکی بالا و جوش پذیری عالی در کاربردهایی نظیر صنایع پتروشیمی، قالب‌های شکل‌دهی، رکوپراتور توربین گاز و سیستم‌های تبدیل زباله به انرژی به عنوان یک لایه روکش جوشی از اهمیت بالایی برخوردار است [۱۳ و ۱۴]. بیشتر مطالعات صورت گرفته مربوط به استفاده از این روکش روی فولاد بوده است و در تمامی مطالعات بطور قابل توجهی خواص سطحی زیرلایه فولادی را بهبود بخشیده است [۱۵-۱۷]. تا به حال پوشش‌دهی این آلیاژ روی مس به روش GTAW مورد مطالعه قرار نگرفته است. بنابراین ایجاد روکش اینکونل ۶۲۵ به روش GTAW و چگونگی تأثیر آن بر خواص سطحی این فلز می‌تواند یک چالش جذاب باشد.

در این پژوهش پس از دستیابی به شرایط بهینه روکش کاری با استفاده از جوشکاری GTAW روی مس، رفتار انجمادی و ریزساختار روکش مطالعه می‌گردد. سپس به بررسی سختی، مقاومت به خوردگی و سایشی زیرلایه مسی در حضور این پوشش پرداخته خواهد شد.

بخش تجربی

مواد مصرفی

در این تحقیق مس خالص به عنوان زیرلایه و اینکونل ۶۲۵ به عنوان روکش انتخاب شد. به منظور روکش کاری از سیم جوش اینکونل ۶۲۵ با قطر ۲/۴ میلی‌متر و ورق مسی خالص اکسیژن زدایی شده با ضخامت ۷ میلی‌متر استفاده گردید. ترکیب شیمیایی سیم جوش مورد استفاده که با استفاده از آزمون طیف سنج نوری مشخص گردید، در جدول ۱ آورده شده است. به منظور از بین بردن اثر رقت روکش توسط زیرلایه، پنج لایه از روکش بر سطح زیرلایه اعمال گردید.

^۱ Gas Tungsten Arc Welding (GTAW)

جدول ۱. ترکیب شیمیایی سیم جوش مورد استفاده در این تحقیق.

عنصر	Co	C	Fe	Nb	Ti	Al	Mo	Cr	Cu	Ni
درصد وزنی	۰/۱۱	۰/۵۰	۳/۱۸	۳/۵۰	۰/۲۱	۰/۱۱	۹/۲۱	۲۱/۹۲	۰/۱۷	باقیمانده

که تمامی نمونه‌ها با ولتاژ ۱۲ ولت جوشکاری شدند. به منظور اندازه‌گیری سرعت جوشکاری، ۱۰۰ میلی متر از ورقه‌ی مسی توسط کولیس اندازه‌گیری و سپس علامت‌گذاری گردید. زمان انجام جوشکاری از لحظه‌ی شروع تا پایان جوشکاری توسط کرنومتر اندازه‌گیری گردید. در این تحقیق از الکتروود مصرف نشدنی تنگستنی حاوی ۲٪ توریم و گاز محافظ آرگون با خلوص ۹۹/۹۹٪ استفاده شد. برای رفع مشکلات ناشی از تجمع رطوبت درون شیلنگ گاز، قبل از شروع جوشکاری گاز آرگون به مدت ۲۰ ثانیه به بیرون رانده شد و پس از جوشکاری نیز به مدت ۱۰ ثانیه اعمال گاز پس ران رعایت شد.

به منظور انجام فرایند روکش‌کاری، زیرلایه مسی به ابعاد $7 \times 30 \times 140 \text{ mm}^3$ آماده گردید. با توجه به انتقال حرارت بالای مس، حرارت درکل نمونه پخش می‌شد و امکان پیدایش حوضچه میسر نبود لذا زیرلایه تا دمای 600°C ، توسط کوره القایی پیش گرم شد و بررسی ابتدا به ساکن روکش‌کاری فوس تنگستن- گاز مس توسط اینکونل ۶۲۵، با استفاده از جریان‌های مختلف انجام شد. مشاهده گردید که در جریان‌های کمتر از ۱۱۰ آمپر، امکان ذوب زیرلایه وجود نداشته و امتزاج حاصل نمی‌گردد. در جریان ۱۹۰ آمپر نیز به علت حرارت ورودی بالا، مس سوراخ شد؛ لذا ۸ نمونه با مشخصات آورده شده در جدول ۲ تهیه گردید

جدول ۲. متغیرهای جوشکاری استفاده شده در این تحقیق

شماره نمونه	جریان (A)	سرعت جوشکاری (mm/s)
۱	۱۱۰	۰/۴۰
۲	۱۲۰	۰/۷۴
۳	۱۳۰	۰/۹۱
۴	۱۴۰	۱/۱۵
۵	۱۵۰	۱/۱۵
۶	۱۶۰	۱/۱۵
۷	۱۷۰	۱/۲۶
۸	۱۸۰	۱/۳۰

مشخصه‌یابی نمونه‌ها

برای شناسایی ترکیبات احتمالی به وجود آمده در ساختار، از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) تحت ولتاژ ۴۰ کیلو وات، جریان ۳۰ میلی آمپر و پرتو $\text{Cu K}\alpha$ با طول موج ۱/۵۴۲ آنگستروم استفاده گردید. شناسایی فازها با

توجه به الگوی پراش پرتو ایکس به دست آمده و با کمک نرم افزار Xpert High Score انجام گرفت. جهت ریخت شناسی فازها، بررسی ریزساختار پوشش اعمالی و اندازه‌گیری رقت، نمونه‌ها با روش سمباده‌زنی و پولیش با محلول حاوی آلومینا انجام گرفت. حکاکی روکش با استفاده از محلول الکترولیتی اگزالیک اسید ۱۰٪

انجام گرفت که در این روش بار اعمالی ۱۰۰ گرم، زمان رونشست ۱۰ ثانیه و فواصل بین سختی سنجی ۱۰۰ μm انتخاب شد.

به منظور بررسی رفتار سایشی زیرلایه و روکش ایجاد شده، از آزمون سایش پین بر دیسک استفاده گردید. به همین منظور پین‌هایی به قطر و شعاع عرقچین ۵ mm از نمونه‌ها توسط دستگاه وایرکات تهیه شد. فولاد گرماکار H13 با ترکیب شیمیایی ذکر شده در جدول ۳ و قطر ۵۰mm به عنوان جفت سایشی انتخاب شد.

وزنی در ۶ ولت به انجام رسید. ریخت شناسی فازها و بررسی ریزساختاری با استفاده از میکروسکوپ نوری (OM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به طیف نگار تفکیک انرژی (EDS) انجام شد. به منظور محاسبه درصد رقت، سطح مقطع عرضی نمونه‌های جوشکاری شده آماده سازی شد و با استفاده از نرم افزار Image J میزان امتزاج جوش و زیرلایه در یکدیگر اندازه گیری شد. ریزسختی سنجی از سطح مقطع جوش تا زیرلایه با استفاده از دستگاه میکروسختی سنجی Buhler

جدول ۳. ترکیب شیمیایی جفت سایشی (فولاد گرماکار H13)

عنصر	C	Cr	Mn	Mo	Si	V	Fe
درصد وزنی	۰/۳۸	۵/۰۲	۰/۳۳	۱/۶۵	۱/۱۲	۰/۹۳	باقیمانده

پلاریزاسیون تافل، هر نمونه به مدت ۳۰ دقیقه در محلول NaCl ۳/۵ درصد حجمی قرار گرفت و سپس آزمون انجام شد. این آزمون در محدوده پتانسیل ۲۵۰mV کمتر و ۱۰۰۰mv بیشتر از پتانسیل مدار باز و با سرعت رویش ۰/۰۰۱V/s انجام گرفت. در این شرایط هر یک از نمونه‌ها به‌عنوان الکتروود کاری بسته‌شده و الکتروود کالومل اشباع و الکتروود پلاتینی به‌عنوان الکتروودهای مرجع و شمارنده جهت تکمیل مدار و انجام آزمایش به کار گرفته شدند.

