

## سینتیک رشد لایه آستنیت در سطح فولاد زنگ‌نزن فریتی Fe-23Cr-2/4Mo حین عملیات نیتروژن‌دهی محلولی

خدیدجه فرجام حاجی‌آقا<sup>۱</sup>، علیرضا اکبری<sup>۱\*</sup> و رقیه محمدزاده<sup>۲</sup>

۱- دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز

۲- گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز

(دریافت مقاله: ۱۳۹۳/۱۱/۰۴ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۵/۰۷/۱۰)

**چکیده-** در این تحقیق سینتیک رشد لایه آستنیت در سطح فولاد زنگ‌نزن فریتی Fe-23Cr-2/4Mo حین عملیات نیتروژن‌دهی محلولی و تأثیر افزودن نیتروژن بر روی ریزساختار و سختی فولاد مورد مطالعه قرار گرفته است. تسمه‌هایی به ضخامت ۲ میلی‌متر از این فولاد در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت اتمسفر گاز نیتروژن با فشار ۰/۲۵ مگاپاسکال به مدت زمان‌های ۲، ۳، ۶، ۹ و ۱۲ ساعت نیتروژن‌دهی شدند. ریزساختار، ضخامت لایه آستنیتی و سختی نمونه‌های نیتروژن‌دهی شده با استفاده از میکروسکوپ نوری، تفرق پرتو ایکس (XRD) و ریزسختی سنجی مطالعه شدند. نتایج نشان داد که با انجام عملیات نیتروژن‌دهی، نیتروژن به صورت مرز دانه‌ای و شبکه‌ای نفوذ کرده و باعث استحاله فازی فریت به آستنیت می‌شود. سینتیک استحاله فریت به آستنیت با نفوذ نیتروژن با ضریب نفوذ متوسط  $6/54 \times 10^{-5}$  میلی‌متر مربع بر ثانیه کنترل می‌شود. ضخامت لایه آستنیتی تشکیل شده متناسب با ریشه دوم زمان نیتروژن‌دهی افزایش می‌یابد و پس از ۱۲ ساعت نیتروژن‌دهی، کل ضخامت نمونه فریتی با سختی  $262 \text{ HV}_{0.1}$  به آستنیت با سختی  $420 \text{ HV}_{0.1}$  تبدیل می‌شود.

واژه‌های کلیدی: نیتروژن‌دهی محلولی، استحاله فازی، ضخامت لایه آستنیتی، فولاد زنگ‌نزن فریتی، ریزسختی.

### Kinetics of Austenite Layer Growth on the Surface of Fe-23Cr-2.4Mo Ferritic Stainless Steel During Solution Nitriding

Kh. Farjam Hajiagha<sup>1</sup>, A. R Akbari<sup>1\*</sup> and R. Mohammadzadeh<sup>2</sup>

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

2. Department of Engineering, Azarbayjan Shahid Madani University, Tabriz, Iran

**Abstract:** In this study, the kinetics of austenite layer growth on the surface of Fe-23Cr-2.4Mo ferritic stainless steel during solution nitriding and the effects of nitrogen adding on microstructure and hardness of the steel have been investigated. Steel

\* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: akbari@sut.ac.ir

plates of 2 mm thick were solution-nitrided at 1200°C under nitrogen pressure of 0.25 MPa for 2, 3, 6, 9, 12 hours. Microstructure, the thickness of austenite layer and the hardness of the nitrided samples, were investigated by using optical microscope, X-ray Diffraction (XRD) and microhardness measurements. The results showed that during solution nitriding, nitrogen diffuses through the lattice and grain boundaries and transforms ferrite to austenite phase, with average nitrogen diffusion coefficient of  $6.54 \times 10^{-5} \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ . The thickness of the austenite layer formed on the samples surfaces increased proportional to the square root of the nitriding time, so that after 12 hours nitriding, the whole thickness of the ferritic sample with hardness of 262 HV<sub>0.1</sub> transformed to austenite with hardness of 420 HV<sub>0.1</sub>.

**Keywords:** Solution Nitriding, Phase Transformation, Austenite Layer Thickness, Ferritic Stainless Steel, Microhardness.

## فهرست علائم

erfc	تابع خطا	C <sub>s</sub>	غلظت تعادلی نیتروژن در سطح، %wt.
[N <sub>r</sub> ]	مولکول نیتروژن جذب شده در سطح فولاد	C(x,t)	توزیع غلظت نیتروژن، %wt.
[N]	اتم نیتروژن جذب شده در سطح فولاد	C <sub>w/γ</sub>	غلظت نیتروژن در فصل مشترک فریت / آستنیت، %wt.
$\bar{N}$	اتم نیتروژن حل شده در درون فولاد	d	اندازه دانه، μm
R	نمونه نیتزیده نشده	dx <sub>γ</sub> /dt	سرعت رشد لایه آستنیتی، μm s <sup>-1</sup>
x	عمق نفوذ نیتروژن، μm	D	ضریب نفوذ نیتروژن، μm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
x <sub>γ</sub>	ضخامت لایه آستنیتی، μm	D <sub>app</sub>	ضریب نفوذ ظاهری، μm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
δ	ضخامت مؤثر مرزدانه، nm	D <sub>gb</sub>	ضریب نفوذ مرزدانه‌ای، μm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
		D <sub>L</sub>	ضریب نفوذ شبکه‌ای، μm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>

## ۱- مقدمه

آن، مقاومت بالایی در برابر تجزیه حرارتی تا دمایی حدود ۳۶۰۰ درجه سانتی‌گراد از خود نشان می‌دهند. اما در حضور سطح فلزی در دماهای بالاتر از ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد، این مولکول‌ها با انجام واکنش  $N_2=2N$  به اتم‌های N تجزیه شده و امکان نیتروژن‌دهی را فراهم می‌کنند [۱۳]. در طی فرایند، نیتروژن اتمی حاصل از تجزیه  $N_2$ ، جذب سطح فولاد شده و به ناحیه زیر سطح نفوذ می‌کند. در صورت جذب نیتروژن کافی، ساختار فازی سطح فولاد فریتی به آستنیت تغییر می‌یابد و موقع سرد کردن بسته به ترکیب شیمیایی و پایداری آستنیت حاصل، ریزساختار آن می‌تواند در دمای محیط به صورت آستنیتی باقی مانده یا به مارتنزیت تبدیل شود. در برخی موارد جذب نیتروژن در مقادیری بیشتر از حد حلالیت باعث تشکیل رسوبات نیتزیدی در سطح می‌شود [۱۴].

با توجه به نفوذی بودن عملیات نیتروژن‌دهی، ضخامت

تحقیقات نشان داده است در بین عناصر آلیاژی، نیتروژن به عنوان آستنیت‌زای قوی عمل کرده و می‌تواند به عنوان بهترین جایگزین برای عنصر گران‌قیمت نیکل در ترکیب فولادهای زنگ‌نزن به کار گرفته شود [۱ و ۲]. امروزه نیتروژن‌دهی محلولی<sup>۱</sup> به عنوان روش جدیدی برای اضافه کردن نیتروژن به فولادهای زنگ‌نزن شناخته می‌شود. نیتروژن‌دهی با این عملیات به طور مؤثری باعث بهبود خواص مکانیکی، مقاومت به خوردگی و سایش فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی [۳ - ۵]، مارتنزیتی [۶ و ۷]، دوفازی [۸ و ۹] و فریتی [۱۰ و ۱۱] می‌شود.

