

Henryk WOŹNICA, Kazimierz DUCKI,
Edward LASOK, Krystyna ZĘBALA

Instytut Inżynierii Materiałowej

ZMIANY STRUKTURALNE W STOPACH ŻELAZO-AZOT ZACHODZĄCE PODZAS OBRÓBKI CIEPLNEJ

Streszczenie. W pracy badano zmiany strukturalne w stopach Fe-N otrzymanych drogą wysokotemperaturowego azotowania przy temperaturze 950°C. Po wolnym chłodzeniu azotowego austenitu otrzymuje się strukturę złożoną z ferrytu i azotków γ' , zaś szybkie oziębianie prowadzi do uzyskania struktury martenzytu azotowego. Przemiany martenzytu azotowego w trakcie odpuszczania rozpoczynają się wydzieleniem azotków α'' na splotach dyslokacji, a następnie zachodzi przebudowa azotków α'' w azotki δ' przy wyższej temperaturze odpuszczania.

1. Wstęp

W metastabilnym układzie Fe-N (rys. 1) występuje szereg faz, które zostały szczegółowo opisane w licznych pracach i monografiach [1, 2, 3, 4].

Krótką charakterystykę tych faz podano w tablicy 1 [3].

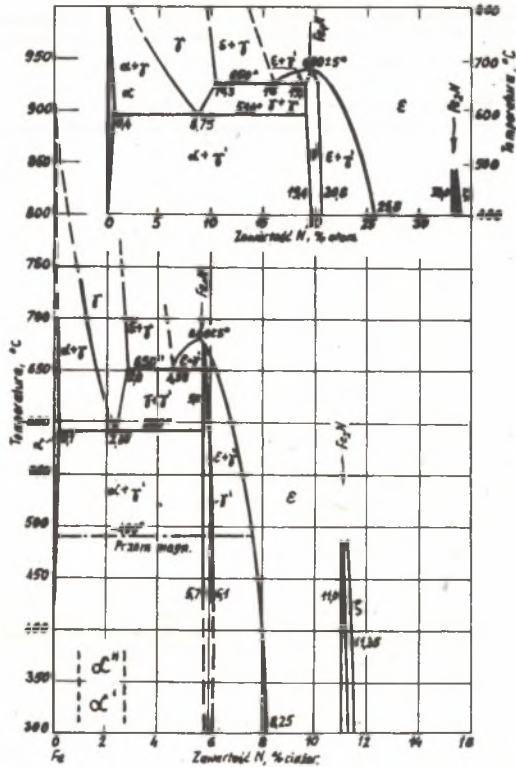
Mniej znane są natomiast przemiany w stopach Fe-N zachodzące podczas obróbki cieplnej. W niniejszej pracy starano się scharakteryzować produkty rozpadu austenitu azotowego przy chłodzeniu oraz przemiany martenzytu azotowego w trakcie odpuszczania.

Przemiany austenitu przechłodzonego w stopach Fe-N wykazują duże podobieństwo do przemian austenitu w stopach Fe-C (rys. 2). W zależności od szybkości chłodzenia i temperatury przemiany można otrzymać [2, 3, 4, 8]: - mieszaninę ferrytu (α) i azotków Fe_4N (γ') o budowie płytkowej przy izotermicznym chłodzeniu pomiędzy temperaturą przemiany autektoidalnej i temperaturą początku przemiany martenzytycznej M_s - rys. 2.

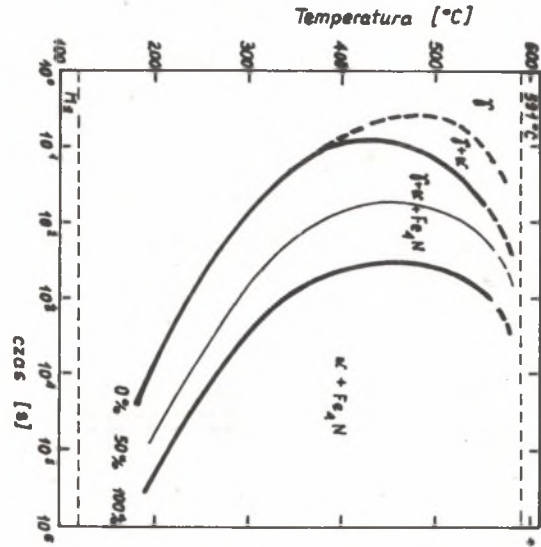
Wytrzymanie izotermiczne poniżej temperatury 300°C prowadzi do powstania wydzieleni azotka Fe_{16}N_2 (α'') w postaci płytek zorientowanych równolegle do płaszczyzny $\{100\}_{\alpha''}$.

