

# SID



سرویس های ویژه



سرویس ترجمه تخصصی



کارگاه های آموزشی



بلاگ مرکز اطلاعات علمی



عضویت در خبرنامه



فیلم های آموزشی

## کارگاه های آموزشی مرکز اطلاعات علمی جهاد دانشگاهی



مباحث پیشرفته یادگیری عمیق؛  
شبکه های توجه گرافی  
(Graph Attention Networks)



کارگاه آنلاین آموزش استفاده از  
وب آو ساینس



کارگاه آنلاین مقاله روزمره انگلیسی

## مقایسه نفوذ در مواد نانو کریستال حاصل از تغییر شکل شدید سطحی با مواد درشت دانه متداول

سید محمد موسوی خوبی<sup>۱</sup>، سید علی عظیمی فر<sup>۲</sup>، آتنا میر هاشمی<sup>۳</sup>، پیروز مرعشی<sup>۴</sup>.

به طور کلی نفوذ از طریق مرزدانه ها سریعتر از شبکه کریستالی است؛ بعلاوه با توجه به وجود چگالی بسیار مرزدانه ها در مواد نانو کریستال، بخش اعظم نفوذ در این مواد از طریق مرزدانه ها صورت می گیرد. در هنگام تحقیقات عملی ما بر روی اثر ایجاد نانو کریستالها با تغییر شکل شدید سطحی بر فرایند نیتراسیون مایع با میکروسکوپ الکترونی روبشی، پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، و میکروسختی سنجی مشاهده شد که لایه ترکیبی ضخیم تر با سختی بالاتر نسبت به فولاد بدون لایه نانو کریستال به دست می آید. تفاوت در پدیده نفوذ مهمترین علت این اختلاف است، که خود از گرایان توزیع اندازه دانه (از سطح با اندازه دانه نانومتری تا درون ماده با اندازه دانه میکرومتری) و افزایش در چگالی حجمی مرزدانه ها و سایر عیوب در مواد نانو کریستال حاصل می شود، به طوریکه نفوذ در مواد نانو کریستال تا حدود چندین برابر مواد درشت دانه متداول افزایش می یابد. در این مقاله به مروری مختصر بر مطالعات تجربی و تئوری نفوذ در مواد نانو کریستال خواهیم پرداخت و از آن برای توجیه نتایج حاصل از این تحقیق استفاده خواهیم کرد.

واژه‌های کلیدی: نانو کریستال، نفوذ، نیتراسیون، تغییر شکل شدید سطحی

### مقدمه

در مواد نانو کریستال با توجه به حضور گسترده مرزدانه ها افزایش نفوذ بسیار قابل توجه خواهد بود [1]. ایجاد نانو کریستالها با تغییر شکل شدید سطحی در سطح یک شیوه موثر برای ایجاد نانو کریستالها است. [2,3] در این شیوه، ماده نانو کریستال حاصل دارای دانسیته بسیار زیاد نابجایی ها در مرزهای دانه ها و درون دانه است، به طور کلی مواد حاصل از تغییر شکل شدید سطحی دارای سه ویژگی هستند: اولاً، ایجاد سطحی با ساختار نانو که به تدریج با افزایش عمق به اندازه دانه درشت تر تغییر می کند. (ایجاد

۳ و ۲. دانشجوی کارشناسی ارشد مواد انتخاب و شناسایی دانشگاه صنعتی امیرکبیر [AliAzimifar@yahoo.com](mailto:AliAzimifar@yahoo.com)

۴ و ۱. استادیار دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده معدن و متالورژی

ایجاد لایه نانو کریستال...

نوعی گرادیان اندازه دانه، ثانیا "ایجاد تنشهای پسماند فشاری، ثالثا" ایجاد لایه های سطحی کارسختی شده که مملو از عیوبی مانند نابجایی ها و مرزدانه ها است. [4] هر سه این موارد ذکر شده اثر قابل توجه ای بر نفوذ دارند که در ادامه به بررسی آنها خواهیم پرداخت.

## مواد و روش انجام آزمایش

در این تحقیق از فولاد ST12 استفاده شد. نتیجه آنالیز شیمیایی این فولاد در جداول ۱ ارائه شده است. (مقادیر فسفر و گوگرد قابل صرف نظر است.)

