

ОТНОСНО ТЕРМИЧНАТА СТАБИЛНОСТ НА S-ФАЗАТА В АУСТЕНИТНИЯТ НЕРЪЖДАЕМ ПРАХ 1X18N10

Руси Русев, Живко Димитров, Диян Димитров

Abstract: In this article thermal analysis of gas nitrided at temperatures of 435 and 450°C austenitic powder Ch18N10 with nitrogen content 29 -31 at.% was made. Dilatometry in nitrogen atmosphere and differential thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) for the identification of products of thermal analysis were used. For determining the phase composition - X-ray diffraction was used. The behavior of atomic mass $m = 14$ and molecular mass $m = 28$ of nitrogen at different temperatures of heating was studied. It was proved that decomposition of "S"-phase start at 500°C and is connected with atomic nitrogen desorption and CrN precipitations.

Key words: S- phase, thermal analysis, austenite powder Ch18N10

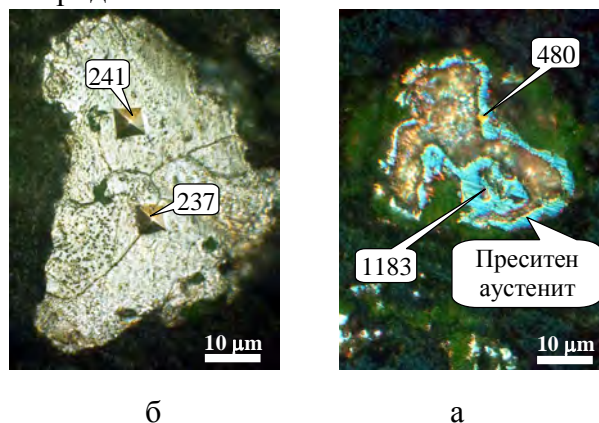
Въведение:

Процесите на дифузия на азота при повърхностно азотиране при ниски температури са сложни и недобре изучени. Има няколко предположения за получаването на силно преситения с азот аустенит [1], като всички те са свързани с внедряване на азотните атоми в кухините на РЦК решетка на аустенита и улавянето им от атомите на легиращите елементи, приоритетно от тези на хрома. Това дава основание азота, който дифундира в аустенитната матрица при хромникеловите неръждаеми стомани, да бъде класифициран като "неподвижен", който е уловен от атомите на хрома в кухините на кристалната решетка и на "подвижен", който преодолява потенциалната бариера на неподвижните азотни атоми и преминавайки през преситения слой обогатява азотното съдържание по дълбочина на слоя [2]. Логично е да се предположи, че върху термичната стабилност на модифицирания аустенит ще окажат влияние различните фактори въздействащи върху режима на насищане, които в крайна сметка определят азотното съдържание в слоя. Много важно влияние върху кинетиката на процеса оказва и средата, в която се извършва изпитването на термична стабилност на S-фазата (дали е окислителна, редукиционна или неутрална).

Методични особености

Получена е S-фаза след газово карбонитриране в среда от $NH_3 + 5\%CO_2$ на аустенитен прах 1X18N10 при температура

435°C и 450°C с продължителност на насищане 25 часа (фиг.1). За активирането на повърхостта на аустенитните зърна е проведена термохимична депасивация, като в пещното пространство е добавен амониев хлорид.



Фиг.1. Микроструктура и микритвърдост HV 0,02 на ненаситен-а) и газово карбонитриран-б) аустенитен прах 1X18N10 при температура 435 °C-25 часа.

