

## بررسی فازهای بلوری، ویژگی‌های نانو ساختاری و مکانیکی فولادهای زنگ نزن مقاوم به حرارت

سیده مریم حسینی<sup>۱</sup>، علی بهاری<sup>۲</sup> و فرزاد احمدیان<sup>۳</sup>

۱. گروه فیزیک، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرضا

۲. گروه فیزیک، دانشگاه بابلسر، مازندران

پست الکترونیکی: a.bahari@umz.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۱/۱۰/۲۶؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۳/۱۱/۲۷)

### چکیده

در کار حاضر مطالعه اثر پارامترهای ریخته‌گری از جمله دمای بارریزی و سرعت سرد کردن، بر ویژگی‌های نانو ساختاری و مکانیکی فولاد مقاوم به حرارت HH مورد مطالعه قرار گرفت. نانو ذرات مولیبدن که به روش سل-ژل سنتز شده‌اند به صورت پوشش‌دهی چرخشی بر قطعات فولاد زنگ نزن شکل گرفتند. با تکنیک‌های پراش پرتو ایکس، طیف‌نمایی تبدیل فوریه مادون قرمز و میکروسکوپ الکترونی روبشی به مطالعه اثر لایه پوششی بر قطعات مزبور پرداخت شد. نتایج به دست آمده نشان دهنده افزایش مقاومت به سایش و خوردگی سطحی فلزات و کاهش جریان ناشی از نمونه می‌باشد بدون آنکه تغییری در ساختار سطح فلز به وجود آید. هم‌چنین دمای بارریزی کاهش یافته و سرعت سرد کردن افزایش یافته سبب ایجاد ساختاری ریزدانه با کاربردهای کم‌تر و توزیع مناسب‌تر در زمینه استتیتی شده است.

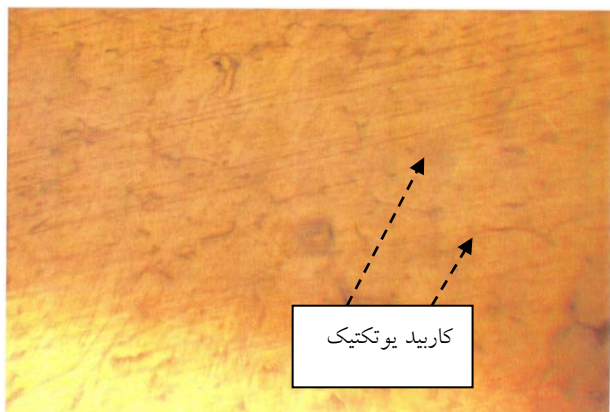
واژه‌های کلیدی: نانو ذرات، فولاد مقاوم به گرما HH، دمای بارریزی، روش سل-ژل

### ۱. مقدمه

امروزه فولادها در شرایط متغیر و گسترده‌ای، شامل محیط‌هایی با دمای بالا و خورنده و تحت شرایط تنش استاتیکی و دینامیکی به کار می‌روند که از آن جمله می‌توان به دریچه‌های موتور هواپیما، حامل‌های کوره، واحدهای کراکینگ نفت و توربین‌های گازی اشاره کرد. فلزاتی که در دمای بالا به کار می‌روند دارای سه مشخصات اصلی هستند که عبارتند از:  
۱- مقاومت به اکسیداسیون و پوسته شدن.

### ۲- حفظ استحکام در دمای کاری.

۳- پایداری ساختار؛ با توجه به رسوب کاربیدها، کروی شدن، فاز سیگما و تردی بازپخت.  
فولادهای مقاوم به حرارت دسته ریختگی Fe-Cr-Ni به طور مناسبی دارای ویژگی‌های فوق بوده و در صنایع از اهمیت خاصی برخوردارند [۱]. فولاد ریختگی HK، دسته بزرگی از فولادهای مقاوم به حرارت را تشکیل می‌دهد که دارای کاربرد گسترده‌ای در صنایع سیمان، پتروشیمی، هواپیمایی، فولاد است



شکل ۱. تصویر ریز ساختار ریختگی فولاد HH نمونه TIR1.

