

ВЕСТНИК ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение
Т. 22, № 2, 2020

Bulletin PNRPU. Mechanical engineering, materials science
<http://vestnik.pstu.ru/mm/about/inf/>

DOI: 10.15593/2224-9877/2020.2.07
УДК 621.785

В.Ц. Тошков¹, Ю.Н. Симонов², О.В. Силина²

¹Технический университет – София, Болгария

²Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия

К ВОПРОСУ ОБ УТОЧНЕНИИ ВИДА ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЙ FE–N
В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБЛАСТИ

Посвящена осмыслению экспериментальных результатов, полученных на основе термодинамических расчетных диаграмм состояния Fe–N для выводов и прогностических оценок при изучении взаимодействия азота и чистого железа при различных значениях температуры. Рассмотренная ранее модель равновесия α – γ' плохо работает при значениях температуры ниже 200 °С. Видимо, авторы при выводе уравнений для соответствующего равновесия не смогли достаточно корректно и точно оценить некоторые особенности взаимодействия α – γ' . В данной работе термодинамическую оценку диаграммы железо–азот давали, используя модель двух подрешеток для твердых фаз. Описание твердых растворов внедрения с достаточной точностью возможно с помощью использования мольных частей занятых и незанятых мест в решетке как концентрационных единиц. Свободную энергию рассматривали как сумму свободных энергий гипотетических участков заполненных и незаполненных междоузельных мест. Проведены расчеты равновесия системы α – γ' и определена растворимость азота в α -Fe при значениях температуры 100–600 °С. Полученные данные привели к пересмотру и уточнению модели равновесия α – γ' . На основании проведенных вычислений подтверждена тенденция к увеличению растворимости азота в α -Fe при понижении температуры до уровня ниже 190 °С. Выдвинуто предположение о существовании новой фазы, полученной в результате перитектоидной реакции (α -фаза + γ' -фаза = β -фаза) при температуре в диапазоне 180–170 °С. Показано, что на диаграмме состояний Fe–N есть зоны, которые не описаны адекватно в существующих термодинамических моделях, и в этом направлении еще предстоит проделать большую работу.

Ключевые слова: термодинамический анализ, диаграмма состояния, система железо–азот, модели равновесия, фазы системы, эвтектоид, браунит, растворимость азота, перитектоидная реакция, концентрация азота.

V. Toshkov¹, Yu.N. Simonov², O.V. Silina²

¹Technical University of Sofia, Bulgaria

²Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

ON THE ISSUE OF REFINING THE FORM OF THE STATE DIAGRAM “FE–N”
AT LOW-TEMPERATURES

The article is devoted to understanding the experimental results obtained on the basis of thermodynamic calculated phase diagrams of Fe–N for conclusions and prognostic estimates in the study of the interaction of nitrogen and pure iron at various temperatures. The previously considered α – γ' equilibrium model does not work well at temperatures below 200 °C. Apparently, when deriving the equations for the corresponding equilibrium, some features of the interaction of α – γ' were not evaluated correctly and accurately. In this study, the thermodynamic estimation of the iron – nitrogen diagram was given using the model of two sublattices for solid phases. A description of interstitial solid solutions with sufficient accuracy is possible by using the molar parts of occupied and unoccupied places in the lattice as concentration units. Free energy was considered as the sum of the free energies of hypothetical sections of filled and unfilled interstitial spaces. The equilibrium of the α – γ' system was calculated and the solubility of nitrogen in α -Fe was determined at temperatures of 100–600 °C. The data obtained led to a revision and refinement of the α – γ' equilibrium model. Based on the performed calculations, the tendency to increase the solubility of nitrogen in α -Fe with decreasing temperature to a level below 190 °C was confirmed. It has been suggested that there is a new phase obtained as a result of the peritectoid reaction (α -phase + γ' -phase = β -phase) at a temperature in the range of 180–170°C. It has been shown that there are zones on the state diagram of Fe–N that are not adequately described in existing thermodynamic models, and much work remains to be done in this direction.

Keywords: thermodynamic analysis, state diagram, iron-nitrogen system, equilibrium models, system phases, eutectoid, brownite, nitrogen solubility, peritectoid reaction, concentration of nitrogen.