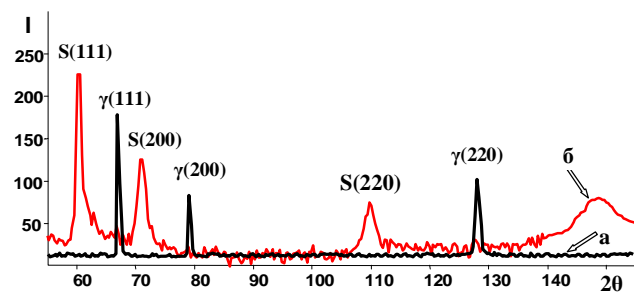
Дилатометричният анализ е извършен в атмосфера $N_2+5\%H_2$ при режим: нагриване до температура 1240°C със скорост 10K/min задържане 60 или 240min и охлаждане до стайна температура със скорост 20K/min.

За провеждане на термичен анализ е използван термичен анализатор NETZSCH STA 409 C/CD оборудван с Mass Spectrometer. Проведено е нагриване на прахови проби до 1000°C със скорост 10K/min в инертна среда аргон (Ar). Записани са DSC и TG криви. В резултатите от масовата спектрометрия са показани кривите

само на онези атомни маси, при които е регистрирана активност.

Фазовият анализ е извършен на рентгенов дифрактометър *YPC-50IM* в *Cr* излъчване ($\lambda_{\text{ср}}=2,29092 \cdot 10^{-10} \text{m}$), и на дифрактометър *Philips Bruker D8 Advance* в *Co* излъчване ($\lambda_{\text{ср}}=1,79021 \cdot 10^{-10} \text{m}$).

Дифракционният анализ проведен на карбонитрирания аустенитен прах, показва значителното изместване на линиите на модифицирания аустенит към малък дифракционен ъгъл спрямо на не азотиран аустенит което доказва, че параметъра на решетката силно нараства, следствие на пресищането му с азот. Разширението на рентгеновите линии се дължи основно на градиента на концентрацията на азота, а така също и на еластичните деформации на решетката, **фиг.2**



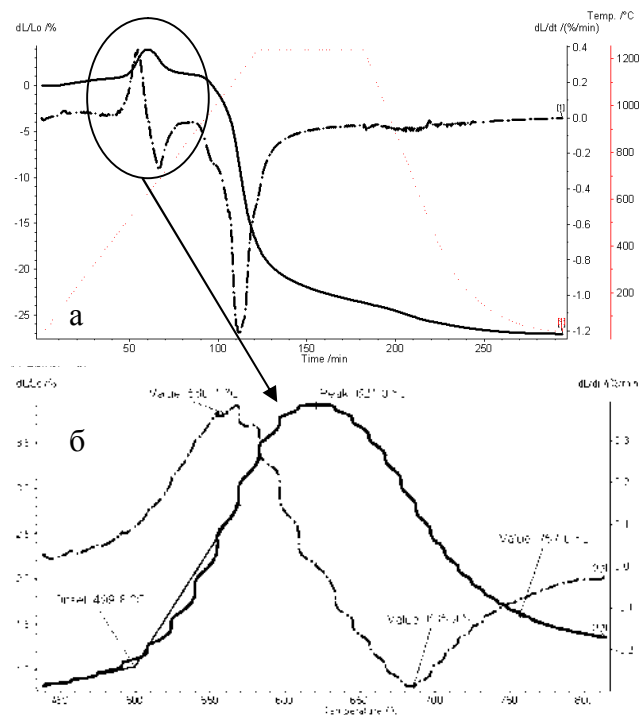
Фиг.2. Фазов състав на ненаситен-а) и газово карбонитриран-б) аустенитен прах при температура 435°C -25 часа.

Дилатометричен анализ

За изследване процесите на деазотиране и на фазовите изменения на преситения с азот нитриден слой при нагряване, е проведен дилатометричен анализ на пресовани от наситения при ниски температури 435°C аустенитен прах *1X18H10*, който има азотно съдържание $29,48 \text{at}\%$.

