

Diszpergált oxidkerámia szemcsékkel erősített nanoszerkezetű acélok: előállítás és szerkezeti tulajdonságok

NANOSTRUCTURED STEELS STRENGTHENED DISPERSED OXIDE CERAMIC PARTICLES: PREPARATION AND STRUCTURAL PROPERTIES

KONCZ PÉTER¹, HORVÁTH ÁKOS², WÉBER FERENC³, PETRIK ATTILA³, BALÁZSI CSABA^{1,3}

Kulcsszavak: nanopor, ausztenit, martenzit, oxiddiszpergált acél, őrlés, XRD, SEM

Keywords: nanopowder, austenite, martensite, ODS steel, milling, XRD, SEM

Abstract

In this paper, the preparation of the oxide dispersed strengthened nanostructured steels by the help of instruments and methods of the powder technology are presented. The first results of „Oxide Dispersed Steel Development” project are highlighted. A high energy milling process has been applied to oxide dispersed strengthened steel powder production. The steel powders were milled together with yttrium oxide nanoparticles, in order to obtain improved mechanical properties. Powder samples were investigated by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Preparation and structural characterization of steel nanostructured powder are presented.

Összefoglalás

A cikkben bemutatott eredmények az „Oxiddiszpergált acélok fejlesztése” című projektjéhez kapcsolódnak. Arra a kérdésre kerestük a választ, miként állíthatók elő a mechanikai tulajdonságaik révén nagy jelentőségű nanoszerkezetű acélok a portechnológiában bevett eljárásokkal. Az alpanyag előállításától a mintadarabok készítéséig szükséges lépéseket mutatjuk be, nyomon követve a morfológiai, szerkezeti jellemzőket, középpontba helyezve röntgendiffrakciós (XRD) és pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatokat (SEM). Az acél nanoporok előállítását és szerkezeti vizsgálatát tárgyaljuk.

Bevezetés

A pormetallurgiai úton előállított rozsdamentes acélokból készült alkatrészek egyre elterjedtebbek és alkalmazásuk növekvő tendenciát mutat több területen is, így például a gépgyártásban, energia- vagy autógyártásban. Ezzel az eljárással szabályozható az acél szemcsemérete, ezért ez az eljárás perspektivikusnak tűnik az acél végső tulajdonságainak javítására is. A pormetallurgiai

rozsdamentes acélokból készült (PM SS) alkatrészek részaránya az Észak Amerikai porkohászat egész termelését nézve 2000-ben 40%-kal növekedett [1-7].

A nanotechnológiák fejlesztése és termelésbeli alkalmazása ma már az ipar számos területének érdeke. Akár elektronikáról, építőiparról vagy például gépgyártásról legyen szó, az ilyen mélyességű anyagvizsgálat olyan eredményekkel kecsegtet, melyek ismerete és alkalmazása a mikro- és makroszkopikus tulajdonságok alakításában egyaránt a hasznunkra válhat [8, 9].

Nanostruktúrájú anyagok előállítása két, szemléletben eltérő, módszerrel valósítható meg. Ismeretes a „top-down” elnevezésű, a szemcsék méretét tekintve fentről lefelé haladó, lebontó, a mikrostruktúrájú tömbi anyagból nanoszerkezetű végterméket megvalósító technika, az intenzív képlékeny alakítás (Severe Plastic Deformation, SPD). Az SPD-módszert számos eljárás képviseli, például a könyöksajtolás, vagy a többszörös átkovácsolás [10, 11]. A másik megközelítés a „bottom-up”, a szemcsék méretét tekintve lentől felfelé építkező technológiák sora, ahol a vékonyrétegek és a tömbi anyagok individuális nanorészecskékből, majd nanorészecskék sokaságából tevődnek össze. Ebben az esetben az acéltesteket nanoszemcsés őrleményekből kívánjuk készíteni. A nanorészecskék szemcseméretét, szemcseméret-eloszlását és az egyéb ötvözők hatékony diszpergálását nanoőröléssel biztosítottuk. Az ausztenit és martenzit nanoporokban végbe menő szerkezeti és morfológiai átalakulásokat röntgendiffrakciós analízissel és elektronmikroszkóp segítségével vizsgáltuk.

Kísérleti módszerek

A kiindulási fémporok kereskedelmi forgalomban kapható, minőségi tanúsítvánnyal rendelkező acélporok. Az ausztenites acélpor 316-os rozsdamentes acél „Metco 41C” márkajelzés (Fe 17Cr 12Ni 2.5Mo 2.3Si 0.1C). A porlasztásos úton gyártott ausztenit átlagos szemcsemérete 45 µm és 106 µm között van. A másik felhasznált portípus martenzites 431-es rozsdamentes acél „Metco 42C” márkajelzés (Fe 16Cr 2Ni 0.2C).

¹ Gépészmérnöki Intézet, Pannon Egyetem, Egyetem u. 10, 8201 Veszprém

² Anyagszerkezeti Laboratórium, MTA KFKI Atomenergia Kutatóintézet, Konkoly – Thege M. út 29-33, 1121 Budapest

³ Kerámia és Nanokompozitok Osztály, MTA Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézet, Konkoly – Thege M. út 29-33, 1121 Budapest

Ügyszintén porlasztásos úton gyártott, átlagos szemcsemérete 45 µm és 106 µm között található. Az adalékolt itrium oxid por 700 nm-es kiinduló szemcsemérettel rendelkezett.

