

تاثیر افزودن مس بر ریزساختار، سختی و خواص ضد میکروبی فولاد زنگ‌نزن مارتنزیتی (410s)

مهدی بهمنی اسکویی، سیامک حسین نژاد*، احد صمدی

دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی مواد، تبریز، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۶/۸/۲۴، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۶/۱۰/۱۲، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۶/۱۱/۲۸

چکیده تاثیر افزودن مس (حدود پنج درصد وزنی) بر ریزساختار و سختی فولاد زنگ‌نزن مارتنزیتی (AISI 410s) به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی، میکروسکوپ الکترونی عبوری- روبشی و سختی‌سنجی ویکرز مورد بررسی قرار گرفته و رفتار پادمیکروبی آن براساس استاندارد JIS Z 2801:2000 بر علیه باکتری اشرشیاکلی -یکی از باکتری های عامل بیماری انسان- ارزیابی شد. پس از عملیات آستنیت کردن در دمای 1050°C درون حمام نمک و کوئنچ در روغن، ریزساختار دوفازی مارتنزیت- فريت در تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی فولاد AISI 410s مشاهده شد. افزودن مس به این فولاد (AISI 410s-Cu) سبب حذف فريت و تشکیل ساختار کامل مارتنزیتی می‌شود. ساختار مارتنزیتی دارای رسوبات غیرهمگن مس نیز هست که در دمای بالا و در مرزدهانه‌های آستنیت اولیه تشکیل می‌شوند و وجود آنها برابر تعادل فازی FCC+(Cu) در دمای آستنیت توجیه می‌گردد. پیرسازی فولادهای آستنیت و کوئنچ شده در سه دمای 500°C ، 600°C و 700°C و به مدت زمان ثابت یک ساعت درون حمام نمک انجام گرفت. نتایج نشان داد که پیرسازی در دمای 500°C سبب افزایش سختی فولاد 410s به میزان ۳۰ ویکرز شده ولی سختی فولاد AISI 410s-Cu به میزان ۱۰۰ ویکرز افزایش می‌یابد. پیرسازی در دماهای 600°C و 700°C سبب کاهش سختی می‌شود. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری و آنالیزهای شیمیایی دقیق، تشکیل رسوبات ریز غنی از مس در فولاد AISI 410s-Cu پیرشده در دمای 500°C را نشان داد. این رسوبات علاوه بر رسوبات مس اولیه بوده و سبب افزایش سختی می‌شوند. پیرسازی در دماهای بالاتر سبب رشد رسوبات و تغییر مورفولوژی آنها شده و اثر استحکام‌بخشی آنها را کم می‌کند. نتایج آزمون پادمیکروبی نشان‌دهنده عدم خاصیت پادمیکروبی در فولاد AISI 410s و در مقابل آن خاصیت پادمیکروبی قوی در فولاد AISI 410s-Cu در برابر باکتری اشرشیاکلی می‌باشد.

کلمات کلیدی: فولاد زنگ‌نزن، عملیات پیرسازی، رسوب، پادمیکروبی، یون مس.

Effect of Copper Addition on the Microstructure, Hardness and Antibacterial Properties of Martensitic Stainless Steel (410s)

Mehdi Bahmani Oskooee, Syamak Hossein Nedjad*, Ahad Samadi

Sahand University of Technology, Department of Materials Engineering, Tabriz, Iran.

Abstract Effect of Cu addition (5 wt.%) on the microstructure, hardness and antibacterial properties of the martensitic stainless steel (AISI 410s) was investigated by means of scanning electron microscopy (SEM), scanning transmission electron microscopy (STEM) and hardness measurement. Antibacterial performance was evaluated according to JIS Z 2801:2000 against Escherichia coli (E. coli) bacteria, the common pathogen of human disease. After austenitization treatment at 1050°C in a salt bath and oil quenching, the AISI 410s steel showed dual phase martensite-ferrite microstructure. Addition of about 5 wt.% Cu eliminated ferrite and led to a fully martensitic microstructure in the quenched condition. The latter associated with primary Cu precipitates formed during austenitization treatment. Aging treatment of the quenched steels was carried out at $500-700^{\circ}\text{C}$ for one hour in a salt bath. Transmission electron microscopy (TEM) revealed the formation of fine, Cu-rich precipitates in aged Cu-bearing stainless steel (AISI 410s-Cu). After aging for one hour at 500°C , hardness of AISI 410s steel increased for 30 HV while that of AISI410s-Cu steel increased for about 100 Hv. AISI 410s steel represented no antibacterial performance against the E. coli bacteria but hopefully AISI 410s-Cu stainless steel exhibited strong antibacterial performance. Both of the primary and aging Cu precipitates are thought to release Cu ions to biological environment which act toxically against the E. coli bacteria.

Keywords: Stainless Steel, Antibacterial, Precipitate, Cu ions, Age Hardening.

۱- مقدمه

روی فولادهای زن نزن آستینیتی گزارش شده ولی مطالعات کمتری روی انواع مارتنزیتی آنها صورت گرفته است. بهمنی اسکویی [۲۱] تاثیر مقادیر مختلف مس بر ریزساختار، سختی و خاصیت پادمیکروبی فولاد زنگ‌نزن مارتنزیتی AISI 410s را بررسی نموده است. در مقاله اول [۲۲]، تاثیر مقادیر مختلف مس بر تعادل فازی دما بالا، ریزساختار، قابلیت پیرسختی و خواص پادمیکروبی آن به صورت جامع گزارش شده است. در این مقاله، تاثیر افزودن مقدار پنج درصد وزنی مس بر ریزساختار، پیرسختی و خواص پادمیکروبی همان فولاد به طور ویژه مورد توجه قرار گرفته و تاثیر دماهای پیرسازی بالاتر بر اندازه و مورفولوژی رسوبات مورد بررسی دقیق و بیشتر قرار گرفته است.

۲- روش تحقیق

میله گرد فولاد زنگ‌نزن مارتنزیتی AISI 410s از منابع تجاری تهیه شده و در کوره قوسی تحت خلأ یکبار بدون افزودن هر گونه عنصر اضافی و بار دیگر با افزودن پنج درصد وزنی مس خالص تجاری ذوب گردید. عملیات ذوب پس از تخلیه اولیه تا فشار 10^{-4} mbar و دمش آرگون تا فشار mbar ۳۰۰ در قالب مسی آب‌گرد انجام گرفته و وزن شمش‌های ریختگی حاصل در حدود ۲۰۰g است. نمونه‌های ریخته‌گری شده درون کوره خلأ تحت فشار 10^{-4} mbar در دمای 1100°C به مدت ۲۴ ساعت همگن‌سازی شدند. چند مرحله نورد گرم بر روی شمش‌های ریختگی و همگن شده در دمای 800°C - 1000°C انجام شده و در مجموع ۶۰ درصد کاهش ضخامت در نمونه ریختگی به عمل آمد. همگن‌سازی مجدد نمونه‌های حاصل از نورد درون کوره خلأ تحت فشار mbar 10^{-4} در دمای 1100°C به مدت ۲۴ ساعت انجام شد. ترکیب شیمیایی نمونه‌های همگن‌سازی شده در جدول (۱) برحسب درصد وزنی عناصر بیان شده است.

