

**ẢNH HƯỞNG LỚP THẨM NITƠ ĐẾN TỔ CHỨC VÀ TÍNH CHẤT
THÉP KHÔNG GỈ 304**
EFFECT OF NITRIDED LAYER ON MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES
OF 304 STAINLESS STEEL

LÊ THỊ NHUNG*, VŨ THU TRANG

Viện Cơ khí, Trường Đại học Hàng hải Việt Nam

*Email liên hệ: nhunglt.vck@vimaru.edu.vn

Tóm tắt

Trong bài báo này, những nghiên cứu về ảnh hưởng của lớp thẩm nitơ đến tổ chức và tính chất của thép không gỉ 304 đã được trình bày. Khi thực hiện quá trình thẩm nitơ thể khí trên thép 304 đã tạo được lớp thẩm trên bề mặt của thép này. Sau khi thẩm giá trị độ cứng trên lớp bề mặt đạt đến 586HV và các thử nghiệm về khả năng chống mài mòn khô cho thấy sau khi thẩm khả năng chống mài mòn tăng lên 4 lần so với trạng thái trước khi thẩm. Tuy nhiên, khả năng chống ăn mòn giảm đi khoảng 9 lần nhưng với tốc độ ăn mòn là 0.1037 mm/năm vẫn nằm trong giới hạn cho phép của thép không gỉ là dưới 1mm/năm. Những kết quả nghiên cứu này bước đầu mở ra phương pháp nâng cao khả năng chống mài mòn trong điều kiện ăn mòn của các chi tiết làm từ thép không gỉ.

Từ khóa: Thép không gỉ 304, lớp thẩm nitơ, lớp thẩm, tổ chức tế vi, mài mòn, ăn mòn.

Abstract

In this article, the effect of nitriding layers on microstructures and properties of 304 stainless steel is presented. By the process of gas nitriding, a nitriding layer was created on the surface of this steel. After gas nitriding, the hardness value on the surface was 586HV and the abrasion resistance was increased by 4 times compared to the pre- gas nitriding state. However, the corrosion rate was reduced by about 9 times with 0.1037 mm/year, but its value was still in range of permitted limit of the stainless steel (less than 1mm/year). The initial results can be applied to improve the abrasion resistance of the stainless steel components.

Keywords: 304 stainless steel, Nitriding, nitrided layer, microstructure, abrasion, corrosion.

1. Giới thiệu

Ngày nay, đất nước đang trong quá trình công nghiệp hóa, hiện đại hóa nên nhu cầu sử dụng thép không gỉ ngày càng nhiều. Trong công nghiệp, có rất nhiều chi tiết làm việc trong môi trường mà ở đó máy móc, thiết bị bị phá hủy đồng thời bởi tác nhân mài mòn và ăn mòn. Có rất nhiều phương pháp nâng cao khả năng chống mài mòn của các vật liệu làm việc trong điều kiện trên như: hóa bền bằng biến dạng hoặc nhiệt luyện,... [1-5].

Phương pháp thẩm Nitơ là phương pháp khá phổ biến và đã được nghiên cứu, ứng dụng trên nhiều loại vật liệu thông thường, nhưng ở Việt Nam phương pháp này hiện chưa được áp dụng cho thép không gỉ [3-5].

Jun Wang và cộng sự [6] đã nghiên cứu về thẩm nitơ trong muối nóng chảy ở 430°C bằng hỗn hợp muối M_2CO_3 , $CO(NH_2)_2$ và một số thành phần khác. Các kết quả nghiên cứu của nhóm tác giả cho thấy có sự hình thành CrN trên lớp bề mặt của thép 304. Sau thẩm, trên bề mặt giá trị độ cứng của thép đạt tới trên 1100HV; bên cạnh đó tốc độ ăn mòn cũng giảm xuống đáng kể.

Nghiên cứu của Waldemar Alfredo Monteiro và cộng sự [7] đã trình bày những kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của lớp thẩm nitơ lên thép không gỉ 304. Công nghệ thẩm được sử dụng là thẩm thể khí, thể lỏng và thẩm plasma. Kết quả độ cứng sau thẩm có thể đạt tới 1200HV đối với thẩm plasma. Tuy nhiên, công nghệ thẩm trong bài báo này chỉ là thẩm một giai đoạn.