Nanoporok előállításának egyik perspektivikus módja a mechanikai őrlés. Fémek esetén a nagy mechanikai deformáció következtében nanoméretű szemcsék keletkeznek, amelyek összetapadhatnak. Így a látszólag mikroszerkezetű szemcsék nanoszerkezetű elemekből épülnek fel. A mechanikai őrlés viszonylag egyszerű módszer: porok száraz vagy nedves közegben való őrlése, mely történhet különböző adalékokkal és különböző atmoszférában. Egy homogén fémes keverék részecskéi az őrlés alatt újra meg újra szétesnek és összehegednek, rideg anyag esetén széthasadnak [12]. Az acél nanorészecskék előállításához egy nagyhatékonyságú nanoőrlőt használunk (Szevári attritor, HD/HDDM Union Process, 600 fordulat/perc) (1. ábra). A nanoőrlőt rozsdamentes acél tégellyel, keverővel és 3 mm-es acélgolyókkal szereltük fel a szennyező-mentes őrlés biztosítása érdekében.



1. ábra. Függőleges tengelyű nagyhatékonyságú attritor

Figure 1. High efficient attritor with vertical axes

Tízféle őrlésre került sor, különböző közegeket alkalmaztunk (nedves/száraz/vegyes őrlés). Emellett, az őrlmények összetételében eltérnek (1. táblázat). A nedves őrléshez etanolt használtunk. Vegyes őrlésnél először nedves, majd száraz őrlést alkalmaztunk.

Por összetétele	Őrlés típusa	Időtartam
Auszténites acél	Nedves	5 óra
Auszténites acél + Y ₂ O ₃	Nedves	5 óra
Auszténites acél	Száraz	5 óra
Auszténites acél + Y ₂ O ₃	Száraz	5 óra
Auszténites acél + Y ₂ O ₃	Vegyes	5 óra nedves + 5 óra száraz
Martenzites acél	Nedves	5 óra
Martenzites acél + Y ₂ O ₃	Nedves	5 óra
Martenzites acél	Száraz	5 óra
Martenzites acél + Y ₂ O ₃	Száraz	5 óra
Martenzites acél + Y ₂ O ₃	Vegyes	5 óra nedves + 5 óra száraz

1. táblázat. Az őrlési paraméterek
Table 1. Parameters of milling

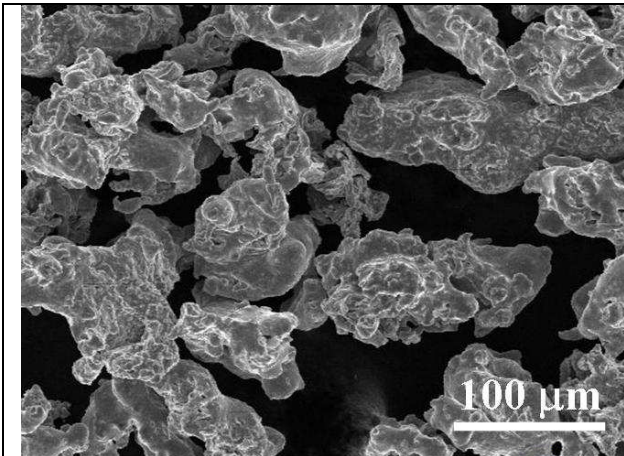
A szerkezeti vizsgálatokat pásztázó elektronmikroszkóppal (Bruker Quantax EDS rendszerrel felszerelt Jeol JSM-25-SIII SEM) és röntgen diffraktométerrel (Bruker AXS D8 Discover X-Ray Diffractometer) vizsgáltuk.

A fázisok kiértékeléséhez a PCPDFWIN szoftver 2.01-es verzióját használtuk, mely a JCPDS-ICDD adatbázist használja.

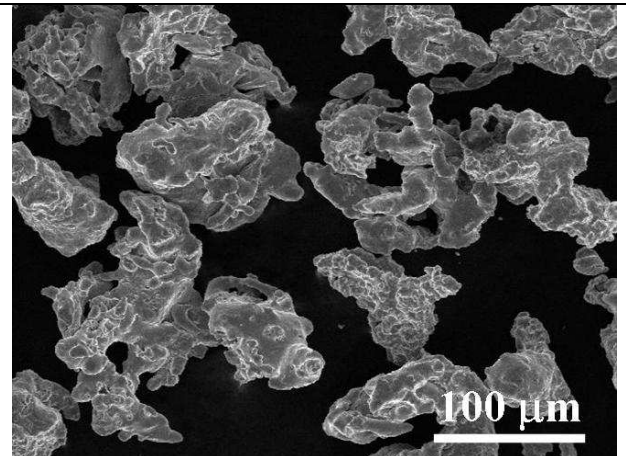
Eredmények

Az auszténites acél főként vasból áll, de krómot és nikkelt is tartalmaz jelentős mértékben (2a. ábra). A 2a. ábra a kiinduló auszténit fém por pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvétele, amely a szemcsék méretéről, illetve alakjáról ad információt.