نتایج و بحث

انتخاب شرایط بهینه جوشکاری

در جوشکاری مس، با توجه به انتقال حرارت بالای مس، امکان ثابت نگه داشتن سرعت جوشکاری وجود نداشت. با ثابت نگه داشتن سرعت جوشکاری برخی از نمونه‌ها سوراخ شدند و در تعدادی از نمونه‌ها جوش با زیرلایه امتزاج پیدا نکرد. مقادیر سختی و حرارت ورودی هر یک از نمونه‌ها در جدول ۴ آورده شده است. برای به دست آوردن میزان حرارت ورودی هر آزمایش از رابطه ۱ استفاده گردید [۱۸]:

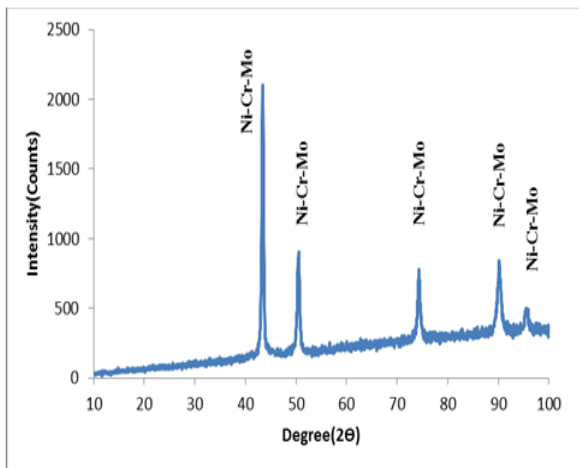
به منظور سخت گردانی جفت سایشی، دیسک‌ها تحت عملیات حرارتی قرار گرفت. برای این کار نمونه‌ها درون کوره قرار داده شد و پس از رسیدن به دمای ۷۲۰ °C به مدت ۲۰ دقیقه نگهداری شد. سپس نمونه‌ها تا دمای ۱۰۶۰ °C درجه سانتی گراد حرارت دید و در این دما به مدت ۴۰ دقیقه نگه داشته شد و در نهایت در روغن سرد گردید تا به سختی ۵۸/۳HRC برسد. سطوح دیسک‌ها با استفاده از سنگ مغناطیسی و سمباده آماده شد تا به زبری متوسط ۰/۱۴ μm رسید. پس از انجام آزمون بارپذیری، بار مورد نظر ۵ نیوتن انتخاب شد و با سرعت خطی ۰/۱m/s در مسافت ۵۰۰ متر طبق استاندارد ASTM G99 آزمون سایش انجام شد. در طی این مسافت هر ۵۰ متر، کاهش وزن نمونه‌ها با کمک ترازوی دیجیتالی با دقت ۰/۱mg اندازه‌گیری شد. مکانیزم سایش نیز به کمک بررسی سطوح سایشی بوسیله میکروسکوپ الکترونی و آزمون طیف نگار تفکیک انرژی مورد مطالعه قرار گرفت.

به‌منظور بررسی تأثیر عملیات سطحی بر مقاومت به خوردگی زیرلایه مسی به کمک دستگاه پتانسیواستات-گالوانواستات IVIUMSTAT آزمون پلاریزاسیون تافل انجام شد. برای رسیدن به شرایط پایا قبل از انجام آزمون

۰/۹۸	۳۳۲	۸
------	-----	---

حالت انجماد در درون جوش با متغیرهای نرخ رشد (R) و گرادیان دمایی (G) مورد بررسی قرار می‌گیرد. به دلیل کشیدگی حوضچه جوش، اختلاف بین حداکثر دمای حوضچه (T_{max}) و دمای مرز حوضچه (T_L) در خط مرکزی جوش، بیشتر از خط ذوب است. بنابراین گرادیان دمایی در جهت عمود بر مرز حوضچه در خط مرکزی جوش (G_{CL}) کمتر از خط ذوب (G_{FL}) خواهد بود. بنابراین به دلیل آنکه $G_{FL} > G_{CL}$ و $R_{CL} >> R_{FL}$ است، می‌توان نوشت [۱۸ و ۱۹]:

$$(G/R)_{CL} \ll (G/R)_{FL} \quad \text{رابطه ۲}$$



شکل ۱. آنالیز پراش پرتو ایکس روکش ایجاد شده حاوی تک فاز γ (Ni-Cr-Mo).

با توجه به رابطه ۲ از خط ذوب به سمت خط مرکزی جوش، نسبت G/R کاهش می‌یابد. با کاهش این نسبت، در منطقه‌ی ذوب حالت انجماد از صفحه‌ی ای به سلولی، دندریتی ستونی و دندریتی هم محور تغییر یابد. ریزساختار جوش به همراه ساختار نواحی مختلف جوش اینکونل ۶۲۵ حاصل از میکروسکوپ نوری در شکل ۲ آورده شده است.

$$Q = \eta \frac{VI}{v} \quad \text{رابطه ۱}$$

که در این رابطه Q میزان حرارت ورودی بر حسب ژول بر میلی‌متر، η بازده منع جوشکاری که در این تحقیق برابر ۰/۶ انتخاب گردید، V ولتاژ، I آمپر و v سرعت جوشکاری بر حسب میلی‌متر بر ثانیه است. با توجه به اینکه در روکش‌کاری جوشی، هدف به دست آوردن حداکثر سختی است، شرایط نمونه شماره ۴ به عنوان شرایط بهینه جوشکاری انتخاب گردید. با استفاده از نرم افزار Image J میزان رقت جوش ۳۴٪ به دست آمد.

ریز ساختار و فاز شناسی

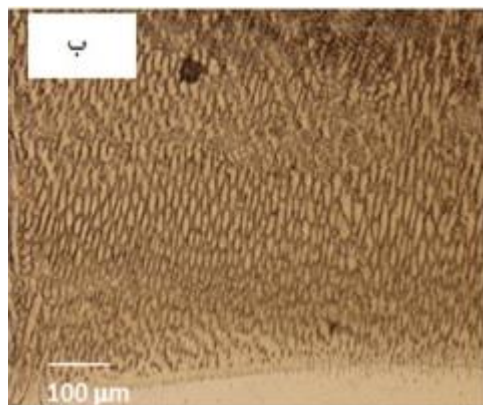
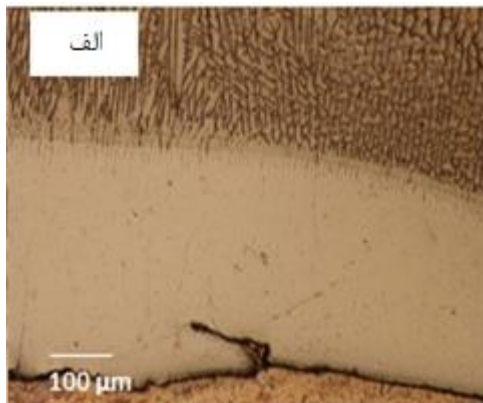
در بررسی‌های انجام شده روی آلیاژهای پایه نیکل استحکام یافته محلول جامد، محققین اعلام کردند که این آلیاژها به صورت آستنیتی منجمد می‌شوند و در پایان نیز کاملاً آستنیتی هستند [۱۹-۲۱]. آنالیز پراش پرتوی ایکس روکش ایجاد شده در شکل ۱ آورده شده است. الگوی پراش جوش، نشان دهنده انجماد تک فاز آستنیتی (γ) است. در پراش پرتو ایکس موجود، اثری از فازهای ثانویه دیده نشد و لذا می‌توان گفت که درصد این فازها (در صورت وجود) کمتر از ۵ می‌باشد.

جدول ۴. مقادیر سختی و حرارت ورودی نمونه‌های جوشکاری شده

شماره نمونه	سختی ($HV_{0.1}$)	حرارت ورودی (kJ/mm)
۱	۲۶۰	۱/۹۸
۲	۲۷۵	۱/۱۷
۳	۲۸۳	۱/۰۳
۴	۳۳۸	۰/۸۸
۵	۳۳۱	۰/۹۴
۶	۲۷۸	۱
۷	۳۳۰	۰/۹۷

می‌رسد که دانه‌های متاثر از حرارت و فلز جوش به هم پیوستند که علت این پدیده حضور تعدادی از دانه‌های فلز پایه درون حوضچه جوش و انجمادشان عنوان شده است [۲۲ و ۲۳].