Những kết quả về sự hình thành pha nitrit trong thép không gỉ 304 sau khi thẩm nitơ cũng được nhóm tác giả Hidekazu và cộng sự trình bày trong nghiên cứu của mình [8].

Thẩm nitơ là phương pháp hóa bền bề mặt bằng cách hấp thụ, khuếch tán nitơ nguyên tử hoạt vào bề mặt chi tiết để làm thay đổi thành phần hóa học, qua đó làm thay đổi tổ chức và tính chất của lớp bề mặt theo mục đích nhất định. Khi nung nóng chi tiết trong dòng khí amôniac trong khoảng nhiệt độ này, amôniac bị phân hủy mạnh theo phản ứng [2-3, 5]:



Nitơ nguyên tử có hoạt tính cao tạo ra bị hấp phụ và khuếch tán vào bề mặt thép.

Khi thẩm nitơ cho thép, tạo ra các pha, bao gồm:

α - dung dịch rắn xen kẽ của nitơ trong α -Fe;

- γ - dung dịch rắn xen kẽ của nitơ trong γ -Fe;
- γ' - pha xen kẽ Fe_4N ;
- ϵ - pha xen kẽ $Fe_{2-3}N$.

Nếu thấm nitơ ở nhiệt độ nhỏ hơn $592^\circ C$ (nhiệt độ cùng tích) thì ở thời điểm ban đầu trên bề mặt chi tiết có dung dịch rắn α . Khi đạt được giới hạn bão hòa, từ pha α bắt đầu tạo thành pha γ' , tiếp tục tăng hàm lượng nitơ sẽ tạo thành pha ϵ . Như vậy, sau khi thấm nitơ, từ bề mặt vào trong lõi chi tiết có các pha ϵ giàu nitơ, γ' và α .

Nếu thấm nitơ ở nhiệt độ lớn hơn $592^\circ C$ thì sau khi làm nguội có các pha lần lượt từ bề mặt vào trong lõi chi tiết là ϵ , γ' , cùng tích ($\alpha+\gamma'$) và α .

Nitơ cũng tạo nên pha xen kẽ với nhiều nguyên tố hợp kim có trong thép như: CrN, Cr_2N , AlN, MoN, Mo_2N , VN, V_2N , WN,... [1, 3, 6, 8]

Như vậy, cấu trúc lớp thấm của thép đã thấm nitơ bao gồm vùng khuếch tán và vùng hỗn hợp. Vùng hỗn hợp có thể có hoặc không, phụ thuộc vào loại và hàm lượng các nguyên tố hợp kim cũng như nhiệt độ - thời gian thấm trong một quá trình thấm nitơ cụ thể.

Trong công trình nghiên cứu này, tác giả đã trình bày những kết quả nghiên cứu ban đầu về tổ chức cũng như đặc tính của thép không gỉ sau khi thấm nitơ. Công nghệ thấm nitơ của nhóm tác giả được thực hiện là thấm hai giai đoạn với hai mức độ phân hủy khác nhau.

2. Phương pháp thực nghiệm

Thép SUS 304 có thành phần như Bảng 1 được chia làm hai nhóm:

Bảng 1. Thành phần thép 304

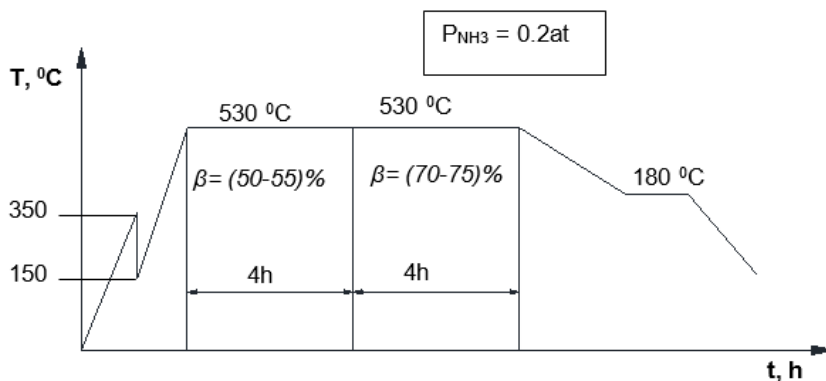
%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Ni	%Mo	%Cu
0,0368	0,2697	1.5623	0,0259	0,0066	18,9382	9,8572	0,5152	0,622

