

مشخصه‌یابی و مقایسه ساختار سطحی فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی AISI 304L ریزدانه و فوق‌ریزدانه پس از فرآیند نیتروژن‌دهی پلاسمایی

سید رحمان حسینی

حجت اسفندیاری

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک‌اشتر

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

فخرالدین اشرفی‌زاده و احمد کرمانپور

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله: ۹۳/۰۵/۲۷ - پذیرش مقاله: ۹۳/۰۷/۲۲)

چکیده

در این پژوهش اثر کاهش اندازه دانه از ابعاد ریزدانه به ابعاد فوق‌ریزدانه بر ضخامت لایه نیتريدی و فازهای تشکیل شده پس از فرآیند نیتروژن‌دهی پلاسمایی فولاد زنگ‌نزن آستنیتی AISI 304L بررسی شده است. به این منظور، ابتدا با استفاده از فرآیند نورد سرد و آنیل بازگشتی ساختار مارتنزیتی ناشی از کرنش، نمونه‌هایی با اندازه دانه‌های ریزدانه (۱۱ میکرومتر) و فوق‌ریزدانه (۱۳۵ نانومتر) ایجاد شد. نمونه‌های تهیه شده در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد، به مدت ۵ ساعت و با استفاده از ترکیب گاز نیتروژن و هیدروژن با نسبت حجمی یک به سه تحت عملیات نیتروژن‌دهی پلاسمایی قرار گرفتند. از میکروسکوپ الکترونی روبشی جهت بررسی اندازه دانه و ضخامت لایه نیتريدی و از روش پراش سنجی پرتو ایکس برای بررسی فازهای ایجادشده استفاده شد. نتایج بررسی‌ها نشان داد کاهش اندازه دانه از ابعاد ریزدانه به فوق‌ریزدانه موجب افزایش ضخامت لایه نیتريدی از حدود ۴/۶ به حدود ۱۰/۶ میکرومتر شده است. در نمونه فوق‌ریزدانه علاوه بر تشکیل لایه نیتريدی ضخیم‌تر و رسوبات نیتريد کروم بیشتر، به دلیل وجود مارتنزیت باقیمانده در ساختار رسوبات نیتريد آهن $\gamma'-Fe₄N نیز تشکیل شده است.$

واژه‌های کلیدی: فولاد زنگ‌نزن آستنیتی، نیتروژن‌دهی پلاسمایی، اندازه دانه، لایه نیتريدی، نفوذ نیتروژن.

Comparison and characterization of the surface structural of fine- and ultrafine-grained AISI 304L austenitic stainless steels after plasma nitriding

H. Esfandiari,

Materials Engineering Department, Isfahan University of Technology

S. R. Hosseini

Materials Engineering Department, Malek-Ashtar University of Technology

F. Ashrafizadeh and A. Kermanpour

Materials Engineering Department, Isfahan University of Technology

(Received 18 August 2014, accepted 14 October 2014)

Abstract

In this study, effect of grain size reduction from micrometer to ultrafine on phases and thickness of nitrided layer of AISI 304L austenitic stainless steel after plasma nitriding was evaluated. To produce of fine grain size samples (11 μm) and ultrafine samples (135 nm) used cold rolling and reversion annealing of strain induced martensite. Plasma nitriding was performed at 450 °C for 5h and the gas composition was nitrogen and hydrogen with a ratio of 1 to 3. The evaluation of grain size and observation of microstructure was performed by scanning electron microscopy and identification of phases was performed by X-Ray diffractometer. An increase in the thickness of nitrided layer from 4.8 to 10.6 μm was experienced by decreasing of grain size from 11 μm to 135 nm. In addition to the increase of nitrided layer and percentage of precipitates in ultrafine grain samples, the type of phases was significantly affected by the grain size. It was observed that retained martensite after reversion annealing caused formation of iron nitride (γ' -Fe₄N) in ultrafine grain samples.

Keywords: austenitic stainless steel, plasma nitriding, grain size, nitrided layer, diffusion of nitrogen.

E-mail of corresponding author: h.esfandiary@ma.iut.ac.ir

مقدمه

نیتروژن‌دهی پلاسمایی از جمله فرآیندهای ترموشیمیایی است که برای بهبود خواص سایشی فولادهای زنگ‌نزن آستینیتی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این فرآیند فاز آستینیت فوق‌اشباع از نیتروژن که آن را فاز S یا γ_N می‌نامند در سطح تشکیل می‌شود و علاوه بر حفظ مقاومت به خوردگی باعث افزایش سختی سطح می‌شود [۱-۳]. فولادهای زنگ‌نزن آستینیتی شامل مقادیر بالایی از کروم (۱۸-۲۰ درصد) هستند، بنابراین بسته به دمای فرآیند نیتروژن‌دهی امکان تشکیل رسوبات نیتريد کروم در سطح نیترووره شده وجود دارد [۴]. این رسوبات، کروم زمینه را مصرف می‌کنند و توانایی تشکیل اکسید کروم را کاهش می‌دهند. بنابراین اطراف آن‌ها مستعد به خوردگی حفره‌ای می‌شود. تحقیقات انجام شده نشان می‌دهد کاهش دمای فرآیند تا کمتر از ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد موجب کاهش ضریب نفوذ کروم شده و از تشکیل این رسوبات جلوگیری می‌کند [۵ و ۶]. با کاهش دما علاوه بر کاهش ضریب نفوذ کروم، ضریب نفوذ نیتروژن هم کاهش می‌یابد. در این شرایط نفوذ نیتروژن در ساختار کمتر شده و ضخامت لایه نیتريدی حاصل از آن نیز کاهش می‌یابد. بنابراین هدف اصلی در فرآیند نیتروژن‌دهی پلاسمایی فولادهای زنگ‌نزن آستینیتی افزایش ضخامت لایه نیتريدی به همراه حفظ مقاومت به خوردگی و کاهش رسوبات CrN است.