При нагряването в модифицирания аустенит не настъпват промени, докато не се достигне температура 499°C , която е с около 70°C , над температурата на азотиране. Следователно азотирания образец се намира в метастабилно равновесно състояние. Над тази температура в интервала $500\text{-}800^\circ\text{C}$ се регистрира пик (разширяване / свиване) с

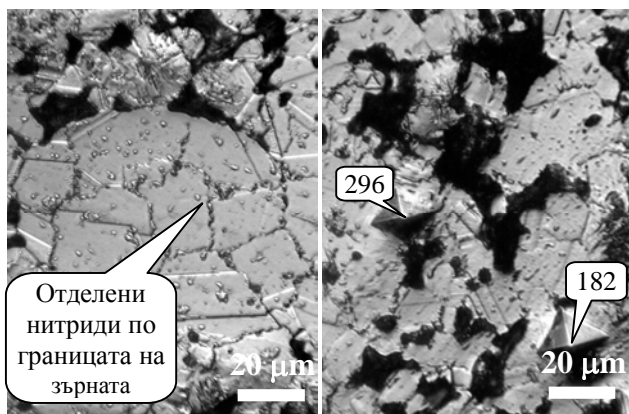
максимум при 621°C , **фиг.3б**. Този пик може да бъде свързан със разпадането на „S”-фазата, при което протичат процеси на дифузия на азота от наситения слой към сърцевината и отделяне на *CrN*. Дифузията в дълбочина е улеснена от наличието на множество дефекти (ваканции, микропори) в преходния слой.



Фиг.3. Дилатометрична крива “—” и изменение скоростта на деформация “- - -” на образци от аустенитен прах *1X18H10* карбонитриран при 435°C -25 часа а) нагряване до 1240°C , б) участък от нагряване $400\text{-}800^\circ\text{C}$

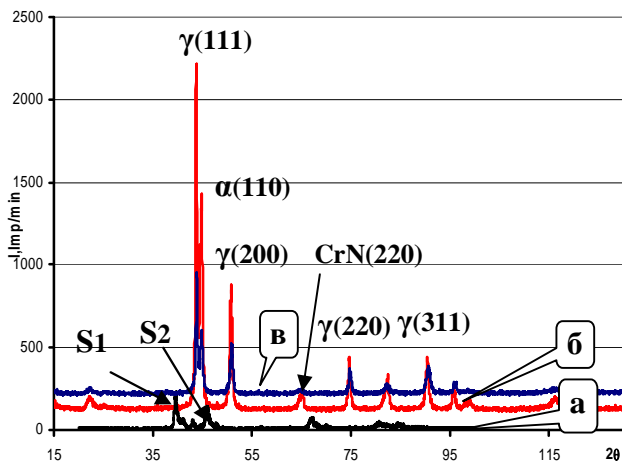
При достигане на температура 847°C , кривата преминава през инфлексна точка и от вдлъбната става изпъкнала, което вероятно е свързано с протичането на фазови промени. От тази температура до достигане на максимално зададената 1240°C , образеца се свива над 20% . Процесът на задържане при високата температура провокира отделянето и куаголирането на хромови нитриди, които при продължителни времена на задържане се отделят по границите на зърната, **фиг.4**.

Фазовият анализ на сравнителният образец от неазотиран прах *1X18H10* преминал през нагряване и охлаждане в дилатометър, показва ясно изразени линии на аустенит (γ), без наличие на ферит (α).



Фиг.4. Микроструктура и микротвърдост на пресуван и карбонитриран при температура 435°C аустенитен прах $1\text{X}18\text{H}10$ след нагряване до температура 1240°C и задържане 60 min .

Резултатите от фазовия анализ на азотираните и нагряваните до температура 1240°C прахове е показан на **фиг.5**. Потвърждава се значителното изместване към малък дифракционен ъгъл на линиите на модифицирания аустенит в нитридния слой спрямо незазотиран аустенит, **фиг.5а**, което показва, че параметъра на решетката силно нараства, вследствие на насищането му с азот.



