Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2021. Т. 18, № 2. С. 210-215 Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS)). 2021; 2(18): 210-215

Научная статья 05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов (технические науки) УДК 621.785.01:538:911 doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2021.02.009

КАЛОРИМЕТРИЯ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАШЕНИЙ АЗОТИРОВАННОГО СЛОЯ В НИТРОЛЛОЯХ

Лев Волькович Спивак^{1†}, Надежда Евгеньевна Щепина², Владислав Васильевич Богданов³, Алексей Владимирович Оборин⁴, Лев Николаевич Солдаткин⁵

¹ Пермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева, 15, 614990, Пермь, Россия

² Естественнонаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета, ул. Генкеля, 4, 614990, Пермь, Россия ^{3,4,5} ООО «Ионные технологии», ул. Стахановская, 45, 614066, Пермь, Россия

⁵ Пермский национально исследовательский политехнический университет, ул. Комсомольский проспект, 29, 614990, Пермь, Россия

lspivak2@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-6672-0535

neshchepina@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-3003-8280

³ bogdan.ion@procion.ru, https://orcid.org/0000-0002-7030-8049

⁴ oborin@procion.ru, https://orcid.org/0000-0003-3687-751X

⁵ soldatkin@procion.ru

Аннотация. С использованием сканирующей дифференциальной калориметрии проведено исследование фазовых превращений в стали 38Х2МЮА и азотированном слое, полученном ионным азотированием. При нагреве стали в межкритическом интервале температур (между точками Ac1 и Ac3) можно выделить два эндотермических участка, Ph1 и Ph2. Первый из них относится к переходу перлита в аустенит. Второй – отвечает некоторому новому эффекту. В углеродистых сталях с близким содержанием углерода этот эндотермический эффект отсутствует. При охлаждении этой стали после аустенизации между точками Ar_1 и Ar_1 не фиксируются особенности, характерные для сталей с тем же содержанием углерода. При нагреве азотированного слоя обнаружено в нем протекание фазовых переходов, обусловленных присутствием высокоазотистых фаз є и у'. В межкритическом интервале температур не наблюдаются эффекты, характерные для этой стали в отсутствии азота. Однако при охлаждении в межкритическом интервале температур регистрируется заметный экзотермический эффект, отсутствующий в этой стали без азота. Показано, что даже после диссоциации фаз є и у' и частичной эвакуации азота, при последующем термоциклировании последствия введения азота сохраняются во всем межкритическом интервале температур.

Ключевые слова: азотирование, сталь, перлит, аустенит, фазовый переход, нитриды.

Для цитирования: Спивак Л.В., Щепина Н.Е., Богданов В.В., Оборин А.В., Солдаткин Л.Н. Калориметрия фазовых превращений азотированного слоя в нитроллоях // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2021. Т. 18, № 2. С. 210–215. doi: 10.25712/АЅТU.1811-1416.2021.02.009.

Original article

CALORIMETRY OF PHASE TRANSFORMATIONS OF THE NITRIDED LAYER **IN NITROLLOY**

Lev V. Spivak^{1†}, Nadezhda E. Shchepina², Vladislav V. Bogdanov³, Alexey V. Oborin⁴, Lev N. Soldatkin⁵

^{3,4,5} Ion Technologies Ltd., Stakhanovskaya Str., 45, Perm, 614066, Russia

¹ Perm State National Research University, Bukireva Str., 15, Perm, 614990, Russia

² Natural Sciences Institute at Perm State National Research University, Genkel Str., 4, Perm, 614990, Russia

[©] Л.В. Спивак, Н.Е. Щепина, В.В. Богданов, А.В. Оборин, Л.Н. Солдаткин, 2021

⁴ oborin@procion.ru, https://orcid.org/0000-0003-3687-751X

Abstract. The phase transformations in 38X2MYA steel and the nitrided layer obtained by ion nitriding were studied using scanning differential calorimetry. When steel is heated in the intercritical temperature range (between points Ac₁ and Ac₃), two endothermic sites, P_{h1} and P_{h2} , can be distinguished. The first one relates to the transition of perlite to austenite. The second one responds to some new effect. In carbon steels with a close carbon content, this endothermic effect is absent. When this steel is cooled after austenization, the features characteristic of steels with the same carbon content are not fixed between the points Ar_3 and Ar_1 . When the nitrided layer is heated, the flow of phase transitions caused by the presence of high-nitrogen phases ε and γ 'is detected in it. In the intercritical temperature range, the effects characteristic of this steel in the absence of nitrogen are not observed. However, when cooled in the intercritical temperature range, a noticeable exothermic effect is registered, which is absent in this steel without nitrogen. It is shown that even after the dissociation of the phases ε and γ ' and partial evacuation of nitrogen, the effects of nitrogen injection persist throughout the intercritical temperature range during subsequent thermal cycling.