نفوذ نیتروژن از طریق مرزدانه نسبت به شبکه بلوری بیشتر است، زیرا مرزدانه از تراکم اتمی کمتر و انرژی بالاتری نسبت به شبکه بلوری برخوردار است و ضریب نفوذ در مرزها بیشتر است. با کاهش دما اختلاف ضریب نفوذ مرزدانه‌ای و شبکه‌ای افزایش می‌یابد. بنابراین در دماهای پایین، نفوذ از طریق مرزدانه بیشتر صورت می‌گیرد [۷]. سازوکاری که نفوذ نیتروژن در فولادهای زنگ‌نزن آستینیتی را موجب می‌شود، به تله افتادن و رهایی

از تله^۱ است. در این مدل که توسط ویلیامسون و همکارانش پیشنهاد شده است [۸] اتم‌های نیتروژن توسط اتم‌های کروم به دام می‌افتند و با آن‌ها پیوند برقرار می‌کنند. با اشباع این مکان‌ها (اتم‌های کروم) از نیتروژن اتم‌های نیتروژن اضافی در ساختار نفوذ می‌کنند و در مکان‌های بین‌نشین شبکه بلوری آستینیت قرار می‌گیرند. با فوق‌اشباع شدن شبکه بلوری آستینیت از نیتروژن، فاز S یا لایه نیتريدی تشکیل می‌شود.

کاهش اندازه دانه از طریق فرآیند تغییرشکل مومسان شدید همراه با سائیدگی سطح (SMAT)^۲ برای مقایسه ضخامت لایه نیتريدی پس از فرآیند نیتروژن‌دهی پلاسمایی روی فولاد زنگ‌نزن آستینیتی AISI 321 توسط لین^۳ و همکارانش انجام شد [۹]. مشاهده شد کاهش اندازه دانه سطحی باعث افزایش نفوذ نیتروژن و افزایش ضخامت لایه نیتريدی می‌شود. مشابه این نتایج توسط پژوهشگران دیگر نیز به دست آمد [۱۰-۱۲]. در فرآیند SMAT یک شیب اندازه دانه از سطح به عمق ایجاد می‌شود و ضخامت لایه سطحی ریزدانه شده بسته به شرایط فرآیند محدود است و بیشتر از چند ده میکرومتر تجاوز نمی‌کند [۱۳]. در این پژوهش با استفاده از فرآیند نورد سرد و آنیل بازگشتی ریزساختار مارتنزیتی ناشی از کرنش در دما و زمان‌های مختلف، نمونه‌هایی با اندازه دانه‌های فوق‌ریزدانه و میکرومتری تهیه شد. این نمونه‌ها از توزیع اندازه دانه یکنواخت در تمام ساختار برخوردار بود. با انجام فرآیند نیتروژن‌دهی پلاسمایی تحت شرایط یکسان می‌توان اثر ریزدانه‌شدن بر ضخامت لایه نیتريدی و فازهای تشکیل شده پس از نیتروژن‌دهی پلاسمایی را بررسی کرد.

مواد و روش آزمایش‌ها

ماده مورد استفاده فولاد زنگ‌نزن آستینیتی AISI 304L بود

- 1- trapping and de-trapping
- 2- surface mechanical attrition treatment
- 3- Yimin Lin

محدوده فشار ۰/۳ تا ۰/۴ تور داخل محفظه سرد شدند. برای بررسی فازهای موجود در نمونه‌های اولیه و نمونه‌های نیتروژن‌دهی شده از پراش‌سنج پرتو ایکس (XRD) مدل MPD-X'Pert HighScore ساخت شرکت فیلیپس استفاده شد. در این بررسی از کاتد مسی و فیلتر نیکلی، پرتو $\text{CuK}\alpha$ با طول موج ۱/۵۴۱۹ آنگستروم، ولتاژ ۴۰ کیلوولت، جریان ۳۰ میلی‌آمپر و زاویه پراش 2θ بین ۳۰ تا ۱۰۰ درجه استفاده شد. فازیبی الگوهای پراش پرتو ایکس با استفاده از نرم‌افزار X'Pert HighScore انجام شد. علاوه بر روش XRD از دستگاه فریتوسکوپ مدل FMP30 ساخت شرکت فیشر آلمان برای اندازه‌گیری مقدار فازهای آستینیت و مارتنزیت استفاده شد. برای نمایان‌شدن ریزساختار از روش حکاکی الکتریکی^۴ با محلول خورنده اسید نیتریک ۶۳/۵ درصد استفاده شد. بررسی اندازه دانه با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Philips XL30، انجام شد. محاسبه اندازه دانه و ضخامت لایه نیتریدی تشکیل شده به روش آنالیز تصویری و با استفاده از نرم‌افزار ImageJ انجام گرفت. برای بررسی ترکیب شیمیایی رسوبات تشکیل شده در ساختار از روش طیف‌سنجی با توزیع انرژی (EDS)^۵ استفاده شد. این آزمون با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)^۶ مدل MIRA 3XM TESCAN انجام گرفت.

نتایج و بحث

ساختار میکروسکوپی

تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از ریزساختار نمونه‌های به‌دست آمده پس از فرآیند آنیل بازگشتی در شکل ۱، الف و ب نشان داده شده است. در این تصاویر دانه‌های آستینیت هم‌محور پس از فرآیند تبلور مجدد مشاهده می‌شود.

