



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

تاثیر افزودن کروم بر شکست ترد مرزدانه ای فولادهای ماراجینگ منگنزدار

عباس محمودی*، سیامک حسین نژاد، شیلا میمندی، تورج عابدی، حسن شیرازی، محمود نیلی احمدآبادی^۲

۱- دانشکده مهندسی مواد- دانشگاه صنعتی سهند تبریز

۲- دانشکده مهندسی مواد- دانشکده فنی دانشگاه تهران

چکیده

در تحقیق حاضر تاثیر عملیات پیرسازی بر ریزساختار و خواص کششی فولادهای ماراجینگ Fe-Ni-Mn-Cr مورد بررسی قرار گرفته است. از میکروسکوپ های نوری، الکترونی روبشی و عبوری، الگوی پراش اشعه ی ایکس، آزمایش کشش و سختی سنجی برای مطالعه ریزساختار و خواص مکانیکی نمونه ها استفاده گردید. نتایج به دست آمده نشان می دهد که فولاد ماراجینگ Fe-Ni-Mn-2Cr قابلیت پیرسختی بالایی از خود نشان می دهد این در حالی است که آلیاژ فوق در شرایط پیر سخت شده، شکست ترد در امتداد مرز دانه های آستنیت اولیه و کاهش تغییر طول نسبی قبل از شکست از خود نشان می دهد. افزودن مقادیر بیشتر کروم به آلیاژهای Fe-Ni-Mn باعث افزایش کسر حجمی آستنیت باقیمانده در دمای محیط و کاهش قابلیت پیرسختی می گردد. آستنیت باقیمانده از نظر مکانیکی ناپایدار بوده و حین بارگذاری کششی به مارتزیت استحاله می یابد که به نوبه ی خود به افزایش تغییر طول نسبی کمک می کند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از آلیاژ Fe-10Ni-7Mn-6Cr نشان دهنده رسوبگذاری فاز θ-NiMn در مارتزیت و یک فاز سوزنی شکل در آستنیت باقیمانده است.

کلمات کلیدی: فولاد ماراجینگ، تردی مرزدانه ای، رسوب سختی، آستنیت .

مقدمه

از سال ۱۹۶۰ تاکنون فولادهای ماراجینگ ۱۸ نیکل در صنایع نظامی و فضایی به طور گسترده کاربرد داشته اند [۱]. ساختار آستنیتی این فولادها در شرایط آئیل شده حین سرد کردن غیر تعادلی به ساختار مارتنزیت لایه ای تبدیل می شود [۲]. تشکیل رسوبات شبه پایدار بین فلزی طی فرآیند پیر سازی عامل افزایش استحکام این آلیاژها می باشد. طولانی شدن زمان پیر سازی باعث تشکیل آستنیت برگشتی می گردد که طی سرد کردن تا دمای محیط به صورت پایدار باقی می ماند [۳]. افزودن عناصر آلیاژی بیشتر به فولادهای ماراجینگ منجر به تشکیل آستنیت باقیمانده در دمای محیط می گردد [۴]. آستنیت باقیمانده از نظر مکانیکی حالت ناپایدار بوده و در حین تغییر شکل در دمای محیط به مارتنزیت استحاله می یابد [۵] که به افزایش تغییر طول نسبی کمک می کند [۶ و ۷]. فولادهای ماراجینگ Fe-Ni-Mn قابلیت پیر سختی بالایی دارند، اما این فولادها در شرایط پیر سخت شده شکست ترد مرز دانه ای از خود نشان می دهند [۸]. در این تحقیق تأثیر عنصر کروم بر روی خواص مکانیکی فولاد ماراجینگ Fe-Ni-Mn در شرایط پیر سخت شده و پایداری آستنیت مورد تحقیق و بررسی قرار گرفته است.