Quy trình thấm 2 cấp:

Mức 1: $\beta = (50-55)\%$, $t=4h$, $T=530^\circ C$

Mức 2: $\beta = (70-75)\%$, $t=4h$, $T=530^\circ C$

Làm nguội như quy trình



Hình 1. Quy trình thấm Nitơ thể khí

Mẫu được gia công với kích thước đường kính 10mm chiều cao 15mm. Sau đó được đem đi thấm theo chế độ như Hình 1. Quy trình thấm nitơ ở đây là quy trình thấm hai giai đoạn với mỗi giai đoạn có sự thay đổi về hệ số β - thay đổi về lưu lượng thấm. Thiết bị thấm nitơ được thực hiện trên hệ thống thiết bị thấm do nhóm nghiên cứu tự chế tạo. Để xác định độ phân hủy của khí trong lò tác giả đã sử dụng cảm biến hydro của hãng Stange để xác định mức độ phân hủy của khí NH_3 .

Mẫu sau thấm được tiến hành cắt dây để đánh giá tổ chức bằng kính hiển vi quang học Axiovert 100A; phân tích XRD trên thiết bị phân tích nhiễu xạ Rơnghen (X'pert); phân tích đánh giá khả năng ăn mòn trên thiết bị điện tử Potentiostat (Autolab PGSTAT30), điện cực đối AUX (platin), điện cực so sánh SCE (điện cực calomen bão hòa) và điện cực làm việc WE (mẫu kim loại nghiên cứu) để đo đường cong phân cực thế - mật độ dòng. Sử dụng phương pháp thế tĩnh. Độ cứng tế vi của mẫu được xác định trên thiết bị Stuers Duramin.

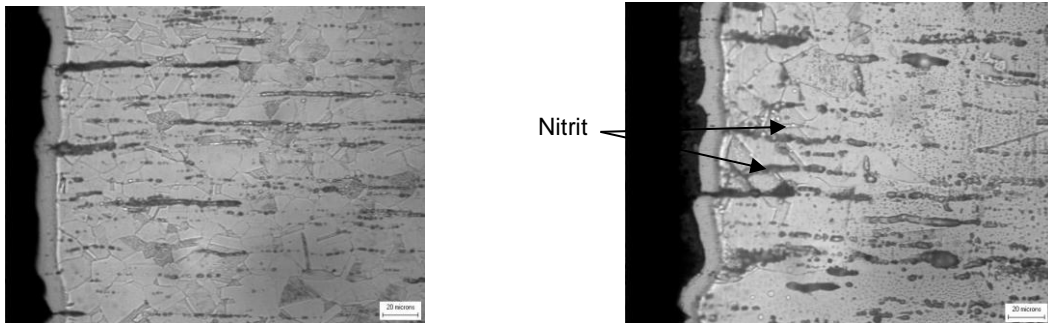
Để xác định mức độ mài mòn, mẫu được gia công có đường kính 4mm chiều dài 150mm tiến hành thấm cùng chế độ với mẫu nhóm 1 sau đó được thử mài mòn khô bằng thiết bị TE97.

