

تأثیر دما و زمان اتصال بر ریزساختار و خواص مکانیکی اتصال TLP سوپرآلیاژ IN-738LC ایجاد شده توسط فویل آمورف MBF-15

بهزاد بینش*
علی جزایری قره‌باغ
علیرضا فروغی

دانشجوی دکتری مهندسی مواد، پژوهشکده توسعه تکنولوژی، جهاد دانشگاهی صنعتی شریف، تهران، ایران
دانشیار مهندسی مواد، پژوهشکده توسعه تکنولوژی، جهاد دانشگاهی صنعتی شریف، تهران، ایران
دانشجوی دکتری مهندسی مواد، پژوهشکده توسعه تکنولوژی، جهاد دانشگاهی صنعتی شریف، تهران، ایران

چکیده

در این پژوهش اتصال سوپرآلیاژ IN-738LC به روش فاز مایع گذرا با استفاده از فویل آمورف MBF-15 تولید شده به روش ریخته ریزی نوارهای عریض مورد بررسی قرار گرفت. فرایند اتصال در دماهای $1130-1170^{\circ}\text{C}$ و زمان‌های ۵-۶۰ دقیقه تحت اتمسفر خلاء انجام شد. نتایج بررسی‌های ریزساختاری نشان داد که فازهای یوتکتیک تشکیل شده در ناحیه انجماد غیر همدم (ASZ)، ذرات بورایدی غنی از نیکل و کروم و سیلیسید نیکل می‌باشند و رسوبات ریز سیلیسید نیکل در اثر تحول حالت جامد در حین سرد شدن در زمینه محلول جامد γ رسوب می‌کنند. رسوبات بورایدی و کربو بورایدی غنی از کروم با مورفولوژی سوزنی و بلوکی شکل در ناحیه متأثر از نفوذ (DAZ) مشاهده گردید. میزان فازهای یوتکتیک و ترکیبات تشکیل شده در ناحیه مرکزی اتصال با افزایش زمان اتصال کاهش پیدا می‌کند. با انجام اتصال در دمای 1130°C به مدت ۳۰ دقیقه فرآیند انجماد همدم کامل شد اما برخلاف انتظار با افزایش دما به 1170°C ، سرعت مرحله انجماد همدم کاهش پیدا کرد. با کامل شدن انجماد همدم و حذف ترکیبات بین فلزی ترد در ناحیه مرکزی اتصال، استحکام برشی افزایش پیدا کرد. تصاویر SEM سطح شکست برشی نمونه‌ها با انجماد همدمای کامل نشانگر شکست نرم و نمونه‌های دارای ناحیه انجماد غیر همدم نشانگر شکست ترد بود.

واژه‌های کلیدی: اتصال TLP، سوپرآلیاژ IN-738LC، فویل آمورف، انجماد همدم، ریخته ریزی نوارهای عریض.

Effects of Bonding Temperature and Time on the Microstructure and Mechanical Properties of TLP Bonded IN-738LC Superalloy Using MBF-15 Amorphous Foil

B. Binesh
A. Jazayeri Gharehbagh
A. R. Foroughi

Materials Engineering, Materials Research Center, ACECR, Tehran, Iran
Materials Engineering, Materials Research Center, ACECR, Tehran, Iran
Materials Engineering, Materials Research Center, ACECR, Tehran, Iran

Abstract

In this research, the TLP bonding of IN-738LC nickel based superalloy was studied using MBF-15 amorphous foil produced by planar flow casting process. The bonding process was performed at $1130-1170^{\circ}\text{C}$ for 5-60 min under vacuum atmosphere. Microstructural examinations revealed that the eutectic phases formed in non-isothermal solidified zone (ASZ) are Nickel and Chromium rich borides and Nickel silicides. Nickel silicide fine precipitates forms within γ solid solution via solid state precipitation during cooling. The blocky and acicular Cr-rich boride and carboboride precipitates were observed at diffusion affected zone (DAZ). The fraction of center zone eutectic and intermetallic phases was decreased by an increase in the bonding time. It was found that isothermal solidification was completed by performing TLP process at 1130°C for 30 min. However, the isothermal solidification rate was decreased with increasing of TLP bonding temperature up 1170°C . The shear strength was increased by completing of an isothermal solidification stage and elimination of brittle intermetallic particles in centerline of the bonding zone. The SEM micrographs of shear fracture surfaces of the specimens with complete isothermal solidification showed ductile and specimens with athermal solidified zone showed brittle fracture.

Keywords: TLP bonding, IN-738LC superalloy, Amorphous foil, Isothermal solidification, Planar Flow Casting.

۱- مقدمه

غیره، اضافه گردیده است. مجموعه تا دمایی مابین دمای ذوب آلیاژ اتصال‌دهنده و فلز پایه گرما داده می‌شود تا ماده اتصال‌دهنده ذوب شده و لایه‌ای از مذاب مابین دو سطح فلز پایه قرار گیرد. با نفوذ عناصر از آلیاژ اتصال‌دهنده به داخل فلز پایه و بالعکس، اتصال میان دو قطعه برقرار می‌شود. مزیت اصلی فرآیند TLP دمای ذوب بالاتر اتصال ایجاد شده نسبت به دمای فرآیند اتصال است، لذا این امکان وجود دارد که قطعه بعد از انجام فرآیند اتصال در دمای بالاتری مورد استفاده قرار گیرد [۳ و ۲].

فاز مایع گذرا^۱ (TLP) نوعی فرآیند وصل کردن قطعات فلزی و سرامیکی است که برای اولین بار در سال ۱۹۷۱ برای بهبود خواص اتصال سوپرآلیاژهای پایه نیکل و غلبه بر مشکلات موجود حین جوشکاری این خانواده از آلیاژها معرفی گردید [۱]. در TLP لایه‌ای از ماده اتصال‌دهنده مابین دو قطعه از فلز پایه قرار داده می‌شود. آلیاژ اتصال‌دهنده ترکیب شیمیایی نزدیک به فلز پایه را دارد با این تفاوت که به آن عناصر کاهش دهنده نقطه ذوب، همانند بور، سیلیسیم و

¹ Transient Liquid Phase bonding

* نویسنده مکاتبه کننده، آدرس پست الکترونیکی: binesh.kntu@gmail.com

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۳/۰۳

تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۷/۱۲

آلیاژ IN-738LC از جمله سوپرآلیاژهای پایه نیکل پلی کریستال می باشد که به روش ریخته گری دقیق تولید شده و از آن در ساخت قطعات توربین های گازی استفاده می شود [۴]. استحکام دما بالای این آلیاژ ناشی از رسوب ذرات ریز فاز γ' ($\text{Ni}_3\text{Al,Ti}$) و کاربیدهای (MC و M_{23}C_6) در زمینه محلول جامد فاز γ می باشد [۵]. در طی فرایند جوشکاری سوپرآلیاژهای پایه نیکل و بویژه آلیاژ IN-738LC، ناحیه متأثر از گرما (HAZ) دچار نرم شدگی در اثر انحلال رسوبات می شود که این امر می تواند منجر به بروز ترک در این ناحیه از قطعات سوپرآلیاژ در حین عملیات حرارتی پس از جوشکاری شده و خواص استحکامی آن را به شدت کاهش دهد [۶]. اتصال قطعات سوپرآلیاژ IN-738 با استفاده از فرایند اتصال نفوذی و روش های مختلف لحیم کاری نیز با برخی مشکلات همراه می باشد که کاربردهای صنعتی این گروه از فرایندهای اتصال را محدود ساخته است. به منظور غلبه بر این مشکلات، روش اتصال فاز مایع گذرا (TLP) در طی سال های اخیر از سوی بسیاری از محققین مورد توجه قرار گرفته است [۷-۱۰].