Keywords: nitriding, steel, perlite, austenite, phase transition, nitrides.

For citation: Spivak, L. V., Shchepina, N. E., Bogdanov, V. V., Oborin, A. V.& Soldatkin, L. N. (2021). Calorimetry of phase transformations of the nitrided layer in nitrolloy. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 2(18), 210–215. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2021.02.009.

Введение

Исследованию процессов азотирования и свойств азотированного слоя посвящено огромное число исследований. Построена диаграмма состояния Fe-N. Определены характеристики существующих на ней фаз и структурных составляющих.

Тем не менее, нами не обнаружены работы, в которых было бы проведено исследование влияния азотирования на фазовые превращения в этом слое при нагреве и охлаждении во всем межкритическом температурном интервале (МКТИ). Это тем более интересно, поскольку базовый состав азотируемого слоя и по содержанию углерода и по содержанию легирующих элементов не изменяется в процессе азотирования.

Первая такая попытка была осуществлена в [1]. Она показала, что во всем межкритическом температурном интервале при термоциклировании азотированного слоя в МКТИ, по данным дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC), его поведение значимо отличается от поведения самой стали.

В настоящей работе продолжено исследование закономерностей поведения азотированного слоя при термоциклировании выше и ниже МКТИ в известной как «нитроллой» стали 38Х2МЮА.

Методика проведения исследования

Для исследования влияния азота на фазовые превращения из стали 38Х2МЮА были изготовлены цилиндрические образцы, прошедшие закалку с последующим ионным азотированием. Ионное азотирование проводилось на установке ИОН 100И при температуре 550 °С и выдержке 7 часов, обеспечивающему глубину слоя азотирования 0,30-0,35 мм.

Металлографические исследования глубины азотированного слоя проводили на поперечных микрошлифах с помощью оптического микроскопа Axiovert 40 MAT, оснащенного фотокамерой и программой анализа изображений Thixomet PRO. Толщина нитридной зоны около 10 мкм. Измерение микротвердости поверхности проведено ультразвуковым твердомером ТКМ-459, HV5. Распределение микротвердости по глубине – микротвердомером ПМТ-3.

Далее с поверхности образцов на глубину 0,2 мм (α -фаза + ϵ -фаза + γ `-фаза) была снята стружка, которая и была объектом исследования в данной работе.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC) осуществлена на высокочувстви-

⁵ Perm National Research Polytechnic University, Komsomolsky Pr., 29, Perm, 614990, Russia

¹lspivak2@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-6672-0535

² neshchepina@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-3003-8280

³bogdan.ion@procion.ru, https://orcid.org/0000-0002-7030-8049

⁵ soldatkin@procion.ru

тельном калориметре STA 449 "Jupiter" фирмы Netzsch. Поскольку, как известно, на результаты DSC оказывают влияние много трудноконтролируемых факторов, поэтому проводилось сглаживание экспериментальных кривых полиномом 6-8 степени. Обработка экспериментальных данных по ДСК реализована с использованием программного обеспечения "Proteus Analyses".

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис.1 показано изменение сигнала DSC при нагреве и охлаждении стали 38Х2МЮА. При нагреве на этой зависимости можно выделить два эндотермических участка, P_{h1} и P_{h2}. Первый из них должен отвевать процессу перехода перлита в аустенит. Второй – некоторому активному эндотермическому процессу в межкритическом (МКТИ), между температурами точек А₁ – А₃, интервале температур. Следует отметить, что такой характер изменения сигнала DSC при нагреве этой стали в качественном плане похож и на калориметрические эффекты при нагреве сталей 07Х3ГНМ и 10Х3ГЗМФ [2, 3]. При нагреве углеродистой стали приблизительно с тем же количеством углерода такие особенности в МКТИ не наблюдаются [4]. В этом случае эндотермический эффект превращения равен 36 Дж/моль.

При нагреве стали 38Х2МЮА тепловой эффект первого эндотермического процесса в равен 4,4 Дж/г, для второго – 11,7 Дж/г.

