

ОБЩАЯ ХИМИЯ

УДК 539.219.3

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЗОТА СО СПЛАВАМИ РАЗЛИЧНЫХ СТРУКТУРНЫХ ТИПОВ**

К. Б. Калмыков, Н. Е. Русина, Н. Л. Абрамычева, С. Ф. Дунаев

(кафедра общей химии)

Показано, что в случае необходимости получения слоя нитрида алюминия на поверхности сплавов целесообразно использовать сплавы, обладающие структурой ОЦК и удельными объемами, достаточно близкими к удельному объему AlN. Для увеличения скорости роста азотированного слоя допустимо присутствие незначительного количества g-фазы. Изменение давления азота в интервале  $10^5-10^7$  Па не оказывает существенного влияния на процесс фазообразования в ходе азотирования. Азотирование сплавов из области  $\gamma$  и  $\gamma'$ -фаз приводит к возникновению значительных механических напряжений в системе с разрушением металлической матрицы, что делает невозможным использование таких сплавов для создания барьерных прослоек в материалах на основе нитрида алюминия и сложнолегированных сталей и никелевых сплавов.

Исследование кинетических закономерностей взаимодействия компактного нитрида алюминия со сплавами показало, что для обеспечения термодинамической стабильности поверхности раздела AlN/сплав необходима предварительная химико-термическая обработка металлической составляющей композиции, а именно азотирующий отжиг образцов. При этом в матрице металла будет образовываться слой включений из нитрида алюминия, что иногда может приводить к ее разрушению. Следовательно, необходима информация о способах формирования частиц нитрида алюминия в сплавах, обладающих различными кристаллическими структурами. Поэтому целью настоящей работы было исследование процесса азотирования сплавов на основе Al, Fe, Co, Ni при 1400 К и давлении азота  $10^5-5 \cdot 10^7$  Па.

Как известно, азот относится к элементам, образующим растворы внедрения при соблюдении соотношения:  $r/r_{Me} = 0.59$  [1]. Размеры атомов железа, кобальта и никеля удовлетворяют этому условию, однако, поскольку атомы внедрения располагаются в основном в октаэдрических и тетраэдрических пустотах, необходимо учитывать разницу в размере таких пустот в ОЦК- и ГЦК-структурах. В октаэдрическую пустоту можно вписать атом с радиусом  $r_{вп} = 0.41r_{ат}$  (ГЦК) и  $r_{вп} = 0.154r_{ат}$  (ОЦК), а в тетраэдрическую – с радиусом  $r_{вп} = 0.22 r_{ат}$  (ГЦК) и  $r_{вп} = 0.291r_{ат}$  (ОЦК), где  $r_{ат} = (a\sqrt{3})/2$  (ГЦК) и  $r_{ат} = (a\sqrt{2})/2$  (ОЦК);  $a$  – период решетки [1].

Экспериментально установлено, что радиус реального атома, вписывающегося в пустоту, в соответствии с приведенным выше соотношением составляет  $r_{реал} = 1.44 r_{расч}$ .

На рис. 1 приведены критические размеры атомов, способных образовывать растворы внедрения для  $\gamma$ - и  $\beta$ -Fe. Как видно, размеры атомов N (0.71 Å) и C (0.77 Å) [2] меньше критических для  $\gamma$ -Fe и больше для  $\beta$ -Fe. Поэтому растворимость этих элементов в твердом растворе на основе  $\gamma$ -фазы значительно выше, чем в растворе на основе  $\beta$ -фазы. Проведенные аналогичные расчеты для всех фаз соответствующих металлических систем показали, что благоприятному размерному фактору соответствует  $\gamma$ -твердый раствор на основе Fe, Co, Ni и упорядоченная ГЦК-фаза на основе Ni<sub>3</sub>Al.

Кроме того, выделяющаяся фаза AlN имеет больший удельный объем по сравнению с матрицей. Удельный объем на один атом металла, рассчитанный на основании параметров ячейки, составляет (Å<sup>3</sup>/ат.): для AlN – 12.57; для ОЦК-фаз: 12.03 (NiAl), 11.57 (CoAl), 12.23 (FeAl), 11.70 ( $\beta$ -Fe); для ГЦК-фаз: 12.05 ( $\gamma$ -Fe), 11.13 (Co), 10.90 (Ni), 11.56 (Ni<sub>3</sub>Al).

