

پژوهشی بر ساختار درونی گرافیت‌های کرولی در چدن نشکن با زمینه‌ی فریتی به وسیله‌ی

میکروسکوپی الکترونی و پروبی

اکرم صالحی^۱، علیرضا کیانی رشید^{۲*} و سمانه سفیدمو^۳

چکیده

با توجه به پژوهش‌های فراوانی که انجام شده است، ساز و کارهای بسیار متعدد و متنوعی در ارتباط با تشکیل گرافیت‌ها در چدن‌ها و بویژه گرافیت‌های کرولی ارائه شده است. در این پژوهش با ریخته‌گری چدن نشکن در قالب پله‌ای شکل تاثیر مقاطع گوناگون بر شکل و ساختار درونی گرافیت‌ها با استفاده از میکروسکوپ نوری، میکروسکوپ تونلی روبشی^۴ (STM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری^۵ (TEM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی^۶ (SEM) بررسی و تجزیه و تحلیل شده است. نتایج نشان می‌دهند که با تغییر سطح مقطع و به بیان دیگر، با تغییر سرعت سرد کردن تغییرات جدی در همه‌ی شکل‌ها و نحوه‌ی توزیع گرافیت‌ها ایجاد می‌شود.

واژه‌های کلیدی: چدن نشکن، ریزساختار، گرافیت کرولی.

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.

۲- دانشیار گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.

۳- کارشناس مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.

*- نویسنده‌ی مسئول مقاله: kianirashid@gmail.com and fkiana@yahoo.com

4 - Scanning Tunneling Microscopy

5 - Transmission Electron Microscopy

6 - Scanning Electron Microscopy

پیشگفتار

برخلاف فولادها که حاوی کم‌تر از ۲ درصد کربن هستند، چدن‌ها معمولاً دارای ۲ تا ۴ درصد کربن و ۱ تا ۳ درصد سیلیسیم می‌باشند [۱]. هاماسومی^۱ در سال ۱۹۶۵ با کمک میکروسکوپ الکترونی نتیجه گرفت که هر گرافیت کروی از تعداد زیادی کریستال ستونی گرافیتی تشکیل می‌شود [۲].

دوبل و هیلاول^۲ در مورد گرافیت‌های موجود در چدن نشکن پژوهش‌های بسیاری انجام دادند: در سال ۱۹۶۹ اعلام کردند که حین انجماد چدن‌های داکتیل، لایه‌ها یا ورقه‌های گرافیتی، از مذاب رسوب داده می‌شوند و تمایل این گرافیت‌ها به پیش منجر به تشکیل گرافیت‌های کروی می‌شود. در سال ۱۹۷۴ عنوان کردند که گرافیت‌های کروی در مذاب خالص بهتر ایجاد می‌شوند زیرا در این حالت ذرات خارجی وجود ندارند و در نتیجه، جوانه زنی دیگری نخواهیم داشت و در سال ۱۹۹۵ به این نتیجه رسیدند که اگر لایه‌های گرافیتی به شکل کره باشند، امکان اضافه کردن اتم‌ها در جهت C در مقایسه با جهت a افزایش می‌یابد [۳ و ۴].

یانگ کون و شیهاو^۳ در سال ۱۹۹۲ عنوان کردند که افزایش پله‌های اسپیرالی، افزودن عناصر اصلاح کننده و یا حرکت پله‌های اسپیرالی روی هم، بر تشکیل گرافیت‌های کروی موثر خواهند بود [۴].

ژنگ^۴ در پژوهش‌های خود، در سال ۲۰۰۰، دو مرحله‌ی زیر را برای تشکیل گرافیت‌های کروی پیش بینی کرد: (۱) گرافیت‌ها روی حباب‌های مذاب جوانه زنی کرده و آن‌ها را پر می‌کنند. (۲) گرافیت‌ها روی مسیره‌های نابه‌جایی پیچی رشد می‌کنند. با توجه به این نظریه، گرافیت‌ها ابتدا در فصل مشترک مذاب و حباب جوانه زنی کرده و سپس رشد می‌کنند. هنگامی که لبه‌ی جلویی جبهه‌ی رشد گرافیت‌ها با هم تداخل پیدا کردند، این مکان مرز دانه‌ی گرافیت می‌شود و پس از این مرحله، گرافیت‌ها به سمت داخل حباب‌ها حرکت می‌کنند [۵].

