

ОБЩАЯ ХИМИЯ

УДК 539.219.3

III. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ Fe–Ni–N–Me (Me–Ti, Zr, Hf) ПРИ 1273 К И ДАВЛЕНИИ АЗОТА $5 \cdot 10^6$ Па*

К. Б. Калмыков, Н. Л. Абрамычева, И. В. Вьюницкий, С. Ф. Дунаев

(кафедра общей химии)

Методом термокомпрессионного отжига построены изобарноизотермические сечения равновесных диаграмм состояния систем: Fe–Ni–Me–N (Me–Ti, Zr, Hf) при 1273 К и парциальном давлении азота $5 \cdot 10^6$ Па. Установлено, что процесс атомизации азота и присутствие примеси кислорода в исходном N_2 не влияют на характер фазовых равновесий в азотсодержащих системах. Показана возможность применения кинетических методов построения диаграмм состояния в случае взаимодействия двухатомный газ – металл.

* I и II части статьи опубликованы в журнале «Вестник Московского университета. Сер. 2. Химия». 1999. Т. 40. С. 139, 179.

В настоящее время наиболее подробно изучены фазовые равновесия в двойных системах N–Me (Me–Ti, Zr, Hf). Данные о строении более сложных систем крайне скудны.

В тройной системе Fe–Ni–N при 1273 К не образуется нитридных фаз, поэтому большинство исследований посвящено изучению растворимости азота в железоникелевых сплавах [1–3]. По данным различных авторов концентрация азота в сплавах на основе железа и никеля при 1273 К и $P_{N_2} = 1$ атм. составляет от 0.06 до 1 ат. % в зависимости от содержания никеля.

Строение системы Fe–Ti–N изучали только в областях, богатых железом [4–5]. В работе [4] были получены зависимости растворимости азота в железотитановых сплавах в жидком состоянии при температурах 1873, 1923 и 1973 К. Имеются литературные данные [5] о температурной зависимости общего содержания азота в железотитановых сплавах при различных составах азотирующих сред. В [5] приведена зависимость между концентрациями титана и азота в монокристе в сплавах двухфазной области γ -TiN системы Fe–Ti–N при 1273 К.

В работе [6] было построено изотермическое сечение диаграммы состояния Ni–Ti–N при 1373 К. Растворимость азота в γ -твердом растворе на основе никеля незначительна. Азот реагирует с растворенным в γ -Ni Ti_{1-x} с образованием стехиометрического TiN, который выделяется из твердого раствора, уменьшая тем самым содержание титана в γ -фазе. В сплавах, содержащих более 12 ат. % титана, образуется $TiNi_3$. В этом случае для δ -TiN_{1-x} наблюдается дефицит азота и в равновесии находятся монокристы состава $TiN_{0.85}$ – $TiN_{0.98}$.

В работе [3] проводили ГТХ-обработку азотом железоникелевых сплавов, легированных титаном при температурах выше 973 К, после чего структура сплава представляла собой железоникелевую матрицу с небольшим количеством растворенного азота, в которой были равномерно распределены мелкодисперсные частицы TiN. Это указывает на присутствие в системе Fe–Ni–Ti–N в равновесии с γ (Fe,Ni) монокриста титана. В работе [7] рассчитывали равновесные концентрации титана, обеспечивающие образование нитридов в расплавах Fe–Ni–Ti при различных парциальных давлениях азота.

Таким образом, в литературе имеются данные только о строении двойных систем с участием азота, информация о трех- и четырехкомпонентных системах практически отсутствует.

Целью настоящей работы явилось исследование фазовых равновесий в системах Fe–Ni–N–(Ti, Zr, Hf) при 1273 К и парциальном давлении азота 50 атм.

Методика эксперимента

В качестве исходных материалов использовали Ti, Zr, Hf (иодидные), Ni (электролитический), Fe (карбонильное), азот ГОСТ 9293-74 «ос.ч.» (99.996 об. % N₂, O₂ < 0.001 об. %, массовая доля паров воды < 0.005).