И наконец, энергия связи азота с алюминием гораздо выше, чем с железом, кобальтом и никелем. Нитрид алюминия образуется уже при  $C_{Al} \leq 1$  ат.% и  $p_{N_2} = 10^5$  Па [2].

$r_{\beta}$	$r_N$	$r_C$	$r_{\gamma}$	Å
0.5	0.6	0.7		
0.4			10.5	N [2]
~0.01			6	C [1]

Рис. 1. Критические размеры атомов внедрения и растворимость азота и углерода (ат.%) для  $\gamma$ - и  $\beta$ -Fe

Поэтому при азотировании сплавов систем Al-Fe-Ni и Al-Fe-Co практически весь алюминий поверхностного слоя сплава будет связываться в нитрид.

**Исходные материалы и методика эксперимента**

В качестве исходных материалов использовали Co и Ni (электролитические), Fe (армко), Al (чистота 99.99%). Сплавы получали в дуговой печи «LAYBOLD HERAUES» и гомогенизировали при 1400 К (100 ч) в вакуумированных кварцевых ампулах в печах электросопротивления. Точность поддержания температуры контролировали с помощью прибора РИФ-101М (+/-1°), степень вакуума, измеренная прибором ВИТ-2, составляла не менее 5·10<sup>-3</sup> Па. Состав сплавов и их гомогенность контролировали методом электронно-зондового микроанализа (ЭЗМА) на приборе «САМЕВАХ-microbeam». Результаты приведены в таблице.

**Состав тройных сплавов системы Al-Fe-Ni-Co**

Номер сплава	Фаза	Состав, ат.%			
		Fe	Ni	Co	Al
1	Ni <sub>3</sub> Al	18	61	-	21
	β'-NiAl	18	57	-	25
	γ-Ni	32	58	-	10
2	γ-Ni	58	34	-	8
	β'-FeAl	43	40	-	17
3	γ-Ni	62	29	-	9
	β'-Fe	64	21	-	15
4	β'-NiAl	41	39	-	20
	γ-Ni	74	19	-	7
5	β'-Fe	74	15	-	11
	β'-Fe	70	10	-	20
6	β'-FeAl	65	5	-	30
7	β'-FeAl	45	29	-	26
8	β'-Fe	57	20	-	23
9	β'-FeAl	47	35	-	18
10	β'-FeAl	40	37	-	23
11	β'-Fe	50	-	20	30
12	β'-Fe	60	-	20	20
13	β'-Fe	68	-	18	14
14	β'-Fe	55	-	20	25
15	β'-Fe	38	-	40	22
16	γ-Co	33	-	57	10
	β'-CoAl	32	-	45	17
17	β'-Fe	38	-	45	17
18	β'-Fe	68	-	11	21
19	β'-FeAl	60	-	15	25
20	β'-Fe	45	-	35	20

Высокотемпературное азотирование сплавов систем Al-Fe-Ni и Al-Fe-Co проводили на установке термокомпрессионного отжига оригинальной разработки при давлении азота 5·10<sup>6</sup>-10<sup>7</sup> Па и температуре 1400 К в течение разных промежутков времени (1, 4, 6, 25, 9, 16, 25 ч) с использованием азота (ГОСТ 9293-74, «ос.ч.»). Измерение толщины азотированного слоя после каждого отжига проводили на приборе «Versamet-2» с помощью окулярного микрометра «Union». Состав и структуру переходных зон исследовали методами ЭЗМА, РФА, оптической и растровой микроскопии.

**Результаты эксперимента и обсуждение**

Скорость взаимодействия азота со сплавами системы Al-Fe-Ni исследовали на образцах 1, 3, 5, 8, 10 (таблица) при давлении азота 5·10<sup>6</sup>-10<sup>7</sup> Па. Кинетику азотирования