که ترکیب شیمیایی آن با استفاده از روش طیف‌سنجی نشر جرقه‌ای (SES)^۱ و با استفاده از دستگاه Metalscan 2500 ساخت شرکت ARUN انگلستان به‌دست آمد. نتایج به‌دست آمده از آزمایش در جدول ۱ آورده شده و با استاندارد ASTM A240/A 240M مقایسه شده است [۱۴]. ورق تهیه شده دارای ابعاد $10 \times 30 \times 100$ میلی‌متر بود که به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت عملیات آنیل انحلالی قرار گرفت. فرآیند نورد سرد در دمای 2 ± 15 - درجه سانتی‌گراد و با استفاده از دستگاه نورد دوغلتکه Ohno مدل ۲۴۱۹ ساخت کشور ژاپن با سرعت نورد ۱۰ متر بر دقیقه انجام شد. فرآیند نورد تا ۸۰ و ۹۵ درصد کاهش ضخامت ادامه یافت. سپس نمونه‌های نورد شده تحت عملیات آنیل بازگشتی مطابق با جدول ۲ قرار گرفتند. قبل از انجام عملیات نیتروژن‌دهی پلاسمایی سطح نمونه‌ها با استفاده از سناده‌هایی از جنس SiC تا شماره ۱۲۰۰ صیقلی و بعد از آن با محلول استون شستشو داده شدند. از یک دستگاه نیتروژن‌دهی پلاسمایی در مقیاس نیمه صنعتی (واقع در دانشکده مهندسی مواد دانشگاه صنعتی مالک‌اشتر) برای انجام فرآیند نیتروژن‌دهی پلاسمایی استفاده شد. مشخصات دستگاه مورد استفاده در جدول ۳ آورده شده است. برای حذف اکسید سطحی که در فولادهای زنگ‌نزن آستینیتی تشکیل می‌شود فرآیند پراکنش^۲ در محیط پلاسمای حاوی گاز آرگون و هیدروژن با نسبت حجمی $\frac{Ar}{H_2} = \frac{2}{1}$ و فشار ۰/۴ تور به مدت ۱ ساعت در محدوده دمایی ۲۰ تا ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. با رسیدن به دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد، ترکیب گاز به ترکیب گاز نیتروژن‌دهی تغییر داده شد (۲۵ درصد حجمی نیتروژن و ۷۵ درصد حجمی هیدروژن). در این فرآیند دوره کاری ۷۰ درصد، فرکانس ۸ کیلوهرتز، مدت عملیات ۵ ساعت و فشار محفظه ۵ تور در نظر گرفته شد. بعد از پایان عملیات نمونه‌ها در

2- X-ray diffractometer

4- electro etch

5- energy dispersive spectroscopy

6- field emission scanning electron microscopy

1- spark emission spectroscopy

2- Sputtering

جدول ۱. ترکیب شیمیایی فولاد مورد استفاده در مقایسه با استاندارد ASTM A240/A240M-00a [۱۴]، ارقام بر حسب درصد وزنی.

عناصر	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	P	S	Co	Fe
اندازه‌گیری با SES	۰/۰۲۶	۱۸/۳	۸/۰	۰/۱۵	۱/۲۴	۰/۳۲	۰/۰۲۴	۰/۰۰۵	۰/۱۲۹	باقی‌مانده
ASTM A240/A 240M- 00a	≤ 0.030	$18.0 \leq Cr \leq 20.0$	$8.0 \leq Ni \leq 12.0$...	≤ 2.00	≤ 2.75	≤ 0.045	≤ 0.030	...	باقی‌مانده

جدول ۲. شرایط عملیات حرارتی-مکانیکی نمونه‌ها برای تولید اندازه دانه‌های

میکرومتری و فوق‌ریزدانه.

نمونه	کاهش ضخامت (%)	دمای آنبیل (°C)	زمان آنبیل (min)
الف	۹۵	۷۰۰	۱۰
ب	۸۰	۱۰۰۰	۱۰

جدول ۳. مشخصات دستگاه نیتروژن‌دهی پلاسمایی مورد استفاده.

ولتاژ ورودی	تک فاز ۲۲۰ ولت، ۵۰ هرتز
حداکثر ولتاژ کاری	۸۰۰ ولت
حداکثر جریان کاری	۱۲ آمپر
فرکانس	۱۲-۳ کیلوهرتز
دوره کاری	۴۰-۸۰ درصد
فشار کاری	۱-۸ میلی‌بار
سیستم کنترل	PLC, HMI Unit

افزایش زمان رشد کرده و منجر به افزایش کسر حجمی آستنیت می‌شوند. از آن‌جا که توزیع مقدار تنش در نواحی مختلف نمونه در مرحله تغییر شکل یکنواخت نیست، لذا باعث توزیع غیریکنواخت انرژی در مرحله جوانه‌زنی آستنیت از مارتنزیت می‌شود. بنابراین می‌توان انتظار داشت که بعضی مناطق زودتر و بعضی مناطق دیرتر وارد مرحله جوانه‌زنی شوند. جوانه‌هایی که زودتر در ساختار تشکیل شده‌اند فرصت بیشتری برای رشد داشته و در نهایت اندازه دانه بزرگتری را نسبت به مناطقی که دیرتر جوانه‌زنی در آن‌ها رخ می‌دهد خواهند داشت [۱۶]. با دقت در تصویر ب از شکل ۱ ملاحظه می‌شود که برخی از مناطق دارای دانه‌بندی درشتتر و برخی مناطق دارای دانه‌بندی ریزتری هستند. بنابراین دو عدد اندازه دانه برای نمونه آنبیل شده در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد به دست آمده است. متوسط اندازه دانه برای مناطق درشت دانه 0.8 ± 11.3 میکرومتر و برای مناطق ریز دانه 0.3 ± 11.3 میکرومتر است.

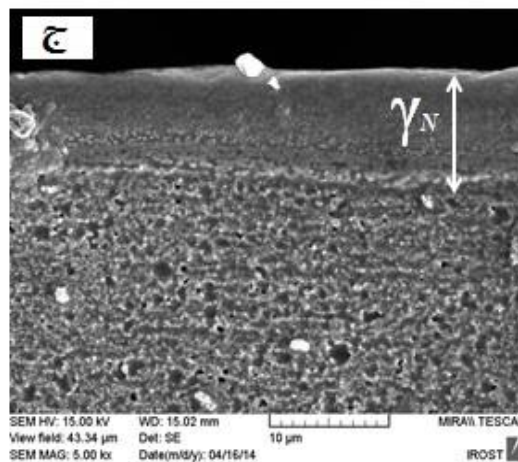
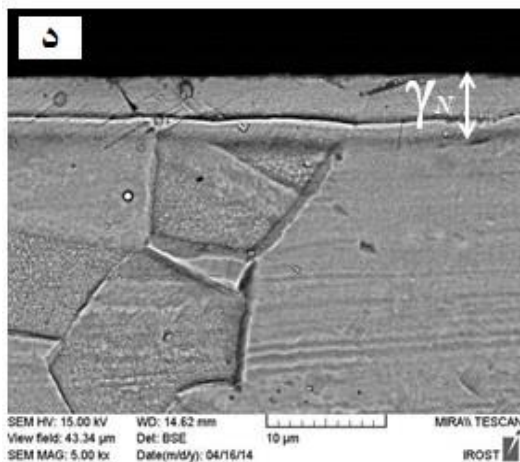
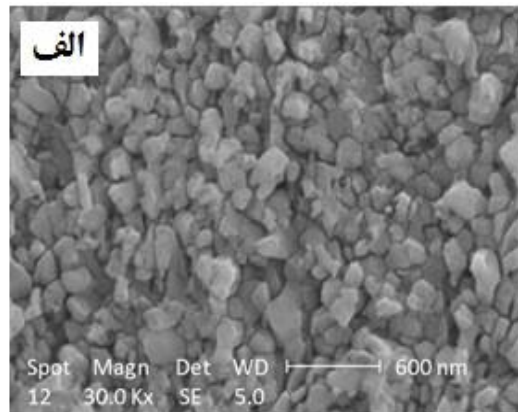
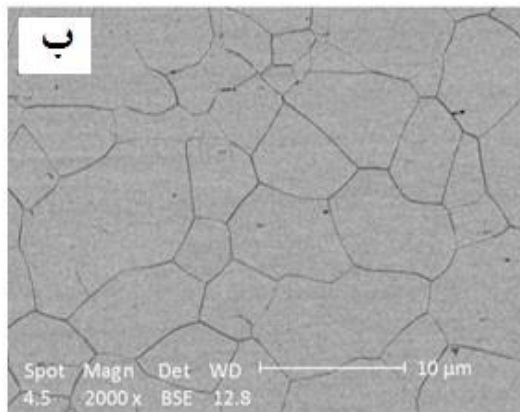
تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی تهیه شده از مقطع عرضی نمونه‌های نیتروژن‌دهی شده در شکل ۱، ج و د نشان داده شده است. با توجه به آن‌ها ملاحظه می‌شود ضخامت لایه نیتريدی از حدود $4/6$ تا حدود $10/6$ میکرومتر افزایش یافته است. می‌توان نتیجه گرفت کاهش