یانگ^۵ و دوستانش در سال ۲۰۰۳ با استفاده از میکروسکوپ رامان^۶ به بررسی ریزساختار گرافیت‌های ورقه‌ای و کروی پرداختند. آن‌ها پس از انجام آزمایش به این نتیجه رسیدند که مکان باندهای رامان، نسبتاً ثابت باقی می‌ماند، اما شدت این باندها در گرافیت‌های کروی برخلاف گرافیت‌های ورقه‌ای، تفاوتی فاحش با یکدیگر دارند [۶]. ون ده ولد^۷ در سال ۲۰۰۴ به بررسی ساختار گرافیت‌ها پرداخت که به طور خلاصه به آن‌ها اشاره می‌شود. وی ابتدا تئوری‌های پایه‌ای و اساسی زیر را در زمینه‌ی تشکیل گرافیت‌ها عنوان کرد:

- تئوری سمنیتیت، آستنیت، مذاب و حفره

از آن جا که بین پذیرش تئوری مذاب و تئوری آستنیت اختلافات زیادی وجود داشت، وی به مقایسه‌ی این دو نظریه پرداخت: الف. نتایج پذیرش تئوری مذاب: ناپدید شدن دندریت‌ها، افزایش جذابیت ریخت شناسی گرافیت‌ها و افزایش جذابیت جوانه زنی گرافیت، ب. دلایل اثبات تئوری مذاب: دلایل حقیقی و نکات مبهم در نظریه‌ی پوسته‌ی آستنیتی [۷].

آلول^۸ در سال ۲۰۰۷ تاثیر منیزیم و کلسیم را بر ریزساختار گرافیت در چدن مورد مطالعه قرا داد و مشاهده کرد که تنها دو ترکیب شامل ۱۰۰ درصد Mg و Ca/۴۰-Mg/۶۰ باعث ایجاد گرافیت‌های کروی می‌شوند و در سایر نمونه‌ها، گرافیت به صورت رشته‌ای و فشرده ظاهر می‌شود [۸].

میشرا^۹ و همکارانش در سال ۲۰۰۷ به این نتیجه رسیدند که ذرات یا خوشه‌های به دام افتاده که فازهایی با نقطه‌ی ذوب پایین هستند، به کاهش انرژی فصل مشترکی کمک می‌کنند؛ در نتیجه، رشد گرافیت کروی را تسهیل می‌بخشند [۹].

در این پژوهش سعی شده است تا به کمک این فرضیه‌ها چگونگی تشکیل گرافیت‌ها در چدن نشکن با زمینه‌ی فریتی مورد بررسی قرار بگیرد.

5- Young
6- Raman Spectroscopy
7- Cees Van De Velde
8- Oluwole
9- Mishra

1- Hamasumi
2- Double & Hellawell
3- Yongkun & Shihao
4- Zhang

مواد و روش پژوهش

در این پژوهش، برای قالب گیری از یک مدل چوبی پله‌ای که ابعاد آن در شکل ۱ قابل رویت است استفاده شد، افزون بر این، برای ریخته گری آن، ماسه‌ی معمولی و ماسه‌ی CO₂ بکار گرفته شد و سیستم راهگاهی نیز کنار پله‌ی دوم تعبیه گردید. مذاب مورد استفاده برای ریخته گری در یک کوره‌ی القایی با فرکانس پایین آماده و آلیاژسازی شد. این کوره به وسیله‌ی براده‌های چدن نشکن، فروسیلیکون و کربن شارژ شده و پس از این‌که دمای مذاب به ۱۴۵۰°C رسید، عملیات کروی سازی با استفاده از ۲ درصد وزن مذاب آلیاژ (5% FeSiMg و به روش ساندویچی انجام گرفت.

پس از تهیه‌ی مذاب در کوره‌ی القایی، نمونه‌ای پولکی از آن تهیه شد و با استفاده از دستگاه کوانتومتر ترکیب شیمیایی بر اساس جدول ۱ بدست آمد.