Введение

В соответствии с классическим подходом построение диаграмм фазовых состояний проводится через соединение экспериментальных точек, полученных с помощью термического, dilatометрического или других методов исследования. Таким образом, формируются отдельные области и их границы, т.е. линии равновесия на диаграмме. Такие фазовые диаграммы равновесия могут рассматриваться в дальнейшем как проявление термодинамических свойств системы. Другим методом построения диаграмм является термодинамический подход, в котором информация о фазовом равновесии в данной системе анализируется на основе термодинамических и термохимических оценок, т.е. на основе функции свободной энергии для соответствующих фаз [1].

За последние 35–40 лет методы термодинамического анализа и построения двух-, трех- и многокомпонентных фазовых диаграмм быстро развивались. Эти методы неоднократно использовались главным образом для системы железо–азот [1–11], системы железо–углерод [1, 12], а также для других систем, например Cr–N, Mo–N, Cr–Mo–N [8]. Безусловно, этому способствовал не только повышенный научный интерес со стороны исследователей, но и бурное развитие компьютерной техники и IT-технологий. Появление новых программных продуктов дало возможность своевременного согласования и координации научных и экспериментальных данных и экспериментальной деятельности в области построения фазовых диаграмм. Вопросам объединения анализа и построения фазовых диаграмм с помощью электронно-вычислительной техники посвящено международное издание «CALPHAD», выпущенное Pergamon Press в 1977 г. [4, 8, 9, 13–15].

На основе всех рассчитанных состояний равновесия и полученных (табличных и графических) данных была построена теоретически рассчитанная диаграмма Fe–N (рис. 1) [16, 17].

Вычисления показывают, что растворимость азота в α -Fe составляет порядка 0,1 мас. % в довольно широком температурном интервале (547–602 °C), а эвтектоидная температура составляет 593 °C (866 K) при 2,39478 мас. % азота в эвтектоиде. В сравнении с ранее использовавшейся в литературе диаграммой Fe–N, рассчитанная эвтектоидная температура выше на 2–3 °C, а содержание азота в брауните (эвтектоиде) составляет почти 2,4 мас. %, т.е. тоже выше, примерно на 0,1 мас. % N.

Расчеты показали, что более высокая концентрация азота (около 0,08 мас. % N) достигается в эвтектоиде $\gamma + \gamma'$ при 650 °C, в то время как максимальная растворимость азота в γ -фазе, в соответствии с данными литературных источников, чуть больше 2,832 мас. % против 2,8 мас. %, по данным литературных источников [18].

Естественно, такие расчеты концентрации азота в эвтектоиде не следует считать «абсолютно надежными», поскольку некоторые из использованных термодинамических моделей не являются адекватными в определенных температурных интервалах [16, 17]. Расчеты также показывают, что модель равновесия γ' - ϵ плохо работает при значениях температуры выше 600 °C и ниже 300 °C. По-видимому, при выводе уравнений для соответствующих равновесий не смогли достаточно корректно и точно оценить некоторые особенности взаимодействия γ' - ϵ [17].

Подобные нелогичные отклонения наблюдаются и при использовании модели равновесия α - γ' при температуре ниже 200 °C, так как в этом случае при понижении температуры наблюдается повышение степени растворимости азота в α -Fe.

С другой стороны, различия с имеющимися в литературе данными несущественны и никак не меняют теоретических представлений о механизме образования азотированных слоев, а также не ока-

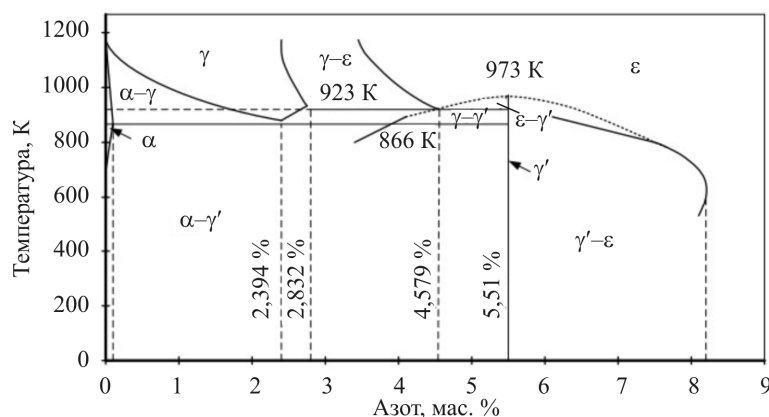


Рис. 1. Термодинамически рассчитанная диаграмма состояний железо–азот

зывают существенного практического влияния на режимы и особенности обработки азотированных поверхностей.