روش تحقیق

سه ذوب از آلیاژ Fe-Ni-Mn-Cr در کوره ذوب القایی تحت خلا 10^{-2} mbar تهیه و در قالب چدنی ریخته گری شد. در جدول ۱ آنالیز شیمیایی فولادهای تهیه شده نشان داده شده است. جهت همگن سازی، شمش های ریختگی در لوله های کوارتزی قرار داده شد و پس از تخلیه تا 10^{-5} mbar و شارژ گاز آرگون در کوره تحت دمای ۱۴۷۳ K به مدت ۱۷۳ ks حرارت داده شده و سپس در آب سرد شدند. نورد سرد به میزان ۵۰٪ کاهش ضخامت در دمای محیط انجام و سپس عملیات آئیل محلولی در کوره خلا و دمای ۱۲۲۳ K به مدت ۳/۶ ks صورت گرفت و نمونه ها ابتدا در آب کوئنچ شده و سپس در نیتروژن مایع (۷۷ K) به مدت ۳/۶ ks سرد شدند. عملیات پیرسازی همدا در دمای ۷۵۳ K در کوره نمک خنثی انجام شد. سختی سنجی به روش ویکرز با نیروی ۳۰ kgf انجام گرفت. آزمایش کشش مطابق استاندارد ASTM:A370 روی نمونه های تخت و تحت سرعت حرکت فک ۱mm/min انجام گرفت. جهت مطالعات ریزساختاری و سطوح شکست از میکروسکوپ های نوری، الکترونی عبوری، روبشی و پراش اشعه ایکس استفاده شد. پولیش الکتروشیمیایی فیلم های نازک جهت مطالعه ی میکروسکوپ الکترونی عبوری در محلولی مرکب از $(200g)Cr_2O_3$ ، $(500ml)CH_3COOH$ و $(40ml)H_2O$ در دمای ۲۸۳K با دستگاه الکتروپولیش TENOPUL-3 انجام گرفت. مشاهدات

ریزساختاری با میکروسکوپ الکترونی عبوری از نوع PHILIPS CM200-FEG تحت ولتاژ ۲۰۰kv انجام یافت.

نتایج و بحث

در شکل ۱ نمودار تغییرات سختی نمونه های آنیل شده بر حسب زمان پیر سازی در ۷۵۳ K نشان داده شده است. قابلیت پیر سختی در آلیاژ Fe-10Ni-7Mn-2Cr نسبت به دو آلیاژ دیگر بیشتر است. با افزودن بیشتر کروم در آلیاژ Fe-10Ni-7Mn-6Cr قابلیت پیر سختی به طور قابل ملاحظه ای کاهش می یابد و در آلیاژ Fe-10Ni-7Mn-9Cr، سختی VHN ۱۵۰ به دست آمده در شرایط آنیل محلولی هیچگونه افزایشی را طی پیرسازی از خود نشان نمی دهد. شکل ۲a تصویر میکروسکوپ نوری از ریزساختار آلیاژ Fe-10Ni-7Mn-6Cr بعد از پیر سازی در دمای ۷۵۳K به مدت ۰/۹ks را نشان می دهد. در شکل ۲b تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری زمینه روشن^۱ از آلیاژ پیر شده نشان می دهد که لایه های مارتنزیت (α) به درون آستنیت باقیمانده (γ) پیشروی کرده اند. در شکل ۲c تصویر با بزرگنمایی بالا^۲ از مارتنزیت پیر شده رسوبگذاری فاز ثانوی نانومتری در درون مارتنزیت را نشان می دهد. الگوی پراش (SADP)^۳ به دست آمده از مارتنزیت پیر شده در شکل ۲d نشان داده شده است. رابطه ی جهت گیری کریستالوگرافی K-S^۴ مطابق $[110]_{fct} // [100]_{bcc}$, $(111)_{fct} // (111)_{bcc}$ بین زمینه ی آهن با شبکه ی مکعب مرکزدار (bcc) و رسوب θ -NiMn با شبکه ی تتراگونال مرکزدار (fct) دیده می شود. در شکل ۲e تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری زمینه روشن رسوبگذاری ضعیف یک فاز ثانوی سوزنی شکل در درون آستنیت باقیمانده را نشان می دهد. الگوی پراش (SADP) از آستنیت پیر شده در شکل ۲f آورده شده است. رابطه جهت گیری کریستالوگرافی مطابق $[110]_{fct} // [110]_{fcc}$, $(002)_{fcc} // (002)_{fcc}$ بوده و نقاط تفرق مربوط به زمینه آهن با شبکه ی مکعب با سطوح مرکزدار (fcc) و رسوبات سوزنی شکل مشابه با ساختار کریستالی تتراگونال مرکزدار (fct) مشاهده می شوند. در جدول ۲ خواص کششی آلیاژها بعد از پیرسازی در دمای ۷۵۳K به مدت ۰/۹ks نشان داده شده است. آلیاژهای حاوی ۲Cr و ۶Cr در شرایط پیر سخت شده شکست ترد همراه با افزایش طول نسبی اندک و آلیاژهای حاوی ۶Cr و ۹Cr در شرایط آنیل شده تغییر طول کششی زیادی از خود نشان می دهند. شکل ۳ الگوهای پراش ایکس نمونه های آنیل شده و شکسته شده در تست کشش را نشان می دهد. در شرایط آنیل شده (شکل ۳a)، پیک های شبکه کریستالی