ساختار نمونه‌ها در دو حالت پولیش و زمان‌های اچ گوناگون مشاهده و بررسی شد، سپس برای ایجاد ساختاری با زمینه‌ی کاملاً فریتی تحت عملیات حرارتی آنیل قرار گرفتند. در مرحله‌ی نخست، آنیل کردن نمونه‌ها به مدت ۹۰ دقیقه در کوره‌ی ای با دمای ۹۰۰ درجه‌ی سانتیگراد قرار گرفتند و در مرحله‌ی دوم، آنیل با سرد کردن آهسته‌ی قطعات با سرعت ۴۱/۵ °C/h در کوره‌ی خاموش انجام شد سپس نمونه‌ها در بازه‌های زمانی ۲۰ ثانیه‌ای در محلول نایتال ۲٪ اچ و با میکروسکوپ نوری Olympus بررسی شدند و سختی هر یک از فازها با استفاده از دستگاه میکرو سختی Buehler اندازه گرفته شد. پس از آن، پستی و بلندی سطحی نمونه‌های عملیات حرارتی شده به کمک میکروسکوپ الکترونی تونلی STM،SS1 و سوزن تنگستنی دست ساز انجام شد.

در این پژوهش از یک دستگاه SEM سری سه کمبریج و یک دستگاه TEM استفاده شد که نمونه‌ها به روش آسیاب کاری یونی و با رعایت احتیاط برای جلوگیری از کنده شدن گرافیت‌ها نازک شدند.

نتایج و بحث

پس از اندازه گیری سختی نمونه‌ها (جداول ۲ و ۳)، بررسی‌های متالوگرافی از چهار پله به کمک میکروسکوپ نوری انجام شد و روی آن‌ها آنالیزهای مربوط به درصد کروی شدن انجام شده و چنین نتیجه گرفته شد که در پله‌ی چهار با کاهش سرعت سرد شدن، تعداد کره‌های با $R^1 < 0.8$ بیش‌تر بوده و در پله‌ی یک به علت افزایش سرعت سرد شدن، تعداد کره‌های با $R < 0.65$ بیش‌تر است (شکل ۲).

چگونگی فازها

برای بررسی ریخت شناسی رشد گرافیت‌های کروی به کمک میکروسکوپ نوری، تصویری از یک کره‌ی گرافیتی پس از پولیش شدن قطعه بدست آمد که در آن شعاعی بودن رشد گرافیت‌ها که در بسیاری از پژوهش‌ها مورد بررسی قرار گرفته است، مشاهده می‌شود (شکل ۳).

بررسی پستی و بلندی سطحی قطعه به وسیله‌ی STM انجام گرفت، در این تصویر که از مرز یک کره‌ی گرافیتی و زمینه‌ی فریتی گرفته شده است (شکل ۴)، می‌توان اختلاف پستی و بلندی گرافیت و زمینه‌ی فریتی را به روشنی مشاهده کرد؛ در این شکل زمینه‌ی فریتی در مقایسه با گرافیت بیش‌تر تحت تاثیر اچانت قرار گرفته، در نتیجه در ارتفاع پایین تری قرار می‌گیرد و تیره تر دیده می‌شود (شکل ۴. الف). برای درک اختلاف پستی و بلندی گرافیت با زمینه در فاصله‌ی 590 nm از فصل مشترک گرافیت و زمینه‌ی گرافی تهیه شد که بیش‌ترین اختلاف ارتفاع بر پایه‌ی این گراف 48 nm بدست آمد (شکل ۴. ب).

برای بررسی پستی و بلندی ساختار داخلی گرافیت کروی، تصویری از گرافیت تهیه گردید که لایه‌ای بودن ساختار آن، همان گونه که در پیشگفتار به آن اشاره شد، رویت گردید (شکل ۵. الف). برای درک پستی و بلندی لایه‌های گرافیتی، گرافی در فاصله‌ی ۵۰ nm روی بخش گرافیتی رسم شد که نشان داد بیشینه ۳/۵ nm بین لایه‌های متناوب گرافیتی اختلاف سطح وجود دارد (شکل ۵. ب).