در ۵ سی سی اتانول می ریزیم و مخلوط را به مدت ۲۰ دقیقه تحت چرخش همزن مغناطیسی قرار می دهیم. درون ظرفی جداگانه ۲/۵ گرم  $\text{MoO}_3$  را با ۷/۵ سی سی آب دو بار یونیزه شده مخلوط می کنیم و به مدت ۲۰ دقیقه تحت چرخش همزن مغناطیسی قرار می دهیم و بعد دو مخلوط را با هم درون یک ظرف ریخته و روی همزن مغناطیسی قرار می دهیم. ۲ سی سی اسید سیتریک را به عنوان کاتالیزور به مخلوط اضافه می کنیم تا به ژل شدن کمک کند و به مدت ۲۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی قرار می دهیم. سپس نمونه (T ۳R1) را با روش پوشش لایه ای به مدت ۲ دقیقه داخل مخلوط نهایی لایه نشانی می کنیم. سپس نمونه (T ۳R1) لایه نشانی شده با پوشش نازک سل-ژل مولیبدن های میلد شده را به مدت ۷۲ ساعت داخل دستگاه فوربا دمای ۸۰ درجه سلسیوس قرار می دهیم تا به طور کامل خشک شود و ژل خشک شده به رنگ فسفری تیره می باشد ژل خشک شده را پودر کرده و در دماهای (۳۰۰ و ۹۵۰) درجه سلسیوس باز پخت کرده و نام این نمونه را T1 می نامیم.

مشخصه یابی خواص ساختاری نانو ذرات ریز ساختار نمونه ها با میکروسکوپ نوری با بزرگنمایی ۱۲۰ انجام شد (شکل ۱).

ساختار فاز مربوط به نمونه ها را به وسیله پراش پرتو ایکس (XRD) (شکل ۲) و تغییرات شیمیایی و ساختاری را با استفاده از طیف های FTIR مورد بررسی قرار دادیم (شکل ۴). اندازه

جدول ۱. آنالیز شیمیایی عناصر نمونه ریختگی HH.

| Fe     | C     | Si    | Mn    | P      |
|--------|-------|-------|-------|--------|
| ۶۰/۵   | ۰/۴۴۶ | ۱/۲۳  | ۰/۷۲۹ | ۰/۰۳۰۳ |
| S      | Ni    | Cr    | Mo    | عنصر   |
| ۰/۰۳۰۰ | ۱۱/۷  | ۰/۱۳۷ | ۰/۳۲۴ | Wt%    |

جدول ۲. شرایط مختلف ریخته گری نمونه ها.

| شماره نمونه | کد آزمایش | دمای بارریزی °C | نحوه سرد کردن    | سرعت متوسط سرد کردن °C/min |
|-------------|-----------|-----------------|------------------|----------------------------|
| ۱           | T1R1      | ۱۶۰۶            | با استفاده از فن | ۵-۷                        |

[۲]. به کارگیری روش هایی جهت تغییر در توزیع و کاهش میزان کاربیدها و رسیدن به ساختار ریختگی مناسب با خواص مکانیکی مطلوب، موضوعی است که کمتر مورد توجه قرار گرفته است. اصولاً ماهیت میان رشته ای بودن نانو فناوری [۳] به گونه ای است که از یک سو موجب تقارب و همگرایی علوم و فناوری های مختلف شده و از سوی دیگر به پیشرفت و پیشبرد آن ها کمک می کند.

در این مقاله نانو ذرات مولیبدن که با روش سل-ژل تهیه گردید و پس از پوشش لایه ای با استفاده از روش لایه نشانی چرخشی<sup>۱</sup> بر روی فولاد زنگ نزن مقاوم به حرارت را مورد مطالعه قرار دادیم [۴].

