

سینتیک رشد لایه آستنیت در سطح فولاد زنگنزن فریتی Fe-۲۳Cr-۲/۴Mo حین عملیات نیتروژندهی محلولی

خدیجه فرجام حاجی آقا^۱، علیرضا اکبری^{ا*} و رقیه محمدزاده^۲ 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-TrCr-1/۴Mo حین عملیات نیتروژن دهـی محلـولی و تأثیر افزودن نیتروژن برروی ریزساختار و سختی فولاد مورد مطالعه قرار گرفته است. تسمههایی به ضخامت ۲ میلیمتر از ایـن فـولاد در دمـای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد تحت اتمسفر گاز نیتروژن با فشار ۲/۲۵ مگاپاسکال به مدت زمـان هـای ۲، ۳، ۶، ۹ و ۱۲ سـاعت نیتـروژن دهـی شـدند. ریزساختار، ضخامت لایه آستنیتی و سختی نمونههای نیتروژن دهی شده با استفاده از میکروسکوپ نوری، تفرق پر تو ایکس (XRD) و ریزسـختی سنجی مطالعه شدند. نتایج نشان داد که با انجام عملیات نیتروژن دهی، نیتروژن به صورت مرزدانهای و شبکهای نفوذ کرده و باعث استحاله فـازی فریت به آستنیت می شود. سینتیک استحاله فریت به آستنیت با نفوذ نیتروژن با ضریب نفوذ متوسط ^{۵-}۱۰×۶/۵ میلیمتر مربع بر ثانیـه کنتـرل می شود. ضخامت لایه آستنیتی تشکیل شده متناسب با ریشه دوم زمان نیتروژن دهی افزایش می یابد و پس از ۲۲ سـاعت نیتـروژن دهـی، کـل می شود. ضخامت لایه آستنیتی تشکیل شده متناسب با ریشه دوم زمان نیتروژن دهی افزایش می یابد و پس از ۲۲ سـاعت نیتـروژن دهـی، کـل می ضود. ضخامت لایه آستنیتی تشکیل شده متناسب با ریشه دوم زمان نیتروژن دهی افزایش می یابد و پس از ۲۲ سـاعت نیتـروژن دهـی، کـل ضخامت نمونه فریتی با سختی را ۲۶۲ ۲۷۰ به آستنیت با سختی ۲۰۰۰ ۲۲۰ ۲۰۰ تبدیل می شود.

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 Hajiagha¹, A. R Akbari^{1*} and R. Mohammadzadeh²

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 مكاتبات، پست الكترونيكي: 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 hardnes 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 6.54×10^{-5} mm²s⁻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 niriding, the whole thickness of the ferritic sample with hardness of 262 HV_{0.1} transformed to austenite with hardness of 420 HV_{0.1}.

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

erfc	غلظت تعادلی نیتروژن در سطح، wt٪	Cs
$[N_{r}]$	توزيع غلظت نيتروژن، wt٪	C(x,t)
[N]	غلظت نیتروژن در فصل مشترک فریت/ اَستنیت، .wt.٪	$C_{\alpha \! / \gamma}$
<u>N</u>	اندازه دانه، μm	d
R	سرعت رشد لایه آستنیتی، ^۱ -µms	dx_{γ}/dt
х	ضريب نفوذ نيتروژن، ^γ s ^{-۱}	D
x_{γ}	ضريب نفوذ ظاهري، ^۰ -µm۲s	\mathbf{D}_{app}
δ	ضريب نفوذ مرزدانهاي، µm٬s ^{-۱}	D_{gb}
	ضريب نفوذ شبکهای،'µm۲s'	D_L
	erfc [N _Y] [N] <u>N</u> R x x x _γ δ	erfc غلظت تعادلی نیتروژن در سطح، wt ، $[N_r]$ توزیع غلظت نیتروژن در فصل مشترک فریت/ آستنیت، wt. $[N_r]$ (wt.) $[N]$ (wt.) $[M]$ (wt.) $[N]$ <t< td=""></t<>