Izotermiczne wytrzymanie stopów Fe-N w temperaturach powyżej 300°C prowadzi do wydzieleni azotków δ' na płaszczyźnie $\{012\}_{\alpha}$, posiadających kształt płytek o pasemkowej budowie, prawdopodobnie spowodowanej poślizgiem wzdłuż płaszczyzny $\{011\}_{\alpha}$;

- strukturę martenzytu azotowego (α') poprzez szybkie chłodzenie z zakresu występowania austenitu azotowego (γ) do temperatur poniżej początku



Rys. 1. Wykres równowagi metastabilnej stopów żelazo-azot [2]

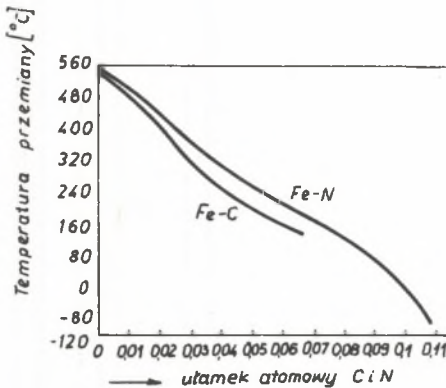


Rys. 2. Wykres czas-temperatura-przemiana dla stopu Fe-1,9 % N austenitowanego przez 2 min. przy temperaturze 700°C [6]

Charakterystyka faz metastabilnego układu Fe-N

Nazwa fazy i symbol	Struktura krystaliczna	Graniczne zawartości azotu [%]	Wymiary sieci [Å]	Zawartość azotu [%]
Ferryt azotowy α	Sieć regularna przestrzennie centrowana	0 ÷ 0,1% Fe ÷ FeN _{0,01}	a = 2,866 a = 2,869	0 0,1
Austenit azotowy γ	Sieć regularna płasko centrowana	0 ÷ 2,8% Fe ÷ FeN _{0,12}	a = 3,571 a = 3,615 a = 3,645 a = 3,654	0 1,5 2,4 2,8
Azotek Fe ₄ N γ'	Sieć regularna płasko centrowana	5,29 ÷ 5,7% FeN _{0,23} ÷ FeN _{0,24} 5,76 ÷ 6,20% FeN _{0,24} ÷ FeN _{0,26}	a = 3,791 a = 3,801 a = 3,787 a = 4,795	5,29 5,71 5,75 6,10
Azotek ϵ	Sieć heksagonalna zwarta o uporządkowanej strukturze dla składów odpowiadających Fe ₄ N i Fe ₂ N	5,70 ÷ 11,0% FeN _{0,24} ÷ FeN _{0,49}	a = 2,600; c = 4,344 a = 2,657; c = 4,380 a = 2,770; c = 4,432	5,70 7,30 11,0
Azotek Fe ₂ N ξ	Sieć ortorombowa przestrzennie centrowana i prymitywna	11,1 ÷ 11,3% FeN _{0,50} ÷ FeN _{0,49}	a = 2,762; b = 4,830 c = 4,416	11,30
Martensyt azotowy α'	Sieć tetragonalna przestrzennie centrowana	jak faza γ	a = 2,851; c = 3,071	2,30
Azotek Fe ₁₆ N ₂ α''	Sieć tetragonalna przestrzennie centrowana	3,1% FeN _{0,13}	a = 5,72; c = 6,29	3,10

przemiany martenzytycznej, która zależy od stopnia nasycenia austenitu azotem - rys. 3.