Фиг.5. Фазов анализ ($\text{Cu-K}\alpha$ излъчване) на образци от прах: а) $1\text{X}18\text{H}10$ карбонитриран при 435°C -25 часа; б) $1\text{X}18\text{H}10$ карбонитриран при 435°C -25 часа след $\text{DA } 60\text{ min}$; в) $1\text{X}18\text{H}10$ карбонитриран при 435°C -25 часа след $-\text{DA } 240\text{ min}$.

Разширението на рентгеновите линии се дължи основно на градиента на концентрацията на азота, а така също и от еластичните деформации на решетката, а асиметрията им – на свръхструктуриране.

При извършване на дилатометричния анализ на наситения аустенитен прах $1\text{X}18\text{H}10$ пробите, нагreti до температура 1240°C са задържани при тази температура с различна продължителност. В първият случай, при време на задържане 60 min , **фиг.5.б**. фазовият състав на праховите образци показва наличие на аустенит, ферит и хромови нитриди. Характерно за проведения рентгено-структурен анализ е, че силните линии на аустенита $\gamma(111)$ и на ферита $\alpha(110)$, са ясно изразени и с много голям интензитет, което показва, че при настъпилите фазови превръщания тези фази са структурно ясно разграничими. Преситеният аустенит при нагряването до температура 1240°C се е разпаднал на ферит, аустенит и хромови нитриди ($\alpha+\gamma+\text{CrN}$). Вследствие на това, че ъгълът 2θ на дифракционния максимум на $\gamma(111)$ и $\alpha(110)$ имат значително по-големи интензитети от този на CrN , и количеството на тази фаза не е голямо разчитането на дифрактограмата е затруднено.

Други проби от модифицирания аустенитен прах $1\text{X}18\text{H}10$, при извършване на дилатометричен анализ са нагряти до температура 1240°C , но са задържани при тази температура за четири пъти по-дълго време - 240 min . В този случай фазовият състав на праховите образци на преситения аустенит при нагряването до температура 1240°C и време на задържане 240 min , **фиг.5.в** също показва наличие на аустенит, ферит и хромови нитриди ($\alpha+\gamma+\text{CrN}$). Но трябва да се отбележи, че силните линии на аустенита $\gamma(111)$ и на ферита $\alpha(110)$, както и останалите дифракционни максимуми, са с около три пъти по-малък интензитет отколкото при задържане 60 min , което показва, че при тези дълги времена на задържане и високите температури в присъствието на азота като защитна среда, е възможно да са започнали и процеси на насищане от азотосъдържащата среда.

За изследване влиянието на нагряването върху процесите на деазотиране и на настъпващите при това фазови изменения е направено сравнение на параметрите на решетката на аустенита на нискотемпературно азотиран при температура 435°C прах *IX18H10*.

Прецизирането при определяне на периода на решетката на аустенита, е свързано с определянето поправката на изменението на параметъра $\pm \Delta a$, получено от влиянието на легиращите елементи при наличието им 1% в сплавта [3]. Тогава при теоретичното определяне на параметъра на решетката за дадения аустенитен прах *IX18H10*, трябва да се включат поправка за хрома $\Delta a = +5.10^{-14}m$, и за никела $\Delta a = +7.10^{-14}m$. Параметърът на решетката на аустенита с направените корекции ще бъде:

$$a^{18-10}_{\gamma} = a_{\gamma} + \Delta a_{Cr} + \Delta a_{Ni}$$

$$a^{18-10}_{\gamma} = 3,571 + 0,0005.18(\%Cr) + 0,0007(\%Ni)$$

$$a^{18-10}_{\gamma} = 3,587.10^{-10}m$$

По този начин теоретично определения параметър на решетката на аустенитната има само $0,19\%$ разлика от определения по дифракционния максимум на аустенита по линия (220), **табл.1**, което напълно корелира с експерименталните резултати

Табл.1. Параметри на кристалната решетката на аустенитен прах *IX18H10* и азотното съдържание в модифицирания слой при различни температури на насищане