به کارگیری فویل های آمورف به عنوان ماده لحیم در فرایند TLP برای اولین بار در سال ۱۹۹۸ توسط رابینکین و همکارانش [۱۱] مطرح گردید و پس از آن جهت لحیم کاری انواع سوپرآلیاژها و فولادها مورد استفاده قرار گرفته و کاربردهای گسترده صنعتی پیدا کرده است [۱۲ و ۱۳]. اتصال به روش TLP سوپرآلیاژ IN-738LC با استفاده از فویل های آمورف پایه نیکل نظیر BNi3، 150 Microbraz و Amdry DF-3 توسط محققین مختلف مورد مطالعه قرار گرفته و تاثیر پارامترهای مختلف فرایند اتصال بر تحولات ریزساختاری و نرخ فرایند انجماد همدم بررسی شده است [۷ و ۱۴ و ۱۵]. آلیاژ MBF-15 از جمله آلیاژهای اتصال دهنده پایه نیکل حاوی عناصر کاهش دهنده نقطه ذوب بور و سیلیسیم می باشد که تاکنون مورد توجه زیادی جهت اتصال آلیاژها قرار نگرفته است. در پژوهش حاضر، فویل آمورف MBF-15 که برای اولین بار در کشور در طی سال های اخیر در گروه پژوهشی متالورژی سازمان جهاد دانشگاهی صنعتی شریف به روش ریخته ریزی نوارهای عریض (Planar Flow Casting) تولید شده است، به منظور اتصال TLP آلیاژ IN-738LC مورد استفاده قرار گرفت و با تغییر پارامترهای فرایند نظیر دما و زمان لحیم کاری، تحولات ریزساختاری ناحیه اتصال بررسی و شرایط بهینه فرایند تعیین شد. خواص استحکامی نمونه های اتصال داده شده با اعمال نیروی

برشی بر مقطع اتصال با کمک یک فیکسچر مخصوص مورد بررسی قرار گرفت.

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد

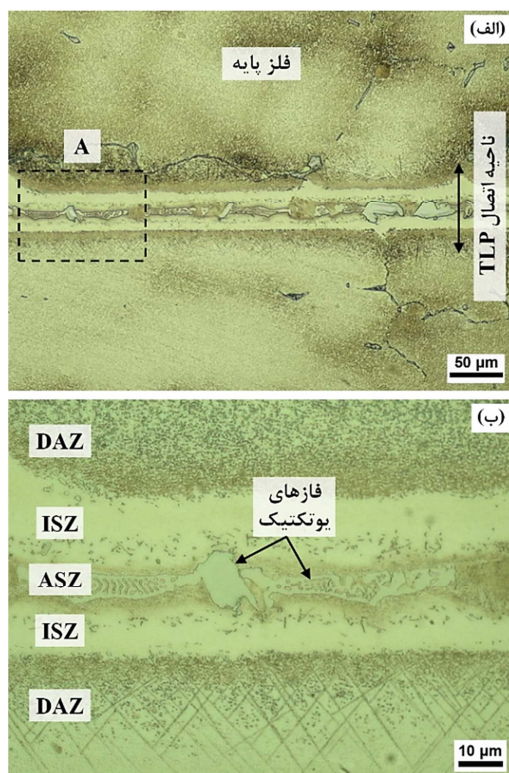
فلز پایه مورد استفاده در این تحقیق سوپرآلیاژ پایه نیکل IN-738LC ریختگی با ترکیب شیمیایی اسمی مطابق جدول ۱ بود. فرایند اتصال TLP با استفاده از فویل آمورف MBF-15 تولید شده به روش ریخته ریزی نوارهای عریض با ضخامت ۳۵ میکرومتر و ترکیب شیمیایی مطابق جدول ۱ انجام گرفت. به منظور تعیین دماهای حد جامد و حد مایع فویل آمورف تولید شده از دستگاه آنالیز حرارتی تفاضلی (DTA) مدل NETZSCH STA 409 PC/PG استفاده شد. برای انجام این آزمایش ۳۰ میلی گرم از ماده در بوتله آلومینایی قرار داده شده و تحت جریان گاز آرگون با نرخ $20^\circ\text{C}/\text{min}$ تا دمای 1300°C حرارت داده شد. با استفاده از منحنی DTA به دست آمده، دماهای حدجامد و حدمای فویل MBF-15 ریخته ریزی شده به ترتیب برابر 976°C و 1115°C تعیین شد.

۲-۲- فرایند TLP

نمونه های آزمون با استفاده از دستگاه وایر کات از شمش ریختگی IN-738LC با ابعاد $10 \times 10 \times 5$ mm برش داده شدند. سطوح لحیم کاری به منظور حذف لایه اکسید سطحی، سنباده زنی و پولیش شدند. سپس نمونه ها در محلول استون و با استفاده از دستگاه التراسونیک به مدت ۱۵ دقیقه شستشو داده شدند. فویل های آمورف MBF-15 با ابعاد 10×10 mm و ضخامت ۳۵ میکرومتر در بین سطوح پولیش شده قرار داده شده و به منظور ثابت نگه داشتن نمونه ها از یک فیکسچر از جنس فولاد زنگ نزن استفاده شد. فرایند لحیم کاری TLP در کوره تیوبی تحت خلأ 10^{-5} torr و در دماهای 1130°C ، 1150°C و 1170°C و زمان های مختلف انجام شد. مطابق سیکل طرحواره نشان داده شده در شکل ۱، نمونه ها با نرخ $^\circ\text{C}/\text{min}$ تا دمای مشخص شده حرارت داده شده و پس از نگهداری به مدت معین در داخل کوره، تحت اتمسفر خلأ تا دمای محیط سرد شدند.

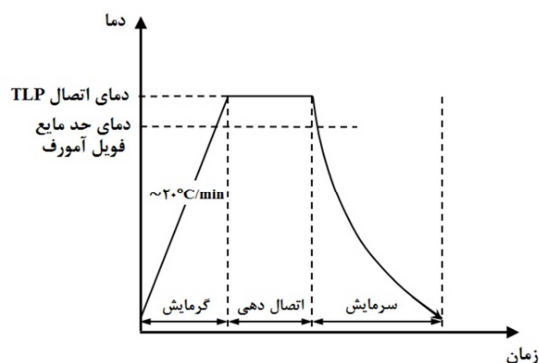
جدول ۱- ترکیب شیمیایی اسمی فلز پایه و آلیاژ اتصال دهنده (برحسب درصد وزنی)

آلیاژ	C	Cr	Co	Mo	Ti	Al	Si	Ta	W	B	Fe	Zr	Nb	Ni
IN-738LC	۰/۱۱	۱۶/۱	۸/۳	۱/۷	۳/۳	۳/۵	۰/۰۵	۱/۶	۲/۹	۰/۰۰۷	۰/۰۹	۰/۰۵	۰/۸	باقی مانده
MBF-15	۰/۰۳	۱۳/۰	۱/۰	-	-	-	۴/۵	-	-	۲/۸	۴/۲	-	-	باقی مانده



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ نوری از ریزساختار ناحیه اتصال ایجاد شده در دمای 1130°C و زمان ۵ دقیقه