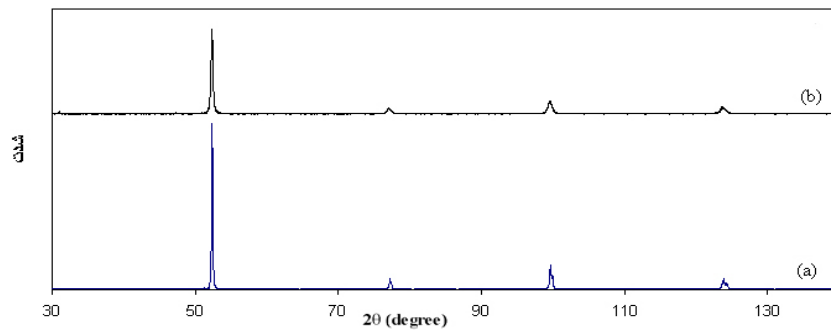
جدول ۱- ترکیب شیمیایی ST12

عنصر	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	Fe
درصد وزنی	0.35	0.024	0.052	0.017	0.15	balance

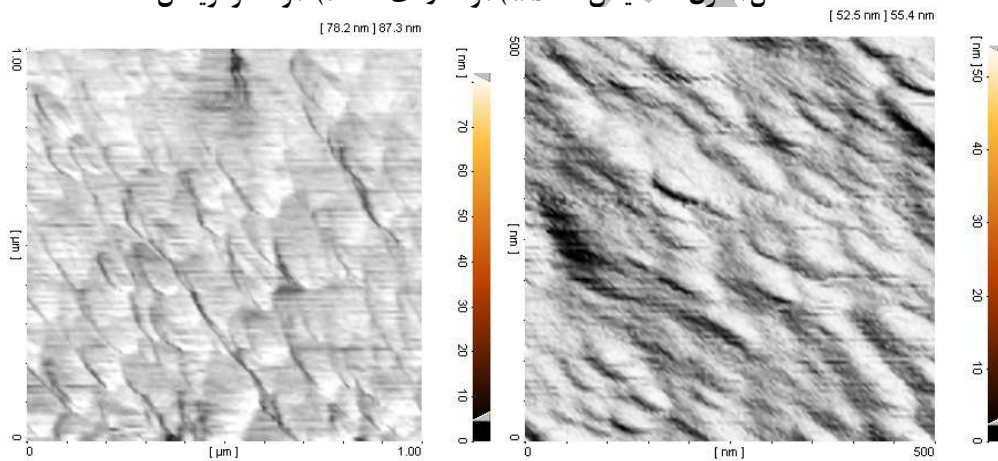
نمونه ها از ورق فولاد مذکور به ابعاد  $15 \times 15 \times 3$  mm برش داده شده؛ و بعد از آن تا سنباده #2000 پولیش شدند. پس از آن نمونه ها به مدت ۳۰ دقیقه مورد عملیات ماسه پاشی (سند بلاست) با ماسه با اندازه مش ۶۰ تا ۸۰ با زاویه ۹۰ درجه نسبت به سطح  $15 \times 15$  mm و فشار ۲۰۰ kpa قرار گرفته، در  $300^{\circ}\text{C}$  آنیل شدند. سپس نمونه ها برای تعیین اندازه دانه تحت پراش اشعه ایکس قرار گرفتند، از نتایج حاصل جهت محاسبه اندازه دانه با روش ویلیامسون- هال استفاده شد. [5] همچنین از سطح مقطع نمونه پروفایل میکروسختی و تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) تهیه شد. عملیات نیتراسیون با روش TF (Tufftride process) در محیطی شامل ۷۵٪ سیانات و ۲۵٪ کربنات و در زمانهای ۲، ۴ و ۶ ساعت و در دمای  $570^{\circ}\text{C}$  و  $520^{\circ}\text{C}$  با دمش هوا انجام شد. همچنین از سطح مقطع نمونه ها توسط میکروسکپ الکترونی (SEM) تصویر برداری شده، و میکرو سختی سنجی به عمل آمد.

## نتایج

نتایج حاصل از تفرق اشعه ایکس نمونه آنیل شده درشت دانه و سند و آنیل شده، در شکل (۱) نشان داده شده است. همچنین شکل (۲) نشان دهنده تصاویر میکروسکپ نیروی اتمی برای سطح مقطع نمونه های نانو کریستال است.