Rys. 3. Zależność temperatury M_s od zawartości C i N dla stopów Fe-C i Fe-N [8]

Struktura stopu jest mieszaniną ferrytyczno-azotkową odpowiadającą strukturze sorbitycznej stali węglowej [3, 5, 7, 9]. Tak więc, w stopach Fe-N podczas procesów obróbki cieplnej należy oczekiwać podobnych zmian struktury i własności jak w stopach Fe-C.

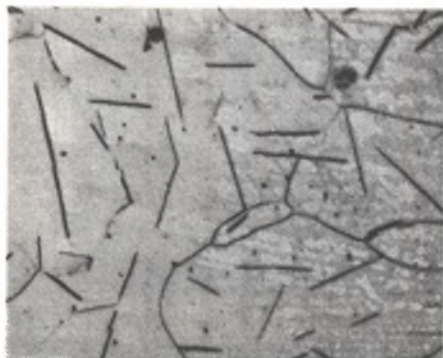
2. Przebieg badań

Badania przeprowadzono na próbkach wykonanych z taśm o grubości 0,4 mm z żelaza Armco o następującym składzie chemicznym: 0,022% C, 0,082% Mn, 0,031% Si, 0,027% P, 0,0062% N. Azotowanie przeprowadzono w atmosferze zdysocjowanego amoniaku przy temperaturze 950°C w czasie 5 i 15 godzin z następnym chłodzeniem na powietrzu i w wodzie. Część próbek chłodzonych w wodzie odpuszczono w temperaturze 450°C w czasie 15 minut. Zawartość azotu w próbkach określano metodą Balzera na exalografie typu EA-1. Ze wzrostem czasu azotowania od 5 do 15 godzin koncentracja azotu w próbkach zmniejszała się od ok. 0,23% do ok. 0,87%.

Zmiany strukturalne żelaza Armco nasyconego azotem zachodzące podczas obróbki cieplnej prześledzono na mikroskopie świetlnym i mikroskopie elektronowym techniką cienkich folii.

3. Wyniki badań

W stanie wyjściowym próbki posiadały strukturę ferrytyczną. Po azotowaniu w temperaturze 950°C z następnym chłodzeniem na powietrzu, w osnowie



Rys. 4. Struktura ferrytyczna z licznymi wydzieleniami azotków żelaza. Próbką po azotowaniu przy temperaturze $950^{\circ}\text{C}/5\text{h}$, ochłodzona na powietrzu. Pow. 400x.



Rys. 5. Struktura ferrytyczna z licznymi wydzieleniami azotków żelaza w osnowie i po granicach ziarn ferrytu. Próbką po azotowaniu przy temperaturze $950^{\circ}\text{C}/15\text{h}$ - powietrze. Pow. 400x

ferrytycznej ujawniono iglaste wydzielienia azotków żelaza występujące zarówno w ziarnach roztworu stałego oraz w obszarze przy granicach ziarn (rys. 4). Przedłużenie czasu azotowania z 5 do 15 godzin spowodowało wyraźne pogrubienie i wydłużenie wydzieleni azotków oraz wzrost wielkości ziarna austenitu, co w konsekwencji prowadzi do utworzenia gruboziarnistej struktury ferrytyczno-azotkowej (rys. 5).

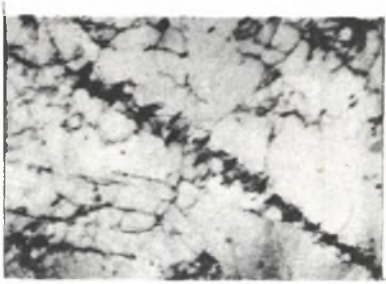
Azotki rozmieszczone w osnowie ferrytycznej mają z reguły większe rozmiary od wydzieleni znajdujących się przy granicy. Szczególnie daje się to zauważyć po azotowaniu w czasie 15 godzin.

Występowanie azotków w obszarze, jak również wzdłuż granic ziarn ferrytu pozwala przypuszczać, że w procesie azotowania wysokotemperaturowego dyfuzja atomów azotu przebiega głównie wzdłuż granic ziarn, a następnie zachodzi wnikanie w objętość ziarna [10].