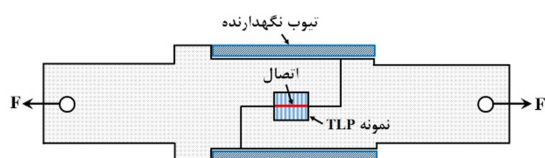
وجود عناصر آلیاژی نظیر Ti, Nb و Al نشان دهنده حل شدن فلز پایه و نفوذ این عناصر به منطقه اتصال می‌باشد. در حین فرایند TLP، به دلیل اینکه نقطه ذوب فویل لحیم پایین‌تر از دمای اتصال است، ابتدا فویل لحیم ذوب شده و نفوذ عناصر آلیاژی به میزان قابل توجهی بین فلز پایه و فویل لحیم صورت می‌گیرد. از آنجا که سرعت نفوذ در فاز مایع بسیار بیشتر از فاز جامد است، بنابراین فرض می‌شود که فاز مایع ابتدا با حل کردن مقداری از عناصر آلیاژی موجود در فلز پایه به‌طور سریع به ترکیب تعادلی با فاز جامد مجاور برسد. این مرحله بسیار سریع‌تر از نفوذ عناصر کاهش دهنده نقطه ذوب نظیر بور و سیلیسیم، به داخل ساختار فلز پایه انجام می‌شود. پس از به تعادل رسیدن مذاب با جامد، نفوذ عناصر کاهش دهنده نقطه ذوب کنترل کننده نرخ فرآیند خواهد بود. با نفوذ این عناصر به داخل شبکه فاز جامد، ترکیب مذاب از این عناصر فقیر شده و بنابراین دمای حد مایع آن افزایش می‌یابد. به محض بالاتر رفتن دمای حد مایع از دمای فرایند TLP مرحله انجماد همدا آغاز می‌گردد. با گذشت زمان و نفوذ بیشتر این عناصر به داخل فاز جامد، منطقه انجماد یافته از فصل مشترک فاز جامد با ناحیه اتصال به سمت مرکز ناحیه اتصال گسترش می‌یابد. در حین انجماد همدا، پس‌زده شدن عناصر آلیاژی از ناحیه انجماد یافته باعث می‌شود که ساختار این ناحیه شامل محلول جامد γ بوده (منطقه ISZ در شکل ۳-ب) و تشکیل فازهای ثانویه قابل توجه نمی‌باشد.



شکل ۱- طرحواره سیکل فرایند TLP تحت خلاء

۳-۲- بررسی‌های ریزساختاری و خواص مکانیکی

نمونه‌های لحیم‌کاری شده جهت بررسی‌های ریزساختاری در راستای عمود بر ناحیه اتصال مقطع زده شده و پس از سنباده‌زنی و پولیش با استفاده از محلول ماربل با ترکیب شیمیایی $50\text{ mL H}_2\text{O}$ - 10 g CuSO_4 - 50 mL HCl اچ شدند. مطالعه ریزساختار نمونه‌ها با استفاده از دستگاه میکروسکوپ نوری مدل NEOPHOT 32 و میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل MIRA3TESCAN مجهز به سیستم طیف نگار تفکیک انرژی (EDS) انجام پذیرفت. آزمایش استحکام برشی در دمای محیط با استفاده از دستگاه کشش ۲۵ تن مدل Schenck با سرعت کشش 1 mm/min بر اساس استاندارد ASTM E8 انجام گرفت. جهت اعمال نیروی برشی بر مقطع اتصال نمونه‌ها، در آزمایش کشش از فیکسچر طراحی و ساخته شده از جنس فولاد VCN 150 مطابق شکل ۲ استفاده شد.



شکل ۲- شماتیک فیکسچر مورد استفاده جهت آزمون استحکام برشی

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ریزساختار ناحیه اتصال

شکل ۳-الف ریزساختار معمول ناحیه اتصال TLP ایجاد شده با استفاده از فویل آمورف MBF-15 با ضخامت ۳۵ میکرومتر را در دمای 1130°C و زمان ۵ دقیقه نشان می‌دهد. تصویر میکروسکوپی ناحیه A با بزرگنمایی بالاتر در شکل ۳-ب نشان داده شده است. همان‌طور که در تصاویر فوق مشخص است، ناحیه اتصال را می‌توان شامل بر سه منطقه مجزا به شرح ذیل در نظر گرفت:

- ۱) ناحیه انجماد غیرهمدا- ASZ (Athermal Solidified Zone)
 - ۲) ناحیه انجماد همدا- ISZ (Isothermal Solidified Zone)
 - ۳) ناحیه متأثر از نفوذ- DAZ (Diffusion Affected Zone)
- ناحیه ISZ شامل فاز محلول جامد γ پرویوتکتیک می‌باشد. نتایج آنالیز SEM-EDS این ناحیه در جدول ۲ آورده شده است.

۳-۱-۱- ناحیه ASZ

ریزساختار ناحیه ASZ مطابق شکل ۳-ب، دارای مورفولوژی یوتکتیکی است که در شرایط غیرهمدمانجماد پیدا می‌کند. این ناحیه به دلیل عدم وجود زمان کافی جهت تکمیل فرایند انجماد همدمانجماد بور تشکیل می‌گردد. فرایند سرد شدن نیروی محرکه اصلی جهت انجماد غیرهمدمانجماد می‌باشد. تصاویر SEM ریزساختار ناحیه ASZ در شکل ۴ نشان داده شده است. همانطور که از تصاویر SEM فوق مشخص است، ریزساختار ASZ شامل چندین نوع فاز مختلف می‌باشد.

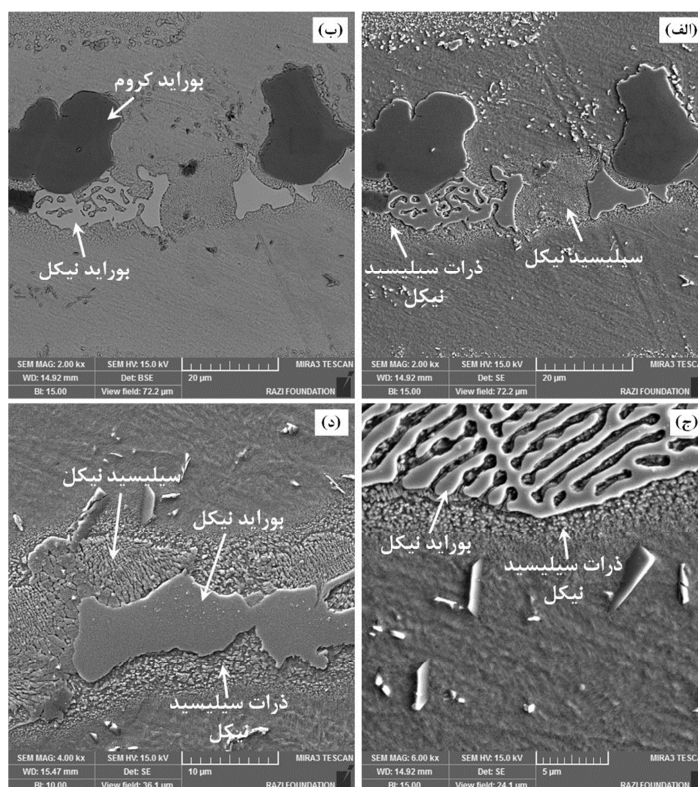
نتایج آنالیز SEM/EDS فازهای مختلف در ناحیه مرکزی اتصال (جدول ۲) و تصاویر آنالیز نقشه اشعه ایکس (X-ray mapping) عناصر مختلف مطابق شکل ۵ نشان داد که این رسوبات، فازهای یوتکتیک بورایدی غنی از نیکل و کروم و سیلیسید نیکل و همچنین ذرات ریز سیلیسید نیکل در زمینه γ می‌باشند. البته لازم به توضیح

است که وجود عنصر بور توسط آنالیز EDS شناسایی گردید اما به دلیل جذب اشعه ایکس توسط پنجره آنالیز EDS، امکان آنالیز کمی آن توسط SEM میسر نبود.

