Расчет влияния предварительной термической обработки перед азотированием на размер зародышей нитрида железа.

11, ноябрь 2012

DOI: 10.7463/1112.0496755

Курихина Т. В., Герасимов С. А., Симонов В. Н.

УДК. 669-1

Россия, МГТУ им. Н.Э. Баумана

tatiana_valer@inbox.ru

gerasimov_s@list.ru

simonov_vn@mail.ru

Введение

Консерватизм технологии азотирования не учитывает влияния предварительной термической обработки на размер зародышей нитрида железа, формирующихся перед азотированием. Установлено [1], что режимы предварительной термической обработки влияют на наноструктуру и соответственно на свойства сплавов. Каждой температуре соответствует своя структура, которая влияет на механические свойства сталей. Проведенными исследованиями структуры азотированных сталей в МГТУ им. Н.Э. Баумана [2] подтверждено влияние основных факторов на механические свойства азотированных изделий. К ним относятся:

- 1) размер и плотность нитридных выделений;
- 2) типы связей кристаллических решеток твердого раствора и нитридов железа - когерентный, полуккогерентный, некогерентный;
- 3) мисфит - параметр несоответствия кристаллических решеток γ'/γ ;
- 4) объемная доля и характер распределения фаз нитрида железа;
- 5) химический состав зародышей фаз нитрида железа.

Впервые в работе С.А. Герасимова показано [3], что в процессе диффузионного насыщения сталей формирование структуры может происходить аналогично распаду пересыщенных твердых растворов в стареющих сплавах. В зависимости от состава сталей и температуры азотирования формируются следующие виды структур: структура, характеризующаяся образованием однослойных зародышей нитридной фазы, полностью когерентных с решеткой матрицы - начальная стадия зарождения нитрида железа; структура с частичной когерентностью нитридной фазы (размер нитридов составляет 2-4 нм), структура с нарушением когерентности решеток матрицы и нитридов железа (размер нитридов ≈ 10 нм).

Подобные эффекты наблюдались и в стали 38Х2МЮА [4]

Цель работы - расчет влияния температурно-временных параметров предварительной термической обработки конструкционных сталей на начальные стадии формирования тонкой структуры перед азотированием.

Научная новизна - с помощью программы «Termodin», разработанной на кафедре «Материаловедения», МГТУ им Н.Э. Баумана, рассчитаны критические радиусы зародышей нитрида железа, параметры диффузии; кинетические параметры зарождения и роста фазы Fe_4N , время формирования заданной объемной доли γ' фазы при изотермической выдержке в процессе высокого отпуска.

Материал и методы исследования

В соответствии с диаграммой состояния Fe-N, представленной на рисунке 1, в равновесном состоянии находятся α и γ твердые растворы азота в железе.

a)

Рис. 1. Равновесная диаграмма состояния Fe-N

(а) фрагмент диаграммы состояния; (б) область растворимости азота в феррите [5].

α - фаза представляет собой азотистый феррит с ОЦК решеткой с периодами (в зависимости от содержания азота) 0,2866 – 0,2877 нм. Азот занимает октаэдрические поры в решетке α - Fe. Растворимость азота в α - фазе при эвтектоидной температуре не превышает 0,11%, снижаясь при комнатной температуре до 0,004 % (рисунок 1.б.).

γ' - фаза соответствует твердому раствору на базе нитрида Fe_4N . Зона гомогенности при 590°C, лежит в пределах 5,3 - 5,75% N, γ' - фаза кристаллизуется в ГЦК решетку из атомов железа с упорядоченным расположением атомов азота в центрах элементарных кубов. Расчеты проведены для бинарного сплава Fe-5,6%N по массе.

