



گروه ملی صنعتی فولاد ایران



انجمن آهن و فولاد ایران



دانشگاه شهید چمران اهواز

سمپوزیوم فولاد ۸۷

۱۳ و ۱۴ اسفند ماه ۸۷

اهواز - دانشگاه شهید چمران

تهیه فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی نیتروژن دار و بدون نیکل به روش آلیاژسازی مکانیکی و فرآیند تفجوشی

عرفان صلاحی‌نژاد^۱، رسول امینی^۲، مهدی مرانی^۳، محمد جعفر هادیانفرد^۴
بخش مهندسی مواد - دانشگاه شیراز

چکیده

در این تحقیق، آلیاژسازی مکانیکی و رفتار تفجوشی پودرهای $Fe-18Cr-8Mn-xN$ مطالعه شد. نتایج آنالیز پرتو ایکس پودرها نشان داد با افزایش زمان آسیاکاری، نسبت کسر حجمی نانوساختارهای آستنیت به فریت افزایش می‌یابد. از طرفی، در تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری پودرها، یک فاز آمورف نیز قابل تشخیص است که تشکیل این فاز به افزایش پیوسته عیوب بلوری و غلظت نیتروژن حین فرآیند آسیاکاری نسبت داده می‌شود. بررسی فرآیند تفجوشی پودر فشرده شده نشان داد که پس از ۲ ساعت تفجوشی در دمای $1200^{\circ}C$ و یک ساعت آستنیت‌ه کردن در دمای $1100^{\circ}C$ و سرد کردن در آب، چگالی نسبی ۹۸٪ و ساختاری کاملاً آستنیتی با اندازه بلورهای کوچکتر از ۳۰۰ نانومتر حاصل می‌شود.

کلمات کلیدی: فولاد زنگ‌نزن آستنیتی نیتروژن دار و بدون نیکل، آلیاژسازی مکانیکی، تفجوشی.

¹ erfan.salahinejad@gmail.com

² ramini2002@gmail.com

³ mmarasi@gmail.com

⁴ hadianfaa@yahoo.com

مقدمه

امروزه، فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی به علت داشتن خواص مکانیکی مناسب، مقاومت به خوردگی و اکسیداسیون بالا، غیرمغناطیسی بودن و خواص جوشکاری مطلوب در رنج وسیعی از کاربردها، قابل استفاده می‌باشند. نیکل موجود در اکثر این فولادها، موجب گرانیقیمت شدن آنها شده و به علاوه از کاشتنی‌های حاوی این عنصر در بدن انسان، حساسیت‌های شدیدی گزارش شده است. تحقیقات نشان داده است فولادهای زنگ‌نزن نیکل‌داری که در بدن انسان به عنوان کاشتنی مورد استفاده قرار گرفته‌اند، بر اثر خوردگی اجتناب‌ناپذیر در محیط بدن و آزاد شدن یون‌های نیکل، عوارضی نظیر تورم، قرمزی، التهاب، آگزما و خارش پوست را سبب می‌شود. به این دلیل، اخیراً تمایل زیادی جهت حذف این عنصر از فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی به وجود آمده است [۱ و ۲]. در این تحقیق، به منظور جبران اثر نیکل بر پایداری آستنیت، از عناصر منگنز و نیتروژن به عنوان جایگزین و فرآیند آلیاژسازی مکانیکی تحت اتمسفر گاز نیتروژن جهت نیتروژن‌دهی استفاده شد. نیتروژن به صورت محلول جامد در فولادها، بدون کاهش قابل ملاحظه چقرمگی، باعث افزایش چشم‌گیر استحکام و بهبود مقاومت خوردگی خواهد شد. منگنز نیز سبب افزایش حلالیت نیتروژن و کاهش تمایل به رسوب‌گذاری نیتریدها در ساختار می‌شود.