دو پدیده انجماد مرتبط با هم شامل تشکیل دندریت‌ها و جدایش عناصر محلول، می‌تواند تشکیل ریزساختار ناحیه ASZ را کنترل نماید. از آنجایی که جهت انجماد از فصل مشترک فلز پایه جامد به سمت ناحیه مرکزی مذاب است، تشکیل ریزساختار مذکور قابل توجیه می‌باشد. فاز γ که از فصل مشترک جامد/مایع به شکل دندریتی رشد می‌کند، اولین فاز جامدی است که در حین سرد کردن در این ناحیه تشکیل می‌شود. با رشد پیوسته این فاز، عناصر حل شونده نظیر بور و سیلیسیم با ضریب جدایش کمتر از یک ($k < 1$) به سمت مذاب پس‌زده

جدول ۲- نتایج آنالیز SEM/EDS فازهای تشکیل شده در ناحیه اتصال TLP نمونه اتصال داده شده در دمای 1130°C و زمان ۵ دقیقه

ترکیب شیمیایی (wt%)										فاز	ناحیه
W	Mo	Nb	Co	Fe	Ti	Si	Al	Cr	Ni		
۲٫۱۲	۲٫۰۰	۶٫۳۲	۱٫۸۳	۰٫۸۶	۴٫۶۴	۱٫۲۶	۰٫۹۲	۴٫۰۵	۷۶٫۰۱	بوراید نیکل	ASZ
۹٫۰۸	۱۰٫۳۰	۴٫۳۹	۰٫۳۶	۰٫۳۹	۱٫۱۰	۰٫۲۷	۰٫۹۴	۶۸٫۰۷	۵٫۱۱	بوراید کروم	
۰٫۰۰	۰٫۲۳	۱٫۹۳	۱٫۷۰	۱٫۹۱	۰٫۹۸	۷٫۰۵	۰٫۴۱	۴٫۴۶	۸۱٫۳۳	سیلیسید نیکل	
۳٫۷۴	۲٫۰۱	۵٫۹۰	۱٫۵۳	۲٫۱۰	۱٫۵۶	۹٫۴۷	۱٫۲۳	۸٫۳۸	۶۴٫۰۷	ذرات سیلیسید نیکل	
۲٫۹۵	۱٫۵۳	۳٫۶۳	۱٫۸۶	۲٫۱۶	۱٫۳۳	۲٫۵۳	۱٫۱۶	۹٫۹۲	۷۲٫۹۴	محلول جامد γ	ISZ
۱۶٫۰۶	۷٫۶۸	۲٫۴۷	۴٫۸۵	۰٫۱۰	۲٫۶۲	۰٫۸۵	۳٫۵۰	۲۳٫۸۴	۳۸٫۰۳	رسوبات سوزنی	DAZ
۱۱٫۲۵	۶٫۳۲	۳٫۰۴	۷٫۴۵	۰٫۱۴	۳٫۰۷	۰٫۳۴	۳٫۴۲	۱۹٫۷۶	۴۵٫۲۱	رسوبات بلوکی	
۴٫۹۶	۳٫۲۴	۲٫۸۶	۸٫۴۸	۰٫۴۲	۲٫۹۸	۰٫۷۶	۴٫۰۷	۱۴٫۹۸	۵۷٫۲۶	فاز زمینه γ مجاور	



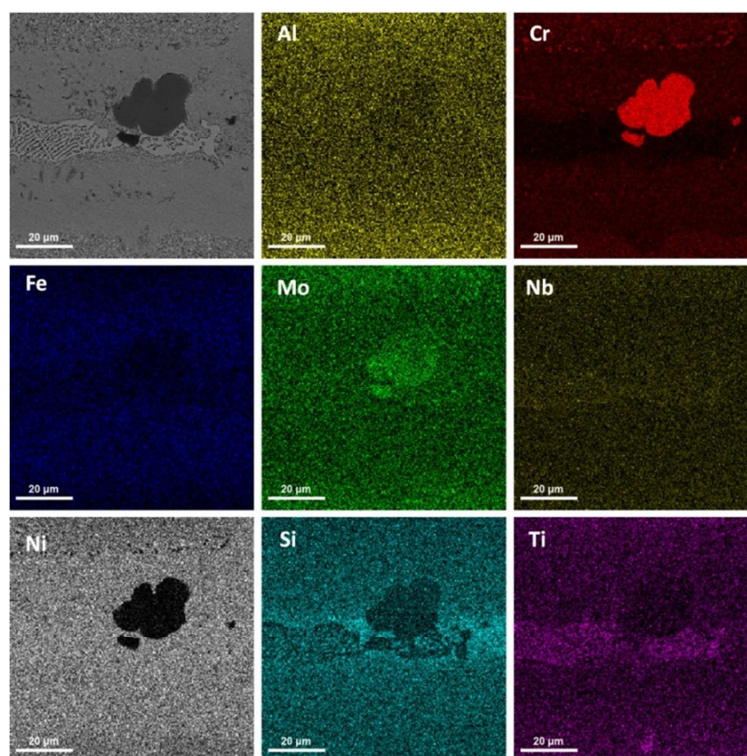
شکل ۴- تصاویر SEM از ناحیه ASZ اتصال TLP ایجاد شده در دمای 1130°C و زمان ۵ دقیقه

به طور مستقیم از مذاب تشکیل می‌شود. مورفولوژی این رسوبات نشان می‌دهد که یک واکنش رسوب در حالت جامد عامل تشکیل این ذرات ریز می‌باشد. با توجه به غلظت بالای سیلیسیم در نواحی اطراف فازهای یوتکتیکی و همچنین نظر به کاهش حلالیت سیلیسیم در نیکل با کاهش دما، مطابق دیاگرام فازی دوتایی Ni-Si [۱۶]، می‌توان نتیجه گرفت که پس از تشکیل فازهای انجمادی و در حین سرد شدن از دمای بالا، ذرات ریز سیلیسید نیکل (Ni_3Si) در اطراف فازهای یوتکتیکی و در زمینه محلول جامد γ رسوب می‌کنند (شکل ۴-ج و د). فازهای بین فلزی مشابهی در ناحیه مرکزی اتصال TLP ایجاد شده توسط آلیاژهای اتصال دهنده مختلف در سوپرآلیاژهای پایه نیکل توسط محققین دیگر نیز گزارش شده است [۱۷ و ۱۸]. ترکیبات بورایدی و فازهای یوتکتیکی تشکیل شده در ناحیه ASZ باعث کاهش انعطاف‌پذیری اتصال نهایی می‌شوند. این فازها علاوه بر کاهش انعطاف-پذیری، مقاومت در مقابل خوردگی و اکسیداسیون اتصال ایجاد شده را نیز کاهش می‌دهند [۳]. همچنین به واسطه حضور این فازها در منطقه ASZ دمای کاری اتصال نیز به علت جدایش بور در ناحیه مرکزی اتصال کاهش می‌یابد. در نتیجه می‌بایست عملیات همگن‌سازی توزیع عنصر بور و تسهیل شرایط برای نفوذ و پخش شدن این عنصر در داخل ساختار در دماهای پائین‌تر و زمان‌های بیشتر جهت جلوگیری از ذوب شدن مناطق بین دندریتی صورت گیرد که خود باعث افزایش هزینه-های تمام شده می‌گردد. محدودیت ذکر شده را می‌توان با انتخاب مناسب زمان اتصال به گونه‌ای که منطقه ASZ از ابتدا تشکیل نگردد برطرف نمود.

می‌شوند. هنگامی که مذاب از عناصر حل شونده غنی شده و غلظت آنها به بالاتر از حد حلالیت آنها در فاز γ افزایش یابد، فازهای انجمادی ثانویه بین دندریت‌ها تشکیل می‌شوند. از آنجایی که قابلیت حل شدن عنصر بور در مقایسه با قابلیت حل شدن عنصر سیلیسیم در نیکل و کروم به مراتب کمتر است [۱۶] (مطابق دیاگرام فازی تعادلی Ni-B و Ni-Si، حد حلالیت بور و سیلیسیم در نیکل به ترتیب $0.3 \text{ at.}\%$ و $8 \text{ at.}\%$ می‌باشد)، اتم‌های بور در حین انجماد به سمت فاز مایع پس زده شده و ترکیب فاز مایع را به ترکیب یوتکتیک نزدیک می‌سازد. بنابراین فاز یوتکتیک شامل ترکیبات بورایدی نیکل و کروم با پیشرفت فرایند انجماد در ناحیه ASZ تشکیل می‌شوند.