عملیات حرارتی آستینیت کردن به مدت یک ساعت در دمای 1050°C درون حمام نمک صورت گرفت و نمونه‌ها بلافاصله درون روغن کوئنچ شدند. پیرسازی نمونه‌ها به مدت یک ساعت در سه دمای 500°C ، 600°C و 700°C درون حمام نمک انجام شد و نمونه‌ها پس از پیرسازی دوباره در روغن کوئنچ شدند.

فولادهای زنگ‌نزن دارای کاربردهای زیادی در ساخت لوازم و تجهیزات مورد استفاده در وسایل حمل و نقل عمومی، آسانسور، دستگیره، شیرآلات، ظروف پخت و پز و نگه‌داری مواد غذایی و نوشیدنی، وسایل حمام و استخر، تجهیزات پزشکی و بیمارستانی، ایمپلنت‌های کاشته شده در بدن و قطعات صنعتی مورد استفاده در تصفیه‌خانه‌ها و محیط‌های راکد و مرطوب هستند. کاربرد فولادهای زنگ‌نزن در این محیط‌ها که در اصطلاح "محیط‌های بیولوژیکی" خوانده می‌شوند، به علت وجود باکتری‌های زنده حساس می‌باشد. در محیط‌های بیولوژیکی، سطح فولاد محل تجمع و تکثیر باکتری و تشکیل فیلم‌های میکروبی زنده می‌باشد که سبب تسریع خوردگی و تخریب سطحی آن می‌گردد [۱-۵]. اگرچه فولادهای زنگ‌نزن در محیط‌های بیولوژیکی مورد استفاده فراوان هستند ولی با توجه به فقدان خاصیت پادمیکروبی ذاتی در آنها، همواره تهدید خوردگی میکروبی و تکثیر و اشاعه باکتری بر سطح فولاد زنگ‌نزن در محیط‌های بیولوژیکی وجود دارد. بنابراین ایجاد سطوح ضد میکروبی در فولادهای زنگ‌نزن سبب بهبود کارایی آنها در محیط‌های بیولوژیکی شده و علاوه بر آن از تکثیر و انتقال میکروب‌ها در محیط نیز جلوگیری خواهد نمود [۶]. ایجاد پوشش‌های پادمیکروبی مس و نقره بر سطح فولاد و یا افزودن این عناصر به ترکیب شیمیایی فولاد، سبب ایجاد خاصیت پادمیکروبی بادوام در این فولادها و در نتیجه بهبود کارایی آنها در محیط‌های بیولوژیکی می‌گردد [۷-۱۱]. خاصیت پادمیکروبی به واسطه آزاد شدن یون‌های نقره و مس از سطح فولادهای زنگ‌نزن حاوی این عناصر به محیط و نفوذ آنها به درون سلول باکتری‌های در تماس با سطح فولاد و تخریب دیواره سلولی باکتری‌ها اتفاق می‌افتد. با تخریب دیواره سلولی، مواد حیاتی درون سلول خارج شده و به دلیل فقدان مواد حیاتی، باکتری از بین می‌رود [۱۲ و ۱۳].

افزودن مس به فولادهای زنگ‌نزن و انجام عملیات حرارتی مناسب، سبب رسوب‌گذاری نانوذرات مس و قابلیت پیرسختی نیز می‌شود که علاوه بر ایجاد خاصیت پادمیکروبی، سبب افزایش سختی شده و خواص مکانیکی را بهبود می‌بخشد [۱۴-۲۰]. تحقیقات قابل توجهی در مورد تاثیر مس بر

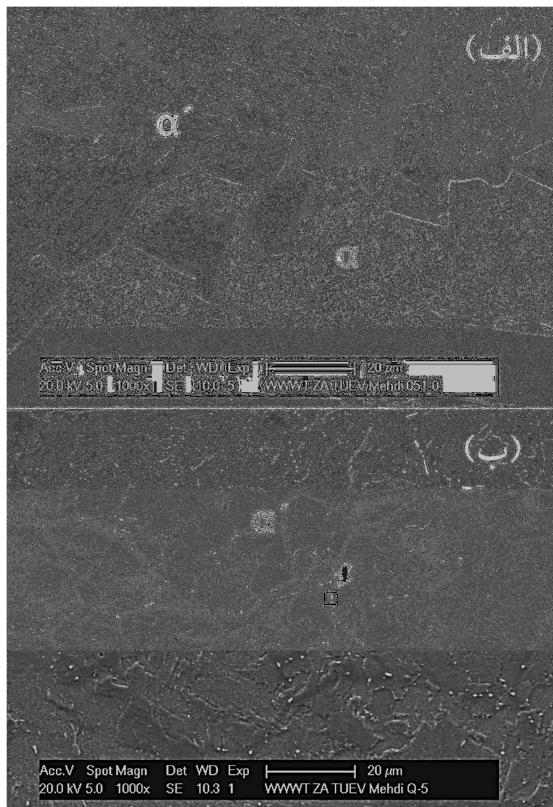
باکتری زنده قرار گرفتند. تصاویر پلیت‌های کاشته ضبط و کمی‌سازی نرخ پادمیکروبی نمونه‌ها با استفاده از رابطه (۱) انجام شد که در آن (AR) نرخ پادمیکروبی، n_0 و n_i به ترتیب تعداد کولونی‌های باکتری زنده در نمونه بدون مس و نمونه حاوی مس است.

$$AR (\%) = 100 \times \frac{(n_0 - n_i)}{n_0} \quad (۱) \text{ معادله}$$

۳- نتایج و بحث

۳-۱ ریزساختار میکروسکوپی فولادهای آستنیتیه شده

تصاویر SEM از ریزساختار نمونه‌های آستنیتیه و کوئنچ شده در شکل (۱) نشان داده شده است.



شکل ۱. تصاویر SEM از ریزساختار فولاد آستنیتیه شده به مدت یک ساعت در دمای 1050°C و کوئنچ شده در روغن، الف) فولاد AISI 410s، ب) فولاد حاوی پنج درصد وزنی مس (AISI 410s-Cu).