¹ bright-field transmission electron

² high-magnification

³ selected-area electron diffraction pattern

⁴ kurdjiamov-sachs

آهن مکعب مرکزدار (bcc) و مکعب سطوح مرکزدار (fcc) ظاهر گشته اند. در نمونه شکسته شده (شکل ۳b)، تنها پیک های شبکه ی کریستالی آهن مکعب مرکزدار (bcc) ظاهر شده است. این نشان می دهد که در حین کشش آستنیت باقیمانده به مارتنزیت استحاله یافته است. در شکل ۴ تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) از سطوح شکست نمونه ها نشان داده شده است. آلیاژ Fe-10Ni-7Mn-2Cr شکست ترد مرزدانه ای از خود نشان می دهد در حالی که سطوح شکست آلیاژ Fe-10Ni-7Mn-6Cr مخلوطی از شکست ترد مرزدانه ای و شکست نرم فیبری را نشان می دهد.

افزودن عناصر آلیاژی به مقدار زیاد باعث پایداری شیمیایی و تشکیل آستنیت باقیمانده در فولادها می شود که این امر را می توان با کاهش دمای شروع تشکیل مارتنزیت توجیه کرد [۹]. دمای شروع تشکیل مارتنزیت طبق رابطه ی Steven و Haynes به صورت زیر محاسبه می شود [۹]:

$$M_s(K) = 834 - 474C - 17Ni - 33Mn - 17Cr \text{ (in wt\%)}$$

دمای شروع تشکیل مارتنزیت در آلیاژهای مورد مطالعه در جدول ۳ داده شده است. این دما برای فولادهای ماراجینگ ۱۸Ni [۲] و Fe-12Ni-6Mn [۱۰] در حدود ۴۶۰K تعیین شده است. طبق رابطه ی بالا با افزودن کروم دمای شروع تشکیل مارتنزیت کاهش یافته که این منجر به تشکیل آستنیت باقیمانده به مقدار قابل توجه بعد از عملیات آنیل محلولی می شود. در آلیاژهای حاضر رسوبگذاری ترکیب بین فلزی θ -NiMn در زمینه ی مارتنزیتی همانند فولادهای نیکل-منگنزدار رخ می دهد و این نشان می دهد که افزودن کروم هیچ تغییری در فرآیند رسوبگذاری θ -NiMn در فولادهای ماراجینگ نیکل-منگنزدار ایجاد نمی کند با این حال افزودن کروم رسوبگذاری یک فاز ثانوی را در آستنیت باقیمانده ترغیب می کند که در فولادهای ماراجینگ معمولی رخ نمی دهد. Sato و همکاران [۱۱] طی مطالعاتی بر روی پیرسازی آستنیت در آلیاژهای Fe-Ni-Mn با کسر اتمی نیکل و منگنز از ۵ تا ۴۵٪ در محدوده دمایی ۶۷۳-۷۴۸K نشان دادند که یک توده ی لایه ای حاوی آهن (bcc) و θ -NiMn به طور ناپیوسته در مرزدانه ها رسوبگذاری می کند. در دماهای بالای ۷۷۳K توده لایه ای به فازهای آهن (fcc) و θ -NiMn تبدیل می شود که یک رابطه ی جهت گیری کریستالوگرافی مطابق $[100]_{fcc} // [100]_{\theta}$ و $[002]_{fcc} // [002]_{\theta}$ بین آنها وجود دارد. بنابراین افزودن کروم در آلیاژهای Fe-Ni-Mn سبب جایگزینی رسوبگذاری مرزدانه ای با رسوبگذاری یکنواخت در زمینه ی آستنیت می شود. تأثیر پیرسازی روی خواص مکانیکی آلیاژ Fe-10Ni-7Mn-6Cr در شکل ۵ خلاصه شده است که نشان می دهد این آلیاژ دارای قابلیت پیرسختی پایین، افزایش استحکام متوسط و افزایش طول نسبی ناچیز می باشد. استحکام تسلیم آلیاژ در شرایط آنیل شده برابر استحکام تسلیم آستنیت می باشد. کارسختی قابل توجهی حین تغییر شکل زیاد در آلیاژ رخ می دهد که علت آن به سختی نابجایی های تشکیل شده در آستنیت و استحاله ی

