

© Н.И. Кардонина, Р.О. Дунай, А.С. Юровских, А.С. Колпаков, 2012 г.
ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»
г. Екатеринбург
powder2007@yandex.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СИСТЕМЕ Fe-N ПРИ НАГРЕВЕ*

В последние десятилетия мотивацией к исследованию фазового равновесия в системе Fe-N является в основном перспектива применения высокоазотистых фаз железа как магнитных материалов. Современное изучение фазовых превращений и магнитных свойств фаз проводят на ультрадисперсных порошках или пленках.

Считается, что среди всех кристаллических фаз системы Fe-N стабильными являются только α -, γ - и δ -фазы. Общеизвестно, что нитридные фазы железа нестабильны и диссоциируют при нагреве. В тоже время, именно нитриды γ' -Fe₄N, γ'' -FeN и γ''' -FeN, наряду с метастабильной фазой α'' -Fe₁₆N₂, вызывают сегодня наибольший интерес у исследователей в связи с обнаруженным у них ферромагнетизмом.

В данной работе проведено комплексное исследование формирования структуры, химического и фазового состава азотированных в виброкипящем слое при температуре 650 °С в течении 5 и 8 часов в среде диссоциированного аммиака ($p = 0,1$ МПа) порошков технического железа и их эволюции в процессе нагрева в атмосфере аргона и в вакууме. Основными методиками исследования являлись терморентгенография и термический анализ. Терморентгенографические исследования были выполнены в высокотемпературной камере AntonPaar НТК1200N в диапазоне температур 30–950 °С с шагом 100 °С до температуры 400 °С, далее с шагом 10 °С в интервале 400–950 °С в вакууме ($\sim 10^{-2}$ – 10^{-3} Па). Синхронный термический анализ (СТА) проводился на приборе Netzch STA 449C Jupiter; запись кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ) проводилась в интервале температур 30–1100 °С в проточной атмосфере аргона технической чистоты со скоростями нагрева и охлаждения 10 °С/мин. Содержание азота определяли микрорентгеноспектральным анализом на растровом электронном микроскопе Jeol JSM-6490LV с помощью системы комбинированного волно- и энергодисперсионного анализа Oxford Instruments Inca Energy 350.

* Работа выполнена при поддержке гранта УрФУ на проведение научных исследований молодыми учеными – кандидатами наук.

Исследования химического состава поверхности порошков методом микрорентгеноспектрального анализа показали, что азотирование при температуре 650 °С в течение 5 и 8 часов привело к содержанию азота в поверхностных слоях 5–7 вес.%. Концентрация азота на поверхности частиц соответствовала содержанию азота в ϵ -фазе.

Рентгеноструктурный анализ показал наличие во всех порошках трех фаз – феррита, и нитридов γ' -Fe₄N и ϵ -Fe_{2,3}N. Параметр решетки α -фазы для всех вариантов порошков был одинаковым $a = (0,2867 \pm 0,0001)$ нм. Рассчитанный период оказался выше значений такового для чистого железа, что согласно работе [1] соответствовало содержанию азота в феррите порядка 0,075 ат.%. Данное значение превышало равновесную концентрацию азота в α -Fe при комнатной температуре.

Параметр решетки γ' -нитрида Fe₄N для всех порошков был очень близким $a = 0,3797$ – $0,3798$ нм и хорошо согласовался с литературными данными [2] и соответствовал содержанию азота 19,9 ат.%. Данная концентрация азота в γ' -нитриде соответствует равновесному значению при комнатной температуре. Расчет параметров решетки ϵ -фазы показал, что в первом случае они составили – $a = 0,4747$ нм и $c = 0,4148$ нм. А для варианта 8-часового азотирования полученные значения ($a=0,4716$ нм и $c = 0,4390$ нм) соответствовали содержанию азота в ϵ -нитриде порядка 33 ат.%(более 10 весовых %) [3]. Данный состав ϵ -фазы очень близок к составу фазы ξ -Fe₂N.