A szemcsék átlagos mérete megfelel a gyártó által szavatolt szemcseméretnek, azaz ~ 100µm. Az auszténit és martenzit kiinduló porok röntgendiffrakcióját a 3. ábra mutatja. Az auszténites por két domináns fázisa a köbös Cr_{0.19}Fe_{0.7}Ni_{0.11} (JCPDFWIN 33-0397, 2θ = 43.55, 2θ = 50.75, 2θ = 74.6) és köbös FeNi (JCPDFWIN 03-1209, 2θ=44.5, 2θ=64.2, 2θ=82.1).

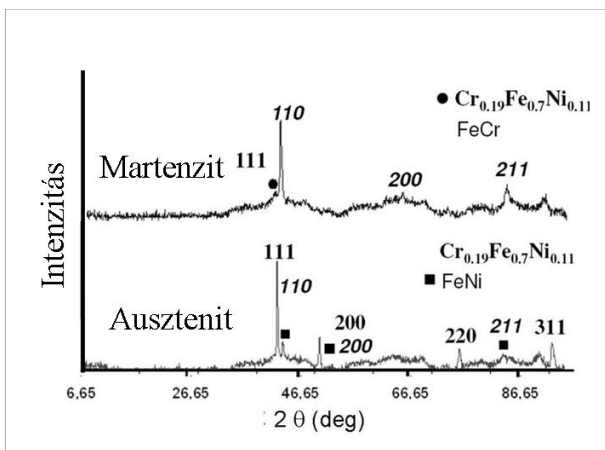


2a. ábra . Az ausztenites por SEM felvétele
Figure 2a. SEM image of austenitic powder



2b. ábra. A martenzites por SEM felvétele
Figure 2b. SEM image of martensitic powder

2. ábra. Kiinduló porok SEM vizsgálata
Figure 2. SEM images of starting powders



3. ábra. Az ausztenit és martenzit kiinduló porok röntgendiffrakciója

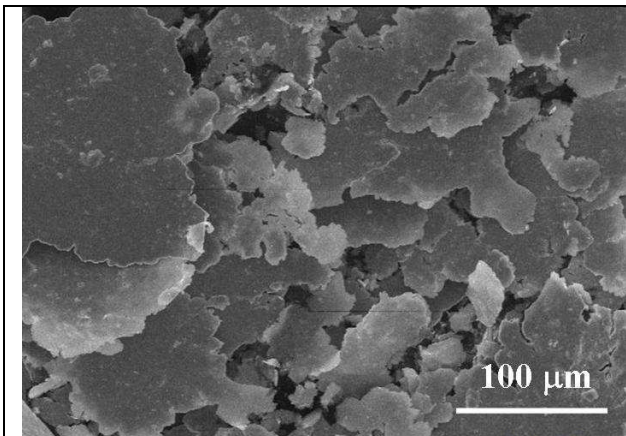
Figure 3. XRD measurements of austenitic and martensitic powder

A martenzites por fázisai szintén a köbös $\text{Cr}_{0.19}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.11}$ (JCPDFWIN 33-0397), de mivel a nikkeltartalom csak 2 m/m% (ellentétben az ausztenites porral, ahol a nikkeltartalom 12 m/m%) a másik fő fázis a köbös FeCr (JCPDFWIN 34-0396, $2\theta=44.7$, $2\theta=65.4$ and $2\theta=82.3$)

Mechanikai őrléssel szinte minden anyagtipusból lehet nano-szerkezetű port készíteni.

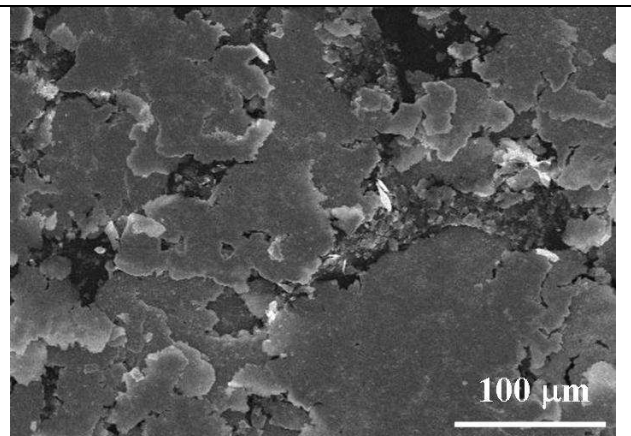
Fémek esetén a mechanikai deformáció következtében ugyan nanoméretű szemcsék keletkeznek, de ezek összetapadhatnak és nagyobb agglomerálódott részecskéket alkotnak. Így a látszólag mikroszerkezetű szemcsék nanoszerkezetű elemekből épülnek fel. Az ausztenites porok különböző őrléseinek eredményei a 4. ábrán láthatók.

A különböző közegekben végzett őrlések más-más eredményeket hoztak, főként az ausztenites szemcsék alakjai különböznek. Az etanolos nedves őrlés esetében olyan szemcsék kialakulása figyelhető meg, melyek vastagsága nanométeres tartományban van, míg szélességben lényegesen eltérők (20 és 100 μm a nagyságuk) (4a. és 4b. ábra). Száraz őrlés hatására az ausztenites szemcsék átlaga 50 - 80 μm közötti. A szemcsék alakja lényegesen eltér a nedves őrléssel előállított szemcsék alakjától. Száraz őrléskor korong alakú szemcséket figyelhetünk meg (4c. és 4d. ábra). Őrléskor az Y_2O_3 adalék a szemcsék felületére tapad fel (4d. ábra). A vegyes őrlés hatékonyságát 4e. és 4f. ábra mutatja. Ez az őrlés 1 - 2 mikrométeres szemcséket eredményezett, amelyek viszont 50 - 80 μm -es szemcsékké állnak össze (4f. ábra).