فهرست علائم

۱– مقدمه

تحقیقات نشان داده است در بین عناصر آلیاژی، نیتروژن به عنوان آستنیتزای قوی عمل کرده و میتواند به عنوان بهترین جایگزین برای عنصر گران قیمت نیکل در ترکیب فولادهای زنگنزن به کار گرفته شود [۱ و ۲]. امروزه نیتروژن دهی محلولی^۱ به عنوان روش جدیدی برای اضافه کردن نیتروژن به فولادهای زنگنزن شناخته میشود. نیتروژن دهی 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 نـوعی عملیـات ترموشـیمیایی شـامل آنیل کردن فولادهای زنگنزن در اتمسفر گاز نیتـروژن (N۲) در محدوده دمایی ۱۲۰۰–۱۰۰۰ درجه سانتی گراد اسـت [۶ و ۱۲]. مولکولهای گاز N۲ بهعلت وجود پیوند سهگانه بـین اتـمهـای

آن، مقاومت بالایی در برابر تجزیه حرارتی تا دمایی حدود ۳۶۰۰ درجه سانتی گراد از خود نشان می دهند. اما در حضور سطح فلزی در دماهای بالاتر از ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد، این مولکول ها با انجام واکنش ۲۸۳-۸۲ به اتمهای ۸ تجزیه شده و امکان نیتروژن دهی را فراهم می کنند [۱۳]. در طی فرایند، نیتروژن اتمی حاصل از تجزیه ۸۲، جذب سطح فولاد شده و به ناحیه زیر سطح نفوذ می کند. در صورت جذب نیتروژن کافی، ساختار فازی سطح فولاد فریتی به آستنیت تغییر می یابد و موقع سرد کردن بسته به ترکیب شیمیایی و پایداری آستنیت حاصل، ریزساختار آن می تواند در دمای محیط به صورت موارد آستنیتی باقی مانده یا به مارتنزیت تبدیل شود. در برخی موارد جذب نیتروژن در مقادیری بیشتر از حد حلالیت باعث تشکیل رسوبات نیتریدی در سطح می شود [۱۴].

با توجه به نفوذی بودن عملیات نیتروژندهی، ضخامت

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

Fe	Cu	Al	Ν	Р	S	С	Cr	Ni	Mn	Мо	Si
بقيه	\leq •/ Δ •	•/•۵	۰ <i>۳</i> ۰ م	• / • \ •	•/••V	≤∘∕∘∘۲	22/22	۰/۰۴۵	۰/۱۰۰	7/47	•/• ۵ ۲

۲– مواد و روش تحقیق

در ایس، تحقیق از تسمه های فولاد زنگ نون فریتی Fe-TTCr-T/۴Mo با ضخامت ۲ میلیمتر استفاده شد که ترکیب شیمیایی دقیق آن (برحسب درصد وزنی) در جـدول ۱ ارائه شده است. ابتدا عملیات فولادسازی در کوره ذوب القایی تحت اتمسفر گاز آرگون انجام گرفت. سپس شمش فولادی بهدست آمده از ذوب القايي، بهمنظور حصول تركيب شيميايي يكنواخت و حذف ناخالصي هـ ا تحـت عمليات ذوب مجـدد تحت سرباره الکتریکی مقرار گرفت [۱۱]. در نهایت شمش تصفیه شده حاصل تحت عملیات همگن سازی در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد به مدت زمان ۴۸ ساعت قرار گرفت. بهمنظور توليد تسمه هايي با ضخامت ۲ ميلي متر، ابتدا ضخامت شمش همگن شده با انجام عملیات نورد داغ" در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد 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^۲ در دمای پایین انجام شد. با انجام عملیات نورد گرم در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد طی سه پاس ضخامت تسمه از ۱۰ میلی متر به ۳ میلی متر کاهش یافت و سپس تحت عملیات آنیل در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد به مدت زمان یک ساعت قرار گرفت. لازم به ذکر است بهعلت افزایش سختی فولاد فریتی در عملیات نورد گرم، امکان ادامه عملیات نورد تا ضخامت ۲ میلیمتر فراهم نشد. بنابراین برای به ابعاد رساندن نمونهها بهمنظور انجام عمليات نيتروژندهم، نمونههايي 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 سانتی گراد