3. Kết quả và bàn luận

3.2.1. Phân tích tổ chức tế vi

a. Tổ chức tế vi lớp thấm nitơ

Sự phân bố lớp thấm được thể hiện rõ ràng qua ảnh tổ chức tế vi của thép 304 sau khi thấm Nitơ:



Hình 2. Tổ chức thép 304 thấm x500

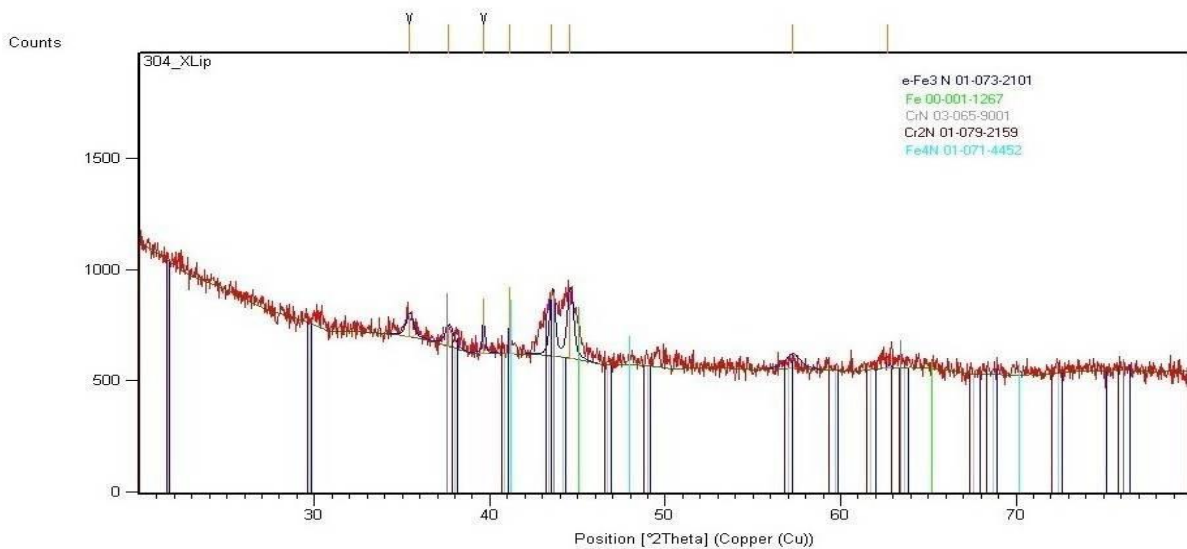
Trên ảnh tổ chức (Hình 2) nhận thấy rõ có lớp trắng xuất hiện trên thép 304. Chiều dày lớp trắng được xác định trên phần mềm IpwIn32 dày khoảng 11µm. Dải trắng liên tục này có thể là các nitrit liên kết với nền của vật liệu. Điều này được minh chứng một cách cụ thể hơn khi sử dụng phương pháp phân tích X-ray.

3.2. Kết quả phân tích nhiễu xạ rơngem

Trên giản đồ nhiễu xạ X-ray (Hình 3) cho thấy, có sự xuất hiện các peak của các pha CrN, Cr₂N, Fe₃N, Fe₄N [6, 9]. Các pha này có vai trò hóa bền rất mạnh cho thép 304. Tuy nhiên trên kính hiển vi quang học độ phóng đại 500 lần, không thấy có sự xuất hiện của các hạt nitrit ở bên trong mẫu.

Ảnh tổ chức tế vi có hình thành một dải trắng trên bề mặt mẫu. Điều này có thể giải thích Nitơ kết hợp Crom, Fe hình thành nên các nitrit, tạo nên dải trắng trên bề mặt mẫu.

Sau đó, Nitơ khuếch tán vào bên trong vừa tạo nitrit và hòa tan vào γ.



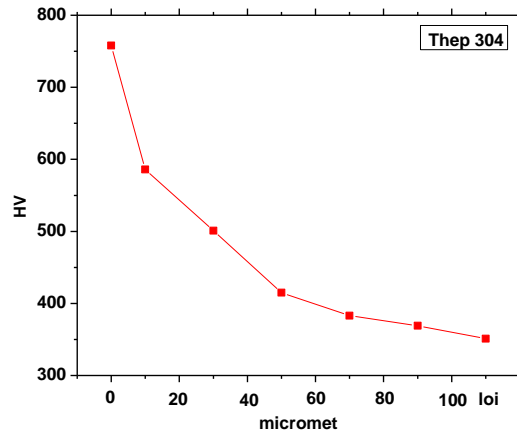
Hình 3. Giản đồ nhiễu xạ Rơngem mẫu 304 sau thấm

3.3. Phân tích kết quả độ cứng tế vi

Tiến hành xác định độ cứng mẫu trước và sau khi thấm. Kết quả kiểm tra độ cứng được thể hiện trong Bảng 2. Sự phân bố độ cứng tế vi từ bề mặt vào trong lõi được thể hiện trong Hình 4.