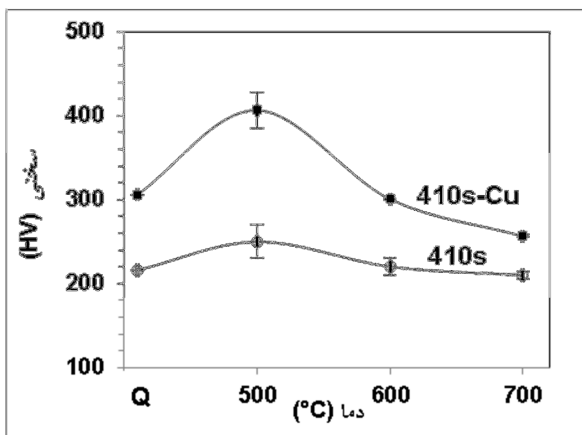
ریزساختار فولاد AISI 410s آستنیتیه و کوئنچ شده از دو فاز فریت (α) و مارتنزیت (α') تشکیل شده است (شکل ۱- الف). کسر حجمی فاز مارتنزیت برابر 0.65 و مورفولوژی آن از نوع مارتنزیت لایه‌ای (lath) است. در ریزساختار فولاد AISI 410s-Cu فریت وجود نداشته و ساختار آن به‌طور کامل

جدول ۱. ترکیب شیمیایی نمونه‌ها پس از همگن‌سازی (wt.%)

نمونه	C	Cr	Cu	Si	Mn	P	S
410s	۰.۰۱	۱۲.۱۴	۰.۰۶	۰.۷۷	۰.۶۸	۰.۰۴	۰.۰۰۴
410s-Cu	۰.۰۱	۱۱.۹۲	۴.۷۴	۰.۸۴	۰.۶۷	۰.۰۴	۰.۰۰۵

بررسی ریزساختاری نمونه‌های آستنیتیه و کوئنچ شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (مدل FEI Philips, XL 30) مجهز به طیف‌سنج انرژی (EDS) انجام شد. رفتار رسوب‌سختی نمونه‌های پیرسازی شده، با اندازه‌گیری میکروسختی و یکرز فاز مارتنزیت به‌وسیله دستگاه میکروسختی‌سنج Emco (مدل MIC 010) مورد بررسی قرار گرفت. شناسایی رسوبات نانومتری تشکیل شده پس از پیرسازی به‌وسیله میکروسکوپ الکترونی عبوری- روبشی (STEM) (مدل Philips TECNAI F20) مجهز به EDS صورت پذیرفت. برای تهیه نمونه‌های نازک، دیسک‌هایی به قطر ۳ mm از نمونه‌ها پانچ شده و با روش الکتروپولیش در یک محلول شامل ۷۵ میلی‌لیتر متانول (Methanol)، ۱۷۵ میلی‌لیتر اتیلن‌گلیکول مونوبوتیل‌اتر (Ethylene glycol monobutyl ether) و ۱۰۰ میلی‌لیتر اسید پرکلریک (Perchloric acid) تحت ولتاژ ۳۳ ولت و در دمای 11°C آماده‌سازی شد. رفتار پادمیکروبی نمونه‌ها براساس استاندارد JIS Z 2801:2000 با استفاده از باکتری اشرشیاکلی (Escherichia coli) مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. باکتری اشرشیاکلی عامل اصلی ایجاد عفونت مجاری ادراری و روده‌ای است که به سهولت در فضاهای عمومی و بیمارستانی منتقل شده و موجب بروز عفونت‌های متعدد می‌گردد [۲۳]. برای انجام آزمون پادمیکروبی، سوسپانسیون میکروبی از باکتری اشرشیاکلی با غلظت اولیه 10^{+5} cfu/ml از میکروارگانیسم فعال تهیه شد. نمونه‌های فولادی پیرشده با ابعاد حدود 1×1 سانتی‌متر درون پلیت‌های آزمایشگاهی قرار داده شدند. سوسپانسیون میکروبی به میزان ۱۰ میکرولیتر بر روی سطح هر یک از نمونه‌ها ریخته شد. نمونه‌ها در دمای 25°C به مدت ۲۲ ساعت نگهداری شدند. پس از آن حدود ۱۰ میلی‌لیتر از محیط کشت آگار به هریک از پلیت‌ها اضافه شد و پلیت‌های حاوی نمونه‌ها، سوسپانسیون میکروبی و محیط کشت، در دمای 37°C به مدت ۲۴ ساعت درون انکوباتور به منظور رشد کولونی‌های

می‌دهد. با اضافه شدن مس به ترکیب شیمیایی فولاد، سختی مارتنزیت در حالت آستنیت و کوئنچ افزایش یافته است. سختی مارتنزیت در فولاد AISI 410s حدود ۲۱۵ ویکرز اندازه‌گیری شده که با اضافه شدن پنج درصد وزنی مس به حدود ۳۰۵ ویکرز در فولاد AISI 410s-Cu رسیده است. منحنی تغییرات سختی فولاد AISI 410s حاکی از افزایش محدود سختی فاز مارتنزیت به میزان ۳۰ ویکرز پس از پیرسازی در دمای ۵۰۰°C می‌باشد. در شرایط مشابه، سختی فولاد AISI 410s-Cu به مقدار قابل توجهی (حدود ۱۰۰ ویکرز) افزایش یافته است که نقش مس در بهبود پیرسختی فولاد را نشان می‌دهد. با افزایش دمای پیرسازی، سختی مارتنزیت در فولاد AISI 410s-Cu کاهش قابل توجهی می‌یابد. سختی آن پس از یک ساعت پیرسازی در دمای ۶۰۰°C به مقدار اولیه سختی در حالت آستنیت و کوئنچ برمی‌گردد و پس از یک ساعت پیرسازی در دمای ۷۰۰°C، سختی مارتنزیت به مقدار کمتر از سختی حالت آستنیت و کوئنچ می‌رسد.

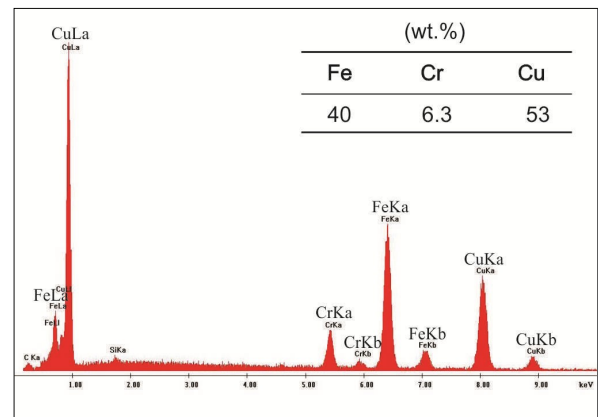


شکل ۳. منحنی تغییرات سختی فاز مارتنزیت با دمای پیرسازی در مدت زمان ثابت پیرسازی (یک ساعت). نقطه Q سختی فولاد آستنیت و کوئنچ شده را نشان می‌دهد.