مطابق نتایج جدول ۲، فازهای بورایدی تشکیل شده در ناحیه ASZ دارای مقدار سیلیسیم ناچیزی می‌باشند که این موضوع نشان دهنده عدم حلالیت این عنصر در این ترکیبات می‌باشد. بنابراین با پیشرفت فرایند انجماد، سیلیسیم به سمت فاز مایع باقی مانده پس زده شده و منجر به غنی شدن آن از سیلیسیم می‌شود. تحت شرایط سرد شدن سریع، آخرین بخش فاز مایع باقی مانده در ناحیه مرکزی اتصال که غنی از سیلیسیم می‌باشد، به شکل یوتکتیک سیلیسید نیکل در زمینه محلول جامد γ انجماد پیدا می‌کند (شکل‌های ۴-الف و د).

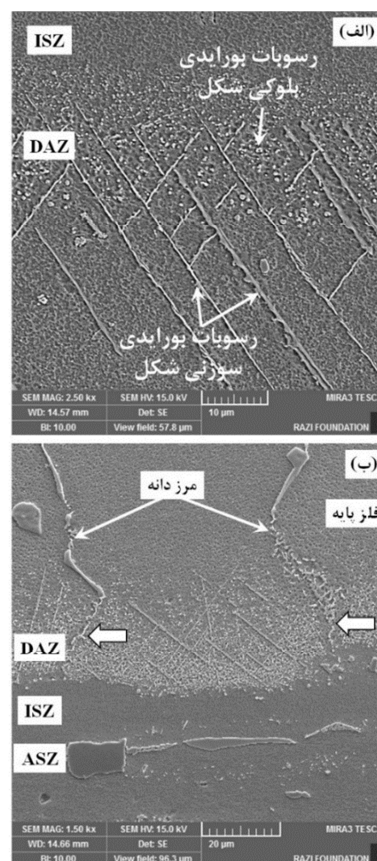
علاوه بر فازهای بورایدی و سیلیسیدی که در طی فرایند انجماد در ناحیه ASZ تشکیل می‌شوند، ذرات ریز سیلیسید نیکل نیز در اطراف این فازها مطابق تصاویر SEM نشان داده شده در شکل‌های ۴-ج و د، قابل مشاهده می‌باشد. مورفولوژی این ذرات رسوب متفاوت از مورفولوژی فاز سیلیسید نیکل یوتکتیک می‌باشد که در حین انجماد و



شکل ۵- تصاویر آنالیز نقشه اشعه ایکس (X-ray mapping) عناصر مختلف از ناحیه ASZ اتصال TLP ایجاد شده در دمای 1130°C و زمان ۵ دقیقه

۳-۱-۲- ناحیه DAZ

شکل ۶ تصویر میکروسکوپ الکترونی SEM از ناحیه DAZ اتصال TLP نمونه اتصال داده شده در دمای 1130°C و زمان ۵ دقیقه را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ناحیه DAZ شامل ذرات رسوبی با دو نوع مورفولوژی متفاوت می‌باشد: (۱) بلوکی و (۲) سوزنی. چگالی رسوبات مذکور با افزایش فاصله از فصل مشترک فلز پایه و ناحیه اتصال کاهش پیدا می‌کند. نتایج آنالیز SEM/EDS رسوبات تشکیل شده در این ناحیه مطابق جدول ۲، نشان دهنده درصد نسبتاً بالای عنصر کروم در مقایسه با فاز ۷ مجاور می‌باشد. هرچند امکان تعیین مقدار عناصر بور و کربن به کمک میکروسکوپ SEM وجود ندارد ولی انتظار می‌رود به دلیل حضور کربن در فلز پایه و ضریب نفوذ بالای بور و حلالیت کم آن در نیکل و همچنین تمایل بالای بور به ایجاد ترکیبات بین فلزی با کروم، فازهای بورایدی و یا کربوبورایدی غنی از کروم در ناحیه مجاور به فصل مشترک بین فلز پایه و ناحیه اتصال تشکیل شوند.



شکل ۶- تصاویر SEM از ناحیه DAZ اتصال TLP ایجاد شده در دمای 1130°C و زمان ۵ دقیقه

اندازه رسوبات بورایدی تشکیل شده در منطقه DAZ در مجاورت منطقه اتصال ریزتر بوده و با دور شدن از منطقه اتصال و به سمت فلز پایه، ابعاد رسوبات نیز درشت‌تر می‌شوند. این رسوبات همچنین به‌طور ترجیحی در مرزخانه‌ها تشکیل می‌گردند (ناحیه نشان داده شده با پیکان در شکل ۶-ب). از آنجا که سرعت مرحله انجماد همدم با نفوذ عناصر کاهش‌دهنده نقطه ذوب (همانند B و Si) از منطقه مذاب به

سمت فلز پایه کنترل می‌شود، مرزخانه‌ها می‌توانند مناطق ترجیحی برای نفوذ این عناصر به درون فلز پایه باشند. زمانی که درصد این عناصر در فلز پایه از حد حلالیت آنها در فلز پایه بیشتر گردد، رسوبات بورایدی در مرزخانه‌ها تشکیل می‌گردد. از آنجا که حد حلالیت سیلیسیم در زمینه نیکل بسیار بیشتر از حد حلالیت بور در نیکل بوده و از طرفی ضریب نفوذ سیلیسیم در نیکل کمتر از بور می‌باشد، رسوبات تشکیل شده در این منطقه عمدتاً بورایدی بوده و رسوبات سیلیسیدی در این ناحیه تشکیل نمی‌شوند.

۳-۲- تأثیر دمای اتصال بر ریزساختار ناحیه اتصال

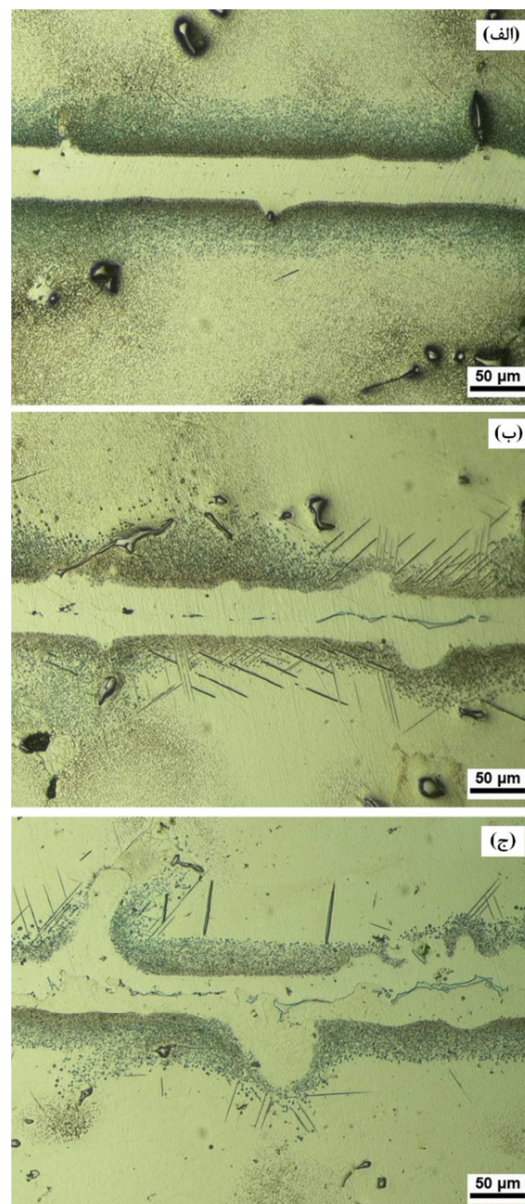
فرآیند اتصال فاز مایع گذرا به‌وسیله نفوذ عناصر آلیاژی از ناحیه اتصال به فلز پایه و بالعکس کنترل می‌شود، لذا پارامترهای تأثیرگذار بر روی نفوذ عناصر آلیاژی همانند دما و زمان از اهمیت بالایی در تعیین ریزساختار نهایی اتصال برخوردار است. شکل ۷ تصاویر میکروسکوپ نوری ریزساختار ناحیه اتصال نمونه اتصال داده شده با استفاده از فویل آمورف MBF-15 در دماهای 1130°C ، 1150°C و 1170°C و زمان ۳۰ دقیقه را نشان می‌دهد. همان‌طور که از تصاویر فوق مشخص است، مرحله انجماد همدم در دمای 1130°C و زمان ۳۰ دقیقه کامل شده و ریزساختار ناحیه اتصال شامل محلول جامد ۷ می‌باشد و فازهای یوتکتیکی و همچنین ترکیبات بین‌فلزی مشاهده نمی‌گردد. با توجه به تصاویر ریزساختاری ناحیه اتصال (شکل ۷) مشخص می‌گردد که با افزایش دمای اتصال از 1130°C به 1150°C و 1170°C مناطق یوتکتیک و فازهای بین‌فلزی مجدداً در ریزساختار ناحیه مرکزی اتصال ظاهر شده‌اند. کاهش نرخ انجماد همدم با افزایش دما از 1130°C تا 1170°C را می‌توان به دو صورت توجیه نمود:

(۱) با شروع فرآیند اتصال، عناصر کاهش‌دهنده نقطه ذوب همانند بور و سیلیسیم از داخل ناحیه اتصال به سمت فلز پایه نفوذ می‌کنند. با کاهش درصد این عناصر در منطقه اتصال، دمای حد جامد مذاب موجود در این ناحیه افزایش یافته و با رسیدن دمای حد جامد به دمای اتصال، فرآیند انجماد همدم از نواحی مجاور به فلز پایه آغاز می‌گردد و به سمت مرکز ناحیه اتصال ادامه پیدا می‌کند. با افزایش دمای اتصال، زمان لازم برای یکسان شدن دمای حد جامد مذاب و دمای اتصال افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر با افزایش دما زمان بیشتری طول می‌کشد تا انجماد همدم در ناحیه میانی منطقه اتصال کامل شود. لذا پس از پایان فرآیند در دماهای 1150°C و 1170°C مایع باقی‌مانده در ناحیه میانی که غنی از بور و عناصر آلیاژی است، به‌صورت ترکیبات بورایدی منجمد می‌گردد.

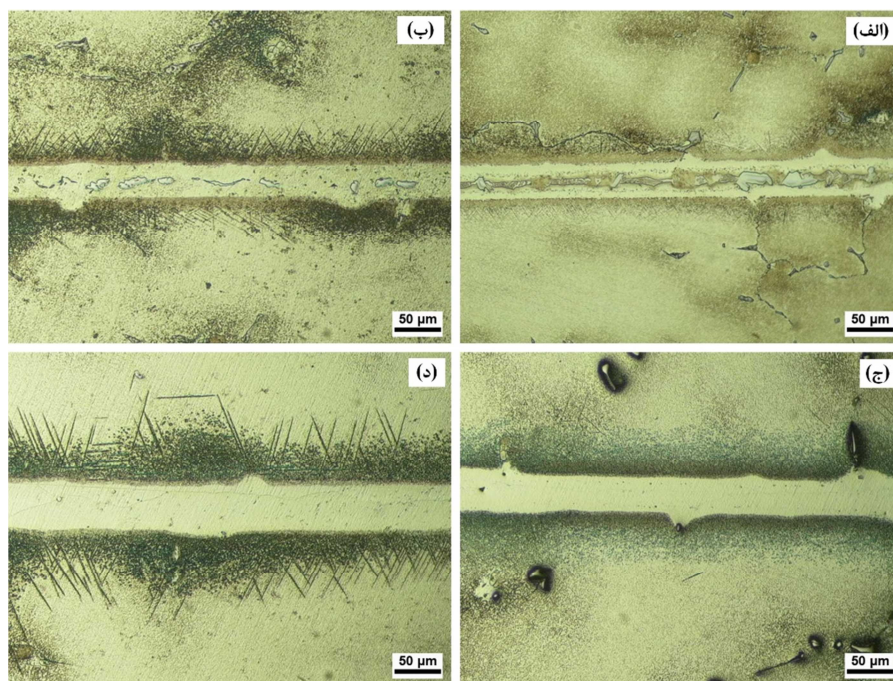
(۲) علاوه بر این، جدایش عناصر آلیاژی فلز پایه در حین انجماد نیز بر روی زمان اتمام فرآیند اتصال در دمای مشخص تأثیرگذار است. در مرحله ابتدایی فرآیند اتصال و با ذوب شدن فویل اتصال‌دهنده، مقداری از عناصر فلز پایه نیز در منطقه مذاب حل می‌گردد. فرآیند حل شدن عناصر فلز پایه در مذاب ناحیه اتصال تا زمانی که فازهای مذاب و جامد به تعادل ترمودینامیکی برسند ادامه می‌یابد. با افزایش دما، میزان بیشتری از سطح فلز پایه ذوب شده و لذا درصد عناصر آلیاژی فلز پایه که در ناحیه اتصال حل می‌گردند افزایش می‌یابد. در اثر این پدیده، عناصر آلیاژی فلز پایه نظیر تیتانیوم، تنگستن، نایوبیوم و مولیبدن در منطقه مذاب حل می‌گردند. از آنجا که حلالیت این عناصر در محلول جامد γ پایین است، با پیشرفت فرآیند انجماد همدم، این عناصر به داخل مذاب باقی‌مانده در منطقه میانی اتصال پس زده می‌شوند (جدول ۲). با پیشرفت مرحله انجماد همدم مذاب باقی‌مانده در ناحیه میانی اتصال به تدریج از عناصر آلیاژی فلز پایه غنی می‌گردد و دمای تعادلی انجماد آن کاهش می‌یابد. با افزایش دمای اتصال، از آنجا که مقدار بیشتری از عناصر فلز پایه در مذاب میانی منطقه اتصال باقی می‌ماند، زمان بیشتری برای نفوذ این عناصر از میان محلول جامد γ مورد نیاز بوده و در نتیجه زمان فرآیند اتصال افزایش می‌یابد. کاهش سرعت مرحله انجماد همدم در دماهای بالای اتصال با کارهای قبلی انجام گرفته توسط سایر محققین [۱۴ و ۱۵] در اتصال به‌وسیله آلیاژ اتصال دهنده Ni-Cr-B نیز مطابقت دارد.

۳-۳- تأثیر مدت زمان اتصال بر ریزساختار ناحیه اتصال

شکل ۸ تصاویر میکروسکوپ نوری از نمونه‌های اتصال داده شده در دمای 1130°C و زمان‌های مختلف را توسط فویل آمورف MBF-15 نشان می‌دهد. مطابق شکل ۸-الف، نمونه اتصال داده شده در مدت زمان ۵ دقیقه به میزان قابل توجهی شامل ترکیبات بین‌فلزی بورایدی در ناحیه مرکزی اتصال TLP می‌باشد که با افزایش زمان اتصال به ۱۵ دقیقه، میزان این ترکیبات در ناحیه ASZ کاهش پیدا کرد (شکل ۸-ب). با افزایش بیشتر زمان نگهداری تا ۳۰ دقیقه (شکل ۸-ج)، ریزساختار ایجاد شده در منطقه اتصال فاقد فازهای یوتکتیکی در ناحیه مرکزی اتصال می‌باشد که نشان دهنده کامل شدن فرایند انجماد همدم در ناحیه اتصال است. افزایش زمان اتصال تا ۶۰ دقیقه، تغییر قابل‌توجهی را در ریزساختار ناحیه اتصال در مقایسه با نمونه اتصال داده شده در زمان ۳۰ دقیقه ایجاد نکرده و تنها پهنای ناحیه اتصال به طور محسوسی افزایش پیدا می‌کند (شکل ۸-د).