Сплавы на основе тройных систем Fe–Ni–Ti, Fe–Ni–Zr и Fe–Ni–Hf получали в дуговой печи «LAYBOLD HERAYES» с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере очищенного аргона. Сплавы готовили по методике, описанной выше (I, II).

Составы сплавов, их гомогенность и распределение элементов в диффузионных зонах исследовали методом электронно-зондового микроанализа (ЭЗМА) на приборе «САМЕВАХ-microbeam» при ускоряющем напряжении 15 и 20 кВ. В качестве характеристических были выбраны следующие линии: $K_{\alpha}Fe$, $K_{\alpha}Ni$, $L_{\alpha}Zr$, $L_{\alpha}Hf$, $M_{\alpha}Hf$. Фазовый состав азотированных слоев определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре «STADI-P» (Stoe).

Азотирование проводили на установке термокомпрессионного отжига «УТК-1» при давлении азота $5 \cdot 10^6$ Па и температуре 1273 К. Точность поддержания температуры контролировалась прибором «РИФ-101М» (+/-1°), уровень давления азота измерялся образцовым манометром «МП4-У».

Влияние процессов атомизации и чистоты используемых газов на характер фазовых равновесий в системах с участием азота

При исследовании систем с участием азота всегда возникает вопрос о влиянии примесей кислорода и паров воды, обычно содержащихся в промышленных баллонах, на характер фазовых равновесий в изучаемых диаграммах состояния. Кроме того, при азотировании в промышленности применяют различные газовые смеси: аммиачно-водородную, азотно-водородную, аммиачно-азотную и т. п. Однако независимо от состава смеси процесс азотирования протекает в две основные стадии: разложение газа на поверхности металла с образованием атомарного азота и реактивная диффузия атомарного азота в глубь образца. Как эти стадии могут ограничивать скорость всего технологического процесса в целом, зависит от конкретного состава азотируемого металла или сплава. Поэтому необходимо выяснить, повлияет ли на характер фазовых равновесий изменение лимитирующей стадии газотермической обработки.

Для выяснения этих вопросов в настоящей работе по специальной методике были приготовлены образцы, схема которых представлена на рис. 1, а. Полученные образцы отжигали на установке «УТК-1» при температуре 1273 К и давлении азота $5 \cdot 10^6$ Па в течение 0.5, 1.0, 4.0, 9.0, 16.0 и 25.0 ч. После этого проводили сравнительный анализ фазового состава образовавшихся диффузионных зон на открытой поверхности интерметаллида и на границах Ni + Ni₃Ti (Ni₃Zr, Ni₃Hf), а также исследовали кинетику роста азотированных слоев. Таким образом, стадии процесса азотирования были «разнесены» на две различные поверхности: образование атомарного азота происходило на внешней границе никелевого слоя, а взаимодействие его со сплавом – на внутренней границе. Кроме того, никелевое покрытие является своеобразным фильтром для примесей кислорода, поскольку скорость диффузии азо-