نیتروژن‌دهی محلولی نوعی عملیات ترموشیمیایی شامل آیل کردن فولادهای زنگ‌نزن در اتمسفر گاز نیتروژن ( $N_2$ ) در محدوده دمایی ۱۲۰۰-۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد است [۶ و ۱۲]. مولکول‌های گاز  $N_2$  به علت وجود پیوند سه‌گانه بین اتم‌های

جدول ۱- ترکیب شیمیایی فولاد فریتی اولیه (برحسب درصد وزنی (wt.%)

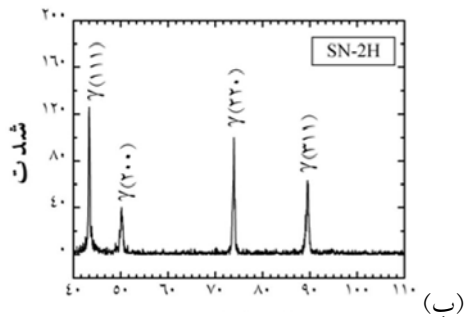
Fe	Cu	Al	N	P	S	C	Cr	Ni	Mn	Mo	Si
بقیه	≤۰/۵۰	۰/۰۵	۰/۰۳۰	۰/۰۱۰	۰/۰۰۷	≤۰/۰۰۲	۲۲/۷۵	۰/۰۴۵	۰/۱۰۰	۲/۴۲	۰/۰۵۲

## ۲- مواد و روش تحقیق

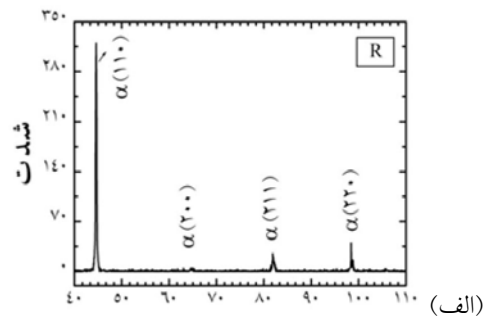
در این تحقیق از تسمه‌های فولاد زنگ‌نزن فریتی Fe-۲۳Cr-۲/۴Mo با ضخامت ۲ میلی‌متر استفاده شد که ترکیب شیمیایی دقیق آن (برحسب درصد وزنی) در جدول ۱ ارائه شده است. ابتدا عملیات فولادسازی در کوره ذوب القایی تحت اتمسفر گاز آرگون انجام گرفت. سپس شمش فولادی به دست آمده از ذوب القایی، به منظور حصول ترکیب شیمیایی یکنواخت و حذف ناخالصی‌ها تحت عملیات ذوب مجدد تحت سرباره الکتریکی<sup>۲</sup> قرار گرفت [۱۱]. در نهایت شمش تصفیه شده حاصل تحت عملیات همگن‌سازی در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت زمان ۴۸ ساعت قرار گرفت. به منظور تولید تسمه‌هایی با ضخامت ۲ میلی‌متر، ابتدا ضخامت شمش همگن شده با انجام عملیات نورد داغ<sup>۳</sup> در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد طی ۵ پاس به ۱۰ میلی‌متر کاهش یافت. برای جلوگیری از درشت شدن بیش از حد دانه‌های فریت در حین عملیات نیتروژن‌دهی محلولی، در ادامه عملیات نورد گرم<sup>۴</sup> در دمای پایین انجام شد. با انجام عملیات نورد گرم در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد طی سه پاس ضخامت تسمه از ۱۰ میلی‌متر به ۳ میلی‌متر کاهش یافت و سپس تحت عملیات آیل در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت زمان یک ساعت قرار گرفت. لازم به ذکر است به علت افزایش سختی فولاد فریتی در عملیات نورد گرم، امکان ادامه عملیات نورد تا ضخامت ۲ میلی‌متر فراهم نشد. بنابراین برای به ابعاد رساندن نمونه‌ها به منظور انجام عملیات نیتروژن‌دهی، نمونه‌هایی با ضخامت ۲ میلی‌متر از تسمه فولادی برش داده شدند و سطوح آنها با استفاده از کاغذ سنباده تا شماره ۶۰۰ صیقلی شدند. قبل از عملیات نیتروژن‌دهی، نمونه‌ها در اتانول به مدت ۱۵ دقیقه با استفاده از دستگاه آلتراسونیک چربی‌زدایی شدند. سپس عملیات نیتروژن‌دهی محلولی در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد

لایه نیتروژن‌دهی تشکیل شده در اثر نفوذ نیتروژن به متغیرهای فرایند نظیر فشار جزئی گاز نیتروژن، دما و زمان نیتروژن‌دهی بستگی دارد. بنابراین با کنترل این متغیرها می‌توان به ضخامت مطلوب دست یافت. در تحقیقی که بر روی نیتروژن‌دهی محلولی فولاد زنگ‌نزن فریتی-مارتنزیتی صورت گرفته، نشان داده شده است که ضخامت لایه مارتنزیتی تشکیل شده بر روی این فولاد متناسب با دما، ریشه دوم زمان نیتروژن‌دهی و لگاریتم فشار جزئی گاز نیتروژن است [۱۵]. ولی تاکنون رابطه‌ای بین ضخامت لایه آستنیتی تشکیل شده بر روی فولادهای زنگ‌نزن فریتی با متغیرهای عملیات نیتروژن‌دهی محلولی گزارش نشده است. در بیشتر تحقیقات انجام گرفته بر روی فولادهای زنگ‌نزن فریتی به بررسی تغییرات ریزساختار، خواص مکانیکی و مقاومت به خوردگی فولاد با تغییر متغیرهای عملیات پرداخته شده است [۱۱، ۱۶ و ۱۷].

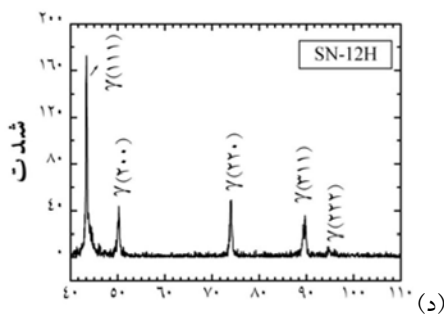
فولادهای کروم و مولیبدن‌دار فریتی با ترکیب Fe-(۱۸-۲۵) Cr-(۱-۲) Mo در کاربردهایی که نیاز به مقاومت بالا در برابر خوردگی و پوسته‌ای شدن در دماهای بالا دارند، به کار گرفته می‌شوند [۱۸]. تسمه‌های نازکی از این فولادها را می‌توان با عملیات نیتروژن‌دهی محلولی به تسمه‌های آستنیتی تبدیل کرد. به منظور انجام عملیات نیتروژن‌دهی به صورت بهینه و اجتناب از اثرات منفی قرارگیری طولانی مدت در دماهای بالا، دانستن زمان آستنیت‌شدن کامل ضروری است. بر این اساس، هدف از انجام تحقیق حاضر، مطالعه سینتیک استحاله فازی فریت به آستنیت و تغییرات ضخامت و سختی لایه آستنیتی تشکیل شده بر روی تسمه‌های فولاد زنگ‌نزن فریتی Fe-۲۳Cr-۲/۴Mo با ضخامت ۲ میلی‌متر با تغییر زمان نیتروژن‌دهی و همچنین حصول زمان بهینه آستنیت‌شدن کامل تسمه فولادی است.



