

УДК 546.75.543

Л.Е. ИСАЕВА, И.Е. ЛЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ И ВЫДЕЛЕНИЯ ИЗ СТАЛЕЙ НИТРИДОВ МОЛИБДЕНА, СОДЕРЖАЩИХ ЖЕЛЕЗО

Национальная металлургическая академия Украины, г. Днепропетровск

Исследованы условия внутреннего твердофазного азотирования железо-молибденовых сталей. Показано, что в зависимости от условий азотирования образуются нитриды в узлах кристаллической решетки которых часть атомов молибдена замещена атомами железа.

В химической промышленности большое количество установок, работающих в высокоагрессивных средах, изготавливают из легированных сталей, содержащих молибден и азот [1]. Важнейшие свойства, которые придает молибден сталям, это — жаростойкость, износостойкость и коррозионная устойчивость. С азотом молибден образует в сталях труднорастворимые частицы (нитриды), которые используются для измельчения зерна благодаря барьерному действию этих частиц на подвижность дислокаций и миграцию границ зерен при нагреве. Установлен вклад в общее упорядочение стали самих частиц и их морфологии [2]. В работе [3] показано, что образованию нитридов молибдена предшествует ряд гомогенных выделений, значительно увеличивающих твердость и коррозионную устойчивость стали.

В работах авторов [4,5] было показано, что нитриды молибдена, образующиеся в сталях, по сравнению с нитридами, полученными из простых веществ, в реакциях с водными растворами HClO_4 , HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 и HNO_3 проявляют большую химическую активность. Это объяснялось высокой дисперсностью нитридных частиц в сталях и искажениями кристаллической структуры. Было отмечено, что в некоторых нитридах это связано с присутствием железа в качестве примеси в нитридах. Но систематических данных о зависи-

мости содержания железа в нитридах молибдена от условий их образования не было. Учитывая, что замещение части коррозионноустойчивого молибдена в составе нитридов на железо оказывает влияние на химическую устойчивость нитридов и, следовательно, может влиять на коррозионную устойчивость стальных изделий в целом, определение количества железа в нитридах представляет практический интерес.

Целью настоящей работы является исследование условий образования в сталях нитридов молибдена и определение их состава, поскольку эти данные могут создать базу для разработки технологии получения оптимальных свойств стальных изделий.

Методика экспериментов

Нитриды молибдена получили в железных образцах, содержащих 0,53% Мо (образец Мо.1), 2,16% Мо (Мо.2) и 5,72% Мо (Мо.3), имевших форму стержней диаметром 1,8 см и высотой 6,2 см, а также на поверхности металлического молибдена. Азотирование образцов проводили в течение 60–600 мин, при 400–1100°C в потоке газообразного аммиака.

Чтобы убедиться в том, что полученные соединения представляют собой соответствующие нитриды, на установке ДРОН–3 в $\text{K}_\alpha(\text{Cu})$ излучении, в режиме 50 кВ и 10 мА провели их

рентгенофазовый анализ.

Металлографическим методом оценили глубину зоны внутреннего азотирования (0,02 см). На эту глубину в водном растворе, содержащем 15% NaCl и 2,5% $C_4H_6O_6$ (тартратной кислоты), провели электрохимическое анодное растворение нитридов железа и металлической основы образцов. Большее по сравнению со стационарными потенциалами металлической основы и нитридов железа ($\varphi = -0,42$ В) значение стационарного электродного потенциала нитридов молибдена в этих условиях ($\varphi = -0,17$ В) позволило [6] в потенциостатическом режиме, при $\varphi = -0,35$ В, растворить эти фазы, сохранив нитриды молибдена. По мере растворения нитриды молибдена в виде анодного остатка оказывались изолированными от окружающей их среды и частично отделялись от образца. Для сбора нитридов между образцом (анодом) и катодом в электролитической ячейке был установлен коллодиевый мешочек. После окончания времени растворения нитридные включения вместе с электролитом переносили в широкие полиэтиленовые пробирки и отмывали от электролита путем последовательных операций центрифугирования и декантации. Для определения химического состава нитридов их переводили в раствор путем мокрого сплавления в H_2SO_4 и Na_2SO_4 . В аликвотных частях полученного раствора определяли содержание азота, молибдена и железа, связанных в нитриды. Количество нитридов находили по сумме значений этих величин ($C_{нит} = C_N^{cb} + C_{Mo}^{cb} + C_{Fe}^{cb}$). Общий и связанный в нитриды азот определяли по методу Несслера [7], оценивая интенсивность окраски оксиамидодиртути $[Hg_2ONH_2]^+$. Предварительно азот в виде NH_3 отгоняли от мешающих определению элементов по методу Кьельдаля [8]. Молибден определяли по окраске пентароданооксимолибдата $[MoO(CNS)_5]^{3-}$ [9], а железо — по окраске 5-сульфосалицилата железа (III) $[Fe(C_7H_4O_6S)_3]^{3-}$ [10]. Точность результатов определения азота, молибдена и железа и их достоверность оценены в работе методами статистического регрессионного анализа. Полученные результаты не вышли за пределы доверительных границ, установленных в государственных стандартных образцах, взятых для сравнения.