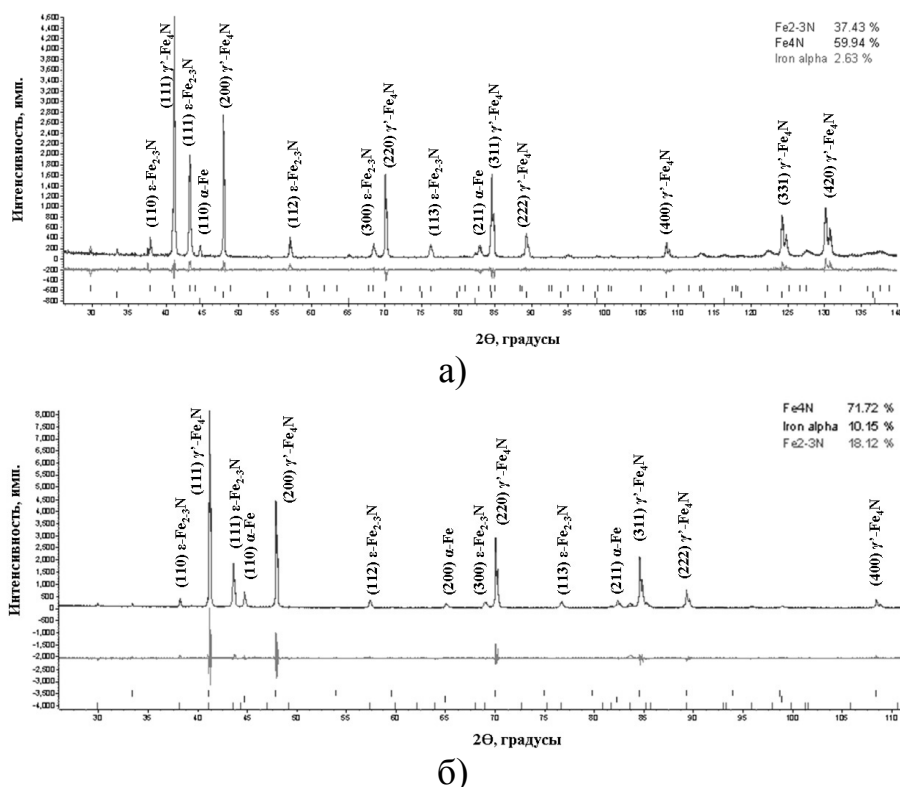


Рис. 1. Дифрактограммы азотированных при температуре 650 °С порошков технического железа: а) длительность азотирования 5 часов; б) длительность азотирования 8 часов

Расчет дифрактограмм по методу Ритвельда позволил установить, что с увеличением времени азотирования доля γ' -фазы в структуре поверхности возрастала от 60 до 72 %, а доля ε -фазы уменьшалась от 37 до 18 % (рис. 1).

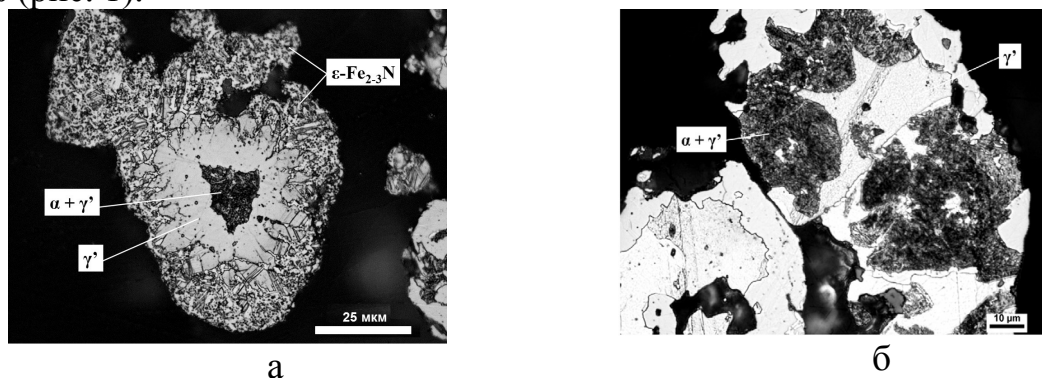


Рис. 2. Микроструктура азотированных при температуре 650 °С порошков технического железа: а) длительность азотирования 5 часов; б) длительность азотирования 8 часов

Исследования микроструктуры азотированных порошков методом оптической металлографии позволили выявить три структурных составляющих – зерна γ' -фазы и эвтектоид ($\alpha + \gamma'$) – во всех случаях, и ε -фазу – в порошке после 5-часового азотирования (рис. 2).