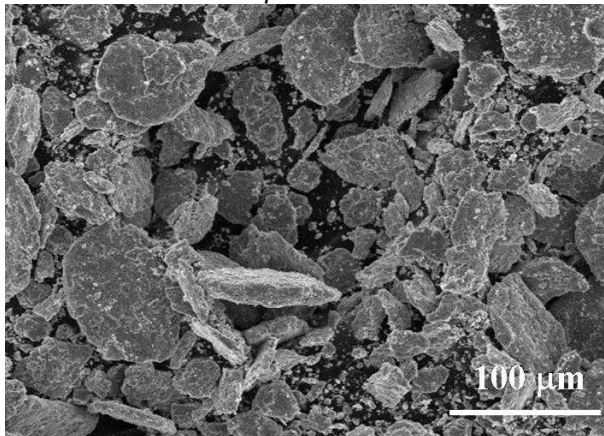
4a. ábra. Nedves őrlésű ausztenites minta SEM felvétele

Figure 4a. SEM image of wet milled austenitic powder



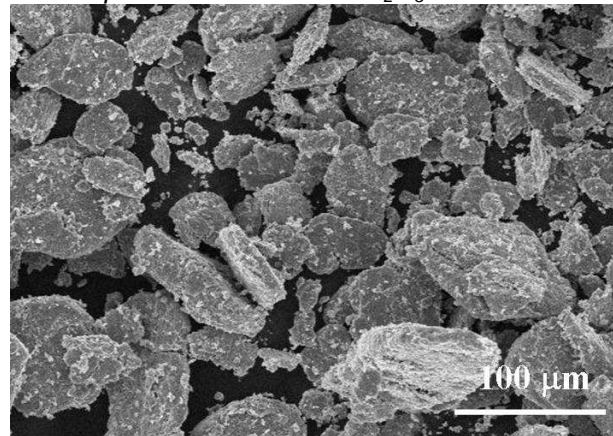
4b. ábra. Nedves őrlésű ausztenites minta és 1 m/m % Y_2O_3 adalék SEM felvétele

Figure 4b. SEM image of wet milled austenitic powder with 1 m/m % Y_2O_3 addition



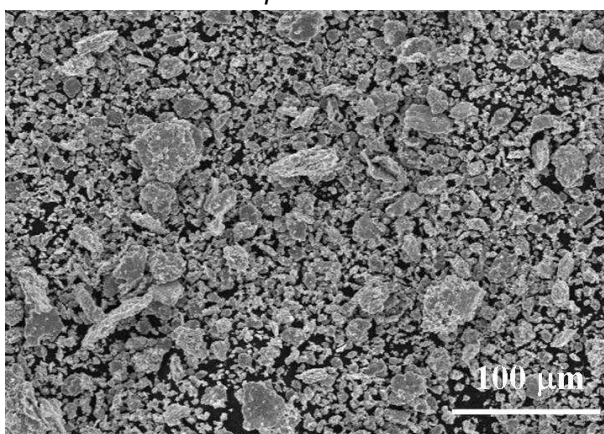
4c. ábra. Száraz őrlésű ausztenites minta SEM felvétele

Figure 4c. SEM image of dry milled austenitic powder



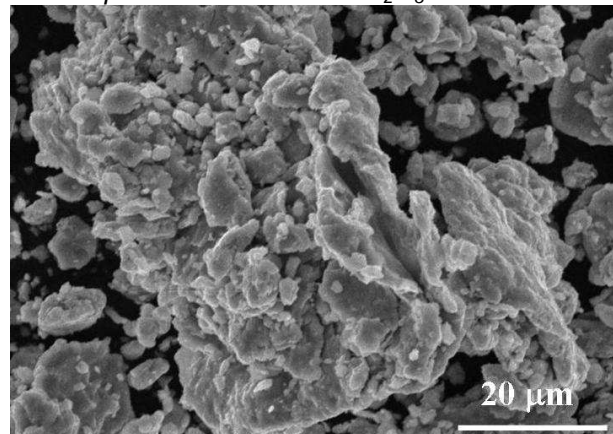
4d. ábra. Száraz őrlésű ausztenites minta és 1 m/m % Y_2O_3 adalék SEM felvétele

Figure 4d. SEM image of dry milled austenitic powder with 1 m/m % Y_2O_3 addition