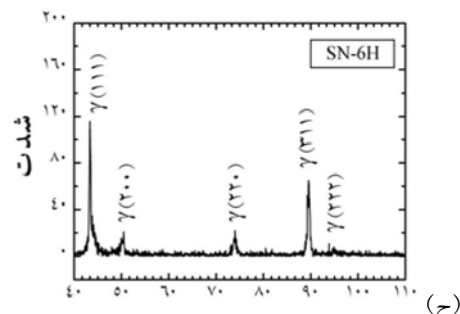
درجه (۲θ)



درجه (۲θ)



درجه (۲θ)



درجه (۲θ)

شکل ۱- الگوهای پراش اشعه ایکس به دست آمده از سطح فولاد زنگ‌نزن فریتی Fe-۲۳Cr-۲/۴Mo: الف) قبل از نیتروژن‌دهی و پس از آن به مدت زمان (ب) ۲، (ج) ۶، (د) ۱۲ ساعت

استفاده از نرم‌افزار آنالیزگر تصویر کلمکس<sup>۵</sup> تعیین شد. ساختار فازی سطح نمونه‌ها از طریق آنالیز الگوهای پراش پرتو ایکس ثبت شده با دستگاه پراش سنج پرتو ایکس مدل Bruker advanced D8 با تابش پرتو K $\alpha$  مس با طول موج ۱/۵۴۰۶ آنگستروم تحت ولتاژ ۴۰ کیلوولت و جریان ۴۰ میلی‌آمپر تعیین شد. سختی سطح مقطع عرضی نمونه‌ها توسط دستگاه ریزسختی‌سنج مدل MDPEL-M۴۰۰GL از نوع فرورونده ویکرز با بار اعمالی ۱۰۰ گرم و مدت زمان توقف ۱۵ ثانیه اندازه‌گیری شد. اعداد سختی گزارش شده میانگین سه بار اندازه‌گیری است.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- ارزیابی الگوهای پراش اشعه ایکس

الگوهای پراش اشعه ایکس به دست آمده از سطح فولاد (عمود

تحت اتمسفر گاز N<sub>2</sub> (با خلوص بالا، ۹۹/۹۹۹۵) با فشار ۲۵/۰ مگاپاسکال به مدت زمان‌های ۲، ۳، ۶، ۹ و ۱۲ ساعت انجام شد. پس از اتمام نیتروژن‌دهی جهت جلوگیری از تشکیل رسوب‌های نیتريد کروم در حين سرد کردن، نمونه‌ها در آب کوئنچ شدند.

بررسی ریزساختار نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ نوری مدل Olympus PMG۳ انجام شد. برای این منظور پس از سنباده زنی و پولیش نمونه‌ها، سطح مقطع عرضی نمونه R با استفاده از محلول اچ اصلاح شده آکوا (aqua) (۵۰ میلی‌لیتر کلریک اسید، ۲۵ میلی‌لیتر نیتريك اسید، ۲۵ میلی‌لیتر آب مقطر) و سطح مقطع عرضی نمونه‌های نیتروژن‌دهی شده با استفاده از محلول اچ baraha (۱ گرم پیروسولفیت پتاسیم، ۲۰ میلی‌لیتر کلریک اسید، ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر) اچ شدند. اندازه دانه فریت و ضخامت لایه نیتريدی از روی تصاویر متالوگرافی با

بر راستای نفوذ نیتروژن) مورد مطالعه قبل و پس از نیتروژن دهی محلولی به مدت زمان ۲، ۶، ۱۲ ساعت در شکل (۱) ارائه شده است. این الگوها نشان می دهند که سطح فولاد قبل از نیتروژن دهی (نمونه R) از فاز فریت و پس از نیتروژن دهی (نمونه های SN-۲H، SN-۶H و SN-۱۲H) از فاز آستنیت تشکیل یافته است. این نتیجه وقوع استحاله فریت به آستنیت در سطح نمونه ها با جذب نیتروژن در حین نیتروژن دهی محلولی را اثبات می کند. همچنین با افزایش زمان نیتروژن دهی شدت نسبی پیک های تفرق آستنیت غنی از نیتروژن تغییر کرده است که حاکی از تغییرات جهت مرجح با رشد لایه آستنیتی است

### ۲-۳- ریزساختار نمونه ها در سطح مقطع عرضی

#### ۱-۲-۳- سینتیک رشد لایه آستنیتی در حین عملیات

##### نیتروژن دهی محلولی

انحلال نیتروژن در فولاد در حین عملیات نیتروژن دهی را می توان شامل مراحل زیر دانست:

(۱) جذب سطحی مولکول های نیتروژن (جذب فیزیکی):



(۲) اتمی شدن مولکول های جذب شده (جذب شیمیایی):



(۳) حل شدن اتم های نیتروژن در درون فولاد (انحلال)



(۴) انتقال اتم های نیتروژن حل شده از سطح به عمق از طریق نفوذ اتمی.

از آنجایی که مراحل فوق باید به طور پی درپی اتفاق بیفتد، لذا سرعت کل تحول نمی تواند از سرعت کندترین مرحله بیشتر باشد. بنابراین چنانچه یکی از مراحل کندتر از سایر مراحل باشد، کنترل کننده سرعت کل تحول خواهد بود.

در اغلب فرایندهای متالورژیکی سرعت واکنش های شیمیایی در دماهای بالا، بیشتر از سرعت نفوذ در فاز جامد است [۱۹]. لذا با توجه به انجام عملیات نیتروژن دهی در

دمای بالا (۱۲۰۰ درجه سانتی گراد)، می توان انتظار داشت که سرعت مراحل ۱ تا ۳ به ترتیب شامل جذب فیزیکی، شیمیایی و انحلال بالا بوده نمی توانند کنترل کننده سرعت فرایند نیتروژن دهی محلولی باشند. بنابراین سرعت کل تحول برابر سرعت کندترین مرحله که همان مرحله ۴ است، خواهد بود. عوامل مختلفی نظیر نوع فرایند نیتروژن دهی (نیتروژن دهی گازی یا پلاسما)، غلظت تعادلی نیتروژن، دما و زمان عملیات نیتروژن دهی بر مقدار نفوذ نیتروژن و در نتیجه سینتیک رشد لایه نیتروژن تأثیر می گذارند [۲۰].

