

Анализ кинетики фазовых превращений в неравновесных твердых растворах систем: Fe-2Cr (ат.%), Fe-4 Cr (ат.%), Fe-24Cr (ат.%).

05, май 2013

DOI: 10.7463/0513.0566894

Курихина Т. В., Симонов В. Н.

УДК. 669-1

Россия, МГТУ им. Н.Э. Баумана

tatiana_valer@inbox.ru**Введение**

Сегрегации атомов хрома, которые формируются на начальных стадиях распада неравновесных твердых растворов в процессе проведения предварительной термической обработки, являются центрами зарождения и роста нитридов. Размеры таких сегрегаций должны влиять на размеры нитридов железа. Структурное состояние азотированного слоя, размер и количество нитридных частиц в большей степени зависят от неоднородностей химического состава исходного твердого раствора, а не от температуры азотирования. Сегрегации атомов хрома, достигшие критического размера, становятся устойчивыми и способными к дальнейшему росту и укрупнению. В дальнейшем мы будем называть их кластерами. Рост кластеров сопровождается уменьшением свободной энергии. В кристалле атомы непрерывно обмениваются между собой кинетической энергией. Из-за хаотичности теплового движения энергия распределена между атомами неравномерно. В определенный момент энергия разных атомов различна и для каждого атома она меняется от одного момента времени к другому. Всегда имеются атомы и группы атомов, кинетическая энергия которых больше или меньше средней величины. Отклонение энергии от среднего значения называется флуктуацией энергии. Флуктуационное повышение энергии в группе атомов материнской фазы может обеспечить работу образования зародыша кластера. Для образования зародыша кластера помимо энергетической флуктуации,

необходима еще флуктуация концентрации основного легирующего элемента хрома. Флуктуации концентрации неравновесны, поэтому они возникают и исчезают во времени. Каждой температуре и среднему составу твердого раствора соответствует свое, не зависящее от времени, распределение концентрационных флуктуаций по их величине. Зародышем в материнской фазе является флуктуационный участок критического размера с энергией не меньшей определенного уровня и с химическим составом, соответствующим составу образующейся фазы. Рост новой фазы обеспечивается диффузионным притоком атомов одного сорта к фронту кристаллизации и уходом от этого фронта атомов другого сорта. Скорость диффузии зависит от температуры, от состава твердого раствора и от содержания легирующих элементов.

Цель работы- расчет кинетики фазообразования в неравновесных твердых растворах бинарных сплавов: Fe-2 Cr (ат.%), Fe-4 Cr (ат.%), Fe-24 Cr (ат.%).

Научная новизна работы- с помощью разработанной программы «Termodin» рассчитана кинетика фазовых превращений в неравновесных системах Fe-Cr с целью оптимизации режимов термической и химико-термической обработки сплавов.

Методика проведения экспериментов

Для экспериментальных исследований были подготовлены серии образцов модельных безуглеродистых сплавов железа с содержанием хрома 2%, 4% и 24% по массе.

Таблица 1.

Марка стали	C	Mn	Si	Cr	P	S	Cu	Ni	Ti	Al
Fe-2% Cr	<0,05	0,08	0,09	1,9	<0,05	0,007	0,04	0,08	0,01	0,13
Fe-4% Cr	<0,05	0,08	0,09	3,9	<0,05	0,007	0,04	0,08	0,01	0,13
Fe-24% Cr	<0,05	0,03	0,01	23,7	0,01	0,001	0,04	0,08	0,01	0,13
Погрешность анализа, %	0,010	0,008	0,012	0,08	0,010	0,002	0,01	0,012	0,005	0,010

Так как содержание углерода в этих сплавах меньше 0,05 по массе, это позволило исключить влияние углерода при азотировании. Легирование хромом было обусловлено тем, что хром является наиболее часто используемым легирующим элементом для сталей, подвергаемых различным видам химико-термической обработки.