4e. ábra. Vegyes őrlésű ausztenites minta SEM felvétele

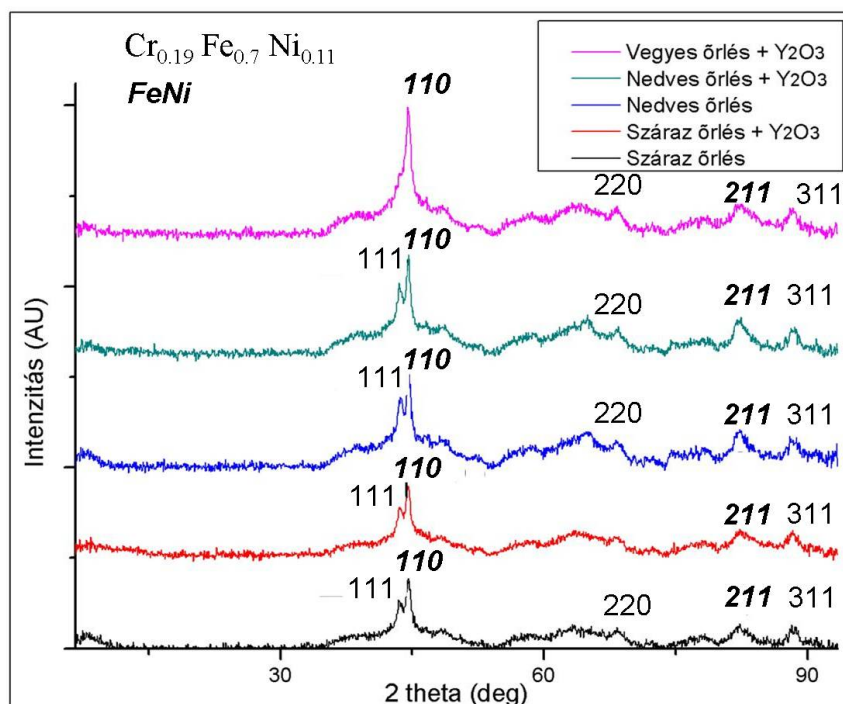
Figure 4e. SEM image of mixed milled austenitic powder



4f. ábra. Vegyes őrlésű ausztenites minta és 1 m/m % Y_2O_3 adalék SEM felvétele

Figure 4f. SEM image of mixed milled austenitic powder with 1 m/m % Y_2O_3 addition

4. ábra. Az ausztenites minta különböző őrléseinek elektronmikroszkópos vizsgálatai
Figure 4. SEM images austenitic powders prepared by various milling parameters.

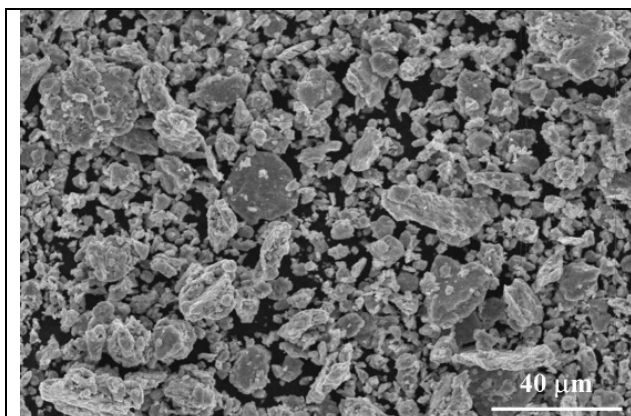


5. ábra. Az ausztenites fémpor különböző típusú őrleményeiről készült XRD eredményei.

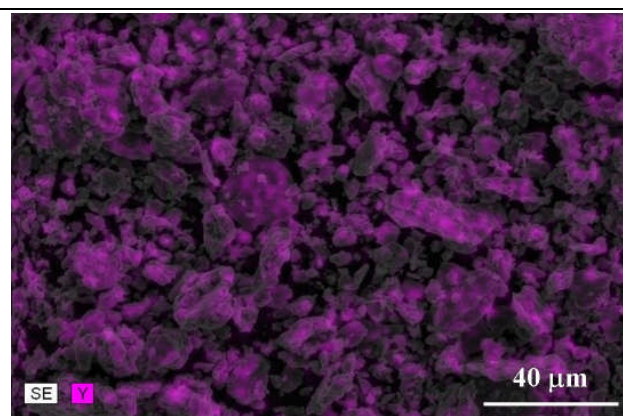
Figure 5. XRD measurements of austenitic powders prepared by various milling parameters.

Az ausztenites fémpor különböző típusú őrleményeiről készült röntgendiffrakciós felvételeket mutatja be az 5. ábra. A nedves és a száraz őrlés után a szemcsék szerkezete nem változik. A felvételeken megtalálhatjuk a két fő fázist, a köbös CrFeNi és FeNi. Változás tapasztalható a vegyes őrlésnél. Részlegesen eltűnik a CrFeNi fázis, és megerősödik a FeNi, azaz a szemcsék szerkezete átalakul.

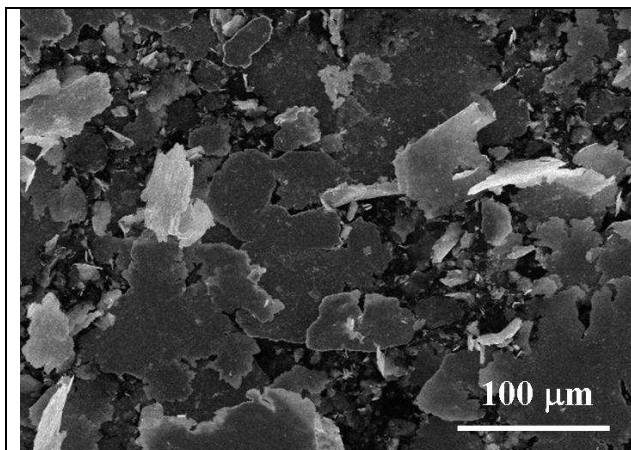
Mivel az Y_2O_3 csak 1 m/m % a teljes mintában, így az XRD mérések nem mutatható ki. Energiadisziperzív röntgenspektroszkópia (EDS) segítségével ellenőrizhettük az adagolt Y_2O_3 megfelelő eloszlását. A szerkezeti tulajdonságok szempontjából legelőnyösebbnek a vegyes őrlés eredményeit tekintjük. Az őrlés utáni hatékony Y_2O_3 eloszlását a 6. ábra szemlélteti.