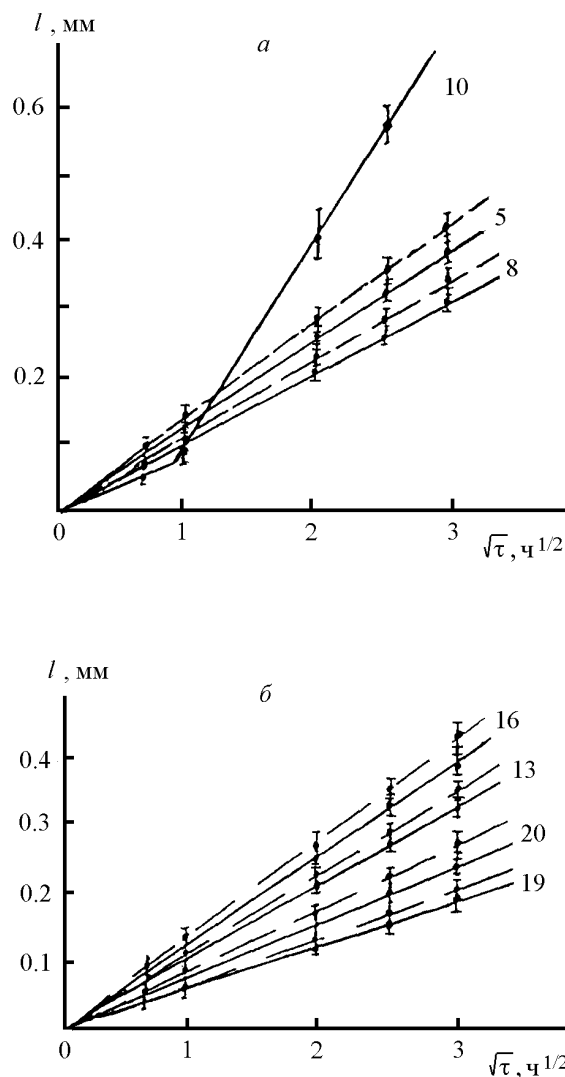


Рис. 2. Зависимость ширины азотированных слоев в различных сплавах (таблица) от времени отжига для системы: а – Al-Fe-Ni; б – Al-Fe-Co при p<sub>N<sub>2</sub></sub>, Па: 1 – 10<sup>7</sup>, 2 – 5·10<sup>6</sup>

сплавов из областей  $(\gamma+\gamma'+\beta')$  и  $(\gamma+\beta+\beta')$  изучить не удалось, поскольку в процессе отжига в атмосфере азота происходило разрушение образцов, при этом их объем увеличивался в 5–6 раз. На рис. 2, *а* приведена зависимость увеличения ширины азотированного слоя от времени отжига. Как видно, рост азотированного слоя подчиняется параболическому закону и практически не зависит от парциального давления азота.

Кинетику взаимодействия азота со сплавами системы Al–Fe–Co исследовали на следующих образцах: 16 из области  $(\beta'+\gamma)$ , 13, 20 из области фазы  $\beta$ -Fe и 19 из области фазы  $\beta'$ -FeAl (таблица). На рис. 2, *б* приведена зависимость скорости роста азотированных слоев в данных сплавах от времени. Процесс протекает медленнее, чем в случае системы Al–Fe–Ni. Это вызвано тем, что на поверхности данных сплавов образуется более плотный слой нитрида алюминия, что препятствует диффузии азота в глубь сплава.

На рис. 3 приведены микроструктуры различных сплавов после азотирования. Так же как и скорость химического взаимодействия азота со сплавами, механизм образования частиц нитрида алюминия и микроструктура азотированных слоев изменяются в зависимости от состава сплава и строения его кристаллической решетки.

Взаимодействие сплавов, имеющих ОЦК-структуру, с азотом происходит в основном на поверхностях и дефектах структуры. Характер выделения нитрида алюминия зависит от соотношения удельных объемов AlN и металлической матрицы. При достаточно больших соотношениях образование новой фазы происходит в основном по поверхности, порам и микротрещинам. В случае, когда образующаяся фаза по объему больше матрицы, на поверх-