Поведение стали 38Х2МЮА при охлаждении (см. рис.1) близко к поведению средне углеродистой стали (см. [4]). Регистрируется заметный экзотермический эффект (Рсе), обусловленный образованием перлита. Если при нагреве суммарные энергетические затраты на процесс аустенизации в данном конкретном случае составили ~ 16 Дж/г, то при охлаждении выделяется тепло (43 Дж/г), не эквивалентное затратам энергии на аустенизацию. Из этого общего количества тепла при экзотермической реакции на образование собственно перлита приходится 31 Дж/г. Это подтверждает тот факт, что механизм фазовой трансформации при переходе перлита в аустенит отличается от такового при образовании перлита из аустенита. Такая же тенденция типична и для углеродистых доэвтектоидных сталей.



Рис.1. Изменение сигнала DSC при нагреве (1) и охлаждении (2) стали 38Х2МЮА и вид соответствующих вторых производных 1" и 2"

Максимум второй производной сигнала DSC по температуре (DDDSC) при нагреве для первого (P_{h1}) и для второго (P_{h2}) эндотермических лежат внутри интервала температур их регистрации. Температуры экстремальных точек на DSC и DDDSC зависимостях для первого эндотермического пика равны соответственно 764,9 и 765,9 °С. Для второго – 807,3 и 807,2 °С. Расхождение в данном случае около 1°. Это может служить основанием для предположения о том (см. [5-8]), что в этом интервале температур реализуются в близких температурных интервалах превращения I рода. Данная особенность относится и к экзотермическому пику охлаждении (см. рис.1). Об этом же свидетельствует возможность представить эндотермические или экзотермические максимумы на зависимостях сигнала DSC от температуры как суперпозицию двух подпиков, с перекрывающимися по температурам их наблюдения.

Поведение DSC азотированного слоя при нагреве существенно отличается от изменения сигнала DSC исходного материала (см. рис.2).



Рис.2. Изменение сигнала DSC (2) и веса PG (2) при нагреве азотированного слоя со скоростью 10 К/мин

Первый слабовыраженный эндотермический эффект (P_{N1}) в азотированном слое связан с переходу эвтектоидного типа $\alpha+\gamma' \rightarrow \gamma+\gamma'$ на диаграмме состояния Fe-N (см. [9]).

Второй заметный эндотермический эффект (P_{N2}) в азотированном слое выше 650 °C связан с переходом эвтектоидного типа $\gamma + \gamma' \rightarrow \varepsilon$ при 650 °C на диаграмме состояния Fe-N.

Для эндотермического эффекта P_{N2} соответствует практически полное совпадение экстремумов на зависимостях DSC и DDDSC. Это, как указывалось, является косвенным свидетельством протекания в этом температурном интервале фазового перехода I рода. Здесь реализоваться реакция с нонвариантным равновесием: $\gamma + \gamma' \rightarrow \varepsilon$. Согласно Гиббсу, число степеней свободы (С) для такой реакции в двухкомпонентной системе Fe-N равно нулю (C=k-f+1). Тепловой эффект такого перехода равен среднему из 4-х измерений: 2,8±0,3 Дж/г. Наблюдение рассмотренного выше эффекта становится возможным, если содержание азота в претерпевающем превращение объеме не менее 4,5 вес. % (см. [9]).

Поскольку парциальная доля массы навески, содержащей такое количество азота неизвестна, оценить энтальпию и энтропию фазового превращения в данном случае не представляется возможным.

Третий эндотермический эффект (P_{Nh1}), скорее всего, обусловлен теми же процессами, которые характерны для первого эндотермического эффекта при нагреве стали без азота (P_{h1}), переходу перлита в аустенит. В содержащей азот стали он начинается при более низкой температуре, 716 °С. Процесс, связанный с эндотермическим (P_{h2}) пиком в МКТИ для азотированного слоя подавлен. Температура завершения аустенизации (A_{C3}) локализована при 906 °С, то есть, выше, чем в стали без азота (886 °С).

В районе эндотермического пика P_{h1} фиксируются два максимума на зависимости DDDSC от температуры (см. рис.2), что свидетельствует о происходящих в этом температурном интервале процессах, контролируемых двумя механизмами.

Еще одна особенность такого эксперимента связана с регистрацией потери массы навески (см. рис.3), которая начинается в районе 650 °С (температура эвтектоидной реакции $\gamma+\gamma' \rightarrow \varepsilon$ на диаграмме состояния Fe-N). Потеря веса (~ 1 % вес) регистрируется при нагреве вплоть до 1000 °С. Примечательно, что вид первой производной сигнала TG по температуре (см. рис.4) в качественном плане воспроизводит характер изменения в этом температурном интервале сигнала DSC. Это, несомненно, свидетельствует о взаимосвязи этих явлений.