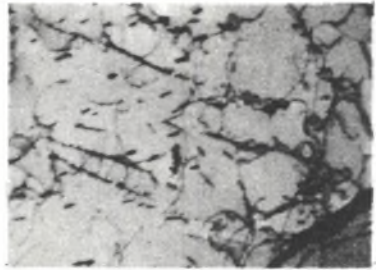
Obserwacje na cienkich foliach próbek chłodzonych na powietrzu ujawniły występowanie w osnowie ferrytycznej azotków α'' i γ' . Drobne wydzielienia azotków α'' rozmieszczone są głównie na splotach dyslokacji w ferrycie (rys. 6, 7) i charakteryzują się szeregowym ułożeniem.

Azotki γ' posiadają znacznie większe rozmiary, wydłużony iglasty kształt (rys. 7, 8) i pasemkową budowę (rys. 9). Szeregowe ułożenie drobnych wydzieleni azotków α'' (rys. 6, 7), jak również charakterystyczna płytkowa budowa strukturalna azotka γ' (rys. 9) pozwalają przypuszczać, że azotek γ' powstaje w wyniku koalescencji i przebudowy struktury krystalicznej azotków α'' .

W próbkach chłodzonych po azotowaniu w wodzie ujawniono strukturę martenzytu iglastego, przy czym po austenityzowaniu w czasie 5 godzin uzyskano martenzyt drobnoiglasty (rys. 10), natomiast przedłużenie czasu azoto-



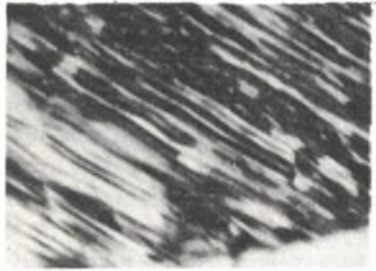
Rys. 6. Wydzielenia azotków α' ułożone szeregowo oraz pojedynczo na splotach dyslokacji. Próbką azotowana przy temperaturze $950^{\circ}\text{C}/15\text{h}$ - powietrze. Pow. 20 000x



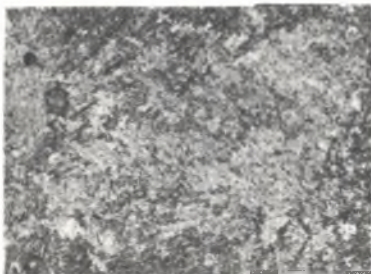
Rys. 7. Drobne wydzielenia azotków α' ułożone szeregowo oraz duże azotki γ' w osnowie ferrytycznej. Próbką po azotowaniu przy temperaturze $950^{\circ}\text{C}/15\text{h}$ - powietrze. Pow. 27 000x



Rys. 8. Duże wydzielenie azotki γ' oraz drobne azotków α' na splotach dyslokacji. Próbką azotowana przy temperaturze $950^{\circ}\text{C}/15\text{h}$ - powietrze. Pow. 27 000x



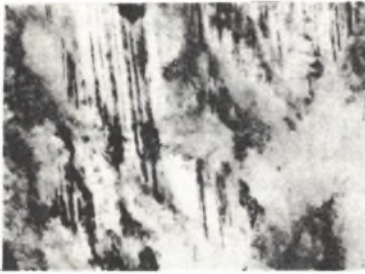
Rys. 9. Struktura azotki γ' - szczegół rysunku 8; widoczna budowa paskowa. Pow. 130 000x



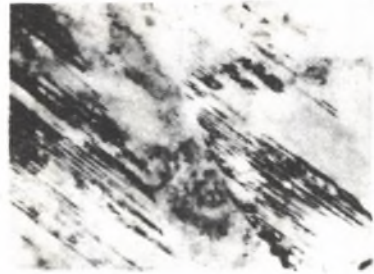
Rys. 10. Struktura drobnoiglastego martenzytu azotowego. Azotowanie $950^{\circ}\text{C}/5\text{h}$ - woda. Pow. 400x



