

HET NITREREN VAN Fe-Cr-LEGERINGEN

P.M. Hekker

deel 1: tekst

vakgroep : Algemene Metaalkunde
sektie : Warmtebehandelingen
afstudeerhoogleraar : Prof.dr.ir. B.M. Korevaar
afstudeerbegeleiders: Dr.ir. E.J. Mittemeijer
Ir. H.C.F. Rozendaal
periode : oktober 1981 - oktober 1982

Allen die hebben meegewerkt aan de totstandkoming
van het afstudeeronderzoek en afstudeerverslag wil
ik hartelijk danken.

In het bijzonder:

mevr. O.M.S. Wens-van Swol voor het type-werk,
P.F. Colijn voor het licht-mikroskopisch onderzoek,
P.J. van der Schaaf voor technische assistentie en
voor het tekenwerk
J.C.M. Jacobse voor het fotografische werk en
D.P. Nelemans voor het S.E.M.-onderzoek

Inhoudsopgave

blz.

Symbolenlijst

Abstract

Inleiding

1. Theorie	1 t/m 9
1.1. Kinetiek van het nitreren	1
1.1.1. De ammoniakdissociatie	1
1.1.2. De nitreersnelheid en het onderscheid in nitreer- reakties	2
1.2. De excess-stikstof	5
1.2.1. Het model voor Fe-Al-N volgens Podgurski en Knechtel [6, 7]	5
1.2.2. Het systeem Fe-Ti-N	6
1.2.2.1. Het model voor Fe-Ti-N volgens D.H. Jack [8]	6
1.2.2.2. Het model voor Fe-Ti-N volgens H.H. Podgurski en F.N. Davis [9]	7
1.2.2.3. Het model van D.S. Rickerby en K.H. Jack [11]	
1.2.3. Vergelijking van de modellen	9
2. Experimentele uitvoering	10 t/m 12
2.1. Materiaalvoorbereiding	10
2.2. De nitreerprocedure	10
2.3. Massabepaling	11
2.4. Struktuuronderzoek	11
2.5. Harheidsmetingen	11
2.6. Stikstofconcentratiebepalingen	11
2.7. Diffraktometrie	12
2.8. Diktemetingen	12

3. Resultaten	13 t/m 20
3.1. Chemische analyse	13
3.2. Dissociatie van ammoniak	13
3.3. Metallografie	14
3.3.1. Hardheidsmetingen en optische mikroskopie	14
3.3.1.1. Zuiver ijzer	14
3.3.1.2. Fe-0,5Cr	14
3.3.1.3. Fe-2Cr	15
3.3.1.4. Fe-4Cr	15
3.3.2. Kwantitatieve mikroskopie	16
3.3.3. S.E.M.-onderzoek	17
3.3.3.1. Het twee uur genitreerde proefstuk	17
3.3.3.2. Het negentig uur genitreerde proefstuk	17
3.3.4. De Fe ₄ N-laag	17
3.4. Nitreerkrommen	17
3.4.1. Inleiding	17
3.4.2. De vorm van de nitreerkromme	18
3.4.2.1. Fe-0,5Cr	18
3.4.2.2. Fe-2Cr	18
3.4.2.3. Fe-4Cr	18
3.5. Diktemetingen	19
3.6. Röntgenmetingen	19
3.6.1. Identifikatie van fasen	19
3.6.2. De spanningsmetingen	20
4. Diskussie	21 t/m 38
4.1. Het model voor het nitreergedrag van een Fe-4Cr-legering	21
4.1.1. Sterke interactie	21
4.1.2. Morfologie	21
4.1.3. "Excess-stikstof"	22

Errata.

blz 1: 6^e r. v.b. stfstof → stikstof

blz 3: 9^e r. v.o. 4,07 → 3,92

form. 10: moet worden:
$$\frac{[N_{\alpha}^{OPP}] \cdot D_{\alpha}^N \cdot dt}{\xi} = [c_{\alpha}] \cdot d\xi$$

blz 4: form 11: $\xi^2 \rightarrow \frac{1}{2} \xi^2$

11^e r. v.o. [6] → (4.4.)

10^e r. v.o. 4,07 → 3,92

7^e r. v.o. $1,37 \cdot 10^8 \rightarrow 1,4 \cdot 10^8$

blz 16: 12^e r. v.b. 10 en 11 → 12 en 13

blz 19: 5^e r. v.b. 21 → 19

blz 20: 3^e r. v.b. {220} → {222}

blz 24: form 12. $1,37 \cdot 10^8 \cdot t \rightarrow 1,4 \cdot 10^8 \cdot t$

form 14.

moet worden:

$$2 \cdot [N_{\alpha}^{OPP}] \cdot D_{\alpha}^N \cdot [c_{\alpha}]^{-1} = 1,4 \cdot 10^8 \text{ (cm}^2/\text{s)}.$$

blz 30: 10^e r. v.o. bij → versus.

blz 32: 10^e r. v.o. 1,74 → 1,64

form. 20 3,1 → 3,0

blz 35: 11^e r. v.b. fig. 34 → fig. 35.

blz 37 form. 23 toevoegen: $Q = 34720 \text{ J/mol.}$

$R = 0,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K.}$

blz 38 1^e r. v.b. 1.4.4. → 4.4.

tabel 3

$\text{Fe}-4\text{Cr}^{1.11} \rightarrow \text{Fe}-4\text{Cr}^{1.11} (2x)$

tabel 4 E

0.47 uur $\rightarrow$ 0.47 mm

tabel 8 A

in kolom met r_N : 0.13 $\rightarrow$ 0.12 (2x)

tabel 11

dit onder 2 $\rightarrow$ dit onderzoek (3x)

4.2.	Hardheidsmetingen	22
4.2.1.	Hardheid na nitreren	22
4.2.2.	Het nitreergedrag van zuiver ijzer	23
4.2.3.	Het nitreergedrag van Fe-0,5Cr	23
4.2.4.	Het nitreergedrag van Fe-2Cr	23
4.2.5.	Het nitreergedrag van Fe-4Cr	24
4.3.	Het diskontinue uitscheidingsproces	26
4.3.1.	De verdeling van de diskontinue uitscheiding	28
4.3.2.	Invloed van het chroomgehalte	28
4.4.	De "excess-stikstof"	29
4.4.1.	De plaats van de "excess-stikstof"	30
4.4.2.	De maximale hoeveelheid "excess-stikstof"	31
4.4.3.	De diktetoename	33
4.4.4.	Invloed van de nitreertijd op het spanningsprofiel van genitreerde Fe-4Cr-proefstukken	34
4.5.	Invloed van de proefstukdikte op het nitreergedrag	35
4.6.	Invloed van de proefstuklengte op het nitreergedrag	35
4.7.	Invloed nitreerpotentiaal op nitreergedrag	36
4.8.	Invloed van de gassnelheid op het nitreergedrag	36
4.9.	Invloed van het onderbreken van de nitreerbehandeling	37
4.10.	De vorming van de γ' -(Fe ₄ N)-laag.	37

Symbolenlijst

- $[\text{Cr}_\alpha]$ - oorspronkelijk gehalte aan chroom
- d - afstand vanaf de rand van het proefstuk waar de hardheid van de ferriet de helft is van de maximale hardheid in het proefstuk
- $\left(\frac{\Delta d}{d}\right)_{\text{CrN}}$ - relatieve dikteverandering t.g.v. CrN-vorming
- D_α^{Cr} - diffusiecoëfficiënt van chroom in zuiver ijzer
- D_α^{N} - diffusiecoëfficiënt van stikstof in zuiver ijzer
- H - hardheid
- K_p - evenwichtskonstante voor de reactie $\text{NH}_3 \rightleftharpoons 3/2 \text{H}_2 + \text{N}_\alpha$
- $[\text{N}_\alpha]$ - gehalte aan stikstof opgelost in de ferriet
- $[\text{N}_{\text{exc}}]$ - hoeveelheid gemeten "excess-stikstof"
- $[\text{N}_{\text{th}}]$ - hoeveelheid stikstof die theoretisch in een Fe-Cr-legering opgelost kan worden
- $[\text{N}^{\text{eind}}]$ - hoeveelheid opgenomen stikstof aan het eind van de nitreerproef
- $[\text{N}_\alpha^{\text{exc}}]$ - hoeveelheid "excess-stikstof" in de ferrietmatrix volgens lit. [9]
- $[\text{N}_\alpha^{\text{kr}}]$ - kritische hoeveelheid stikstof opgelost in ferriet, nodig voor $\gamma'-(\text{Fe}_4\text{N})$ -vorming
- $[\text{N}^{\text{max}}]$ - maximale hoeveelheid opgenomen stikstof tijdens de nitreerproef
- $[\text{N}_{\text{exc}}^{\text{max}}]$ - maximale hoeveelheid "excess-stikstof"
- $[\text{N}_\alpha^{\text{opp}}]$ - gehalte aan stikstof aan het proefstukoppervlak
- $[\text{N}^{\gamma'}]$ - hoeveelheid stikstof die opgenomen wordt t.g.v. γ' -vorming
- p_{H_2} - partiële gasdruk van waterstof

Algemeen: goed geschreven verhaal

Nederlands taal gebruikt goed
Verhaal duidelijk en systematisch opzet
Zeer bevredigende vertaling van de
gemeten verschijnselen

Bemerking: Verhaal mist conclusies
en toekomst perspectieven

Abstract wel erg magen.

— Inleiding - Scheepsas

pg 1 vragen
tabel 3 wat is Cr^{1,10} Tabel 1? GvN

b 123 aantal opmerkingen
idem
b 124

gebruikt Engelse termen
"process" i pv overmaat
inlet gas outlet gas

p 15 M.u - vob Windkinds verschillen veel te
groot

p 24 interne kopersprank

p 25 op die schelling

p 32 berekening moet fouten, is concluded onrechtvaardig

p 33 N.V. mag? Vrij. Luchtman gegeven p 6

E.M.
— Transmissie —
— gemiddeld
balanswijzen

- p_{NH_3} - partiële gasdruk van ammoniak
 r_{N} - nitreerpotentiaal = $(p_{\text{NH}_3} / p_{\text{H}_2})^{3/2}$
 R - universele gaskonstante
 t - nitreertijd
 T - nitreertemperatuur
 v - gassnelheid in de oven
 $\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{\text{CrN}}$ - relatieve volumeverandering t.g.v. CrN-vorming
 y - proefstukdikte
 z - breedte van de diskontinue uitscheidingslaag
 α - matrix
 α' - oververzadigde matrix
 γ - koherente matrix precipitaat

Abstract

On nitriding an Fe-Cr (about 4 wt.% Cr) alloy at 833 K in 13% NH_3 /87% H_2 and 10% NH_3 /90% H_2 gas mixtures, some striking phenomena have been observed.

- The amount of nitrogen absorbed by the specimen is larger than corresponding to CrN-precipitation and saturation of the ferrite matrix in equilibrium: Presence of "excess-nitrogen".
- A discontinuous precipitation relation occurs: in particular near the surface of the specimen.
- During later nitriding ($\approx$ aging) stages pore formation along grain boundaries takes place.
- During later nitriding ($\approx$ aging) stages an exceptional increase of specimen thickness occurs.
- A tensile stress is observed near the surface of the specimen, instead of an expected compressive stress.

On the basis of the above experimental data a tentative model is proposed for the nitriding of these alloys.

Abstract is wel heel

Mayer -

conclusies ontbreken geheel

Toekomst perspectieven

Inleiding

Een van de manieren om werkstukken (tandwielen, scheepsassen etc.) een hard en slijtvast oppervlak te geven is het nitreren. Hierbij wordt de rand van het werkstuk aanzienlijk harder, terwijl de structuur van de kern niet of nauwelijks verandert en aldus behoudt de kern zijn sterkte en taaiheid. De materialen die voor het nitreren gebruikt worden, zijn vaak komplexe staalsoorten met verschillende legeringselementen, zoals Al, Cr, Ti, Mo, V.

Naar aanleiding van eerder onderzoek in het Laboratorium voor Metaalkunde, [1, 2] naar het nitreergedrag van ijzer en diverse staalsoorten is besloten dit afstudeeronderzoek te beperken tot Fe-Cr-legeringen met een laag gehalte aan chroom.

Vogels [1] maakt melding van het optreden van een zogenaamde diskontinue uitscheiding in poedergenitreerde Fe-Cr-legeringen. Het mechanisme van de diskontinue uitscheiding wordt noch begrepen noch verklaard. Klauss [2] heeft in gasgenitreerde Fe-Cr-proefstukken aanwijzingen gevonden voor het optreden van een t.o.v. zuiver ijzer verhoogde oplosbaarheid van stikstof in de ferriet-matrix. Een verhoogde oplosbaarheid van stikstof wordt niet alleen in Fe-Cr-legeringen [3, 4, 5] gekonstateerd, maar is ook gevonden in de systemen Fe-Al [6, 7] en Fe-Ti [8, 9, 10, 11].

Het doel van dit onderzoek is tweeledig:

1. Meer duidelijkheid scheppen in de opbouw en structuur van de genitreerde lagen van Fe-Cr-legeringen en in het bijzonder meer inzicht te geven in het optreden van de diskontinue uitscheiding.
2. Een verklaring te geven voor de aanwezigheid van de extra stikstof in de ferriet van genitreerde Fe-Cr-legeringen.

Is dit doel bereikt?
eigenlijk niet

1. Theorie

1.1. Kinetiek van het nitreren

1.1.1. De ammoniakdissociatie

Het nitreren van staalsoorten kan o.a. uitgevoerd worden in zoutbaden, in een doos die nitreerpoeder bevat (paknitreren) of in een gasatmosfeer. Het gasnitreren kan gebeuren in zuiver stikstof of in een gasmengsel van stikstof en waterstof bij temperaturen van ca. 800°C. Het belangrijkste gasmengsel is echter ammoniak met waterstof. Nitreren in een waterstof/ammoniak-mengsel gebeurt bij 450-600°C. Bij deze temperaturen is het NH_3 -molecuul metastabiel. Als het in contact komt met het ijzer zal het dissociëren. De overall-evenwichtsreactie is:



waarin N_α = atomaire stikstof opgelost in ferriet. De bijbehorende evenwichtskonstante wordt gegeven door:

$$K_P = \frac{(p_{\text{H}_2})^{3/2}}{p_{\text{NH}_3}} \cdot [\text{N}_\alpha] \quad (2)$$

waarin p_{H_2} en p_{NH_3} de partiële gasdrukken zijn van resp. waterstof en ammoniak. De nitreerpotentiaal, r_N , is gedefinieerd als:

$$r_N = \frac{p_{\text{NH}_3}}{(p_{\text{H}_2})^{3/2}} \quad (3)$$

De vorming van stikstofgas volgens:



beneden 550°C en bij voldoende hoge p_{H_2} en p_{NH_3} is volgens Pulkkinen [12] zo langzaam dat deze N_2 -vorming buiten beschouwing gelaten kan worden.