Целью данной работы является теоретическое осмысление экспериментальных результатов, полученных на основе термодинамических расчетных диаграмм состояния Fe–N для прогностических оценок и выводов при изучении взаимодействия азота и чистого железа при различных значениях температуры.

Расчет параметров равновесия α – γ' и обсуждение полученных результатов

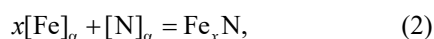
Диаграмма железо–азот (см. рис. 1) рассчитана с использованием модели идеального раствора для описания α -фазы, модели упорядоченного раствора для γ -фазы и соответственно модели субупорядоченного раствора для ϵ -фазы. Фаза γ' рассматривается как гомогенная фаза со стехиометрическим составом [5, 7]. Термодинамическую оценку диаграммы железо–азот давали, используя модель двух подрешеток для твердых фаз [8]. Описание твердых растворов внедрения с достаточной точностью возможно с помощью использования мольных частей занятых и незанятых мест в решетке как концентрационных единиц [2, 3, 5–8, 19]. Согласно предложенной модели свободную энергию рассматривали как сумму свободных энергий гипотетических участков заполненных и незаполненных междоузельных мест.

Для определения концентрации азота использовали формулу [17]

$$[\% \text{ N}] = \frac{\frac{c}{a} y_{\text{N}} \cdot 100}{\frac{M_{\text{Fe}}}{M_{\text{N}}} + \frac{c}{a} y_{\text{N}}}, \quad (1)$$

где M_{Fe} , M_{N} – молекулярная масса Fe и N; y_{N} – доля, которую азот занимает в подрешетке, c/a – соотношение междоузельных позиций и узлов в кристаллической решетке (для α -железа $c = 1$, $a = 3$).

Взаимодействие между железом и азотом для получения γ' -нитрида описывает реакция



а условия равновесия определяются уравнением

$$\Delta G_{\gamma'/\alpha} = G_{\text{Fe}_x\text{N}} - x\bar{G}_{\text{Fe}}^{\alpha} - \bar{G}_{\text{N}}^{\alpha} = 0. \quad (3)$$

Согласно предложенным моделям и алгоритму вычислений, описанному в работе [17], были проведены расчеты равновесия системы α – γ' и определена растворимость азота в α -Fe при значениях температуры 100–600 °С. Полученные данные представлены в таблице. Результаты равновесия

α – γ' при температуре около и ниже 200 °С показывают некоторые отклонения от нормальной логики и естественных ожиданий, так как наблюдается увеличение растворимости азота в α -Fe с понижением температуры. Это потребовало пересмотра и уточнения модели равновесия α – γ' с получением новых данных и сравнением их со старыми [17] данными (см. таблицу). Видно, что тенденция к увеличению растворимости азота в α -Fe при понижении температуры до уровня ниже 190 °С вновь подтверждается, за исключением некоторых колебаний при значениях температуры 170 и 160 °С, а это, в свою очередь, предполагает пересмотр известной до сих пор диаграммы состояния равновесия Fe–N в ее низкотемпературной части. Эти новые результаты дают нам основание предложить для обсуждения научной общественности следующую экзотическую, но может быть «возможную» версию диаграммы состояния равновесия Fe–N (рис. 2).

Из таблицы видно, что растворимость азота в α -Fe повышается при понижении температуры до уровня ниже 190 °С, что можно объяснить только возможным появлением новой неизвестной низкотемпературной фазы. Это заставляет нас думать о новой фазе, полученной в результате перитектоидной реакции (α -фаза + γ' -фаза = β -фаза) при значениях температуры в диапазоне 180–170 °С. Данной фазе будет соответствовать новая линия ABC на диаграмме Fe–N, где концентрация перитектоидной точки B указана нами совершенно произвольно