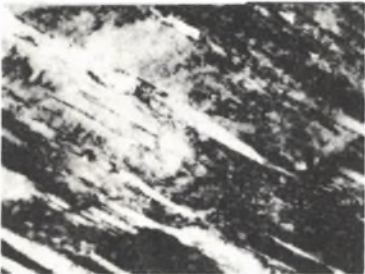
Rys. 11. Struktura gruboiglastego martenzytu azotowego. Azotowanie $950^{\circ}\text{C}/15\text{h}$ - woda. Pow. 400x



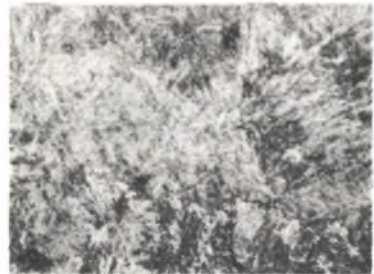
Rys. 12. Struktura martenzytu azotowego. Widoczne obszary o zróżnicowanej gęstości dyslokacji. Azotowanie $950^{\circ}\text{C}/5\text{h}$ - woda. Pow. $33000\times$



Rys. 13. Struktura martenzytu azotowego. Blokowanie i inicjowanie przebiegu pęktek przez granicę bliźniaczą. Azotowanie $950^{\circ}\text{C}/5\text{h}$ - woda. Pow. $33000\times$



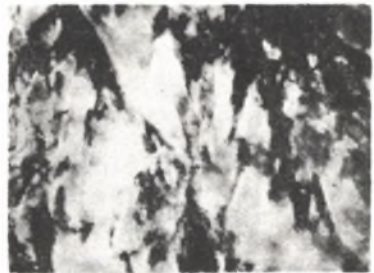
Rys. 14. Struktura martenzytu azotowego o dużej gęstości dyslokacji. Azotowanie $950^{\circ}\text{C}/15\text{h}$ - woda. Pow. $50000\times$



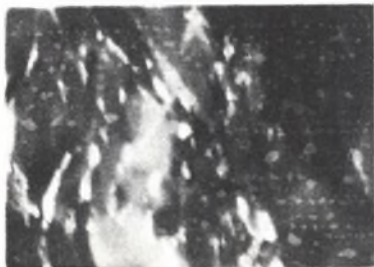
Rys. 15. Struktura martenzytu azotowego odpuszczonego przy temperaturze $450^{\circ}\text{C}/15$. Widoczny zachowany jeszcze iłasty układ martenzytu azotowego. Azotowanie $950^{\circ}\text{C}/15\text{h}$ - woda. Pow. $400\times$



Rys. 16. Równoległe układy wydzieleni azotków δ' w obszarach martenzytu o niewielkim stopniu zdefektowania. Azotowanie $950^{\circ}\text{C}/15\text{h}$ - woda oraz odpuszczanie $450^{\circ}\text{C}/15'$. Pow. $65000\times$



Rys. 17. Struktura martenzytu azotowego o zróżnicowanej gęstości dyslokacji. Azotowanie $950^{\circ}\text{C}/15\text{h}$ - woda oraz odpuszczanie $450^{\circ}\text{C}/15'$. Pow. $33000\times$



Rys. 18. Pole ciemne struktury przedstawionej na rys. 17. Wiodące wydzielienia azotków α'' rozmieszczone w obszarach o dużym stopniu zdefektowania. Pow. 33000x

ciemnym ujawniły obok dużych wydzieleni igłowych azotka δ' wydzielienia α'' o kształcie nieregularnym skoncentrowane w obszarach o dużej gęstości dyslokacji (rys. 17, 18).