Предварительную термическую обработку (ПТО) проводили в лабораторных камерных печах как для бинарного сплава Fe - 5,6%N , так и для легированной стали 38Х2МЮА. Стали закаливали при 950°C с охлаждением в воде. Цель закалки получение пересыщенного твердого раствора. Последующую термическую обработку высокотемпературный отпуск проводили при 500°C, 550°C, 600°C. Время нагрева при отпуске составляло 2 ч и 10 ч [6, 7]. Проведение закалки и последующего высокотемпературного отпуска при 500°C в течение двух часов и 10 ч перед азотированием приводит к образованию более мелких нитридов. В период инкубационного распада образуются зародыши критических размеров нитридных частиц, в основном когерентные и полукogerентные кристаллической решетке твердого раствора. По темнопольным изображениям был установлен размер нитридов 3,5 нм [4].

Результаты и обсуждения.

С помощью разработанной программы «Termodin» рассчитан критический радиус зародышей нитрида железа Fe_4N в интервале температур 500-590°C, а также параметр диффузии при каждой изотермической выдержке. Полученные расчетные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Расчетные данные начальных стадий зарождения нитрида железа (Fe_4N)

Температура отпуска $t, ^\circ\text{C}$	Критический радиус $R_{\text{кр}}, \text{нм.}$	Коэффициент диффузии $D, \text{м}^2/\text{сек}$
500	1.61109	$4.8059 \cdot 10^{-18}$
510	1.83219	$6.60393 \cdot 10^{-18}$
520	1.98656	$9.0022 \cdot 10^{-18}$
530	2.10941	$1.21771 \cdot 10^{-17}$
540	2.21328	$1.63499 \cdot 10^{-17}$
550	2.30431	$2.17959 \cdot 10^{-17}$
560	2.386	$2.8856 \cdot 10^{-17}$
570	2.46062	$3.79497 \cdot 10^{-17}$
580	2.52969	$4.95897 \cdot 10^{-17}$
590	2.59431	$6.43995 \cdot 10^{-17}$

Из таблицы 1 видно, что при увеличении температуры изотермической выдержки диффузионные процессы протекают интенсивнее, следовательно, критический размер зародыша увеличивается от 1,61 нм при $t = 500^\circ\text{C}$ и достигает величины 2,59 нм при температуре 590°C .

С помощью программы «Termodin» рассчитан промежуток времени, в течение которого образуется заданная объемная доля γ' фазы 1 %, 10 %, 90 % при распаде пересыщенного твердого раствора α . В таблице 2 представлены результаты по кинетике образования начальных стадий зарождения нитрида железа. Для всех расчетных температур определено время зарождения, время роста, требуемое для образования зародыша Fe_4N размером 3 нм, скорость зарождения и скорость роста нитрида железа.

Таблица 2.- Расчет кинетики образования зародышей нитрида железа размером 3 нм в процессе высокотемпературного отпуска.

Температура отпуска $t, ^\circ\text{C}$	Время зарождения $\tau_{\text{зар}}, \text{сек}$	Время скорости роста $\tau_{\text{р}}, \text{сек}$	Скорость зарождения $n, 1/\text{м}^3 \cdot \text{сек}$	Линейная скорость роста $s, \text{м/сек}$	Промежуток времени в течении которого образуется объемная доля γ' фазы, мин		
					$\gamma'_{1=1\%}$	$\gamma'_{2=10\%}$	$\gamma'_{3=90\%}$
500	0.0547225	0.189744	$1.39099 \cdot 10^{06}$	$3.69859 \cdot 10^{-09}$	320.105	575.993	1245.38
510	0.0515035	0.138083	$1.00486 \cdot 10^{06}$	$4.93059 \cdot 10^{-09}$	279.866	503.587	1088.83
520	0.0444178	0.101296	914081	$6.24174 \cdot 10^{-09}$	240.118	432.066	934.188
530	0.0370236	0.0748855	915980	$7.70837 \cdot 10^{-09}$	204.86	368.622	797.014
540	0.0303571	0.0557736	967117	$9.37179 \cdot 10^{-09}$	174.548	314.079	679.083
550	0.0246835	0.0418378	$1.05396 \cdot 10^{06}$	$1.12656 \cdot 10^{-08}$	148.809	267.764	578.945
560	0.0199897	0.0316014	$1.17228 \cdot 10^{06}$	$1.3422 \cdot 10^{-08}$	127.066	228.641	494.354
570	0.0161652	0.0240289	$1.3217 \cdot 10^{06}$	$1.58737 \cdot 10^{-08}$	108.732	195.652	423.027
580	0.0130751	0.0183887	$1.50385 \cdot 10^{06}$	$1.86549 \cdot 10^{-08}$	93.273	167.834	362.881
590	0.0105892	0.0141599	$1.72155 \cdot 10^{06}$	$2.18018 \cdot 10^{-08}$	80.2235	144.353	312.112