6a. ábra. Y_2O_3 adalékkolt, vegyesen őrlött ausztenites acélpór SEM vizsgálata
Figure 6a. SEM images of mixed milled austenitic steel powder with Y_2O_3 addition

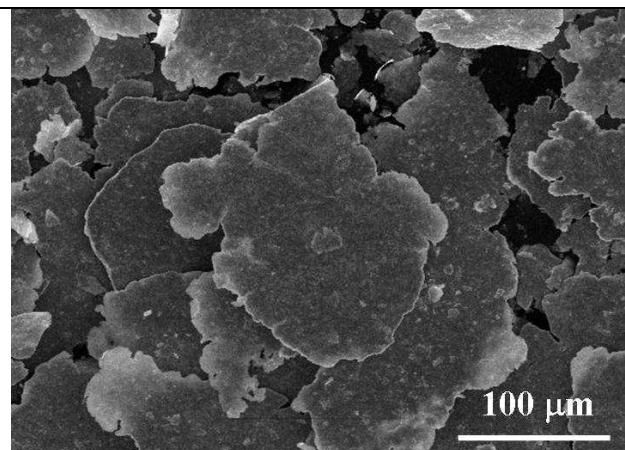


6b. ábra. EDS elemterkép
Figure 6b. EDS map



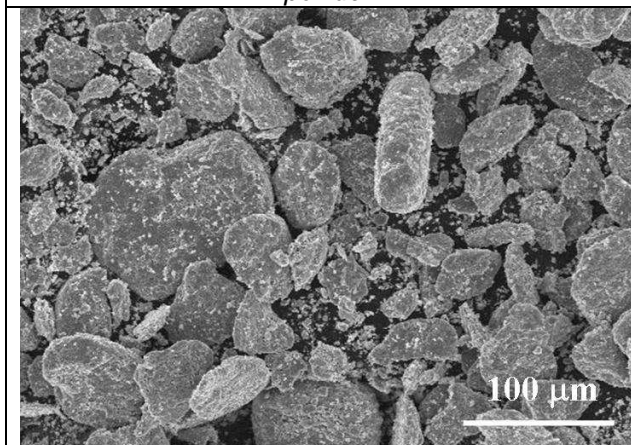
7a. ábra. Nedves őrlésű martenzites minta SEM felvétele

Figure 7a. SEM image of wet milled martensitic powder



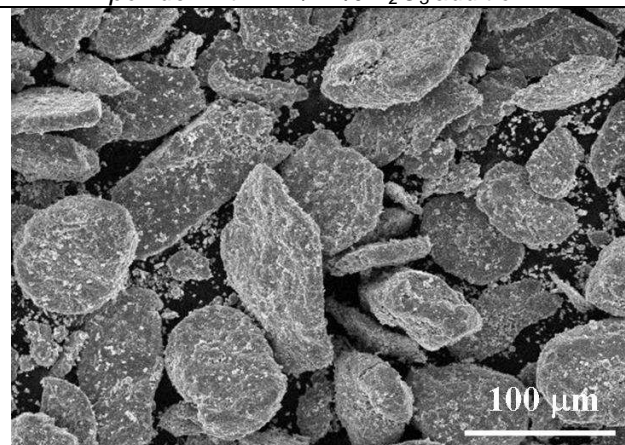
7b. ábra. Nedves őrlésű martenzites minta és 1 m/m % Y_2O_3 adalék SEM felvétele

Figure 7b. SEM image of wet milled martensitic powder with 1 m/m % Y_2O_3 addition



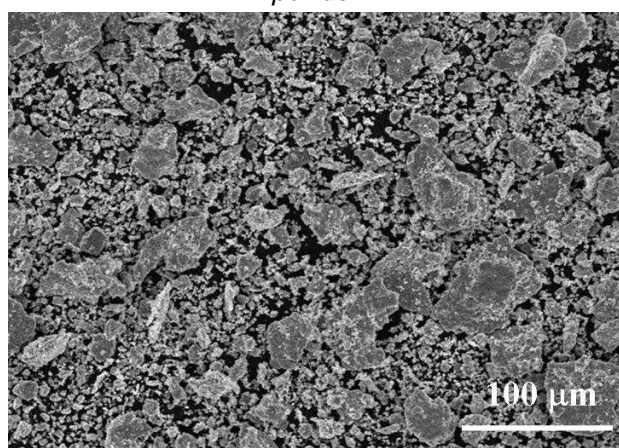
7c. ábra. Száraz őrlésű martenzites minta SEM felvétele