Изследван материал (прах) и вид обработка	Дифракционен ъгъл $2\theta, ^{\circ}$	Параметър на решетката, $a.10^{-10}m$	N, ат.%
Fe(γ)	-	3,5710	-
18-10 Vergin	128,67 (Cr- K_{α})(220)	3,594	-
18-10 ГКН $435^{\circ}\text{C}/25h$	67,3 (Cu- K_{α})(220)	3,9371	29,48
18-10 ГКН $435^{\circ}\text{C}/25h + 1240^{\circ}\text{C}/1h$	75,0 (Cu- K_{α})(220)	3,8014	20,1
18-10 ГКН $450^{\circ}\text{C}/25h$	71,7 (Cr- K_{α}),(200)	3,9595	31,24

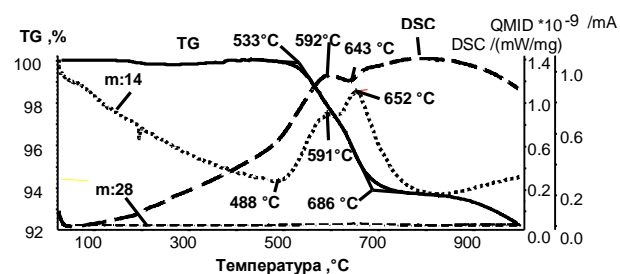
TG и DSC анализ

За изследване изменението на активността на молекулярните или атомни маси на съединенията или елементите участващи в процеса на термично разпадане на S-фазата заедно с термогравиметричния анализ (TG) е извършен и диференциално-сканираща калориметрия (DSC) на азотиран при 450°C аустенитен прах *IX18H10*.

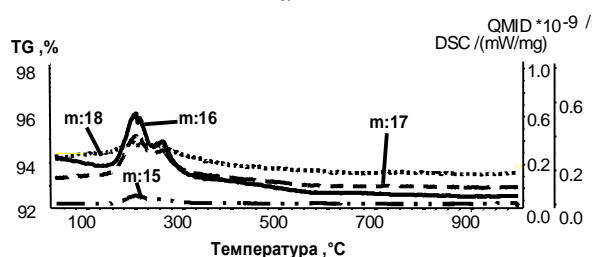
В интервала $200-250^{\circ}\text{C}$ се регистрира активност на атомни маси $m=15-18$ и незначително намаляване на масата на пробата ($\sim 0.1\%$), **фиг.6а,б**. Това е свързано с отделяне на влагата ($m18$) и абсорбираните газове от пробата. При контакта на азота от пробата с винаги присъстващият абсорбиран водород започва верижна реакция на образуване на амоняк $N+H \rightarrow NH(m15)+H \rightarrow NH_2(m16)+H \rightarrow NH_3(m17)$, която завършва с изчерпването на водорода.

TG кривата показва, че до 533°C няма съществена загуба на тегло. От тази температура до 688°C се регистрира значително намаление на масата (около 6%), като скоростта (наклона на кривата) на намаляване се увеличава след 620°C . Едновременно с намаляването на масата на пробата се регистрира и активност на атомна маса $m=14(N)$, като се формират два пика с масими при 591 и 652°C . Това показва, че загубата на тегло е свързана с десорбцията на атомарен азот от наситения слой. Логично е да се очаква рекомбинацията на азотните атоми в молекула и да се регистрира голяма активност на $m=28$. Такива резултати са получени от авторите в [4] при термичен анализ на азотирана *Fe-1,Cr-0,Mo* проба, но на **фиг.6а** се вижда, че изменението на активността на $m=28$ е незначително в сравнение с $m=14$. Увеличаването на мащаба на графиката с три порядъка от 10^{-9} до 10^{-12} показва слаба активност на $m=28(N_2)$ и $m=12(C)$ в посоченият интервал, **фиг.6.в**. В същият температурен интервал се регистрират и два пика на DSC. Широк екзотермичен пик с максимум при 592°C и по-малък ендотермичен с максимум 643°C . Първият пик съвпада с пика на $m=14$ кривата, а втория е с 10°C по-ниско. Нискотемпературният вероятно е свързан с дифузията на азота по дълбочина.