شکل ۷- تصاویر میکروسکوپ نوری از ریزساختار ناحیه اتصال TLP ایجاد شده در زمان ثابت ۳۰ دقیقه و دماهای الف) 1130°C ، ب) 1150°C و ج) 1170°C



شکل ۸- تصاویر میکروسکوپ نوری از ریزساختار ناحیه اتصال TLP ایجاد شده در دمای ۱۱۳۰ °C و زمان‌های (الف) ۵، (ب) ۱۵، (ج) ۳۰ و (د) ۶۰ دقیقه

بنابراین نرخ انجماد همدم افزایش یافته و t_f کاهش پیدا کند. اما از طرفی افزایش دمای نگهداری با توجه به اینکه نرخ واقعی انجماد به‌غیر از میزان نفوذ عناصر کاهش دهنده نقطه ذوب به قابلیت حل عناصر حل شونده در فلز پایه نیز بستگی دارد، ممکن است همانطور که در مورد افزایش دمای اتصال از ۱۱۳۰ °C به ۱۱۷۰ °C در زمان ۳۰ دقیقه در بخش قبل بحث شد، لزوماً منجر به افزایش سرعت فرایند انجماد نشود.

۳-۴- استحکام برشی

شکل ۹ منحنی‌های نیرو-جابجایی به دست آمده از آزمایش استحکام برشی برای اتصال TLP ایجاد شده در دمای ۱۱۳۰ °C و زمان‌های ۱۵ و ۶۰ دقیقه را نشان می‌دهد. نمونه اتصال داده شده در زمان ۱۵ دقیقه شامل فازهای یوتکتیک و ترکیبات بین فلزی در ناحیه مرکزی اتصال (ASZ) و یا به عبارتی ناحیه اتصال همدمای ناقص می‌باشد (شکل ۸-ب) که با افزایش زمان اتصال تا ۶۰ دقیقه فازهای یوتکتیکی و بین فلزی حذف شده و انجماد همدمای کامل اتفاق می‌افتد (شکل ۸-د). مطابق منحنی‌های نیرو-جابجایی در شکل ۹، نمونه با ناحیه انجماد همدمای کامل، استحکام، انعطاف‌پذیری و میزان جذب انرژی بیشتری در مقایسه با نمونه دارای ناحیه انجماد همدمای ناقص (شامل ترکیبات بین فلزی ترد در ناحیه مرکزی اتصال) دارا می‌باشد. شکل ۱۰ تصاویر شکست نگاری SEM از سطح شکست برشی نمونه‌های مذکور را نشان می‌دهد. همانگونه که انتظار می‌رود، سطح شکست نمونه اتصال داده شده در دمای ۱۱۳۰ °C و زمان ۱۵ دقیقه دارای الگوی کلیواژ می‌باشد که نشان دهنده شکست ترد در ناحیه اتصال است اما در مقابل سطح شکست نمونه اتصال داده شده در زمان ۶۰ دقیقه دارای الگوی دیمپلی است که نشاگر شکست نرم می‌باشد.

از آنجا که مکانیزم فرآیند اتصال به روش فاز مایع گذرا بر مبنای پدیده نفوذ عناصر کاهش دهنده نقطه ذوب از منطقه اتصال به سمت فلز پایه استوار است لذا با افزایش زمان، میزان بیشتری از عناصر کاهش دهنده نقطه ذوب به داخل فلز پایه نفوذ کرده و در نتیجه از درصد ترکیبات بین فلزی در ناحیه میانی اتصال کاسته می‌شود. بنابر نتایج گرفته شده در هر دمای مشخص زمان بهینه‌ای وجود دارد که در آن مرحله انجماد همدمای کامل می‌گردد. برای پیش‌بینی زمان انجماد همدمای در فرآیند TLP برخی مدل‌های ریاضی بر اساس سرعت نفوذ در درون ساختار ارائه شده است [۱۹ و ۲۰]. به‌طور کلی، زمان تقریبی فرآیند انجماد همدمای را می‌توان با استفاده از رابطه زیر محاسبه نمود:

$$t_f^{1/2} = \frac{2h}{4\gamma D^{1/2}} \quad (1)$$

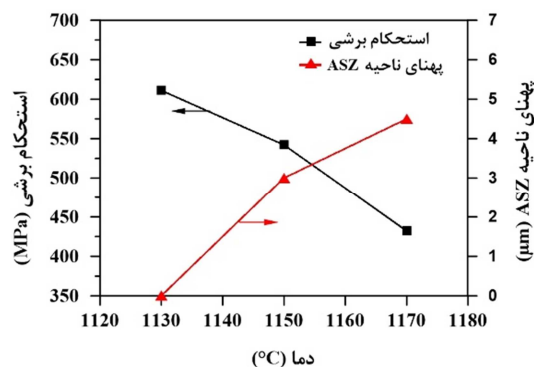
در این رابطه $2h$ حداکثر ضخامت آلیاژ اتصال دهنده مذاب در فصل مشترک جامد/مذاب تحت شرایط تعادلی، D ضریب نفوذ عناصر کاهش دهنده نقطه ذوب در فلز پایه و γ یک پارامتر بدون بعد می‌باشد که با استفاده از معادله زیر محاسبه می‌شود:

$$\frac{C_\alpha - C_m}{C_\beta - C_\alpha} = \gamma \sqrt{\pi} \exp(\gamma^{1/2} (1 + \operatorname{erf} \gamma)) \quad (2)$$

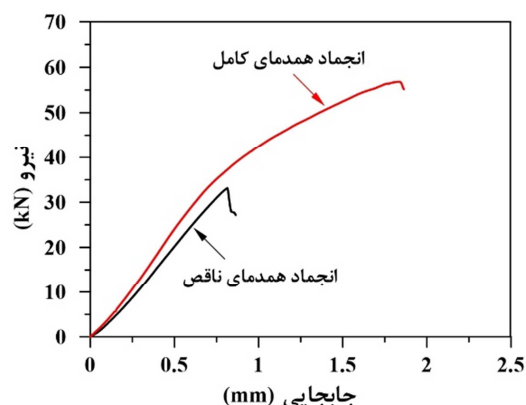
در رابطه فوق C_β و C_α به ترتیب غلظت‌های تعادلی عناصر کاهش دهنده نقطه ذوب فازهای جامد و مایع در فصل مشترک انتقالی و C_m غلظت اولیه عناصر کاهش دهنده نقطه ذوب در آلیاژ فلز پایه می‌باشد. ضریب نفوذ عناصر کاهش دهنده نقطه ذوب در فلز پایه (D) به‌شدت به دمای نگهداری بر اساس رابطه آرنیوسی زیر بستگی دارد [۲۰]:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (3)$$

در این رابطه R ثابت گازها، T دمای اتصال برحسب کلین و D_0 فاکتور فرکانس می‌باشد. با توجه به رابطه (۳) انتظار می‌رود که با افزایش دمای لحیم‌کاری، ضریب نفوذ افزایش قابل‌توجهی پیدا کرده و



شکل ۱۱- تغییرات استحکام برشی و پهنای ناحیه ASZ نمونه‌های اتصال داده شده در دماهای مختلف و زمان ۳۰ دقیقه



شکل ۹- منحنی نیرو-جابجایی تحت بارگذاری برشی برای نمونه اتصال TLP آلیاژ IN-738LC با ناحیه انجماد همدمای کامل و ناقص

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش اتصال به روش TLP سوپرآلیاژ IN-738LC با استفاده از فویل آمورف MBF-15 تولید شده به روش ریخته رسی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده را می‌توان به شرح ذیل خلاصه نمود:

۱) فویل آمورف MBF-15 تولیدی قابلیت لحیم‌کاری مناسبی جهت اتصال آلیاژ IN-738LC به روش TLP دارد. بررسی‌های ریزساختاری نمونه‌های لحیم‌کاری شده مشخص نمود که ناحیه اتصال برحسب شرایط فرایند اتصال می‌تواند شامل سه منطقه مجزای انجماد غیر همدما (ASZ)، انجماد همدما (ISZ) و ناحیه متأثر از نفوذ (DAZ) باشد.

۲) ناحیه ISZ (منطقه انجماد همدما)، تک فازی و شامل محلول جامد γ می‌باشد. ناحیه ASZ به علت کامل نشدن انجماد همدما، شامل ترکیبات یوتکتیک بورایدی غنی از نیکل و کروم و سیلیسید نیکل می‌باشد و ذرات ریز سیلیسید نیکل در حین سرد شدن در حالت جامد در زمینه γ یوتکتیک تشکیل می‌شوند. در ناحیه DAZ فازهای بورایدی و یا کربو بورایدی غنی از کروم مشاهده گردید.