Полученные расчетные данные согласуются с экспериментальными значениями критического размера зародыша, образующегося при распаде пересыщенного твердого раствора α .

Электронномикроскопическое исследование сплава Fe-5,6%N показало, что при распаде мартенсита при температуре старения 500°C выделяется γ' -фаза (Fe_4N) с периодом $a=0,378$ нм. В течение одного часа на темнопольных снимках видны нитриды размером 1,1..1,4 нм, которые образуются при распаде пересыщенного твердого раствора, а в течение 10 часов изотермической выдержки размер зародышей нитридов достигает 3 нм [4]. Авторы работы [6] не определили объемную долю γ' -фазы экспериментально, поэтому в программе было дополнительно рассчитана объемная доля γ' -фазы, образующаяся при изотермической выдержке в процессе высокотемпературного отпуска.

На рисунке 2 представлены кинетические кривые распада сплава Fe- 5,6% N для расчетных температур в интервале 500- 590°C, которые наглядно иллюстрируют изменение закристаллизовавшегося объема $V(t)$ сплава Fe-5,6%N (по массе).

Рис. 2. Кинетические кривые распада α пересыщенного твердого раствора с образованием заданной объемной доли γ' фазы.

Как видно из графиков, закристаллизовавшийся объем вначале распада растет очень медленно (малое число растущих кристаллов и малая поверхность каждого из них), затем рост резко ускоряется, кривая круто поднимается вверх, и, наконец, когда незакристаллизовавшийся объем уменьшается до 10 % от первоначального, кривая вновь делается пологой.

Заключение

Результаты экспериментальных исследований и расчетов, проведенных в программе «Termodin» согласуются, с погрешностью не более 4 %. В процессе проведения экспериментальных исследований при температуре 500°C в течение одного часа образуются зародыши нитрида железа размером 1,4 нм. Расчетным путем доказано, что критический радиус зародыша составляет 1,6 нм при $t=500^{\circ}\text{C}$, промежуток времени формирования объемной доли 10 % составляет 9,6 часов, при этом средний радиус кристаллов фазы Fe_4N достигает 3 нм для сплава Fe-5,6%N по массе.

Список литературы

1. Герасимов С.А., Жихарев А.В., Березина Е.В., Зубарев Г.И., Прянишников В.А. Новые идеи о механизме образования структуры азотированных сталей // МиТОМ. 2004. № 1. С. 13-17.
2. Герасимов С.А., Жихарев А.В., Голиков В.А. и др. Влияние предварительной термической обработки на структуру и свойства азотированных сталей // МиТОМ. 2000. № 6. С.24-25.
3. Гаврилова А.В., Герасимов С.А., Косолапов Г.Ф., Тяпкин Ю.Д. Исследование структуры азотированных сталей // МиТОМ. 1974. № 3. С. 14-17.
4. Герасимов С.А. Исследование структуры и свойств азотированных сталей: автореф. дисс. ... канд. техн. наук. М., 1973. 14 с.
5. Paranjpe V.G., Floe C.F., Cohen M., Beuer M.B. The Iron Nitrogen System // Journal of Metals. 1950. Vol. 188, no. 2. P. 261-267.
6. Косолапов Г.Ф., Герасимов С.А., Бабенко Н.П. Тонкая структура и свойства азотированного слоя // Новые сплавы и методы упрочнения деталей машин / под. ред. Б.Н. Арзамасова. М.: Нзд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1981. С. 95-105.
7. Rembges W. Einfluss der Wärmebehandlung auf das Nitriedverhalten von Vergutungsstählen // Z. f. wirtsch. Ferting. 1978. Vol. 73, nr. 6. S. 329-332.