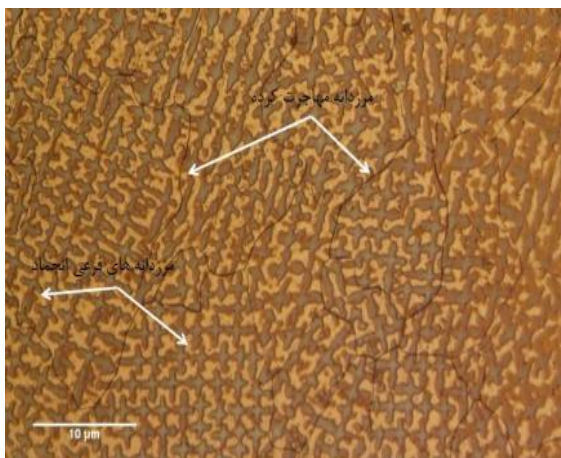
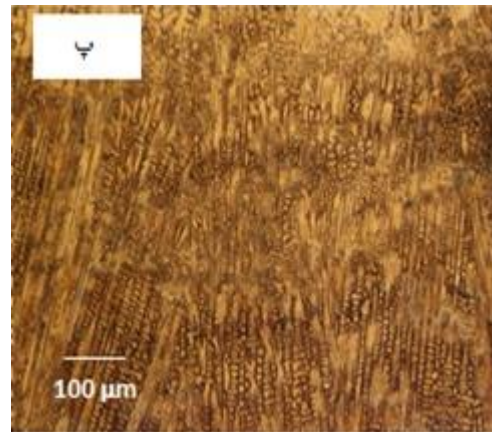
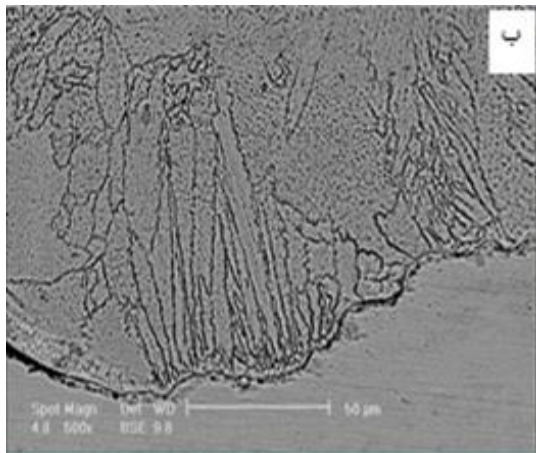
از آنجاییکه بسیاری از عیوب مربوط به منطقه‌ی ذوب طی مرحله‌ی تولید و سرویس در رابطه با مرزها هستند، شناخت طبیعت مرزهای مختلف، یا فصل مشترک‌ها، که در فلز جوش پایه نیکل موجودند بسیار مهم می‌باشد. در شکل ۴ مرزخانه‌های فرعی انجماد و مرزخانه‌های مهاجرت کرده نشان داده شده است. مرزخانه‌های فرعی انجماد جداکننده‌ی دندریت‌های هم محور از یکدیگر هستند. مرزخانه‌های مهاجرت کرده یک مرز با زاویه‌ی بیش از ۳۰ درجه است. بسته به ترکیب شیمیایی ریزساختار در جایی که مهاجرت کرده، ترکیب شیمیایی مرز به صورت موضعی تغییر می‌کند. همچنین ممکن است مقداری جدایش در این مرزخانه‌ها رخ دهد [۱۸ و ۲۳].



بطور کلی با توجه به دیاگرام فازی نیکل-مس، این دو فلز در حالت جامد حلالیت کامل درهم دارند و ترکیبی تولید نمی‌کنند. شکل ۳ فصل مشترک بین فلز پایه و روکش را نشان می‌دهد. با توجه به اینکه ساختار کریستالوگرافی هر دو ماده از نوع FCC است، در فلز جوش مرز نوع اول تشکیل می‌شود. در مرزهای نوع دوم، رشد دانه‌ها در ناحیه فلز جوش دقیقاً به موازات فصل مشترک جوش صورت می‌گیرد. در مرزهای نوع اول، رشد دانه‌ها متفاوت است؛ بدین صورت که مرزخانه‌های در حال انجماد درست از مرزهای درون فلز پایه ادامه پیدا کرده و به صورت عمود بر فصل مشترک جوش به داخل حوضچه ادامه پیدا می‌کند [۱۸]. این نوع رشد دانه‌ها را رشد رونشینی^۱ می‌نامند. شباهت ساختار کریستالی و ترکیب شیمیایی باعث بوجود آمدن رشد رونشینی می‌شود اما در مرزهای نوع دوم به دلیل تفاوت در ترکیب شیمیایی زیرلایه و پوشش، دانه‌های جدید در مرز ذوب جوانه خواهند زد [۱۸]. با توجه به اینکه ساختار کریستالی مس و اینکونل ۶۲۵ یکسان است، در فصل مشترک رشد رونشینی رخ می‌دهد. به این نوع مرزها که حاصل رشد ستونی فلز پایه به درون پوشش اعمالی می‌باشد و عمود بر مرزهای ذوب، جهت دار شده‌اند، مرزهای نوع اول اطلاق می‌شود. دلیل عمود بودن مرزها به حوضچه جوش، وجود بیشترین گرادیان دمایی در این جهت می‌باشد. البته دندریت‌های ستونی یا سلول‌های درون هردانه تمایل به رشد در جهت آسان را دارند. در مواد با ساختار کریستالی مکعبی مرکزدار، جهت <۱۰۰> جهت رشد آسان است [۱۸].

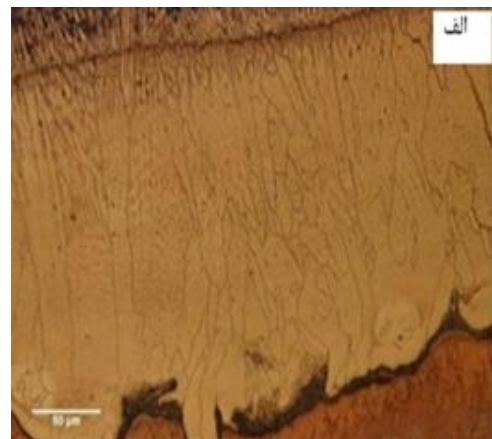
وجود شیب دمایی زیاد در حوضچه جوش باعث جلوگیری از ایجاد جوانه شده لذا هر دانه ابتدا به صورت ادامه یکی از دانه‌های موجود در بخشی از مرز ذوب که در آن پهنای جوش از همه جای دیگر بیشتر است، تشکیل می‌شود. در این حالت دانه‌ها با حرکت مرز ذوب به جلو، به صورت ستونی رشد می‌کنند. بنابراین این طور به نظر

^۱ Epytaxial



شکل ۲. (الف) انجماد صفحه‌ای، (ب) ریزساختار سلولی حاصل از انجماد، (پ) دندریته‌های ستونی، (ت) رشد دندریته‌ها به صورت هم محور.