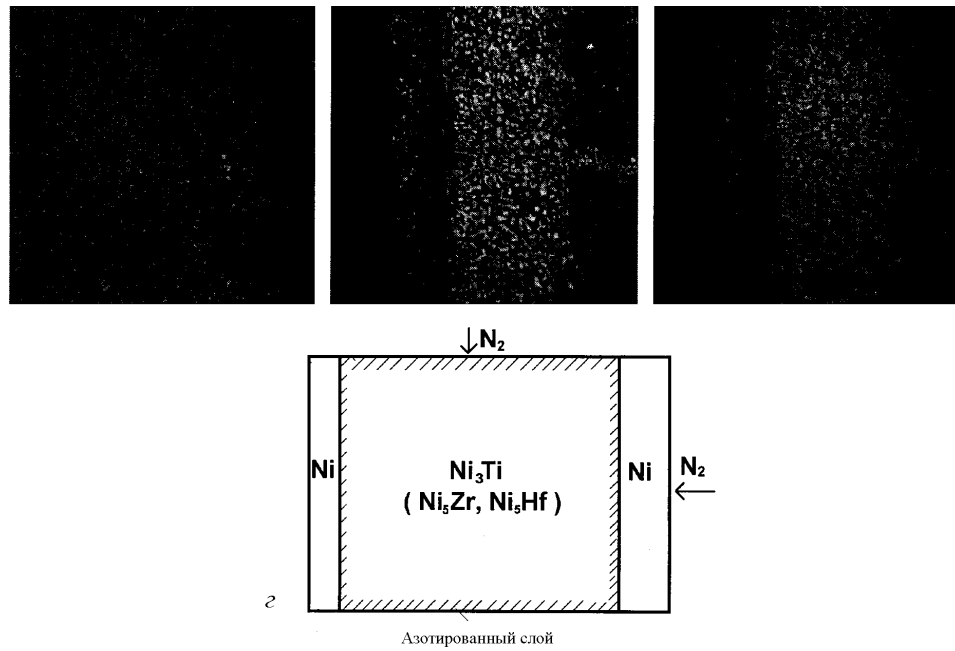


Рис. 1. Микроструктура азотированных сплавов: *a* – переходная зона HfNi₅+Ni (16 ч, *400), *б* – переходная зона HfNi₅+Ni (16 ч, *400) L_αHf, *в* – поверхность HfNi₅, (16 ч, *300), *г* – схема образца

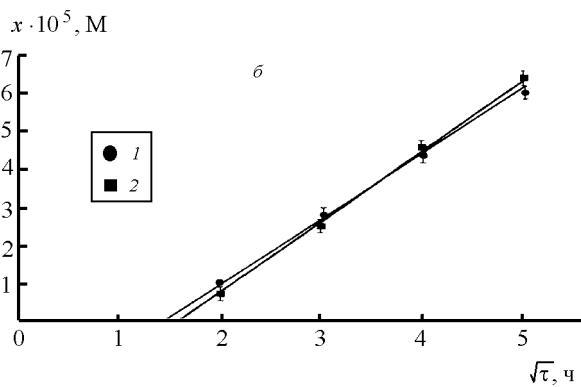
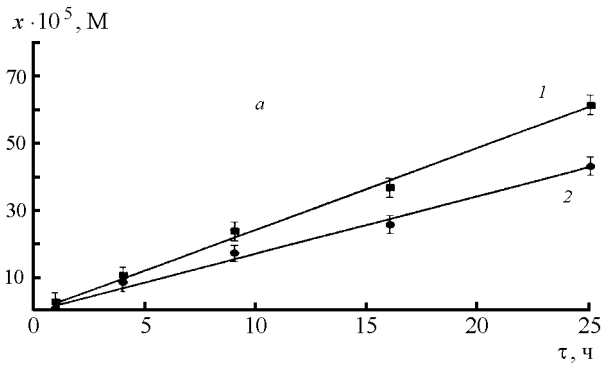


Рис. 2. Зависимость ширины азотированных слоев от времени отжига образцов Ni₅Zr+Ni и Ni₅Hf+Ni: *a* – на поверхности, не защищенной никелевым покрытием, *б* – на границе никеля с интерметаллидом

Зависимость ширины азотированного слоя от состава исходного сплава

Номер сплава	Фазовая область	Ширина азотированного слоя, мм	Δ, мм
Fe–Ni–Ti			
1	β'+Fe ₂ Ti+Ni ₃ Ti	0.084	0.004
2	γ+Fe ₂ Ti+Ni ₃ Ti	0.105	0.006
3	γ+Fe ₂ Ti	0.422	0.022
4	γ+Fe ₂ Ti	0.113	0.006
5	γ+Fe ₂ Ti	0.065	0.003
Fe–Ni–Zr			
1	γ+Fe ₂ Zr	0.697	0.032
2	γ+Ni ₇ Zr ₂	0.730	0.032
3	γ+Ni ₇ Zr ₂	0.779	0.033
4	γ+Ni ₇ Zr ₂	0.615	0.030
5	γ+Ni ₇ Zr ₂	0.389	0.018