ности сплава и в районе дефектов будут образовываться плотные слои нитрида алюминия, препятствующие дальнейшей диффузии азота в глубь образца. Это относится к сплавам из области  $\beta/\beta'$ -фазы системы Al–Fe–Co. Структура таких сплавов после азотирования приведена на рис. 3, *а*. Если же новая фаза имеет меньший объем по сравнению с металлической матрицей, то при образовании ее зародыша появляется избыток вакансий. Равновесная концентрация вакансий в диффузионной зоне должна восстанавливаться либо по механизму Френкеля, либо комбинацией на дислокациях (эффект Киркендалла). Причем действие эффекта Киркендалла в случае диффузии азота будет подавляться, так как азот обладает достаточно большой энергией связи с дефектами, что препятствует движению дислокаций. Поэтому при восстановлении концентрации вакансий будет преобладать действие эффекта Френкеля, и в районе выделения частиц новой фазы будут образовываться поры. Подобное явление наблюдалось при азотировании тройного сплава из области  $\beta'$ -фазы состава  $Al_{26}Fe_{45}Ni_{29}$  (рис. 3, *б*). Как видно, выделения частиц алюминия имеют более рыхлую структуру и поэтому зачастую выкрашиваются при механической обработке.

При близких удельных объемах новой фазы и металлической матрицы центрами зародышеобразования будут являться в основном дислокации. При этом возможно образование мелкодисперсных выделений AlN в объеме сплава (рис. 3, *в*). Образование таких слоев характерно для сплавов системы Al–Fe–Ni, лежащих в области  $\beta$ -фазы. Скорость роста азотированных слоев в данном случае должна увеличиваться, что подтверждается результатами исследования кинетики протекания данного процесса. В некоторых случаях по мере отжига наблюдается коалесценция частиц нитрида алюминия и на поверхности азотированного слоя образуется участок с более крупными выделениями AlN. При отклонении соотношения удельных объемов AlN и матрицы от идеального это явление вызывает увеличение механических напряжений, и при определенной толщине азотированного слоя происходит его отслоение.

Поскольку нитрид алюминия имеет гексагональную структуру и больший по сравнению с матрицей объем, в процессе коалесценции становится выгодным объединение отдельных выделений AlN, лежащих под углом  $\sim 120^\circ$  по отношению друг к другу. При этом наблюдается образование частиц AlN кольцеобразной формы, причем внешняя граница кольца в некоторых случаях образует практически правильный шестиугольник, размер колец изменяется от 1 до 4 мкм. В процессе роста кристалла центр кольца «зарастает» (рис. 3, *г*).

В случае взаимодействия сплавов с ГЦК-структурой (на основе фаз  $Ni_3Al$  и Fe, Co, Ni) начинает действовать благоприятный размерный фактор [1]. При этом азот мо-

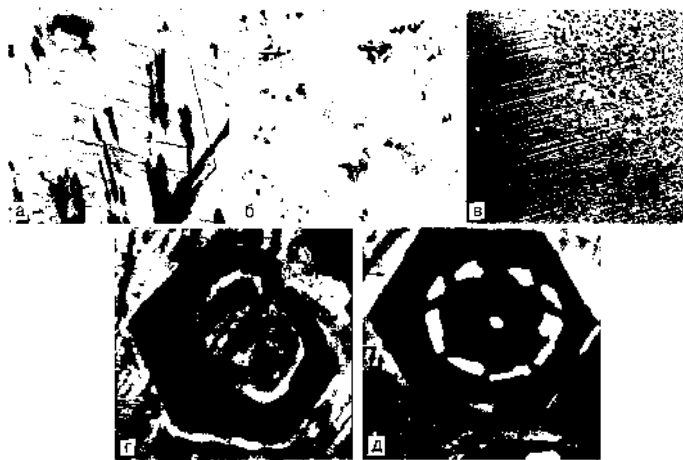


Рис. 3. Микроструктура сплавов системы Al–Fe–Ni после азотирующего отжига при 1400 К: *а* –  $Fe_{68}Co_{18}Al_{14}$ ; *б* –  $Fe_{45}Ni_{29}Al_{26}$ ; *в* –  $Fe_{70}Ni_{10}Al_{20}$ ; *г*, *д* – последовательность формирования кристалла AlN

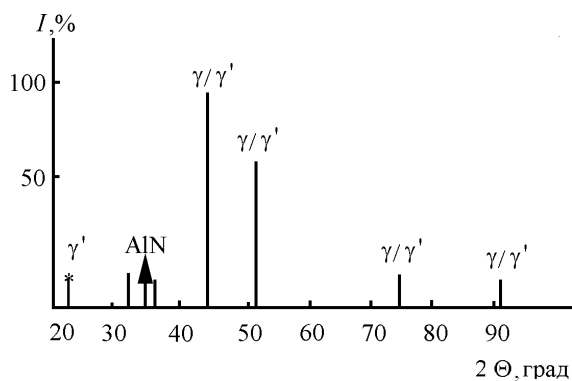


Рис. 4. Штрихдиаграмма внешнего азотированного слоя в сплаве 1 (таблица) после отжига в азоте в течение 8 ч ( $\text{CuK}\alpha$ )