Reactie (1) bestaat uit een aantal deelreacties [12, 13].



waarin (ads) betekent: geadsorbeerd aan het ferrietoppervlak.

Grabke [13] heeft experimenteel bepaald dat voor temperaturen van 500 à 600°C en waterstofdrukken van 0,7 à 1,0 atm. reactie (6) snelheidsbepalend is. In dit onderzoek is genitreerd bij 560°C en een p_{H_2} van $\pm 0,9$ atm.

Indien de nitreerpotentiaal van een gasmengsel voldoende hoog is, wordt aan het oppervlak ijzernitride (γ' -Fe₄N of ϵ -Fe₂N_{1-x}) gevormd. In het Lehrer-diagram (Fig. 1) is als functie van de temperatuur en de nitreerpotentiaal aangegeven welke ijzernitriden thermodynamisch stabiel zijn.

1.1.2. De nitreersnelheid en het onderscheid in nitreerreacties

De nitreersnelheid van een legering is van een groot aantal factoren afhankelijk. Lightfoot en Jack [14] onderscheiden een zevental invloeden:

1. de interactiekracht tussen stikstof en het betreffende legeringselement.

De interactie tussen chroom en stikstof is vrij sterk (zie Tabel 1).

2. de mate waarin kiemvorming voor precipitatie optreedt.

3. de kiemgroeisnelheid.

4. de concentratie van het legeringselement.

5. de nitreerpotentiaal van het gasmengsel.

6. de nitreertemperatuur.

7. de voorafgaande warmtebehandeling. In het geval van nitreerstalen wordt gewoonlijk veredeld.

→ 8
Tabel 1
geen en

De lijst is niet volledig. Vogels [1] onderscheidt nog:

8. de korrelgrootte. Een kleine korrelgrootte zal in het algemeen een positieve invloed op de gemiddelde diffusiesnelheid hebben en daarmee een versnelling van de nitreerreactie tot gevolg hebben (korrelgrensdiffusie).

Tot slot kunnen we hieraan toevoegen:

9. een aanwezige textuur.

10. kwaliteit van het oppervlak: contaminatie, oppervlaktedefekten, ruwheid en oriëntatie [12].

De nitreerreactie in legeringen wordt door Lightfoot cs [14] in drie categorieën onderscheiden:

1. een sterke interactie tussen legeringselement en stikstof en een gemakkelijke kiemvorming.
2. een zwakke interactie of een moeilijke kiemvorming.
3. een gematigde interactie.

Een sterke interactie wordt waargenomen in Fe-5,6 gew.% Cr, genitreerd op 500°C in 18% NH₃/82% H₂. Een model hiervoor is afgeleid van de bekende modellen die opgesteld zijn voor inwendige oxidatie (Meijering [15]). Er worden 5 aannamen gemaakt:

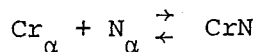
- a. De diffusie van het legeringselement is verwaarloosbaar. Dat deze aanname gerechtvaardigd is, blijkt uit de beschikbare diffusiecoëfficiënten van chroom en stikstof in ferriet bij 560°C.

$$D_{\alpha}^{\text{Cr}} \approx 10^{-14} - 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s} [16 \text{ t/m } 20]$$

$$D_{\alpha}^{\text{N}} \approx 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s} [21]$$

dat kan niet, want anders geen Cr-N kienvorming

- b. De reactie



Levensprake u m b (8)

vindt uitsluitend plaats aan het grensvlak tussen genitreerde en niet-genitreerde zone. Deze aanname impliceert dat aan het oppervlak de maximale hardheid direkt bij het begin van het nitreren bereikt wordt.

- c. De hoeveelheid stikstof die nodig is voor het opbouwen van de stikstofgradiënt, is gering t.o.v. de hoeveelheid die bij het grensvlak reageert:

$$[\text{N}_{\alpha}] \ll [\text{Cr}_{\alpha}] \quad (9)$$

In zuiver ijzer lost bij 560°C en een nitreerpotentiaal van ca. 0,16 atm^{-1/2} volgens Podgurski [6] ca. 0,08 gew.% N (ca. 0,3 at% N) op.

De hoeveelheid chroom opgelost in de in dit onderzoek veel toegepaste Fe-4Cr-legering is: 3,65 gew.% Cr = 3,02 at% Cr. Deze aanname is dus gerechtvaardigd.

- d. De stikstof wordt aan het oppervlak dusdanig snel opgenomen dat de evenwichtskoncentratie van stikstof aan het oppervlak gehandhaafd blijft.
- e. De concentratiegradiënt van de stikstof in de genitreerde zone is konstant.

Met behulp van deze 5 aannamen kunnen we het volgende model opstellen: De hoeveelheid stikstof die per eenheid van oppervlakte in tijdsinterval dt op afstand ξ van het oppervlak aankomt, reageert met een hoeveelheid chroomatomen die gelijk is aan: $[\text{Cr}_{\alpha}]d\xi$. Gelijkestelling levert:

$$[\text{N}_{\alpha}^{\text{opp}}] \cdot D_{\alpha}^{\text{N}} \cdot dt = [\text{Cr}_{\alpha}] \cdot d\xi$$

afleiding klopt niet

(10)

Na integreren volgt:

$$\zeta^2 = \frac{[N_{\alpha}^{\text{OPP}}] \cdot D_{\alpha}^N \cdot t}{[Cr_{\alpha}]} \quad (11)$$

waarin: ζ = nitreerdiepte

$[N_{\alpha}^{\text{OPP}}]$ = concentratie van stikstof aan het oppervlak in atoomprocenten.

$[Cr_{\alpha}]$ = oorspronkelijk gehalte aan chroom in atoomprocenten.

D_{α}^N = diffusiecoëfficiënt van stikstof in zuiver ijzer.

t = nitreertijd.

Het model voor sterke interactie is schematisch weergegeven in Fig. 2. Uit formule (11) blijkt, dat grotere nitreerdiepten bereikt worden als het NH_3 -gehalte verhoogd wordt. Dan wordt er een hogere concentratie van stikstof aan het oppervlak gerealiseerd. Bovendien zien we dat de nitreerdiepte toeneemt, indien het gehalte aan legeringselement verminderd wordt. Dit is experimenteel vastgesteld door Birk [22]. De oplosbaarheid en de diffusiecoëfficiënt van stikstof in ferriet nemen beide toe als de temperatuur verhoogd wordt [6 en 21]. Uit formule (10) blijkt dat verhoging van de temperatuur een grotere nitreerdiepte veroorzaakt.

We kunnen voor het systeem Fe-4Cr formule (11) kwantificeren. De beschikbare gegevens zijn bij een nitreerpotentiaal van $0,16 \text{ atm}^{-1/2}$ en 560°C :

$$[N_{\alpha}] = 0,32 \text{ at\% N [6]}$$

$$[Cr_{\alpha}] = 2,92 \text{ at\% Cr [21]}$$

$$D_{\alpha}^N = 8,69 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s [21]}$$

Deze gegevens invullen in (11), dan volgt:

$$\zeta^2 = 1,40 \cdot 10^{-8} \times t \text{ (cm}^2\text{)}$$

Klop $\pm$ als
verdruwen factor 2 (12)
wordt meegenomen.

In het geval van een zwakke interactie kunnen de CrN-precipitaatjes pas ontstaan, nadat er een grote stikstofoververzadiging is opgebouwd. Dit gedrag is waargenomen in Fe-1,2 gew.% Cr, genitreerd bij 575°C in $10\% NH_3/90\% H_2$ [23]. De kenmerken van het model voor zwakke interactie zijn: het grensvlak tussen genitreerde en niet-genitreerde zone is niet scherp en de maximale hardheid aan het oppervlak wordt pas na enige tijd bereikt.

Indien het percentage NH_3 verhoogd wordt, zal ook nu de reaktiesnelheid toenemen en de maximale hardheid aan het oppervlak zal dan sneller bereikt worden. Het model voor zwakke interactie is schematisch weergegeven in Fig. 3.

De laatste situatie die onderscheiden kan worden is de gematigde interactie. De gematigde interactie is waargenomen in Fe-2 gew.% Cr bij 575°C [14] (het gasmengsel dat gebruikt is, is door de auteurs niet opgegeven). De karakteristieken zijn: een vloeiende overgang tussen het genitreeerde deel en het niet-genitreeerde deel van het proefstuk en de maximale hardheid aan het oppervlak is direkt aanwezig bij het begin van de nitreerreactie.

Dit nitreergedrag wordt veroorzaakt doordat er eerst een oververzadiging opgebouwd moet worden alvorens de precipitaatjes kunnen ontstaan. Deze oververzadiging is echter aanzienlijk kleiner dan in het geval van een zwakke interactie. Het model voor een gematigde interactie is geschetst in Fig. 4.

Een hoger NH_3 -gehalte in het gasmengsel heeft tot gevolg dat de overgang genitreeerde zone/niet-genitreeerde zone scherper begrensd wordt. Dit effect wordt ook bereikt door het gehalte aan legeringselement te verhogen.

Samenvattend kunnen we stellen: het nitreergedrag van Fe-Cr-legeringen is afhankelijk van het chroomgehalte, het ammoniakgehalte in het nitreergas en de nitreertemperatuur - te karakteriseren als sterk, matig of zwak.

1.2. De excess-stikstof

Reeds in de inleiding is geschreven dat een verhoogde oplosbaarheid van stikstof - kortweg: "excess-stikstof" - in een aantal ijzerlegeringen wordt gevonden (Fe-Al, Fe-Cr en Fe-Ti). De excess-stikstof wordt in ons onderzoek gedefinieerd als: de totale hoeveelheid opgenomen stikstof, verminderd met de hoeveelheid stikstof die in zuiver ijzer opgelost kan worden en de hoeveelheid stikstof die nodig is om met de totale hoeveelheid legeringselement het (stoechiometrische) nitride te vormen.

1.2.1. Het model voor Fe-Al-N volgens Podgurski en Knechtel [6, 7]

Het nitreren van een Fe-2 gew.% Al-legering vond plaats bij een temperatuur van 500°C in een gasmengsel van 11% NH_3 /89% H_2 . De nitreerpotentiaal was $0,3 \text{ atm}^{-\frac{1}{2}}$.

Het nitreergedrag verloopt volgens het model van een zwakke interactie (zie 1.1.2.). Dit gedrag wordt veroorzaakt door de moeilijke kiemvorming van het aluminiumnitride. Het aluminiumnitride bezit een hexagonale kristalstructuur en

past niet goed in het ferrietrooster. Volgens de auteurs kan de kiemvorming van het aluminiumnitride slechts plaats vinden op dislokaties, die voor de noodzakelijke lokale plastische vervorming van het ferrietrooster zorgen. Bij het ontstaan en het uitgroeien van de kiemen worden nieuwe dislokaties gegenereerd die een verdere kiemvorming toestaan of zelfs vergemakkelijken.

Bij het onderzoek van Podgurski en Knechtel werd dezelfde definitie voor "excess-stikstof" gebruikt als in ons onderzoek. Zij onderscheiden twee chemisch verschillende soorten "excess-stikstof":

1. "Excess-stikstof" die met een waterstofreductie bij 500°C is te verwijderen. Deze soort kan worden onderscheiden in:
 - a. Stikstof, welke wordt vastgehouden in inhomogene spanningsvelden in de ferriet. Deze worden veroorzaakt door de dislokaties en de aluminium-nitride-deeltjes.
 - b. Stikstof, welke wordt vastgehouden op dislokaties in de ferriet. De hoeveelheid stikstof die op de dislokaties vastzit kan groter of kleiner zijn dan de "spanningsveldstikstof"; hetgeen o.a. van de temperatuur afhangt.
2. "Excess-stikstof" die niet met een waterstofreductie bij 500°C is te verwijderen, maar wel uitwisselbaar is met het N^{15} -isotoop. Deze stikstof is geadsorbeerd aan het ferriet/ AlN -grensvlak. Het gehalte aan deze stikstof komt ongeveer overeen met 10% van de hoeveelheid stikstof die nodig is om stoechiometrisch AlN te vormen.

Volgens Podgurski en Knechtel kan de Fe-2 gew.% Al-legering onder de bovenbeschreven nitreerkondities in totaal ca. 0,2 gew.% "excess-stikstof" opnemen.

1.2.2. Het systeem Fe-Ti-N

1.2.2.1. Het model voor Fe-Ti-N volgens D.H. Jack [8]

Jack heeft verschillende Fe-Ti-legeringen (0.5, 1 en 2 gew.% Ti) genitreerd bij temperaturen tussen 400°C en 575°C in een gasatmosfeer van 9% NH_3 en 91% H_2 . De structuur van deze legeringen na het nitreren bestaat uit een ferrietmatrix met daarin zeer dunne titaannitride-plaatjes. De plaatjes liggen netjes gerangschikt op de drie {100}-vlakken van de ferriet en zijn volgens Jack ca. $4 \text{ \AA}$ dik en $20\text{--}50 \text{ \AA}$ lang (T.E.M.-onderzoek). De plaatjes zijn opgebouwd uit één laagje titaan- en stikstofatomen, waarin een 4:4 N:Ti-koördinatie aanwezig is. De atoomrangschikking is dezelfde als op de kubusvlakken van bcc-ferriet en fcc-TiN. De stikstofatomen worden onder en boven het plaatje geflankeerd door ijzeratomen. (zie Fig. 5). Na gloeien bij 900°C in argon groeien de plaatjes uit tot een lengte van ca. $200\text{--}400 \text{ \AA}$.

De drie legeringen die Jack gebruikt heeft, bevatten alle "excess-stikstof". Jack heeft de door ons gegeven definitie voor "excess-stikstof" gebruikt. De grootste hoeveelheid "excess-stikstof" is gevonden in Fe-2Ti genitreerd op 400°C: 0,9 gew.% excess-stikstof.

Indien na het nitreren gereduceerd wordt met waterstof (bij 575°C) kan in de Fe-Ti-legeringen alle "excess-stikstof" verwijderd worden. Als vervolgens nogmaals genitreerd wordt, blijkt dat de hoeveelheid "excess-stikstof" die nu gevonden wordt ongeveer gelijk is aan de hoeveelheid die in de proefstukken zit na de eerste nitreerbehandeling. De konklusie die Jack hieruit trekt is: alle "excess-stikstof" wordt reversibel opgenomen.