۳-۳ ریزساختار میکروسکوپی فولادهای پیرسخت شده

شکل (۴) تصاویر زمینه روشن TEM از ریزساختار نمونه‌های پیرشده به مدت یک ساعت در دمای ۶۰۰°C را نشان می‌دهد. شکل (۴-الف) تصویر ریزساختار فولاد AISI 410s را نشان می‌دهد که در آن فاز مارتنزیت (α') با ساختار لایه‌ای و دارای چگالی بالای نابجایی‌ها در کنار فاز فریت (α) مشاهده می‌شود. شکل (۴-ب) ریزساختار مارتنزیتی فولاد AISI 410s-Cu را نشان می‌دهد که در آن رسوبات بسیار

مارتنزیتی (لایه‌ای) است (شکل ۱-ب). علاوه بر آن، رسوبات غیرهمگن (ذرات سفید رنگ) نیز در تصویر مشاهده می‌شوند. آنالیز EDS رسوب مشخص شده با علامت پیکان، در شکل (۲) نشان داده شده است. این رسوبات غنی از مس هستند و در دمای بالا و در تعادل با آستنیت تشکیل شده و پس از کوئنچ در ریزساختار باقی می‌مانند و اغلب در مرزخانه‌های آستنیت اولیه قرار می‌گیرند.



شکل ۲. آنالیز EDS نمونه رسوب نشان داده شده در شکل (۱-ب).

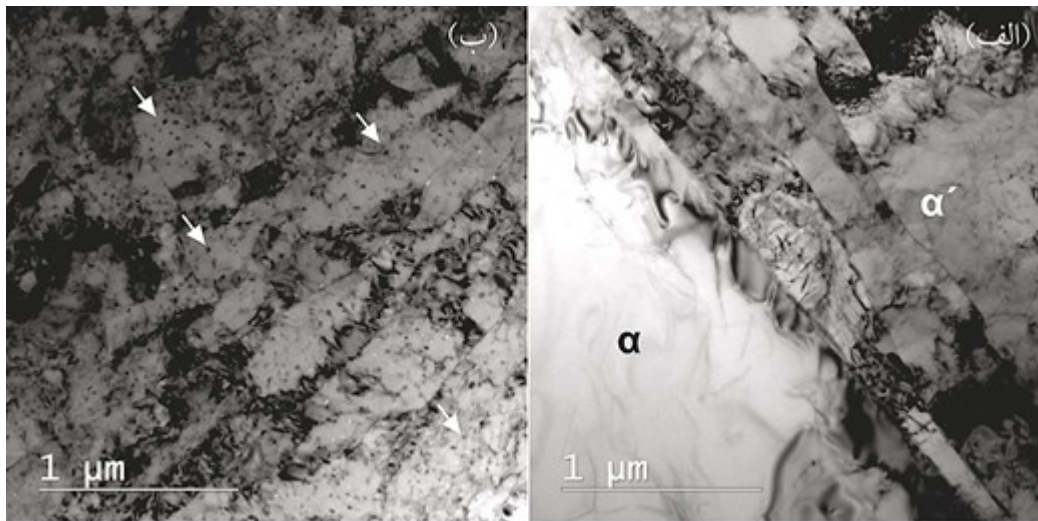
حداکثر میزان حلالیت مس در فاز آستنیت فولاد AISI 410s در دمای ۱۰۵۰°C حدود ۳/۷٪ وزنی تعیین شده است [۲۱]. تشکیل رسوبات مس در مرزخانه‌های آستنیت اولیه در فولاد AISI 410s-Cu، به واسطه بیشتر بودن مقدار مس فولاد از حداکثر میزان حلالیت آن در آستنیت است. با اضافه شدن مس به ترکیب شیمیایی فولاد AISI 410s، فریت حذف شده و ساختار دوفازی آستنیت-مس (FCC+Cu) در دمای آستنیت شکل می‌گیرد که در آن مس به صورت رسوبات غیرهمگن در مرزخانه‌های آستنیت جوانه زده و رشد می‌کند. پس از کوئنچ فولاد در روغن، آستنیت به مارتنزیت تبدیل شده و رسوبات مس در مرزخانه‌های آستنیت اولیه باقی می‌مانند. نتایج حاضر در تایید گزارش‌های قبلی در زمینه تاثیر مس بر ریزساختار فولاد داپلکس هست که نشان دادند مس به عنوان عنصر پایدارکننده آستنیت، موجب جابجایی حلقه گاما در نمودار فازی Fe-Cr به سمت راست و در نتیجه گسترش منطقه آستنیت و پایداری آن در دمای آستنیت می‌شود [۲۴].

۲-۳ تاثیر دمای پیرسازی بر سختی

شکل (۳) منحنی تغییرات سختی فاز مارتنزیت نسبت به دمای پیرسازی در مدت زمان ثابت یک ساعت را نشان

ریز را نشان می‌دهند که پس از پیرسازی در دمای 600°C به وجود آمده‌اند.

ریز به صورت یکنواخت درون لایه‌های مارتنزیتی بازگشت یافته توزیع شده‌اند. علامت‌های پیکان نمونه‌هایی از رسوبات



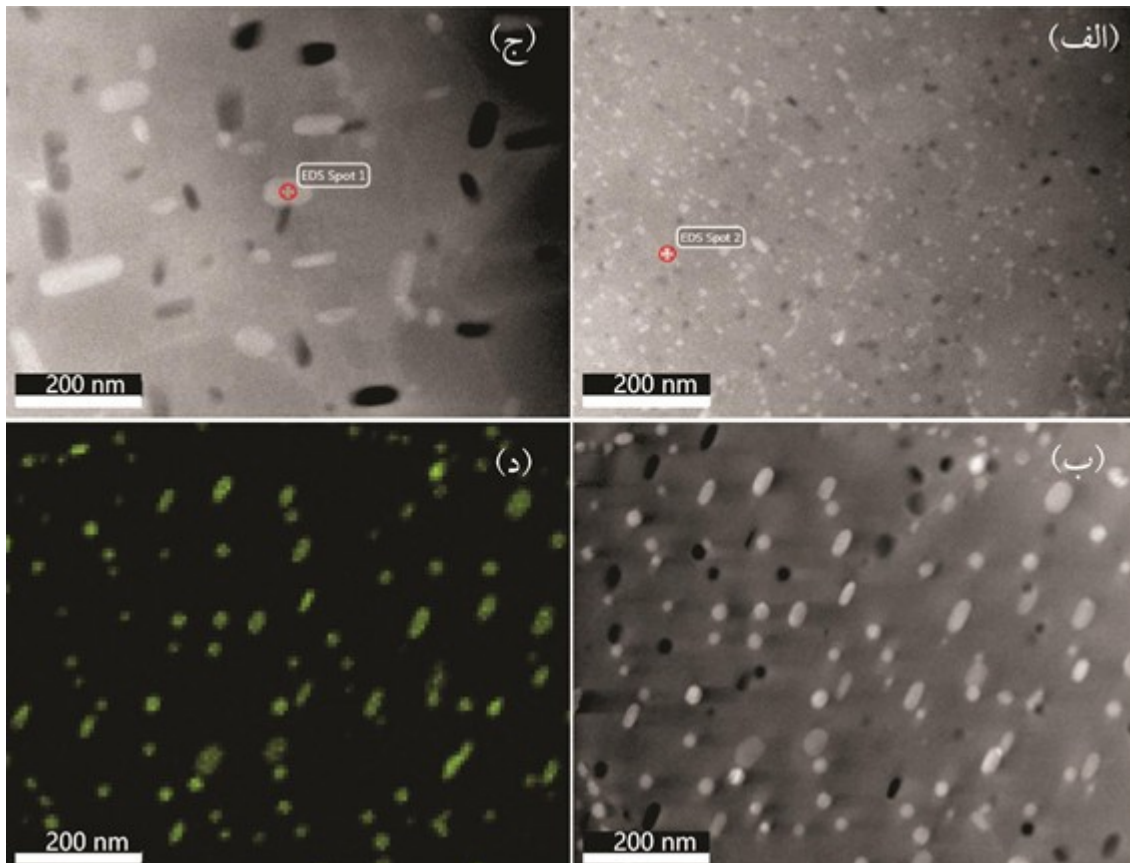
شکل ۴. تصاویر زمینه روشن TEM از ریزساختار فولادهای پیرشده به مدت یک ساعت در دمای 600°C ، (الف) فولاد AISI 410s، (ب) فولاد AISI 410s-Cu.