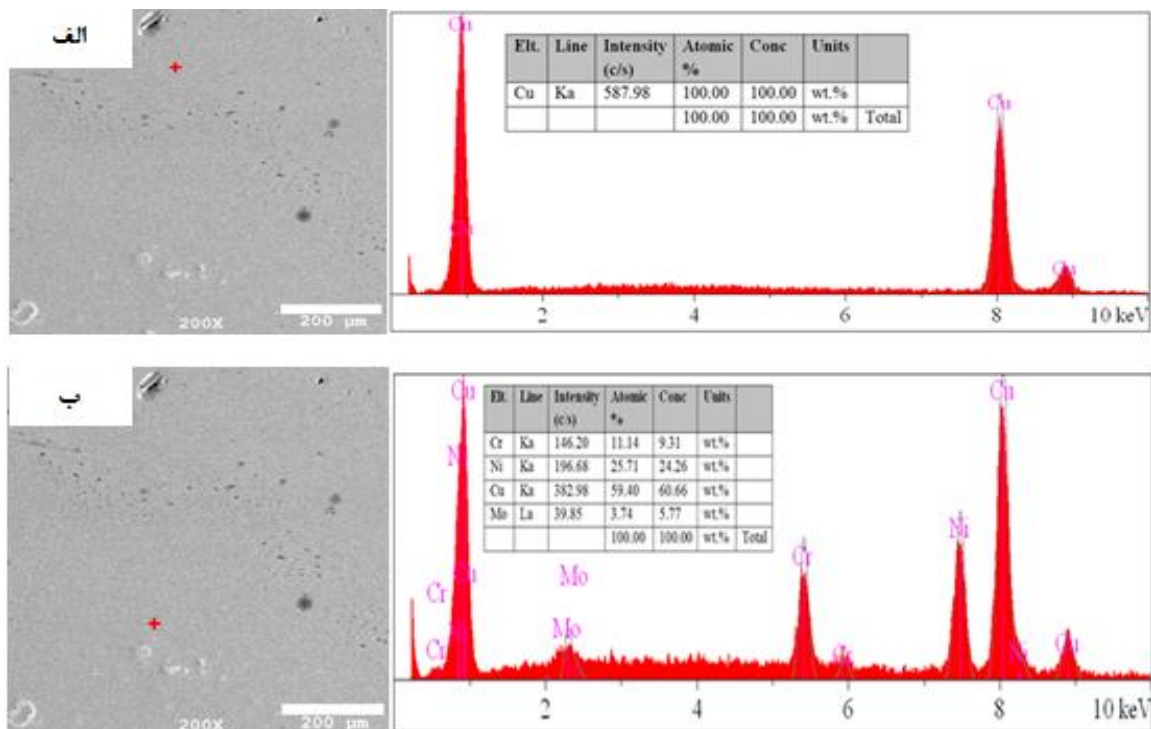
شکل ۴. نمایش مرزهای تشکیل شده در ساختار جوش اینکونل ۶۲۵. تصویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی از جوش نزدیک به زیرلایه همراه با آنالیز نقطه‌ای در شکل ۵ آورده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود هیچ گونه ترکی در این منطقه مشاهده نگردید. علت پیدایش یک پیوند متالورژیکی قوی عاری از تخلخل و ترک را می‌توان حلالیت کامل عناصر نیکل و مس در یکدیگر دانست. در نزدیکی فصل مشترک یک لایه‌ی میانی از جنس مس- نیکل تشکیل گردیده و عناصر تشکیل دهنده‌ی فازهای ثانویه در این منطقه مشاهده نشد. در این منطقه مقادیری از عناصر کروم و مولیبدن نیز مشاهده گردید. ترکیب شیمیایی این لایه با استفاده از آنالیز EDS به صورت $\text{Cu-24.26 Ni-9.31 Cr-5.77 Mo}$ به دست آمد. با استفاده از نرم افزار Image J اندازه متوسط این لایه‌ی میانی اندازه گیری شد. عرض این لایه که در سرتاسر جوش تشکیل شد $174-219 \mu\text{m}$ بوده



شکل ۳. رشد رونشستی در آلیاژ ۶۲۵ روکش کاری شده روی مس (الف) تصویر حاصل از میکروسکوپ نوری و (ب) میکروسکوپ الکترونی.

منطقه‌ی محلول جامد نیکل-مس، از جبهه انجمادی پس زده شدند. این عناصر پس از منطقه‌ی محلول جامد نیکل-مس، درون مناطق بین دندریتی تجمع نموده و تشکیل فاز غنی از مولیبدن و نیوبیم را داده‌اند. تشکیل این فازها با اشکال غیرمنظم در شکل ۶ دیده می‌شود.

که متوسط آن $196 \mu\text{m}$ به دست آمد. با فاصله گرفتن از زیرلایه و نزدیک شدن به جوش، مقدار مس از ۱۰۰ درصد وزنی به حدود ۳۱ درصد وزنی در انتهای لایه‌ی اول کاهش پیدا نمود. همان گونه که دیده شد، عناصر نیوبیم، آلومینیوم، تیتانیوم و تا حدودی مولیبدن، در حین انجماد



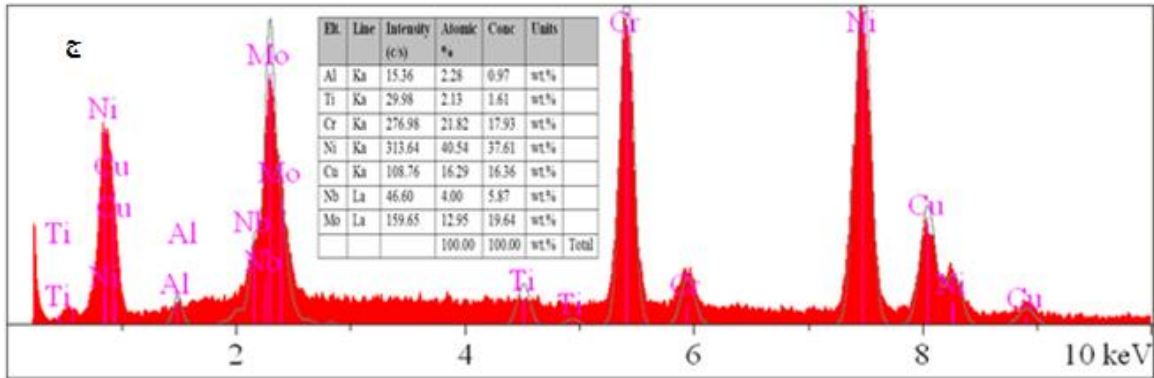
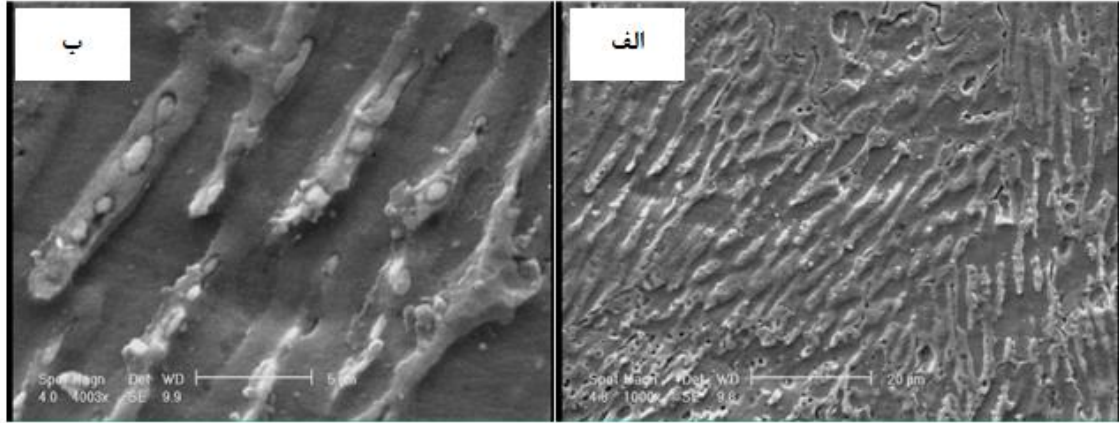
شکل ۵. آنالیز EDS از منطقه‌ی رشد صفحه‌ای (الف) آنالیز نقطه‌ای از زیرلایه و (ب) در منطقه‌ی جوش نزدیک به فصل مشترک.

درصد وزنی بوده که در منطقه‌ی بالایی جوش حدود ۹ درصد به دست آمد. آنالیز خطی نشان داد که عنصر مس در این ذرات تجمع یافته و در دندریت‌ها مقدار کمی مس مشاهده شد. با توجه به اینکه اینکونل ۶۲۵ جزء آلیاژهای استحکام یافته با محلول جامد است، تغییرات سختی در منطقه‌ی جوش تغییر چندانی نداشته و با یک شیب ملایم کاهش یافت اما در نزدیکی منطقه‌ی محلول جامد نیکل-مس، شاهد افزایش سختی هستیم. در حین انجماد لایه‌ی میانی نیکل-مس، این عناصر پس زده می‌شوند و در پشت جبهه‌ی انجماد تجمع می‌کنند. تجمع عناصر تیتانیوم، آهن،