Calculation of thermal pre-treatment before nitriding on the size of the nuclei of iron nitride.

11, November 2012

DOI: 10.7463/1112.0496755

Kurihina T.V., Gerasimov S.A., Simonov V.N.

Russia, Bauman Moscow State Technical University

tatiana_valer@inbox.ru

gerasimov_s@list.ru

simonov_vn@mail.ru

The authors calculated the effect of temperature and time parameters of thermal pre-treatment of structural steels at the initial stages of formation of a fine structure before nitriding. With the program "Termodin" developed at the department "Materials science" in Bauman MSTU the authors calculated the critical radius of the nuclei of iron nitride, diffusion parameters, kinetic parameters of nucleation and growth phase Fe₄N, time of formation of a given volume fraction of γ' phase during isothermal holding in the high holiday for binary alloys Fe-5, 6% N by mass. Kinetic curves of decomposition of the supersaturated solid solution with formation of a given volume fraction of γ' phase were built. The authors also calculated prediction modes of thermal pre-treatment on the size of hardening phases.

Publications with keywords: [treatment](#), [nitriding](#), [iron nitride](#), [the critical radius](#), [the factor of diffusion](#), [the volume fraction of a phase](#), [thermal processing](#)

Publications with words: [treatment](#), [nitriding](#), [iron nitride](#), [the critical radius](#), [the factor of diffusion](#), [the volume fraction of a phase](#), [thermal processing](#)

References

1. Gerasimov C.A., Zhikharev A.V., Berezina E.V., Zubarev G.I., Pryanichnikov V.A. Novye idei o mekhanizme obrazovaniia struktury azotirovannykh stalei [New ideas on the mechanism of structure forming in nitrided steel]. *MiTOM* [Metal Science and Heat Treatment], 2004, no. 1, pp. 13-17.
2. Gerasimov S.A., Zhikharev A.V., Golikov V.A., et al. Vliianie predvaritel'noi termicheskoi obrabotki na strukturu i svoistva azotirovannykh stalei [Influence of preliminary heat treatment on structure and properties of nitrided steels]. *MiTOM* [Metal Science and Heat Treatment], 2000, no. 6, pp. 24-25.

3. Gavrilova A.V., Gerasimov S.A., Kosolapov G.F., Tiapkin Iu.D. Issledovanie struktury azotirovannykh stalei [Investigation of the structure of nitrided steels]. *MiTOM* [Metal Science and Heat Treatment], 1974, no. 3, pp. 14-17.
4. Gerasimov S.A. *Issledovanie struktury i svoistv azotirovannykh stalei. Avtoref. kand. diss.* [Investigation of the structure and properties of nitrided steels. Abstract of cand. diss.]. Moscow, 1973. 14 p.
5. Paranjpe V.G., Floe C.F., Cohen M., Beuer M.B. The Iron Nitrogen System. *Journal of Metals*, 1950, vol. 188, no. 2, pp. 261-267.
6. Kosolapov G.F., Gerasimov S.A., Babenko N.P. Tonkaia struktura i svoistva azotirovannogo sloia [Fine structure and properties of the nitrided layer]. In book: Arzamasov B.N., ed. *Novye splavy i metody uprochneniia detalei mashin* [New alloys and methods of hardening of machine components]. Moscow, Bauman MSTU Publ., 1981, pp. 95-105.
7. Rembges W. Einfluss der Wärmebehandlung auf das Nitriedverhalten von Vergutungsstählen. *Z. f. wirtsch. Ferting*, 1978, vol. 73, no. 6, pp. 329-332. (in German).