آستنیت به مارتنزیت نسبت داده می‌شود. در آلیاژ پیر شده ترک های زودرس از نواحی مارتنزیت پیر شده شروع شده و با اعمال بار بیشتر به درون آستنیت پیشروی می‌کند که در حین استحاله ی آستنیت به مارتنزیت از پیشروی ترک جلوگیری به عمل می‌آید و در نتیجه به افزایش طول نسبی کمک می‌کند. بر اساس تئوری های پیشین در آلیاژهای Fe-Ni-Mn منگنز در مرزدانه جدایش می‌یابد [۱۲]. تاثیر کروم روی تردی مرزدانه‌ای در آلیاژ Fe-Ni-Mn-Mo-Ti گزارش شده است. افزودن کروم رسوبگذاری ترکیبات بین فلزی Ni_3Ti و Fe_2Mo را افزایش می‌دهد بدین ترتیب جدایش منگنز در مرزدانه کاهش می‌یابد [۱۳]. حسین نژاد و همکاران [۸ و ۱۴] در یک مکانیزم دیگر عامل تردی مرزدانه ای را به درشت شدن ناپیوسته رسوبات مرزدانه ای همراه با لغزش صفحه ای یکنواخت نسبت دادند. تاثیر کروم بر روی تردی مارتنزیت با علم بر اینکه افزودن عناصر آلیاژی بیشتر سرعت واکنش رسوبگذاری ناپیوسته را از طریق جدایش در مرزدانه تغییر می‌دهد بهتر قابل درک می‌باشد [۱۵]. اختلاف زیاد در شعاع اتمی عناصری که در مرزدانه ها جدایش می‌یابند باعث ایجاد مکان های جوانه زنی قابل ملاحظه ای در مرزدانه شده و در نتیجه سرعت مهاجرت مرزدانه کاهش می‌یابد. شعاع اتمی کروم خیلی نزدیک به شعاع اتمی آهن، نیکل و منگنز است ($R_{\text{Fe}}=0.124, R_{\text{Ni}}=0.125, R_{\text{Mn}}=0.112, R_{\text{Cr}}=0.125\text{nm}$) بنابراین افزودن کروم واکنش درشت شدن ناپیوسته ی مرزدانه ای و تردی آلیاژهای Fe-Ni-Mn را کاهش می‌دهد.

نتیجه گیری

- ۱- آلیاژ Fe-10Ni-7Mn-2Cr قابلیت پیرسختی بالایی از خود نشان می‌دهد اما در شرایط پیر شده شکست ترد ناگهانی در امتداد مرز دانه های آستنیت اولیه آن رخ می‌دهد.
- ۲- افزودن بیشتر کروم تشکیل آستنیت باقیمانده را در آلیاژهای Fe-10Ni-7Mn-6Cr و Fe-10Ni-7Mn-9Cr ترغیب می‌کند. آلیاژ Fe-10Ni-7Mn-6Cr قابلیت پیرسختی ضعیفی در طول پیرسازی در دمای 753K از خود نشان می‌دهد.
- ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی از آلیاژ Fe-10Ni-7Mn-6Cr رسوبگذاری در مارتنزیت و آستنیت باقیمانده را نشان می‌دهد.
- ۴- آلیاژهای Fe-10Ni-7Mn-9Cr و Fe-10Ni-7Mn-6Cr در شرایط آنبیل شده استحکام تسلیم پایین و تغییر طول نسبی زیاد و استحاله ی آستنیت به مارتنزیت از خود نشان می‌دهند.
- ۵- پیر سختی آلیاژ Fe-10Ni-7Mn-6Cr باعث افزایش استحکام تسلیم و کاهش تغییر طول نسبی می‌شود.