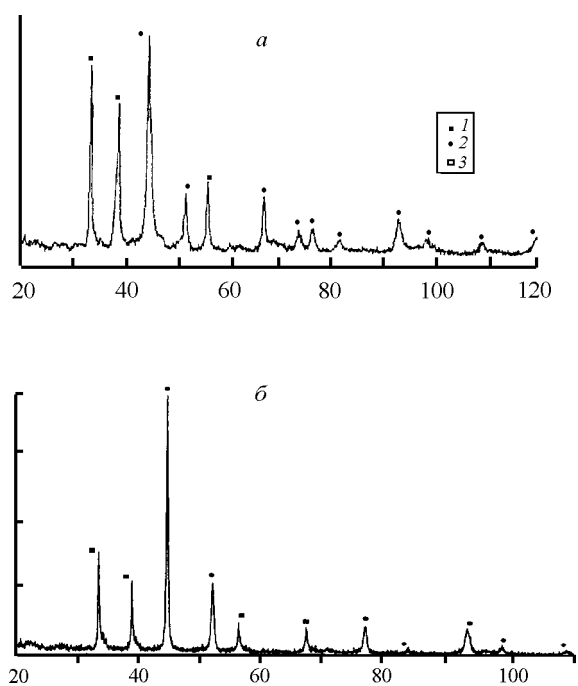


Рис. 3. Дифрактограммы азотированного слоя на свободной поверхности: *a* – интерметаллида Ni_5Hf , *б* – срез переходной зоны $\text{Ni}+\text{Ni}_5\text{Hf}$

та в никеле в условиях эксперимента значительно превосходит скорость диффузии кислорода.

На рис. 2 представлены зависимости ширины азотированных слоев от времени отжига образцов $\text{Ni}_5\text{Zr}+\text{Ni}$ и $\text{Ni}_5\text{Hf}+\text{Ni}$. Микроструктуры образцов представлены на рис. 1 (*a*, *б*, *в*). Скорость роста азотированного слоя на границе с никелем подчиняется параболической зависимости, что указывает на диффузионный характер процесса. В данном случае лимитирующей стадией является диффузия атомарного азота через никелевое покрытие. Скорость роста азотированных слоев на открытой поверхности интерметаллида описывается линейной зависимостью, т.е. лимитирующей стадией процесса является реакция $\text{N}_2 \leftrightarrow 2\text{N}$ (она практически на порядок выше, чем в предыдущем случае).

Рентгенофазовый анализ показал, что фазовый состав азотированных зон на свободной поверхности интерметаллидов Ni_5Hf и Ni_5Zr и на границе Ni + интерметаллид одинаков (рис. 3). В данных системах существуют следующие трехфазные равновесия: $\text{Ni}-\text{Ni}_3\text{Ti}-\text{TiN}$, $\text{Ni}-\text{Ni}_3\text{Zr}-\text{ZrN}$, $\text{Ni}-\text{Ni}_3\text{Hf}-\text{HfN}$.

Распределение элементов в азотированных зонах исследовали методом электронно-зондового микроанализа. Полученные результаты показали, что во всех образцах образовавшиеся слои состоят из никелевой матрицы и соответствующего мононитрида. Никелевая матрица практически не содержит элементов подгруппы титана. Состав и структура азотированных слоев не изменяются при переходе от свободной поверхности к границе никель+интерметаллид.

Полученные данные позволили построить никелевые углы изотермических сечений тройных диаграмм состояния $\text{Ni}-\text{Ti}-\text{N}$, $\text{Ni}-\text{Zr}-\text{N}$ и $\text{Ni}-\text{Hf}-\text{N}$, которые представлены на рис. 4 (*a*, *б*, *в*).

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать следующее заключение. Примеси, содержащиеся в азоте, а также реакции, протекающие на поверхности образцов, не влияют на характер фазовых равновесий в исследуемых системах и разработанную методику можно применять для построения равновесных диаграмм состояния с участием азота. Следовательно, взаимодействие на границе раздела азот – металл, не учитывая реакции атомизации азота, можно представить как диффузионную пару $\text{N}_2 - \text{Me}$.