Figure 7c. SEM image of dry milled martensitic powder



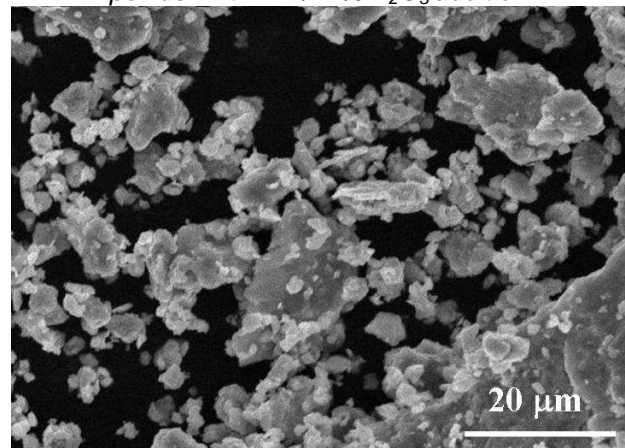
7d. ábra. Száraz őrlésű martenzites minta és 1 m/m % Y_2O_3 adalék SEM felvétele

Figure 7d. SEM image of dry milled martensitic powder with 1 m/m % Y_2O_3 addition



7e. ábra. Vegyes őrlésű martenzites minta SEM felvétele

Figure 7e. SEM image of mixed milled martensitic powder



7f. ábra. Vegyes őrlésű martenzites minta és 1 m/m % Y_2O_3 adalék SEM felvétele

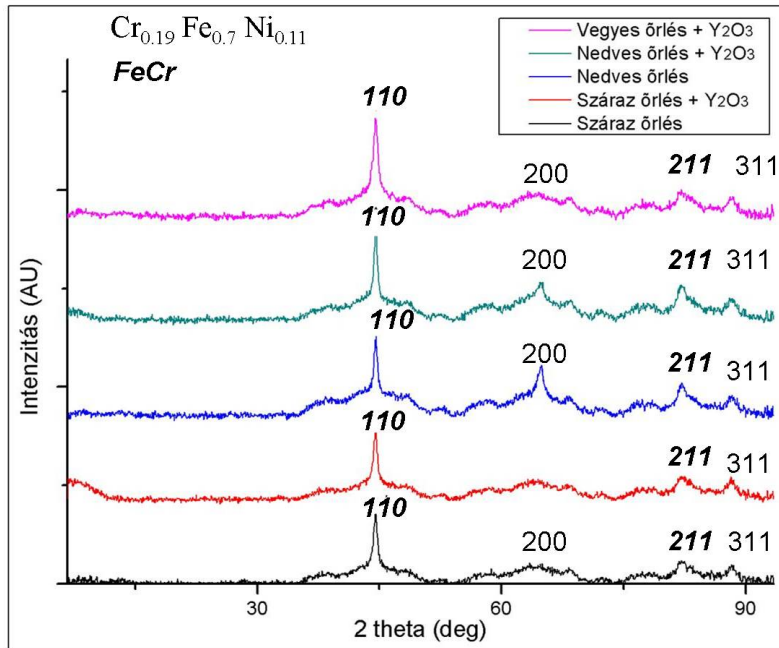
Figure 7f. SEM image of mixed milled martensitic powder with 1 m/m % Y_2O_3 addition

7. ábra. Az martenzites minta különböző őrléseinek elektronmikroszkópos vizsgálatai

Figure 7. SEM images martensitic powders prepared by various milling parameters.

A különböző közegekben őrlött martenzites porkeverékek eltérő szerkezetet mutatnak. Az 5 órás nedves őrlés hatására a szerkezet nagyan hasonlít az ausztenites mintához. Az egyes szemcsék vastagsága nanométeres tartományban van, míg szélességben lényegesen eltérők, 20 és 100 μm a méretük (7a. és 7b. ábra). Száraz őrlés hatására a martenzites szemcsék kiinduló 100 μm -es mérete csökken, de korong alakú

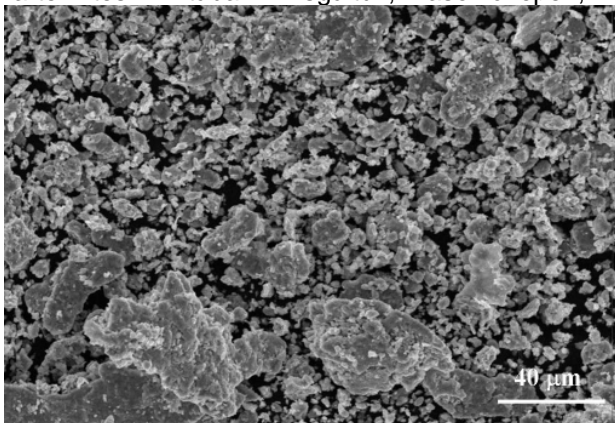
marad. A korong alakú szemcsék mérete átlagosan 50 μm (7c. ábra). Y_2O_3 hozzáadása a szemcsék alakján, formáján nem változtat, de az átlagos méretük eléri a 80 μm -t (7d. ábra). Szerkezetváltozás a vegyes őrlésnél figyelhető meg, úgy mint az ausztenites porok esetében (7e. és 7f. ábra). Mindkét esetben nanométeres a korong szemcsék átlagos mérete. Az adalék hatására a szerkezetben eltérés nem észlelhető.