شکل ۱. تفرق اشعه ایکس ST12 (a) نمونه درشت دانه، (b) نمونه نانوکریستال

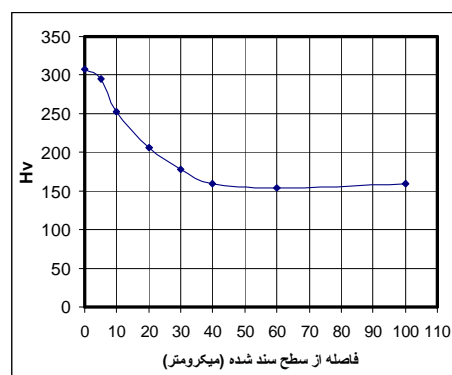


ب

الف

شکل ۲- تصاویر AFM نمونه نانوکریستال الف. درفاصله ۵ میکرومتری. ب. درفاصله ۱۰ میکرومتر از سطح مقطع.

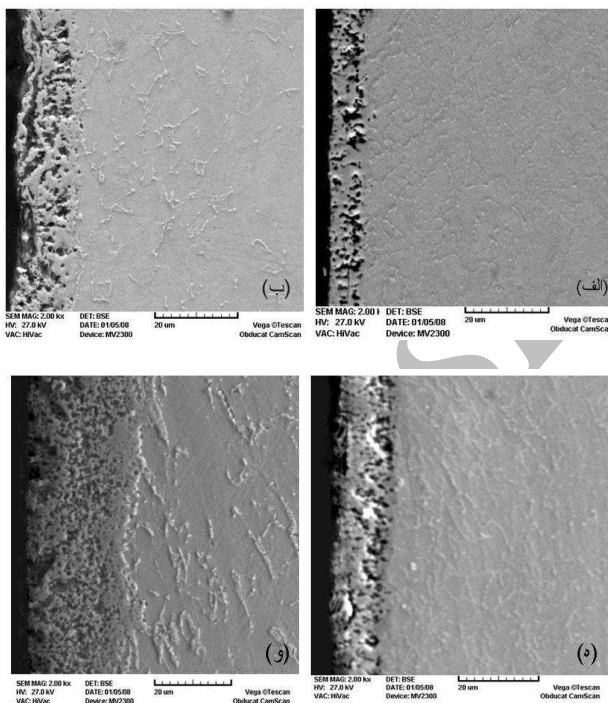
شکل (۳) نشان دهنده پروفایل میکروسختی تهیه شده از سطح مقطع نمونه نانوکریستال است.



شکل ۳. پروفایل میکروسختی از سطح مقطع نمونه نانوکریستال

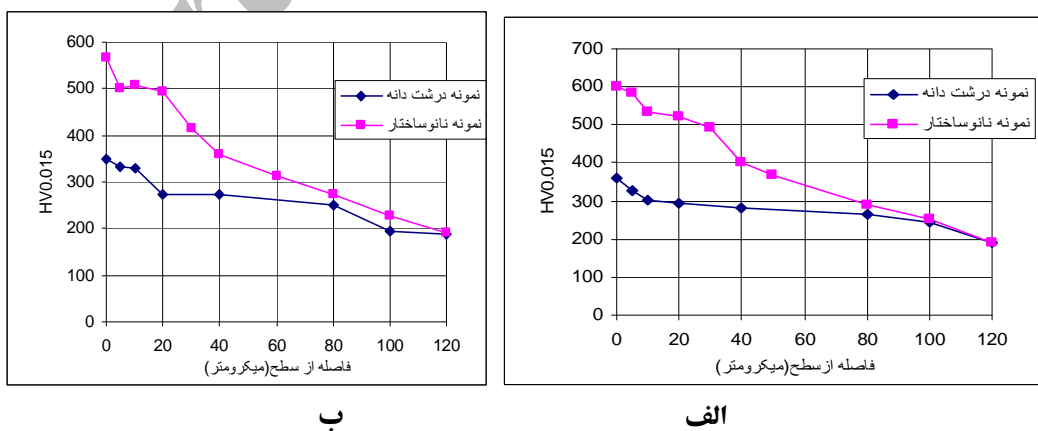
ایجاد لایه نانو کریستال...