لایه نیتریدی 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 می توان به ضخامت مطلوب دست یافت. در تحقیقی که برروی نیتروژندهی محلولی فولاد زنگنزن فریتی-مارتنزیتی صورت گرفته، نشان داده شده است که ضخامت لایه مارتنزیتی تشکیل شده برروی این فولاد متناسب با دما، ریشه دوم زمان نیتروژندهی و لگاریتم فشار جزئی گاز نیتروژن است [۵۵]. ولی تاکنون رابطهای بین ضخامت لایه متغیرهای عملیات نیتروژندهی محلولی گزارش نشده است. فریتی به بررسی تغییرات ریزساختار، خواص مکانیکی و فریتی به بررسی تغییرات ریزساختار، خواص مکانیکی و شده است [۱۵]. ولاد با تغییر متغیرهای عملیات پرداخته مقاومت به خوردگی فولاد با تغییر متغیرهای عملیات پرداخته شده است [۱۰، ۱۶ و ۱۷].

فولادهای کروم و مولیبدندار فریتی با ترکیب (۲۵–۱۸)-Fe (۲–۱۰) Mo (۲–۱) در کاربردهایی که نیاز به مقاومت بالا در برابر خوردگی و پوستهای شدن در دماهای بالا دارند، به کار گرفته میشوند [۸۸]. تسمههای نازکی از این فولادها را می توان با عملیات نیتروژندهی محلولی به تسمه های آستنیتی تبدیل کرد. به منظور انجام عملیات نیتروژندهی به صورت بهینه و اجتناب از اثرات منفی قرارگیری طولانی مدت در دماهای بالا، دانستن زمان آستنیته شدن 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 برروی تسمههای فولاد زنگنزن فریتی نیتروژندهی و همچنین حصول زمان بهینه آستنیته شدن کامل نیتروژندهی و همچنین حصول زمان بهینه آستنیته شدن کامل

مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳۶، شمارهٔ ۲، تابستان ۱۳۹۶



شکل ۱– الگوهای پراش اشعه ایکس به دست آمده از سطح فولاد زنگنزن فریتیFe-T۳Cr-T/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^۵ تعیین شد. ساختار فازی سطح نمونه ها از طریق آنالیز الگوهای پراش پرتو ایکس ثبت شده با دستگاه پراش سنج پرتو ایکس مدل Bruker ۱/۵۴۰۶ با تابش پرتو ۲۵ مس با طول موج ۱/۵۴۰۶ آنگستروم تحت ولتاژ ۴۰ کیلوولت و جریان ۴۰ میلی آمپر تعیین شد. سختی سطح مقطع عرضی نمونه ها توسط دستگاه شد. سختی سنج مدل MDPEL-M۴۰۰GL از نوع فرورونده ویکرز با بار اعمالی ۱۰۰ گرم و مدت زمان توقف ۱۵ ثانیه اندازه گیری شد. اعداد سختی گزارش شده میانگین سه بار اندازه گیری است.

۳- نتایج و بحث
 ۳-۱- ارزیابی الگوهای پراش اشعه ایکس
 الگوهای پراش اشعه ایکس بهدست آمده از سطح فولاد (عمود

تحت اتمسفر گاز N۲ (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 نیترید کروم در حین سرد کردن، نمونهها در آب کوئنچ شدند.