## ۲. کار تجربی

### مرحله اول: عملیات ذوب و ریخته گری

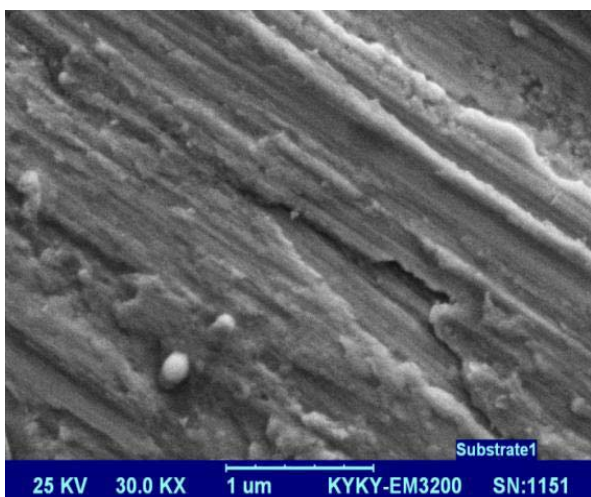
عملیات ذوب فولاد HH در یک کوره القایی ۱۰۰ کیلوپی بسامد بالا انجام شد. در جدول ۱ نتایج آنالیز شیمیایی نمونه HH ارائه شده است. قالب های بلوک سرامیکی مطابق با استاندارد ASTM 781 به روش ریخته گری دقیق و با شرایط مختلف ریخته گری تهیه شد. کد گذاری نمونه مطابق جدول ۲ می باشد.

### مرحله دوم: سنتز نانو ذرات مولیبدن به روش سل-ژل

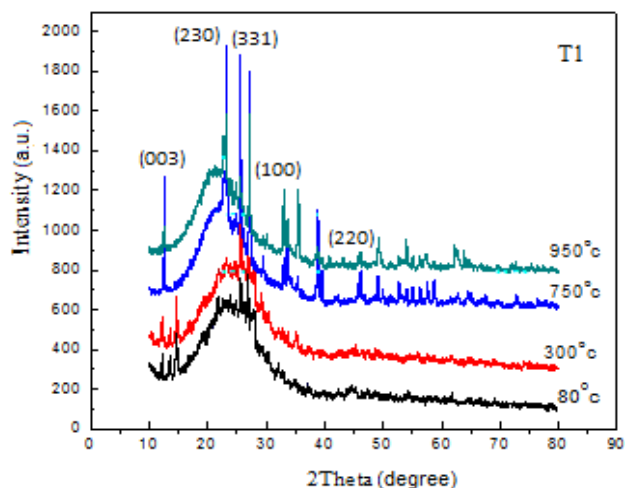
ابتدا مقدار ۵۰ سی سی از TEOS (تترا اتیل اورتو سیلیکات) را

۱. Spin coating

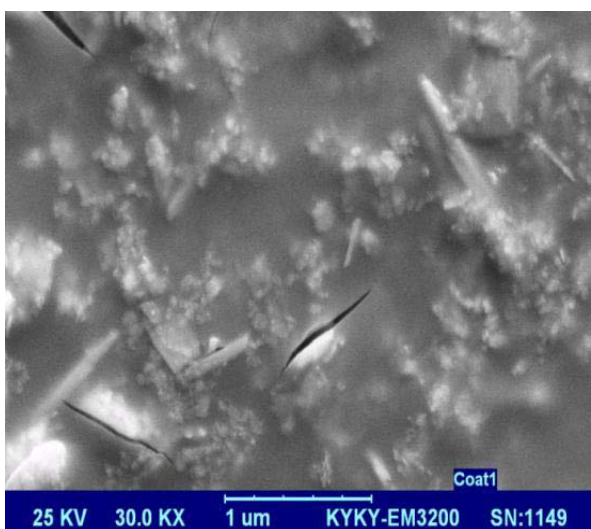
۲. فولاد HH یک فولاد مقاوم به حرارت با ۱۲٪Ni - ۲۶٪Cr می باشد.



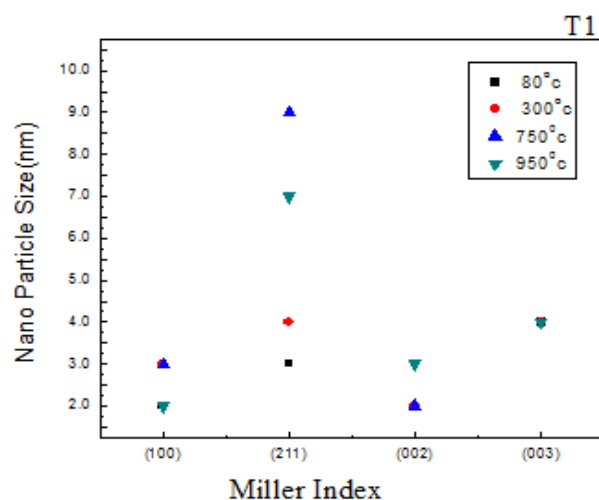
شکل ۵. تصویر SEM از سطح نمونه T1R1 قبل از لایه نشانی.