در تصویر الف متوسط اندازه دانه 45 ± 135 نانومتر به دست آمده است. با رسیدن اندازه دانه به ابعاد فوق ریزدانه حجم مرزدانه در ساختار نسبت به ساختارهای با اندازه دانه‌های میکرومتری افزایش می‌یابد. در طول فرآیند حکاکای الکتریکی سرعت خورده شدن مرزدانه نسبت به حکاکای در محلول خورنده بیشتر است، لذا قسمت قابل‌توجهی از مرزدانه خورده می‌شود. بنابراین در بزرگنمایی‌های بالا دانه‌های آستنیت به صورت برجسته نمایان شده است. این درحالی است که در تصویر ب دانه‌ها به صورت مسطح نشان داده شده است.

نیروی محرکه جوانه‌زنی آستنیت از مارتنزیت همان انرژی ذخیره شده در ماده بر اثر تغییر شکل است [۱۵]. در مرحله ابتدایی تبلور مجدد دانه‌های هم‌محور آستنیت در زمینه مارتنزیت α' جوانه‌زنی می‌کنند. این دانه‌ها به تدریج با

پژوهش‌های انجام گرفته نیز بیان می‌کند هر سازوکاری که منجر به افزایش انحلال نیتروژن در ساختار شود ضخامت لایه نیتريدی را افزایش می‌دهد [۱۷-۱۹]. در این جا کاهش اندازه دانه و افزایش مقدار نفوذ از طریق مرزدانه موجب افزایش ضخامت لایه نیتريدی شده است. با کاهش اندازه دانه تا ابعاد فوق‌ریزدانه، نسبت سطح دانه به مرزدانه کاهش می‌یابد. با کاهش مقدار سطح دانه‌ها نفوذ اتم‌های نیتروژن بیشتر از طریق مرزدانه‌های اصلی و فرعی خواهد بود. باید گفت که نرخ نفوذ بیشتر نیتروژن از طریق مرزدانه‌ها در تشکیل آستنیت فوق‌اشباع بر نرخ نفوذ سطحی کمتر، غلبه داشته و باعث افزایش ضخامت لایه نیتريدی شده است.

اندازه دانه موجب افزایش ضخامت لایه نیتريدی شده است. برای تشکیل فاز آستنیت فوق‌اشباع از نیتروژن باید نیتروژن اتمی وارد شبکه آستنیت شود و در مکان‌های بین‌نشین اکتاهدرال و تتراهدرال قرار گیرد [۵ و ۶]. هرچقدر مقدار نیتروژن نفوذ کرده افزایش یابد انحلال آن در شبکه آستنیت هم افزایش خواهد یافت و زودتر به حد اشباع می‌رسد. با اشباع شدن نیتروژن در سطح، یک شیب غلظتی از اتم‌های نیتروژن در ساختار ایجاد می‌شود که نیروی محرکه برای نفوذ اتم‌های نیتروژن در راستای عمق نمونه را تأمین می‌کند. بنابراین نیتروژن به عمق بیشتر نفوذ کرده و در شبکه‌هایی که در فاصله دورتری از سطح قرار دارند حل شده و فاز آستنیت فوق‌اشباع را تشکیل می‌دهد. در نتیجه ضخامت لایه نیتريدی افزایش می‌یابد.



شکل ۱. الف و ب) تصاویر SEM از ریزساختار نمونه‌های با متوسط اندازه دانه ۱۳۵ نانومتر و ۱۱ میکرومتر ج و د) تصاویر SEM از مقطع عرضی نمونه‌های نیتروژن‌دهی شده با متوسط اندازه دانه ۱۳۵ نانومتر و ۱۱ میکرومتر.

