

УДК 539.219.3:53.09

Герцрікен Д.С., канд. фіз.-мат. наук, ст. наук. співробітник  
 Мазанко В.Ф., докт. техн. наук, професор  
 Зайцева Н.В., канд. техн. наук, ст. наук. співробітник  
 Богданов С.Є., канд. фіз.-мат. наук, наук. співробітник  
 Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, м. Київ,  
[deciatinka@gmail.com](mailto:deciatinka@gmail.com)

## ВПЛИВ АГРЕГАТНОГО СТАНУ СЕРЕДОВИЩА ПРИ ДІЇ ІСКРОВИХ РОЗРЯДІВ НА В ЗАЄМОДІЮ ЗАЛІЗА З АЗОТОМ ТА АМІАКОМ

Розглянемо, як може впливати на міграцію атомів та фазоутворення щільність (агрегатний стан) середовища, в якому діють іскрові розряди.

Для обробки зразків іскровими розрядами та нанесення покриттів використовується установку «Елітрон-22», що складається з генератора імпульсних струмів і блоку навантажень. Принцип її дії заснований на генеруванні електроіскрових розрядів між двома електродами (катодом - оброблюваний виріб і анодом - матеріал, призначений для легування оброблюваної поверхні) при подачі на них напруги з генератора. Використовувалися залізний анод та середовище азоту або аміаку. В ряді експериментів на зразку чи аноді знаходилися тонкі шари радіоактивного ізотопу заліза  $^{55}\text{Fe}$ . Дослідження фазового складу, розподілу та рухливості атомів проводили методами рентгеноструктурного та пошарового радіометричного аналізів, макро-, мікро-, електронномікроскопічної, активаційної авторадіографії.

Атоми азоту, що утворюють в процесі ЕІЛ  $^{55}\text{Fe}_4\text{N}$ , розташовуються переважно вздовж меж зерен (рис. 1), а твердий розчин азоту в залізі і власні мічені атоми заліза знаходяться всередині зерен. Нітрид заліза і твердий розчин азоту в залізі зберігають ГЦК і ОЦК, відповідно. Однак співвідношення компонентів в нітриді дещо відрізняється від стехіометричного, замість 1:4 спостерігається 1:4,2. Отже, формування нітриду відбувається з невеликою нестачею азоту.

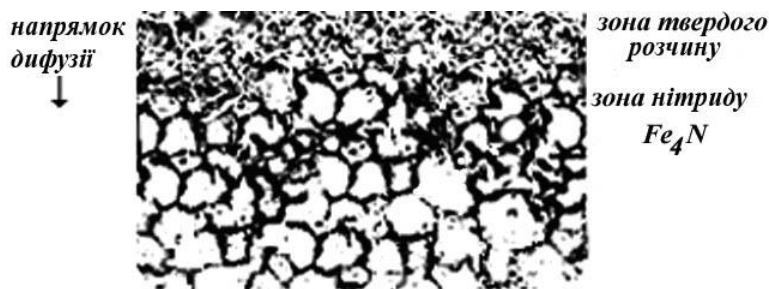


Рис. 1 – Мікроавторадіограма заліза, насиченого стабільним азотом і ізотопом  $^{55}\text{Fe}$  в процесі легування,  $\times 500$ ,  $W = 3,6$  Дж,  $\tau_1 = 200$  мкс,  $\tau = 30$  с,  $l_{\text{МЕП}} = 0,5$  мм.

Аналогічний розподіл по межах зерен нітридних фаз  $\text{Fe}_4\text{N}$  з міченими атомами азоту показав активаційний аналіз ( $^{13}\text{N}$ ) (рис. 3 а, б). Однак, згідно з даними рентгеноструктурного аналізу, в дифузійній зоні також є твердий розчин азоту в залізі, який зазвичай знаходиться в об'ємі зерен [1]. Отже, в даних умовах експерименту можна припустити, що всередині зерна розташовується твердий розчин азоту в залізі, а нітрид заліза знаходяться в металі вздовж границь зерен.

Авторадіографічний аналіз показав, що глибина проникнення атомів азоту і мічених атомів заліза, що відбувається за об'ємом зерен, складають відповідно 40 і 45 мкм, виділення нітридів на границях зерен припиняються на глибині до 35 - 40 мкм.