Verouderen op 900°C in argon heeft niet alleen een totale verwijdering van de "excess-stikstof" tot gevolg, maar belet bovendien dat bij hernieuwd nitreren "excess-stikstof" opgenomen wordt.

Naar aanleiding van bovenstaande waarnemingen komt Jack tot het volgende model voor de "excess-stikstof".

- De plaatsen waar de excess-stikstof zich bevindt, zijn de spanningsvelden aan de randen van de koherente TiN-plaatjes (Fig. 5). Een plaatje kan beschouwd worden als een soort "randdislokatie". Jack berekent dat de hoeveelheid lijnlengte van deze "randdislokaties" ruim voldoende is om de aanwezige "excess-stikstof" te herbergen.
- Als tijdens het gloeien de plaatjes dikker worden, terwijl de koherentie gehandhaafd blijft, neemt de Burgersvector van de "randdislokatie" toe. Echter, de effectieve dislokatiedichtheid wordt kleiner. Uiteindelijk kan de dislokatiedichtheid zo ver afnemen dat er geen meetbare hoeveelheid "excess-stikstof" wordt opgenomen bij een hernieuwde nitreerbehandeling.
- Uit het feit dat er geen "excess-stikstof" aangetoond kan worden in oververouderde preparaten, konkludeert Jack dat de "excess-stikstof" niet geadsorbeerd kan zijn aan het plaatoppervlak (Fig. 5).

1.2.2.2. Het model voor Fe-Ti-N volgens H.H. Podgurski en F.N. Davis [9]

De auteurs hebben drie nitreerbehandelingen toegepast:

- a. nitreren (400-500°C)
- b. nitreren (400-500°C) en reduceren (400 of 600°C)
- c. nitreren (400-500°C), reduceren (400 of 600°C) en opnieuw nitreren (400-500°C).

Het ^{stikstof}nitreegehalte in de gebruikte legeringen was 0,015 t/m 1,6 gew.%. Volledige reversibiliteit van de excess-stikstof bleek alleen op te treden bij de zeer verdunde legeringen (0.015 en 0.073 gew.% Ti), indien de nitreer- en reduceerbehandelingen bij 400°C gebeurden.

Podgurski en Davis onderscheiden drie soorten stikstof in Fe-Ti-legeringen:

1. stikstof gebonden aan titaan (TiN)
2. stikstof opgelost in de ferrietmatrix
3. "grensvlakstikstof", d.i. stikstof die geadsorbeerd is aan het ferriet/ TiN -grensvlak (het plaatoppervlak).

De eerste en derde soort, vormen samen TiN_x , waarin x elke waarde kan aannemen tussen 1 en 2. De limietwaarde voor x is 2 (dit komt overeen met één stikstof-atoom per molecuul titaannitride) en dat wordt bereikt als de plaatjes uit een monolaagje bestaan. Podgurski en Davis beschouwen hetzelfde TiN -monolaagje als Jack [8]. De derde soort stikstof bevindt zich volgens Podgurski en Davis niet aan de randen van de plaatjes maar aan de plaatoppervlakken (zie Fig. 5). Door het gloeien op 600°C worden de plaatjes dikker met als resultaat, dat er relatief minder stikstof aan de plaatjes wordt geadsorbeerd: de waarde van x wordt kleiner dan 2.

De slecht passende TiN_2 -deeltjes genereren een spanning die overal in de ferrietmatrix even groot is. Hierdoor wordt de ferrietmatrix uniform opgerekt, waardoor de oplosbaarheid van de stikstof in deze ferrietmatrix groter is dan in zuiver ijzer. Berekeningen door de auteurs van de mate waarin de oplosbaarheid van stikstof toeneemt, tonen aan, dat hun model bruikbaar is.

Podgurski en Davis gebruiken de term "excess-stikstof" niet. Volgens de eerder gegeven definitie bestaat de "excess-stikstof" in het model van Podgurski en Davis uit twee soorten:

- a. de "grensvlakstikstof"
- b. de extra stikstof die t.g.v. de slecht passende TiN_2 -deeltjes in de ferrietmatrix oplost.

1.2.2.3. Het model van D.S. Rickerby en K.H. Jack [11]

Rickerby en Jack hebben genitreeerde Fe-Ti-legeringen onderzocht met samenstellingen variërend van 0 tot 0,5 gew.% Ti. De nitreertemperaturen varieerden van 400 tot 585°C .

In eerste instantie worden in de genitreeerde legeringen clusters van substitutionele titaanatomen en interstitiële stikstofatomen gevormd. Pas na gloeien op 700°C wordt het evenwichtsprecipitaat TiN bereikt. De clusters hebben de vorm van een diskus en liggen op de drie $\{100\}$ -vlakken van de ferrietmatrix. Een cluster bestaat uit een monolaagje van titaan- en stikstofatomen. Tot zo ver is de beschrijving van de structuur identiek aan die van D.H. Jack [8] en die van Podgurski en Davis [9]

In totaal onderscheiden Rickerby en Jack vier soorten stikstof:

1. Stikstofatomen in oktaëderholten die gevormd worden door 6 ijzeratomen (de hoeveelheid hiervan is veel kleiner dan in zuiver ijzer genitreerd onder dezelfde condities).
2. Stikstofatomen in oktaëderholten, die gevormd worden door 6 ijzeratomen, maar vervormd zijn door titaanatomen in de direkte omgeving.
3. "Cluster"-stikstof in oktaëderholten, die gevormd worden door 5 ijzer- en titaanatomen.
4. "Cluster"-stikstof in oktaëderholten, die gevormd worden door 2-4 ijzeratomen en 4-2 titaanatomen.

Rickerby en Jack gebruiken de term "excess-stikstof" om de eerste drie soorten stikstof aan te duiden. Volgens onze definitie evenwel moet hiervan de hoeveelheid stikstof, die opgelost kan worden in zuiver ijzer, afgetrokken worden.

1.2.3. Vergelijking van de modellen

In het model van D.H. Jack bevindt alle "excess-stikstof" zich aan de randen van de TiN-plaatjes. In het model van Rickerby en Jack en dat van Podgurski en Davis is (een deel van) de "excess-stikstof" geadsorbeerd aan de plaatoppervlakken van de TiN-plaatjes.

Het model van Podgurski en Davis voor Fe-Ti-legeringen voorspelt als enige een verhoogde oplosbaarheid van stikstof in de ferrietmatrix.

Het model dat door Podgurski en Knechtel is opgesteld voor Fe-Al is waarschijnlijk niet bruikbaar voor het Fe-Cr-systeem. Immers, de kiemvorming en groei van de aluminiumnitriden gaan gepaard met het ontstaan van dislokaties en verschillen derhalve veel met de kiemvorming en groei van het chroomnitride.

2. Experimentële uitvoering

2.1. Materiaalvoorbereiding

Als uitgangsmateriaal werden onder vacuüm gegoten staven (ϕ 25 en 30 mm) van zuiver ijzer en ijzer met 0.5, 2.0 en 4 gew.% chroom gebruikt. Deze materialen werden vervaardigd door het Laboratorium voor Metaalkunde. De chemische samenstelling van de gebruikte materialen is vermeld in Tabel 2. Uit deze staven werden proefstukken vervaardigd die voldeden aan de volgende kenmerken:

1. gerekristalliseerde structuur
2. korrelgrootte van ca. 20 μm
3. a. ronde preparaten met een doorsnede van 20 mm en een dikte van 2 mm
b. rechthoekige preparaten met een breedte van ca. 20 ^{mm}/_{cm}, een lengte tussen 30 en 50 ^{mm}/_{cm} en een dikte van 0.16, 0.25, 0.40 of 0.50 mm.
4. gepolijst oppervlak.

In Tabel 3 is aangegeven op welke manier het uitgangsmateriaal is behandeld.

Na het polijsten onderging het proefstuk nog een aantal behandelingen die als voorbereiding voor het nitreren dienden:

1. ultrasoon trillen in alcohol
2. droogblazen met perslucht
3. ontvetten gedurende 5 minuten in tri
4. spoelen in alcohol
5. droogblazen met perslucht
6. etsen in 2% nital gedurende 5 minuten
7. spoelen en ultrasoon trillen in alcohol
8. droogblazen met perslucht
9. wegen
10. eventueel dikte meten

2.2. De nitreerprocedure

De nitreerbehandeling werd uitgevoerd m.b.v. het gasnitreerproces. De nitreertemperatuur was 560°C. Er werd gekozen voor een gasmengsel bestaande uit 13% NH_3 en 87% H_2 . Slechts één keer werd een gasmengsel van 10% NH_3 en 90% H_2 gebruikt. De verwachting was dat bij deze gassamenstellingen en nitreertemperatuur geen ijzernitriden aan het oppervlak van een proefstuk gevormd zouden worden. De toegepaste gassnelheden in de oven (bij 560°C) bedroegen resp. 0.4, 0.8 en 1.7 cm/s.

Voor het nitreren werd een verticale buisoven gebruikt. De ovenbuis was vervaardigd van kwartsglas. Het gasmengsel werd bovenaan de oven ingevoerd en

onderaan afgevoerd. Er werd telkens één proefstuk in de oven gehangen aan een 10 cm lange kwartsdraad. Het enige metaal in de oven was het proefstuk zelf, zodat de dissociatie van de ammoniak alleen aan het preparaatoppervlak plaats vond. In Figuur 6 is schematisch de ovenopstelling weergegeven.

Beide gassen werden gedesoxydeerd in een BTS-kolom bij een temperatuur van 125°C en gedroogd met natronkalk bij kamertemperatuur. Vervolgens werden de gassen toegevoerd aan de gasregelaar (Thermal Mass Flow Controller van Brooks, type 58-10/35) en gemengd.

2.3. Massabepaling

De proefstukjes werden gewogen m.b.v. een Mettler-balans (type 13).

2.4. Struktuuronderzoek

Van een groot aantal proefstukken werd ten behoeve van het metallografisch onderzoek een stukje afgezaagd met behulp van een diamantzaag (Buehler Isomet low speed saw). Dit stukje werd vervolgens in een nikkelbad elektrolytisch vernikkeld en daarna ingebed in kunsthars (diallylphtalaat versterkt met glasvezel (Streuers)). De aldus verkregen preparaten werden geschuurd, gepolijst en geëetst in ½% nital.

Het lichtmikroskopisch onderzoek werd gedaan m.b.v. een Zeiss Jena Neophot-2 metaalmikroskoop. Tevens is gebruik gemaakt van de Neophot-2 samen met de Quantimet (flying spot scanningmeter van Cambridge Instruments Ltd) voor kwantitatieve mikroskopie.

Tenslotte is aan een drietal proefstukjes SEM-onderzoek uitgevoerd m.b.v. de Jeol JXA50A.

2.5. Hardheidsmetingen

De hardheidsmetingen werden verricht m.b.v. een Durimet-2 Leitz Wetzlar mikro-Vickersmeter. De gebruikte belasting was 25 of 100 gram force.

2.6. Stikstofkoncentratiebepalingen

De stikstofkoncentratieprofielen werden bepaald door toepassing van röntgen-microanalyse m.b.v. de ARL bij 10 kV. Als referentiemateriaal voor deze metingen werd een $\gamma'-(\text{Fe}_4\text{N})$ -standaard gebruikt.

2.7. Diffraktometrie

Voor het onderzoek naar de aanwezige fasen in genitreeerde proefstukken werden de Philips PW1050 en de Siemens type F- ω -diffraktometer gebruikt.

Voor het bepalen van de residuele oppervlaktespanning werd de $\sin^2\psi$ -methode toegepast. De hierbij gebruikte diffraktometer was de Siemens type F- ω -diffraktometer uitgerust met een grafiet monochromator in de gediffrakteerde bundel. Er werd gebruik gemaakt van $\text{CoK}\alpha$ -straling.

2.8. Diktemetingen

Het meten van de dikte werd verricht m.b.v. twee robijntasters aangesloten op een Millitron 1202 of met een schroefmicrometer.

3. Resultaten

3.1. Chemische analyse

Met behulp van röntgenmicroanalyse is aan een vijftal genitreerde Fe-4Cr-preparaten op verschillende plaatsen de stikstofconcentratie bepaald. De proefstukken hadden afmetingen van 20 mm x 30 mm x 0,5 mm en waren gedurende 2, 4, 7½, 20 en 90 uur genitreerd. In Tabel 4 zijn de waarnemingen vermeld.

Er zijn aanwijzingen dat al na 2 uur nitreren de stikstof tot in de kern is gediffundeerd. Na 7½ uur nitreren is er 0,43 gew.% N in de kern aanwezig. Na 20 uur nitreren is het proefstuk verzadigd. Bij langer nitreren (90 uur) blijft de gemiddelde stikstofconcentratie konstant (1,18 gew.% N).

Op dezelfde plaatsen waar de stikstofconcentraties zijn bepaald, zijn ook chroomconcentraties bepaald. Het chroomgehalte is overal in het proefstuk hetzelfde.

De zo bepaalde waarde van het chroomgehalte ($4,16 \pm 0,10$ gew.% Cr) wijkt veel af van de waarden bepaald met andere methoden. Atoomabsorptie en titratie geven beide een waarde van: $3,65 \pm 0,05$ gew.% Cr. De röntgenmicroanalyse-metingen zijn zeer gevoelig voor matrixeffekten. De kans op systematische fouten is hierdoor tamelijk groot. We kunnen aannemen dat de waarde voor het chroomgehalte met de twee onafhankelijke chemische methoden juist is.

3.2. Dissociatie van ammoniak

Er is speciaal gekeken hoe de dissociatie van ammoniak in het gas afhangt van:

- a. de grootte van het oppervlak van het Fe-4Cr proefstuk
- b. de gassnelheid.

De metingen werden uitgevoerd met behulp van een gasburet, met een nauwkeurigheid van ± 1 ml NH_3 *. De gebruikte proefstukken waren tot 0,5 mm koudgewalst en op maat geknipt. De resultaten zijn vermeld in Tabel 5 en getekend in Fig. 7 en 8.

Uit Tabel 5 blijkt dat de dissociatie toeneemt met een groter metaaloppervlak en/of met een kleinere gassnelheid. Slechts bij een klein oppervlak ($\approx 10 \text{ cm}^2$) en een grote gassnelheid (1,7 cm/s) treedt er geen aantoonbare dissociatie op.

* De metingen werden verricht door Costas Comnitsas.