жет диффундировать в матрицу не только по дефектам, но и по междоузлиям. В этом случае выделение частиц AlN происходит по непрерывному механизму и скорость роста азотированного слоя увеличивается. Это подтверждается строением азотированного слоя в сплаве 10 ( $\text{Al}_{23}\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{37}$ ), лежащего в  $\beta'$ -фазе на границе области ( $\beta'+\gamma$ ). Поскольку изначально сплав имеет ОЦК-структуру, взаимодействие его с азотом происходит в основном на поверхности. По мере связывания алюминия в нитридную фазу состав матрицы изменяется и переходит в двухфазную область ( $\beta'+\gamma$ ), и дальнейшее выделение частиц AlN происходит в первую очередь в  $\gamma$ -фазе. Поэтому в азотированном слое наблюдается скопление частиц AlN, и скорость роста азотированного слоя в данном сплаве будет выше, чем в других сплавах с ОЦК-структурой (рис. 2, а).

Характер и кинетика взаимодействия трехфазных сплавов системы Al-Fe-Ni, содержащих  $\gamma$ -фазу на основе никелевого твердого раствора с азотом, резко отличаются от однофазных сплавов из  $\beta$ - и  $\beta'$ -областей. Так после отжига в течение 4 ч трехфазного сплава ( $\gamma+\gamma'+\beta'$ ) на поверхности образуются два слоя толщиной до 1 мм каждый.

РФА показал, что структура внешнего слоя относится либо к  $\gamma'_{\text{Ni}_3\text{Al}}$  либо к двухфазному слою ( $\gamma+\gamma'$ ), поскольку

ку на рентгенограмме обнаружено присутствие сверхструктурных линий, относящихся к  $\gamma'_{\text{Ni}_3\text{Al}}$ .

Внутренний слой оказался двухфазным ( $\gamma+\gamma'$ ). Такую же структуру имеет и приповерхностный слой в металле. Фаза AlN здесь также не была обнаружена. По-видимому, нитрид алюминия не успевает образоваться в кристаллической форме и существует в сплаве в виде ультрадисперсных выделений, поэтому на поверхности имеется трехфазный слой, состоящий из частиц AlN и фаз  $\gamma$  и  $\gamma'$ . ЭЗМА показывает усредненный состав этой смеси, попадающий в область  $\beta'$ -фазы. Механизм данного явления не ясен.

Более длительный отжиг (8 ч) привел к полному разрушению образца, и РФА образовавшегося порошка показал, что в нем присутствуют фазы  $\gamma$ ,  $\gamma'$  и AlN (рис. 4).

Сплав 3 из области ( $\beta+\beta'+\gamma$ ) (таблица) реагирует с азотом аналогично предыдущему образцу. Однако этот процесс идет менее интенсивно, что, по-видимому, объясняется незначительным содержанием  $\gamma$ -фазы по сравнению с  $\beta$ - и  $\beta'$ -фазами.

Для проверки предложенной теории образования нитрида алюминия в сплавах, обладающих ГЦК-структурой, был проведен эксперимент по азотированию чистого  $\text{Ni}_3\text{Al}$  (плотноупакованная ГЦК-решетка). Результаты исследования показали, что в данном случае происходит увеличение объема образца, приводящее к образованию высокопористых слоев на поверхности, как и в случаях азотирования сплавов, содержащих  $\gamma/\gamma'$ -фазу. РФА этих слоев показал наличие в них  $\gamma'-\text{Ni}_3\text{Al}$ . При более длительном отжиге в азоте было обнаружено и присутствие нитрида алюминия. Следовательно, данный эксперимент подтвердил предлагаемую теорию механизма образования частиц нитрида алюминия в металлической ГЦК-матрице.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соколовская Е.М., Гузей Л.С. Металлохимия. М., 1987.
2. Аверин В.В., Ревякин А.В., Федорченко В.И., Козина Л.Н. Азот в металлах // М., 1976.

Поступила в редакцию 20.12.98