При використанні середовища рідкого азоту фазовий склад покриття, що формується, і перехідної зони між покриттям і підкладкою дещо змінився. Так, на поверхні утворюються нітрид  $\text{Fe}_4\text{N}$  з надлишком азоту ( $x_{\text{N}} / x_{\text{Fe}} = 1:3,8$ ) і азотний мартенсит з

максимальним співвідношенням  $c/a$ , рівним 1,078, що відповідає вмісту в кристалічній решітці заліза  $\sim 1,6\%$  ваг., тобто  $\sim 6,4\%$  ат. [2]. Концентраційні профілі азоту, визначені як по зміні параметра решітки  $\alpha$ -Fe, так і за ступенем почорніння при активаційній авторадіографії, і мічених атомів заліза  $^{55}\text{Fe}$  описуються на всьому протязі експоненційної залежністю від квадрата глибини проникнення, що становить відповідно 45 - 48 (в залежності від методу) і 52 мкм. Що ж стосується фази втілення, то вона присутня протягом всієї дифузійної зони аж до  $\sim 40$  мкм, але відбувається зменшення з глибиною її кількості в кожній площині, паралельній поверхні, а також вмісту азоту в нітриду з переходом через стехіометричне співвідношення. В шарі, де вміст нітридів невеликий, тобто в ближче до кінця дифузійної зони,  $x_{\text{N}} / x_{\text{Fe}}$  становить 1: 4,5. Коефіцієнти дифузії азоту і заліза в заліза при переході до обробки в середовищі рідкого азоту збільшуються відповідно в 3,02 і 3,1 рази. Слід зауважити, що з порівняння авторадіограм, приведених на рис. 2 б та 2 в, видно, що ступінь почорніння, тобто кількість прониклих у залізо атомів азоту як у твердому розчині, так і нітридах суттєво більша при горінні розряду у рідкому азоті.

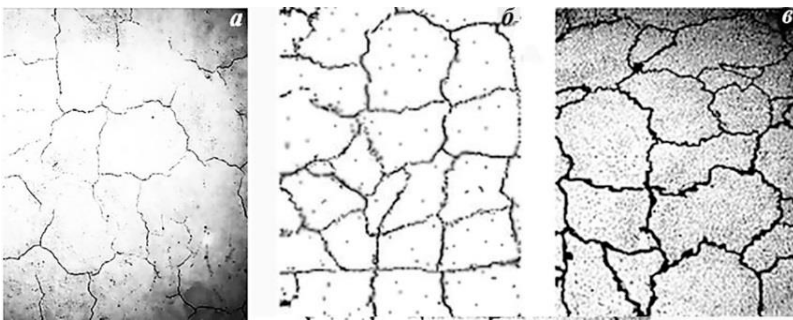


Рис. 2 – Мікроструктура (а) і мікро-авторадіограми в випромінюванні активованого азоту  $^{13}\text{N}$  заліза, насиченого азотом за режимом  $W=2,4$  Дж,  $\tau_1=200$  мкс,  $\tau=30$  с,  $l_{\text{МЕР}}=2$  мм, у газовому (б) та рідкому (в) середовищах,  $\times 2000$

Оскільки зниження температури до криогенних призводить до збільшення рухливості атомів при багатьох видах імпульсних навантажень, в тому числі при дії іскрових розрядів, неможливо визначити, що саме спричинило пришвидчення масоперенесення – зменшення температури обробки нижче порогового значення, після чого починається різке зростання міграції атомів, чи збільшення щільності середовища, тобто введення в метал, більшої кількості азоту.

Для виключення впливу температури на дифузійне проникнення елементів середовища підчас ЕІЛ розглянемо взаємодію заліза з аміаком, який при однаковій температурі знаходиться у різному агрегатному стані.