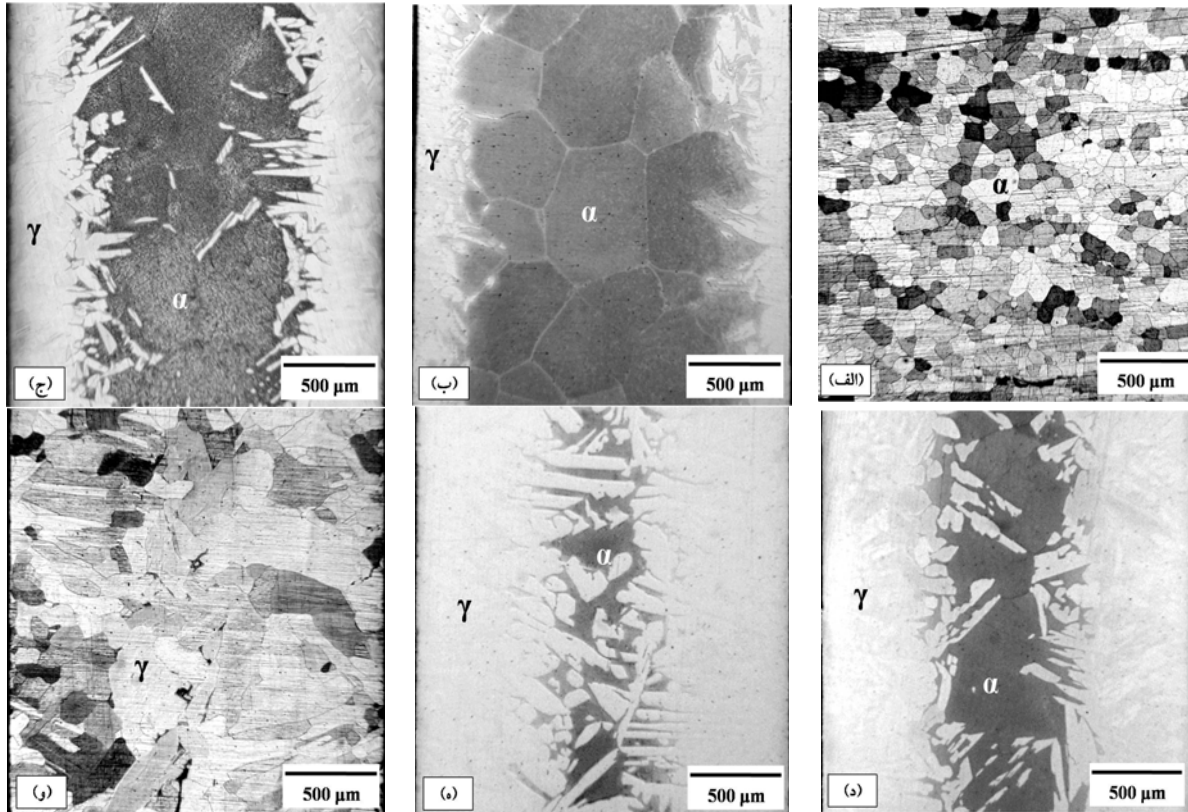
تصاویر میکروسکوپی نوری از سطح مقطع عرضی فولاد زنگ نزن فریتی Fe-۲۳Cr-۲/۴Mo قبل و پس از نیتروژن دهی محلولی به مدت زمان های ۲، ۳، ۶، ۹ و ۱۲ ساعت در شکل (۲) ارائه شده است. در این شکل دیده می شود که ریزساختار فولاد قبل از نیتروژن دهی شامل دانه های هم محور فریت با اندازه دانه متوسط ۹۰ میکرومتر است (شکل ۲-الف). با انجام عملیات نیتروژن دهی، در اثر نفوذ نیتروژن از سطح نمونه ریزساختار نمونه در نواحی نزدیک سطح از فاز فریت به آستنیت تغییر یافته است به طوری که این فاز (ناحیه سفید) از زمینه فریتی (ناحیه تیره) قابل تفکیک است (شکل ۲-ب). با افزایش زمان نیتروژن دهی، ضخامت لایه آستنیتی افزایش یافته (شکل ۲-ج، د و ه) و پس از ۱۲ ساعت نیتروژن دهی به ۱۰۰۰ میکرومتر رسیده است و کل سطح مقطع عرضی نمونه فریتی با ضخامت ۲ میلی متر به آستنیت تبدیل شده است (شکل ۲-ه).

در زمان های کوتاه نیتروژن دهی؛ یعنی قبل از آستنیتی شدن کل ضخامت می توان توزیع غلظت نیتروژن  $C(x,t)$  در داخل فولاد را از راه حل محیط نیمه بی نهایت<sup>۷</sup> مطابق رابطه (۴) به دست آورد:

$$C(x,t) = C_s \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (4)$$

که در آن  $C_s$  غلظت تعادلی نیتروژن در سطح فولاد،  $x$  عمق نفوذ نیتروژن،  $\operatorname{erfc}$  تابع خطا<sup>۸</sup>،  $D$  ضریب نفوذ نیتروژن<sup>۹</sup> و  $t$  زمان عملیات نیتروژن دهی است.

راه حل فوق در مسأله اخیر برای توزیع نیتروژن تا زمانی که غلظت در مرکز نمونه تغییرات قابل توجهی نداشته باشد برقرار



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپی نوری از سطح مقطع عرضی فولاد زنگ‌نزن فریتی (Fe-۲۳Cr-۲/۴Mo: الف) قبل از نیتروژن‌دهی و پس از آن به مدت زمان (ب) ۲، (ج) ۳، (د) ۶، (ه) ۹ و (و) ۱۲ ساعت

فولاد در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۰/۲۵ مگاپاسکال [۲۲] مقادیر ۱/۶۶، ۱/۱۱ و ۰/۶۶۸ به ترتیب برای  $C_s$ ،  $C_{\gamma/\alpha}$  و رابطه (۵) می‌توان سرعت حرکت فصل مشترک آستنیت/ فریت  $dx_{\gamma}/dt$  را به صورت تابعی از زمان نیتروژن‌دهی (t) مطابق رابطه (۶) به دست آورد:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{x_{\gamma}}{2t} \quad (6)$$

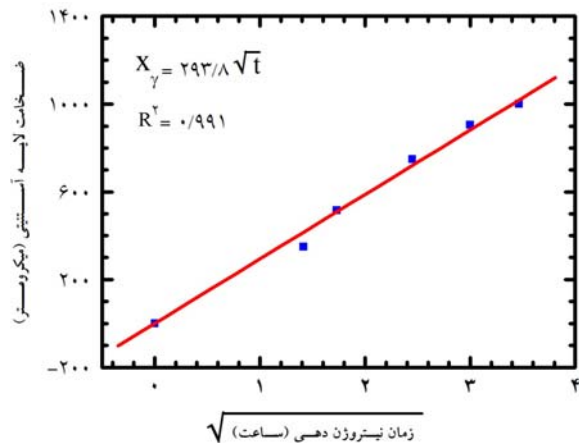
شکل (۳) تغییرات ضخامت لایه آستنیتی تشکیل شده ( $x_{\gamma}$ ) را به صورت تابعی از زمان نیتروژن‌دهی (t) نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود ضخامت لایه آستنیتی تشکیل شده با ریشه دوم زمان نیتروژن‌دهی متناسب بوده و با آن رابطه خطی دارد. این امر نشان می‌دهد که استحاله فازی

است. همچنین این راه حل را می‌توان برای ارزیابی نرخ رشد ضخامت لایه آستنیت<sup>۱۰</sup> ( $x_{\gamma}$ ) یا همان سرعت حرکت فصل مشترک آستنیت/ فریت<sup>۱۱</sup>  $dx_{\gamma}/dt$  نیز به کار برد. در این حالت لازم است عبارت  $C(x,t)$  با حداقل غلظت نیتروژن که موجب پایداری آستنیت می‌شود؛  $C_{\gamma/\alpha}$  جایگزین شود. در این صورت نیازی به صادق بودن شرط فوق نیست و تا زمان تبدیل کامل فریت به آستنیت برقرار است [۲۱]:

$$\frac{C_{\gamma/\alpha}}{C_s} = \operatorname{erfc}\left(\frac{x_{\gamma}}{\sqrt{2Dt}}\right) \quad (5)$$