تصاویر میکروسکپ الکترونی تعدادی از نمونه‌های نیتراسیون شده درشت دانه و نانو ساختار در شکل ۴ ارائه شده است.



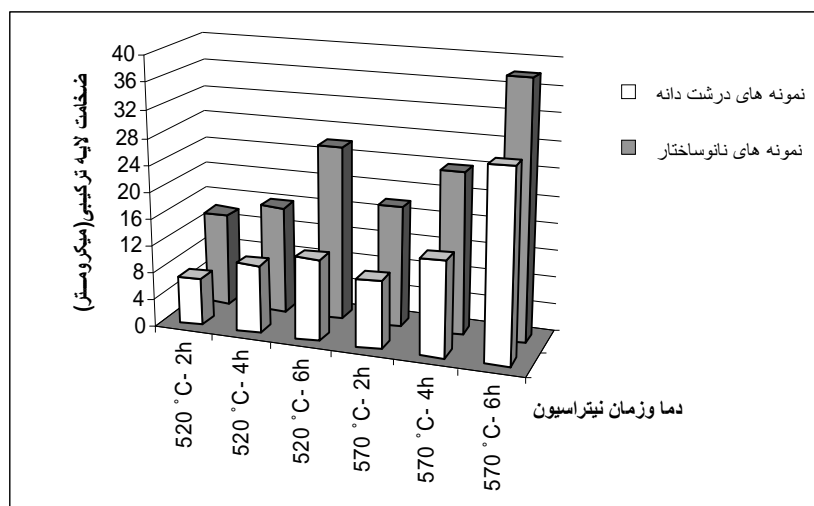
شکل (۴). تصویر SEM سطح مقطع نمونه‌های نیتراسیون شده (الف) درشت دانه،  $520^{\circ}\text{C}$ ، ۲ ساعت. (ب) نانو کریستال  $520^{\circ}\text{C}$ ، ۲ ساعت (ه) درشت دانه  $520^{\circ}\text{C}$ ، ۶ ساعت. (و) نانو کریستال  $520^{\circ}\text{C}$ ، ۶ ساعت.

میکروسختی نمونه‌های نیتراسیون شده درشت دانه و نانو ساختار در شکل های (۶) نشان داده شده است.



شکل ۵- میکروسختی نمونه‌های درشت دانه (نمودار پایین تر) و نانو ساختار (نمودار بالاتر) نیتراسیون شده (الف) دردمای  $570^{\circ}\text{C}$  و زمان ۲ ساعت. (ب) دردمای  $570^{\circ}\text{C}$  و زمان ۴ ساعت

در شکل ۶ نتیجه ضخامت سنجی تمامی نمونه ها در دماها و زمانهای متفاوت ارائه شده است.



شکل ۶- تغییرات ضخامت لایه ترکیبی با دما و زمان نیتراسیون برای نمونه‌های درشت دانه و نانو کریستال

### بحث و نتیجه گیری

اندازه دانه از روی نتایج تفرق اشعه X (شکل ۱) با استفاده از روش ویلیامسون- هال (معادله ۱) و با کمک نرم افزار Winfit) و با توجه به تصاویر میکروسکپ نیروی اتمی (AFM) برای سطح مقطع نمونه (شکل ۲-الف) محاسبه شد. [5]

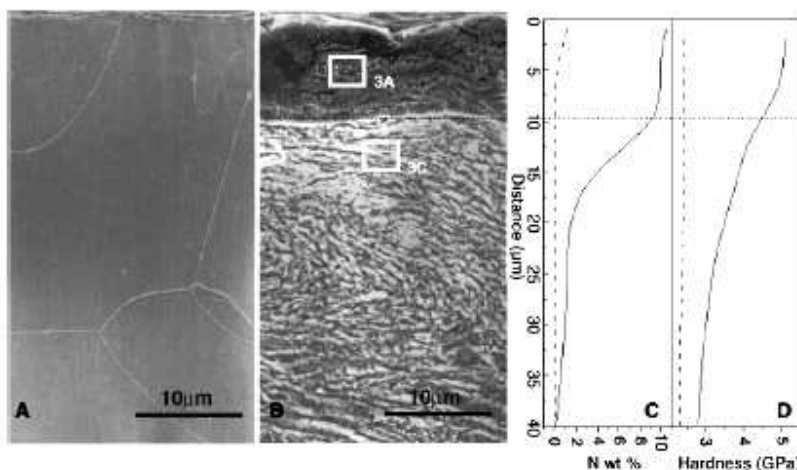
$$\beta \cos \theta = 0.9 \lambda / D + 2 \varepsilon \sin \theta \quad (1)$$