بررسی ریزساختار نمونه ها با استفاده از میکروسکوپ نوری مدل Olympus PMG۳ انجام شد. برای این منظور پس از سنباده زنی و پولیش نمونه ها، سطح مقطع عرضی نمونه R با استفاده از محلول اچ اصلاح شده آکوا (aqua) (۵۰ میلیلیتر کلریک اسید، ۲۵ میلیلیتر نیتریک اسید، ۲۵ میلیلیتر آب مقطر) و سطح مقطع عرضی نمونه های نیتروژن دهی 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 نیتریدی از روی تصاویر متالوگرافی با

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

۳-۲- ریزساختار نمونهها در سطح مقطع عرضی
۳-۲-۱- سینتیک رشد لایه آستنیتی در حین عملیات نیتروژندهی محلولی
انحلال نیتروژن در فولاد در حین عملیات نیتروژندهی را می توان شامل مراحل زیر دانست:
۱) جذب سطحی مولکولهای نیتروژن (جذب فیزیکی):
۱) جذب سطحی مولکولهای جذب شده (جذب شیمیایی):
۲) اتمی شدن اتمهای نیتروژن در درون فولاد (انحلال)
۳) حل شدن اتمهای نیتروژن در درون فولاد (انحلال)
۲) (۳) → ۲[N]

۴) انتقال اتمهای نیتروژن حل شده از سطح بـ عمـق از طریـق نفوذ اتمی.

از آنجایی که مراحل فوق باید به طور پی در پی 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 ک 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 پلاسمایی)، غلظت تعادلی نیتروژن، دما و زمان عملیات نیتروژن دهی بر مقدار نفوذ نیتروژن و در نتیجه سینتیک رشد لایه نیتریدی تأثیر می گذارند [۲۰].

تصاویر میکروسکوپی نوری از سطح مقطع عرضی فولاد زنگ نزن فریتی Fe-TrCr-YfMO قبل و پس از نیتروژن دهی محلولی به مدت زمان های ۲، ۳، ۶، ۹ و ۱۲ ساعت در شکل (۲) ارائـه شـده است. در ایـن شـکل دیـده مـیشـود کـه ریز ساختار فولاد قبل از نیتروژن دهـی شـامل دانـه هـای هـم محور فریت با اندازه دانه متوسط ۹۰ میکرومتر است (شـکل ۲- الف). با انجام عملیات نیتروژن دهی، در اثر نفوذ نیتروژن فاز فریت به آستنیت تغییر یافته است به طوری کـه ایـن فاز (ناحیه سفید) از زمینه فریتی (ناحیه تیره) قابل تفکیک است (شکل ۲- ب). با افزایش زمان نیتروژن دهی، ضـخامت لایـه ساعت نیتروژن دهی به ۱۰۰۰ میکرومتر رسیده است و کـل سطح مقطع عرضی نمونه فریتی با ضـخامت ۲ میلـی متـر بـه سطح مقطع عرضی نمونه فریتی با ضـخامت ۲ میلـی متـر بـه آستنیت تبدیل شده است (شکل ۲- هـ).

در زمانهای کوتاه نیتروژندهی؛ یعنی قبل از آستنیتی شدن کل ضخامت می توان توزیع غلظت نیتروژن[?] (C(x,t) در داخل فولاد را از راه حل محیط نیمه بینهایت^۷ مطابق رابطه (۴) بهدست آورد:

$$C(x,t) = C_{s} erfc\left(\frac{x}{\tau\sqrt{Dt}}\right)$$
(*)

که در آن _Sعظظت تعادلی نیتروژن در سطح فولاد، x عمق نفوذ نیتروژن، erfc تابع خطا^م، D ضریب نفوذ نیتروژن^۹ و t زمان عملیات نیتروژندهی است.

مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳۶، شمارهٔ ۲، تابستان ۱۳۹۶

راه حل فوق در مسأله اخیر برای توزیع نیتروژن تا زمانی که

غلظت در مرکز نمونه تغییرات قابل توجهی نداشته باشد برقرار



شکل۲– تصاویر میکروسکوپی نوری از سطح مقطع عرضی فولاد زنگنزن فریتیFe-T۳Cr-T/۴Mo: الف) قبل از نیتروژندهی و پس از آن به مدت زمان ب) ۲، ج) ۳، د) ۶ هـــ) ۹ و و) ۱۲ ساعت