Предварительную термообработку (ПТО) для сплавов Fe-2% Cr, Fe-4% Cr проводили в лабораторных камерных печах. Режимы ПТО включают два этапа.

- Первый этап термической обработки - закалка от температуры 950°C с охлаждением в воде.
- Второй этап – высокий отпуск при температурах 500°C, 550°C, 600°C, 650°C. Время нагрева составляло два часа и десять часов. Азотирование проводили в лабораторной муфельной печи в среде диссоциированного аммиака со степенью диссоциации 20-25%. Температура азотирования - 500°C, время процесса 30 часов.

Исходное состояние сплава Fe-24% Cr было получено закалкой с температуры 900°C и последующим старением при 400°C, 475°C, 500°C, 550°C в течение 1, 4, 20, 50, 100 ч и в некоторых случаях до 500 и 1000 ч. Термическую обработку монокристаллов проводили в вакуумной печи.

Методика проведения расчетов

Расчеты кинетики фазовых превращений неравновесных твердых растворов бинарных сплавов Fe-2Cr (ат.%), Fe-4 Cr (ат.%), Fe-24 Cr (ат.%) выполнены в разработанной компьютерной программе «Termodin». Программа позволяет вычислить размеры зародышей кластеров, коэффициент диффузии, кинетику зарождения и роста фазы σ , образующейся при спинодальном распаде твердого раствора α , время формирования объемной доли σ фазы.

Исходными данными для расчета являются кинетические и термодинамические параметры сплавов: плотность, молярная масса σ фазы, энергия активации диффузии, предэкспоненциальный множитель коэффициента диффузии, межфазная поверхностная энергия, представленные в таблице 2.

Исходные данные для расчета образования σ фазы.

Средний радиус кристалла, $R_{ср}$, нм	Плотность фазы, ρ , $\frac{\text{г}}{\text{м}^3}$	Молярная масса фазы M , г/моль	Энергия активации E , Дж/моль	Предэкспоненциальный множитель коэффициента диффузии, D , $\frac{\text{м}^2}{\text{сек}}$	Поверхностная энергия σ , $\frac{\text{Дж}}{\text{м}^2}$
4	$7,55 \cdot 10^6$	107,86	215000 [6]	0,000187[6]	0,7 [7]

Для расчетов размеров кластеров необходимы данные о содержании хрома, как основного легирующего элемента в пересыщенном твердом растворе и в σ фазе при различных температурах старения и высоком отпуске, которые определили из диаграммы состояния Fe-Cr, представленной на рисунке 1.