3.3. Metallografie

3.3.1. Hardheidsmetingen en optische mikroskopie

Van een groot aantal genitreerde proefstukken is de hardheid bepaald als functie van de diepte. De belangrijkste resultaten zijn in Tabel 6 weergegeven. Van de Fe-0,5Cr-legering en de Fe-2Cr-legering is slechts één proefstuk onderzocht. We hebben daarentegen de beschikking over verschillende proefstukken van zuiver ijzer en de Fe-4Cr-legering.

De hardheden uit Fig. 10b zijn gemeten met een belasting van 25 gram. Deze hardheden kunnen niet zonder meer worden vergeleken met hardheden die gemeten zijn met een belasting van 100 gram. Daarom zijn de resultaten van de hardheidsmetingen bepaald met de lage belasting apart weergegeven.

3.3.1.1. Zuiver ijzer

De drie hardheidsprofielen uit Fig. 9 zijn bepaald aan gedurende respectievelijk 30 minuten, 55 minuten en 32 uur genitreerde proefstukken. De afmetingen van de drie proefstukken waren ongeveer 20 mm x 30 mm x 0,5 mm.

Uit Fig. 8) blijkt dat na 30 minuten nitreren de maximale hardheid aan het oppervlak nog niet bereikt is. Na 55 minuten is het zuiver ijzer proefstuk al bijna verzadigd met stikstof. Na 32 uur nitreren is het proefstuk verzadigd.

3.3.1.2. Fe-0,5Cr

De twee hardheidsprofielen van Fe-0,5Cr (Fig. 10a en 10b) zijn bepaald aan een 202 uur genitreerd proefstuk. De nitreerbehandeling is in totaal 13 keer onderbroken om het preparaat te wegen. De preparaatafmetingen bedroegen:

20 mm x 50 mm x 0,49 mm. Vanaf 20 µm van de rand tot het midden van het proefstuk is de hardheid konstant. Een zone van 80 µm aan de rand is gemeten met een belasting van 25 gram (Fig. 10b). De hardheid aan de rand is ongeveer 20 HV lager dan de hardheid in de kern.

Foto 1 is gemaakt van deze genitreerde Fe-0,5Cr-legering. Dit proefstuk vertoont weinig structuurverschillen. De korrelgrenzen zijn zwak aangeëtst. Aan de rand is een iets donker getinte zone met een breedte van ca. 5 µm waarneembaar.

Foto 2 is gemaakt van hetzelfde proefstuk. Het laat de scheurvorming op korrelgrenzen zien, die voornamelijk evenwijdig aan het oppervlak lopen.

3.3.1.3. Fe-2Cr

De twee hardheidsprofielen van Fe-2Cr (Fig. 10a en 10b) zijn afkomstig van een 202 uur genitreerd proefstuk. Ook deze nitreerbehandeling is een aantal (8) keren onderbroken om het proefstuk te wegen. De afmetingen waren: 20 mm x 50 mm x 0,5 mm. Het proefstuk is volledig verzadigd met stikstof.

De hardheid van Fe-2Cr is konstant tussen 20 μm en 160 μm . Vervolgens neemt vanaf 160 μm de hardheid toe (tot 570 HV in de kern).

Fig. 10b laat zien dat de hardheid van Fe-2Cr na nitreren aan de rand duidelijk lager is dan dieper in het proefstuk.

Foto 3 laat de structuur aan de rand zien van het 202 uur genitreeerde proefstuk. Diskontinue afscheiding langs de korrelgrenzen en bovendien korrelgrensprecipitaten kunnen waargenomen worden. Bestudering van dit proefstuk onder de mikroskoop wijst uit, dat de hoeveelheid diskontinue uitscheiding het grootst is dichtbij de rand en het kleinste in de kern. In de kern zelf is bijna geen diskontinue uitscheiding aanwezig; slechts korrelgrensprecipitaten worden daar waargenomen.

3.3.1.4. Fe-4Cr

De hardheidsprofielen in de Figuren 11a t/m 11i horen bij de proefstukken die gedurende respectievelijk 25 minuten, 45 minuten 72½ minuten, 90 minuten, 2 uur, 4 uur, 7½ uur, 20 uur en 90 uur zijn genitreerd. De proefstukken hadden gelijke afmetingen: 20 x 30 x 0,5 mm³. Van deze proefstukken is de hardheid van de diskontinue uitscheiding en de ferriet met continue precipitaten apart bepaald. De serie proefstukken geeft een goede indruk van de veranderingen in de hardheid die optreden tijdens het nitreren.

De nitreerdiepte neemt toe met de tijd. Het 0,5 mm dikke proefstuk heeft meer dan 20 uur nodig om volledig met stikstof verzadigd te raken. De hoeveelheden continue fase en diskontinue uitscheiding worden groter met langere nitreertijden. Bovendien neemt de hardheid van de diskontinue uitscheiding af met langere nitreertijden. De hardheid van de continue fase blijft konstant (≈ 1100 HV).

De diskontinue uitscheiding is al na 25 minuten plaatselijk aan de rand aanwezig. Op foto 4 (van het 45 minuten genitreeerde preparaat) is een zeer dun ($< 1 \mu\text{m}$) laagje $\gamma'-(\text{Fe}_4\text{N})$ -nitride te zien (zie ook 3.3.4. en 3.6.1.). De $\gamma'-(\text{Fe}_4\text{N})$ -laag op het 25 minuten genitreeerde proefstuk is gemiddeld dunner dan op het 45 minuten genitreeerde proefstuk.

Na 2 uur nitreren is de rand volledig bedekt met diskontinue uitscheiding. Langer nitreren heeft tot gevolg dat de diskontinue zone dikker wordt en dat er verder van de rand af ook diskontinue uitscheiding ontstaat. De foto's 5 en 6 geven een overzicht van de proefstukken, die resp. 2 en 90 uur genitreerd zijn.

Overall in het 90 uur genitreerde proefstuk zijn kristalgrenzen aangetast. De kristalgrenzen vertonen veel poriën en scheurtjes.

Ook op de 2 en 4 uur genitreerde proefstukken zijn γ' -laagjes aanwezig. Het laagje op het 4 uur genitreerde preparaat is aan de buitenkant poreus, maar wel iets dikker dan het laagje op het 2 uur genitreerde proefstuk. Het γ' -nitride is niet gevonden bij de overige drie proefstukken (7½, 20 en 90 uur).

Foto 7 is gemaakt van het 2 uur genitreerde proefstuk. Met behulp van gepolariseerd licht zijn de korrelgrensprecipitaten zichtbaar gemaakt. De korrelgrensprecipitaten zijn aanwezig tot ca. 115 μm vanaf de rand. Ook in de rand zelf, die uit diskontinue uitscheiding bestaat, zijn op de oorspronkelijke korrelgrenzen precipitaten waarneembaar.

De hardheidsprofielen uit de figuren 10 en 13 zijn afkomstig van metingen verricht aan rechthoekige (breedte 20 mm, lengte 30 mm) proefstukken met een dikte van respectievelijk 0,16 en 0,26 mm. De proefstukken zijn gedurende 26½ en 113 uur genitreerd. Deze twee proefstukken hebben geen continue nitreerbehandeling ondergaan. Het 0,16 mm dikke proefstuk is in totaal 8 keer uit de oven gehaald. Het 0,26 mm dikke proefstuk is 11 keer uit de oven gehaald.

De hardheid van de ferriet met continue precipitatie is in beide proefstukken aanmerkelijk lager dan 1100 HV. In beide proefstukken bestaat de rand volledig uit diskontinue precipitatie en is de kern gedeeltelijk gevuld met diskontinue precipitatie.

De γ' -nitridelaagjes zijn op beide proefstukken gekonstateerd.

De foto's 8 en 9 zijn gemaakt van een 200 uur genitreerd proefstuk. Het proefstuk had de volgende afmetingen: 20 mm x 30 mm x 0,4 mm. Het proefstuk is zeer licht aangeëtst om de scheuren en poriën duidelijk te laten uitkomen. De zwarte brokkelige lijntjes op de korrelgrenzen zijn scheuren. De zwarte stippen zijn poriën.

3.3.2. Kwantitatieve mikroskopie

Van een aantal preparaten is de hoeveelheid diskontinue uitscheiding bepaald in een zone tussen 0 en 100 μm van de rand en in een zone van 100 tot 200 μm van de rand. Van twee dunne preparaten is alleen de totale hoeveelheid diskontinue uitscheiding over de gehele proefstukbreedte bepaald. De resultaten staan in Tabel 7.

Figuur 14 laat het verband tussen het percentage diskontinue uitscheiding en de nitreertijd zien. In de zone aan de rand heeft de hoeveelheid diskontinue uitscheiding een hoger verzadigingsniveau dan in de zone tussen 100 en 200 μm . Direkt aan het oppervlak van het proefstuk treedt er 100% diskontinue uitscheiding op.

3.3.3. S.E.M.-onderzoek

Er is aan twee proefstukken van de Fe-4Cr-legering S.E.M.-onderzoek verricht. De proefstukken waren 2 uur (foto's 10, 11 en 12) en 90 uur (foto's 13 t/m 16) genitreerd. De afmetingen van de proefstukken waren: 20 mm x 30 mm x 0,5 mm. Op de proefstukken werd een dun laagje goud opgedampd om de resolutie te verbeteren.

3.3.3.1. Het twee uur genitreerde proefstuk

Dit proefstuk is licht geëtst (4 seconden in 0,5% nital). Foto 10 (1000x) laat de rand met de diskontinue uitscheiding zien. De foto's 11 (6000x) en 12 (20000x) laten zien dat de diskontinue uitscheiding een lamellaire structuur heeft. Deze lamellaire structuur bestaat uit laagjes ferriet (grijs, dikte 1 à 2 μm) en CrN (donker, dikte $\approx \frac{1}{4}$ μm). Op de korrelgrenzen zijn tevens precipitaten waarneembaar (foto 11).

3.3.3.2. Het negentig uur genitreerde proefstuk

Van dit proefstuk zijn zowel foto's in ongeëtste als in licht geëtste toestand gemaakt. Foto 13 (1000x) laat de rand van het proefstuk zien. Foto 14 (6000x) is genomen op ca. 50 μm vanaf de rand. Op de korrelgrenzen zijn veel poriën. Er is niets meer over van de lamellaire structuur in de diskontinue uitscheiding zoals die aanwezig was in het 2 uur genitreerde proefstuk. Foto 15 laat bolvormige (diameter 2 à 3 μm) deeltjes zien. Foto 16 (2000x) is gemaakt van het ongeëtste proefstuk. De korrelgrenzen zijn goed zichtbaar.

3.3.4. De Fe₄N-laag (zie ook 3.6.1.)

Een vervelende complicatie die optreedt bij het nitreren van Fe-4Cr onder de in dit onderzoek toegepaste condities, is de vorming van een dun Fe₄N-laagje op de rand van een proefstuk. In Tabel 8 zijn alle resultaten verzameld, die de aanwezigheid van het Fe₄N-laagje betreffen.

3.4. Nitreerkrommen

3.4.1. Inleiding

In de Figuren 15 t/m 20 zijn 13 nitreerkrommen weergegeven. Een nitreerkromme geeft het verloop van de hoeveelheid opgenomen stikstof (mg gram stikstof per gram ijzer) als functie van de nitreertijd (uren). De twee krommen uit Figuur 15

hebben betrekking op proefstukken die 0,5 en 2 gew.% chroom bevatten. De overige figuren zijn het resultaat van nitreerexperimenten aan materiaal van de Fe-4Cr-legeringen.

De nitreerkrommen zijn opgenomen onder de volgende kondities:

1. temperatuur : 560°C
2. gassamenstelling: 13% NH_3 , 87% H_2 (Figuren 15 t/m 20) of
10% NH_3 , 90% H_2 (Figuur 20)
3. gassnelheid : 0,4 cm/s (gasflow 50 ml/min, Figuur 19) of
0,8 cm/s (gasflow 100 ml/min, Figuren 15 t/m 20) of
1,7 cm/s (gasflow 200 ml/min, Figuur 19).

In de figuren is het niveau aangegeven, dat correspondeert met de hoeveelheid stikstof die theoretisch in een chroom-legering opgenomen kan worden: N_{th} (in mgN/gFe). Deze hoeveelheid bestaat uit de stikstof, die samen met chroom het stoechiometrische CrN vormt en de stikstof die (maximaal) interstitieel in zuiver ijzer kan oplossen.

In Tabel 9 zijn de N_{th} -waarden gegeven voor drie legeringen en twee gasmengsels.

3.4.2. De vorm van de nitreerkromme

3.4.2.1. Fe-0,5Cr (Figuur 15)

Na ongeveer 46 uur nitreren is de hoeveelheid opgenomen stikstof maximaal (0,17 mgN/gFe boven N_{th}). Na 202 uur nitreren is de hoeveelheid opgenomen stikstof verminderd tot iets boven het theoretische niveau (0,04 mgN/gFe).

3.4.2.2. Fe-2Cr (Figuur 15)

Het maximum wordt na 31 uur nitreren bereikt (0,59 mgN/gFe boven N_{th}). Na 137 uur nitreren is de hoeveelheid opgenomen stikstof verminderd tot 0,48 mgN/gFe boven N_{th} .

3.4.2.3. Fe-4Cr (Figuren 16 t/m 20)

De vorm van de nitreerkrommen wordt beïnvloed door verschillende grootheden:

1. de dikte van het proefstuk

Het nitreren verloopt sneller als het proefstuk dunner is. Vergelijk bijv. Fig. 16 met Fig. 28.

2. de lengte van het proefstuk

Van proefstukken met gelijke dikten (Fig. 16, 17, 18) blijkt de kromme van het kortste proefstuk altijd boven die van het langste proefstuk te liggen.

3. de gassnelheid

Figuur 21 laat zien dat een gassnelheid lager dan 0,8 cm/s een positieve invloed op het nitreren heeft (sneller nitreren; hoger maximum).

dikte?

4. de nitreerpotentiaal

Figuur 22 laat zien dat een nitreerpotentiaal van $0,12 \text{ atm}^{-\frac{1}{2}}$ tot gevolg heeft dat het nitreren langzamer verloopt dan bij een nitreerpotentiaal van $0,16 \text{ atm}^{-\frac{1}{2}}$. Bovendien ligt het maximum lager.

3.5. Diktemetingen

Van vier Fe-4Cr-proefstukken is het verloop van de dikte tijdens het nitreren bepaald. De proefstukken hadden de volgende afmetingen:

1. 0,49 mm dik, 20 mm breed en 50 mm lang
2. 0,39 mm dik, 20 mm breed en 30 mm lang
3. 0,25 mm dik, 20 mm breed en 30 mm lang
4. 0,17 mm dik, 20 mm breed en 30 mm lang.