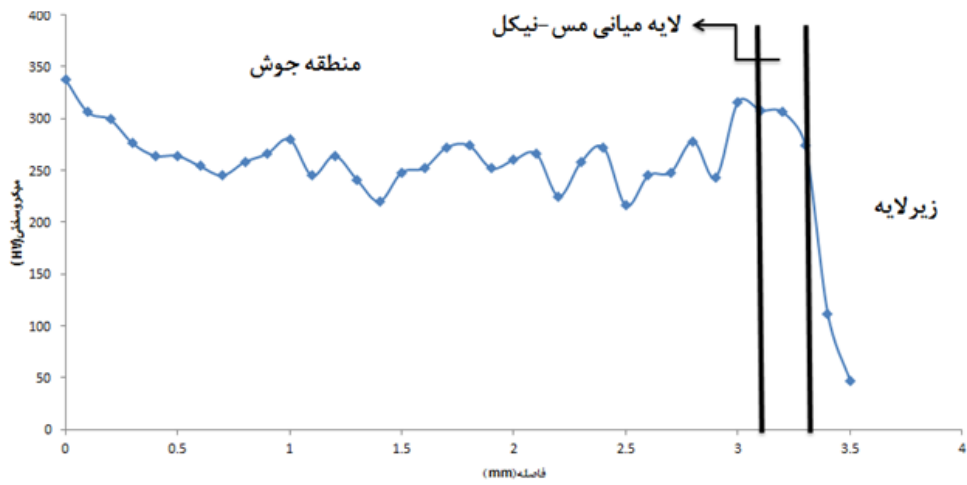
سختی

تغییرات ریزسختی پوشش ایجاد شده از سطح پوشش تا زیرلایه در شکل ۷ دیده می‌شود. بیشترین مقدار سختی در سطح پوشش ۳۳۸ HV گزارش گردید. در سطح پوشش بیشترین سختی به دست آمد که علت آن را می‌توان ریزترشدن ساختار و حضور فازهای ثانویه دانست [۱۴] و [۲۳]. ریزساختار قسمت بالایی جوش در شکل ۸ آورده شده است. بررسی ترکیب شیمیایی این ذرات با ذرات تشکیل شده در منطقه‌ی پایینی جوش تفاوتی جز تغییر در درصد مس موجود نداشت به طوری که درصد مس در فاز ثانویه تشکیل شده در منطقه‌ی پایینی جوش در حدود ۱۶

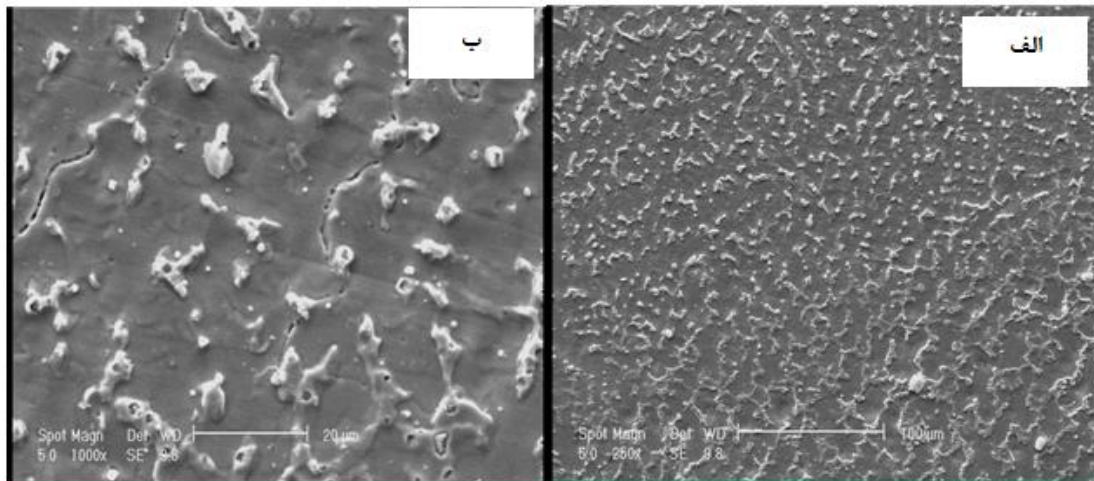
کربن و نیویوم در این منطقه موجب افزایش سختی این ناحیه گردیده است.



شکل ۶. (الف) و (ب) محصولات ثانویه انجمادی در فواصل بین دندریتی (با بزرگنمایی متفاوت) در منطقه ی نزدیک به محلول جامد نیکل-مس، (ج) آنالیز نقطه ای این محصولات.



شکل ۷. تغییرات سختی پوشش از سطح به زیرلایه.

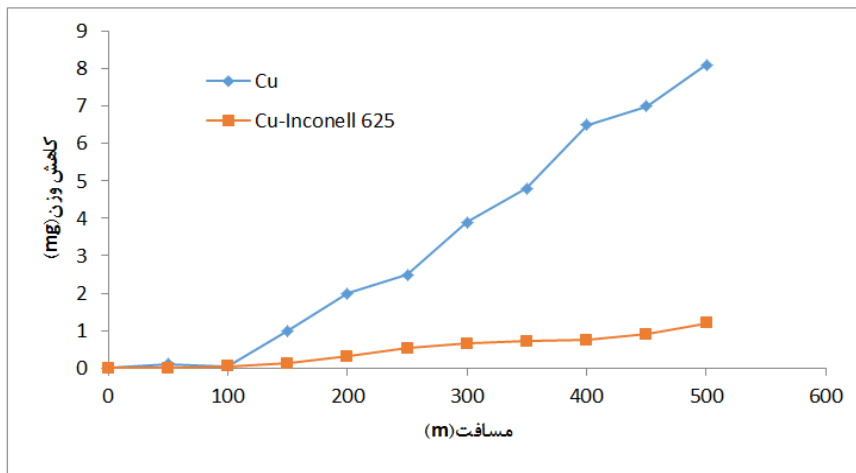


شکل ۸ ریزساختار جوش اینکونل ۶۲۵ در منطقه ی بالایی جوش در بزرگنمایی متفاوت: (الف) ۲۵۰X و (ب) ۱۰۰۰X که نشان دهنده حضور فاز ثانویه به همراه مرزهای ثانویه انجمادی است.

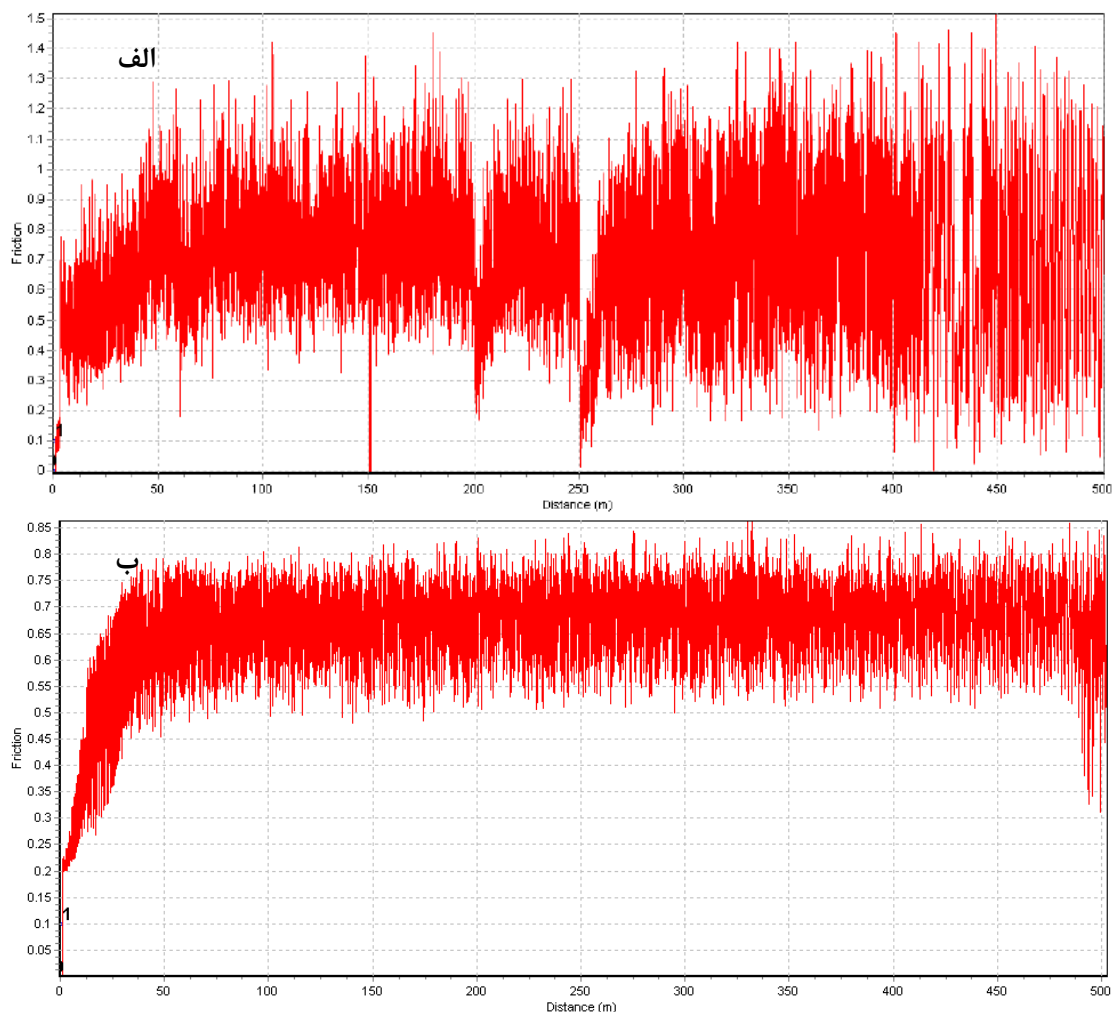
خواص تریبولوژیکی

می باشد به گونه ای که رفتار سایشی پوشش نسبت به زیرلایه حدود ۸۵ درصد بهبود یافته است. ضریب اصطکاک پوشش اینکونل (۰/۸-۰/۳) نیز به مراتب کمتر از زیرلایه مسی (۱/۵-۰/۲) در بار ۵ نیوتن می باشد که دلیلی دیگر بر ارتقای خواص سایشی مس در حضور اینکونل می باشد.