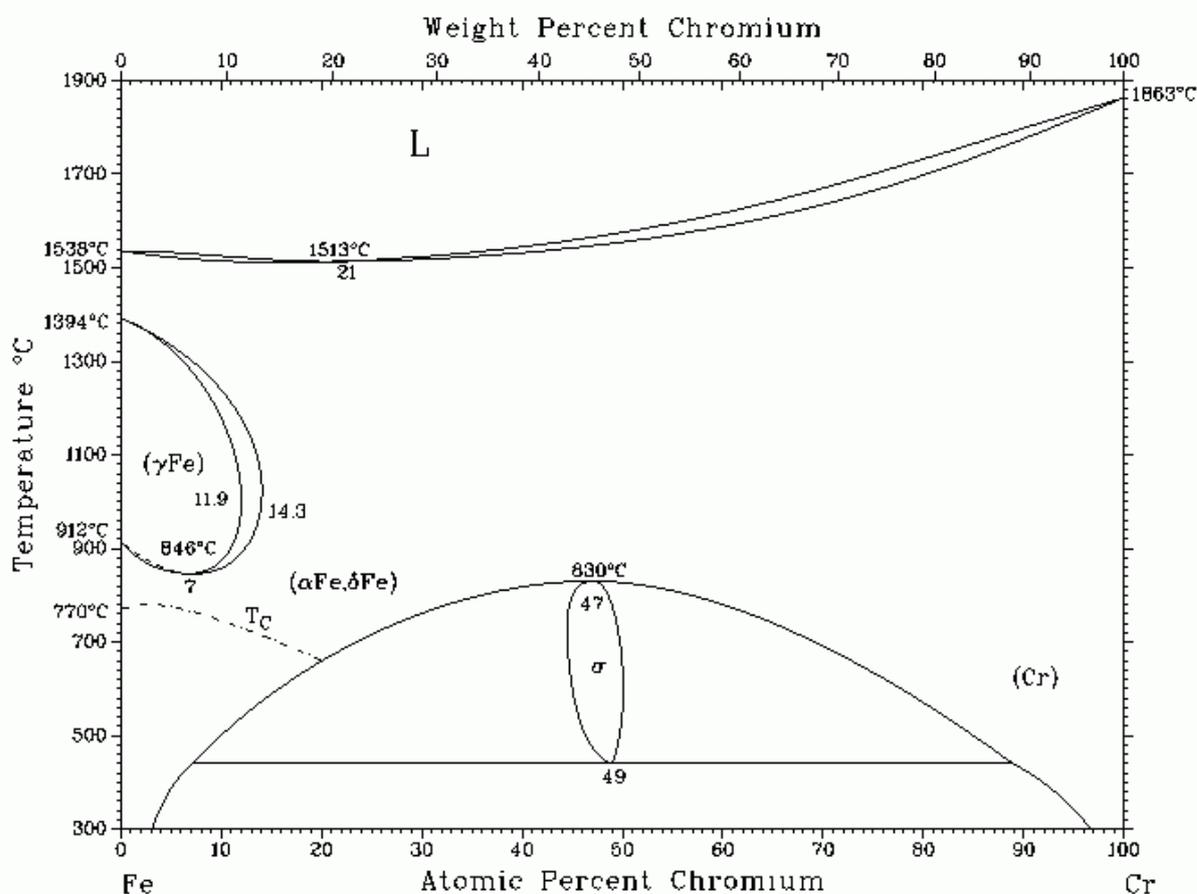


Рис. 1. Равновесная диаграмма состояния Fe-Cr.

Процесс распада пересыщенного твердого раствора является диффузионным, поэтому целесообразно рассчитать коэффициент диффузии

при зарождении и росте кластера, образующегося в твердом растворе при изотермической выдержке. Расчетные данные коэффициента диффузии при температурах старения для сплава Fe-24 Cr (ат.%) и при температурах высокого отпуска для сплава Fe-2Cr (ат.%), Fe-4 Cr (ат.%) представлены в таблице 3.

Таблица 3.

Расчетные значения коэффициента диффузии для бинарных сплавов: Fe-2 Cr (ат.%), Fe-4 Cr(ат.%), Fe-24 Cr(ат.%)

Температура высокого отпуска, °С	Коэффициент диффузии, $\frac{м^2}{сек}$ для сплава Fe- 2% Cr	Коэффициент диффузии, $\frac{м^2}{сек}$ для сплава Fe- 4% Cr	Температура старения, °С	Коэффициент диффузии, $\frac{м^2}{сек}$ для сплава Fe- 24% Cr
500	$5,57 \cdot 10^{-19}$	$5,57 \cdot 10^{-19}$	400	$3,87 \cdot 10^{-21}$
520	$1,29 \cdot 10^{-18}$	$1,29 \cdot 10^{-18}$	420	$1,17 \cdot 10^{-20}$
540	$2,89 \cdot 10^{-18}$	$2,89 \cdot 10^{-18}$	440	$3,34 \cdot 10^{-20}$
560	$4,25 \cdot 10^{-18}$	$4,25 \cdot 10^{-18}$	460	$8,99 \cdot 10^{-20}$
580	$6,2 \cdot 10^{-18}$	$6,2 \cdot 10^{-18}$	475	$1,82 \cdot 10^{-19}$
600	$2,57 \cdot 10^{-17}$	$2,57 \cdot 10^{-17}$	480	$2,29 \cdot 10^{-19}$
620	$4,98 \cdot 10^{-17}$	$4,98 \cdot 10^{-17}$	500	$5,57 \cdot 10^{-19}$
640	$1,27 \cdot 10^{-16}$	$1,27 \cdot 10^{-16}$	520	$1,29 \cdot 10^{-18}$
660	$1,72 \cdot 10^{-16}$	$1,72 \cdot 10^{-16}$	540	$2,89 \cdot 10^{-18}$
680	$3,08 \cdot 10^{-16}$	$3,08 \cdot 10^{-16}$	550	$4,25 \cdot 10^{-18}$