- ۶- در شرایط پیرسخت شده ترک های مرزخانه ای زودرس در مارتنزیت ایجاد شده و تا قبل از تغییر شکل زیاد به درون آستنیت باقیمانده پیشروی می کند اما بعد از استحاله ی آستنیت به مارتنزیت از پیشروی آن جلوگیری به عمل می آید و در نتیجه به افزایش طول نسبی کمک می کند.
- ۷- افزودن کروم تردی مرزخانه ای را در فولادهای ماراجینگ Fe-Ni-Mn بهبود می بخشد.

مراجع

- [1] A. M. Hall, C. J. Slunder, "The metallurgy, behavior and application of the 18-percent nickel maraging steels", Report No. SP-5051, NASA, Washington D. C., 1968.
- [2] K. Rohrbach, M. Schmidt, in: ASM Metals Hand Book, 10th ed., vol. 4, ASM International, OH, 1991, pp. 219-228.
- [3] Y. Katz, H. Mathias, Navdiv, Metall. Trans., 14A 1983, pp. 801-808.
- [4] S. Hossein Nedjad, M.R. Movaghar Garabagh, M. Nili Ahmadabadi and H. Shirazi, Mater. Sci. Eng. A 473, 2008, pp. 249-253.
- [5] M. Ahmed, I. Nasim, H. Ayub, F. H. Hashami, A. Q. Khan J. Mater. Sci., 30, 1995 pp. 6257-6266.
- [6] C. A. Pampilo, H. W. Paxton, Metall. Trans. 3, 1972, pp. 2895-2903.
- [7] S. K. Hwang, S. Jin, J.W. Morris, Jr., Metall. Trans. A, 6A, 1975, pp. 2015-2021.
- [8] S. Hossein Nedjad, M. Nili Ahmadabadi, T. Furuvara, Mater. Sci. Eng. A, 490, 2008, pp. 105-112.
- [9] W. Steven, A. G. Haynes, JISI 183, 1956, pp. 349-359.
- [10] D. R. Squires, E. A. Wilson, Metall. Trans. 5, 1974, pp. 2569-2578.
- [11] S. Sato, F. Urushihara, T. Suzuki, J. Japan Inst. Metals 55, 1991, pp. 353-359.
- [12] N. H. Heo, Acta Mater. 44, 1996, pp. 3015-3023.
- [13] N. H. Heo and H. C. Lee, Metals Mater. 58, 1995, pp. 77-83.
- [14] S. Hossein Nedjad, M. Nili Ahmadabadi, T. Furuvara, Metall. Mater. Trans. A 39A, 2008, pp. 19-27.
- [15] D. B. Williams, E. P. Butler, Int. Met. Rev. 26, 1981, pp. 153-183.

جدول ۱. آنالیز شیمیایی فولادهای تهیه شده بر حسب درصد وزنی.

C	S	P	Si	Mn	Ni	Cr	Fe
۰/۰۰۷	۰/۰۰۷	۰/۰۰۵	۰/۰۱۱	۷/۲۱	۹/۶۵	۲/۱۵	Bal.
۰/۰۱۱	۰/۰۰۸	۰/۰۰۵	۰/۰۱۷	۶/۵۳	۹/۶۳	۶/۱۴	Bal.
۰/۰۱۰	۰/۰۰۶	۰/۰۰۵	۰/۰۵۸	۶/۱۷	۹/۱۷	۹/۵۸	Bal.

جدول ۲. خواص کششی آلیاژها بعد از پیرسازی در دمای ۷۵۳K به مدت ۰/۹ ks.

Alloy	YS (MPa)	UTS (MPa)	EL (%)
Fe-10Ni-7Mn-2Cr	۶۰۰	۸۰۰ ^a	NA ^b
Fe-10Ni-7Mn-6Cr ^c	۸۳۰ (۳۰۰)	۹۵۰ ^a (۷۰۰)	NA ^b (۷۵)
Fe-10Ni-7Mn-9Cr ^d	۳۰۰	۷۳۰	۸۵