(کروی) Roundness - 7

منابع

- ۱- م.ع. گل‌عذار، "اصول و کاربرد عملیات حرارتی فولادها و چدن‌ها"، انتشارات دانشگاه صنعتی اصفهان، ۱۳۸۴.
- 2- M. Hamasumi., "A newly observed pattern of imperfect graphite spherulite in nodular iron", The Shibaura Institute of Technology, 1965, pp 234-239.
- 3- A.R. Kiani Rashid., and D.V. Edmonds., "Graphite Phase Formation in Al-Alloyed Ductile Irons", International Of Engineering, Vol.15 No.3, 2002, pp 261-272.
- 4- L. Yongkun., and Y. Shihao., "Growth Mode and Modification of Graphite in Cast Iron Melt", Acta Metallurgica Sinica, Series B, Vol.5 No.4 (1992) pp 263-267.
- 5- S. Zhang., "Mechanism of the Forming of Nodular Graphite", J. Mater. Sci. Technol., Vol.16 No.6, 2000. pp 615-618.
- 6- C.A. Cooper., R. Elliott., R. J. Young., "Investigation of the graphitic microstructure in flake and spheroidal cast irons using Raman spectroscopy", Journal of Materials Science, 2003. pp 795-802.
- 7- Cees Van de Velde., "Development of Theories on Graphite Formation in Ductile Cast Iron", www.ceesvandevelde.eu, 2004.
- 8- O. Oluwole, O. Olorunniwo, O.E. Ogundare, O.O. Atanda, and P.O. Oridota, "Effect of Magnesium and Calcium as Spheroidizers on the Graphite Morphology in Ductile Cast Iron", Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering, 2007. pp 25-37.
- 9- S.K. Pradhan., B.B. Nayak., B.K. Mohapatra., and B.K. Mishra., "Micro Raman Spectroscopy and Electron Probe Microanalysis of Graphite Spherulites and Flakes in Cast Iron", The Minerals, Metals & Materials Society and ASM international, 2007. pp 2363-2370.

برای تایید نتایج پیشین، تصویری از گرافیت به کمک TEM تهیه شد که رشد شعاعی گرافیت و نیز لایه‌ای بودن آن را که در تصاویر ۴ و ۵ نشان داده شده است، به خوبی به تصویر می‌کشد (شکل ۶). همان گونه که در شکل ۵ الف مشخص شده است، وضوح اختلافی که بین لایه‌های گرافیتی وجود دارد، متفاوت است؛ این تغییر ناشی از چرخش صفحات گرافیتی نسبت به هم می‌باشد که باعث شده اتم‌های کربن در برخی از نقاط در ساختار کریستالی AB و در برخی دیگر در حالت AA ظاهر شوند (شکل ۷). در شکل ۸ گونه ای از تصویر SEM که نشان دهنده‌ی شناور بودن گرافیت‌های کروی بوده و پستی و بلندی سطحی نیز به خوبی نمایش داده شده است، دیده می‌شود که برای مشاهده‌ی بهتر، زمینه به مدت طولانی به وسیله‌ی محلول اچ نایتال ۲٪ خورده شده است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش پس از ریخته‌گری و آماده سازی نمونه‌هایی از چدن نشکن با گرافیت کروی، تاثیر سرعت سرد شدن بر تشکیل گرافیت‌ها و ساختار درونی آن‌ها با میکروسکوپ نوری، SEM، STM و TEM مورد بررسی قرار گرفت که نشان دهنده‌ی رشد شعاعی گرافیت‌های کروی و پستی و بلندی آن‌ها با زمینه و ساختار درون لایه ای گرافیت‌های کروی بود.

قدر دانی

بخشی از این پژوهش در آزمایشگاه میکروسکوپی الکترونی دانشگاه لیدز انگلستان انجام شده است، از این رو از آقایان جان هارینگتون، تونی نیکولس و پروفیسور دیوید ادموندز تقدیر و تشکر می‌شود.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی مذاب استفاده شده برای انجام عملیات کروی سازی (درصدوزنی).