Рис.3. Изменение сигнала DSC при нагреве (1) и охлаждении (2) азотированного слоя и вид соответствующих вторых производных 1" и 2"

При охлаждении азотированного слоя после аустенизации (см. рис.2) наблюдаются значительные расхождения в изменении сигнала DSC по сравнению со сталью без азота. В МКТИ регистрируется активный экзотермический процесс, приводящий к появлению хорошо выраженных экзотермических максимумов. Общий тепловой эффект такого превращения имеет величину порядка 44 Дж/г. Для собственно перлитного превращения тепловой эффект равен 7 Дж/г, тогда как в стали без азота он равен 31 Дж/г.

Вид сигнала DDDSC в этом интервале температур позволяет считать, что основной тепловой эффект, который обусловливает экзотермический максимум P_{ce} , может быть обусловлен фазовым переходом I рода. Действительно, сопоставление температур экстремумов на соответствующих этому эффекту зависимостях DSC и DDDSC, показывает, что они близки друг другу, 690,5 и 690,2 °C. Однако и в данном случае в этом МКТИ реализуется несколько механизмов фазовой трансформации при переходе аустенита в феррито-цементитную смесь. Более того, экзотермический пик можно представить как суперпозицию двух подпиков.

Особенности, связанные с процессами, ответственными за пики при нагреве азотированного слоя, не регистрируются. По-видимому, это связано с тем, что содержащие в прилегающем к поверхности высоко азотистые фазы є и γ' при нагреве до 1000 °С диссоциируют и среднее содержание азота в навеске резко уменьшается. Кроме того, как показано, часть азота эвакуируется при нагреве из материала навески.

С увеличением скорости нагрева минимумы эндотермических максимумов P_{Nh} и P_{h1} для азотированной стали смещаются в область более высоких температур. Это позволяет методом Кисенжера [11] оценить энергию активации ответственных за эти процессы фазовых переходов. Они оказались соответственно равны 230±80 кДж/моль и 920±140 кДж/моль. Такие погрешности в определении этим методом энергии активации являются во многих случаях типичными.

Температура максимальной скорости потери массы определяется как температура максимума первой производной сигнала TG, DTG (см. рис.4). С увеличением скорости нагрева она так же смещается в область более высоких температур. Последнее позволяет произвести оценку энергии активации этого процесса. Она оказалось равной 180±20 кДж/моль. То есть, весьма близкой к энергии активации процессов, связанных с первым эндотермическим пиком P_{N1}. С увеличением скорости нагрева потеря веса имеет тенденцию к некоторому снижению. Для данного режима азотирования она снижается с 1,08 до 0,90 вес. % с увеличением скорости нагрева с 5 К/мин до 40 К/мин. Это вполне естественно, поскольку с увеличением скорости нагрева уменьшается время нахождения навески при температурах высокой диффузионной подвижности азота в стали.



Рис.4. Изменение массы навески при нагреве азотированного слоя стали 38Х2МЮА. 1 – потеря массы образца (TG), 2 – первая производная сигнала TG

Следует отметить, что при повторном нагреве и охлаждении азотированного слоя DSC зависимость не возвращается к виду, характерному для не содержащей азот стали.

Заключение

При нагреве азотированного слоя регистрируются эндотермические эффекты, обусловленные развитием обратных эвтектоидных превращений $\alpha + \gamma' \rightarrow \gamma + \gamma'$ и $\gamma + \gamma' \rightarrow \varepsilon$.

Введение азота не позволяет регистрировать эндотермические эффекты при нагреве стали в МКТИ из-за развития активного экзотермического эффекта, величина которого в несколько раз превышает величину эндотермического эффекта при нагреве в этой области температур не содержащей азот стали такого же состава.

По данным DSC. после аустенизации азотированного слоя при его охлаждении и последующем термоциклированию не происходит полного возврата к исходному, перед азотированием, состоянию.

Способ азотирования, газовое или ионное, не оказывает принципиального влияния на фазовые превращения в азотированном слое при его термоциклировании.

Список литературы

1. Дышлюк М.А., Спивак Л.В., Симонов Ю.Н. Калориметрические эффекты при фазовых превращениях в стали 38Х2МЮА // Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение. 2020. Т.22, № 4. С. 20–25.

2. Панов Д.О., Симонов Ю.Н., Спивак Л.В., Смирнов А.И. Этапы аустенитизации холоднодеформированной низкоуглеродистой стали в межкритическом интервале температур // ФММ. 2015. Т. 116, Вып. 8. С. 846–853.