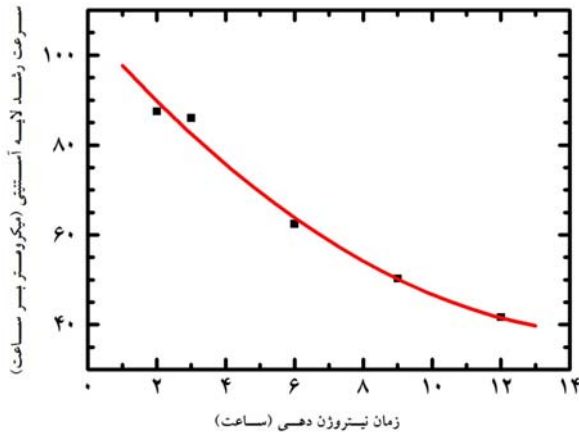
با توجه به بالا بودن دمای فرایند می‌توان فرض کرد که غلظت در سطح فولاد به مقدار تعادلی خود در دما و فشار فرایند می‌رسد. لذا مقدار عددی هر دو غلظت  $C_s$  و  $C_{\gamma/\alpha}$  را می‌توان از نمودار تعادلی فولاد به دست آورد. با استفاده از نمودار تعادلی

فریت به آستنیت مطابق رابطه (۴) تحت کنترل نفوذ است.



شکل ۳- نمودار ضخامت لایه آستنیتی تشکیل شده بر روی فولاد مورد مطالعه به صورت تابعی از زمان عملیات نیتروژن دهی

ضریب نفوذ نیتروژن (D) با استفاده از شیب نمودار  $x_{\gamma} - \sqrt{t}$



شکل ۴- تغییرات سرعت رشد لایه آستنیتی به صورت تابعی از زمان نیتروژن دهی

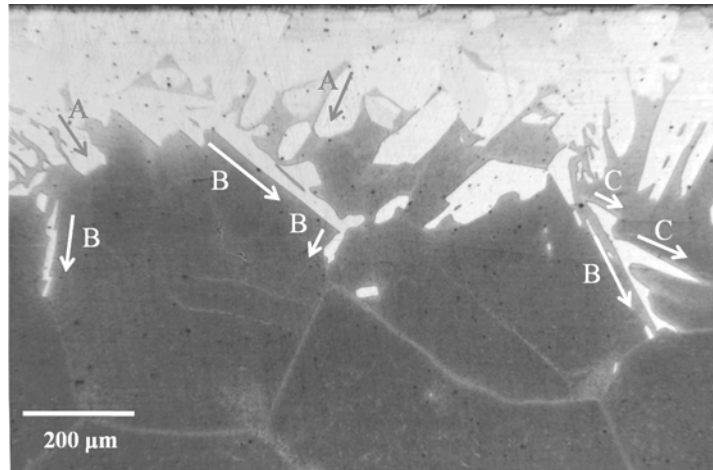
شکل (۴) سرعت رشد لایه آستنیتی را به صورت تابعی از زمان نیتروژن دهی مطابق رابطه (۶) نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود سرعت حرکت فصل مشترک در مراحل اولیه فرایند نیتروژن دهی زیاد است ولی با گذشت زمان کاهش می‌یابد. این امر به علت کاهش شیب غلظت نیتروژن بین سطح و مرکز نمونه با گذشت زمان است.

### ۳-۲-۲- مکانیزم نفوذ نیتروژن در عملیات نیتروژن دهی محلولی

بررسی بیشتر تصاویر ارائه شده در شکل (۲) نشان می‌دهد که فصل مشترک لایه آستنیتی با زمینه فریتی یکنواخت و مسطح نیست. به منظور بررسی علت غیرمسطح بودن فصل مشترک، ریزساختار فصل مشترک فاز آستنیت/ فریت نمونه‌های نیتروژن دهی شده در بزرگ‌نمایی بالاتر با میکروسکوپ نوری مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌ای از این تصاویر در شکل (۵) ارائه شده است. در این شکل دیده می‌شود که نفوذ نیتروژن هم از طریق داخل دانه‌ها (نفوذ شبکه‌ای<sup>۱۲</sup>) و هم از طریق مرز دانه‌ها صورت گرفته است. رشد فاز آستنیت به داخل دانه‌های فریت (پیکان‌های مشخص شده با حرف A) و در امتداد مرز دانه‌های فریت- فریت (پیکان‌های مشخص شده با حرف B) به ترتیب

(شکل ۳) و رابطه (۵) برابر با  $6/54 \times 10^{-5}$  میلی‌متر مربع بر ثانیه به دست می‌آید. این مقدار حدود ۵۰ درصد بالاتر از مقدار ضریب نفوذ نیتروژن ( $4/04 \times 10^{-5}$  میلی‌متر مربع بر ثانیه) گزارش شده برای فولاد Fe-۱۷/۸Cr-۶/۸Mn-۴/۹۵Ni در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۰/۰۵ مگاپاسکال است [۲۱]. علت اختلاف بین ضریب نفوذ نیتروژن در این دو تحقیق را می‌توان به تفاوت ترکیب شیمیایی فولاد پایه و اختلاف بین غلظت تعادلی نیتروژن در سطح آنها که به ترتیب برابر با ۱/۶۶ [۲۲] و ۰/۵۱ [۲۱] است، مربوط دانست. غلظت سطحی نیتروژن در تعادل ترمودینامیکی بین سطح فولاد و گاز  $N_2$  محفظه توسط سه متغیر فشار گاز نیتروژن، دمای نیتروژن دهی و ترکیب شیمیایی فولاد تعیین می‌شود [۱۴ و ۲۳]. بنابراین در دمای ثابت، بالا بودن فشار گاز نیتروژن و مقدار کروم محتوی فولاد در این تحقیق باعث افزایش مقدار نیتروژن تعادلی در سطح فولاد می‌شود. بالا بودن غلظت سطحی نیتروژن می‌تواند با ایجاد شیب غلظت بالاتر منجر به رشد سریع‌تر لایه آستنیتی شود. اما این امر باعث افزایش ضریب نفوذ نیتروژن نیز می‌شود [۲۴]. دلیل افزایش ضریب نفوذ با افزایش غلظت نیتروژن، انبساط (کرنش) شبکه بلوری فولاد در اثر انحلال اتم‌های نیتروژن است و با افزایش کرنش، نفوذ نیتروژن تسهیل می‌شود [۲۵].

نشانیگر نفوذ شبکه‌ای و نفوذ مرزدانه‌ای<sup>۱۳</sup> نیتروژن است. همچنین مشاهده می‌شود که عمق نفوذ نیتروژن در امتداد



شکل ۵- تصویر میکروسکوپی نوری در بزرگنمایی بالا از فصل مشترک آستنیت/ فریت در نمونه SN-۲H (پیکان‌های A, B و C به ترتیب نشانیگر نفوذ شبکه‌ای، نفوذ مرزدانه‌ای و تغییر مکانیزم نفوذ نیتروژن از مرزدانه‌ای به شبکه‌ای هستند)

شبکه‌ای، وجود نسبت  $\delta/d$  در کنار ضریب نفوذ مرزدانه‌ای و همچنین قابل توجه نبودن کسر حجمی مرزدانه‌ها باعث می‌شوند که در دماهای بالا سهم ضریب نفوذ مرزدانه‌ای در ضریب نفوذ کل در مقایسه با ضریب نفوذ حجمی ناچیز باشد. اما، در دماهای پایین ضریب نفوذ مرزدانه‌ای اهمیت بیشتری دارد. به‌طور کلی نفوذ مرزدانه‌ای در دمای کمتر از حدود  $0.6 T_m$  تا  $0.8 T_m$  (دمای ذوب تعادلی به درجه کلین است)، اهمیت می‌یابد [۲۵ و ۲۷].