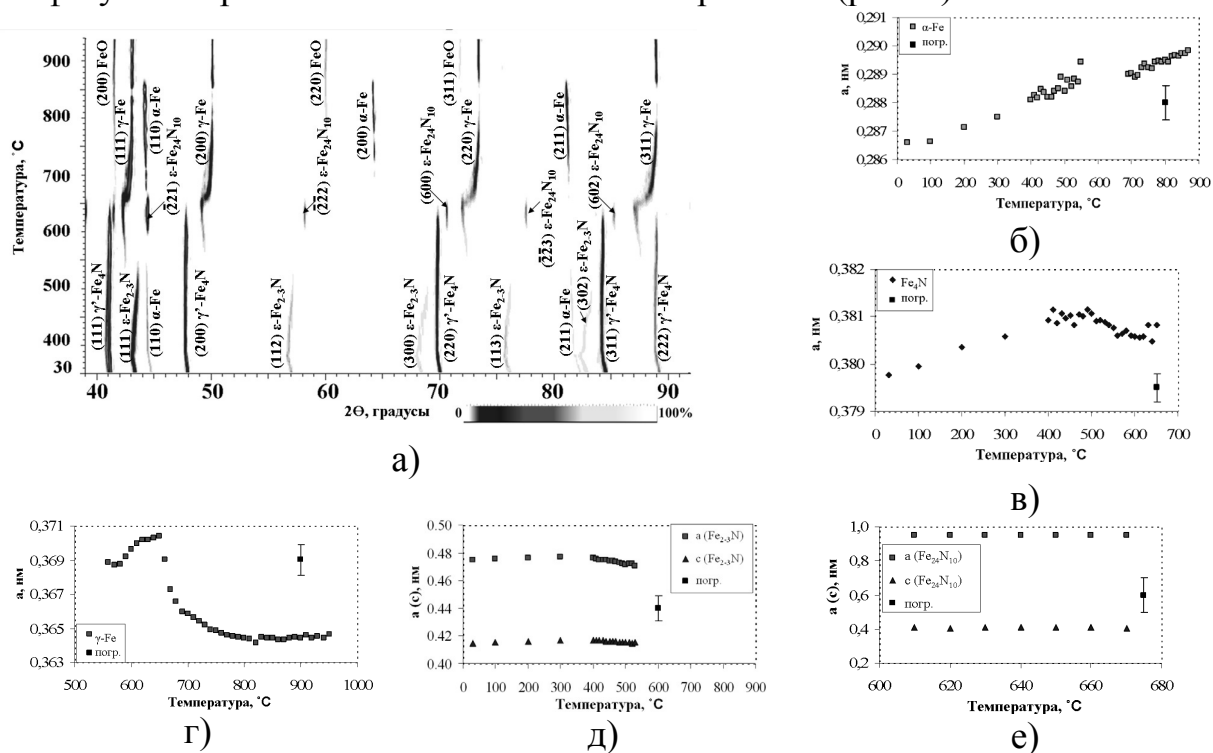


Рис. 3. Терморентгенограмма порошка азотированного в течение 5-часов (а); изменение параметров элементарных ячеек фаз α -Fe (б), γ' -Fe₄N (в), γ -Fe (г), ε -Fe_{2.3}N (д) и ε -Fe_{2.3}N₁₀ (е) при нагреве

Терморентгенографические исследования зафиксировали практически однотипный набор фазовых переходов в обоих случаях (рис. 3, 4). Обратные эвтектоидные превращения $(\alpha + \gamma') \rightarrow \gamma_N$ и $(\gamma + \gamma') \rightarrow \varepsilon$ наблюдались при температурах 540–550 и 610–620 °С соответственно. Для всех порошков, образовавшийся по эвтектоидной реакции ε -нитрид был идентифицирован как «промежуточная» фаза $\varepsilon\text{-Fe}_{24}\text{N}_{10}$. Стоит отметить, что температурные интервалы, зафиксированных в системе, обратных эвтектоидных превращений оказались смещенными в область более низких температур по сравнению с равновесной диаграммой Fe-N на примерно равную величину – около 40 °С. Данный факт указывал на решающее влияние состава внешней атмосферы на температурные интервалы фазовых превращений в рассматриваемой системе, что необходимо учитывать при выборе режимов и способов последующей термической обработки азотированных порошковых материалов.