میزان حلالیت مس در فریت کمتر از آستنیت و حداکثر حلالیت آن برابر $2/2$ درصد وزنی در دمای 850°C است که با کاهش دما کم شده و به مقادیر کمتر از یک درصد وزنی در دمای 600°C می‌رسد. افزودن کروم حلالیت مس در فریت را تا مقادیر ناچیز کاهش می‌دهد و بنابراین انتظار می‌رود تمام اتم‌های مس اضافه شده به فولاد به صورت ذرات ریز رسوب نمایند [۲۱]. مطالعات قبلی نشان داده‌اند که مس به صورت خالص در فولاد رسوب می‌کند زیرا حلالیت متقابل آهن در مس نیز بسیار ناچیز است. فرآیند رسوب‌گذاری مس در آهن به صورت همگن و با تشکیل مناطق گینیر-پرستون (GP) هم‌ساختار با فاز زمینه شروع می‌شود. در فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی این مناطق به شکل کروی و همانند فاز زمینه ساختار مکعب سطوح مرکزدار (FCC) داشته و دارای فصل مشترک کوهیرنت با زمینه می‌باشند و تشکیل آنها سبب افزایش استحکام در فولاد زنگ‌نزن آستنیتی می‌گردد [۱۵]. رسوب-گذاری مس در فولادهای فریتی یا مارتنزیتی به علت تفاوت ساختاری مس FCC با زمینه BCC پیچیده‌تر است. اگرچه وجود نابجایی‌ها در فولادهای مارتنزیتی به جوانه‌زنی غیرهمگن و افزایش ضریب نفوذ کمک می‌کند ولی مراحل تشکیل رسوب در فولادهای فریتی و مارتنزیتی کم و بیش یکسان است. در این فولادها رسوب‌گذاری با تشکیل مناطق GP کروی هم‌ساختار با زمینه BCC و دارای فصل مشترک

شکل (۵) تصاویر STEM از رسوبات تشکیل شده در ریزساختار فولاد AISI 410s-Cu پس از یک ساعت پیرسازی در دماهای 500°C ، 600°C و 700°C را نشان می‌دهد. در شکل (۵-الف) رسوبات تشکیل شده در دمای 500°C و در شکل (۵-ب و ج) رسوبات تشکیل شده در دماهای 600°C و 700°C به ترتیب نشان داده شده‌اند. تصاویر نشان می‌دهند که با افزایش دمای پیرسازی اندازه و مورفولوژی رسوبات تغییر کرده است. با افزایش دمای پیرسازی اندازه رسوبات زیاد شده و شکل کروی آنها به صورت غیرکروی و کشیده درآمده است (شکل ۵-ج). شکل (۵-د) نقشه توزیع اتمی مس در ریزساختار متناظر شکل (۵-ب) را نشان می‌دهد که براساس آن می‌توان دریافت، تمامی رسوبات تشکیل شده ذرات غنی از مس می‌باشند. طیف EDS ذرات رسوب مشخص شده (EDS Spot 1 و Spot 2) در شکل‌های (۵-الف و ج)، در شکل (۶) نمایش داده شده است. با توجه به نتایج آنالیز EDS معلوم می‌شود که رسوبات تشکیل یافته در ریزساختار فولاد AISI 410s-Cu ذرات غنی از مس می‌باشند. شعاع اتمی مس برابر 0.128 nm و شعاع اتمی آهن برابر 0.124 nm است و میزان عدم تطابق بین آن دو برابر 3.23% می‌باشد. این میزان عدم تطابق زیاد نبوده و حلالیت مناسبی را در ساختار بلوری یکسان پیش‌بینی می‌کند. میزان حلالیت مس در آستنیت زیاد بوده ولی با افزودن کروم تا چند درصد کاهش می‌یابد.

میکروسکوپ الکترونی عبوری بزرگنمایی بالا (HRTEM) شناخته می‌شوند [۲۵-۲۷]. با پیرسازی در زمان‌های طولانی‌تر و یا دماهای بالاتر و حذف نقایص چینش، رسوب 9R به 3R و در نهایت به مس FCC تبدیل می‌گردد [۲۸ و ۲۹]. در این حالت فصل مشترک رسوب و زمینه، کوهپرنسی خود را از دست داده و دارای ارتباط جهت‌گیری از نوع کوردجاموف-ساخس می‌باشند [۲۲ و ۲۶].