است. همچنین این راه حل را می توان برای ارزیابی نرخ رشد ضخامت لایه آستنیت ((x_{γ}) یا همان سرعت حرکت فصل مشترک آستنیت/ فریت ((x_{γ}) یا همان سرعت حرکت فصل مشترک آستنیت/ فریت ((x,t) یا حداقل غلظت نیتروژن که موجب پایداری آستنیت می شود؛ $C_{\gamma/\alpha}$ جایگزین شود. در این صورت نیازی به صادق بودن شرط فوق نیست و تا زمان تبدیل کامل فریت به آستنیت برقرار است [11]:

$$\frac{C_{\gamma/\alpha}}{C_{s}} = erfc\left(\frac{x_{\gamma}}{\tau\sqrt{Dt}}\right)$$
 (δ)

با توجه به بالا بودن دمای فرایند می توان فرض کرد که غلظت در سطح فولاد به مقدار تعادلی خود در دما و فشار فرایند میرسد. لذا مقدار عددی هر دو غلظت _s و C_{γ/α} را می توان از نمودار تعادلی فولاد بهدست آورد. با استفاده از نمودار تعادلی

فولاد در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد و فشار ۲۵/۰ مگاپاسکال [۲۲] مقادیر ۲/۵، ۱/۱۱ و ۶۶۸۸ بهترتیب برای $C_{\gamma/\alpha}$ ، C_s و $C_{\gamma/\alpha}/C_s$ بهدست می آید. از طرف دیگر، در صورت برقراری رابطه (۵) می توان سرعت حرکت فصل مشترک آستنیت/ فریت رابطه (۵) به صورت تابعی از زمان نیتروژندهی (۱) مطابق رابطه (۶) بهدست آورد:

$$\frac{\mathrm{dx}}{\mathrm{dt}} = \frac{\mathrm{x}_{\gamma}}{\mathrm{xt}} \tag{9}$$

شکل (۳) تغییرات ضخامت لایه آستنیتی تشکیل شده (_۲x) را بهصورت 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

فريت به آستنيت مطابق رابطه (۴) تحـت كنتـرل نفـوذ اسـت.





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

نىيىرەت شرىك رىلىد ئاپ مىلىيىنى با شورك تابىتى ار نىتروژندھى

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

۳–۲–۲– مکانیزم نفوذ نیتـروژن در عملیـات نیتـروژندهـی 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 غیر مسطح بودن فصل مشترک، ریز ساختار فصل مشترک فاز آستنیت/ فریت نمونه های نیتروژن دهی شده در بزرگ نمایی بالاتر با میکروسکوپ نوری مورد بررسی قرار گرفت. نمونه ای از این تصاویر در شکل (۵) ارائه شده است. در این شکل دیده می شود که نفوذ نیتروژن هم از طریق داخل دانه ها (نفوذ شبکه ای^{۱۲}) و هم از طریق مرزدانه ها صورت گرفته است. رشد فاز آستنیت به داخل دانه های فریت (پیکان های مشخص شده با حرف A) و در امتداد مرزدانه های فریت – فریت (پیکان های مشخص شده با حرف B) به ترتیب

(شکل ۳) و رابطه (۵) برابر با^۵-۱۰×۶/۵۴ میلی متر مربع بر ثانیه بهدست می آید. این مقدار حدود ۵۰ درصد بالاتر از مقدار ضریب نفوذ نیتروژن (^۵-۱۰×۴/۰۴ میلیمتر مربع بر ثانیه) گزارش شده برای فولاد Fe-۱۷/۸Cr-۶/۸Mn-۴/۹۵Ni در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد و فشار ۵۰/۰ مگاپاسکال است [۲۱]. علت اختلاف بین ضریب نفوذ نیتروژن در ایـن دو تحقیق را می توان به تفاوت ترکیب شیمیایی فولاد پایه و اختلاف بین غلظت تعادلی نیتروژن در سطح آنها کـه بـهترتیـب برابـر بـا 1/۶۶ [۲۲] و ۵/۵۱ [۲۱] است، مربوط دانست. غلظت سطحي نیتروژن در تعادل ترمودینامیکی بین سطح فولاد و گاز N_۲ محفظه توسط سه متغیر فشار گاز نیتروژن، دمای نیتروژندهـی و ترکیـب شیمیایی فولاد تعیین می شود [۱۴ و ۲۳]. بنابراین در دمای ثابت، بالا بودن فشار گاز نیتروژن و مقدار کروم محتوی فـولاد در ایــن تحقیق باعث افزایش مقدار نیتروژن تعادلی در سطح فولاد می شود. بالا بودن غلظت سطحی نیتروژن می تواند با ایجاد شیب غلظت بالاتر منجر به رشد سريعتر لايه آستنيتي شود. اما اين امـر 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 افزايش كرنش، نفوذ نيتروژن تسهيل مي شود [٢۵].

مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳۶، شمارهٔ ۲، تابستان ۱۳۹۶

نشانگر نفوذ شبکهای و نفوذ مرزدانهای^۳ نیتروژن است. همچنین مشاهده می شود که عمق نفوذ نیتروژن در امتداد



شکل۵– تصویر میکروسکوپی نوری در بزرگنمایی بالا از فصل مشترک آستنیت/ فریت در نمونه SN-۲H (پیکانهای A، B و C بهترتیب نشانگر نفوذ شبکهای، نفوذ مرزدانهای و تغییر مکانیزم نفوذ نیتروژن از مرزدانهای به شبکهای هستند)

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 ناشمی از اثر ترکیبی نفوذ مرزدانهای و نفوذ شبکهای است و ضریب نفـوذ ظـاهری^{۱۴} از رابطه $(D_{app} = D_L + (\delta/d)D_{gb})$ بهدست می آید، کـه در آن D_{app} ضريب نفوذ ظاهري يا كلي، D_L ضريب نفوذ شبكهاي، d ضریب نفوذ مرزدانهای، δضخامت مؤثر مرزدانـه و d اندازه دانه میباشد. بهطور کلی، در هـر دمـایی ضـریب نفـوذ 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 شـبکهای وابستگی دمایی متفاوتی دارند. نفوذ شبکهای نسبت بـه نفـوذ مرزدانهای حساسیت بیشتری به تغییر دما دارد. به این صورت که با کاهش دما، نفوذ در مرزدانهها با سرعت کمتری کاهش می یابد. 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

شبکهای، وجود نسبت 5/d در کنار ضریب نفوذ مرزدانهای و همچنین قابل توجه نبودن کسر حجمی مرزدانه ها باعث می شوند که در دماهای بالا سهم ضریب نفوذ مرزدانه ای در ضریب نفوذ کل در مقایسه با ضریب نفوذ حجمی ناچیز باشد. اما، در دماهای پایین ضریب نفوذ مرزدانه ای اهمیت بیشتری دارد. به طور کلی نفوذ مرزدانه ای در دمای کمتر از حدود ۶/۰ تا ۲۰۸۳ (Ta دمای ذوب تعادلی به درجه کلوین است)، اهمیت می پابد [۲۵ و ۲۷].

دمای نیتروژندهی در تحقیق حاضر (۱۴۷۳ کلوین= ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد) اختلاف ناچیزی در حدود ۲۵ ۳ با دمای ۱۱۶۵ درجه سانتی گراد = ۱۴۳۸ کلوین = ۲۳ ۸٫۰ (نقطه ذوب فولاد مورد مطالعه در این تحقیق برابر با ۱۵۲۵ درجه سانتی گراد است که با استفاده از نرمافزار ترموکلک^{۱۵} محاسبه شده است [۲۸]). بنابراین، میتوان گفت در دمای ۱۵۰۰ درجه سانتی گراد نفوذ نیتروژن به داخل نمونه از دو طریق شبکهای و مرزدانهای اتفاق افتاده و ضریب نفوذ مرزدانهای در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد در تعیین ضریب نفوذ در دمای در مای ۱۲۰۰ مدلی که توسط هریسون^{۹۲} [۲۷] برای نفوذ در دماهای بالا ارائه شده، نشان داده شده است که اگر عمق نفوذ بیشتر از اندازه دانه شده، نشان داده شده است که اگر عمق نفوذ بیشتر از اندازه دانه

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 می تواند 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 می کنند [۲۵]. لذا امتداد یافتن جهت نفوذ نیتروژن از مرزدانهها به داخل دانهها (پیکانهای مشخص شده با حرف C در شکل ۴) را می توان به این امر نسبت داد.