شکل ۲. طیف XRD مربوط به نمونه T1 در دماهای متفاوت.



شکل ۶. تصویر SEM از نمونه T1R1 بعد از لایه نشانی.



شکل ۳. اندازه نانو ذرات نمونه T1 در سه شاخص میلر و سه دمای متفاوت

جدول ۳. مقایسه اندازه نانو بلورکها نمونه T1 در دماهای مختلف.

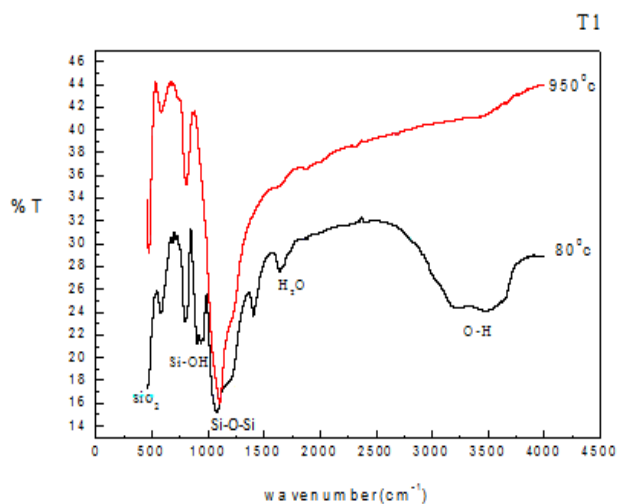
| نمونه       | ۷۵°C | ۳۰۰°C | ۷۵۰°C | ۹۵۰°C |
|-------------|------|-------|-------|-------|
| اندازه (nm) | ۳    | ۴     | ۱۰    | ۲     |

ذرات با استفاده از رابطه دبای- شرر

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

تخمین زده شد (جدول ۳ و شکل ۴). ریخت‌شناسی نمونه به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شد. (شکل‌های ۵ تا ۷).

با افزایش دمای بار ریزی دانه‌های درشت به شکل ستونی و کشیده در می‌آید.



شکل ۴. طیف FTIR نمونه T1 (الف) قبل از باز پخت در دمای ۸۰°C (ب)، بعد از باز پخت در دمای ۹۵۰°C.

واقع توانستیم سبب افزایش استحکام و مقاومت به خوردگی ساختار در دمای بالا شویم. با توجه به جدول ۳ و شکل ۴ توزیع اندازه ذرات همراه با افزایش دما یکنواخت می باشد و این امر نشان دهنده ساختار مستحکم نمونه در برابر دماست.

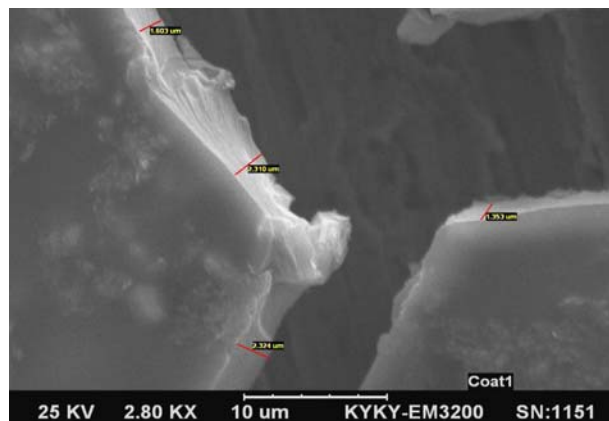
طبق معادله هال-پچ<sup>۱</sup>  $\sigma = \sigma_0 + kd^{-1/2}$  هر چه اندازه ذره کوچکتر باشد استحکام مکانیکی آن بیشتر است.

در شکل ۳ یک نوار جذب قوی که ناشی از ارتعاش می باشد از نوار شیمیایی Si-O-Si که در  $1089 \text{ cm}^{-1}$  تشکیل می گردد. نوار جذبی در اطراف  $1639 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به مولکول های آب جذب شده هستند که از طریق پیوندهای هیدروژن با گروه Si-OH وارد واکنش شده اند. این نوسان خمشی با افزایش دما کاهش یافته است. نوار خمشی مستقر در  $934 \text{ cm}^{-1}$  حضور گروه های Si-OH مواد سل-ژل  $\text{SiO}_2$  را مشخص می کند. کاهش شدت این نوار با افزایش دما به دلیل فرآیند بسپارش تراکمی سیلیکا می باشد. نوسان خمشی O-H در گستره  $3000-3750 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است که این نوار نیز با افزایش دما کاهش شدیدی داشته است.