که در آن  $\beta$  پهن شونده‌گی در نصف شدت پیک بعد از حذف خطای دستگاه،  $\lambda$  طول موج اشعه به کار رفته،  $d$  اندازه دانه و  $\varepsilon$  میکرو کرنش شبکه است. نتایج نشان دهنده تشکیل نانو کریستالهایی با اندازه دانه در حدود ۴۰ nm بود.

با مقایسه اشکال (۲-الف) و (۲-ب) دیده می شود که با افزایش عمق از ۵ میکرومتر به ۱۰ میکرومتر اندازه دانه از ۴۰ nm به حدود ۸۰ nm افزایش یافته است، در واقع نوعی گرادیان افزایش اندازه دانه از سطح به عمق وجود دارد و با افزایش عمق اندازه دانه افزایش می یابد. از شکل (۳) مشخص است که

ایجاد لایه نانو کریستال...

ایجاد نانو کریستالها به همراه تنش باقیمانده سبب افزایش سختی شده است به علاوه این سختی با افزایش عمق کاهش می یابد. از اشکال (۳)، (الف-۲) و (ب-۲) می توان نتیجه گرفت که نوعی گرادیان (تغییر) کاهش تنش فشاری و افزایش اندازه دانه از سطح به مناطق عمیق تر وجود دارد. از شکل (۴ و ۶) مشخص است که ضخامت لایه ترکیبی بر روی نمونه های نانو کریستال در دماها و زمان های مختلف به میزان قابل توجهی بیشتر از نمونه درشت دانه (با اندازه میکرومتری) است. در شکل (۵) با توجه به منحنی های میکروسختی، افزایش قابل ملاحظه سختی پس از فرایند نیتراسیون در نمونه های نانو کریستال نسبت به نمونه درشت دانه (با اندازه میکرومتری) را می توان مشاهده کرد. بنابراین افزایش ضخامت و سختی لایه نیتراسته بعد از ایجاد نانو کریستالها در سطح در نمونه نانو کریستال نسبت به نمونه درشت دانه مشاهده می شود. این نتایج بیشتر به علت تغییر در مکانیزم و نحوه نفوذ در مواد نانو کریستال در مقایسه با مواد درشت دانه است. در ادامه به توضیح این تفاوت می پردازیم. با فاصله گرفتن از سطح در تکنیک تغییر شکل پلاستیک شدید سطحی مقدار کرنش و سرعت کرنش کاهش می یابد. بنابراین، تغییر اندازه دانه ای از مقیاسهای نانومتری در سطح که دارای کرنش و سرعت کرنش بیشینه است به اندازه های زیر میکرونی و سپس اندازه های میکرومتری در مناطق عمیق تر رخ می دهد. در نتیجه نوعی گرادیان اندازه دانه را در سطح شاهد خواهیم بود. [6] این گرادیان اندازه دانه منجر به توزیع غلظت نیتروژن متفاوتی می شود به طوریکه یک لایه غنی از نیتروژن با توزیعی یکنواخت تا عمقی مشخص از سطح و سپس یک کاهش با شیب زیاد از این لایه سطحی به عمق ایجاد می شود، شکل (۷C)، در حالی که در مواد درشت دانه که گرایان اندازه دانه وجود ندارد توزیع غلظت نیتروژن به صورت شکل (۷D) خواهد بود.