Для рентгенофазового анализа нитриды высушивали в эксикаторе до постоянного веса над концентрированной H_2SO_4 . Волюмометрическим методом [11] определили плотность нитридов.

Результаты и их обсуждение

Интерпретация полученных дифракционных максимумов с дифракционными характеристиками этих структур, имеющимися в литературе, позволила считать, что поверхность железа, азотированного в интервале 400–550°C, представляет собой нитрид $Fe_{3,2}N$ (рентгенограмма 2 на рис. 1). Азотирование при 750°C не приводит к образованию нитридов. Дифракционные максимумы на рентге-

нограмме такого образца (1 на рис. 1) совпадают с табличными максимумами $\alpha-Fe$, образующегося при распаде азотированного аустенита (5 на рис. 1).

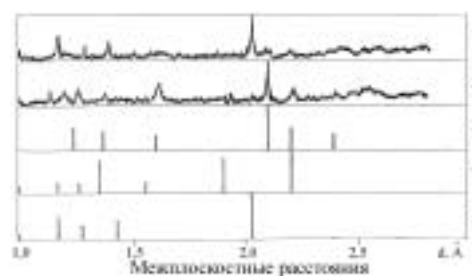


Рис. 1. Рентгенограммы поверхностей железа, азотированного при 750°C (1) и при 550°C (2). Штрихдиаграммы $Fe_{3,2}N$ (3), Fe_4N (4) и $\alpha-Fe$ (5) приведены по литературным данным

При азотировании металлического молибдена в интервале 400–550°C нитриды молибдена на поверхности молибдена не обнаружили. На рентгенограмме поверхности (2 на рис. 2) видны только дифракционные максимумы сохранившегося металлического молибдена, совпадающие со штрихдиаграммой металлического молибдена (1 на рис. 2). Однако уже при 800°C (3 на рис. 2) поверхность молибдена представляет собой нитриды молибдена: Mo_2N с кубической гранецентрированной решеткой ($a = 3,15$ Е) и MoN с гексагональной простой решеткой ($a = 5,72$ Е, $c = 5,60$ Е). Из этих двух модификаций нитридов состоит анодный остаток, выделенный из образца Мо.3.

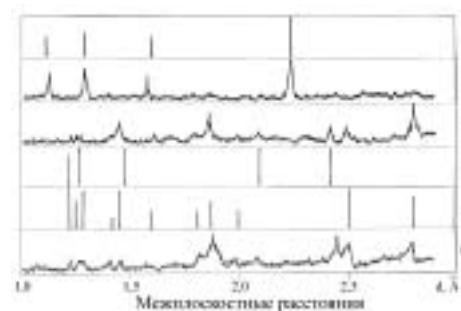


Рис. 2. Рентгенограммы поверхностей молибдена, азотированных при 450°C (2) и при 800°C (3), а также нитридов молибдена, выделенных из образца Мо.3 (6). Штрихдиаграммы $Mo_{мет}$ (1), Mo_2N (4) и MoN (5), приведены по литературным данным

Индексирование рентгенограмм нитридов, образовавшихся при температурах 500°C и выше, показало, что кроме дифракционных максимумов нитридов молибдена, отражения других фаз не обнаружено. Следовательно, железо, определяемое в растворе химическим методом после полного растворения нитридов, может находиться только в кристаллической решетке нитридов, замещаая

некоторое количество атомов молибдена в узлах кристаллической решетки нитридов молибдена.

Теория одного из современных способов получения дисперсноупрочненных сплавов [12] — внутреннее насыщение сплавов азотом или кислородом позволяет предположить, что процесс насыщения образцов азотом состоит из двух частей: внешнего азотирования (при котором образуются поверхностные нитридные слои) и внутреннего азотирования (в результате которого происходит синтез отдельных дисперсных нитридных частиц в объеме образца). Возможность получения нитридов молибдена способом внутреннего азотирования определяется большей скоростью диффузии в железе азота, чем молибдена. Изменения концентраций азота (C_N) и молибдена (C_{Mo}) в зоне внутреннего азотирования схематично можно представить следующим образом (рис. 3).