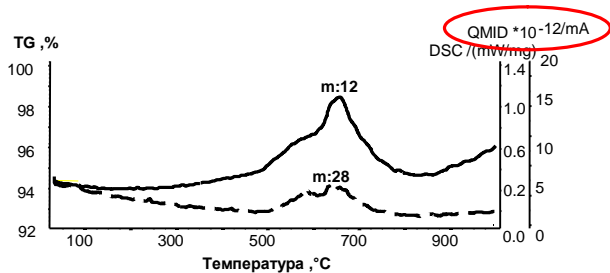
Изразходването на Cr по време на образуването на CrN намалява разтворимостта на азота в аустенитната матрица и от 610 до $688^{\circ}C$, е втория по-голям максимум на активността на молекулярната маса на азота $m=14$, или минимума на DSC кривата свързан с десорбцията на азота. Възможно е този минимум на $643^{\circ}C$ да е свързан вече с нарушаване на кохерентността на CrN с матрицата и получаването на отделения.



а



б



в

Фиг.6. Резултати от термичен анализ при нагряване до $1000^{\circ}C$ на аустенитен прах $IX18H10$ азотиран при температура $450^{\circ}C$ - $25h$, скорост на нагряване $10^{\circ}C/min$

а) TG, DSC и изменение на активността на атомните маси $m14(N)$ и $m28(N_2)$

б) изменение на активността на атомните маси $m15(NH)$, $m16(NH_2)$, $m17(NH_3)$, $m18(H_2O)$

в) изменение на активността на атомните маси $m12(C)$, $m28(N_2)$ – при увеличаване на мащаба

Дискусия

Проведените дилатометричен и термичен анализи показват, че при нагряване промените свързани с разпадането на „S”-фазата протичат в интервала $500-750^{\circ}C$, като началото е при температура $50-75^{\circ}C$ по-висока от температурата на азотиране. Предполага се, че азотното съдържание оказва влияние върху процеса на разпадане на преситения аустенит. При по-високото азотно съдържание метастабилната система би следвало да се стреми към отделянето на CrN при достигането на по-ниски температури. Разпадането на преситения аустенит се определя от подвижността на атомите на Cr при образуване на CrN . При нискотемпературно азотираните образци от аустенитен прах, високото съдържание на азот намиращ се в кухините на кристалната решетка, затруднява подвижността на атомите на Cr и по този начин забавя разпадането. Втора възможност за забавяне отделянето на CrN в преситения аустенит може да се обясни чрез кохерентната връзка между решетката на преситения аустенит и CrN .

Десорбцията на азота при нагряване в азотна атмосфера се осъществява на две стъпки. Първата от 500 до $620^{\circ}C$, където се регистрира екзотермичен пик на DSC кривата и разширение на дилатометричната крива. Втората над $620^{\circ}C$ където се увеличава скоростта на намаляване на масата, регистрира се ендотермичен пик на DSC кривата и свиване (след преминаване през максимума $621^{\circ}C$) на дилатометричната крива. Това може да се обясни по следния начин: Първото отделяне на азота настъпва преди отделянето на CrN и е свързано с „подвижния” азот. То започва при температура $499^{\circ}C$. Едновременно протича дифузионен процес към повърхността (десорбция) и към сърцевината на праховата частица разширявайки дифузионната зона, като скоростта на дифузия към сърцевината е по-висока. За това свидетелства разширението по дилатометричната крива и широкият екзотермичен пик на DSC кривата. При $621^{\circ}C$ скоростта на двата дифузионни процеса се изравнява и се регистрира максимума на пика на дилатометричната крива. Тази точка

би трябвало да съответства и на началото на отделянето на CrN (ендотермична реакция). Възможно е отделяните CrN да са кохерентно или полукохерентно свързани с преситения аустенит с високото азотно съдържание и да се зараждат хомогенно, което определя и по-малкия коефициент на дифузия на разтворените примесни атоми [5]. При това уловеният в близост до хромовите атоми излишен „неподвижен“ азот се откъсва и заедно с останалият „подвижен“ азот дифундира към повърхността на частицата, което формира и вторият пик на десорбция на азота при около $640^{\circ}C$, **фиг.6а**.