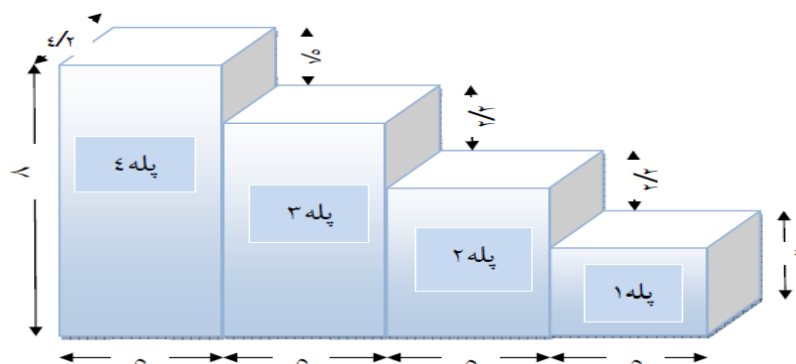
عنصر	C	Si	S	Cu	Mn	P	Cr	Mo	Ni	Al	Sn	Ti	V	Mg	Fe
درصد وزنی	۳/۶۵	۲	۰/۰۴	۰/۱۲۵	۰/۲	۰/۱	<۰/۰۵	<۰/۰۷	۰/۲۵	<۰/۰۰۷	<۰/۰۲	<۰/۰۰۶	۰/۰۲۷	<۰/۰۵	باقی مانده

جدول ۲- مقادیر بدست آمده از میکروسختی نمونه‌های ریخته‌گری شده.

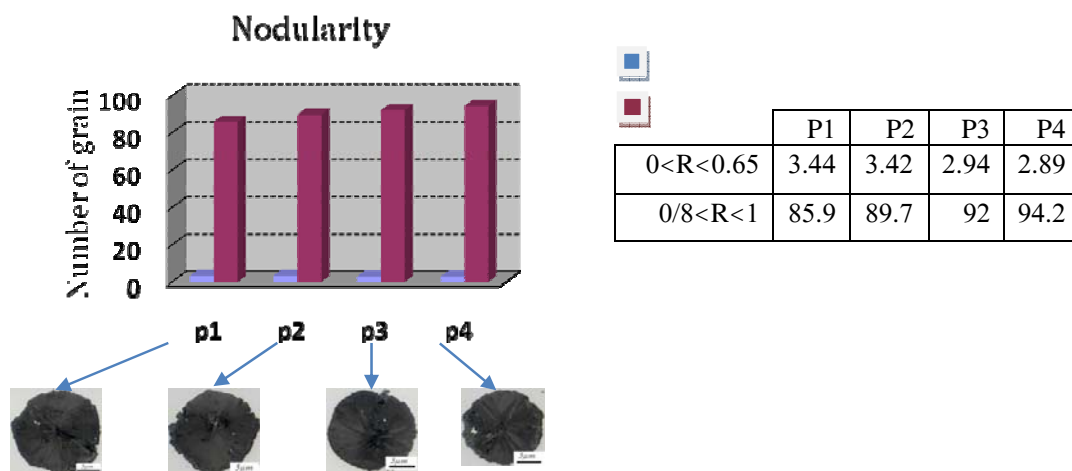
میکروسختی (ویکرز)	پله ۱	پله ۲	پله ۳	پله ۴
پرلیت	۳۲۲	۳۲۲	۳۱۵,۵	۲۹۷
فریت	۲۲۰	۲۱۳	۱۱۳	۱۸۱

جدول ۳- مقادیر بدست آمده از میکروسختی نمونه‌های عملیات حرارتی شده.

میکروسختی (ویکرز)	پله ۱	پله ۲	پله ۳	پله ۴
فریت	۱۶۳	۲۰۱	۱۹۳	۱۶۳



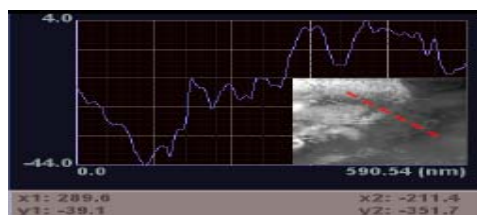
شکل ۱- شمایی از مدل پله‌ای استفاده شده برای قالب‌گیری (اندازه‌ها به سانتی متر می‌باشند).



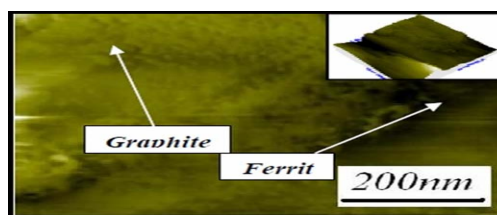
شکل ۲- مقایسه‌ی درصد کروی شدن در پله‌های گوناگون پس از انجام عملیات حرارتی.