^a تنش شکست زودرس

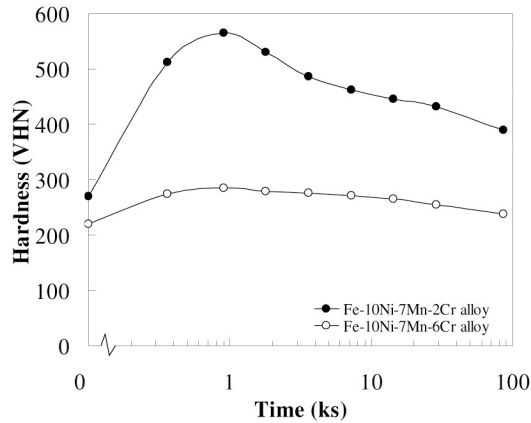
^b ناچیز

^c نتایج شرایط آئیل محلولی در داخل پارانتز داده شده است.

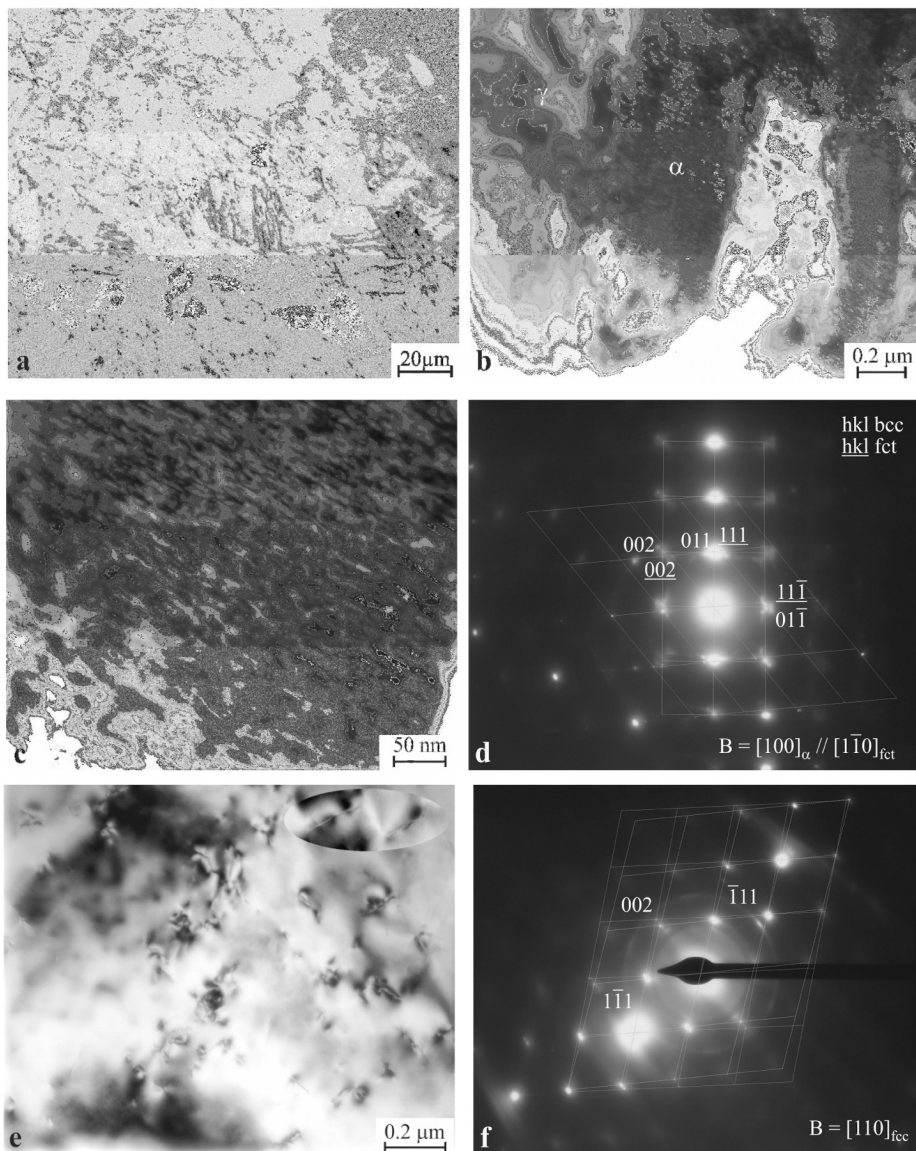
^d نتایج یکسان برای شرایط آئیل محلولی به دست آمده است.

جدول ۳. دمای شروع تشکیل مارتنزیت در آلیاژهای مورد مطالعه.