در سال‌های اخیر، فرآیند آلیاژسازی مکانیکی به عنوان روشی مناسب برای تولید ترکیبات و آلیاژهای نانو ساختار، آمورف و محلول‌های جامد فوق‌اشباع شناخته شده است. محققین به این نتیجه رسیده‌اند که با آلیاژسازی یا آسیاکاری مکانیکی می‌توان اندازه دانه تقریباً تمام مواد را تا حدود نانومتر کاهش داد. با اینکه اکثر فرآیندهای آلیاژسازی مکانیکی در اتمسفرهای خنثی مانند آرگون صورت می‌گیرد، با استفاده از اتمسفرهای واکنش‌دهنده نظیر گاز نیتروژن نیز می‌توان به مزایای زیادی رسید. آلیاژسازی مکانیکی در اتمسفر نیتروژن، باعث ایجاد یک محلول جامد بین‌نشین نیتروژن در ساختار می‌شود. این فرآیند این امکان را می‌سازد که درصد بالایی از نیتروژن را بدون شکل‌گیری نیتریدها در ترکیب پودر داشته باشیم. در حین فرآیند آسیاکاری، به واسطه تغییر شکل پلاستیک شدید بر ذرات پودر، چگالی عیوب ایجاد شده در ساختار بلوری زیاد و باعث افزایش حلالیت نیتروژن می‌شود [۳ و ۴]. به علاوه، در هنگام تفعجوشی آلیاژهای نیتروژن‌دار ایجاد شده توسط آلیاژسازی مکانیکی، نیتروژن با قرار گرفتن در مرزخانه‌ها مانع رشد سریع بلورها شده و ساختاری ظریف‌تر از حالات مورد انتظار حاصل می‌شود. دگرگونی‌های فازی پودرهای فولاد زنگ‌نزن $Fe-18Cr-18Mn-xN$ حین فرآیند آلیاژسازی مکانیکی تحت اتمسفر گاز نیتروژن قبلاً توسط این گروه بررسی و گزارش شده است [۵]. در این تحقیق، فرآیند آلیاژسازی مکانیکی پودرهای $Fe-18Cr-18Mn-xN$ تحت اتمسفر نیتروژن و رفتار تفعجوشی یکی از آلیاژها بررسی گردیده است.

روش تحقیق

در این تحقیق، از پودر آهن با اندازه ذرات ۵۰ میکرون، کروم و منگنز با اندازه ذرات ۱۵۰ میکرون و گاز نیتروژن همگی با خلوص بالا به عنوان ماده اولیه استفاده شد. عملیات آلیاژسازی مکانیکی مخلوط پودر اولیه Fe-۱۸Cr-۸Mn در یک آسیای گلوله‌ای لرزشی پر انرژی با نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۰ به ۱ و سرعت چرخشی آسیاکاری ۳۰۰ دور در دقیقه تحت جریان پیوسته گاز نیتروژن انجام گرفت. برای مطالعه دگرگونی‌های فازی حین آسیاکاری از پراش پرتو ایکس (دستگاه Shimadzu X-pert Diffraction مدل Lab X-6000) استفاده و نتایج با روش ریتولد^۱ و نرم افزار Topas آنالیز شد. به منظور تعیین میزان نیتروژن نفوذ کرده در پودرها حین آسیاکاری، از سیستم LECO مدل (LECO Corp., St. Joseph) (TC۴۳۶) و برای بررسی دقیق‌تر ریزساختار، از میکروسکوپ الکترونی عبوری با مشخصات (JEOL, TEM ۲۰۱۰، ۲۰۰K، ۱۰۹A) استفاده شد. پودر آسیاکاری شده به مدت ۴۸ ساعت با اعمال فشار ۱/۲ GPa فشرده و به منظور ممانعت از اکسیداسیون حین تفجوشی، در لوله کوارتز کپسوله و سپس در دمای ۱۲۰۰°C به مدت ۲ ساعت تفجوشی و یک ساعت آستنتیه کردن در دمای ۱۱۰۰°C بلافاصله در آب سرد شد. در نهایت چگالی قطعه با روش ارشمیدس تعیین و ریزساختار حاصل با روش XRD آنالیز شد.

نتایج و بحث

در شکل ۱ میزان نیتروژن جذب شده توسط پودرها برحسب زمان آسیاکاری آمده است. مطابق انتظار با افزایش زمان آسیاکاری، درصد وزنی نیتروژن جذب شده توسط پودرها زیاد شده است و فولادهایی پر نیتروژن حاصل شده است.