شکل ۷ نمونه A) نمونه شاهد (بدون تغییر شکل شدید) نیترا شده؛ B) نمونه نانو کریستال سطحی نیترا شده؛ C توزیع غلظت نیتروژن در ماده نانو کریستال؛ D غلظت نیتروژن در ماده شاهد. [7]

بعد از مدتی لایه نیترا شده دارای فازهای متفاوتی خواهد بود. به طوریکه لایه سطحی ترکیبی از نانو کریستالهای  $\mathcal{E}$ ،  $\gamma'$  و به همراه مقادیر اندکی از فاز  $\alpha$  خواهد بود. در زیر این لایه ذرات نیتريد و محلول جامد آهن- نیتروژن قرار می گیرد. در ادامه فرایند نفوذ باید از طریق لایه ترکیبی انجام شود. اما مقادیر نفوذ در شبکه این فازها:

$$D_L^\alpha = 5.3 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \quad D_L^{\gamma'} = 1.15 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \quad D_L^\mathcal{E} = 2.15 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

و مقادیر نفوذ در مرزدانه این فازه با در نظر گرفتن انرژی اکتیواسیون ۰.۶ نفوذ شبکه ای معادل:

$$D_B^\alpha = 3.67 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \quad D_B^{\gamma'} = 2.95 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \quad D_B^\mathcal{E} = 2.87 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

است. با مقایسه ضرایب نفوذ در فاز  $\mathcal{E}$  در حالت شبکه ای و مرزدانه ای و در فاز  $\gamma'$  در حالت شبکه ای و مرزدانه ای می توان نتیجه گرفت که چه قبل و چه بعد از تشکیل لایه نیتريد نفوذ در نمونه نانو کریستال بیشتر است. [8]

نانو کریستال آهن در لایه سطحی دارای مقدار زیادی مرزدانه و دیگر عیوب است که نفوذ نیتروژن را افزایش می دهند، در نیتراسیونهای متداول مواد درشت دانه نفوذ نیتروژن در شبکه آهن غالب است. در حالی که در آهن نانو کریستال، نیتروژن بیشتر در طول مرزدانه های آهن نفوذ می کند، زیرا که انرژی اکتیواسیون بسیار کمتری در مقایسه با نفوذ شبکه ای دارد. به طوریکه نتایج تجربی نشان می دهد که مقدار نفوذ در طول مرزدانه ها در دمای  $300^\circ\text{C}$  بسیار بزرگتر از مقدار نفوذ در شبکه در دمای  $300^\circ\text{C}$  و حتی بزرگتر از مقدار نفوذ در شبکه در دمای  $500^\circ\text{C}$  است. [7]

تنش فشاری باقیمانده در سطح نمونه ها به طور موازی با سطح نمونه عمل می کند و باعث کاهش فاصله بین اتم های حلال در جهت عمود بر جهت اعمال تنش می شود. با کاهش فاصله بین اتمهای حلال، نفوذ اتم محلول بصورت بین نشین (نیتروژن) مشکل تر خواهد شد. بنابراین وجود تنش باقیمانده در سطح نمونه ها باعث کاهش نفوذ نیتروژن در فلز پایه می شود و با افزایش این تنش فشاری، نفوذ نیتروژن نیز محدود تر خواهد شد. [9]

بنابراین سه عامل در نفوذ در مواد نانو کریستال حاصل از تغییر شکل شدید سطحی موثر هستند:

الف. عیوب به خصوص مرزدانه ها که در جهت افزایش نفوذ عمل کرده بیشترین اثر را بر نفوذ دارند.



ایجاد لایه نانو کریستال...

ب. گرادیان اندازه دانه که بر توزیع غلظت ماده نفوذ کنند اثر می گذارد.  
پ. تنش فشاری که در جهت کاهش نفوذ است، اما با توجه به دمای عملیات نیتراسیون به سرعت اثر خود را از دست می دهد و یا نسبت به عوامل دیگر در درجه کمتری از اهمیت است.  
این سه عامل در کنار هم سبب تشکیل لایه نیتراته ضخیم تر و با سختی بیشتر می شوند.

#### نتیجه گیری:

۱. با استفاده از تغییر شکل شدید سطحی لایه نانو کریستالی با اندازه دانه ۴۰ nm که به افزایش عمق به درون نمونه اندازه دانه های آن افزایش می یافت حاصل شد.
۲. لایه نیتراته ضخیم تر و با سختی بیشتر در نمونه نانو کریستال نسبت به نمونه درشت دانه حاصل شد.
۳. علت تشکیل لایه ضخیم تر با سختی بیشتر در مواد نانو کریستال نفوذ است.
۴. سه عامل حضور گسترده عیوب به خصوص مرز دانه ها، گرادیان اندازه دانه، تنش فشاری عوامل موثر بر نفوذ و علت تشکیل لایه ضخیم تر و سخت تر هستند.