Результаты расчетов растворимости азота в α -Fe

| °С | К | y_{N} | [% N α] | [% N α]* |
|-----|-----|----------------|-----------------|------------------|
| 600 | 873 | 0,002 617 95 | 0,196 522 | 0,106 27 |
| 550 | 823 | 0,001 801 01 | 0,135 279 | 0,073 46 |
| 500 | 773 | 0,001 250 71 | 0,093 983 3 | 0,051 18 |
| 450 | 723 | 0,000 880 228 | 0,066 162 5 | 0,036 09 |
| 400 | 673 | 0,000 631 805 | 0,047 498 6 | 0,025 95 |
| 350 | 623 | 0,000 466 941 | 0,035 108 6 | 0,019 19 |
| 300 | 573 | 0,000 360 401 | 0,027 100 2 | 0,014 83 |
| 250 | 523 | 0,000 296 723 | 0,022 313 | 0,012 21 |
| 200 | 473 | 0,000 269 131 | 0,020 238 5 | 0,011 08 |
| 190 | 463 | 0,000 268 084 | 0,020 159 8 | – |
| 180 | 453 | 0,000 268 733 | 0,020 87 | – |
| 170 | 443 | 0,000 271 248 | 0,020 397 7 | – |
| 160 | 433 | 0,000 275 855 | 0,020 744 1 | – |
| 150 | 423 | 0,000 282 858 | 0,021 270 6 | 0,011 64 |
| 140 | 413 | 0,000 292 665 | 0,022 079 | – |
| 130 | 403 | 0,000 305 818 | 0,022 996 8 | – |
| 120 | 393 | 0,000 323 047 | 0,024 292 | – |
| 110 | 383 | 0,000 345 341 | 0,025 968 | – |
| 100 | 373 | 0,000 374 056 | 0,028 126 8 | – |

Примечание: [% N α]* – результаты расчетов растворимости азота в α -Fe согласно данным работы [17].

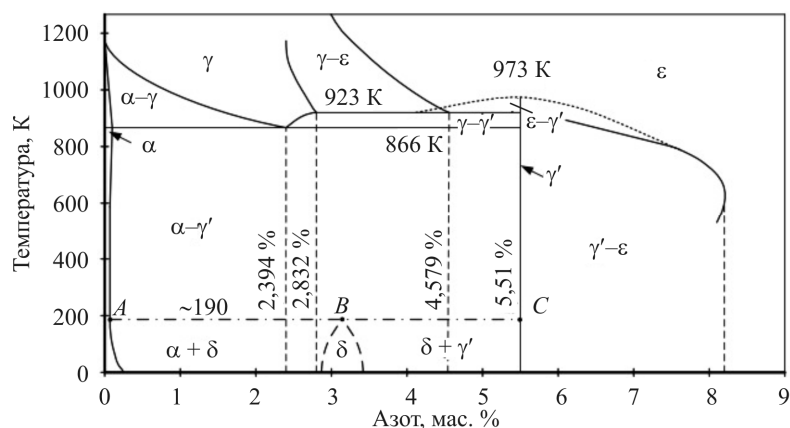


Рис. 2. Новый «возможный» вариант диаграммы состояния Fe–N

и не является результатом каких-либо расчетов или других теоретических соображений. Однако в этом «новом» варианте γ' -фаза рассматривается как фаза с определенным стехиометрическим составом, но вопрос о рассмотрении ее как решения в будущем остается открытым и актуальным.

Из вышесказанного становится ясно, что на диаграмме состояний Fe–N есть зоны, которые не описаны адекватно в существующих термодинамических моделях, и в этом направлении еще предстоит проделать большую работу. Еще более сложная и необозримо более масштабная проблема заключается в термодинамическом описании взаимодействий азота в таких сложных многокомпонентных системах, как железоуглеродные и другие металлические сплавы. Это серьезные и сложные научные проблемы, которые на данном этапе, хотя и четко сформулированы, до сих пор не решены, но решение которых ожидается и произойдет в не очень далеком будущем.

Выводы

1. Подтверждена тенденция к увеличению растворимости азота в α -Fe при понижении температуры до уровня ниже 190 °C.

2. Выдвинуто предположение о существовании новой фазы, полученной в результате перитектоидной реакции (α -фаза + γ' -фаза = β -фаза) при температуре в диапазоне 180–170 °C.

Список литературы

1. Бучков Д., Тошков В. Йонно азотиране. – София: Техника, 1990. – 156 с.
2. Agren J. A thermodynamic analysis of the Fe–C and Fe–N phases diagrams // Metallurgical Trans. A. – 1979. – Vol. 10. – P. 1847–1852.
3. Hillert M., Jarl M. A thermodynamic analysis of the iron-nitrogen system // Metallurgical Trans. A. – 1975. – Vol. 6A, no. 3. – P. 553–559.