کوهپرنس شروع می‌شود. با رشد رسوب و افزایش کرنش کوهپرنسی مناطق GP ناپایدار شده و از طریق لغزش صفحات متراکم (110) و با مکانیزم برشی (مارتنزیتی) به رسوبات 9R تبدیل می‌شوند. ساختار بلوری 9R در واقع همان ساختار بلوری FCC با نقص چینش می‌باشد که در آن توالی چینش صفحات به صورت ABC/BCA/CAB/A.. می‌باشد. رسوبات 9R ساختار دوقلو داشته و با تصاویر ویژه استخوان ماهی در



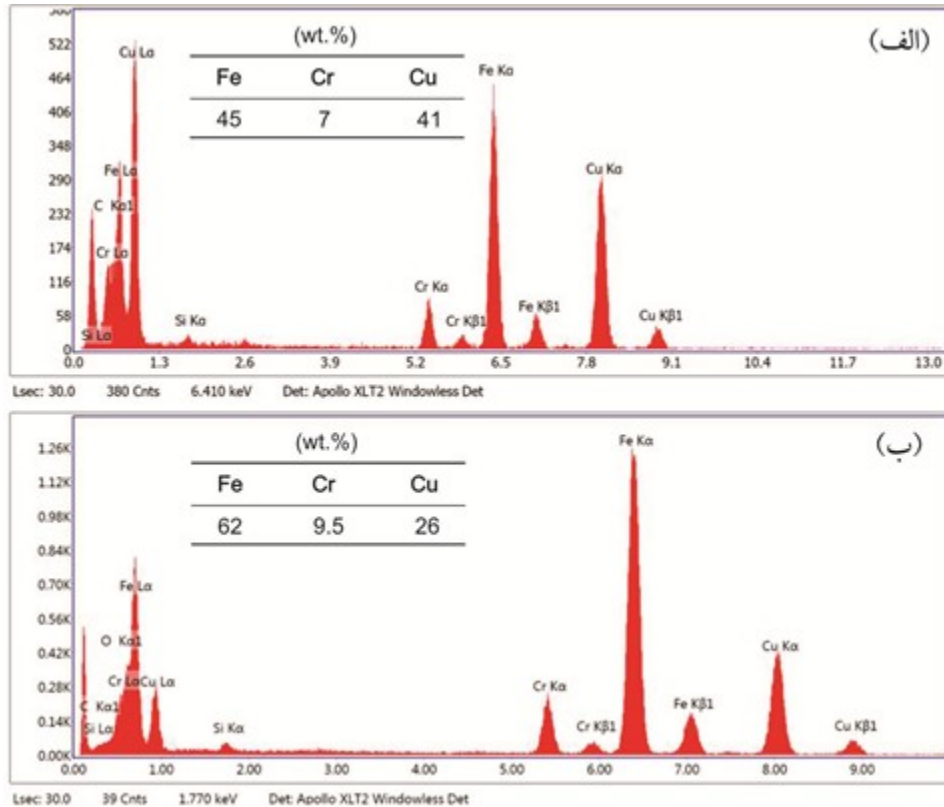
شکل ۵. تصاویر STEM از رسوبات ریز تشکیل یافته در فولاد AISI 410s-Cu پس از یک ساعت پیرسازی در دمای (الف) ۵۰۰°C، (ب) ۶۰۰°C، (ج) ۷۰۰°C، (د) نقشه توزیع اتمی مس در ریزساختار متناظر تصویر (ب).

حاضر نیز نشان می‌دهد که با افزایش دمای پیرسازی شکل رسوبات مس از حالت کروی خارج و به صورت میله ای (۶۰۰°C) و صفحه ای (۷۰۰°C) در می‌آید. تشکیل رسوبات میله‌ای و صفحه‌ای در دماهای پیرسازی ۶۰۰°C و ۷۰۰°C سبب افزایش کمتر سختی در مقایسه با رسوبات کروی دمای ۵۰۰°C می‌شود که نشان می‌دهد رسوبات میله‌ای و صفحه‌ای غیرکوهپرنس بوده و سبب کرنش‌های کوهپرنسی و الاستیک در زمینه نمی‌شوند. این رسوبات مس خالص و نرم هستند و انواع درشت آنها می‌توانند به عنوان موانع عبور نابجایی عمل نمایند.

حییبی باجگیرانی [۳۰]، مورفولوژی رسوبات مس تشکیل شده در فولاد زنگ نزن مارتنزیتی رسوب سخت شونده (PH ۵-۱۵) را در شرایط مختلف پیرسازی بررسی نموده و نشان داده است که پیرسازی در دمای ۵۰۰°C به مدت کوتاه (دو ساعت) سبب تشکیل رسوبات کروی (انواع A و B) با ساختار بلوری BCC و فصل مشترک کوهپرنس با زمینه می‌شود. با افزایش دمای پیرسازی به ۶۰۰°C و ۷۰۰°C رسوبات میله ای (نوع D) با ساختار بلوری FCC و فصل مشترک نیمه کوهپرنس با زمینه تشکیل می‌شوند. نتایج تحقیق

سختی و استحکام می‌گردد. تغییرات سختی نشان می‌دهد که اثر استحکام‌بخشی رسوبات درشت مس به‌طور تقریبی هم‌ارز اثر نرمی آنیل مارتنزیت می‌باشد.

لیکن فاصله زیاد بین آنها مطابق سازوکار اوروان سبب افزایش محدود استحکام و سختی می‌گردد. در فولاد زنگ‌نزن مارتنزیتی، ساختار نابجایی در حین پیرسازی دما بالا به موازات رسوب‌گذاری مس، آنیل و حذف می‌شود که سبب کاهش



شکل ۶. تصاویر پیک های EDS مربوط به نقاط آنالیز شده در شکل: (الف) ۵-الف، (ب) ۵-ج.

خاصیت پادمیکروبی قوی شده و کارایی فولاد زنگ‌نزن مارتنزیتی حاضر را برای کاربرد در محیط‌های بیولوژیک بهبود داده است. تحقیقات قبلی نشان داده‌اند که آزاد شدن مس از رسوبات تشکیل یافته در فولادهای زنگ‌نزن و نفوذ آنها به دیواره سلولی عامل مرگ باکتری در محیط کشت بوده و از تکثیر آن جلوگیری می‌کند.

جدول ۲. نرخ پادمیکروبی نمونه‌ها در برابر باکتری اشرشیاکلی.

نمونه	دمای پیرسازی (°C)	نرخ پادمیکروبی (%)
410s	۵۰۰	-
410s-Cu	۵۰۰	۱۰۰
410s	۶۰۰	-
410s-Cu	۶۰۰	۱۰۰

انجام عملیات پیرسازی سبب تشکیل نانوذرات مس در ساختار می‌گردد و تشکیل این نانوذرات، آزاد شدن یون‌های مس از میان لایه محافظ اکسید سطحی در فولاد زنگ‌نزن را