در یک تماس تریبولوژیکی دو جسم جامد دو پدیده اتفاق می افتد: سایش و اصطکاک [۲۴]. نمودارهای کاهش وزن و ضریب اصطکاک مربوط به زیر لایه و پوشش اینکونل در شکل های ۹ و ۱۰ نشان دهنده افزایش قابل توجه مقاومت به سایشی نمونه مسی در اثر حضور پوشش اینکونل ۶۲۵



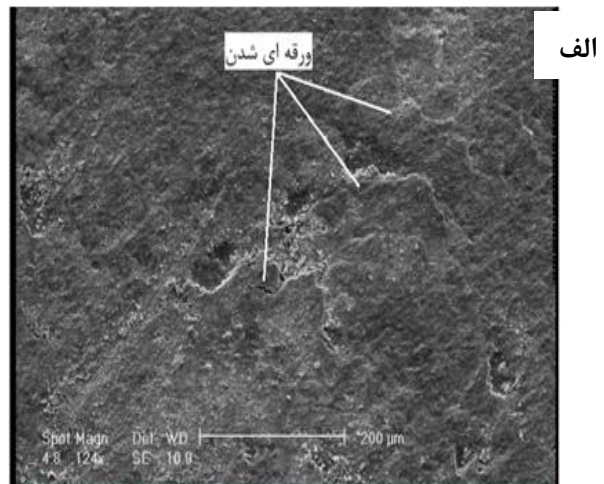
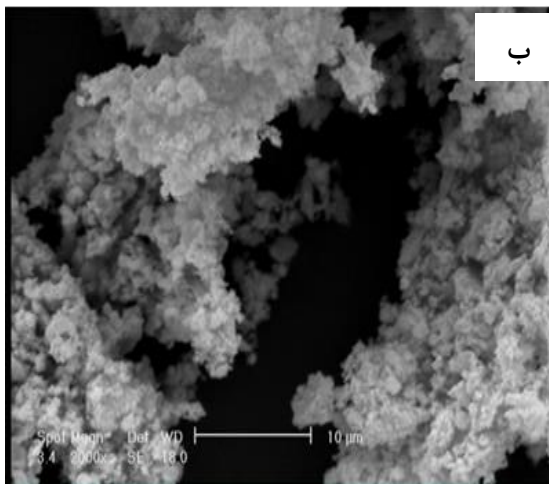
شکل ۹. نمودار کاهش وزن-مسافت در طی آزمون سایش.



شکل ۱۰. نمودار ضریب اصطکاک بر حسب مسافت سایش برای نمونه (الف) مسی و (ب) روکش کاری شده با اینکونل ۶۲۵.

جفت سایشی در دمای محیط وجود نداشته و لذا اثری از لایه‌ی اکسیدی مشاهده نمی‌شود (شکل ۱۱- الف)). ذرات سایشی زیرلایه مسی به صورت کلوخه‌هایی متشکل از ذراتی کروی شکل با اندازه‌ی تقریبی کمتر از $2 \mu\text{m}$ در شکل ۱۱- ب) دیده می‌شود. با توجه به مورفولوژی و اندازه‌ی این ذرات می‌توان گفت که محصولات سایشی غالباً فلزی هستند [۲۵].

به منظور بررسی مکانیزم سایش، سطوح سایش یافته و محصولات سایشی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به شکل ۱۱ مشاهده می‌شود که مکانیزم حاکم برای نمونه مسی، ورقه‌ای شدن می‌باشد. همانطور که در کارهای قبلی نیز مشخص شده است در اثر تماس پین و دیسک با یکدیگر، دمای تریبوسیستم افزایش می‌یابد اما به علت انتقال حرارت بالای مس، امکان تجمع حرارتی در مناطق تحت تماس با

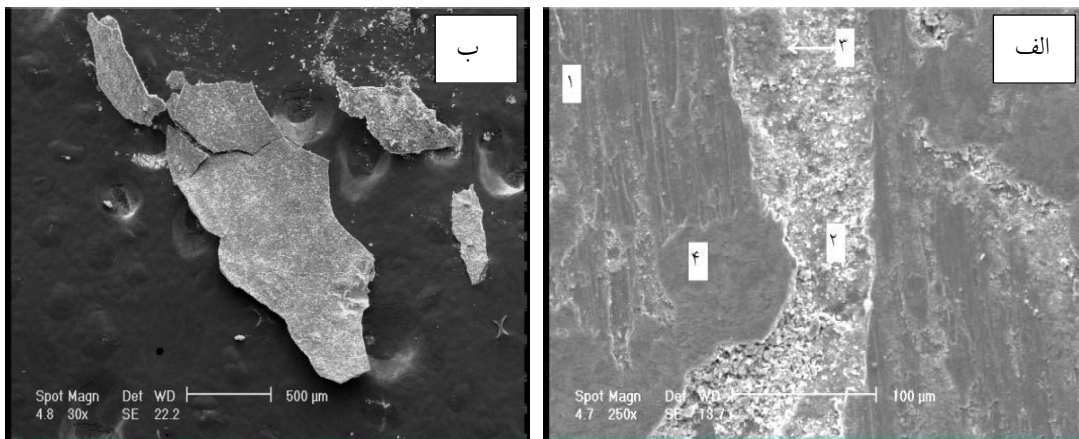


شکل ۱۱. تصاویر SEM از (الف) سطح سایش و (ب) ذرات سایشی پس از آزمون سایش بر زیرلایه مسی.

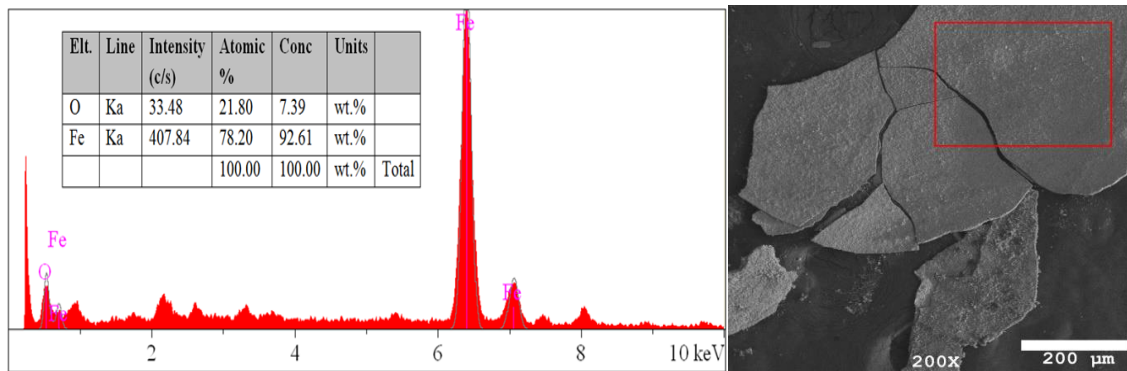
جزایر به همدیگر می‌پیوندند و سطح را پوشش می‌دهند. در اثر افزایش ضخامت لایه‌ی اکسیدی، این لایه شکسته می‌شود و مراحل فوق مجدداً تکرار می‌شود.