Анализ таблицы 3 показал, что при увеличении температуры в процессе термической обработки сплавов диффузионные процессы протекают интенсивнее, что связано с увеличением кинетической энергии атомов в пересыщенном твердом растворе и увеличением размеров кластеров.

Расчитаны и построены зависимости размеров кластеров от температуры, образующихся на начальных стадиях распада пересыщенного твердого раствора при температурах, соответствующих высокому отпуску от 500°С до 700°С с интервалом 50°С для сплавов Fe-2% Cr, Fe-4% Cr. Радиус

кластера при температуре 500°C достигает 0,67 нм для сплава Fe-2% Cr и 1,4 нм при температуре 500°C для сплава Fe-4% Cr (рисунок 2). Ранее проведенные экспериментальные работы С.А. Герасимовым [4] свидетельствуют о том, что увеличение содержания хрома в сплаве приводит к увеличению размера нитридных частиц. Так, при температуре азотирования 540° С в сплаве Fe-2% Cr образуются нитриды размером ~ 1,6 нм, а в сплаве Fe-4% Cr при той же температуре азотирования их размер составляет ~ 4 нм [5]. Расчетные данные указывают на то, что при температуре 540°C в сплаве Fe-2% Cr образуются кластеры размером ~ 1,8 нм, а в сплаве Fe-4% Cr образуются кластеры размером ~ 3 нм при той же температуре.