در تحقيق انجام شده برروی عمليات نيتروژندهمي 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 می گیرد و ساختار فریتی در سطح نمونه با جذب نیتروژن به آستنیت تغییر می یابد. اما نفوذ نیتروژن به داخل نمونه و آستنیته شدن داخل نمونه فقط بهواسطه نفوذ مرزدانهای صورت می گیرد [۱۶]. در مطالعه دیگری که در زمینه عملیات نیتروژندهی محلولی فولاد زنگنزن فریتیFe-۲۲/۷۵Cr-۲/۴۲Mo صورت گرفته، نشان داده شده است که در نواحی نزدیک بـه سـطح، استحاله فازی فریت به آستنیت ناشمی از نفوذ شبکهای نیتروژن بوده و در حالی که این استحاله در مغز نمونه بیشـتر توسط نفوذ مرزدانهای صورت می گیرد و علت نفوذ مرزدانهای نیتروژن در دمای بالای فرایند (۱۲۰۰ درجه سانتی گراد) به مشخصههای ویژه مرزدانههای فریت- فریت ارتباط داده شده است [۱۱].

۳–۲–۳ مورفولوژی فاز آســتنیت تشـکیل شــده در سـطح مقطع عرضیفولاد

مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳۶، شمارهٔ ۲، تابستان ۱۳۹۶

cc شكل (۵) همچنين ديده مي شود كه با نفوذ نيتروژن از سطح نمونه، فاز آستنيت از سطح جوانه زده و به شكل سوزني ^{۷۷} به 60^{10} 10^{10}



.19

•/4

•/٨

1/1

1/.

1/4

سمت مرکز نمونه رشد کرده است. در استحاله های حالت جامد، شکل فاز جدید به واسطه کمینه کردن مجموع انرژی کرنش الاستیک و فصل مشترک دو فاز تعیین می شود. مقدار انرژی کرنش الاستیک نیز از طریق میزان هم سیمایی^{۸۱} فصل مشترک تعیین می شود. در تحقیقی که توسط محمدزاده و اکبری [۱۱] در مورد نیتروژن دهی محلولی فولاد زنگنزن فریتی ا۱۱] در مورد نیتروژن دهی محلولی فولاد زنگنزن فریتی تشکیل فاز آستنیت در حین فرایند نیتروژن دهی محلولی با جذب نیتروژن در فاز فریت شروع شده و با جوانهزنی و رشد فاز آستنیت با مورفولوژی سوزنی ادامه می یابد. آنها با محاسبه داده اند که فصل مشترک فریت/آستنیت کاملاً هم سیما نبوده بلکه حالت نیمه هم سیما^{۹۱} دارد و لذا فاز آستنیت به شکل کردن انرژی کرنشی در فصل مشترک فریت/آستنیت به شکل موزنی رشد کرده است.

۳–۳– بررسی تغییرات ریزسختی تغییرات ریزسختی در سطح مقطع عرضی نمونهها قبل و پـس

از نیتروژندهی به مدت زمانهای مختلف بهصورت تابعی از فاصله از سطح نمونه در شکل (۶) ارائه شده است. همان طور 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 بـا افزایش فاصله از سطح مقدار سختی به تدریج کاهش میییابد (نمونه SN-۲H). نیتروژن عنصر آلیاژی است که با حـل شـدن در فولادهای زنگنزن باعث افـزایش سـختی ایـن فولادهـا از طريق استحکام دهي محلول جامد بين نشيني مي گردد [٢٩]. اما در اینجا علاوه بر مکانیزم تشکیل محلول جامد، انحلال نيتروژن باعث تغيير ريزساختار فولاد از فريت به أسـتنيت نيـز شده است. نتایج تحقیقات نشان میدهند که مقدار نیتـروژن بـا افزایش فاصله از سطح بهطور پیوسته کاهش مییابد و با كاهش مقدار نیتروژن محلول جامد، مقدار سختی كاهش مییابد. بهعبارت دیگر تغییرات سختی از سطح به سمت مرکز نمونه الگوی تغییرات غلظت نیتروژن را از سطح به مغز قطعه دنبال مي کند [۳ و ۳۰].