4. Wnioski

1. Wygrzewanie żelaza Armco w atmosferze zdysocjowanego amoniaku w temperaturze 950°C umożliwia nasycenie żelaza azotem na drodze dyfuzji. W zależności od czasu wygrzewania stężenie azotu wynosiło od 0,239% - po 5 godzinach, do 0,874% - po 15 godzinach.
2. Chłodzenie na powietrzu próbek azotowanych w temperaturze 950°C prowadzi do wydzielania azotków δ' o charakterystycznej iglastej budowie. Badania substruktury pozwalają przypuszczać, że powstały one w wyniku koalescencji i przebudowy struktury krystalicznej drobnych azotków α'' wydzielonych na splotach dyslokacji.
3. Szybkie chłodzenie stopów Fe-N z zakresu występowania austenitu azotowego umożliwia uzyskanie struktury martenzytu azotowego o budowie iglastej zbliżonej do martenzytu stali niskowęglowej.
4. Podczas odpuszczania martenzytu azotowego następuje wydzielanie z przesyconego roztworu azotków α'' i δ' . W strukturze martenzytu odpuszczonego w obszarach o dużej gęstości dyslokacji występują azotki α'' , natomiast w sąsiedztwie azotków δ' osnowa jest mniej zdefektowana.

wania do 15 godzin spowodowało powstanie struktury martenzytu gruboiglastego (rys. 11).

Obserwacje na cienkich foliach wykonanych z próbek azotowanych w czasie 5 godzin ujawniły występowanie typowej struktury martenzytycznej (rys. 12, 13, 14).

Odpuszczanie w temperaturze 450°C w czasie 15 minut próbek hartowanych po azotowaniu w temperaturze 950°C w czasie 15 godzin nie doprowadziło do całkowitego zaniku igieł martenzytu (rys. 15).

W obszarach martenzytu o niewielkim stopniu zdefektowania ujawniono iglaste wydzielienia azotków δ' (rys. 16).

Obserwacje przeprowadzone w polu

LITERATURA

- [1] Awierin W.W. i inni: Azot w metałkach, Moskwa, 1976, s. 31÷34.
- [2] Malkiewicz T.: Metaloznawstwo stopów żelaza - PWN Warszawa-Kraków, 1976, s. 63÷69.
- [3] Mortimer B.: Praca doktorska, Uniwersytet w Newcastle, 1971 (nie publikowana).
- [4] Kubalek E.: Harterei - Techn.Miettalungen t. 23, nr 3, 1968, s. 177-197.
- [5] Biełous M.W.: Moskalenko Ju.N., Piermiakow W.G.: Metale i termicz. obrab.miet., nr 3, 1974, s. 28÷30.
- [6] Bell T., Farnell B.C: The mech. of phase transf. in crystal solids, nr 33, 1969, s. 282÷287.
- [7] Biełous M.W., Moskalenko Ju.N.: Fizyka metalek i metalekowiedzenie, t. 28, nr 5, 1969, s. 894÷902.
- [8] Bell T.: J. Iron Steel Inst. t. 206, 1968, s. 1017÷1021.
- [9] Hrivnak I.: J. Iron Steel Inst. nr 11, 1966, s. 1108÷1113.
- [10] Przybyłowicz K.: Metaloznawstwo teoretyczne, Kraków 1973, s. 245÷252

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В СПЛАВАХ ЖЕЛЕЗО - АЗОТ ВО ВРЕМЯ ТЕПЛОВОЙ ОБРАБОТКИ

Резюме

В работе исследовано структурные изменения в сплавах Железо - Азот полученных путем высокотемпературного азотирования при температуре 950°C. После медленного охлаждения азотистого аустенита получаем структуру состоящую из феррита и нитридов γ' . Быстрое охлаждение ведет к получению структуры азотистого мартенсита. Превращения азотистого мартенсита во время отпуска начинаются выделением нитридов α'' на сплетания дислокаций, а затем начинается перестройка нитридов α'' в нитриды γ' при высшей отпускной температуре.

THE STRUCTURAL CHANGES IN IRON-NITROGEN ALLOYS DURING HEAT TREATMENT

Summary

In this work the structural changes in Fe-N alloys obtained during high-temperature nitriding at 950°C have been examined. During slow cooling of the nitrogen austenite the structure containing the ferrite and nitrides γ' has been obtained. After rapid cooling it is possible to obtain the nitrogen martensite structure. The transformations of nitrogen martensite during the tempering start with precipitations of nitrides α'' on the twist dislocations followed by transforming into nitrides γ' at the higher tempering temperature.