در شکل ۲ الگوی XRD پودرهای آسیاکاری شده به مدت ۴۸، ۷۲، ۹۶ و ۱۴۴ ساعت آمده است که نشان می‌دهد آلیاژسازی مکانیکی تا ۴۸ ساعت سبب حذف کامل پیک های Cr و Mn شده است و انحلال کامل عناصر مذکور در شبکه Fe رخ داده است. فازهای قابل تشخیص در طیف‌ها، فریت و آستنتیت می‌باشد که در جدول ۱ درصد حجمی آن‌ها بر حسب زمان آسیاکاری آمده است. مشاهده می‌شود با افزایش زمان آسیاکاری، نسبت درصد حجمی فاز آستنتیت به فریت افزایش یافته است و پس از ۱۴۴ ساعت آسیاکاری، تنها فاز بلوری قابل تشخیص، آستنتیت است. نیتروژن یک عنصر پایدارکننده قوی آستنتیت می‌باشد و با ضریب ۲۵ سبب افزایش نیکل معادل فولاد می‌شود [۱] و سبب بروز چنین رفتاری شده است. جدول ۲ اندازه بلورهای فازهای آستنتیت و فریت را برحسب زمان آسیاکاری نشان می‌دهد که

^۱ Rietveld

همگی نانومتری هستند. فرآیند آلیاژسازی مکانیکی به عنوان یک فرآیند تغییر شکل پلاستیک شدید با نرخ کرنش بالا سبب ریز شدن اندازه بلورها تا ۱۰ نانومتر شده است.

به منظور بررسی دقیق‌تر فازهای شکل گرفته حین آسیاکاری، در شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری آلیاژ Fe-۱۸Cr-۸Mn آسیاکاری شده به مدت ۱۴۴ ساعت (حاوی ۲/۶۸ درصد وزنی نیتروژن) آمده است. در این تصویر، دو فاز قابل تشخیص می‌باشد که الگوی پراش سطح منتخب آنها نشان می‌دهد که این دو فاز، آستنیت و آمورف می‌باشند. افزایش نواقص بلوری و غلظت نیتروژن [۵] حین آسیاکاری، سبب افزایش انرژی آزاد سیستم می‌شود تا این که انرژی آزاد بلور از انرژی آزاد فاز آمورف بیشتر خواهد شد و دگرگونی بلور به آمورف رخ می‌دهد.

چگالی تئوری ذرات پودر آلیاژی شده Fe-۱۸Cr-۸Mn-۲/۶۸N برابر با $7/7 \text{ gr/cm}^3$ (اندازه‌گیری شده توسط پیکنومتر با گاز هلیوم) بود که پس از فشردن چگالی نسبی ۷۰٪ حاصل شد. بررسی فرآیند تفجوشی قطعه فشرده شده نشان داد که پس از ۲ ساعت تفجوشی در دمای 1200°C و یک ساعت آستنیت کردن در دمای 1100°C و سرد کردن در آب، چگالی نسبی ۹۸٪ حاصل می‌شود. شکل ۴ طیف XRD نمونه بعد از تفجوشی و آستنیت کردن را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با اعمال این سیکل حرارتی، ساختاری کاملاً آستنیتی (بدون نیتريد و فریت) حاصل شده است و با وجود زمان تفجوشی طولانی، اندازه متوسط بلورها ۲۷۵ نانومتر می‌باشد. علت حفظ ساختار ریز بلورها بعد از تفجوشی به حضور میزان نیتروژن بالا در آلیاژها و تجمع در مرز بلورها نسبت داده می‌شود که از تحرک مرز دانه به میزان قابل توجهی کاسته است.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق، فرآیند آلیاژسازی مکانیکی پودرهای Fe-۱۸Cr-۸Mn-xN تحت اتمسفر نیتروژن و رفتار تفجوشی یکی از آلیاژها بررسی شد. ریزساختار آلیاژ پس از آلیاژسازی مکانیکی شامل آستنیت، فریت و یک فاز آمورف بود. تفجوشی پودر فشرده شده در دمای 1200°C برای ۲ ساعت و سپس یک ساعت آستنیت کردن در دمای 1100°C و سرد کردن در آب، منجر به چگالی نسبی ۹۸٪ و ساختاری کاملاً آستنیتی با اندازه بلورهای ۲۷۵ نانومتر شد. علت دستیابی به این ساختار بلوری ریز (زیر میکرونی) درصد بالای نیتروژن آلیاژ تشخیص داده می‌شود.