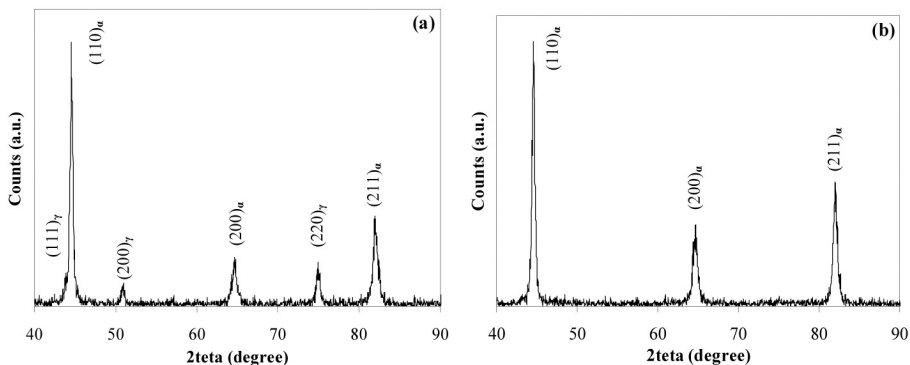
Alloy	Fe-10Ni-7Mn-2Cr	Fe-10Ni-7Mn-6Cr	Fe-10Ni-7Mn-9Cr
M_s (K)	۳۹۲	۳۴۵	۳۱۴



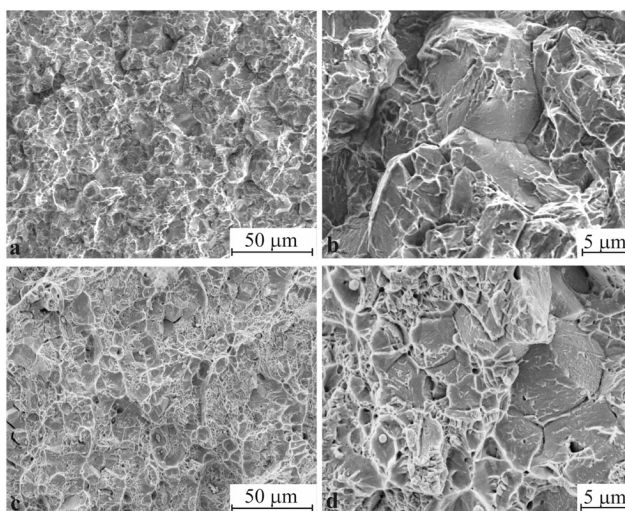
شکل ۱. نمودار تغییرات سختی نمونه های آئیل شده بر حسب زمان پیر سازی در ۷۵۳K.



شکل ۲. (a) تصویر میکروسکوپ نوری از ریزساختار آلیاژ Fe-10Ni-7Mn-6Cr بعد از پیرسازی در دمای ۷۵۳K به مدت ۰/۹ks، (b) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری زمینه روشن از آلیاژ پیر شده، (c) تصویر با بزرگنمایی بالا از مارتنزیت پیر شده، (d) الگوی پراش (SADP) به دست آمده از مارتنزیت پیر شده، (e) تصویر با بزرگنمایی بالا از آستنیت باقیمانده، (f) الگوی پراش (SADP) از آستنیت پیر شده.

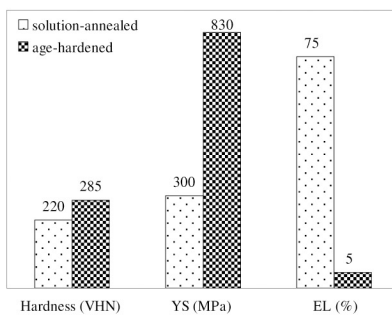


شکل ۳. الگوهای پراش ایکس (a) نمونه های آنیل شده و (b) شکسته شده در تست کشش.



شکل ۴. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از سطوح شکست نمونه های پیرشده (a) آلیاژ (b)

Fe-10Ni-7Mn-2Cr با بزرگنمایی بالا و (c) آلیاژ Fe-10Ni-7Mn-6Cr با بزرگنمایی بالا.



شکل ۵. تاثیر پیرسازی روی خواص مکانیکی آلیاژ Fe-10Ni-7Mn-6Cr