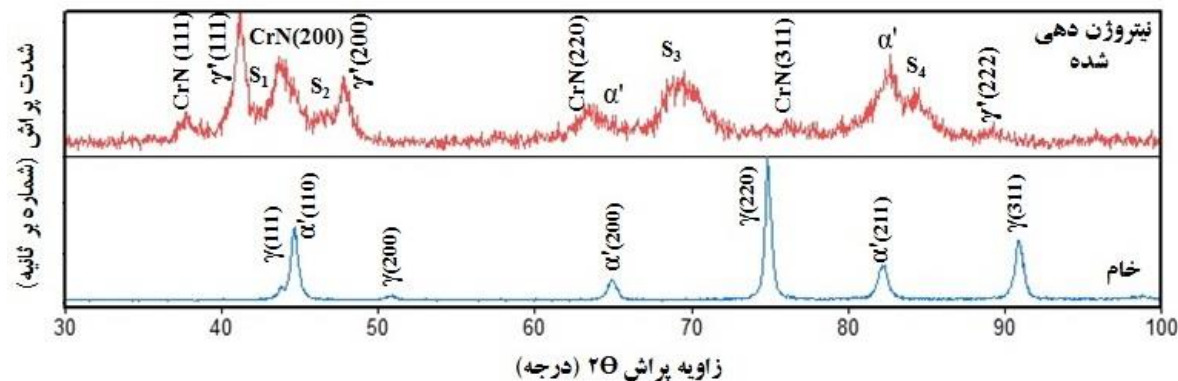
تحلیل فازها و ترکیبات

شکل ۲ مقایسه بین الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های نیتروژن‌دهی شده و خام (نیتروژن‌دهی نشده) را با متوسط اندازه دانه ۱۳۵ نانومتر نشان می‌دهد. الگوی پراش نمونه نیتروژن‌دهی نشده شامل فازهای آستینیت و مارتنزیت α' است. در فولادهای زنگ‌نزن آستینیتی به دلیل ناپایداری آستینیت، بر اثر انجام کار مکانیکی استحاله آستینیت به مارتنزیت صورت می‌گیرد. مقدار مارتنزیت ایجاد شده در ساختار بسته به شرایط انجام کار مکانیکی دارد. با انجام عملیات سطحی، متناسب با نیروی وارد شده تا عمق معینی مارتنزیت در سطح تشکیل می‌شود. در اینجا بر اثر انجام عملیات سنباده‌زنی فاز مارتنزیت α' در ساختار تشکیل شده است. همچنین در صورتی که در فرآیند آنیل بازگشتی دما و زمان کافی برای بازگشت آستینیت از مارتنزیت وجود نداشته باشد مقداری مارتنزیت در ساختار باقی خواهد ماند و بازگشت به صورت کامل نخواهد بود. علاوه بر این در صورتی که از عملیات کوئنچ برای سرد کردن استفاده شود بر اثر تنش حرارتی وارد شده به قطعه مقداری مارتنزیت در ساختار ایجاد می‌شود که به مارتنزیت حرارتی معروف است. در اینجا از عملیات کوئنچ در آب پس از آنیل انحلالی استفاده شده است. با استفاده از فریتوسکوپ برای نمونه‌های آنیل شده در دمای ۷۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب مقدار $0/2 \pm 9/8$ و $0/6 \pm 1/6$ درصد، مارتنزیت باقیمانده اندازه‌گیری شد.

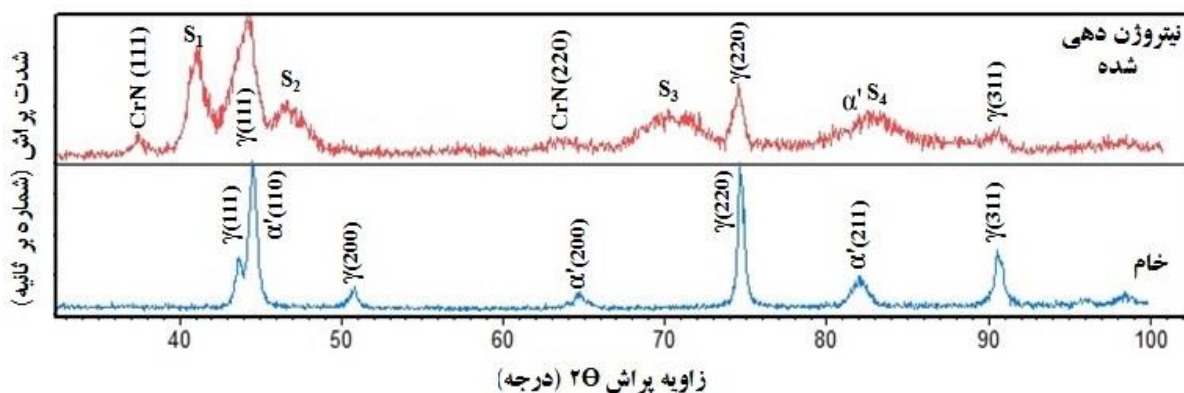
همان‌طور که ملاحظه می‌شود در نمونه نیتروژن‌دهی شده تعداد پیک‌های پراش افزایش یافته است. پس می‌توان نتیجه گرفت علاوه بر آستینیت و مارتنزیت اولیه، فازهای دیگری نیز در ساختار تشکیل شده است. صفحات پراش آستینیت فوق‌اشباع از نیتروژن که با نام S مشخص شده‌اند متناظر با صفحات پراش آستینیت اولیه هستند، با این تفاوت که بر اثر حل شدن نیتروژن و افزایش ثوابت شبکه، پراش آن‌ها در زوایای کمتر اتفاق می‌افتد [۲۰].

پیک‌های متناظر با صفحات رسوب نیتريد کروم (CrN) نیز در الگوی پراش مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده تشکیل این رسوبات است. علاوه بر رسوبات کروم، صفحات مربوط به رسوبات نیتريد آهن نیز در نمونه‌های نیتروژن‌دهی شده پراش یافته است. از جمله این رسوبات می‌توان به تشکیل γ' -Fe₄N اشاره کرد. در الگوی پراش نمونه نیتروژن‌دهی شده ریزدانه (شکل ۳)، تشکیل رسوبات نیتريد آهن نسبت به نمونه فوق‌ریزدانه به شدت کاهش یافته است، بنحوی که صفحات پراش مربوط به رسوبات نیتريد آهن مشاهده نمی‌شود. تشکیل رسوبات نیتريدی علاوه بر دما و زمان نیتروژن‌دهی، نیاز به غلظت بالایی از اتم‌های نیتروژن در طی فرآیند دارد [۹]. با کوچک شدن اندازه دانه‌ها مقدار نیتروژن بیشتری از طریق مرزدانه نفوذ می‌کند و در اطراف دانه‌های آستینیت قرار می‌گیرد. با افزایش مقدار مرزدانه، تعداد اتم‌های آهن و کروم بیشتری در مرزدانه قرار می‌گیرند. این اتم‌ها در مرزدانه ضریب نفوذ بالاتر و انرژی فعال‌سازی کمتری برای تشکیل رسوب نسبت به شبکه بلوری دارند. بنابراین ریزدانه شدن دانه‌ها باعث افزایش مقدار رسوبات در ساختار شده است. علاوه بر انحلال بیشتر نیتروژن از طریق مرزدانه، تشکیل رسوبات نیتريد آهن را می‌توان به فازهای موجود در ساختار نیز نسبت داد. زیرا مقدار مارتنزیت باقیمانده برای نمونه فوق‌ریزدانه ۹/۸ درصد و برای نمونه دیگر ۱/۶ درصد است. در فولادهای زنگ‌نزن فریتی و مارتنزیتی پس از فرآیند نیتروژن‌دهی تشکیل رسوبات γ' -Fe₄N و ϵ -Fe₂₃N گزارش شده است [۲۴ و ۲۵]. در شکل ۳ پیک‌های مربوط به صفحات (۲۲۰) و (۳۱۱) از زیرلایه آستینیتی در الگوی پراش نمونه نیتروژن‌دهی شده ظاهر شده است. زیرا ضخامت لایه نیتريدی کاهش یافته و پراش از صفحات بلوری زیرلایه آستینیتی صورت گرفته است.