Реакция начинается с того момента, когда на поверхности образца ($x=0$) азот начинает взаимодействовать с находящимся в твердом растворе молибденом, и происходит выделение нитридов. В связи с этим, примыкающие к фронту реакции области сплава ($x=\delta$) обедняются как азотом, так и молибденом. Между поверхностью сплава и фронтом реакции возникает перепад концентраций азота ($C_N^0 - C_N^\delta$) и молибдена ($C_{Mo}^0 - C_{Mo}^\delta$), создающий возможность направленной диффузии потока атомов азота и молибдена к фронту реакции:

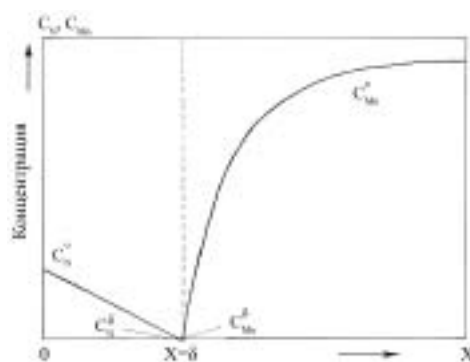


Рис. 3. Схема распределения концентраций азота (C_N) и молибдена (C_{Mo}) в зоне внутреннего азотирования

До тех пор, пока скорость диффузии атомов азота к фронту реакции превосходит скорость атомов молибдена, образование нитридных частиц сопровождается перемещением фронта реакции вовнутрь образца. Образующиеся нитридные частицы имеют размеры порядка 100–200 Е и, что еще более важно, они могут сохранять эти размеры длительное время при высоких температурах благодаря их малой растворимости в железной матрице.

Таким образом, рассмотренная схема внут-

реннего нитридообразования состоит из адсорбции молекул аммиака на поверхности образца, их диссоциации на атомы, диффузии атомов азота в твердую фазу и реакции атомов азота и молибдена с выделением нитридов и продвижением фронта реакции в глубину образца.

Для образования высокодисперсных нитридов необходимо, чтобы молибден находился в твердом растворе. Если бы он находился в виде выделений молибденовой фазы, то в процессе азотирования формировались бы крупные частицы нитридов молибдена. Содержание молибдена должно быть не очень велико, чтобы не создавались условия для образования на поверхности сплошного нитридного слоя. Температура процесса должна быть достаточно высокой для обеспечения быстрой диффузии азота к фронту азотирования, что соответствует расстоянию от поверхности до $x=\delta$ на (рис. 3).

Специфический характер содержания железа в нитридах молибдена, полученный в настоящей работе (табл. 1 и 2), связан с тем, что средой их образования является не газообразный азот или аммиак, а кристаллическая решетка железа. Зарождение и рост нитридов происходит не в свободном состоянии, а на основании сложных кинетических процессов. От того, насколько быстро атомы молибдена достигают области взаимодействия их с азотом, и от того, насколько быстро протекает противоположно направленная самодиффузия атомов железа, зависит соотношение молибдена и железа в составе нитридов. При относительно метастабильном состоянии максимальное содержание железа (28,3%) зафиксировано в образце Мо.1, содержавшем минимальное общее количество молибдена (0,53%) и в котором нитридообразование проходило за самое короткое время (60 мин) при самой низкой температуре (400°C). С увеличением температуры скорость диффузии атомов возрастает, и это приводит к образованию нитридов с уменьшающимся содержанием железа и увеличивающимся содержанием молибдена — достигается относительно стабильное состояние (табл. 1).

Таблица 1

Результаты определения содержания элементов, (%) в нитридах молибдена, выделенных из серии образцов Мо.1, азотированных в течение 60 мин

Элемент	Температура азотирования, °C					
	400	500	600	700	800	900
Азот	10,1	11,4	12,7	9,7	8,9	8,9
Молибден	61,6	70,1	74,7	79,8	85,8	89,2
Железо	28,3	18,3	12,4	10,4	5,3	1,7

Такая же закономерность распределения элементов существует и в других образцах, содержащих большие количества молибдена (табл. 2).

Температура экспериментов (600°C) выбра-

на в связи с тем, что по технологии, описанной в работе [2], аппаратуру, изготовленную из молибденсодержащих сталей и предназначенную для работы при температуре выше 350°C в средах, вызывающих межкристаллитную коррозию, подвергают термической обработке (отжигу при 650°C). Такая обработка способствовала выделению избыточных фаз и повысила стойкость стали против коррозионного растрескивания.