مراجع

- [1] G. Balachandran, M. L. Bhatia, N. B. Ballal and P. K. Rao, "Some Theoretical Aspects on Designing Nickel Free High Nitrogen Austenitic Stainless Steels", ISIJ International, 2001, 41, pp. 1018-1027.
- [2] J. Menzel, W. Kirschner and G. Stein, "High Nitrogen Containing Ni-free Austenitic Steels for Medical Applications", ISIJ International, 1996, 36, pp. 893-900.
- [3] M. M. Cisneros, H. F. Lopez, H. Mancha, D. Vazquez, E. Valdes, G. Mendoza, M. Mendez, "Development of Austenitic Nanostructures in High-Nitrogen Steel Powders Processed by Mechanical Alloying", Metallurgical and Materials Transactions A, 2002, 33A, pp. 2139-2144.
- [4] M. Mendez, H. Mancha, M. M. Cisneros, G. Mendoza, J. I. Escalante, H. F. Lopez, "Structure of a Fe-Cr-Mn-Mo-N Alloy Processed by Mechanical Alloying", Metallurgical and Materials Transactions A, 2002, 33A, pp. 3273-3278.
- [5] R. Amini, M.J. Hadianfard, E. Salahinejad, M. Marasi, T. Sritharan, "Microstructural phase evaluation of high-nitrogen Fe-Cr-Mn alloy powders synthesized by the mechanical alloying process", Journal of Materials Science (In press).

جدول ۱. درصد حجمی فازهای بلوری آستنیت و فریت در پودرهای آلیاژسازی شده Fe-۱۸Cr-۸Mn

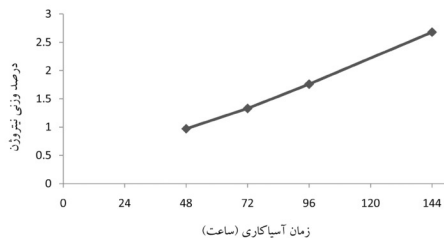
برحسب زمان آسیاکاری به دست آمده از نتایج XRD.

درصد حجمی فاز		زمان آسیاکاری (ساعت)
فریت	آستنیت	
۳۳/۷۲۰	۶۶/۲۸۰	۴۸
۳۱/۴۳۱	۶۸/۵۶۹	۷۲
۲۳/۱۴۳	۷۶/۸۵۸	۹۶
۰	۱۰۰	۱۴۴

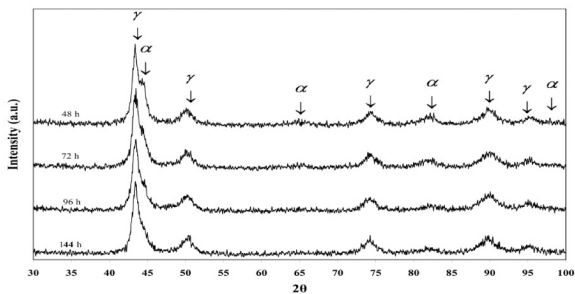
جدول ۲. اندازه بلورهای فازهای آستنیت و فریت پودرهای آلیاژسازی شده Fe-۱۸Cr-۸Mn برحسب زمان

آسیاکاری.

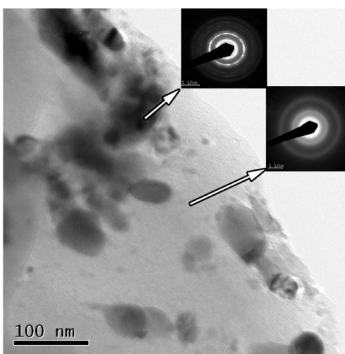
اندازه بلور (نانومتر)		زمان آسیاکاری (ساعت)
فاز فریت	فاز آستنیت	
۱۲/۲	۸/۶	۴۸
۹/۴	۹/۸	۷۲
۸/۴	۹/۵	۹۶
-	۸/۸	۱۴۴



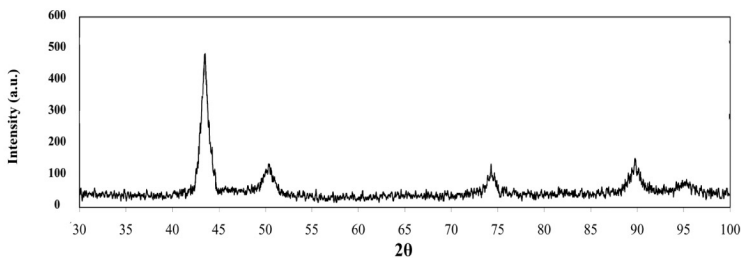
شکل ۱. میزان نیتروژن جذب شده توسط پودرها بر حسب زمان آسیاکاری.



شکل ۲. الگوی XRD پودرهای Fe-18Cr-1Mn آسیاکاری شده به مدت ۴۸، ۷۲، ۹۶ و ۱۴۴ ساعت.



شکل ۳. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری آلیاژ Fe-18Cr-1Mn آسیاکاری شده به مدت ۱۴۴ ساعت.



شکل ۴. طیف XRD نمونه بعد از تفجوشی.