تنش‌های ایجاد شده بر اثر انحلال اتم‌های نیتروژن باعث می‌شود که عرض پیک‌های S افزایش و شدت آن‌ها



شکل ۲. تصاویر الگوی پراش پرتو ایکس قبل و بعد از فرآیند نیتروزن‌دهی پلاسمایی برای نمونه با اندازه دانه ۱۳۵ نانومتر



شکل ۳. تصاویر الگوی پراش پرتو ایکس قبل و بعد از فرآیند نیتروزن‌دهی پلاسمایی برای نمونه با اندازه دانه ۱۱ میکرومتر.

رسوبات نیتریدی

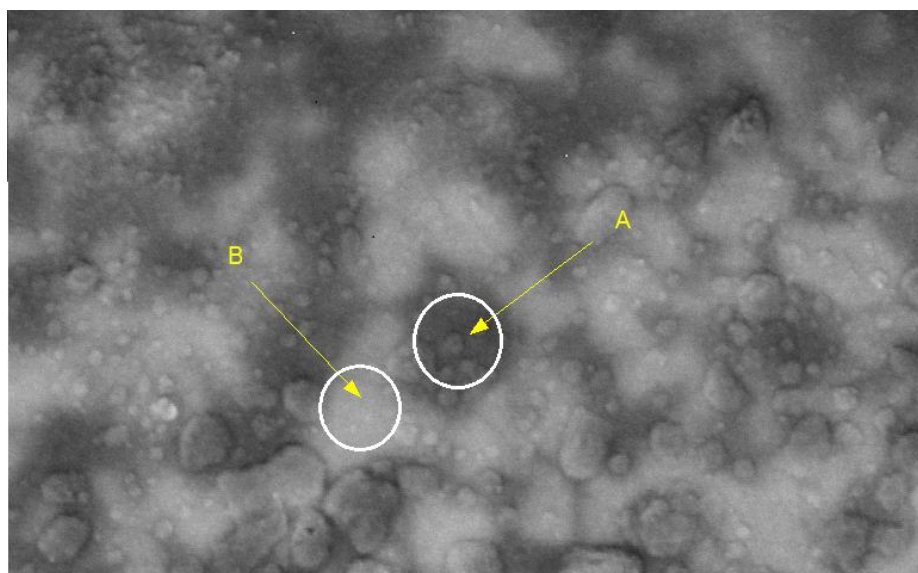
شکل‌های ۴ و ۵ به ترتیب تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی برگشتی از لایه نیتریدی را برای نمونه‌های با اندازه دانه ۱۳۵ نانومتر و ۱۱ میکرومتر نشان می‌دهد. مناطق سیاه‌رنگ و سفیدرنگ نشان‌دهنده اختلاف در ترکیب شیمیایی است زیرا مقدار الکترون‌دهی آن‌ها متفاوت است. با توجه به درصد وزنی عناصر به دست آمده از نقاط مختلف (A و B)، مناطق سیاه‌رنگ درصد وزنی کروم بالاتری نسبت به مناطق سفیدرنگ دارد. بنابراین احتمال تشکیل رسوبات CrN در این مناطق بیشتر است. نتایج به دست آمده توسط پژوهشگران دیگر نیز این مطلب را تأیید می‌کند [۲۳]. با مقایسه شکل‌های ۴ و ۵ ملاحظه می‌شود توزیع مناطق سیاه‌رنگ در نمونه فوق‌ریزدانه (شکل ۴) نسبت به نمونه ریزدانه (شکل ۵) بیشتر است.

کاهش یابد. علاوه بر ایجاد تنش‌های شبکه‌ای، انحلال نیتروزن باعث به وجود آمدن عیوب ساختاری در شبکه آستنیت می‌شود. از جمله این عیوب می‌توان به ایجاد نقص چیده شدن در صفحات اتمی اشاره کرد. شبکه بلوری آستنیت به صورت مکعبی وجوه مرکزدار است و از کنار هم قرار گرفتن صفحات متراکم (۱۱۱) تشکیل می‌شود. با انحلال بیش از حد نیتروزن در این صفحات، تنش‌های حاصل از آن باعث برهم زدن ترتیب چیده شدن و به وجود آمدن مناطق نقص و نیز تولید نابجایی در ساختار می‌شود [۲۲]. این عیوب باعث افزایش مقدار زمینه در الگوی پراش پرتو ایکس می‌شود. ملاحظه می‌شود شدت زمینه در الگوی پراش نمونه‌های نیتروزن‌دهی شده در شکل‌های ۲ و ۳ نسبت به نمونه‌های خام افزایش یافته است.

$$D = D_0 \exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (1-3)$$

D_0 برای مرزدانه و شبکه بلوری اختلاف زیادی ندارد. اما ΔH در دمای ثابت برای مرزدانه کمتر از شبکه بلوری است. با کاهش اندازه دانه تا ابعاد فوق‌مرزدانه نسبت حجم مرزدانه به سطح دانه افزایش می‌یابد و به دلیل پایین بودن سد انرژی نفوذ مرزدانه‌ای، اتم‌های نیتروژن مرزدانه را به‌عنوان مسیر ترجیحی انتخاب و از طریق مرزدانه در ساختار نفوذ می‌کنند. در نتیجه مقدار نیتروژن نفوذ کرده در نمونه فوق‌مرزدانه افزایش می‌یابد. با توجه به تئوری به تله افتادن اتم‌های نیتروژن توسط اتم‌های کروم [۸]، هنگامی که مکان‌های تله از نیتروژن اشباع شد اتم‌های نیتروژن اضافی می‌توانند با اتم‌های آهن ترکیب شده و رسوبات نیتريد آهن را به‌وجود آورند.