در شکل (۶) همچنین دیده می شود که با افزایش زمان نیتروژن دهی مقدار ریز سختی و ضخامت ناحیه سخت شده افزایش یافته است. این نتیجه به نوعی مؤید تغییرات ریز ساختاری فولاد در راستای ضخامت نمونه می باشد و همان گونه که قبلاً نیز نشان داده شد با افزایش یافته و نیتروژن دهی از ۲ به ۹ ساعت عمق نفوذ نیتروژن افزایش یافته و به تبع آن ضخامت لایه آستنیتی تشکیل شده در اثر نفوذ نیتروژن افزایش می یابد. اختلاف بین مقادیر سختی در زمان های مختلف نیتروژن دهی می تواند به علت تفاوت در میزان نیتروژن موجود در نمونه های نیتریده شده در زمان های مذکور باشد. با توجه به اینکه کل ضخامت نمونه ها در زمان های مذکور باشد. با به طور کامل نیتریده نمی شوند لذا در داخل نمونه شیب غلظت نیتروژن به وجود 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- نتیجه گیری

در این تحقیق به منظور مطالعه سینتیک رشد لایه آستنیت در سطح و تأثیر افزودن نیتروژن بر ریزساختار و سختی فولاد زنگانزن فریتی Fe-TrCr-T/FMO، عملیات نیتروژندهی محلولی در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد تحت اتمسفر گاز نیتروژن با فشار ۲۵/۰ مگاپاسکال به مدت زمانهای ۲، ۳، ۶، ۹ و ۱۲ ساعت انجام گرفت. خلاصه نتایج به دست آمده عبارتند از:

- سینتیک عملیات نیتروژندهی تحت کنترل نفوذ نیتروژن با ضریب نفوذ متوسط ۵-۱۰×۶/۵۴ میلیمتر مربع بر ثانیه است.
- ۲. با انجام عملیات نیتروژندهی، نیتروژن به صورت مرزدانه ای و شبکه ای نفوذ کرده و باعث استحاله فازی فریت به آستنیت می شود. این استحاله با جوانه زنی فاز آستنیت با شکل سوزنی از سطح نمونه شروع شده و با افزایش زمان به سمت مرکز نمونه رشد می کند.
- ۳. سینتیک رشد لایه آستنیتی از معادله سهمی گون^{۲۰} پیروی می کند. 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 می رسد.

با افزایش زمان نیتروژندهی، مقدارسختی 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 ازسطح نمونه به سمت مرکز آن حذف میشود.

واژەنامە

2. electroslag remelting

1. solution nitriding

- 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
- Uggowitzer, 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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,

- 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

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.

- 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.
- 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., Hibaru, 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.
- 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.
- Smith, W. F., Structure and Properties of Engineering Alloys, 2rd ed., McGraw-Hill, New York, 1993.

۱۹. صلدرنژاد، خ.، *فراینههای سینتیکی در مهندسی مواد و*

متالورژی، ص. ۱۷-۱۵، انتشارات امیر کبیر، 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.
- Kumar, D., King, A. D., and Bell, T., "Mass Transfer of Nitrogen from N₂-H₂ 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 Czerwiec, 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.

- Porter, D. A., and Easterling, K. E., *Phase Transformations in Metals and Alloys*, 2rd ed., pp. 98-102, Nelson Thomes, London, 1992.
- Reed-Hill, R. E., and Abbaschian, R., *Physical Metallurgy Principles*, 2rd ed., Pws-Kent, Boston, 1992.
- 27. Mehrer, H., *Diffusion in solids*, Springer, Berlin, pp. 68-70, 2007.

- 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.