4. Hillert M., Jarl M. A model for alloying effects in ferromagnetic metals // CALPHAD. – 1978. – Vol. 2, no. 3. – P. 227–238.
5. Kunze J. Thermodynamic calculation of phase diagrams in the iron-nitrogen system // Steel Research. – 1986. – Vol. 57, no. 8. – P. 361–367.
6. Maldzinski L., Przyteski Z., Kunze J. Equilibrium between Ammonia-hydrogen mixtures and the ϵ -phase of iron // Steel Research. – 1986. – Vol. 57, no. 12. – P. 645–649.
7. Kunze J. Thermodynamisch berechnete Phasengrenzen in System Fe–N // Archiv für Eisenhüttenwesen. – 1986. – No. 8. – P. 361.
8. Frisk K. A new assessment of the Fe–N phase diagram // CALPHAD. – 1987. – Vol. 11, no. 2. – P. 127–131.
9. Kunze J. A thermodynamical evaluation of the Cr–N, Fe–N, Mo–N and Cr–Mo–N systems // CALPHAD. – 1991. – Vol. 15, no. 1. – P. 79–106.
10. Bale C.W., Eriksson G. Metallurgical thermochemical databases // A Review Canadian Metallurgical Quarterly. – 1990. – Vol. 29, no. 2. – P. 105–132.
11. Kooi B.J., Somers M.A.J., Mittemeijer E.J. Thermodynamik der Fe–N Phasen und das Fe–N Zustandsdiagramm // Berichtsband der AWT-VWT-Tagung “Nitrieren und Nitrocarburieren”, Weimar, 24–26 April 1996. – Weimar, 1996. – P. 9–18.
12. Slycke J. Thermodynamics of carbonitriding and nitrocarburising atmospheres and the Fe–N–C phase diagram // der AWT-VWT-Tagung “Nitrieren und Nitrocarburieren”, Weimar, 24–26 April 1996. – Weimar, 1996. – P. 19–28.
13. Inden G. Project Meeting // CALPHAD / Max Plank Inst. für Eisenforschung, GmbH Dusseldorf, W. Germany. – 1976. – Vol. 4–1. – P. 111.
14. Gallanger R., Spencer P.J. Calculation of precipitation behavior in an alloy steel using a thermochemical data bank and program “Solgasmix” // CALPHAD. – 1983. – Vol. 7, no. 2. – P. 148.
15. Sundman B., Jansson B., Andersson J.O. The “Thermo-calc” databank system // CALPHAD. – 1985. – Vol. 9, no. 2. – P. 153–190.
16. Тошков В., Раднева С. Считание давления азота при азотировании железа // Математическое моделирование в электротермии: междунар. семинар (Компьютерное проектирование оборудования), г. Ленинград, 20–22 июня 1989 г. – Л., 1989. – С. 1–8.

17. Тошков В. Азотиране в нискотемпературна плазма / КИНГ. – София, 2019. – 241 с.

18. Лахтин Ю.М., Коган Я.Д. Азотирование стали. – М.: Машиностроение, 1976. – 256 с.

19. Frisk K. A thermodynamical evaluation of the Cr–N, Fe–N, Mo–N and Cr–Mo–N systems // CALPHAD. – 1991. – Vol. 15, no. 1. – P. 79–106.

References

1. Buchkov D., Toshkov V. Ionno azotirane [Ionno Nitrogen]. Sofiia: Tekhnika, 1990, 156 p.

2. Agren J. A thermodynamic analysis of the Fe–C and Fe–N phases diagrams. *Metallurgical Trans. A.*, 1979, vol. 10, pp. 1847–1852.

3. Hillert M., Jarl M. A thermodynamic analysis of the iron-nitrogen system. *Metallurgical Trans. A.*, 1975, vol. 6A, no. 3, pp. 553–559.

4. Hillert M., Jarl M. A model for alloying effects in ferromagnetic metals. *CALPHAD*, 1978, vol. 2, no. 3, pp. 227–238.

5. Kunze J. Thermodynamic calculation of phase diagrams in the iron-nitrogen system. *Steel Research*, 1986, vol. 57, no. 8, pp. 361–367.

6. Maldzinski L., Przyteski Z., Kunze J. Equilibrium between Ammonia-hydrogen mixtures and the ϵ -phase of iron. *Steel Research*, 1986, vol. 57, no. 12, pp. 645–649.