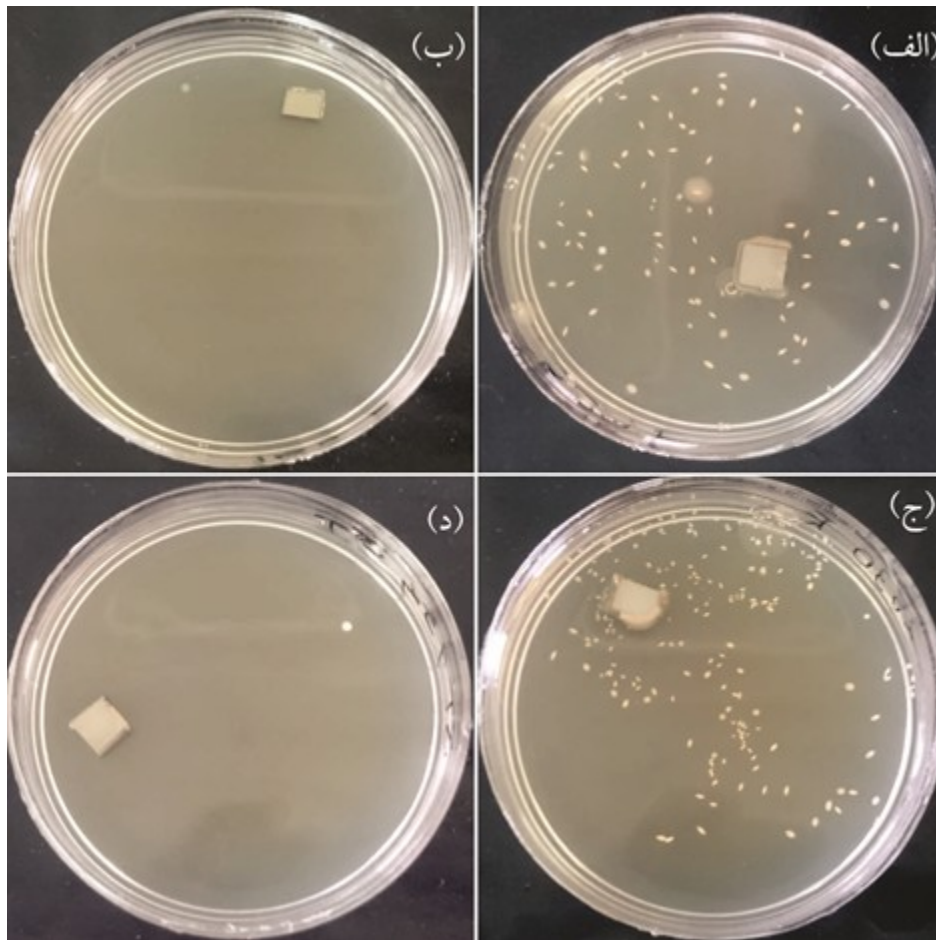
۳-۴ بررسی رفتار پادمیکروبی

شکل (۷) تصاویر پلیت‌های کاشته آزمون پادمیکروبی نمونه‌های پیرسازی شده به مدت یک ساعت در دمای ۵۰۰°C و ۶۰۰°C را بر علیه باکتری اشرشیاکلی را نشان می‌دهد. شکل‌های (۷-الف) و (۷-ج) پلیت‌های مربوط به فولاد AISI 410s می‌باشند که در آنها رشد تعداد زیادی کولونی زنده باکتری اشرشیاکلی مشاهده می‌شود که در واقع عدم خاصیت پادمیکروبی و امکان تشکیل فیلم باکتری بر سطح این فولاد در محیط‌های بیولوژیک را نمایان می‌سازد. شکل‌های (۷-ب) و (۷-د) پلیت‌های مربوط به فولاد AISI 410s-Cu را نشان می‌دهند که در آنها هیچ کولونی زنده و تکثیر یافته در محیط کشت وجود ندارد. نرخ پادمیکروبی نمونه‌ها مطابق جدول (۲) گزارش شده است.

بنابراین می‌توان گفت که افزودن مس سبب ایجاد

رسوبات اولیه می‌تواند سبب تسهیل ورود یون‌های مس در شرایط قبل از عملیات پیرسازی نیز شود و بدین ترتیب می‌توان از این فولاد در شرایط پیرسخت نشده و نرم برای مقاصد پادمیکروبی نیز استفاده نمود. در مقادیر کمتر مس، امکان رسوب‌گذاری مس در حین عملیات آستنیت‌پخته وجود نخواهد داشت.

تسهیل می‌کند [۳۱، ۱۳، ۱۲]. نتایج نشان داده‌اند در مقادیر کمتر مس و یا در عدم حضور رسوبات مس مناسب، خاصیت پادمیکروبی مطلوب به دست نمی‌آید [۲۱]. در فولاد AISI 410s-Cu، علاوه بر رسوبات حاصل از فرآیند پیرسازی، رسوبات مس اولیه در دمای آستنیت‌پخته نیز تشکیل می‌شوند که می‌تواند از نقطه‌نظر پادمیکروبی مورد توجه باشد. وجود



شکل ۷. تصاویر پلیت‌های کاشته آزمون پادمیکروبی که در آن ذرات سفید کولونی‌های باکتری و قطعات مربعی نمونه‌های فولادی را نشان می‌دهد. (الف) و (ج) فولاد AISI 410s پیرسخت شده در دماهای ۵۰۰°C و ۶۰۰°C، (ب) و (د) فولاد AISI 410s-Cu پیرسخت شده در دماهای ۵۰۰°C و ۶۰۰°C. زمان پیرسازی همه نمونه‌ها یک ساعت است.

۴ - نتیجه گیری

علاوه بر این، عملیات پیرسازی در محدوده دمایی ۵۰۰°C - ۷۰۰°C سبب تشکیل رسوبات بسیار ریز غنی از مس در ساختار مارتنزیتی نیز می‌شود. رسوبات ریز تشکیل یافته در دمای ۵۰۰°C سبب افزایش سختی فولاد به اندازه ۱۰۰ ویکرز می‌شوند. افزایش دمای پیرسازی در زمان ثابت یک ساعت، سبب رشد رسوبات مس و تغییر مورفولوژی آنها شده و اثر استحکام‌بخشی آنها را کم می‌کند.

۳- رسوبات مس تشکیل شده در فولاد زنگ‌نزن

۱- افزودن پنج درصد وزنی مس به فولاد AISI 410s

سبب حذف فریت از ساختار دوفازی مارتنزیت فریت شده و موجب افزایش سختی فولاد در حالت آستنیت‌پخته و کوئنچ می‌گردد.

۲- در فولاد زنگ‌نزن مارتنزیتی AISI 410s-Cu

رسوبات مس اولیه در دمای آستنیت‌پخته (۱۰۵۰°C) تشکیل می‌شوند که پس از کوئنچ در ساختار مارتنزیتی باقی می‌ماند.