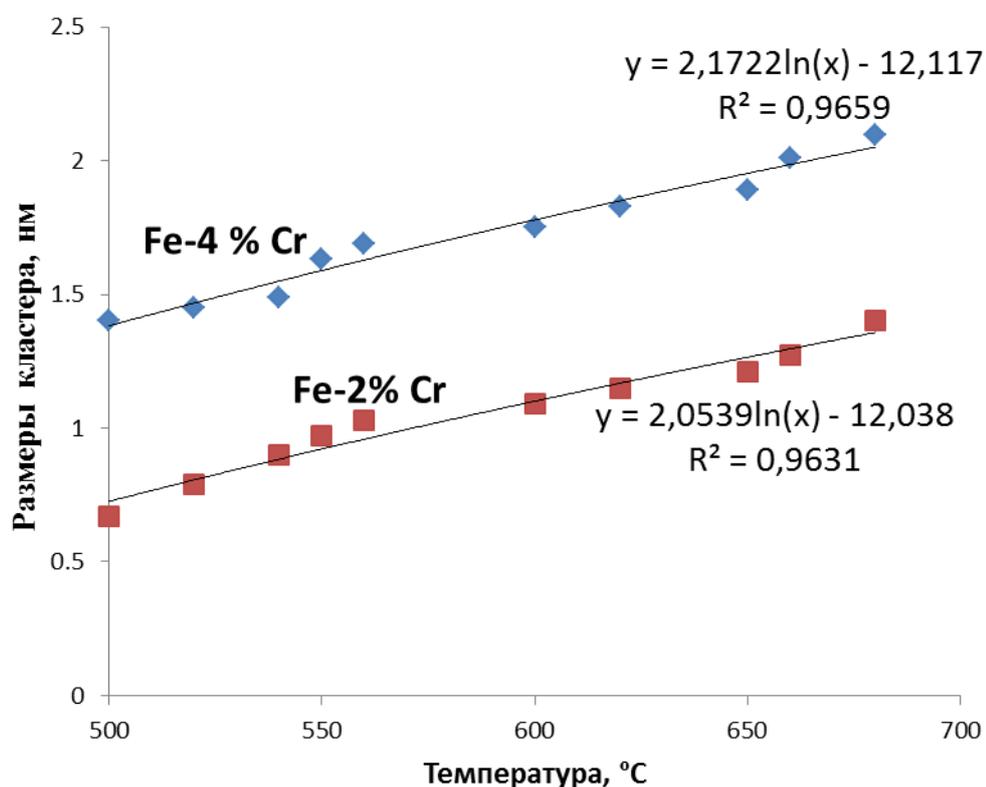


Рис. 2. Расчетная зависимость размера кластера от температуры изотермической выдержки для бинарных сплавов Fe-2%Cr и Fe-4%Cr.

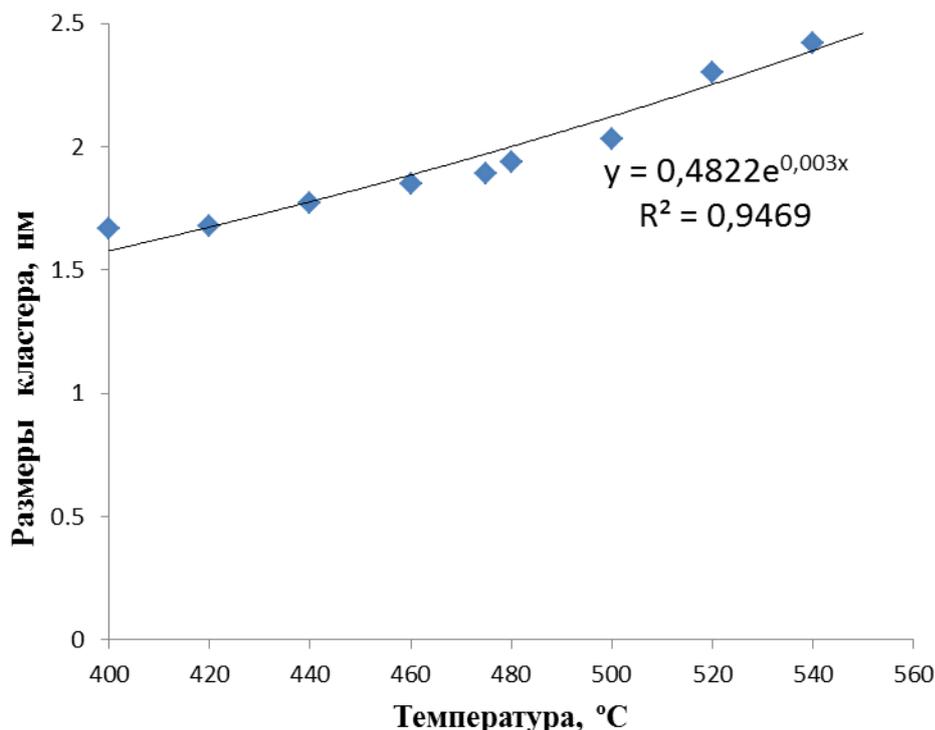


Рис. 3. Расчетная зависимость размера кластера от температуры изотермической выдержки для бинарного сплава Fe-24%Cr .

По результатам расчета установлено, что при температуре старения 475 °C сплава Fe-24% Cr образуются кластеры радиусом 1,89 нм. Из ранее проведенных экспериментальных исследований Е.З. Винтайкиным [5] следует вывод о том, что в результате термической обработки сплава Fe-24% Cr при температуре 475°C образуются сегрегации, размер которых может грубо оценен по нейтронограммам как 1-2 нм.