De resultaten zijn weergegeven in de Figuren 21 t/m 24. In dezelfde figuren zijn tevens de bijbehorende nitreerkrommen getekend (zie 3.4.). De diktemetingen zijn uitgevoerd m.b.v. een schroefmicrometer. Echter, de metingen aan het 0,39 mm dikke proefstuk zijn nauwkeuriger gedaan met de Millitron 1202. De punten in de Figuren 21, 22 en 24 zijn de gemiddelde waarden van 5 waarnemingen, die afkomstig zijn van 5 verschillende plaatsen op een proefstuk. De punten uit Figuur 23 zijn gebaseerd op 6 verschillende waarnemingen.

Uit de figuren 21 t/m 24 blijkt, dat de dikte gestaag blijft toenemen, terwijl de massa van het proefstuk - nadat het maximum is bereikt - zelfs daalt. De dikte van het oorspronkelijk 0,39 mm dikke proefstuk (Figuur 23) blijft gedurende de eerste 9 uur vrijwel konstant. Pas nadat het maximum in de nitreerkromme is bereikt, neemt de dikte sterk toe. Na 150 uur nitreren verandert de dikte niet meer.

3.6. Röntgendiffractie

3.6.1. Identifikatie van fasen

De resultaten staan in Tabel 8. De γ' -Fe₄N-laag is slechts aanwezig op Fe-4Cr-legeringen en indien de nitreerpotentiaal $r_N = 0,16 \text{ atm}^{-\frac{1}{2}}$. Verder kan de aanwezigheid van CrN in een aantal proefstukken aangetoond worden.

3.6.2. De spanningsmetingen

De spanningsmetingen werden uitgevoerd m.b.v. de $\sin^2\psi$ -methode (zie o.a. Cullity [24]). De α -ijzer {220}-piek werd hiervoor geschikt bevonden; er werd $\text{CuK}\alpha$ -straling gebruikt. De preparaten die onderzocht werden, waren gedurende 1, 4, 25 en 66 uur genitreerd. De preparaten waren 2 mm dik en hadden een diameter van 20 mm.

De resultaten zijn:

1. Aan het oppervlak van de genitreerde proefstukken zijn uitsluiten trekspanningen gemeten (zie Tabel 10). Al na 15 minuten nitreren zijn er trekspanningen. Na 4 uur nitreren worden de grootste trekspanningen gemeten. Na 25 en 66 uur zijn de trekspanningen iets kleiner geworden dan de trekspanningen in het 4 uur genitreerde preparaat.
2. Aan het 1 uur genitreerde preparaat is ook de spanning gemeten als functie van de diepte. Aanvankelijk blijft de trekspanning konstant tot $50 \pm 25 \mu\text{m}$. Figuur 25 laat twee {222}-pieken van α -ijzer (bij $\psi = 0$ en $\psi = 45^\circ$) zien, die afkomstig zijn van het oppervlak.

Figuur 26 laat twee sterk verbrede pieken zien, die afkomstig zijn van een zone die dieper in het proefstuk ligt ($100 \pm 50 \mu\text{m}$). T.g.v. de sterke verbreiding van de pieken was het niet mogelijk de piekposities voldoende nauwkeurig te bepalen om de $\sin^2\psi$ -methode toe te passen.

Op nog grotere diepten ($> 100 \mu\text{m}$) werden drukspanningen gemeten. Figuur 27 laat twee pieken zien, die afkomstig zijn van dit gebied.

I.v.m. experimentele problemen die zich voordeden bij het verwijderen van dunne laagjes van het 1 uur genitreerde proefstuk, konden de diepten van de verschillende zones niet nauwkeurig worden bepaald.

4. Diskussie

4.1. Het model voor het nitreergedrag van een Fe-4Cr-legering

De discussie wordt vereenvoudigd indien eerst het op basis van de experimenten verkregen model voor het nitreergedrag van de Fe-4Cr-legering geschetst wordt en vervolgens de resultaten in relatie tot dit model besproken worden.

4.1.1. Sterke interactie

De Fe-4Cr-legering vertoont tijdens het nitreren op 560°C de kenmerken van een sterke interactie: de maximale hardheid aan de rand wordt direkt bereikt en de grens tussen de genitreeerde zone en de niet-genitreeerde zone is zeer scherp.

4.1.2. Morfologie

Tijdens het nitreren wordt stikstof atomair geadsorbeerd aan het oppervlak. De stikstof wordt vervolgens opgelost in de legering en diffundeert vanaf de rand dieper het proefstuk in.

Er kunnen twee diffusieprocessen onderscheiden worden:

1. korrelgrensdiffusie en
2. diffusie door het ferrietrooster.

De korrelgrensdiffusie verloopt aanzienlijk sneller dan de roosterdiffusie.

De opgeloste stikstof vormt met chroom CrN. De CrN wordt in de ferriet als continue precipitaat uitgescheiden (eventueel te beschrijven als Guinier-Preston-zone, zie K.H. Jack [25]) of precipiteert op een korrelgrens.

Na kort (minder dan 25 minuten) nitreren transformeert de ferriet met continue precipitaten aan de rand van het proefstuk m.b.v. een proces dat lijkt op een diskontinue uitscheiding. De "diskontinue uitscheiding" start vanuit de korrelgrenzen en het oppervlak. Voor het ontstaan van een dergelijke uitscheiding is vereist dat de korrelgrenzen zich kunnen verplaatsen [26, 27].

Bij voortgaande nitrering wordt de zone met diskontinue uitscheiding groter en verplaatst de zone met continue precipitaten zich in de richting van de kern. De groei van de zone met diskontinue uitscheiding wordt echter geringer met toenemende nitreertijden, omdat de beweeglijkheid van de korrelgrenzen steeds minder wordt.

De verplaatsing van de korrelgrenzen wordt bemoeilijkt door de CrN-korrelgrensprecipitaten. Op een bepaalde diepte in het preparaat ontwikkelt de precipitatie op de korrelgrenzen zich eerder dan de continue precipitatie, omdat de korrelgrensdiffusie aanmerkelijk sneller is dan de roosterdiffusie. Dit heeft tot gevolg dat de pinning van de korrelgrenzen relatief toeneemt, naarmate het "bulk"-stikstoffront zich verder van het oppervlak verwijderd. In een zone rond de kern kunnen de korrel-

grenzen zich niet of nauwelijks bewegen en verhinderen aldus de transformatie van de ferriet met continue precipitaten m.b.v. de "diskontinue uitscheiding". Na volledige verzadiging van een proefstuk met stikstof ziet een genitreerd proefstuk er als volgt uit: Aan de rand een zone (van 0 tot ca. 70 μm) met diskontinue uitscheiding. Dieper in het proefstuk (van ca. 70 tot 180 μm) komen getransformeerde kristallen en ferrietkristallen met continue precipitaten naast elkaar voor. In de kern zijn praktisch geen getransformeerde kristallen aanwezig. Wel worden hier de meeste korrelgrensprecipitaten aangetroffen.

4.1.3. "Excess-stikstof"

"Excess-stikstof" zal zich vooral in de ferriet met continue precipitaten bevinden. De maximale hoeveelheid "excess-stikstof" (ca. 0,18 gew.% N) wordt gerealiseerd als de zone met continue precipitaten het grootst is.

Langer nitreren heeft tot gevolg dat:

1. er een vergroving van de continue precipitaten optreedt.
2. een gedeelte van de ferrietkristallen transformeert tot kristallen met diskontinue uitscheiding.

Beide effecten verminderen de opnamecapaciteit voor de "excess-stikstof". De "excess-stikstof" segregereert naar (sub-)korrelgrenzen en precipiteert daar als stikstofbellen. Na coalescentie leidt dit tot openstaande korrelgrenzen. De "excess-stikstof" die zich in de buurt van de rand bevindt, kan via de kapotte korrelgrenzen het proefstuk verlaten. De resterende "excess-stikstof" kan niet weg en blijft achter. Als netto-effekt neemt in dit stadium de dikte van het preparaat toe.

Het "diskontinue uitscheidingsproces", dat direkt aan de rand volledig optreedt, gaat gepaard met relaxatie van de door het nitreren opgewekte drukspanning evenwijdig aan het oppervlak. De in een dieper gelegen zone optredende "precipitatie" van N_2 op de korrelgrenzen, wil deze zone ter plaatse doen uitzetten. Het bovenstaande leidt er toe dat aan de rand (waar de "excess-stikstof" naar buiten kan diffunderen) een trekspanning optreedt.

4.2. Hardheidsmetingen

4.2.1. Hardheid na nitreren

Uit tabel 6 blijkt duidelijk dat nitreren een aanzienlijke verhoging in de hardheid teweegbrengt.

In tabel 11 wordt een aantal waarnemingen uit de literatuur [14, 23] vergeleken met de resultaten uit dit onderzoek. De maximale hardheid die voor Fe-2Cr in dit onderzoek wordt gevonden is lager vergeleken met de hardheden van vergelijkbare legeringen uit de literatuur. De waarde voor Fe-4Cr is hoger dan de hardheid voor

de (min of meer vergelijkbare) Fe 5,58 gew.% Cr-legering. De verschillende auteurs hebben helaas niet de moeite genomen om in hun artikelen ([14, 23]) te vermelden welke belastingen zij bij de hardheidsmetingen gebruikt hebben. Dit maakt het vergelijken van de diverse resultaten met literatuurwaarden (voorzichtig uitgedrukt) een beetje dubieus.

4.2.2. Het nitreergedrag van zuiver ijzer

Figuur 9 laat zien dat de maximale hardheid aan de rand ~~niet~~ na ^{30 min met} 25 minuten bereikt is. De hardheid van genitreerd ijzer is afhankelijk van het stikstofgehalte in de ferriet. Daarom doet genoemd resultaat vermoeden dat de maximale stikstofconcentratie aan de rand ~~niet~~ na ^{30 min met} 25 minuten bereikt is.

Rozendaal et.al. [28] hebben eveneens het nitreergedrag in zuiver ijzer onderzocht. Bij bepaalde nitreerpotentialen werden stikstofconcentratieprofielen in zuiver ijzer berekend en met het experiment vergeleken als functie van de nitreertijd bij 560°C. Daaruit bleek, dat de maximale stikstofconcentratie aan de rand pas na 0,5 tot 1 uur bereikt werd.

4.2.3. Het nitreergedrag van Fe-0,5Cr

Figuur 10a laat zien dat de hardheid na 202 uur nitreren over bijna de gehele diepte konstant is. Slechts aan de rand (Fig. 10b) is de hardheid iets lager.

Figuur 15 laat zien dat het proefstuk na 46 uur nitreren verzadigd is met stikstof. Langer nitreren heeft vergroving van de geprecipiteerde CrN-deeltjes tot gevolg. Omdat aan de rand de verzadiging met stikstof het snelst gebeurt, zal de vergroving aan de rand vermoedelijk groter zijn dan in de rest van het proefstuk. Dit kan de iets lagere hardheid aan de rand verklaren. Voorts zou ook de iets donkere zone aan de rand van het proefstuk (zie foto 1) kunnen wijzen op een vergroving van de precipitaten.

4.2.4. Het nitreergedrag van Fe-2Cr

De hardheid van dit 202 uur genitreerde proefstuk is aan de rand lager dan in de rest van het proefstuk (zie Fig. 10a en 10b). De hardheid is in de kern maximaal.

Dit proefstuk is na 32 nitreren volledig verzadigd met stikstof (zie Fig. 15). Langer nitreren heeft niet alleen vergroving van de CrN-precipitaten tot gevolg, maar ook schrijdt (vooral aan de rand) het "diskontinue uitscheidingsproces" voort (foto 3).

De hardheid zal ten gevolge van deze twee processen aan de rand het sterkst verlaagd worden. In de kern is de invloed van de vergroving en de diskontinue uitscheiding het geringst.

De vergroving van de CrN-deeltjes gedurende 202 uur nitreren is mogelijk de oorzaak dat de maximale hardheid (in de kern) lager is dan de hardheden van vergelijkbare legeringen die niet meer dan 30 à 50 uur genitreerd zijn (zie tabel 11). Op foto 3 is aan de rand een zone met een duidelijk afwijkende structuur te zien. De lijntjes evenwijdig aan het oppervlak kunnen duiden op grover geworden precipitaten die een voorkeursrichting vertonen evenwijdig aan het oppervlak.

4.2.5. Het nitreergedrag van Fe-4Cr

Deze legering vertoont tijdens het nitreren kenmerken van een sterke interactie:

1. de maximale hardheid wordt direkt aan de rand bereikt (Fig. 11a)
2. de grens tussen de genitreerde zone en niet-genitreerde zone is scherp begrensd (zie Fig. 11a t/m 11d).

Het model voor een sterke interactie voorspelt een verband tussen de nitreerdiepte en de nitreertijd, die voor deze legering is gekwantificeerd (formule 12, zie ook 1.1.2.).

$$\zeta^2 = 1,37 \cdot 10^{-8} \times t \text{ (cm}^2\text{)} \quad (12)$$

De nitreerdiepte ζ wordt nu experimenteel bepaald als de afstand d vanaf de rand, waar de hardheid van de ferriet (met continue precipitaten) de helft is van de maximale hardheid. Voor deze legering geldt:

$$\zeta = d \text{ (op } \frac{1}{2}H \text{ max.} = 550 \text{ HV)} \quad (13)$$

De nitreerdiepte kan slechts aan 0,5 mm dikke proefstukken gemeten worden die gedurende korte tijden zijn genitreerd (25 min, 45 min, 72½ min, 1½ uur en 2 uur) omdat bij lange nitreertijden de invloed van het nitreerfront dat afkomstig is van de andere kant een rol gaat spelen. In Fig. 28 zijn de resultaten getekend. De rechte lijn is het verband tussen nitreerdiepte en nitreertijd volgens formule (12). Uit de figuur blijkt dat de waarnemingen goed overeenkomen met het voorspelde verband tussen nitreerdiepte en nitreertijd. Dit suggereert dat het produkt:

$$2 [N_{\alpha}^{\text{opp}}] \cdot D_{\alpha}^N \cdot [\text{Cr}]^{-1} = 1,37 \cdot 10^{-8} \text{ (cm}^2\text{/s)} \quad (14)$$

binnen de experimenteerfout korrekt vastgesteld is (1.1.2.).

Ook in de Fe-4Cr-legering is de diskontinue uitscheiding aanwezig. De hoeveelheid is dusdanig groot dat de hardheid ervan gemeten kon worden (zie Fig. 11a t/m 11i)

De hardheden van de diskontinue uitscheiding, gemeten op 10 en 100 μm vanaf de rand van de 0,5 mm dikke proefstukken, zijn in Fig. 29 uitgezet tegen de nitreertijd.