دمای نیتروژن‌دهی در تحقیق حاضر (۱۴۷۳ کلوین = ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد) اختلاف ناچیزی در حدود ۳۵ K با دمای ۱۱۶۵ درجه سانتی‌گراد = ۱۴۳۸ کلوین =  $0.8 T_m$  (نقطه ذوب فولاد مورد مطالعه در این تحقیق برابر با ۱۵۲۵ درجه سانتی‌گراد است که با استفاده از نرم‌افزار ترموکلیک<sup>۱۵</sup> محاسبه شده است [۲۸]). بنابراین، می‌توان گفت در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد نفوذ نیتروژن به داخل نمونه از دو طریق شبکه‌ای و مرزدانه‌ای اتفاق افتاده و ضریب نفوذ مرزدانه‌ای در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد در تعیین ضریب نفوذ کل اهمیت دارد. در مدلی که توسط هریسون<sup>۱۶</sup> [۲۷] برای نفوذ در دماهای بالا ارائه شده، نشان داده شده است که اگر عمق نفوذ بیشتر از اندازه دانه باشد نفوذ در ماده چندبلوری ناشی از اثر ترکیبی نفوذ

مرزدانه‌ها بیشتر از داخل دانه‌هاست. در تعدادی از دانه‌ها پس از انجام نفوذ مرزدانه‌ای، در موقعیت‌هایی از مرزها مجدداً نفوذ از طریق این مرزها به سمت داخل دانه‌ها صورت گرفته است (پیکان‌های مشخص شده با حرف C).

نفوذ در یک نمونه چندبلوری ناشی از اثر ترکیبی نفوذ مرزدانه‌ای و نفوذ شبکه‌ای است و ضریب نفوذ ظاهری<sup>۱۴</sup> از رابطه  $D_{app} = D_L + (\delta/d)D_{gb}$  به دست می‌آید، که در آن  $D_{app}$  ضریب نفوذ ظاهری یا کلی،  $D_L$  ضریب نفوذ شبکه‌ای،  $D_{gb}$  ضریب نفوذ مرزدانه‌ای،  $\delta$  ضخامت مؤثر مرزدانه و  $d$  اندازه دانه می‌باشد. به‌طور کلی، در هر دمایی ضریب نفوذ مرزدانه‌ای به علت وجود ساختار بسیار باز در مرزدانه‌ها بیشتر از ضریب نفوذ شبکه‌ای است [۲۵]. ولی با تغییر دما، این اختلاف تغییر می‌یابد. زیرا ضرایب نفوذ مرزدانه‌ای و شبکه‌ای وابستگی دمایی متفاوتی دارند. نفوذ شبکه‌ای نسبت به نفوذ مرزدانه‌ای حساسیت بیشتری به تغییر دما دارد. به این صورت که با کاهش دما، نفوذ در مرزدانه‌ها با سرعت کمتری کاهش می‌یابد. برعکس، با افزایش دما نفوذ در داخل دانه با سرعت بیشتری نسبت به نفوذ در امتداد مرزها افزایش یافته و اختلاف ضریب نفوذ مرزدانه‌ای و شبکه‌ای کاهش می‌یابد [۲۶]. بنابراین، وابستگی دمایی متفاوت ضرایب نفوذ مرزدانه‌ای و

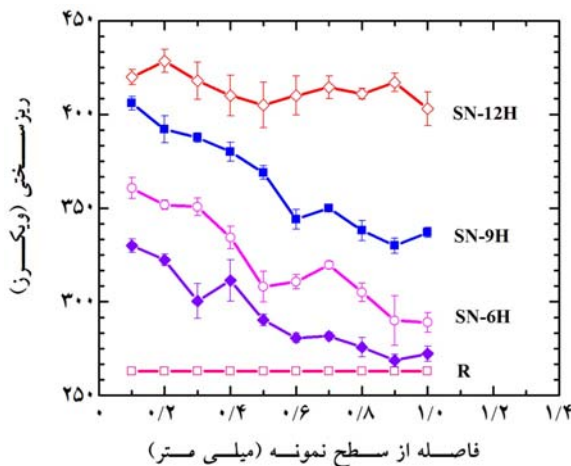


مرزدانه‌ای و شبکه‌ای است. در تحقیق حاضر با توجه به بالا بودن دمای عملیات نیتروژن‌دهی و بزرگ بودن عمق نفوذ از اندازه دانه (شکل ۲)، نفوذ نیتروژن به داخل نمونه طبق مدل هریسون بوده و از دو طریق شبکه‌ای و مرزدانه‌ای اتفاق افتاده است. در برخی از مکان‌ها غیریکنواختی فصل مشترک آستنیت/ فریت می‌تواند بیانگر بیشتر بودن ضریب نفوذ مرزدانه‌ای نسبت به ضریب نفوذ شبکه‌ای باشد. به همین علت عمق نفوذ اتم‌های نیتروژن در امتداد مرزدانه نسبت به داخل دانه‌ها بسیار بیشتر است. از طرف دیگر گزارش شده است که با افزایش غلظت اتم حل شده در مرزدانه‌ها، اتم‌ها از مرزدانه به داخل دانه نیز نفوذ می‌کنند [۲۵]. لذا امتداد یافتن جهت نفوذ نیتروژن از مرزدانه‌ها به داخل دانه‌ها (پیکان‌های مشخص شده با حرف C در شکل ۴) را می‌توان به این امر نسبت داد.

در تحقیق انجام شده بر روی عملیات نیتروژن‌دهی محلولی فولاد زنگ‌نزن فریتی Fe-۲۴Cr-۲Mo نشان داده شده است که نفوذ نیتروژن از سطح نمونه هم از طریق مرزدانه‌ها و هم از طریق داخل دانه‌ها صورت می‌گیرد و ساختار فریتی در سطح نمونه با جذب نیتروژن به آستنیت تغییر می‌یابد. اما نفوذ نیتروژن به داخل نمونه و آستنیت شدن داخل نمونه فقط به واسطه نفوذ مرزدانه‌ای صورت می‌گیرد [۱۶]. در مطالعه دیگری که در زمینه عملیات نیتروژن‌دهی محلولی فولاد زنگ‌نزن فریتی Fe-۲۲/۷۵Cr-۲/۴۲Mo صورت گرفته، نشان داده شده است که در نواحی نزدیک به سطح، استحاله فازی فریت به آستنیت ناشی از نفوذ شبکه‌ای نیتروژن بوده و در حالی که این استحاله در مغز نمونه بیشتر توسط نفوذ مرزدانه‌ای صورت می‌گیرد و علت نفوذ مرزدانه‌ای نیتروژن در دمای بالای فرایند (۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد) به مشخصه‌های ویژه مرزدانه‌های فریت-فریت ارتباط داده شده است [۱۱].