Анализ полученных результатов

На основе исходных кинетических и термодинамических данных, представленных в таблице 2, рассчитана кинетика образования σ фазы с объемной долей 1%, 10%, 40% в сплаве Fe-24 Cr (ат.%). На основе расчетных данных построены изотермические диаграммы распада неравновесного закаленного сплава, представленные на рисунке 4. При временах старения более чем 100 часов и температуре 550°C наблюдается достижение равновесной концентрации в зонах- дискообразных объединений кластеров. В результате расслоения содержание хрома в матрице уменьшается, а железа возрастает. Увеличение содержания железа приводит к повышению температуры магнитного превращения.

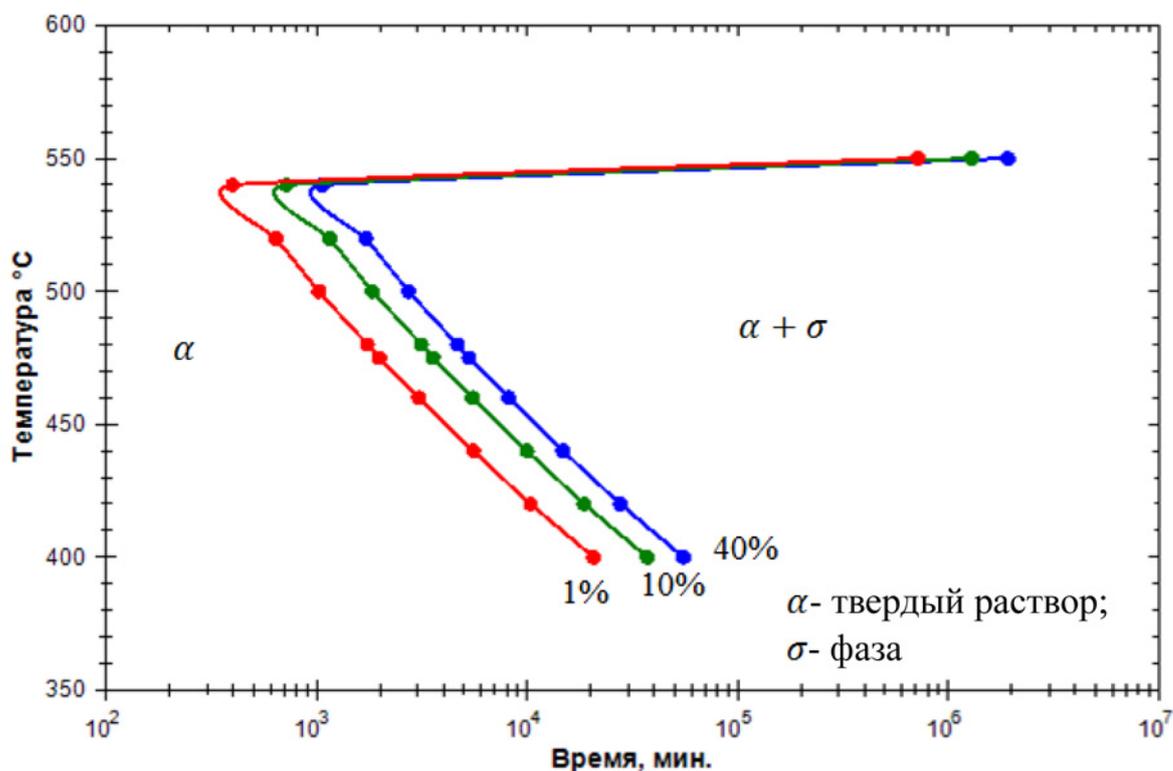


Рис. 4. Расчетные изотермические диаграммы для бинарного сплава Fe-24Cr (ат.%).