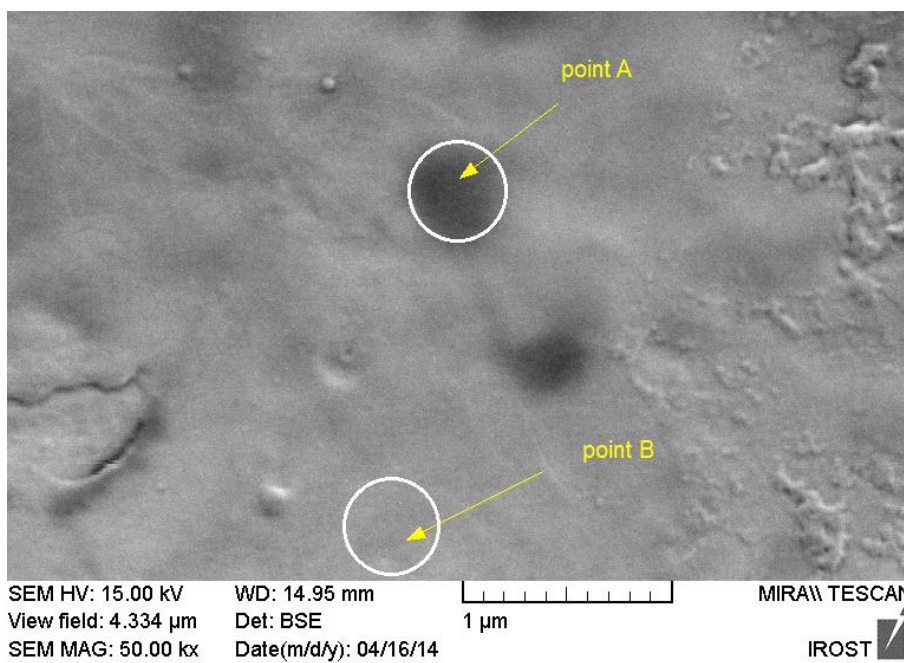
نتایج آنالیز تصویری نشان داد که مقدار رسوبات در نمونه فوق‌مرزدانه و نمونه ریزدانه به‌ترتیب برابر 6 ± 35 و 2 ± 8 درصد است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت در نمونه فوق‌مرزدانه رسوبات نیتريد کروم بیشتری در ساختار تشکیل شده است. تشکیل رسوبات بیشتر به دلیل بیشتر بودن مناطق مستعد به جوانه‌زنی رسوب از قبیل مرزدانه و سایر عیوب شبکه‌ای نظیر نابجایی‌ها در ساختار است. این مناطق دارای سد انرژی جوانه‌زنی کمتری نسبت به شبکه بلوری است و رسوبات راحت‌تر در این مناطق تشکیل می‌شوند. بنابراین با کاهش اندازه دانه مقدار این مناطق در ساختار افزایش می‌یابد و رسوبات نیتريد کروم بیشتری در ساختار تشکیل می‌شود. نفوذ نیتروژن در ساختار از رابطه (۱-۳) تبعیت می‌کند. در این رابطه D ضریب نفوذ، ΔH انرژی فعال‌سازی نفوذ، D_0 فاکتور توانی نفوذ و T دما برحسب درجه کلوین است.



SEM HV: 15.00 kV WD: 15.02 mm MIRA\ TESCAN
View field: 4.334 μm Det: BSE
SEM MAG: 50.00 kx Date(m/d/y): 04/16/14 IROST

عنصر	نقطه A	نقطه B
N	12.9	14.7
Si	1.4	1.4
Cr	29.1	21.3
Mn	1.0	0.1
Fe	49.3	55.3
Co	1.3	0.9
Ni	5.0	6.3

شکل ۴. تصویر SEM از لایه نیتريدی نمونه با متوسط اندازه دانه ۱۳۵ نانومتر و درصد وزنی عناصر مختلف در نقاط A و B با استفاده از آنالیز EDS.



عنصر	نقطه A	نقطه B
N	9.8	10.2
Si	0.7	1.0
Cr	24.5	17.6
Mn	1.5	1.0
Fe	57.0	63.3
Co	1.0	0.4
Ni	5.5	6.5

شکل ۵. تصویر SEM از لایه نیتريدی نمونه‌ی با متوسط اندازه دانه‌ی ۱۱ میکرومتر و درصد وزنی عناصر مختلف در نقاط A و B با استفاده از آنالیز EDS.

نتیجه‌گیری

با انجام فرآیند نورد سرد و آنیل بازگشتی فولاد زنگ‌نزن آستنیتی AISI 304L، نمونه‌هایی با ساختار فوق‌ریزدانه (حدود ۱۳۵ نانومتر) و ریزدانه (حدود ۱۱ میکرومتر) به‌دست آمد. این نمونه‌ها تحت عملیات نیتروژن‌دهی پلاسمایی در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد در مدت ۵ ساعت قرار گرفتند و با بررسی‌های ساختاری نتایج زیر به‌دست آمد:

- ۱- ضخامت لایه نیتريدی تشکیل شده متأثر از اندازه دانه نمونه‌ها است. با کاهش اندازه دانه از ۱۱ میکرومتر به ۱۳۵ نانومتر، ضخامت لایه نیتريدی از حدود ۴/۶ میکرومتر به حدود ۱۰/۶ میکرومتر افزایش یافت.
- ۲- فازهای موجود در فولاد زنگ‌نزن آستنیتی بر رسوبات تشکیل شده پس از فرآیند نیتروژن‌دهی پلاسمایی مؤثر است. وجود ۹/۸ درصد وزنی مارتنزیت باقی‌مانده موجب تشکیل رسوبات نیتريد γ' -Fe₄N در ساختار فولاد فوق‌ریزدانه شد. درحالی که این رسوبات در نمونه دیگر با اندازه دانه ۱۱ میکرومتر که ۱/۶ درصد وزنی مارتنزیت باقی‌مانده داشت مشاهده نشد.