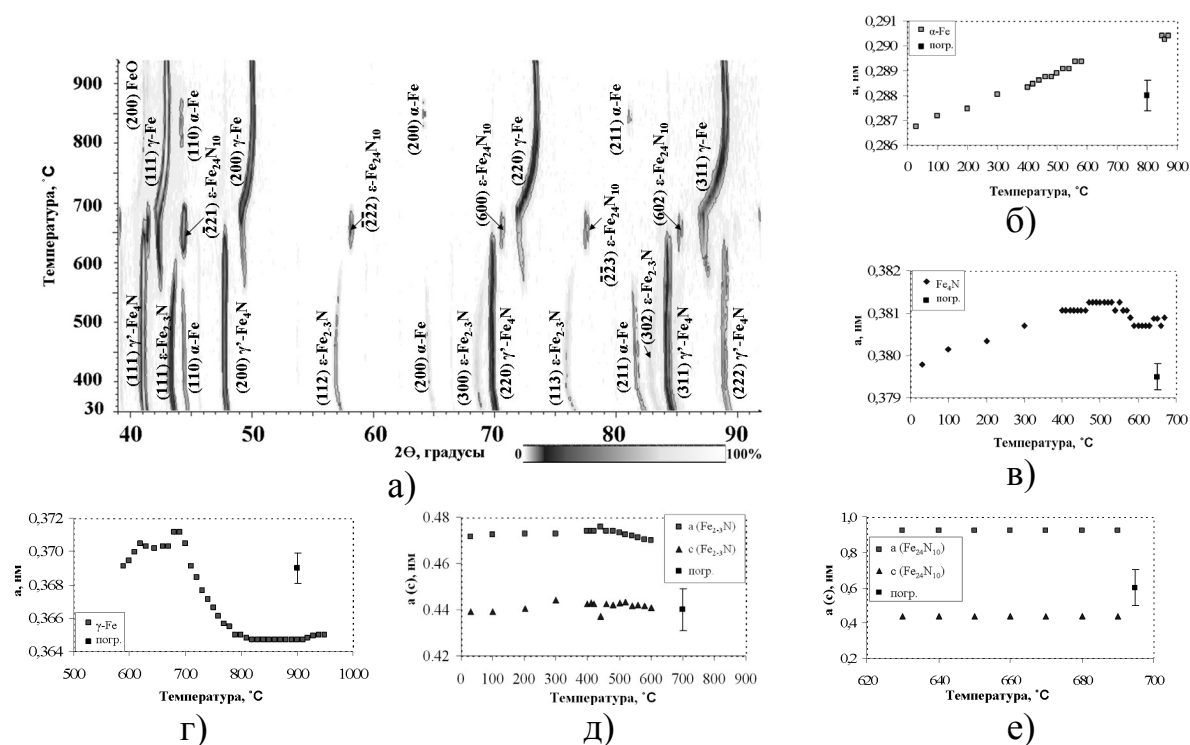


Рис. 4. Терморентгенограмма порошка азотированного при температуре 650 °С в течении 8 часов (а); изменение параметров элементарных ячеек фаз $\alpha\text{-Fe}$ (б), $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ (в), $\gamma\text{-Fe}$ (г), $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ (д) и $\varepsilon\text{-Fe}_{24}\text{N}_{10}$ (е) при нагреве

Было также обнаружено, что только у феррита и $\varepsilon\text{-Fe}_{24}\text{N}_{10}$ наблюдалось монотонное увеличения параметра решеток при нагреве (рис. 3б, рис. 3е; рис. 4б, рис. 4е). Для других нитридов и аустенита были получены более сложные зависимости изменения параметров решеток, что обусловлено наложением процессов термического расширения, изменения

растворимости азота в соответствующих фазах, а также деазотацией (рис. 3в, рис. 3г, рис. 3д; рис. 4в, рис. 4г, рис. 4д).

Установлено, что более развитый слой ϵ -фазы на поверхности частиц обеспечивал более длительное сохранение γ' -нитрида, независимо от температуры исчезновения ϵ - Fe_{2-3}N и общего содержания азота в материале. Низкое исходное содержание ϵ -фазы на поверхности частиц при более высоком общем содержании азота в порошке после 8-часового азотирования обеспечило ϵ -нитриду более длительное существования (на $50\text{ }^\circ\text{C}$) до момента поглощения γ' -фазой, по сравнению с 5-часовым азотированием. В то время как, γ' -нитрид в порошке с более высоким азотом исчез при температуре на $20\text{ }^\circ\text{C}$ ниже ($650\text{--}660\text{ }^\circ\text{C}$), чем в случае более низкого содержания азота.