شکل ۳- بررسی رشد شعاعی گرافیت‌ها در نمونه پولیش شده و رسم شماتیکی آن.

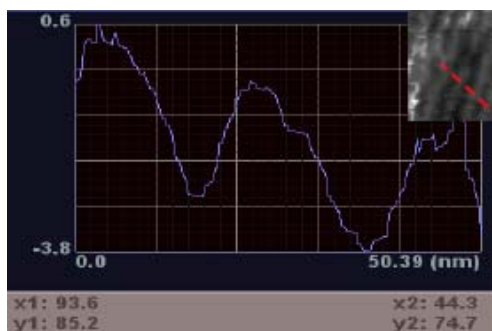


ب

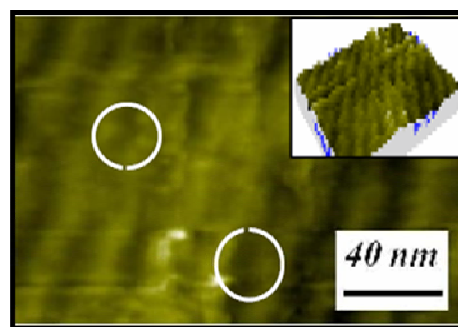


الف

شکل ۴- تصاویر STM از نمونه‌ای با گرافیت کروی و زمینه‌ی فریتی، جریان 0.2 nA و ولتاژ 0.2 V .

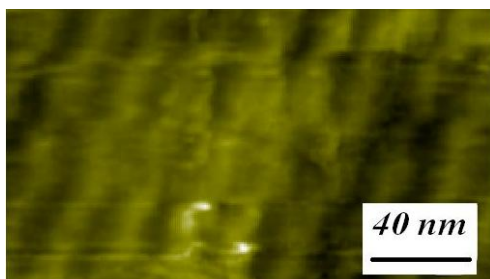


ب

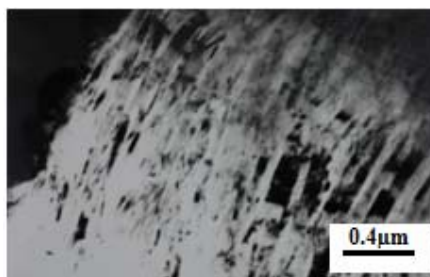


الف

شکل ۵- تصاویر STM از گرافیت کروی درمقیاس نانو، جریان 0.6 nA و ولتاژ 0.2 V .

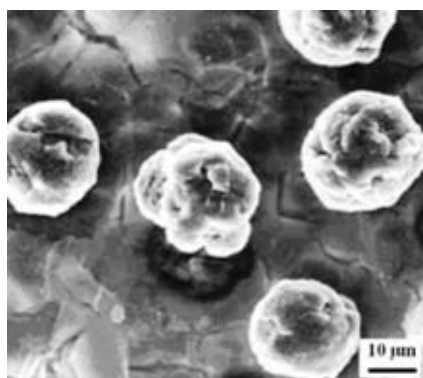


نمایی از ساختار گرافیت‌های کروی به وسیله‌ی STM.

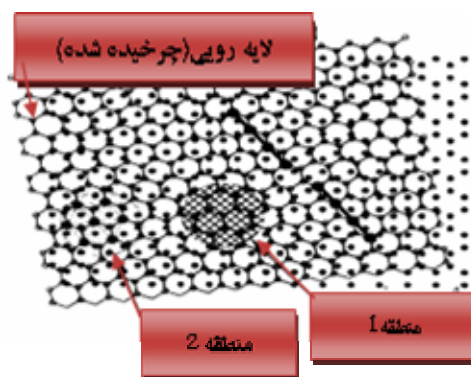


تصویر میدان روشن TEM از گرافیت کروی.

شکل ۶- بررسی لایه‌ای بودن ساختار داخلی گرافیت‌های کروی در چدن نشکن.



شکل ۸- تصویر سه بعدی از گرافیت‌های کروی درون زمینیه‌ی فریتی از چدن نشکن به کمک SEM.



شکل ۷- شماتیکی از چرخش دو لایه‌ی گرافیتی نسبت به هم.