3. Панов Д.О., Смирнов А.И. Особенности образования аустенита в низкоуглеродистой стали при нагреве в межкритическом интервале температур // ФММ. 2017. Т. 118, Вып. 11. С. 1138–1145.

4. Спивак Л.В., Щепина Н.Е. Калориметрия фазовых превращений в углеродистых сталях в межкритическом интервале температур // Металлургия. 2020. Вып. 3. С. 88–94.

5. Van Ekeren P.J. / Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry Vol. 1: Principles and Practice. ME. Brown, editor. Elsevier Science B.V., 1998. P. 75–114.

6. Introduction to thermal analysis / Editor by M.E. Brown. Kliwer Academic Publishers. New York, Boston, Dordricht, London, Moscow. 2001. 264 p.

7. Алешкевич В.А. Молекулярная физика. М.: Физматлит, 2016. 307 с. Ос

8. Карякин Н.В. Основы химической термодинамики. М.: Академия, 2003. 463 с.

9. Солнцев Ю.П., Пряхин Е.И. Материалолведение: Учебник ля вузов. СПб.: ХИМИЗ-ДАТ. 2007. 784 с.

10. Kissinger H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis // Analytical Chemistry. 1957. V. 29. P. 1702–1706.

Информация об авторах

Л. В. Спивак – доктор физикоматематических наук, профессор кафедры физики твердого тела Пермского государственного национального исследовательского университета.

Н. Е. Щепина – доктор химических наук, профессор кафедры физики твердого тела, зав. отделом радиобиологии Естественно - научного института Пермского государственного национального исследовательского университета.

В. В. Богданов – главный технический эксперт ООО «Ионные технологии».

А. В. Оборин – директор ООО «Ионные технологии».

Л. Н. Солдаткин – аспирант, ведущий технолог, ООО «Ионные технологии», Пермский национально исследовательский политехнический университет.

References

1. Dy'shlyuk, M. A., Spivak, L. V. & Simonov, Yu. N. (2020). Kalorimetricheskie effekty pri fazovyh prevrashheniyah v stali 38H2MYuA. *Vestnik PNIPU. Mashinostroenie, materialovedenie.* 4(22). 20–25.

2. Panov, D. O., Simonov, Yu. N., Spivak, L. V. & Smirnov, A. I. (2015). Etapy austenitizacii holodnodeformirovannoj nizkouglerodistoj stali v mezhkriticheskom intervale temperatur. *FMM*. 8(116). 846–853.

3. Panov, D. O. & Smirnov, A. I. (2017). Osobennosti obrazovaniya austenita v nizkouglerodistoj stali pri nagreve v mezhkriticheskom intervale temperatur. *FMM*. 11(118). 1138–1145.

4. Spivak, L. V. & Shhepina, N. E. (2020). Kalorimetriya fazovyh prevrashhenij v uglerodistyh stalyah v mezhkriticheskom intervale temperatur. *Metallurgiya*. 3. 88–94.

5. Van Ekeren, P. J. (1998). Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry Vol. 1: Principles and Practice. ME. Brown, editor. Elsevier Science B.V. P. 75–114.

6. Brown, M. E. (2001). Introduction to thermal analysis. Kliwer Academic Publishers. New York, Boston, Dordricht, London, Moscow. P. 264.

7. Aleshkevich, V. A. (2016). Molekulyarnaya fizika. M.: Fizmatlit, P. 307.

8. Karyakin, N. V. (2003). Osnovy himicheskoj termodinamiki. M.: Akademiya, P. 463.

9. Solncev, Yu. P. & Pryahin, E. I. (2007). Materialolvedenie: Uchebnik dlya vuzov. SPb.: HIMIZDAT. P. 784.

10. Kissinger, H. E. (1957). Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Analytical Chemistry*. 29. 1702–1706.

Information about the authors

L. V. Spivak – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor of Solid State Physics Department, Perm State National Research University.

N. E. Shchepina – Doctor of Chemical Sciences, Head Department of Radiobiology, Natural Sciences Institute at Perm State National Research University.

V. V. Bogdanov – Chief Technical Expert, Ion Technologies Ltd.

A. V. Oborin – Chief, Ion Technologies Ltd.

L. N. Soldatkin – Postgraduate Student, Leading Technologist, Ion Technologies Ltd., Perm National Research Polytechnic University.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов. The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 18.05.2021; одобрена после рецензирования 27.05.2021; принята к публикации 31.05.2021.

The article was received by the editorial board on 18 May 21; approved after reviewing 27 May 21; accepted for publication 31 May 21.