### ۳-۲-۳- مورفولوژی فاز آستنیت تشکیل شده در سطح مقطع عرضی فولاد

در شکل (۵) همچنین دیده می‌شود که با نفوذ نیتروژن از سطح نمونه، فاز آستنیت از سطح جوانه زده و به شکل سوزنی<sup>۱۷</sup> به



شکل ۶- تغییرات ریزسختی در سطح مقطع عرضی نمونه‌ها قبل و پس از نیتروژن‌دهی به صورت تابعی از فاصله از سطح نمونه

سمت مرکز نمونه رشد کرده است. در استحاله‌های حالت جامد، شکل فاز جدید به واسطه کمینه کردن مجموع انرژی کرنش الاستیک و فصل مشترک دو فاز تعیین می‌شود. مقدار انرژی کرنش الاستیک نیز از طریق میزان هم‌سیمایی<sup>۱۸</sup> فصل مشترک تعیین می‌شود. در تحقیقی که توسط محمدزاده و اکبری [۱۱] در مورد نیتروژن‌دهی محلولی فولاد زنگ‌نزن فریتی Fe-۲۲/۷۵Cr-۲/۴۲Mo صورت گرفته، نشان داده شده است که تشکیل فاز آستنیت در حین فرایند نیتروژن‌دهی محلولی با جذب نیتروژن در فاز فریت شروع شده و با جوانه‌زنی و رشد فاز آستنیت با مورفولوژی سوزنی ادامه می‌یابد. آنها با محاسبه عدم انطباق بین صفحات مختلف فازهای فریتی و آستنیتی نشان داده‌اند که فصل مشترک فریت/آستنیت کاملاً هم‌سیما نبوده بلکه حالت نیمه هم‌سیما<sup>۱۹</sup> دارد و لذا فاز آستنیت برای کم کردن انرژی کرنشی در فصل مشترک فریت/آستنیت به شکل سوزنی رشد کرده است.

### ۳-۳- بررسی تغییرات ریزسختی

تغییرات ریزسختی در سطح مقطع عرضی نمونه‌ها قبل و پس

از نیتروژن‌دهی به مدت زمان‌های مختلف به‌صورت تابعی از فاصله از سطح نمونه در شکل (۶) ارائه شده است. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود سختی نمونه قبل از نیتروژن‌دهی (نمونه R) برابر با ۲۶۲ ویکرز است. با انجام عملیات نیتروژن‌دهی سختی ناحیه نزدیک به سطح افزایش می‌یابد و با افزایش فاصله از سطح مقدار سختی به تدریج کاهش می‌یابد (نمونه SN-2H). نیتروژن عنصر آلیاژی است که با حل شدن در فولادهای زنگ‌نزن باعث افزایش سختی این فولادها از طریق استحکام دهی محلول جامد بین نشینی می‌گردد [۲۹]. اما در اینجا علاوه بر مکانیزم تشکیل محلول جامد، انحلال نیتروژن باعث تغییر ریزساختار فولاد از فریت به آستنیت نیز شده است. نتایج تحقیقات نشان می‌دهند که مقدار نیتروژن با افزایش فاصله از سطح به‌طور پیوسته کاهش می‌یابد و با کاهش مقدار نیتروژن محلول جامد، مقدار سختی کاهش می‌یابد. به‌عبارت دیگر تغییرات سختی از سطح به سمت مرکز نمونه الگوی تغییرات غلظت نیتروژن را از سطح به مغز قطعه دنبال می‌کند [۳ و ۳۰].

در شکل (۶) همچنین دیده می‌شود که با افزایش زمان نیتروژن‌دهی مقدار ریزسختی و ضخامت ناحیه سخت شده افزایش یافته است. این نتیجه به نوعی مؤید تغییرات ریزساختاری فولاد در راستای ضخامت نمونه می‌باشد و همان‌گونه که قبلاً نیز نشان داده شد با افزایش زمان نیتروژن‌دهی از ۲ به ۹ ساعت عمق نفوذ نیتروژن افزایش یافته و به تبع آن ضخامت لایه آستنیتی تشکیل شده در اثر نفوذ نیتروژن افزایش می‌یابد. اختلاف بین مقادیر سختی در زمان‌های مختلف نیتروژن‌دهی می‌تواند به علت تفاوت در میزان نیتروژن موجود در نمونه‌های نیتروژن‌دهی شده در زمان‌های مذکور باشد. با توجه به اینکه کل ضخامت نمونه‌ها در زمان‌های ۲ تا ۹ ساعت به‌طور کامل نیتروژن‌دهی نمی‌شوند لذا در داخل نمونه شیب غلظت نیتروژن به‌وجود آمده و این شیب غلظت نیروی محرکه لازم

برای نفوذ نیتروژن را فراهم می‌کند. در نهایت پس از ۱۲ ساعت نیتروژن‌دهی، کل سطح مقطع عرضی نمونه به آستنیت با سختی تقریباً یکسان (۴۲۰ ویکرز) تبدیل می‌شود.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق به‌منظور مطالعه سینتیک رشد لایه آستنیت در سطح و تأثیر افزودن نیتروژن بر ریزساختار و سختی فولاد زنگ‌نزن فریتی Fe-۲۳Cr-۲/۴Mo، عملیات نیتروژن‌دهی محلولی در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت اتمسفر گاز نیتروژن با فشار ۰/۲۵ مگاپاسکال به مدت زمان‌های ۲، ۳، ۶، ۹ و ۱۲ ساعت انجام گرفت. خلاصه نتایج به‌دست آمده عبارتند از:

۱. سینتیک عملیات نیتروژن‌دهی تحت کنترل نفوذ نیتروژن با ضریب نفوذ متوسط  $6/54 \times 10^{-5}$  میلی‌متر مربع بر ثانیه است.
  ۲. با انجام عملیات نیتروژن‌دهی، نیتروژن به‌صورت مرزانه‌ای و شبکه‌ای نفوذ کرده و باعث استحاله فازی فریت به آستنیت می‌شود. این استحاله با جوانه‌زنی فاز آستنیت با شکل سوزنی از سطح نمونه شروع شده و با افزایش زمان به سمت مرکز نمونه رشد می‌کند.
  ۳. سینتیک رشد لایه آستنیتی از معادله سهمی‌گون<sup>۲</sup> پیروی می‌کند. با افزایش زمان نیتروژن‌دهی ضخامت لایه آستنیتی متناسب با ریشه دوم زمان نیتروژن‌دهی محلولی افزایش یافته و پس از ۱۲ ساعت نیتروژن‌دهی به ۱۰۰۰ میکرومتر می‌رسد.
- با افزایش زمان نیتروژن‌دهی، مقدار سختی فولاد افزایش یافته و پس از ۱۲ ساعت نیتروژن‌دهی و کامل شدن استحاله فریت به آستنیت درکل ضخامت نمونه، از ۲۶۲ به ۴۲۰ ویکرز می‌رسد و شیب سختی از سطح نمونه به سمت مرکز آن حذف می‌شود.