Таблица 2
Результаты определения содержания элементов (%) в нитридах молибдена, изолированных из серии образцов Мо.1, Мо.2 и Мо.3, азотированных при 600°C

Нитриды молибдена, изолированные из образцов	Элемент	Продолжительность синтеза, мин			
		60	180	360	600
Мо.1	Азот	12,70	9,60	9,50	8,30
	Молибден	74,70	86,30	87,20	89,30
	Железо	12,40	3,40	3,10	2,10
Мо.2	Азот	8,90	8,70	7,90	7,70
	Молибден	88,50	89,40	89,10	91,00
	Железо	2,40	1,30	0,82	0,74
Мо.3	Азот	7,60	7,40	8,80	7,50
	Молибден	91,30	92,00	90,70	91,80
	Железо	0,64	0,57	0,48	0,60

В нашем исследовании, в образце Мо.1, содержащем наименьшие количества молибдена, при азотировании при 600°C и наименьшем времени образования нитридов (60 мин), в составе нитридов оказалось наибольшее количество железа (12,4). В атомных процентах содержание элементов в таких нитридах составляет: 40,8% Мо, 11,6% Fe, 44,5% N, что соответствует следующему соотношению атомов в нитридах $\text{Mo}_{0,89}\text{Fe}_{0,25}\text{N}$.

Увеличение содержания молибдена в образце Мо.3 по сравнению с образцом Мо.1 и увеличение продолжительности азотирования при той же температуре привело к образованию нитридов со значительно меньшим содержанием железа (0,57%). Соотношение атомов в таких нитридах — $\text{Mo}_{1,81}\text{Fe}_{0,02}\text{N}$. Изменяется и плотность нитридов. Большее содержание железа в нитридах определяет их меньшую плотность $\rho(\text{Mo}_{0,89}\text{Fe}_{0,25}\text{N}) = 7,36 \text{ г/см}^3$ по сравнению с $\rho(\text{Mo}_{1,81}\text{Fe}_{0,02}\text{N}) = 8,17 \text{ г/см}^3$.

Таким образом, проведенные исследования показали, что состав нитридов молибдена в сталях зависит от условий их образования. В относительно метастабильных условиях формируются нитриды молибдена с большим содержанием железа. В более стабильных условиях образуются нитриды с минимальным содержанием железа и максимальным содержанием молибдена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новая коррозионно—стойкая сталь повышенной прочности с азотом / М.В. Шапиро, А.П. Горленко, Н.А. Адучина, Е.И. Шадрухина // Химическое и нефтяное машиностроение. — 1977. — № 9. — С.26-28.
2. Термическая обработка в машиностроении / Арндарчук А.В., Астафьев А.А., Башни Ю.А. и др. / Ред. Ю.М. Лахтина, А.Г. Рехштадта. — М.: Машиностроение, 1980. — 783 с.
3. Pope M., Griveson P., Jack K. Nitride precipitation in Ferrite Iron—Vanadium Alloys // Scandinavien J. Metallurgy. — 1973. — Vol.2. — P.29-33.
4. Исаева Л.Е., Лев И.Е. Взаимодействие нитридов молибдена с кислотами // Вопр. химии и хим. технологии. — 2005. — № 6. — С.54-58.
5. Исаева Л.Е., Лев И.Е. Взаимодействие нитридов молибдена с азотной кислотой // Укр. хим. журн. — 2007. — № 3-4. — С.88-91.
6. Исаева Л.Е., Грешик А.М., Лев И.Е. Исследование процесса изолирования нитридов молибдена из сталей // Вопр. химии и хим. технологии. — 2005. — № 1. — С.163-167.
7. Практическое руководство по неорганическому анализу / В.Ф. Гиллебранд, Г.Э. Лэндель, Г.А. Брайт, Д.И. Гофман. — М.: Госхимиздат, 1957. — 1016 с.
8. Анализ азотсодержащих соединений в сплавах железа / И.Е. Лев, В.В. Покидышев, Б.Г. Лазарев, Н.С. Мицкевич. — М.: Металлургия, 1987. — 121 с.
9. Бусев А.И. Аналитическая химия молибдена. — М.: Изд-во АН СССР, 1962. — 300 с.
10. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Колориметрический анализ. — М.-Л.: Госхимиздат, 1951. — 408 с.
11. Практикум по физической химии / Бурмистрова О.Н., Карапетьянц М.Х., Каретников Г.С. и др. / Ред. Горбачева С.В. — М.: Высш. Шк., 1963. — 554 с.
12. Кипарисов С.С., Левинский Ю.В. Внутреннее окисление и азотирование сплавов. — М.: Металлургия, 1979. — 179 с.

Поступила в редакцию 25.01.2010