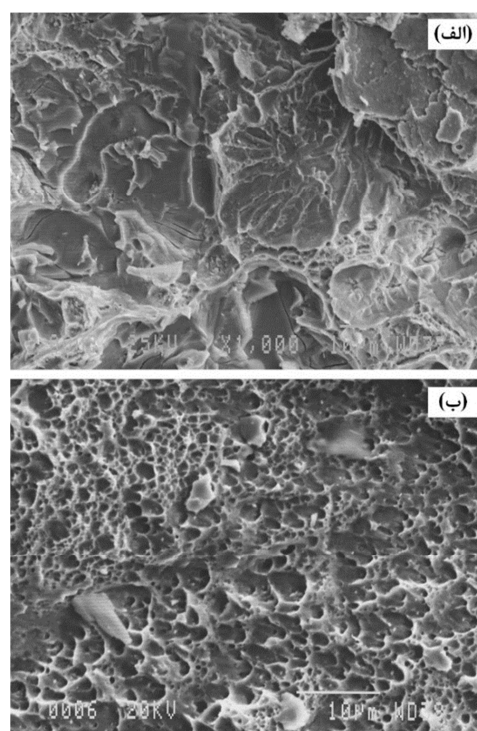
۳) در ناحیه ASZ با افزایش زمان فرایند اتصال، فرصت کافی جهت نفوذ عناصر کاهش دهنده نقطه ذوب نظیر بور فراهم شده و لذا از میزان ترکیبات بین فلزی کاسته شد.

۴) اتصال در دمای 1130°C به مدت ۳۰ دقیقه منجر به تکمیل فرایند انجماد همدما در ناحیه اتصال گردید اما با افزایش بیشتر دما تا 1170°C ، سرعت مرحله انجماد همدما کاهش پیدا کرد.

۵) نمونه‌های TLP که فرایند انجماد همدما در آنها کامل شده و ناحیه مرکزی اتصال فاقد فازهای یوتکتیک و ترکیبات بین فلزی می‌باشد، دارای بالاترین استحکام برشی می‌باشند. شکست نمونه TLP با انجماد همدمای کامل از نوع شکست نرم و نمونه با انجماد همدمای ناقص از نوع ترد بود.

۵- مراجع

- [1] Paulonis D., Duvall D., and Owczarski, W., US Patent No. 3678570, 1971.
- [2] Cheng J. M., Transient Liquid Phase Bonding in the Nickel Base Superalloy CM 247LC, M. Sc. Thesis, The University of British Columbia, 2005.



شکل ۱۰- تصاویر SEM سطح شکست برشی نمونه اتصال TLP ایجاد شده در دمای 1130°C و زمان‌های (الف) ۱۵ و (ب) ۶۰ دقیقه

شکل ۱۱ تغییرات استحکام برشی و پهنای ناحیه ASZ اتصال را به‌صورت تابعی از دمای اتصال نشان می‌دهد. همان‌طور که در این نمودار مشاهده می‌شود، تغییرات استحکام برشی ناحیه اتصال با تغییرات پهنای ناحیه ASZ رابطه عکس دارد بدین معنی که با افزایش پهنای ناحیه ASZ، استحکام برشی کاهش پیدا کرده است. افزایش استحکام برشی رابطه مستقیم با کاهش درصد ترکیبات بین فلزی ترد در این ناحیه دارد به طوری که با کامل شدن مرحله انجماد همدما در نمونه اتصال داده شده در دمای 1130°C و زمان ۳۰ دقیقه بالاترین استحکام برشی بدست آمد.

- [3] Cook G. O., and Sorensen C. D., Overview of Transient Liquid Phase and Partial Transient Liquid Phase Bonding, J. Mater. Sci., Vol. 46, pp. 5305–5323, 2011.
- [4] Reed R. C., The Superalloys: Fundamentals and Applications, Cambridge University Press, 2006.
- [5] Thakur, A., Microstructural Responses of a Nickel Base Cast IN-738 Superalloy to a Variety of Pre-Weld Heat-Treatments, M. Sc. Thesis, Department of Mechanical and Industrial Engineering, Winnipeg, Manitoba, 1997.
- [6] Kou S., Welding Metallurgy, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2003.
- [7] Mosallae M., Ekrami A., Ohsasa K., and Matsuura K., Microstructural Evolution in the Transient-Liquid-Phase Bonding Area of IN-738LC/BNi-3/IN-738LC, Metal. Mater. Trans. A, vol. 39A, pp. 2389-2402, 2008.
- [8] Rabinkin A., Brazing with (NiCoCr)–B–Si Amorphous Brazing Filler Metals: Alloys, Processing, Joint Structure, Properties, Applications, Sci. Technol. Weld. Joi., Vol. 9, pp. 181-199, 2004.
- [9] Pouranvari M., Ekrami A., and Kokabi A.H., TLP bonding of cast IN718 nickel based superalloy: Process–microstructure–strength characteristics”, Mater. Sci. Eng. A, Vol. 568, pp. 76–82, 2013.
- [10] Pouranvari M., Ekrami A., and Kokabi A.H., Microstructure–properties relationship of TLP-bonded GTD-111 nickel-base superalloy, Mater. Sci. Eng. A, vol. 490, pp. 229–234, 2008.
- [11] Rabinkin A., Wenski E., and Ribaud A., Brazing Stainless Steel Using a New MBF-Series of Ni-Cr-B-Si Amorphous Brazing Foils, Weld. J., Vol. 77, pp. 66-75, 1998.
- [12] Luozzo N.D., Boudard M., Doisneau B., Fontana M., and Arcond B., Microstructural and Mechanical Characterizations of Steel Tubes Joined by Transient Liquid Phase Bonding using an Amorphous Fe-B-Si interlayer, J. Alloy Compd., vol. 615, pp. S18-S22, 2014.
- [13] Sheng N., Liu J., Jin T., Sun X., and Hu Zh., Precipitation Behavior in the Diffusion Affected Zone of TLP Bonded Single Crystal Superalloy Joint, J. Mater. Sci. Technol., Vol. 31, pp. 129-134, 2015.
- [14] Idowu O. A., Richards N. L., and Chaturvedi M. C., Effect of Bonding Temperature on Isothermal Solidification Rate during Transient Liquid Phase Bonding of Inconel 738LC Superalloy, Mater. Sci. Eng. A, Vol. 397, pp. 98–112, 2005.
- [15] Wikstrom N.P., Ojo O.A., and Chaturvedi M.C., Influence of Process Parameters on Microstructure of Transient Liquid Phase Bonded Inconel 738LC Superalloy with Amdry DF-3 interlayer, Mater. Sci. Eng. A, Vol. 417, pp. 299- 306, 2006.
- [16] ASM Handbook, Alloy Phase Diagrams, Vol. 3, ASM International, USA, 1992.
- [17] Idowu O.A., Ojo O.A., and Chaturvedi M.C., “Microstructural Study of Transient Liquid Phase Bonded Cast INCONEL 738LC Superalloy, Metal. Mater. Trans. A, Vol. 37A, pp. 2787-2796, 2006.
- [18] Pouranvari M., Ekrami A., and Kokabi A.H., Solidification and Solid State Phenomena during TLP Bonding of IN718 Superalloy using Ni–Si–B Ternary Filler Alloy, J. Alloy Compd., Vol. 563, pp. 143–149, 2013.
- [19] Ramirez J., and Liu S., Diffusion Brazing in the Nickel-boron System, Weld J., Vol. 71, pp. 365s–75s, 1992.
- [20] Zhou, Y., Gale, W., and North, Th., Modelling of Transient Liquid Phase Bonding, Int. Mater. Rev., Vol. 40, pp. 181–96, 1995.