Uit Fig. 29 blijkt dat de hardheid van de diskontinue uitscheiding lager wordt met toenemende nitreertijd en dat de hardheid van de diskontinue uitscheiding aan de rand (d.i. op 10 μm) altijd lager is dan de hardheid van de uitscheiding die dieper in het proefstuk ligt (d.i. op 100 μm).

Langer nitreren ($\hat{=}$ verouderen) heeft een verandering in de structuur van de diskontinue uitscheiding tot gevolg. Aan het begin (minder dan 2 uur nitreren) bestaat de diskontinue uitscheiding uit een fijne lamelachtige structuur (foto 12), die een hoge hardheid heeft. Bij een voortgezette nitreerbehandeling veranderen de lamellen (bezitten een relatief groot grensvlak) in bolletjes (foto 15, na 90 uur nitreren). De drijvende kracht voor de structuurverandering is de vermindering van de grensvlakenergie. Na vergroving treedt hardheidsdaling op. NB: de veroudertijd voor de genitreerde structuur is aan het oppervlak het grootst.

Uit de Fig. 11a t/m 11i blijkt dat de hardheid van de ferriet met continue uitscheiding na 20 uur nitreren nauwelijks verandert. Na 90 uur nitreren is de hardheid van de ferriet iets gedaald. De hardheden van de ferriet van de dunnere proefstukken uit Fig. 12 en 13 zijn daarentegen wel veel lager dan 1100 HV (0,16 mm $\sim$ 750 HV; 0,26 mm $\sim$ 650 HV). De lagere hardheid wordt veroorzaakt doordat bij het hardheidsmeten van de ferriet een deel van de (zeer talrijk voorkomende) diskontinue uitscheiding wordt meegemeten. Voor de hardheidsmetingen aan de twee dunne proefstukken was de indrukking bij een belasting van 100 gram eigenlijk te groot.

Tenslotte kon van de genitreerde Fe-4Cr-legering het verband tussen de hardheid van en de stikstofconcentratie in de kern onderzocht worden.

Van 5 proefstukken zijn de stikstofconcentraties in de kern bekend (tabel 4). De Fig. 11e t/m 11i leveren de hardheden in de kern van dezelfde 5 proefstukken. De hardheid van gerekristalliseerd Fe-4Cr is 130 HV. De stikstofconcentraties en de hardheden zijn gekombineerd in tabel 12 en in Fig. 30, waarin de kernhardheid is uitgezet tegen het gewichtspercentage stikstof in de kern.

De konklusie luidt: de kernhardheid is binnen de experimentele fout rechtevenredig met het stikstofgehalte:

$$H = 130 + 740 \times [N] \quad (\text{in HV}) \quad (15)$$

waarin: H = hardheid in HV (100 gram)

[N] = stikstofconcentratie in gew.%.

4.3. Het diskontinue uitscheidingsproces

In het artikel van Williams en Butler [26] worden 3 typen diskontinue uitscheidingsreacties onderscheiden, waarvan het volgende type in aanmerking zou kunnen komen, om de reactie in Fe-Cr-N te beschrijven (zie ook Fig. 31):



waarin γ (al bestaande) koherente matrix-precipitaten zijn in een oververzadigde matrix (α'). De diskontinue reactie heeft tot gevolg dat de γ -precipitaatjes vergroven tot lamellen en dat de oververzadiging in de α' -matrix verdwijnt ($\alpha' \rightarrow \alpha$, hier: $\gamma \equiv \text{CrN}$ en $\alpha \equiv \text{ferriet}$).

Als drijvende kracht(en) voor de diskontinue precipitatie volgens bovenstaand reaktietype kan (kunnen) worden voorgesteld:

1. vermindering van de grensvlakenergie [26].
2. vermindering van de chemische vrije energie (verlies van oververzadiging [26]).
3. energie die vrijkomt bij spanningsrelaxatie. In de α' -matrix zijn grote spanningsvelden aanwezig, die afkomstig zijn van de talrijke continue precipitaatjes en in veel mindere mate van interstitieel opgeloste (stikstof)-atomen. De diskontinue reactie vormt tenslotte twee spanningsvrije fasen.

Het belangrijkste kenmerk van een diskontinue uitscheidingsreactie is volgens Taillard [27], dat de precipitatie achter een bewegende korrelgrens plaatsvindt. Voorts kan worden opgemerkt [26]:

1. De diskontinue uitscheiding bestaat uit een lamellaire structuur.
2. Het diskontinue uitscheidingsproces kan uitsluitend plaatsvinden in een oververzadigd kristal.
3. Het diskontinue uitscheidingsproces is vooral gevonden in binaire legeringen, maar het komt ook in meer complexe (bijv. ternaire) systemen voor.
4. De initiatie van de reactie vereist een korrelgrens die zich kan verplaatsen.
5. De korrelgrensprecipitatie eigen aan de diskontinue uitscheidingsreactie mag de korrelgrens niet "pinen".
6. De invloed van de continue precipitatie op het diskontinue uitscheidingsproces is zeer complex en is afhankelijk van o.a. het betreffende legeringssysteem en de temperatuur. Enerzijds kunnen de continue precipitaten de groei van de diskontinue uitscheiding belemmeren en zelfs verhinderen. Anderzijds kan een metastabiel kontinu preparaat de diskontinue uitscheidingsreactie initiëren.

Hieronder volgen de redenen waarom het voorgestelde reaktietype het diskontinue uitscheidingsproces in genitreeerde Fe-Cr-legeringen kan beschrijven.

1. Er zijn aanwijzingen om te veronderstellen dat in de genitreeerde legeringen oververzadiging optreedt: "excess-stikstof" (zie Fig. 16 t/m 20).
2. Er worden tijdens nitreren continue precipitaten gevormd. De zeer hoge hardheden (1100 HV in Fe-4Cr) kunnen slechts door zeer fijne, submikroskopische, koherente precipitaatjes (evt. G.P.-zones) veroorzaakt worden. Noch met lichtmikroskopisch onderzoek noch met S.E.M.-onderzoek kunnen de precipitaatjes zichtbaar gemaakt worden.

In de literatuur [29, 23, 25] is meer over de structuur bekend van de precipitaatjes in genitreeerde Fe-Cr-legeringen. Volgens Phillips en Seybolt [29] ontstaan bij het nitreren van Fe-1 gew.% Cr (550°C) gedurende 175 minuten in de ijzermatrix plaatjes, die 70-600 Å lang zijn en een dikte hebben van 20-60 Å. De plaatjes werden m.b.v. een transmissie/extraktie replika-techniek geïdentificeerd als CrN.

Mortimer, Grieveson en Jack [23] hebben Fe-1,2 gew.% Cr genitreeerd bij temperaturen van $475-520^{\circ}\text{C}$. Zij ontdekten koherente diskusvormige precipitaten die een diameter hadden van 100 Å. Volgens de auteurs bestaan de precipitaatjes uit fcc CrN.

K.H. Jack [25] noemt de precipitaatjes die gevormd worden bij het nitreren (op $400-700^{\circ}\text{C}$) in Fe-Me-legeringen gemengd substitutioneel-interstitieel opgeloste atoomclusters of Guinier-Preston-zones.

De zone met de continue precipitaten (hoge hardheid) ligt in het algemeen dieper in het proefstuk dan de diskontinue uitscheiding. Dit impliceert dat tijdens het nitreren telkens eerst de continue precipitaten gevormd worden en vervolgens de diskontinue uitscheiding optreedt. Deze diskontinue precipitatie groeit ten koste van de continue precipitaten.

3. M.b.v. röntgenmetingen kon na 2 uur nitreren CrN aangetoond worden. Mikroskopisch onderzoek leert dat er na 25 minuten plaatselijk aan de rand van een proefstuk een diskontinue uitscheiding is. Na 2 uur nitreren bestaat de gehele rand (over een dikte van $\sim 30\text{ }\mu\text{m}$) uit diskontinue uitscheiding. S.E.M.-onderzoek toont dat de uitscheiding een lamellaire structuur heeft (zie foto 12). Hieruit wordt gekonkludeerd dat de diskontinue uitscheiding bestaat uit CrN-lamellen en ferriet-lamellen.

Deze lamellaire structuur vertoont een grote gelijkenis met de structuur zoals die gevonden is door Mortimer c.s. (zie Fig. 32). De beschrijving die zij geven van de structuur en van het mechanisme dat hiervoor verantwoordelijk was, is vrijwel identiek aan de structuur van en het reactieproces voor diskontinue uitscheiding (daarom is het bevreemdend dat zij het begrip "diskontinue uitscheiding" niet noemen).

4. Foto 3 en foto 4 laten zien dat de uitscheiding begint aan de korrelgrenzen. De foto's ondersteunen de bewering dat korrelgrenzen een cruciale rol spelen in de initiatie van het diskontinue proces.

4.3.1. De verdeling van de diskontinue uitscheiding

De diskontinue uitscheiding is ook na lang nitreren niet homogeen verdeeld over de doorsnede van het proefstuk. Fig. 14 laat de verdeling van de diskontinue uitscheiding zien als functie van de nitreertijd. Uit de figuur blijkt dat de zone van 100-200 μm ook na lang nitreren ($>> 90$ uur) niet geheel getransformeerd is. Het verzadigingsniveau van de zone van 0-100 μm ligt duidelijk hoger dan dat van de zone van 100-200 μm , doch zal eveneens niet 100% verzadiging bereiken. Slechts direkt aan het oppervlak is er sprake van volledige verzadiging.

In een volledig met stikstof verzadigd proefstuk kunnen drie zones onderscheiden worden:

1. een zone direkt aan het oppervlak, waar transformatie voor 100% is opgetreden.
2. een zone waar getransformeerde kristallen voorkomen naast niet-getransformeerde ferrietkristallen. Deze zone ligt naast de zone aan het oppervlak.
3. een zone in de kern waar geen diskontinue precipitatie is opgetreden.

Deze verdeling van de diskontinue uitscheiding wijst erop dat dieper in het proefstuk de initiatie van de diskontinue reactie steeds moeilijker wordt en in de kern zelfs onmogelijk is.

Volgens Williams en Butler [26] kan korrelgrensprecipitatie de initiatie van de diskontinue reactie verhinderen (zie ook 4.1.2.). In de kern van de genitreeerde proefstukken zijn veel korrelgrensprecipitaten te zien (zie bijv. foto 6). Het is daarom zeer waarschijnlijk dat de belemmering van de korrelgrensverplaatsing veroorzaakt wordt door korrelgrensprecipitatie.

De korrelgrensprecipitatie ontwikkelt zich sneller dan de kontinue precipitatie (en dus de diskontinue precipitatie), omdat de korrelgrensdiffusie sneller is dan de bulkdifusie. Foto 7 illustreert duidelijk het verschil tussen de indringdiepte van de korelgrensprecipitaten ($\sim 110 \mu\text{m}$) en de indringdiepte van de diskontinue precipitatie ($\sim 30 \mu\text{m}$).

Met langere nitreertijden wordt het verschil tussen "de indringdiepten van de twee precipitatieprocessen" groter. De ontwikkeling van de korrelgrensprecipitatie wordt geprononceerder naarmate het bulknitreerfront dieper in het proefstuk doordringt en daarmee neemt de "pinning" van de korrelgrenzen toe.

4.3.2. Invloed van het chroomgehalte

Aan de rand van een preparaat van een Fe-4Cr-legering ontstaat tijdens nitreren (na 2 uur) een zone die volledig getransformeerd is en minimaal 30 μm dik is (foto's 5 en 7).

In Fe-2Cr komt wel diskontinue uitscheiding voor, maar de transformatie beslaat niet meer dan $\sim 30\%$ van een oorspronkelijk ferrietkristal.

In Fe-0,5Cr is geen diskontinue uitscheiding aangetoond. De konklusies die zich na deze feiten opdringen zijn:

1. Voor de initiatie van de diskontinue reactie en de vorming van de diskontinue uitscheiding in genitreeerde Fe-Cr-legeringen is een minimale hoeveelheid Cr (of continue CrN-precipitaatjes) vereist. Onder de toegepaste nitreeromstandigheden is dit minimale gehalte meer dan 0,41 gew.% Cr en minder dan 1,88 gew.% Cr.
2. De groei van de diskontinue uitscheiding is direkt of indirekt afhankelijk van het Cr-gehalte.

4.4. De "excess-stikstof"

De berekening voor het "theoretische" niveau (N_{th}) van de maximaal opgenomen hoeveelheid stikstof gaat als volgt.

De hoeveelheid chroom in de drie legeringen is bekend (tabel 2) en de hoeveelheid stikstof die met chroom CrN vormt is dus ook bekend. De hoeveelheid stikstof die maximaal in zuiver ijzer oplost onder de toegepaste nitreerkondities, kan berekend worden of gemeten worden met een nitreerexperiment aan zuiver ijzer.

Literatuur [6] geeft voor de oplosbaarheid van stikstof in zuiver ijzer de volgende formule:

$$[N_{\alpha}] = r_N \cdot \exp \left(\frac{-9270}{T} + 10,27 \right) \quad (16)$$

De druk in de oven is ongeveer gelijk aan 1 atm. De nitreerpotentiaal r_N voor een gasmengsel van 13% NH_3 /87% H_2 is $0,16 \text{ atm}^{-\frac{1}{2}}$ en voor een gasmengsel van 10% NH_3 /90% H_2 , $r_N = 0,12 \text{ atm}^{-\frac{1}{2}}$. Formule (16) levert dan voor $[N_{\alpha}]$:

$$\begin{aligned} [N_{\alpha}] \text{ (bij } 560^{\circ}\text{)} &= 0,068 \text{ gew.\% N} = 0,68 \text{ mgN/gFe } (r_N = 0,16 \text{ atm}^{-\frac{1}{2}}) \\ &= 0,050 \text{ gew.\% N} = 0,50 \text{ mgN/gFe } (r_N = 0,12 \text{ atm}^{-\frac{1}{2}}) \end{aligned}$$

Het nitreerexperiment leverde op:

$$[N_{\alpha}] \text{ (bij } 560^{\circ}\text{C)} = 0,81 \text{ mgN/gFe } (r_N = 0,16 \text{ atm}^{-\frac{1}{2}})$$

De getallen in de formule (16) van Podgurski en Knechtel [6] zijn empirisch bepaalde waarden; de formule zelf is slechts geldig voor het temperatuurgebied $400-550^{\circ}\text{C}$. Daarom wordt voor de berekeningen voor N_{th} gebruik gemaakt van de experimenteel bepaalde $[N_{\alpha}]$ -waarde. In tabel 9 zijn de resultaten van de berekeningen voor N_{th} van drie legeringen en bij twee gasmengsels weergegeven.