بررسی محصولات سایشی (شکل ۱۲-ب) نشان داد اندازه‌ی محصولات سایشی بیش از یک میلی‌متر می‌باشد. برای شناخت بیشتر این محصولات از آنالیز EDS کمک گرفته شد. در آنالیز عنصری فقط عناصر آهن و اکسیژن دیده شد. میزان اکسیژن موجود در حدود ۲۲٪ اتمی بود (شکل ۱۳). بنابراین مطمئناً در حین سایش این پوشش لایه اکسیدی تشکیل شده است. طبق مطالعات انجام شده روی سایش سوپراآلیاژها محصولات سایشی احتمالاً از جنس Fe_2O_3 می‌باشد [۱۷]. در واقع تنش‌های زیاد در اثر شکستن-جوش خوردن و شکستن مجدد محصولات سایشی باعث ایجاد تنش شدید در این محصولات می‌گردد. همچنین خراش‌های ایجاد شده روی سطح نشان می‌دهد که سطح اینکونل ۶۲۵ نیز در اثر سایش از بین رفته است. اما اثری از حضور عناصر اینکونل ۶۲۵ درون آنالیز عنصری و محصولاتی با جنس نمونه مشاهده نشد. با توجه به ضریب اصطکاک بالا و یکسان بودن ترکیب شیمیایی محصولات سایشی و جفت سایشی، مشخص می‌شود که لایه‌ی اکسیدی تشکیل شده از نوع انتقالی است.

شکل ۱۲- (الف) سطح آسیب دیده ناشی از سایش اینکونل ۶۲۵ را نشان می‌دهد. همانگونه که در این شکل مشاهده می‌شود، روی مناطقی از سطح لایه‌ی اکسیدی تشکیل شده است در صورتیکه در نمونه مسی در دمای محیط اثری از لایه‌ی اکسیدی وجود نداشت. مناطق مختلفی در این عکس مشاهده می‌شود که به ۴ منطقه‌ی مختلف تقسیم بندی شده‌اند این مناطق را می‌توان به ترتیب مراحل تشکیل لایه‌ی اکسیدی دانست. با توجه به اینکه سختی جفت سایشی از سختی نمونه به مراتب بالاتر است، در مراحل اولیه‌ی سایش، مکانیزم سایش خراشان موجب پدیدار شدن خطوطی موازی با جهت سایش روی نمونه گردیده‌است (منطقه ۱). سپس محصولات سایشی تولید شده در شیارهای ایجاد شده به دام می‌افتند و بر اثر نیروی اعمالی شکسته و خرد می‌شوند. در اثر حرارت تولید شده ناشی از اصطکاک این ذرات اکسید می‌شوند (منطقه ۲). نیروی اعمالی و دمای ناشی از اصطکاک موجب زیتتر شدن این ذرات به یکدیگر می‌شوند (منطقه ۳). با افزایش مسافت طی شده در آزمون سایش، این لایه به شکل یک لایه‌ی منسجم و مسطح در می‌آید (منطقه ۴). روی سطح سایش یافته، جزایری از لایه‌ی اکسیدی به صورتی که عنوان شد شکل می‌گیرد و با افزایش مسافت طی شده، این



شکل ۱۲. تصاویر SEM از (الف) سطح سایش و (ب) ذرات سایشی پس از آزمون سایش بر پوشش اینکونل ۶۲۵.



شکل ۱۳. نتایج آنالیز EDS از محصولات سایشی اینکونل ۶۲۵.

خوردگی نمونه‌ها نیز توسط رابطه استرن-گری (رابطه ۳) محاسبه [۲۷] و در جدول ۵ آورده شده است.

$$Rp = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2.303icorr(\beta_a + \beta_c)} \quad \text{رابطه ۳}$$

در منحنی‌های پلاریزاسیون، شاخه کاتدی مربوط به آزاد شدن گاز هیدروژن و در برخی موارد گاز اکسیژن و شاخه آندی مربوط به نمونه و نشان دهنده انحلال فلز و واکنش‌های پاسیو شدن مجدد^۲ و یا تشکیل پوشش می‌باشد. همانطور که در شکل ۱۴ قابل مشاهده است شاخه آندی نمونه مسی را می‌توان به سه قسمت تقسیم بندی کرد، که منطقه اول (پتانسیل‌های پایین‌تر) نشان دهنده

خواص خوردگی

آزمون‌های پلاریزاسیون، به دلیل اعمال پتانسیل، قادر به تسریع نفوذ عوامل خوردنده به داخل پوشش‌ها شده و پوشش در معرض هجوم غلظت بیشتری از یون‌های مخرب نظیر کلرید قرار می‌گیرد. لذا یک وضعیت خوردگی تسریع یافته^۱ ایجاد می‌شود [۲۶].

منحنی‌های پلاریزاسیون زیرلایه مسی بدون پوشش و پس از روکش کاری اینکونل ۶۲۵ پس از ۳۰ دقیقه غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم در شکل ۱۴ نشان داده شده است. داده‌های بدست آمده از برون‌یابی تافل منحنی‌های پلاریزاسیون نظیر دانسیته جریان خوردگی (i_{corr})، پتانسیل خوردگی (E_{corr})، شیب‌های آندی و کاتدی (β_a و β_c) در جدول ۵ ارائه شده است. مقادیر مقاومت به

² repassivation

¹ Accelerated Corrosion

در مقابل هجوم یون‌های خورنده عمل کند و نرخ خوردگی مس را تا حدوداً ۸۸۵ برابر کاهش دهد که مقدار بسیار قابل توجهی است. این نرخ خوردگی اندک عملاً به معنای عدم وقوع خوردگی در حضور روکش اینکونل ۶۲۵ می‌باشد.

جدول ۵. داده‌های الکتروشیمیایی بدست آمده از شکل ۱۴

نمونه	E_{corr} (mV vs. SCE)	i_{corr} (nA/cm ²)	β_a (mV.dec ⁻¹)	$-\beta_c$ (mV.dec ⁻¹)	R_p (Ω)
Cu	-۲۲۱/۵	۲۳۹	۷۱	۹۶	1×10^4
Cu-Inconel 625	-۳۰/۸	۰/۲۷	۱۶	۴۱	2×10^4

نتیجه گیری

۱- روکش کاری اینکونل ۶۲۵ با فرایند جوشکاری قوسی تنگستن-گاز، بدون ترک و تخلخل بر سطح مس قابل انجام می‌باشد.

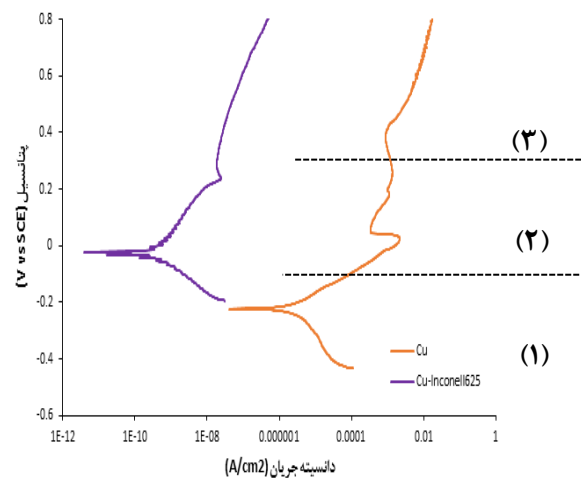
۲- با توجه به حالیت کامل نیکل و مس در یکدیگر، یک لایه میانی با ترکیب شیمیایی Cu-Ni-Cr-Mo در ساختار تشکیل شده است. این لایه موجب پیدایش یک شیب مناسب سختی از زیرلایه به روکش می‌گردد.

۳- ساختار روکش ایجاد شده روی مس بصورت محلول جامد آستنیتی همراه با ذرات تقویت کننده زمینه است که حضور این ذرات درون فاز آستنیتی موجب افزایش سختی سطح تا ۳۳۸ ویکرز می‌شود.

۴- مقایسه رفتار سایشی پوشش ایجاد شده با زیرلایه، نشان داد که مقاومت به سایش پوشش در بار ۵ نیوتن و دمای محیط نسبت به مقاومت به سایش زیرلایه، حدود ۸۵ درصد بهبود یافته است.

۵- بهبود رفتار سایشی پوشش نسبت به زیرلایه را می‌توان به تغییر مکانیزم سایش از مکانیزم ورقه‌ای شدن به مکانیزم سایش اکسیداسیونی نسبت داد.

ناحیه فعال تافل است که رفتار انتقال بار و انتقال جرم کنترل کننده سیستیک خوردگی می‌باشد. ناحیه دوم یا عبارتی پیک اول بیانگر انحلال فلز و تشکیل لایه CuCl در معرض محیط کلریدی است که در این محدوده، نرخ واکنش آندی توسط تشکیل و یا انحلال لایه CuCl می‌باشد و ناحیه سوم (پیک دوم) که در پتانسیل‌های بالاتر شکل می‌گیرد، بعلت تشکیل لایه اکسیدی مس (CuO) رخ می‌دهد [۲۸].