13. Lemire, J.A., Harrison, J.J., Turner, R.J., Antimicrobial activity of metals: mechanisms, molecular targets and applications, *Nature Reviews Microbiology*, 11 (6) (2013) 371–384.
14. Isheim, D., Vaynman, S., Fine, M.E., Seidman, D. N., Copper-precipitation hardening in a non-ferromagnetic face-centered cubic austenitic steel, *Scripta Materialia*, 59 (12) (2008) 1235–1238.
15. Bai, J.W., Liu, P.P., Zhu, Y.M., Li, X.M., Chi, C.Y., Yu, H.Y., Xie, X.S., Zhan, Q., Coherent precipitation of copper in Super304H austenite steel, *Materials Science and Engineering A*, 584 (2013) 57–62.
16. Murayama, M., Hono, K., Katayama, Y., Microstructural evolution in a 17-4 PH stainless steel after aging at 400 °C, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 30 (1999) 345–353.
17. Habibi Bajguirani, H.R., The effect of ageing upon the microstructure and mechanical properties of type 15-5 PH stainless steel, *Materials Science and Engineering A*, 338 (2002) 142–159.
18. Couturier, L., De Geuser, F., Descoins, M., Deschamps, A., Evolution of the microstructure of a 15-5PH martensitic stainless steel during precipitation hardening heat treatment, *Materials & Design*, 107 (2016) 416–425.
19. Kozeschnik, E., Thermodynamic prediction of the equilibrium chemical composition of critical nuclei: Bcc Cu precipitation in α -Fe, *Scripta Materialia*, 59 (9) (2008) 1018–1021.
20. Stechauner, G., Kozeschnik, E., Thermo-kinetic modeling of Cu precipitation in α -Fe, *Acta Materialia*, 100 (2015) 135–146.
۲۱. بهمنی اسکویی، م.، تاثیر رسوب گذاری مس بر ریزساختار، سختی و خواص پادمیکروبی فولاد AISI 410s، پایان نامه دکتری، دانشگاه صنعتی سهند، (۱۳۹۶).
22. Oskooee, M.B., Hossein Nedjad, S., Samadi, A., Kozeschnik, E., Cu-bearing, martensitic stainless steels for applications in biological environments, *Materials and Design*, 130 (2017) 442–451.
23. Brooks, G.F., Carroll, K.C., Butel, J.S., Morse, S.A., Mietzner, T.A., Jawetz, Melnick, & Adelberg's Medical Microbiology, 26th ed. MacGraw-Hill, (2013).
24. Ran, Q., Li, J., Xu, Y., Xiao, X., Yu, H., Jiang, L., Novel Cu-bearing economical 21Cr duplex stainless steels, *Materials and Design*, 46 (2013) 758–765.
25. Othen, P.J., Jenkins, M.L., Smith, G.D.W., High-resolution electron microscopy studies of the structure of Cu precipitates in α -Fe, *Philosophical Magazine A*, 70 (1) (1994) 1–24.
26. Habibi, H.R., Atomic structure of the Cu precipitates in two stages hardening in maraging steel, *Materials Letters*, 59 (14–15) (2005) 1824–1827.
27. Monzen, R., Jenkins, M.L., Sutton, A.P., The bcc to 9R martensitic transformation of Cu precipitates and the relaxation process of elastic strains in an Fe-Cu alloy, *Philosophical Magazine A*, 80 (3) (2000) 711–723.
28. Ghosh, A., Mishra, B., Das, S., Chatterjee, S., An ultra low carbon Cu bearing steel: Influence of thermomechanical processing and aging heat treatment on structure and properties, *Materials Science and Engineering A*, 374 (1–2) (2004) 43–55.
29. Monzen, R., Iguchi, M., Jenkins, M.L., Structural changes of 9R copper precipitates in an aged Fe-Cu
- مارتنزیتی AISI 410s-Cu سبب آزاد شدن یونهای مس به محیط بیولوژیکی شده و موجب خاصیت پادمیکروبی قوی بر علیه باکتری اشرشیاکلی می گردند. خاصیت پادمیکروبی این فولاد در شرایط قبل و بعد از پیرسختی به علت وجود رسوب مس در هر دو حالت پایدار خواهد بود.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از دکتر حسن شیرازی (دانشگاه تهران)، دکتر حسین جمالی فر (دانشگاه علوم پزشکی تهران) و پرفسور ارنست کزشنیک (دانشگاه صنعتی وین) سپاسگزاری می نمایند.

مراجع

- Boniardi, M.V., Casaroli, A., Stainless Steels. Brescia: Lucefin, (2014).
- Niinomi, M., Recent metallic materials for biomedical applications, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 33 (3) (2002) 477–486.
- Lo, K.H., Shek, C.H., Lai, J.K.L., Recent developments in stainless steels, *Materials Science and Engineering R: Reports*, 65 (2009) 39–104.
- Ivanova, E.P., Bazaka, K., Crawford, R.J., Metallic biomaterials: types and advanced applications, *New functional biomaterials for medicine and healthcare*, Woodhead Publishing, (2014) 121–147.
- Winters, G.L., Nutt, M.J., Stainless Steels for Medical and Surgical Applications, *ASTM International*, (2003).
- Sreekumari, K.R., Sato, Y., Kikuchi, Y., Antibacterial metals - A viable solution for bacterial attachment and microbiologically influenced corrosion, *Materials Transactions*, 46 (7) (2005) 1636–1645.
- Dan, Z.G., Ni, H.W., Xu, B.F., Xiong, J., Xiong, P.Y., Microstructure and antibacterial properties of AISI 420 stainless steel implanted by copper ions, *Thin Solid Films*, 492 (1-2) (2005) 93–100.
- Xuan, Y., Zhang, C., Fan, N., Yang, Z., Antibacterial Property and Precipitation Behavior of Ag-Added 304 Austenitic Stainless Steel, *Acta Metallurgica Sinica*, 27 (3) (2014) 539–545.
- Liao, K.-H., Ou, K.-L., Cheng, H.-C., Lin, C.-T., Peng, P.-W., Effect of silver on antibacterial properties of stainless steel, *Applied Surface Science*, 256 (11) (2010) 3642–3646.
- Baena, M.I., Marquez, M.C., Matres, V., Botella, J. Ventosa, A., Bactericidal activity of copper and niobium alloyed austenitic stainless steel, *Current Microbiology*, 53 (6) (2006) 491–495.
- Junping, Y., Wei, L., Antibacterial 316L Stainless Steel Containing Silver and Niobium, *Rare Metal Materials and Engineering*, 42 (10) (2013) 2004–2008.
- Visurraga, J.D., Gutiérrez, C., Von Plessing, C., García, A., Metal nanostructures as antibacterial agents, *Science against Microbial Pathogens: Communicating Current Research and Technological Advances*, (2014) 210–218.

- alloy, *Philosophical Magazine Letters*, 80 (3) (2000) 137-148.
30. Habibi Bajguirani, H.R., Servant, C., Cizeron, G., TEM investigation of precipitation phenomena occurring in PH 15-5 alloy, *Acta Metallurgica, Materialia*, 41 (5) (1993) 1613-1623.
31. Grass, G., Rensing, C., Solioz, M., Metallic copper as an antimicrobial surface, *Applied and Environmental Microbiology*, 77 (5) (2011) 1541-1547.