Фазовые равновесия в четырехкомпонентных системах $\text{Fe}-\text{Ni}-(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf})-\text{N}$

Фазовые равновесия в системах $\text{Fe}-\text{Ni}-(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf})-\text{N}$ исследовали методом термокомпрессионного отжига равновесных сплавов соответствующих тройных систем в атмосфере азота при $P_{\text{N}_2}=5 \cdot 10^6$ Па и температуре 1273 К в течение 9 ч.

Электронно-зондовый микроанализ распределения элементов в поперечных срезах азотированных слоев показал, что все фазы тройной системы $\text{Fe}-\text{Ni}-\text{Ti}$ находятся в равновесии с мононитридом титана. Содержание титана в железоникелевом твердом растворе, находящемся в равновесии с TiN , уменьшается с увеличением концентрации железа от 2.3 ат.% в чистом $\gamma\text{-Fe}$ до 1.5 ат.% при концентрации железа 89 ат.%. В системе $\text{Fe}-\text{Ni}-\text{Ti}-\text{N}$ установлено образование двух четырехфазных равновесий: $\text{Fe}_2\text{Ti}-\text{Ni}_3\text{Ti}-\text{NiTi}-\text{TiN}$ и $\text{Fe}_2\text{Ti}-\text{Ni}_3\text{Ti}-\gamma(\text{Ni}, \text{Fe})-\text{TiN}$.

На рис. 4, *г* представлена схема, показывающая фазовые равновесия в четырехкомпонентной системе $\text{Fe}-\text{Ni}-\text{Ti}-\text{N}$ при 1273 К и концентрации титана 0–50 ат.%. Данные РФА также показывают, что в равновесии с металлической матрицей находится мононитрид титана.

Морфология и скорость роста азотированных зон в данных системах практически не зависят от состава сплава. Ширина азотированных слоев в зависимости от состава сплава приведена в таблице.

Результаты электронно-зондового микроанализа распределения элементов в нитридизированных зонах указывают на то, что все фазы в тройных системах $\text{Fe}-\text{Ni}-\text{Zr}$, $\text{Fe}-\text{Ni}-\text{Hf}$, так же как и в системе $\text{Fe}-\text{Ni}-\text{Ti}$, находятся в равновесии с соответствующим нитридом ZrN и HfN и практически не содержат азота. Трехфазные равновесия металлических систем в четырехкомпонентных системах являются основаниями тетраэдров четырехфазных равновесий, в вершине которых находится соответствующий мононитрид ZrN и HfN . Железоникелевый твердый раствор, находящийся в равновесии с нитридом, практически не содержит Zr и Hf , независимо от состава. Схемы фазовых равновесий, установленных на изотермических сечениях четырехкомпонентных систем $\text{Fe}-\text{Ni}-\text{Zr}-\text{N}$ и $\text{Fe}-\text{Ni}-\text{Hf}-\text{N}$, представлены на рис. 5, *б*, *в*.