Расчитанные и построенные изотермические диаграммы распада для сплава Fe-24Cr (ат.%) свидетельствуют, что при 500°C в течение 17 часов изотермической выдержки, образуется 1% объемной доли кластеров, 30 часов - 10%, 45 часов - 40% в матрице сплава. Система Fe - Cr удовлетворяет условиям, необходимым для протекания спинодальной реакции. Действительно, сплавы Fe-Cr образуются с поглощением тепла, выделения имеют структуру, аналогичную структуре исходного твердого раствора, а зоны выделений когерентно связаны с матрицей [5].

Основные выводы

Сплавы железо- хром на протяжении многих лет являлись предметом исследований, в связи с явлением «хрупкости 475°C». Однако вопрос о природе увеличения прочности и существенного уменьшения пластичности этих сплавов в результате отжига при 400-550°C до сих пор не выяснен, поскольку ни металлографические, ни рентгеновские исследования не обнаруживали никаких структурных особенностей, сопутствующих изменению механических свойств.

В работе проведены расчеты кинетики распада твердого раствора α в системе Fe-Cr с целью определения температурно-временных параметров образования зародышей кластеров на начальной стадии распада и времени образования кристаллов размером 2 нм с ОЦК решеткой с объемной долей 1%, 10%, 40% в матрице сплава.

Расчетным путем получены результаты при температуре 475°C в сплаве Fe-24 Cr(ат.%) образуются кластеры радиусом 2 нм с объемной долей 10% в матрице в течение 60 часов. Экспериментально доказано, что при достижении радиуса зон 1,3 нм (50 часовой отжиг) пластичность при комнатной температуре резко падает [5]. Механические свойства сплавов зависят от структурного состояния, то можно сделать вывод, что охрупчивание сплава Fe-24 Cr(ат.%) в результате отжига при 475°C обуславливается распадом твердого раствора с возникновением сферических зон, состоящих из кластеров.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы», ГК № 16.523.11.3010 по теме «Создание комплекса вакуумных и ионно-вакуумных технологий химико-термической обработки деталей машин с получением наноструктурированного состояния диффузионных слоёв».

Список литературы

1. Белоус М.В., Москаленко Ю.Н. Пермяков В.Г. Фазовые превращения при отпуске закаленных сплавов системы железо-азот // Физика металлов и металловедение. 1969. Т. 28, вып. 5. С. 894-902.
2. Курихина Т.В., Симонов В.Н., Герасимов С.А. Расчет влияния предварительной термической обработки перед азотированием на размер зародышей нитрида железа // Наука и образование. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Электрон. журн. 2012. № 11. DOI: [10.7463/1112.0496755](https://doi.org/10.7463/1112.0496755)
3. Курихина Т.В. Математическая модель кинетики фазовых превращений в никелевых сплавах // Будущее машиностроения России: сб. трудов. Всерос. конф. молодых ученых и специалистов (Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана, 26-29 сентября 2012 г.). М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2012. С. 90-91.

4. Герасимов С.А. Научные основы разработки технологических процессов азотирования конструкционных легированных сталей, обеспечивающих повышение работоспособности изнашивающихся сопряжений машин: автореф. ... докт. техн. наук. М., 1997. 32 с.
5. Винтайкин Е.З., Лошманов А.А. О природе хрупкости 475°С железохромовых сплавов // Доклады Академии наук СССР. 1967. Т. 176, № 4. С. 473-476.
6. Григорьев И.С, Мейлихова Е.З. Физические величины: Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1231 с.
7. Миссол В. Поверхностная энергия раздела фаз в металлах: пер. с польск. М.: Металлургия, 1978. 176 с.

Aanalysis of kinetics of phase transformations in non-equilibrium solid solutions of systems such as Fe-2Cr (at.%), Fe-4 Cr (at.%), Fe-24Cr (at.%)

05, May 2013

DOI: [10.7463/0513.0566894](https://doi.org/10.7463/0513.0566894)

Kurihina T.V., Simonov V.N.