Bảng 2. Độ cứng các thép không gỉ khi thấm thể khí

Loại thép	10µm		30 µm		50 µm		70µm		90µm		lõi	
	HV	HRC	HV	HRC	HV	HRC	HV	HRC	HV	HRC	HV	HRC
304	586	54,5	501	49,2	415	42,2	383	39,1	369	37,6	351	35,6



Hình 4. Phân bố độ cứng tế vi thép 304

Từ kết quả đo độ cứng tế vi cho thấy, sau khi thấm Nitơ độ cứng của thép đã có sự thay đổi từ bề mặt vào trong lõi. Sau khi thực hiện quá trình thấm nitơ thể khí, giá trị độ cứng ở trên lớp bề mặt lên tới 586HV, độ cứng giảm dần từ ngoài vào trong cho tới khi không đổi là 360 HV.

Cũng từ kết quả độ cứng ta thấy chiều sâu của lớp nitrit khoảng 10 µm còn nitơ vào sâu khoảng (20-30) µm.

Tuy nhiên, độ cứng của nền đối với thép biến dạng trước thấm có độ cứng cao hơn so với thép nhiệt luyện trước thấm. Điều này có thể giải thích là do thép không gỉ tăng bền bằng biến dạng. Các mẫu trước và sau khi thấm Nitơ được kiểm tra độ mài mòn khô tại Viện máy mủ và năng lượng - Bộ Công Thương. Kết quả đo độ mài mòn được cho trong Bảng 3.

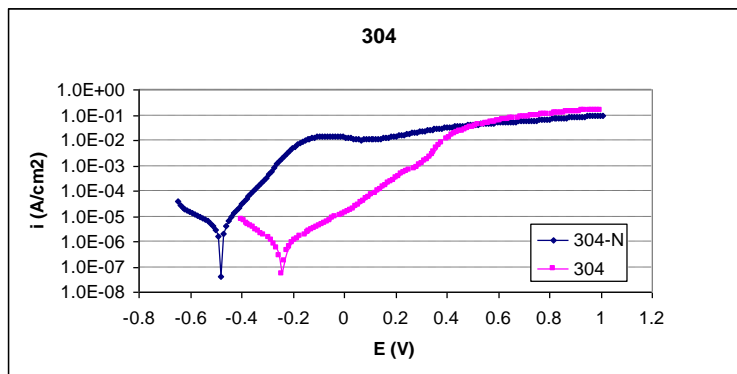
Bảng 3. Độ mài mòn mẫu thép 304

Vật liệu	Trước thấm, µm	Thấm truyền thống, µm
304	16	4

Kết quả thử nghiệm mài mòn cho thấy độ mài mòn trước và sau khi thấm có sự thay đổi rõ rệt. Sau khi thấm độ chống mài mòn tăng lên gấp 4 lần so với mẫu trước khi thấm.

3.4. Kết quả tốc độ ăn mòn

Ngoài ra, nghiên cứu cũng thực hiện kiểm tra tốc độ ăn mòn trước và sau khi thấm:



Hình 5. Đường cong thế điện cực tĩnh mẫu thép 304

Bằng phương pháp ngoại suy đồ thị đường cong phân cực xác định được tốc độ ăn mòn của thép 304:

Bảng 4. Tốc độ ăn mòn thép 304

	Thép 304 - không thấm	Thép 304 - có thấm
Tốc độ (mm/năm)	0,01339	0,1037

Qua các đồ thị và bảng kết quả ta có nhận xét chung sau:

Các mẫu thép không gỉ có thấm nitơ hầu như không thụ động trong dung dịch NaCl 3,5%. Thế ăn mòn của các mẫu thép có thấm âm hơn các mẫu chưa thấm nên kém trơ hơn trong dung dịch NaCl 3,5%. Mật độ dòng nhánh anot các mẫu thép có thấm lớn hơn các mẫu chưa thấm nên tốc độ ăn mòn lớn hơn trong cùng dung dịch. Tốc độ ăn mòn của các mẫu thép có thấm lớn hơn các mẫu chưa thấm. Tốc độ ăn mòn giảm đi khoảng 9 lần so với trước khi thấm. Điều này, được giải thích là do có sự hình thành các pha trên bề mặt lớp thấm gây nên sự chênh lệch điện thế dẫn đến quá trình ăn mòn diễn ra nhanh hơn. Như vậy các mẫu thép không gỉ sau khi thấm đều giảm khả năng chống ăn mòn trong dung dịch NaCl 3,5%. Tuy nhiên tốc độ ăn mòn vẫn nằm trong giới hạn phân loại thép không gỉ. Theo tài liệu [1, 10], thép làm việc trong môi trường ăn mòn mạnh (axít, muối,...) mà tốc độ ăn mòn không lớn hơn 1mm/năm được coi là thép không gỉ.

4. Kết luận

Như vậy bằng phương pháp thấm Nitơ cho thép không gỉ 304 đã tạo được lớp thấm trên bề mặt thép với các pha nitrit CrN, Cr₂N, Fe₃N, Fe₄N. Sau thấm, độ cứng trên lớp bề mặt của thép có thể đạt tới 586HV; khả năng chống ăn mòn tăng lên gấp 4 lần; tốc độ ăn mòn là 0,1037mm/năm vẫn nằm trong quy định của thép không gỉ là không lớn hơn 1mm/năm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Lê Công Dưỡng, *Vật liệu học*, NXB Khoa học và kỹ thuật, 1996.
- [2] Trần Đức Hòa, *Thép không gỉ và phương pháp nhiệt luyện*, NXB Khoa học và kỹ thuật, 1978.
- [3] *ASM metal handbook 04*, 1991.
- [4] Jolanta Baranowska, *Corrosion resistance of nitrided layers on austenitic steel* - Poland.
- [5] Yasutaka ANDO, Shogo TOBE, Hirokazu TAHARA and Takao YOSHIKAWA, *Improvement of wear resistance of steels by nitriding using supersonic expanding nitrogen plasma jets* - Japan.
- [6] Jun Wang, Yuanhua Lin, Jing Yan, Dezhi Zeng, Runbo Huang và Zejing Hu, *Modification of AISI 304 Stainless Steel Surface by the Low Temperature Complex Salt Bath Nitriding at 430°C*, SIJ International, (2012), Vol. 52, No. 6, pp. 1118-1123, 2012.
- [7] Waldemar Alfredo Monteiro, Silvio Andre Lima Pereira, and Jan Vatauvuk, *Nitriding Process Characterization of Cold Worked AISI 304 and 316 Austenitic Stainless Steels*, Journal of Metallurgy Volume (2017), Article ID 1052706, 7 pages <https://doi.org/10.1155/2017/1052706>.
- [8] Hidekazu Sueyoshi, Kazuto Hamaishi, Shigeru Kadomatsu, Takayuki Shiomizu và Yoshihisa Ohzono, *Effect of Preheating in Air on Gas Nitriding of SUS 304 Stainless Steel*, Materials Transactions, Vol.38 No. 2, pp. 148-154, 1997.
- [9] Đỗ Minh Nghiệp, *Bài giảng Tia Ronghen*, NXB Bách Khoa, 1973.
- [10] Nguyễn Văn Tư, Alain Galerie, *Ăn mòn và bảo vệ vật liệu*, NXB Khoa học và kỹ thuật, 2002.

Ngày nhận bài: 18/11/2019
 Ngày nhận bản sửa: 15/12/2019
 Ngày duyệt đăng: 23/12/2019