با توجه به تصویر SEM درزها و شکافها بر روی سطح فولاد مقاوم به حرارت در نمونه کاملا مشهود است.

### ۳. نتیجه گیری

دماهای متفاوت سبب شده شدت قله ها تغییر کند اما قله ها جابه جا نشده اند در نتیجه در نمونه ها تغییر فاز نداشتیم. اندازه نانو بلورکها هر چند، تغییرات چندانی را نشان نمی دهند. با توجه به شکل ۴ این اندازه ها دال بر یکنواخت شدن توزیع اندازه ذرات همراه با افزایش دما می باشد. هم چنین تغییرات کم اندازه ذرات در اثر دما مشهود است. پس می توان نتیجه گرفت مولیبدن دارای ساختار بلوری راست لوزی، پس از آنکه به صورت نانو ذرات مولیبدن تهیه شد از آن برای پوشش فولادهای مقاوم به حرارت استفاده کرد که در نهایت ساختاری مستحکم در برابر خوردگی و سایش داشته باشیم و در عین



شکل ۷. تصویر SEM از نمونه TCR1 بعد از لایه نشانی.

در شکل ۲، نمونه قبل از باز پخت و در دمای  $300^\circ \text{C}$  به صورت آمورف می باشد، اما در دمای  $750^\circ \text{C}$  قله ها رشد چشمگیری داشته اند و ذرات به شکل بلوری در آمدند. اما در دمای  $950^\circ \text{C}$  رشد قله ها کاهش یافته و مجددا نانو ذرات ساختار آمورف پیدا کردند. بدیهی است که هر چه ساختار آمورف تر باشد جریان نشتی کمتر می شود. آمورف شدن ساختار نمونه می تواند به این علت باشد که مولکول ها فرصتی برای قرارگیری در ساختار بلوری را پیدا نکرده اند. با افزایش دمایی که در سنتز ماده صورت گرفته است مشاهده می شود، تغییرات قابل ملاحظه ایی در جابه جایی صورت نگرفته است که این به منزله پایداری فازها در دماهای مزبور می باشد. فقط شدت قله ها دستخوش تغییرات شده است. اگرچه کاتالیست ها کلسینه شدن و شکل یافتن اما بلوری تشکیل نشده در دمای  $950^\circ \text{C}$  هم به صورت آمورف می باشد، که این موضوع دلالت بر کامل نشدن ساختار بلوری کاتالیست ها و نقص بلور می باشد و این شرایط دلالت بر فعالیت بالای کاتالیست می باشد [۵]. در طیف ها به خوبی مشخص است که فاز غالب مارتنزیت است که با افزایش دما تغییر می یابد. ورود مولیبدن به ترکیب فولاد مقاوم به گرما، باعث می شود تا قله فاز غالب به سمت فاز مارتنزیت پیش رود. مزیت آن برخورداری از استحکام مکانیکی بالای آن است. فولاد مقاوم به گرما از نوع HH دارای ساختار آستنیت می باشد و با این لایه نشانی به وسیله نانو ذرات مولیبدن در

۱. Hall-Petch

حال این نمونه‌ها می‌توانند درجه گرمایی بالایی را تحمل کنند و این البته دستاورد مهمی است.

## مراجع

1. G Aggen, "Properties and Selection: Iron, Steels and High Performance Alloys", SM Handbook, ASM international, USA I (2005).
2. A Bahari, K Hassanzadeh, M Amirsadeghi and M Roodbari, *Iranian Journal of Physics Research*, **8**, 1 (2008) 1.
3. A Bahari, M Roodbari Shahmiri, and N Mirnia, *International Journal of Theoretical Physics*, **20** (2012) 1231.
4. J Feng, Gia, G Zheng Wang, X Liu, X F Wang, Q K Xue, Z q Li, and S B Zhong, *Nano Technology*, **13** (2010) 736.
5. Y Huang, Z Liu, J Liu, Z Q, J Wang, H Wen, and K Yang, *Advanced Materials Research*, **396** (2012) 782785.