#### منابع

1. Philip Knauth, Joop Schoonman "Nanocrystalline materials and Oxides Selected properties and Application" 2002, Kluwer Academic Publisher
2. X.Y. Wang \*, D.Y. Li "Mechanical and electrochemical behavior of nanocrystalline surface of 304 stainless steel" *Electrochimica Acta* 47 (2002) 3939/3947
3. X.Y. Wang, D.Y. Li "Mechanical, electrochemical and tribological properties of nano-crystalline surface of 304 stainless steel" *Wear* 255 (2003) 836-845
۴. پرویزی مجید، پایانامه کارشناسی ارشد، دانشگاه فنی تهران ۱۳۸۵
5. C. Tjong\*, Haydn Chen "Nanocrystalline materials and coatings" *Materials Science and Engineering R* 45 (2004) 1-88 reports: A Review journal
6. K. Lua, J. Lub Nanostructured surface layer on metallic materials induced

نهمین سمینار ملی مهندسی سطح و عملیات حرارتی ایران

By surface mechanical attrition treatment”*Materials Science and Engineering A* 375–377 (2004) 38–45

7. W. P. Tong, 1 N. R. Tao, 1 Z. B. Wang, 1 J. Lu, K. Lu1”Nitriding Iron at Lower Temperatures” *Science* 299, 686 (2003);

8. Hongtao Wang, Wei Yang “Nitriding simulation for polycrystals of grain size gradient” *Scripta Materialia* 50 (2004) 529–532

9- طیوری عادل، پایانامه کارشناسی ارشد مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، ۱۳۸۵

Archive of SID

## Diffusion in the nanocrystalline materials compared to the coarse grain materials

Seyed Mohamade Mosaveye Khoee<sup>5</sup>, Seyed Ali Azimifar<sup>6</sup>, Atena Mirhashemi<sup>7</sup>, Pirooz Marashi<sup>8</sup>.

Grain boundaries are generally acting as short path for diffusion. On the other hand, a large amount of grain boundary phase exists in nanocrystals (for example 50% for grain size equal to 5nm); consequently, the major part of material transport will occur by grain boundary diffusion in them. When we studied the influence of the SSPD nanocrystalline layer prepared by sand blast on the liquid nitriding of AISI 304 stainless steel using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) atomic force microscope (AFM), and Vickers hardness tester, a much thicker and harder nitrided layer were observed for the nano-crystalline surface sample compared to the coarse grain sample. The change in diffusion phenomenon is one of the most important causes of these differences. Diffusion in nanocrystalline materials is enhanced up to several times compared to coarse-grained materials. In addition, gradient distribution of grain size (about 10 nm at the top surface to micro-scaled grain size in interior parts); as well as residual stress from severe plastic deformation treatment, affect the diffusion process. This paper briefly reviews the results of experimental and theoretical studies of diffusion in nanocrystalline materials in recent years and, then trying to use them for explaining our results of this investigation.

**Keywords** – Diffusion, Nanocrystals, Surface Severe Plastic Deformation (SSPD), Residual Stress.

---

5. Department of Mining, Metallurgy & Petroleum Eng., Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic), Tehran, Iran, Assistant Professor [mmousavi@aut.ac.ir](mailto:mmousavi@aut.ac.ir)

6,7. Department of Mining, Metallurgy & Petroleum Eng., Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic), Tehran, Iran, M.Sc. Student [Aliazimifar@yahoo.com](mailto:Aliazimifar@yahoo.com)

8. Department of Mining, Metallurgy & Petroleum Eng., Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic), Tehran, Iran, Assistant Professor [pmarashi@aut.ac.ir](mailto:pmarashi@aut.ac.ir)

# SID



سرویس های  
ویژه



سرویس ترجمه  
تخصصی



کارگاه های  
آموزشی



بلاگ  
مرکز اطلاعات علمی



عضویت در  
خبرنامه



فیلم های  
آموزشی

## کارگاه های آموزشی مرکز اطلاعات علمی جهاد دانشگاهی



مباحث پیشرفته یادگیری عمیق؛  
شبکه های توجه گرافی  
(Graph Attention Networks)



کارگاه آنلاین آموزش استفاده از  
وب آوساینس



کارگاه آنلاین مقاله روزمره انگلیسی