De Fig. 15 t/m 18 laten zien, dat de hoeveelheid opgenomen stikstof in de genitreeerde Fe-Cr-legeringen groter is (en bijna altijd blijft) dan het theoretische niveau N_{th} . Het verschil tussen de hoeveelheid opgenomen stikstof dat boven N_{th} ligt en N_{th} zelf blijft tijdens het nitreren niet konstant. Er wordt een maximum bereikt en dan neemt het verschil af. In tabel 13 worden de waarden voor de maximale hoeveelheid opgenomen stikstof N_{max} en de hoeveelheid opgenomen stikstof aan het eind van de nitreerbehandeling N_{eind} gegeven. Uit deze tabel blijkt dat voor Fe-0,5Cr het verschil tussen N_{max} en N_{th} niet significant is i.v.m. de grootte van de experimentele fout. Voor Fe-2Cr is het verschil $N_{max} - N_{th}$ significant en voor Fe-4Cr is het verschil overduidelijk (tot ca. 16% van N_{th} !).

Met behulp van licht-mikroskopie en röntgendiffractie-onderzoek is gebleken, dat op de Fe-4Cr-legeringen een $\gamma'-(Fe_4N)$ -laagje gevormd wordt indien er genitreeerd wordt bij een r_N van $0,16 \text{ atm}^{-1/2}$. Dit laagje is volgens mikroskopie-onderzoek op het hele proefstuk aanwezig en heeft (volgens een gemaximeerde schatting, uitgevoerd bij een vergroting van 2000x) een gemiddelde dikte van $1 \mu\text{m}$. Er kan m.b.v. deze schatting berekend worden wat de maximale gewichtstoename kan zijn t.g.v. de $\gamma'-(Fe_4N)$ -vorming. In tabel 14 zijn de resultaten gegeven van deze berekeningen. Het blijkt dat de berekende gewichtstoename t.g.v. de $\gamma'-(Fe_4N)$ -vorming veel kleiner is dan het verschil tussen N_{max} en N_{th} . Dit kan de aanwezigheid van extra stikstof (d.w.z. "excess-stikstof") impliceren. Deze bewering wordt bevestigd door het nitreerexperiment aan Fe-4Cr bij $r_N = 0,12 \text{ atm}^{-1/2}$ (Fig. 20). Ook nu is de gemeten hoeveelheid opgenomen stikstof groter dan de theoretische hoeveelheid. Er kon m.b.v. röntgendiffractie nu geen $\gamma'-(Fe_4N)$ -laagje worden aangetoond!

Het verschil $N_{max} - N_{th}$ voor Fe₄Cr bij $r_N = 0,12 \text{ atm}^{-1/2}$ bedraagt $\sim 1,34 \text{ mgN/gFe}$ (Fig. 20). Voor een vergelijkbaar proefstuk ($d \sim 0,40 \text{ mm}$, Fig. 20) genitreeerd bij $r_N = 0,16 \text{ atm}^{-1/2}$ bedraagt het verschil $N_{max} - N_{th}$: $1,75 \text{ mgN/gFe}$. Dit verschil kan o.a. veroorzaakt zijn door de vorming van $\gamma'-(Fe_4N)$ bij $r_N = 0,16 \text{ atm}^{-1/2}$. Indien het verschil geheel aan $\gamma'-(Fe_4N)$ -vorming wordt toegeschreven, kan dit vergeleken worden met de bovenbesproken schatting (tabel 14; $0,4 \text{ mgN/gFe}$ ^{tegen} $0,3 \text{ mgN/gFe}$). *8*

4.4.1. De plaats van de "excess-stikstof"

De literatuur [8, 9, 11] geeft een aantal mogelijkheden voor de plaats van de "excess-stikstof" in genitreeerde Fe-Ti-legeringen (zie ook 1.2.2. en 1.2.3.). De modellen die opgesteld zijn, gaan er expliciet of impliciet van uit, dat de genitreeerde structuur bestaat uit een ferrietmatrix met daarin submikroskopisch kleine, koherente precipitaatjes.

Op grond van analogie wordt verondersteld dat de "excess-stikstof" in Fe-4Cr geassocieerd is met de aanwezigheid van continue submikroskopisch kleine, koherente CrN-precipitaatjes. Deze precipitaatjes leveren aldus een groot totaal grensvlak

CrN/ferriet, waaraan de "excess-stikstof" geadsorbeerd kan zitten; dan wel: de "misfit" tussen CrN en ferriet resulteert in "long-range"-spanningsvelden, waardoor in de matrix "excess-stikstof" opgenomen kan worden.

De diskontinue uitscheiding kan geen "excess-stikstof" opnemen, omdat het diskontinue proces gepaard gaat met de vorming van grove (CrN)-lamellen (zie 4.1.2. en [26]) en dus met een grote vermindering van het totale CrN/ferriet-grensvlak, waaraan de "excess-stikstof" geadsorbeerd kan zitten; dan wel: de "misfit" tussen CrN en ferriet wordt gecompenseerd door dislokaties (inkoherent grensvlak) resulterend in "short-range"-spanningsvelden, waardoor in de matrix geen "excess-stikstof" opgenomen kan worden. In dit stadium treedt dan ook de vorming van N_2 (aan korrelgrenzen) op.

4.4.2. De maximale hoeveelheid "excess-stikstof"

Podgurski en Davis zijn de enigen geweest die een model hebben opgesteld waarmee een kwantitatieve schatting van de verhoogde oplosbaarheid van stikstof in de opgerekte matrix gegeven kan worden [9]. Het model kan in principe ook toegepast worden op de Fe-4Cr-legering.

In het model van Podgurski en Davis wordt uitgegaan van de hydrostatische spanningstoestand die het gevolg is van het evenwicht tussen de "mispassende", "random" verdeelde deeltjes en de matrix. Deze evenwichtstoestand wordt in de hier gebruikte preparaten niet bereikt, daar de ongenitreeerde of minder genitreeerde kern een (druk-)spanning (niet-hydrostatische!) veroorzaakt.

Het netto-effekt van de interactie tussen beide spanningsvelden is onbekend. In het nu volgende wordt deze komplikatie veronachtzaamd, wat voor een nulde-orde benadering wellicht geoorloofd is.

Het resultaat voor de berekening volgens Podgurski en Davis* is:

$$\frac{[N_{\alpha}] + [N_{\alpha}^{\text{exc}}]}{[N_{\alpha}]} = 4,6 \quad (17)$$

De werkelijke verhoogde stikstoftoename wordt als volgt bepaald. De waarde voor $[N_{\alpha}]$ is bekend (zie 4.4.) en bedraagt 0,81 mgN/gFe. De hoeveelheid "excess-stikstof" is moeilijker te bepalen aangezien deze stikstof zich slechts in het gebied met continue precipitaten (de kern) bevindt.

Als volgt kan een schatting voor de hoeveelheid "excess-stikstof" verkregen

* Aangezien de kompressibiliteit van CrN niet bekend is (nodig voor deze berekening), is deze gelijkgesteld aan de waarde voor TiN die door lit. [9] geleverd wordt.

worden indien een proefstuk slechts uit een zone met continue precipitaten zou bestaan. Figuur (33) toont het model. We meten alsof de "excess-stikstof" homogeen over de doorsnede verdeeld is (Fig. 33a). We veronderstellen nu een concentratieprofiel voor de "excess-stikstof" dat in Fig. 33b geschetst is: van de rand naar binnen toe neemt de hoeveelheid getransformeerde ferrietkristallen af van (100 → 0%). We veronderstellen voor een schatting, dat in deze zone de "excess-stikstof" lineair naar binnen toeneemt van 0 tot een maximale waarde. Deze hoeveelheid "excess-stikstof" (N_{exc}^{max}) wordt nu m.b.v. onderstaande formule berekend (zie Fig. 33):

$$[N_{exc}^{max}] = \frac{y}{y-z} * [N_{exc}] \quad (18)$$

waarin: y = dikte proefstuk (= 0,50 mm)

z = breedte diskontinue zone; uit de hardheidskromme gemeten na 20 uur volgt voor deze breedte 0,12 mm.

N_{exc} = hoeveelheid gemeten "excess-stikstof" en is gelijk aan:

Klopt niet

$$[N_{exc}] = [N_{exc}^{max}] - [N^{\gamma'}] \cdot \left[\frac{1}{10} \right] \text{ (in mgN/gFe)} \quad (19)$$

waarin: $[N^{\gamma'}]$ = hoeveelheid stikstof die opgenomen wordt t.g.v. γ' -vorming (gebaseerd op laagdikte van 1 μ m). Deze volgt uit tabel (14) en bedraagt voor een 0,5 mm dik proefstuk ca. 0,2 mgN/gFe.

$[N_{exc}^{max}]$ bedraagt na 20 uur nitreren: 1,45 mgN/gFe. Dan volgt m.b.v. de nu bekende waarden voor $[N_{exc}^{max}]$:

$$[N_{exc}^{max}] = 1,64 \text{ mgN/gFe}$$

En dan volgt tenslotte voor de (maximaal) verhoogde oplosbaarheid van stikstof in de ferriet

$$\frac{[N_{\alpha}] + [N_{exc}^{max}]}{[N_{\alpha}]} = 3,1 \quad (20)$$

Konklusie: het model van Podgurski voorspelt een grotere oplosbaarheid in de ferriet dan experimenteel gevonden wordt.

Langer nitreren dan noodzakelijk is om een proefstuk te verzadigen met stikstof, heeft tot gevolg dat de CrN-precipitaatjes vergroven en dat een deel van de ferrietkristallen alsnog getransformeerd wordt. Beide effecten zullen bijdragen tot een vermindering in de hoeveelheid "excess-stikstof".

De nitreerkrommen uit Fig. 15 t/m 20 laten bij langere nitreertijden een afname zien van de hoeveelheid "excess-stikstof". Deze afname is niet volledig; na 100 à 200 uur nitreren is er nog een aanzienlijke hoeveelheid "excess-stikstof" aanwezig (0,5 tot 1,1 mgN/gFe). Dit wordt als volgt verklaard. De "excess-stikstof" segregereert naar (sub-)korrelgrenzen en coaguleert daar tot stikstofgas. Na verloop van tijd wordt een dusdanig hoge druk opgebouwd in de stikstofbellen, dat de korrelgrenzen "openbarsten". De "excess-stikstof" die zich in de buurt van het oppervlak bevindt kan via de openstaande korrelgrenzen het proefstuk verlaten. De "excess-stikstof" in de kern kan niet weg en blijft als gasbelletjes in het proefstuk achter: naar het gewicht van het preparaat beoordeeld, verdwijnt deze "excess-stikstof" dus niet.

4.4.3. De diktetoename

De gasbelvorming in de kern heeft een expansie van het materiaal ter plaatse tot gevolg. Dit uit zich in een diktetoename van het proefstuk. Deze diktetoename kan dus waargenomen worden, nadat het proefstuk homogeen genitreerd is.

Van vier proefstukken is het verloop van de dikte gemeten (zie Fig. 21 t/m 24). In Fig. 23 is te zien, dat de dikte van het proefstuk pas na 10 uur nitreren aanzienlijk toeneemt. Na 200 uur nitreren is het proefstuk 2,8% dikker geworden.

Tijdens het nitreren worden in Fe-Cr-legeringen CrN-deeltjes gevormd. De vorming van CrN heeft een volumetoename van het omringende materiaal tot gevolg. Deze volumetoename kan berekend worden. In Vogels [1] staat een figuur, waarin het verband wordt gegeven tussen het Cr-gehalte en de relatieve volumeverandering, $\Delta V/V$, t.g.v. de CrN-vorming. Voor 3,65 gew.% Cr (= 3,91 at.% Cr) volgt hieruit:

$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{\text{CrN}} = 1,77\% \quad (21)$$

In het geval van een isotrope uitzetting geldt:

$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{\text{CrN}} = \frac{1}{3} \left(\frac{\Delta d}{d}\right)_{\text{CrN}} \quad (22)$$

waarin $\left(\frac{\Delta d}{d}\right)_{\text{CrN}}$ = relatieve diktetoename t.b.v. CrN-vorming.

Dan geldt tenslotte voor: $\left(\frac{\Delta d}{d}\right)_{\text{CrN}} = 0,6\%$. De konklusie luidt: de relatieve diktetoename van 2,8% in een 0,39 mm dik proefstuk na 200 uur nitreren wordt voornamelijk veroorzaakt door stikstof-porievorming. N.B.: zelfs door een anisotrope expansie in één richting kan de diktetoename van 2,8% niet verklaard worden.

4.4.4. Invloed van de nitreertijd op het spanningsprofiel van genitreerde Fe-4Cr-proefstukken

Het nitreren van de Fe-4Cr-legering heeft tot gevolg, dat er aan het oppervlak (direkt) continue CrN-precipitaatjes gevormd worden. Deze CrN-vorming gaat gepaard met een volumevergroting van de genitreerde rand. Aangezien de kern deze volumevergroting van de rand tegenwerkt, ontstaat er het volgende spanningsprofiel: drukspanning aan de rand en een trekspanning in de kern.

Vrij snel (al na 25 minuten, zie Fig. 11a) wordt het diskontinue uitscheidingsproces geïnitieerd. Dit proces ("rekristallisatie") heeft relaxatie van de (druk)-spanning aan de rand tot gevolg. De continue precipitaten zijn opgeschoven naar een dieper gelegen zone in het proefstuk. Deze zone wil op zijn beurt uitzetten. Nu wordt deze uitzetting verhinderd door de gerelaxeerde zone aan de rand en eventueel door de kern.

Dit leidt tot een herverdeling van de spanningstoestand in het proefstuk: aan het oppervlak heersen nu trekspanningen (en eventueel in de kern ook) en in de zone met continue precipitaten heersen drukspanningen.

Uit tabel 10 blijkt, dat al na 15 minuten nitreren aan het oppervlak een trekspanning gemeten wordt. De trekspanning blijft aanwezig gedurende langere nitreertijden en is maximaal na 4 uur nitreren.

Aan het 1 uur genitreerde proefstuk uit tabel 10 is de spanning gemeten als functie van de diepte. Het is niet mogelijk geweest om de ^{nauwkeurig} diepte te bepalen. Er kan daarom slechts summier aangegeven worden hoe de spanning met de nitreerdiepte varieert:

1. Aan het oppervlak wordt een trekspanning gemeten.
2. Dieper in het proefstuk (vermoedelijk in de zone met continue precipitaten en getransformeerde korrels) konden geen spanningen worden berekend i.v.m. de zeer grote piekverbreding (Fig. 26; dit kan wijzen op een clustering van atomen).
3. Nog dieper in het proefstuk (vermoedelijk in de zone met alleen continue precipitaten) een drukspanning.