Bauman Moscow State Technical University, 105005, Moscow, Russian Federation
tatiana_valer@inbox.ru

In this work the authors calculated phase transformation kinetics in non-equilibrium solid solutions of binary alloys such as Fe-2 Cr (at.%), Fe-4 Cr (at.%), Fe-24Cr (at.%). In the literature [1] there is information on the impact of pre-heat treatment (PHT) on the size of iron nitrides after nitriding. Using the “Termodin” program [2, 3], they calculated cluster sizes, diffusion coefficients at temperatures of isothermal ageing, time of nucleation and time of the growth of the clusters, nucleation rate and growth rate of clusters which were formed at initial stages of decomposition of the supersaturated solid solution. Formation kinetics of a given volume fraction of the σ phase was also calculated. The obtained results allowed to control the structure of alloys, depending on heat treatment

Publications with keywords: [treatment](#), [phase transformations](#), [nitriding](#), [clusters](#), [heat treatment](#), [the binary alloys](#)

Publications with words: [treatment](#), [phase transformations](#), [nitriding](#), [clusters](#), [heat treatment](#), [the binary alloys](#)

References

1. Belous M.V., Moskalenko Iu.N. Permiakov V.G. Fazovye prevrashcheniia pri otpuske zakalennykh splavov sistemy zhelezo-azot [The phase transformations during tempering of quenched alloys of the system "iron-nitrogen"]. *Fizika metallov i metallovedenie*, 1969, vol. 28, no. 5, pp. 894-902.
2. Kurikhina T.V., Simonov V.N., Gerasimov S.A. Raschet vliianiia predvaritel'noi termicheskoi obrabotki pered azotirovaniem na razmer zarodyshei nitrída zheleza [Calculation of thermal pre-treatment before nitriding on the size of the nuclei of iron nitride]. *Nauka i obrazovanie MGTU im. N.E. Baumana* [Science and Education of the Bauman MSTU], 2012, no. 11. DOI: [10.7463/1112.0496755](https://doi.org/10.7463/1112.0496755)

3. Kurikhina T.V. Matematicheskaia model' kinetiki fazovykh prevrashchenii v nikelovykh splavakh [Mathematical model of kinetics of phase transformations in Nickel alloys]. *Budushchee mashinostroeniia Rossii: sb. trudov. Vseros. konf. molodykh uchenykh i spetsialistov* [The future of mechanical engineering of Russia: collection of works. All-Russian conference of young scientists and specialists]. Moscow, Bauman MSTU, 26-29 September, 2012, Moscow, Bauman MSTU Publ., 2012, pp. 90-91.
4. Gerasimov S.A. *Nauchnye osnovy razrabotki tekhnologicheskikh protsessov azotirovaniia konstruktsionnykh legirovannykh stalei, obespechivaiushchikh povyshenie rabotosposobnosti iznashivaiushchikhsia sopriazhenii mashin. Avtoreferat dokt. tekhn. nauk diss.* [Scientific basis for the development of technological processes of nitriding of structural alloy steels ensuring increased efficiency of wearing machine pairings. Abstract of dr. diss.]. Moscow, Bauman MSTU, 1977. 32 p.
5. Vintaikin E.Z., Loshmanov A.A. O prirode khрупkosti 475°C zhelezokhromovykh splavov [On the nature of the fragility of 475°C iron-chrome alloys]. *Doklady Akademii nauk SSSR*, 1967, vol. 176, no. 4, pp. 473-476.
6. Grigor'ev I.S., Meilikhova E.Z. *Fizicheskie velichiny: Spravochnik* [Physical quantities: a Handbook]. Moscow, Energoatomizdat, 1991. 1231 p.
7. Missol V. *Poverkhnostnaia energiiia razdela faz v metallakh* [The surface energy of the phase separation in metals]. Transl. from Polish. Moscow, Metallurgiiia, 1978. 176 p.