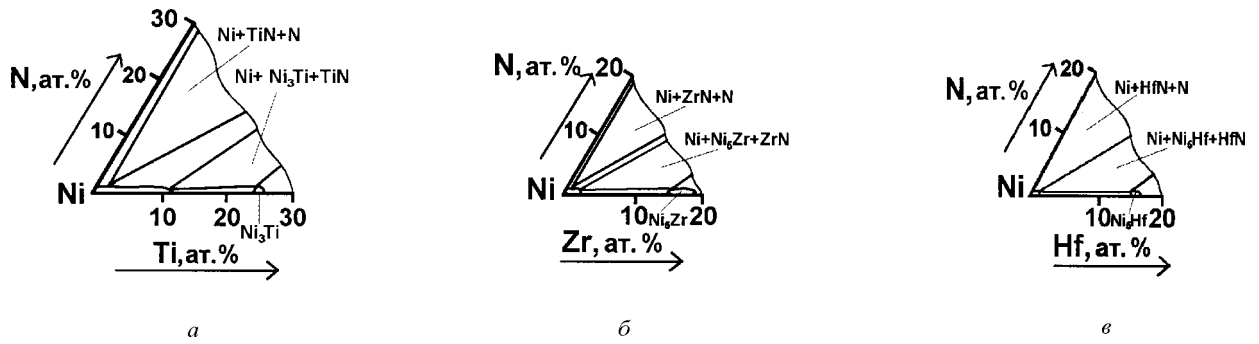


Рис. 4. Никелевые углы изотермических сечений тройных диаграмм состояния: а – Ni–Ti–N, б – Ni–Zr–N, в – Ni–Hf–N при 1000°

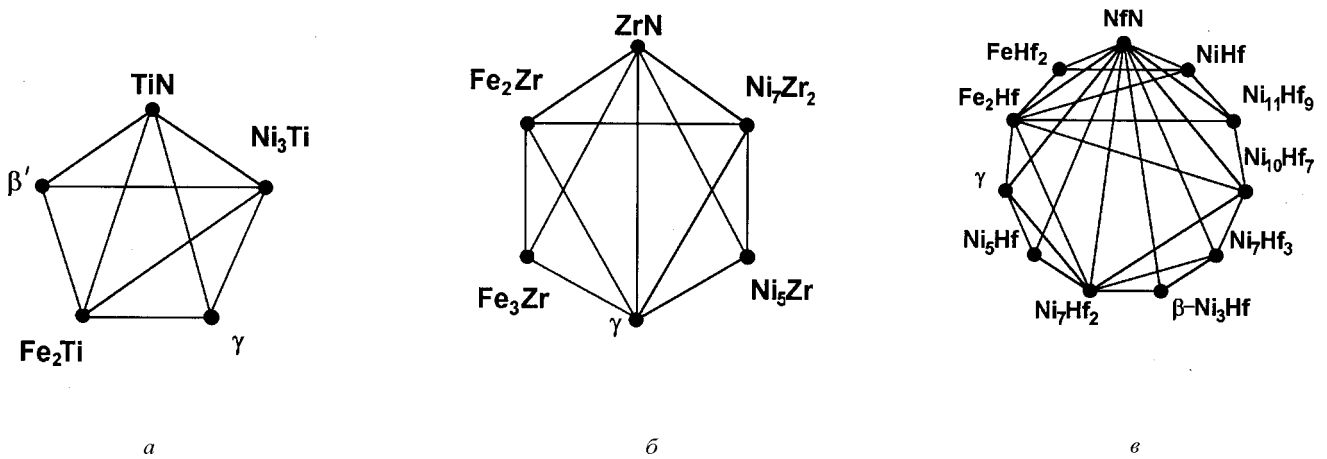


Рис. 5. Схемы фазовых равновесий четырехкомпонентных систем а – Fe–Ni–Ti–N, б – Fe–Ni–Zr–N, в – Fe–Ni–Hf–N

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аверин В.В., Черкасов П.А., Самарин А.М. // ДАН СССР. 1966. С. 169, 6, 1383.
2. Масленников С.В., Шелагуров М.А., Фролов А.Н., Макаров В.М., Соловьев Ю.В. // Металлы. М., 1995. С. 3, 86.
3. Wada H., Penhke R.D. // Met. Trans. 1985. В 16. Р. 1, 815.
4. Morita Zen-ichizo, Kunisada Kyoji // J. Iron and Steel Inst. Jap. 1977. 10. Р. 63. 1663.
5. Binder S., Lengauer W., Ettmayer P. // J. Alloys and Compounds. 1991. № 6. Р. 177, 119.
6. Фраге Н.Р., Гуревич Ю.Г. // Изв. Высш. учеб. заведений Черн. металлургия. 1977. № 2. Р. 6, 5.
7. Аверин В.В., Ревакин А.В., Федорченко В.И., Козина Л.Н. Азот в металлах. М., 1976.

Поступила в редакцию 23.04.98