Bij voorgezette nitrering ($\approx$ veroudering) zal de in de kern optredende "precipitatie" van N_2 -bellen op de korrelgrenzen de kern extra willen doen uitzetten. Dit leidt tot een versterkte trekspanning aan de rand en een drukspanning in de kern. Omdat de grens tussen de diskontinue precipitatie en de ferriet met continue precipitaten geleidelijk verloopt, zal de omslag tussen trek- en drukspanning waarschijnlijk ook geleidelijk zijn. In Fig. 34 zijn de verschillende spanningstoestanden geschetst.

4.5. Invloed van de proefstukdikte op het nitreergedrag

Met toenemende proefstukdikte wordt de nitreertijd die nodig is om het proefstuk met stikstof te verzadigen groter. Op het moment dat het proefstuk verzadigd is, zal de oververoudering (d.w.z. veroudering van continue precipitaten en voortschrijding van het diskontinue precipitatieproces) relatief meer doorgezet zijn, dan bij dünnere proefstukken. Dit heeft tot konsekwentie, dat de hoeveelheid gemeten "excess-stikstof" afhankelijk is van de dikte van het proefstuk.

Resumerend: De gemeten hoeveelheid "excess-stikstof" - dit is een gemiddelde voor het preparaat - zal bij een dün proefstuk groter zijn dan bij een dik proefstuk en de verzadiging van een proefstuk zal in vergelijking met een dik proefstuk bij een dün proefstuk na kortere nitreertijden bereikt worden (zie Fig. 34 en tabel 15).

M.b.v. Fig. 35 kan nog een (tweede) schatting gemaakt worden voor de maximale hoeveelheid "excess-stikstof" (zie ook 4.4.2.). De veroudering wordt immers kleiner met afnemende proefstukdikte. Lineaire extrapolatie naar een dikte $\equiv 0$ geeft een schatting voor de maximale hoeveelheid opgenomen stikstof van 12,9 mgN/gFe (nog afhankelijk van het oppervlak, zie 4.6.1.). De schatting voor de maximale hoeveelheid "excess-stikstof" levert dan op: $12,9 - 11,0 (= N_{th}) = 1,9$ mgN/gFe (te vergelijken met de schatting: 1,74 mgN/gFe uit 4.4.2.).

Deze schatting is echter niet korrekt, omdat er hier geen rekening is gehouden met de gewichtstoename t.g.v. het $\gamma'-(Fe_4N)$ -laagje (zie 4.10.).

4.6. Invloed van de proefstuklengte op het nitreergedrag

In de Fig. 16, 17 en 18 is het verschil tussen de nitreerkrommen van een lang en kort proefstuk duidelijk waarneembaar. De gebruikte proefstukken zijn alle even breed, maar verschillen in dikte en lengte (~ 3 cm of > 5 cm). De invloeden van de proefstuklengte op het nitreergedrag zijn (en dit geldt voor de drie verschillende proefstukdikten):

1. Bij een klein proefstuk wordt de verzadiging met stikstof eerder bereikt dan bij een groot proefstuk.
2. Bij een kort proefstuk ligt het niveau van de grootste hoeveelheid opgeloste stikstof hoger dan bij een langer proefstuk.

De verklaring voor bovenstaande verschijnselen is de volgende: Tijdens (het begin van) het nitreren van een lang proefstuk ontstaat over de lengte van het proefstuk een verschil in de nitreerpotentiaal (en dus in de stikstofkoncentratie) aan het oppervlak. Onderaan het proefstuk is het aanbod van NH_3 aan het oppervlak van het

proefstuk dusdanig verminderd dat de onderkant langzamer verzadigd wordt dan de bovenkant (die even snel genitreerd wordt als het korte proefstuk). Het verschil in de nitreerpotentiaal over de lengte van het proefstuk zal gehandhaafd blijven zolang de kern van het proefstuk niet of nauwelijks genitreerd is.

Het netto effect is dat een langer proefstuk langzamer verzadigd wordt dan een kort proefstuk. Er zal bij een langer proefstuk ook meer veroudering opgetreden zijn bij het bereiken van de maximale hoeveelheid opgeloste stikstof zodat het niveau van de maximale hoeveelheid opgeloste stikstof bij een langer proefstuk lager ligt dan bij een kort proefstuk.

De Figuren 16, 17 en 18 en tabel 15 laten zien dat het verschil in de nitreertijden voor het bereiken van het maximum in de nitreerkromme bestaat tussen proefstukken met verschillende oppervlakten en gelijke dikten. Dit is bij de twee proefstukken van 0,5 mm dikte (resp. 12 en 23 uur) groter dan bij dunnere proefstukken (0,26 mm: 4 en 5 uur en 0,16 mm zelfs minder dan een uur verschil!).

4.7. Invloed nitreerpotentiaal op nitreergedrag

Als er genitreerd wordt bij een lagere nitreerpotentiaal, kan er minder stikstof in de ijzermatrix opgelost worden dan bij een grotere nitreerpotentiaal (zie formule (16)). Dit impliceert een lagere oppervlakteconcentratie van de stikstof en dus zal ook de nitreersnelheid (= gewichtstoename per tijdseenheid) kleiner worden. De verzadiging met stikstof van een proefstuk duurt dus langer bij een lagere nitreerpotentiaal dan bij een hogere nitreerpotentiaal. De maximale hoeveelheid opgenomen stikstof zal kleiner kunnen zijn bij een lage nitreerpotentiaal dan bij een hoge nitreerpotentiaal, om de volgende redenen:

1. hoeveelheid "excess-stikstof" is kleiner door de relatief sterker optredende veroudering.
2. hoeveelheid stikstof opgelost in de ferrietmatrix is kleiner
3. het γ' -Fe₄N-laagje is kleiner of ontbreekt zelfs.

Beide effecten (langere nitreertijden voor verzadiging en lagere hoeveelheid opgeloste stikstof) worden in Fig. 20 en Tabel 16 geïllustreerd.

4.8. Invloed van de gassnelheid op het nitreergedrag

De invloed van de gassnelheid wordt gedemonstreerd door de nitreerkrommen in Fig. 19. Uit deze figuur blijkt, dat er praktisch geen verschil is tussen de nitreerkrommen opgenomen bij gassnelheden van 0,8 en 1,7 cm/s. Een lagere gassnelheid (0,4 cm/s) heeft echter een positieve invloed op de nitreertijd die nodig is om verzadiging van het proefstuk te bereiken.

Waarom de hoge gassnelheden een langere nitreertijd tot verzadiging hebben is niet duidelijk. Wellicht beïnvloedt de dissociatie die optreedt bij lage snelheden

(zie Fig. 7 en 8) de kinetiek positief. Fig. 7 laat zien dat er geen dissociatie aantoonbaar is, indien de gassnelheid 1,7 cm/s is (opp. $\sim 12 \text{ cm}^2$!).

4.9. Invloed van het onderbreken van de nitreerbehandeling

Voor de metingen en proeven in dit onderzoek zijn proefstukken gebruikt, die voorzover mogelijk ononderbroken genitreerd waren. De Fig. 15 t/m 20 die het verloop geven van de hoeveelheid opgenomen stikstof tegen de nitreertijd, zijn echter bepaald door de nitreerproef regelmatig te onderbreken, om het proefstuk te wegen. Een betere manier om een dergelijk verloop te bepalen is door het proefstuk tijdens het nitreren continu te meten m.b.v. een thermobalans (thermogravimetrie). Deze methode is niet toegepast, omdat er geen goed werkende thermobalans aanwezig was.

Het onderbreken van de nitreerbehandeling kan invloed hebben op het verdere nitreergedrag en daarmee op de structuur en de spanningstoestand van het proefstuk. Er is nauwelijks nader onderzoek aan dit aspect verricht. Wel is in Tabel 17 een vergelijking mogelijk van drie (kontinue) waarnemingen (proefstukken: 20 mm x 30 mm x 0,5 mm) met punten uit de nitreerkromme van een proefstuk met vergelijkbare afmetingen (Fig. 18). Uit deze tabel blijkt nauwelijks enig verschil te bestaan tussen de waarnemingen tijdens een "onderbroken" nitreerproef en de waarnemingen aan niet-onderbroken nitreerproeven.

4.10. De vorming van de γ' -(Fe₄N)-laag

De γ' -(Fe₄N)-laag is uitsluitend waargenomen op proefstukken van de Fe-4Cr-legering die genitreerd waren bij een nitreerpotentiaal van 0,16 atm^{-1/2} (zie tabel 8). Waarnemingen verricht met behulp van optische mikroskopie lieten zien, dat het γ' -(Fe₄N)-laagje verdwijnt na 7½ uur nitreren (zie 3.3.4. en 3.6.1.). De röntgenmetingen echter doen vermoeden dat na lang nitreren (> 66 uur) de laagdikte niet afneemt (tabel 8A). De röntgenmetingen zijn betrouwbaarder dan de metingen gedaan met de mikroskoop, omdat de informatie van een veel groter deel van het proefstukoppervlak afkomstig is.

De mogelijkheid tot vorming van de γ' -(Fe₄N)-laag bij een bepaalde temperatuur is afhankelijk van de hoeveelheid opgeloste stikstof in de ferrietmatrix. Indien deze hoeveelheid een kritische waarde overschrijdt ($[N_{\alpha}^{kr}]$) is de γ' -(Fe₄N)-laag thermodynamisch stabiel. M.b.v. onderstaande formule (afkomstig van Fast en Verrijp [30]) kan deze kritische waarde berekend worden.

$$[N_{\alpha}^{kr}] = 1,2 \exp \left(\frac{-34720}{RT} \right) \text{ in gew. \% N} \quad (23)$$

Er volgt uit voor $T = 560^{\circ}\text{C}$: $[N_{\alpha}^{kr}] = 0,082 \text{ gew. \% N}$.

Uit het nitreerexperiment van zuiver ijzer (1.4.4.) volgde voor de hoeveelheid opgeloste stikstof in de matrix: $0,81 \text{ mgN/gFe} = 0,081 \text{ gew.\% N}$ bij $r_N = 0,16 \text{ atm}^{-\frac{1}{2}}$. De resultaten van de experimenten doen vermoeden dat het legeren van ijzer met 3,65 gew.% Cr de kritische grens voor γ' -Fe₄N-vorming doet passeren.

Als de nitreerpotentiaal verlaagd wordt tot $0,12 \text{ atm}^{-\frac{1}{2}}$ kan er nog maar 0,50 mgN/gFe in de ferriet opgelost worden (volgens formule (16)). Deze waarde is beduidend lager dan de waarde voor N_α^{kr} en daarom kan bij $0,12 \text{ atm}^{-\frac{1}{2}}$ tijdens het nitreren van Fe-4Cr op 560°C geen γ' -(Fe₄N)-vorming optreden.

Literatuur

*Literatuur verwijzingen met
volgens Ned. Normalisatie.*

1. Vogels, A.B.P.: Afstudeerverslag "Roostervervorming in genitreerd ijzer en staal", Delft, T.H., Lab. voor Metaalkunde, nov. 1979.
2. Klauss, E.R.: Verslag keuzepraktikum A.M.2, Delft, T.H., Lab. voor Metaalkunde, nov.-dec. 1980.
3. Atanassova, J.R.: Härterei-Tech. Mitt., 1976, 31, 325.
4. Turkdogan, E.T., Ignatowicz, S.: J.I.S.I., 1958, 242.
5. Mittemeijer, E.J., Rozendaal, H.C.F., Colijn, P.F. Schaaf, P.J. van der, Furnée, R.Th.: Proc. Heat Treatment 1981, Birmingham, 14-18 sept. 1981.
6. Podgurski, H.H., Knechtel, H.E.: Trans. AIME, 1969, 245, 1595.
7. Podgurski, H.H., Oriani, R.A., Davis, F.N.: Trans. AIME, 1969, 245, 1603.
8. Jack, D.H.: Acta Met., 1976, 24, 137.
9. Podgurski, H.H., Davis, F.N.: Acta Met., 1981, 29, 1.
10. Kirkwood, D.H., Atasoy, O.E., Keown, S.R.: Met. Sci., 1974, 8, 49.
11. Rickerby, D.S., Jack, K.H.: paper presented at "The Second Conference: Carbides, Nitrides and Borides", Poznan, Kołobzreg, 1981, 30-9/4-10.
12. Pulkkinen, R.E.E.: Met. Sci., 1982, 16, 37.
13. Grabke, H.J.: Ber. Bunsenges., 1968, 72, 533.
14. Lightfoot, B.J., Jack, D.H.: Proc. Heat Treatment 1973, The Metals Society, London, 1973, 59.
15. Meijering, J.L.: "Advances in material research", Wiley Interscience, New York, vol. 1, 1-81.
16. Huntz, A.M., Aucouturier, M., Lacombe, P.: C.R. Acad. Sci. Paris. Ser. C., 1967, 265, 554.

17. Gruzin, P.L., Mural, V.V.: Fiz. Metal. Metalloved, 1964, 17, 384.
18. Boven, A.W., Leak, G.M.: Met. Trans., 1970, 1, 2767.
19. Batra, A.P., Huntingdon, H.B.: Phys. Rev., 1966, 145, 542.
20. Wolfe, R.A., Paxton, H.W.: Trans. Met. Soc. AIME, 1964, 230, 1426.
21. Fast, J.D., Verrijp, M.B.: J.I.S.I., 1954, 176, 24.
22. Birk, P.: Härterei-Techn. Mitt., 1970, 25, 185.
23. Mortimer, B., Grièveson, P., Jack, K.H.: Scand. J. Met., 1972, 1, 203.
24. Cullity, B.D.: "Elements of X-ray diffraction", Addison-Wesley Publ. Cy., Inc., Reading, Massachusetts, 1958.
25. Jack, K.H.: Proc. Heat Treatment 1973, The Metals Society London, 1973, 39.
26. Williams, D.B., Butler, E.P.: Int. Met. Rev., 1981, 3, 153.
27. Taillard, R.: Scripta Met., 1982, 16, 29.
28. Rozendaal, H.C.F., Mittemeijer, E.J., Colijn, P.F., Schaaf, P.J. van der: ter publikatie aangeboden.
29. Phillips, V.A., Seybolt, A.U.: Trans. AIME, 1968, 242, 2415.
30. Fast, J.D., Verrijp, M.B.: J.I.S.I., 1955, 177, 337.
31. Lehrer, E.: Z. Elektrochem., 1930, 36, 383.