7. Kunze J. Thermodynamisch berechnete Phasengrenzen in system Fe–N. *Archiv für Eisenhüttenwesen*, 1986, no. 8, p. 361.

8. Frisk K. A new assessment of the Fe–N phase diagram. *CALPHAD*, 1987, vol. 11, no. 2, pp. 127–131.

9. Kunze J. A thermodynamical evaluation of the Cr–N, Fe–N, Mo–N and Cr–Mo–N systems. *CALPHAD*, 1991, vol. 15, no. 1, pp. 79–106.

10. Bale C.W., Eriksson G. Metallurgical thermochemical databases. *A Review Canadian Metallurgical Quarterly*, 1990, vol. 29, no. 2, pp. 105–132.

11. Kooi B.J., Somers M.A.J., Mittemeijer E.J. Thermodynamik der Fe–N Phasen und das Fe–N Zustandsdiagramm. *Berichtsband der AWT-VWT-Tagung "Nitrieren und Nitrocarburiere"*. Weimar, 1996, pp. 9–18.

12. Slycke J. Thermodynamics of carbonitriding and nitrocarburiere atmospheres and the Fe–N–C phase diagram. *der AWT-VWT-Tagung "Nitrieren und Nitrocarburiere"*. Weimar, 1996, pp. 19–28.

13. Inden G. Project Meeting. *CALPHAD. Max Plank Inst. für Eisenforschung, GmbH Dusseldorf, W. Germany*, 1976, vol. 4–1, p. 111.

14. Gallanger R., Spencer P.J. Calculation of precipitation behavior in an alloy steel using a thermochemical data bank and program "Solgasmix". *CALPHAD*, 1983, vol. 7, no. 2, pp. 148.

15. Sundman B., Jansson B., Andersson J.O. The "Thermo-calc" databank system. *CALPHAD*, 1985, vol. 9, no. 2, pp. 153–190.

16. Toshkov V., Radneva S. Schitanie davleniia azota pri azotirovanii zheleza [Nitrogen pressure reading for iron nitriding]. *Matematicheskoe modelirovanie v elektrotermii: mezhdunar. seminar (Komp'iuterno proektirovanie oborudovaniia)*. Leningrad, 1989, pp. 1–8.

17. Toshkov V. Azotirane v niskotemperaturna plazma [Nitrates in plasma low-temperature]. *KING*, Sofia, 2019, 241 p.

18. Lakhtin Iu.M., Kogan Ia.D. Azotirovanie stali [Steel nitriding]. Moscow: Mashinostroenie, 1976, 256 p.

19. Frisk K. A thermodynamical evaluation of the Cr–N, Fe–N, Mo–N and Cr–Mo–N systems. *CALPHAD*, 1991, vol. 15, no. 1, pp. 79–106.

Получено 24.04.2020

Опубликовано 30.06.2020

Сведения об авторах

Тошков Венцеслав Цветанов (София, Болгария) – доктор технических наук, профессор кафедры материаловедения и технологии материалов Технического университета – София, руководитель научно-исследовательской лаборатории «ЕФТТОМ»; e-mail: vtoshkov@tu-sofia.bg.

Симонов Юрий Николаевич (Пермь, Россия) – доктор технических наук, профессор, завкафедрой металлургии, термической и лазерной обработки металлов Пермского национального исследовательского политехнического университета; e-mail: simonov@pstu.ru.

Силина Ольга Валентиновна – кандидат технических наук, доцент кафедры материаловедения, термической и лазерной обработки металлов Пермского национального исследовательского политехнического университета; e-mail: silina-olga@mail.ru.

About the authors

Venceslav Toshkov (Sofia, Bulgaria) – Doctor of Technical Sciences, Professor, Department of Materials Science and Materials Technology, Technical University of Sofia; e-mail: vtoshkov@tu-sofia.bg.

Yurii N. Simonov (Perm, Russian Federation) – Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of Department of Metallurgy, Thermal and Laser Processing of Metals, Perm National Research Polytechnic University; e-mail: simonov@pstu.ru.

Olga V. Silina (Perm, Russian Federation) – Ph.D. in Technical Sciences, Associate Professor, Department of Metallurgy, Thermal and Laser Processing of Metals, Perm National Research Polytechnic University; e-mail: silina-olga@mail.ru.