Результаты ДТА показали, что при нагреве в среде чистого аргона диапазон фазовых переходов сместился в область более высоких температур по сравнению с медленным нагревом в вакууме (рис. 5). Учитывая термический гистерезис для превращений первого рода, можно считать, что экспериментально определенные температурные интервалы дали хорошее совпадение с соответствующими температурами на фазовых диаграммах.

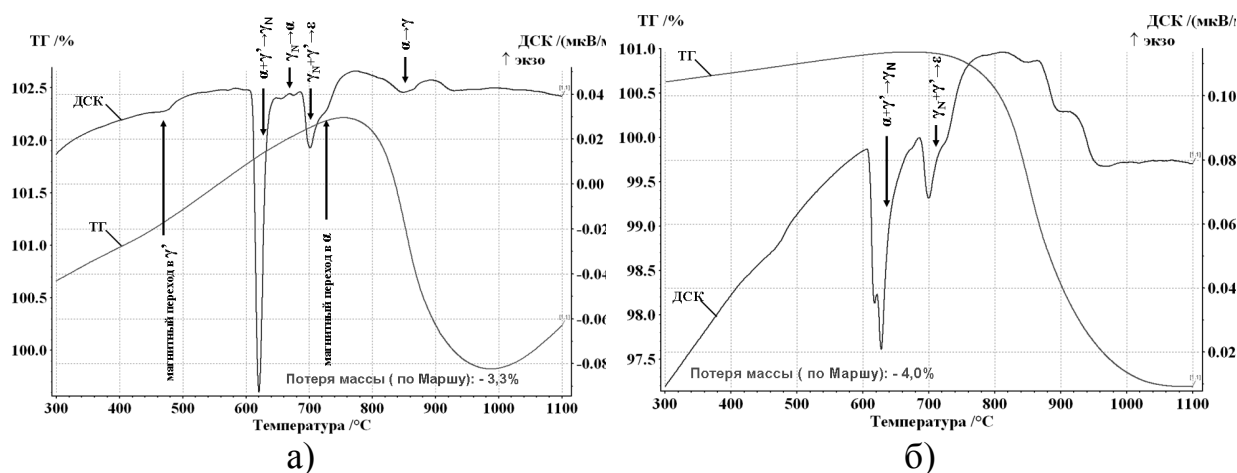


Рис. 5. ДСК кривые нагрева азотированного при температуре $650\text{ }^\circ\text{C}$ порошка технического железа: а) длительность азотирования 5 часов; б) длительность азотирования 8 часов.

Термогравиметрические исследования также подтвердили факт более активной деазотации материала с высоким содержанием γ' -фазы на поверхности частиц, что обусловлено низкой термической стабильностью данного нитрида (рис. 5б). Кроме того, температура начала активного выхода азота из порошка оказалась в случае более высокоазотистого материала на $50\text{ }^\circ\text{C}$ ниже, чем для варианта 5-часового азотирования. Предположив, что при нагреве в аргоне реализуется та же

последовательность структурных и фазовых превращений, как и для нагрева в вакууме, можно было сделать вывод о смещении диапазона диссоциации γ' -нитрида в область более высоких температур (700–800 °С).

Таким образом, варьируя морфологию, состав или температурную обработку можно изменять строение и свойства азотированных порошков. С этой точки зрения, ультрадисперсные порошки нитридов железа, предоставляют исследователям широкий спектр нерешенных задач. Для высокоазотистых фаз железа наиболее актуальными остаются вопросы синтеза, термической стабильности и влияния содержания азота на магнитные свойства и структуру порошков.

Работа выполнена на оборудовании лабораторий ЦКП ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Список использованных источников

1. *Wriedt H.A.* Lattice dilation of α -Fe by nitrogen / H.A. Wriedt, L. Zwell // Trans. Metall. AIME. 1962. P. 1242–1246.
2. *Wriedt H.A.* The Fe-N (iron-nitrogen) system / H.A. Wriedt, N.A. Gokcen, R.H. Nafziger // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8.
3. *Liapina T.* The lattice parameters of ϵ -iron nitrides: lattice strains due to a varying degree of nitrogen ordering // Acta Mater. 2004. V. 52. P. 173–180.