8. ábra. Az martenzites fémpor különböző típusú őrleményeiről készült XRD eredményei.

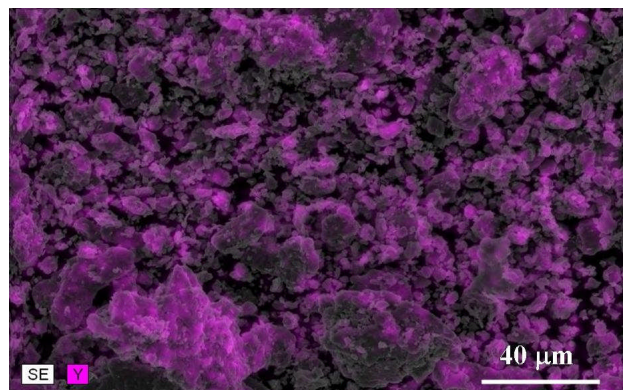
Figure 8. XRD measurements of martensitic powders prepared by various milling parameters.

Az Y_2O_3 adalék eloszlását a vegyes őrlésű martenzites mintában vizsgáltuk, hasonlóképpen,



9a. ábra. Y_2O_3 adalékkolt, vegyesen őrlött martenzites acélpor SEM vizsgálata
Figure 9a. SEM images of mixed milled martensitic steel powder with Y_2O_3 addition

mint az ausztenites mintánál. Az Y_2O_3 eloszlását az őrlés után a 9. ábra szemlélteti.



9b. ábra. EDS elem térkép
Figure 9b. EDS map

9. ábra. Y_2O_3 adalékkolt, vegyesen őrlött martenzites acélpor
Figure 9. Mixed milled martensitic steel powder with Y_2O_3 addition

A martenzites porkeverékek röntgendiffrakciós mérései a 8. ábrán láthatók. A nedves, száraz és vegyes őrlés után a szemcsék szerkezete azonos. Megtalálható a két fő fázis, a köbös CrFeNi és FeCr. A CrFeNi fázis legintenzívebb csúcsa ($2\theta = 43.55$) az őrlés következtében eltűnik, FeCr fázis vonalai jelentősen erősödnek.

Összefoglalás

Az ausztenites és martenzites kereskedelmi porokat száraz, nedves és vegyes nagyhatékony-ságú őrlésnek vetettük alá. A szerkezeti vizsgálatok alapján a kiindulási acélporok összetételétől és az Y_2O_3 adagolásától független az őrlés után kialakuló morfológia. Mindkét kiindulási pornál, a nedves őrlés mikrométeres nagyságrendű és lemez alakú szemcséket eredményezett, melyek vastagsága nanométeres. A száraz őrlés kevésbé csökkentette a szemcseméretet, korong alakú szemcsék alakultak ki. A vegyes őrlés biztosította a legnagyobb mértékű hatást a szerkezetre és morfológiára. Ebben az esetben az ausztenites és martenzites minták szerkezete is nanoszerkezetűnek mondható.

Köszönetnyilvánítás

A kutatást a TÁMOP 4.2.2-08/1-2008-0016, „Oxidizáspergált acélok fejlesztése”, FeMAS és EFDA projektek támogatták.

Köszönjük Babócs Gyulának, Varga Viktornak, Illés Leventének, Dr. Gergely Grétának és Sárkány Zoltánnak a porok előállításában és szerkezeti vizsgálatában nyújtott segítséget.

Irodalomjegyzék

- [1] F. Borgioli, E. Galvanetto, T. Bacci, et al., Surf. Coat. Technol. 149 (2002) 192–197.
- [2] O. Sandberg, L. Jönson, Adv. Mater. Process., 12 (2003) 37–42.
- [3] P. Lindskog, The future of ferrous PM in Europe, Powder Metall. 47 (2004) 6–9.
- [4] Sobral, W. Ristow, D. Azambuja, I. Costa, et al., Corr. Sci. 43 (2001) 1019–1030.
- [5] E. Otero, A. Pardo, M. Utrilla, F. Perez, C. Merino, Corr. Sci. 39 (1997) 453–463.
- [6] F.A. Corpas Iglesias, J.M. Ruiz Roman, et al., Powder Metall. 46 (2003) 39–42.
- [7] F. Adolf, S. Paul, Fémtechnológiai alapismeretek. B+V Lap és Könyvkiadó, (2001) 96–97.
- [8] C. Suryanarayana: Mechanical Alloying and Milling, Marcel Dekker Inc., New York., 2004.
- [9] Gy. Kakuk: Nanoszerkezetű ferrit alapanyagok előállítása mechanikai őrléssel, Ph. D. értekezés, Szent István Egyetem, Gödöllő, 2009.
- [10] Csanády A., Kálmán E., Konczos G (szerk.): Bevezetés a nanoszerkezetű anyagok világába, ELTE Eötvös Kiadó, Budapest, 2009.
- [11] C.C. Koch: Nanostructured Materials - Processing, Properties, and Applications, Noyes Publications/William Andrew Publishing, Norwich, New York, 2002
- [12] C.L. De Castro, B.S. Mitchell: Nanoparticles from mechanical attrition, Ed. by M.I. Barton, Advances in Nanophase Materials and Nanotechnology, Am. Sc. Publ.(2002), p. 1–15.