شکل ۱۴. منحنی‌های پلاریزاسیون زیرلایه مسی و پوشش اینکونل ۶۲۵

داده‌های ارائه شده (جدول ۵) بوضوح نشان می‌دهد که روکش کاری توسط اینکونل رفتار خوردگی بسیار مطلوبی را فراهم می‌کند. مطابق شکل ۱ (نتایج XRD) روکش کاری توسط اینکونل ۶۲۵ موجب تشکیل یک ساختار تک فاز آستنیتی Ni-Cr-Mo بر سطح فلز شده است، که این فاز بدلیل حالیت کامل عناصر نیکل و مس در یکدیگر، پیوند متالورژیکی قوی عاری از تخلخل و ترک با زیرلایه مسی ایجاد کرده است. لذا مقاومت به خوردگی بالای این لایه را می‌توان بنابر سه دلیل دانست: (۱) فاز ایجاد شده بر سطح تک فاز بوده و هیچ فاز ثانویه ای در پوشش مشاهده نشد. (۲) این فاز پیوند بسیار قوی با زیرلایه داشته است. (۳) عناصر Ni، Cr و Mo عناصری مقاوم به خوردگی می‌باشند [۲۹ و ۳۰]. بنابراین این پوشش می‌تواند مانند سدی

فرایند جوشکاری GTAW، نشریه علمی پژوهشی علوم و مهندسی سطح، ۳۷(۱۳۹۷) ۱۵-۲۵.

10. A. Dudek, B. Lisiecka, *Surface Treatment Proposals for the Automotive Industry by the Example of 316L Steel, Multidisciplinary Aspects of Production Engineering*, 1 (2018) 369-376.

11. H. Abed, F. M. Ghaini, H. R. Shahverdi, *Characterization of Fe49Cr18Mo7B16C4Nb6 high-entropy hardfacing layers produced by gas tungsten arc welding (GTAW) process*, *Surface and Coatings Technology*, 352 (2018) 360-369.

13. M. J. Ciesalk, *The welding and solidification metallurgy of alloy 625*, *Welding Research Supplement*, (1991) 49-56.

14. H. Kashani, A. Amadeh, H. M. Ghasemi, *Room and high temperature wear behaviors of nickel and cobalt base weld overlay coatings on hot forging dies*, *Wear*, 262 (2007) 800-806, 2007.

15. A. H. Elsayy, *Characterization of the GTAW fusion line phases for superferritic stainless steel weldments*, *Journal of Materials Processing Technology*, 118 (2001) 127-131.

16. M. Rozmus-Górnikowska, M. Blicharski, J. Kusiński, *Influence of weld overlaying methods on microstructure and chemical composition of Inconel 625 boiler pipe coatings*, *Metallic Materials*, 52 (2014) 1-7.

17. M. J. Moradi, M. Ketabchi, *An Experimental Study of Microstructure and Mechanical Behavior of Alloy 625 Weld Overlay Deposited on ASTM A516 Grade 70*, *Indian Journal of Science and Technology*, 8 (2015) 1-5.

۱۸. م. شمعیان، ع. اشرفی، متالورژی جوشکاری، دانشگاه صنعتی اصفهان: مرکز نشر دانشگاه صنعتی اصفهان، ۱۳۹۳.

19. X. Xixue, D. Xinjie, W. Baosen, *The effect of post-weld heat treatment temperature on the microstructure of Inconel 625 deposited metal*, *Journal of Alloys and Compounds*, 593 (2014) 110-116.

20. K. Feng, Y. Chen, P. Deng, Y. Li, H. Zhao, F. Lu, Z. Li, *Improved high-temperature hardness and wear resistance of Inconel 625 coatings fabricated by laser cladding*, *Journal*

۶- حضور کروم، نیکل و همچنین ساختار یک شکل آستیتی و ایجاد پیوندهای قوی متالورژیکی با زیرلایه باعث کاهش ۸۸۵ برابری نرخ خوردگی پوشش اینکونل ۶۲۵ در مقایسه با زیرلایه مسی می‌گردد.

مراجع

1. N. Karthik, Y.R. Lee, M.G. Sethuraman, *Hybrid sol-gel/thiourea binary coating for the mitigation of copper corrosion in neutral medium*, *Progress in Organic Coatings*, 102 (2017) 259-267.

2. J. Jiang, R. Li, T. Yuan, P. Niu, C. Chen, K. Zhou, *Microstructural evolution and wear performance of the high-entropy FeMnCoCr alloy/TiC/CaF₂ self-lubricating composite coatings on copper prepared by laser cladding for continuous casting mold*, *Journal of Materials Research*, 55 (2019) 1-12.

3. E. Mohammadi, H. Nasiri, J. V. Khaki, S. M. Zebarjad, *Copper-alumina nanocomposite coating on copper substrate through solution combustion*, *Ceramics International*, 44 (2018) 3226-3230.

4. J. Chen, S. J. Bull, *The investigation of creep of electroplated Sn and Ni-Sn coating on copper at room temperature by nanoindentation*, *Surface and Coatings Technology*, 203 (2009) 1609-1617.

5. B. Jiang, S. L. Jiang, A. L. Ma, Y. G. Zheng, *Effect of heat treatment on erosion-corrosion behavior of electroless Ni-P coatings in saline water*, *Materials and Manufacturing Processes*, 29 (2014) 74-82.

6. P. Zhang, M. Li, Z. Yu, *Microstructures Evolution and Micromechanics Features of Ni-Cr-Si Coatings Deposited on Copper by Laser Cladding*, *Materials*, 11 (2018) 14-26.

7. F. H. Lu, H. Y. Chen, *Characterization of titanium nitride films deposited by cathodic arc plasma technique on copper substrates*, *Surface and Coatings Technology*, 130 (2000) 290-296.

8. B. Silwal, J. Walker, D. West, *Hot-wire GTAW cladding: inconel 625 on 347 stainless steel*, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 12 (2019) 1-10.

۹. ا. ق. رحمتی، ر. درخشنده، م. کریمی، بررسی ریزساختار و سختی فولاد منگنزی با ایجاد لایه حاوی ذرات WC توسط

of Materials Processing Technology, 243 (2017) 82-91.

21. S. K. Rai, A. Kumar, V. Shankar, T. Jayakumar, K. B. S. Rao, B. Raj, *Characterization of microstructures in Inconel 625 using X-ray diffraction peak broadening and lattice parameter measurements*, Scripta Materialia, 51 (2004) 59-63.

22. F. Xu, Y. Lv, Y. Liu, F. Shu, P. He, B. Xu, *Microstructural evolution and mechanical properties of Inconel 625 alloy during pulsed plasma arc deposition process*, Journal of Materials Science & Technology, 29 (2013) 480-488.

23. J. F. Wang, Q. J. Sun, H. Wang, J. P. Liu, J. C. Feng, *Effect of location on microstructure and mechanical properties of additive layer manufactured Inconel 625 using gas tungsten arc welding*, Materials Science and Engineering: A, 676 (2016) 395-405.

24. M. Palaniappa, S. K. Seshadri, *Friction and wear behavior of electroless Ni-P and Ni-W-P alloy coatings*, Wear, 265 (2008) 735-740.

۲۵. ف. اشرفی زاده، م. صالحی، متالورژی سطح و تریبولوژی، جلد اول، انتشارات انجمن علوم و تکنولوژی سطح ایران، ۱۳۷۴.

26. D. E. Talbot, J. D. Talbot, *Corrosion science and technology*, CRC Press, 2018.

27. V. Feliu, J. A. González, C. Adrade, S. Feliu, *Equivalent circuit for modelling the steel-concrete interface. II. Complications in applying the stern-gear equation to corrosion rate determinations*, Corrosion Science, 40 (1998) 995-1006.

28. A. M. Alfantazi, T. M. Ahmed, D. Tromans, *Corrosion behavior of copper alloys in chloride media*, Materials & Design, 30 (2009) 2425-2430.

29. T. E. Abioye, D. G. McCartney, A. T. Clare, *Laser cladding of Inconel 625 wire for corrosion protection*, Journal of Materials Processing Technology, 217 (2015) 232-240.

30. N. Papageorgiou, A. Von Bonin, N. Espallargas, *Tribocorrosion mechanisms of NiCrMo-625 alloy: an electrochemical modeling approach*, Tribology International, 73(2014) 177-186.