#### واژه‌نامه

1. solution nitriding

2. electroslag remelting

3. hot rolling
4. warm rolling
5. clemex image analyzing software
6. distribution of nitrogen concentration
7. semi-infinite
8. complementary error function
9. nitrogen diffusion coefficient
10. austenite layer thickness
11. . interface of ferrite/austenite
12. lattice diffusion
13. grain boundary diffusion
14. apparent diffusion coefficient
15. thermocalc software
16. Harrisons
17. acicular morphology
18. coheren
19. semi-coherent
20. parabolic

## مراجع

1. Uggowitz, P. J., Magdowski, R., and Speidel, M. O., "Nickel Free High Nitrogen Austenitic Steels", *Iron and Steel International Journal*, Vol. 36, pp. 901-908, 1996.
2. Sumita, M., Hanawa, T., and Teoh, S. H., "Development of Nitrogen-Containing Nickel-Free Austenitic Stainless Steels for Metallic Biomaterials-Review", *Materials Science and Engineering C*, Vol. 24, pp. 753-760, 2004.
3. Nakanishi, T., Tsuchiyama, T., Mitsuyasu, H., Iwamoto, Y., and Takaki, S., "Effect of Partial Solution Nitriding on Mechanical Properties and Corrosion Resistance in a Type 316L Austenitic Stainless Steel Plate", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 460-461, pp. 186-194, 2007.
4. Santos, J. F. D., Garzón, C. M., and Tschiptschin, A. P., "Improvement of the Cavitation Erosion Resistance of an AISI 304L Austenitic Stainless Steel by High Temperature Gas Nitriding", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 382, pp. 378-386, 2004.
5. Tschiptschin, A. P., Garzon, C. M., and Lopez, D. M., "The Effect of Nitrogen on the Scratch Resistance of Austenitic Stainless Steels", *Tribology International*, Vol. 39, pp. 167-174, 2006.
6. Lopez, D., Falleiros, N. A., and Tschiptschin, A. P., "Corrosion-Erosion Behaviour of Austenitic and Martensitic High Nitrogen Stainless Steels", *Wear*, Vol. 263, pp. 347-354, 2007.
7. Toro, A., Misiolek, W. Z., and Tschiptschin, A. P., "Correlations Between Microstructure and Surface Properties in a High Nitrogen Martensitic Stainless Steel", *Acta Materialia*, Vol. 51, pp. 3363-3374, 2003.
8. Garzon, C. M., Thomas, H., Santos, J. F. d., and Tschiptschin, A. P., "Cavitation Erosion Resistance of a High Temperature Gas Nitride Duplex Stainless Steel in Substitute Ocean Water", *Wear*, Vol. 259, pp. 145-153, 2005.
9. Garzon, C. M., and Tschiptschin, A. P., "New High Temperature Gas Nitriding Cycle that Enhances the Wear Resistance of Duplex Stainless Steels", *Journal of Materials Science*, Vol. 39, pp. 7101-7105, 2004.
10. Sung, J. H., Kong, J. H., Yoo, D. K., On, H. Y., Lee, D. J., and Lee, H. W., "Phase Changes of the AISI 430 Ferritic Stainless Steels after High-Temperature Gas Nitriding and Tempering Heat Treatment", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 489, pp. 38-43, 2008.
11. Mohammadzadeh, R., and Akbari, A., "Effect of Pressurized Solution Nitriding on Phase Changes and Mechanical Properties of Ferritic Fe-22.7Cr-2.4Mo Stainless Steel", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 81, pp. 239-243, 2013.
12. Recco, A. A. C., López, D., Bevilacqua, A. F., Silva, F. D., and Tschiptschin, A. P., "Improvement of the Slurry Erosion Resistance of an Austenitic Stainless Steel with Combinations of Surface Treatments: Nitriding and TiN Coating", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 202, pp. 993-997, 2007.
13. Berns, H., Edenhofer, B., and Zaugg, R., "Industrial Experience with Case Hardening of Stainless Steels by Solution Nitriding", *Transaction of Materials and Heat Treatment*, Vol. 25, pp. 354-359, 2004.
14. Gavriljuk, V. G., and Berns, H., *High Nitrogen Steels*, Springer, Berlin, pp. 215-218, 1999.
15. Garzon, C. M., and Tschiptschin, A. P., "Growth Kinetics of Martensitic Layers During High Temperature Gas Nitriding of a Ferritic-Martensitic Stainless Steel", *Journal of Materials Science and Technology*, Vol. 20, pp. 1-4, 2004.
16. Kuroda, D., Hanawa, T., Hibar, T., Kuroda, S., Kobayashi, M., and Kobayashi, T., "New Manufacturing Process of Nickel-Free Austenitic Stainless Steel with Nitrogen Absorption Treatment, High Nitrogen Austenitic Cases in Stainless Steels", *Materials Transactions*, Vol. 44, pp. 414-420, 2003.
17. Tsuchiyama, T., Fuji, Y., Terazawa, Y., Nakashima, K., Ando, T., and Takaki, S., "Factors Inducing Intergranular Fracture in Nickel-Free High Nitrogen Austenitic Stainless Steel Produced by Solution Nitriding", *The Iron and Steel Intitue of Japan*, Vol. 48, pp. 861-867, 2008.
18. Smith, W. F., *Structure and Properties of Engineering Alloys*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1993.
19. صدرنژاد، خ.، فرایندهای سیپتیکی در مهندسی مواد و

- متالورژی، ص. ۱۷-۱۵، انتشارات امیرکبیر، تهران، ۱۳۸۷.
20. Hosseini, S. R., Ashrafizadeh, F., and Kermanpur, A., "Calculation and Experimentation of the Compound Layer Thickness in Gas and Plasma Nitriding of Iron", *Iranian Journal of Science and Technology, Transaction B: Engineering*, Vol. 34, pp. 553-566, 2010.
  21. Kumar, D., King, A. D., and Bell, T., "Mass Transfer of Nitrogen from N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> Atmospheres into Fe-18Cr-Ni-Mn Alloys", *Metal Science*, Vol. 17, pp. 32-40, 1983.
  22. Mohammadzadeh, R., and Akbari, A., "Grain Refinement of a Nickel and Manganese Free Austenitic Stainless Steel Produced by Pressurized Solution Nitriding", *Materials Characterization*, Vol. 93, pp. 119-128, 2014.
  23. Tsuchiyama, T., Ito, H., Kataoka, K., and Takaki, S., "Fabrication of Ultrahigh Nitrogen Austenitic Steels by Nitrogen Gas Absorption into Solid Solution", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 34, pp. 2591-1252, 2003.
  24. Renevier, N., Collignon, P., Michel, H., and Czerwec, T., "Low Temperature Nitriding of AISI 316L Stainless Steel and Titanium in a Low Pressure Arc Discharge", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 111, pp. 128-133, 1999.
  25. Porter, D. A., and Easterling, K. E., *Phase Transformations in Metals and Alloys*, 2nd ed., pp. 98-102, Nelson Thomes, London, 1992.
  26. Reed-Hill, R. E., and Abbaschian, R., *Physical Metallurgy Principles*, 2nd ed., Pws-Kent, Boston, 1992.
  27. Mehrer, H., *Diffusion in solids*, Springer, Berlin, pp. 68-70, 2007.
۲۸. فرجام حاجی آقا، خ. اکبری، ع. و محمدزاده، ر.، "تأثیر رسوب‌های غنی از کروم بر ریزساختار و خواص مکانیکی فولاد زنگ نزن فریتی Fe-23Cr-2.4Mo"، *فصلنامه علمی پژوهشی مهندسی متالورژی*، سال ۱۷، شماره ۵۳، ص. ۹-۱۶، بهار ۱۳۹۳.
29. Berns, H., and Siebert, S., "High Nitrogen Austenitic Cases in Stainless Steels", *Iron and Steel International Journal*, Vol. 36, pp. 927-931, 1996.
  30. Berns, H., Bouwman, J. W., Eul, U., Izagirre, J., Juse, R. L., Niederau, H. J., Tavernier, G., and Zieschang, R., "Solution Nitriding of Stainless Steels for Process Engineering", *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, Vol. 31, pp. 152-161, 2000.