Заклучение

Определени са температурите на фазовите преходи и продуктите от разпадането на азотирания при ниски температури ($<450^{\circ}C$) аустенитен прах.

При извършения термичен анализ на прахови образци от нискотемпературно ($<450^{\circ}C$) азотиран аустенитен прах $1X18H10$ след нагряване в азотна атмосфера до температура $1240^{\circ}C$ и задържане при различни времена, се установи изменение на параметъра на кристалната решетка, вследствие протичане на процеси на разпадане на преситения с азот модифициран аустенит.

Разпадането на “S”-фазата започва при около $500^{\circ}C$, температура $50-75^{\circ}C$ по-висока от температурата на азотиране и протича на два етапа чрез десорбция на атомарен азот от повърхността.

Първо при температура $500-620^{\circ}$ се активира „подвижният“ азот, като дифузията протича едновременно към повърхността и сърцевината на пробата. Реакцията е екзотермична, което показва че може да се спре при прекратяване на нагряването и задържане на температурата.

Над $620^{\circ}C$ започва отделянето на CrN и десорбция на несвързания в нитриди „неподвижен“ азот. Поради регистрирания ендотермичен пик, може да се предположи, че разпадането става по евтектоидна реакцията $\gamma_N \rightarrow \alpha + (CrN+\gamma)$, а не само дисперсно отделяне на нитриди.

След разпадането на “S”-фазата (при нагряване над $800^{\circ}C$ в богата на азот среда) праховите частици са с множество дефекти в

структурата, което провокира активното им спичане до температура $1240^{\circ}C$ (около 20% свиване) След задържане при различни времена и охлаждане се установи наличието в структурата на α -фаза, която се получава в резултат на обедняването на локални области на Cr , а отделянето на CrN е в резултат на насищането от азотосъдържащата атмосфера.

Литературни източници:

1. W. Schroter, Zu Einigen, Beziehungen Zwischen den Systemen Fe-C und Fe-N Diskussion uber ein stabiles Zustandssystem Fe-N' , iss.Z.d.Techn.Hochsch.Karl-marx-Stadt 24,(1982),6
2. R. E. Schacherl, Growth Kinetics and Microstructure of Gaseous Nitrided Iron Chromium Alloys, Dissertation an der Universität Stuttgart Bericht Nr. 148, April 2004
3. Е.Русева, Р.Русев, Физическо металознание 1988, с167
4. D.M.Dimitrov, T.Pieczonka, S.Harizanova, Sintering behaviour of AstaloyCrL based powder mixtures containing nitrided AstaloyCrL and graphite additions, “5th International Powder Metallurgy Conference – 08-12.10.2008 Ankara, Turkey” Conference proceedings, p1386-1397
5. T. Christiansen and M.A.J. Somers, Decomposition kinetics of expanded austenite with high nitrogen contents,Zeitschrift für Metallkunde, in press.

За контакти:

9010 Варна, ул. “Студентска”1
Технически университет
проф. дтн. Руси Русев
тел. 052/ 383-586
E-mail: rusi.rusev@tu-varna.acad.bg

9010 Варна, ул. “Студентска”1
Технически университет, лаборатория
Орган за Контрол „Е-К”
инж. Живко Димитров
тел. 052/ 383-631
E-mail: zh dimitrov@yahoo.com

ас. д-р Диян Димитров
9010, Варна, ул. “Студентска”1
Технически университет
тел. 052/ 383 322
e-mail: dimitrov.dijan@gmail.com