۳- ریزدانه‌شدن علاوه بر افزایش نفوذ نیتروژن از طریق نفوذ مرزدانه‌ای و افزایش ضخامت لایه نیتريدی، موجب تشکیل رسوبات نیتريدی بیشتر در ساختار شد. زیرا با افزایش مرزدانه مکان‌های مناسب برای جوانه‌زنی رسوبات در ساختار افزایش یافت.

مراجع

1. W. Liang, *Surface modification of AISI 304 austenitic stainless steel by plasma nitriding*, Applied Surface Science 211 (2003) 308–314.
2. G. Li, Q. Peng, C. Li, Y. Wang, J. Gao, and S. Chen, *Effect of DC plasma nitriding temperature on microstructure and dry-sliding wear properties of 316L stainless steel*, Surface & Coatings Technology 202 (2008) 2749–2754.
3. E. I. Meletis, *Intensified plasma-assisted processing: science and engineering*, Surface and Coatings Technology 149 (2002) 95–113.
4. C. F. M. Borges, S. Hennecke and E. Pfender, *Decreasing chromium precipitation in AISI 304 stainless steel during the plasma-nitriding process*, Surface and Coatings Technology 123

- 89, 021918 (2006) 1-3.
13. H. Wang and W. Yang, *Nitriding simulation for polycrystals of grain size gradient*, Scripta Materialia 50 (2004) 529–532.
 14. ASTM Standard, *Steel-Plate, Sheet, Strip, Wire Stainless steel bare*, Volume 01.03, (2004), A240/A240M-00a.
 15. A. Hedayati, A. Najafizadeh, A. Kermanpur and F. Forouzan, *The effect of cold rolling regime on microstructure and mechanical properties of AISI 304L stainless steel*, Journal of Materials Processing Technology 210 (2010) 1017–1022.
 16. B. R. Kumar, B. Mahato, S. Sharma, and J. K. Sahu, *Effect of cyclic thermal process on ultrafine grain formation in AISI 304L austenitic stainless steel*, Metallurgical and Materials Transactions A, Volume 40A (2009) 3226–3234.
 17. G. Li, Q. Peng, C. Li and Y. Wang, *Effect of DC plasma nitriding temperature on microstructure and dry-sliding wear properties of 316L stainless steel*, Surface & Coatings Technology 202 (2008) 2749–2754.
 18. R. R. M. de Sousa, F.O. de Araújo, L.C. Gontijo and J.A.P. da Costa, *Cathodic cage plasma nitriding (CCPN) of austenitic stainless steel (AISI 316): Influence of the different ratios of the (N₂/H₂) on the nitrated layers properties*, Vacuum 86 (2012) 2048e2053.
 19. L. Wang, S. Ji and J. Sun, *Effect of nitriding time on the nitrated layer of AISI 304 austenitic stainless steel*, Surface & Coatings Technology 200 (2006) 5067 – 5070.
 20. S. Parascandola, *Nitrogen transport during ion nitriding of austenitic stainless steel*, FZR-331 (2001) 46-53.
 21. S. J. Ji, L. Wang, J. C. Sun and Z. K. Hei, *The effects of severe surface deformation on plasma nitriding of austenitic stainless* (2000) 112–121.
 5. A. Martinavicius, G. Abrasonis, A. C. Scheinost, R. Danoix and F. Danoix, *Nitrogen interstitial diffusion induced decomposition in AISI 304L austenitic stainless steel*, Acta Materialia 60 (2012) 4065–4076.
 6. J. Wang, J. Xiong, Q. Peng and H. Fan, *Effects of DC plasma nitriding parameters on microstructure and properties of 304L stainless steel*, Materials Characterization 60 (2009) 197 – 203.
 7. K. G. Kostov, M. Ueda, M. Lepiensky and P. C. Soares, *Surface modification of metal alloys by plasma immersion ion implantation and subsequent plasma nitriding*, Surface & Coatings Technology 186 (2004) 204– 208.
 8. D. L. Williamson, J.A. Davis and P. J. Wilbur, *Effect of austenitic stainless steel composition on low energy, high-flux, nitrogen ion beam processing*, Surface and Coatings Technology 103–104 (1998) 178–184.
 9. Y. Lin, J. Lu, L. Wang and T. Xu, *Surface nanocrystallization by surface mechanical attrition treatment and its effect on structure and properties of plasma nitrated AISI 321 stainless steel*, Acta Materialia 54 (2006) 5599–5605.
 10. Y. Li, L. Wang, D. Zhang and L. Shen, *The effect of surface nanocrystallization on plasma nitriding behaviour of AISI 4140 steel*, Applied Surface Science 257 (2010) 979–984.
 11. W. P. Tong, Z. Han, L. M. Wang and J. Lu, *Low-temperature nitriding of 38CrMoAl steel with a nanostructured surface layer induced by surface mechanical attrition treatment*, Surface & Coatings Technology 202 (2008) 4957–4963.
 12. W. P. Tong, C. S. He, J. C. He, L. Zuo, N. R. Tao, and Z. B. Wang, *Strongly enhanced nitriding kinetics by means of grain refinement*, Applied Physics Letters

- steel, Surface & Coatings Technology 195 (2005) 81– 84.
22. E. Menthe and K. T. Rie, *Further investigation of the structure and properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding*, Surface and Coatings Technology 116–119 (1999) 199–204.
23. C. F. M. Borges, S. Hennecke and E. P fender, *decreasing chromium precipitation in AISI 304 stainless steel during the plasma-nitriding process*, Surface and Coatings Technology 123 (2000) 112–121.
24. I. Alphonsa, A. Chainani, P. M. Raole, B. Ganguli and P. I. John, *A study of martensitic stainless steel AISI 420 modified using plasma nitriding*, Surface and Coatings Technology 150 (2002) 263–268.
25. T. Michler, M. Grischke, K. Bewilogua and H. Dimigen, *Properties of duplex coatings prepared by plasma nitriding and PVD Ti-C:H deposition on X20Cr13 ferritic stainless steel*, Thin Solid Films 322 (1998) 206–212.