Експерименти з газоподібним аміаком ( $d = 0,723$  кг/м<sup>3</sup>) проводили при кімнатній температурі і нормальному тиску, а для отримання при кімнатній температурі аміаку в рідкому стані з щільністю  $d = 686$  кг/м<sup>3</sup> застосовували тиск 0,7 МПа. При цьому, однак, треба враховувати, що всебічне стиснення зменшує рухливість атомів. Однак прояв цього ефекту вимагає значно більших тисків. Тому з певним ступенем точності можна порівнювати результати досліджень взаємодії заліза з рідким і газоподібним аміаком при однаковій температурі 293 К. Проведені дослідження показали, що глибина проникнення азоту з середовища істотно залежить від її щільності, тобто її агрегатного стану (рис. 3). Порівняння профілів, що утворилися при обробці в рідкому і газових середовищах, показує відмінності в глибинах проникнення (в 4 рази) і в кількості азоту в поверхневому шарі (на 20%) і на всьому протязі дифузійної зони (в  $\sim 5$  разів). Коефіцієнти дифузії азоту в газовому і рідкому середовищах становлять відповідно  $3,9 \cdot 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с і  $1,7 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с. Отже наявність більш щільного (на  $\sim 4$  порядки) середовища сприяє збільшенню рухливості атомів азоту в Fe приблизно в 5 разів. Дослідження рухливості ізоотопу заліза  $^{55}\text{Fe}$ , нанесеного перед ЕІЛ на поверхню зразків, показало, що в цьому випадку немає такого помітного впливу щільності середовища на міграцію атомів. Спостерігається тільки невелике збільшення глибини проникнення на 30% і зменшення крутизни профілю. Коефіцієнти самодифузії

заліза в газовому і рідкому середовищах становлять відповідно  $4,9 \cdot 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с і  $7,8 \cdot 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с. Тобто даний приріст є лише в півтора рази. Можливо, що зростання рухливості власних мічених атомів заліза пов'язане з більшою кількістю іонів азоту N<sup>+</sup>, N<sub>2</sub><sup>+</sup>, водню H<sup>+</sup>, радикалів NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, що утворюються в плазмі розряду.

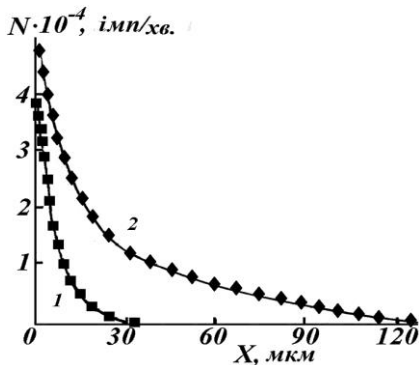


Рис. 3 – Проникнення азоту в залізо, оброблюване в середовищі газоподібного (1) і рідкого (2) аміаку при  $T_{\text{кімн}}$ .

Із співставленням приростів коефіцієнтів самодифузії заліза у рідкому середовищі азоту та аміаку порівняно з газоподібним випливає, що має місце значне збільшення рухливості власних атомів у залізі при обробці за криогенних температур. Отже можна припустити, що у дифузійний потік атомів азоту в середовищі рідкого азоту також є внесок масоперенесення внаслідок зменшення розсіювання дифундуючих атомів на фонах ще на стадії пружного навантаження та міграції атомів в полі дії напружень. І лише обробка іскровими розрядами в середовищі аміаку з різним агрегатним станом при одній температурі наочно демонструє зростання рухливості атомів азоту в залежності від щільності середовища.

Вивчення фазового складу дифузійної зони показало, що він не залежить від агрегатного стану середовища. Змінюються тільки кількості утворених фаз. З підвищенням щільності аміаку збільшується вміст азоту в твердому розчині і  $\gamma^I$ -фазі на поверхні: азотистий мартенсит характеризується співвідношенням  $c/a$ , рівним 1,08, а нітрид Fe<sub>4</sub>N має надлишок азоту  $x_N/x_{Fe} = 1:3,6$ . З віддаленням від поверхні відбувається більш повільне зменшення концентрації азоту. Зазначимо, що хоч середовище чистого азоту характеризується більшою щільністю, ніж середовище аміаку, завдяки більшим енергії розряду і тривалості обробки збільшується інтенсивність розчинення і міграції азоту. Локалізація утворених фаз також не залежить від щільності аміачного середовища. В обох випадках твердий розчин знаходиться всередині зерен, а нітрид відкладаються по межах зерен, як це має місце при взаємодії заліза з газоподібним азотом.

Отже, при взаємодії заліза з аміаком, який при однаковій температурі знаходиться у різному агрегатному стані при однаковій температурі за рахунок різного тиску, виявилось, що в більш щільному середовищі для дифузії власних атомів має місце невелике збільшення глибини проникнення на 30% і зменшення крутизни профілю, в той час як дифузія атомів азоту характеризуються зростання швидкості перенесення майже в 5 разів. Локалізація утворених фаз не залежить від щільності аміачного середовища. В обох випадках твердий розчин знаходиться всередині зерен, а нітрид відкладаються по границях зерен, аналогічно тому, що має місце при обробці у газоподібному та рідкому азоті. З підвищенням щільності аміаку збільшується вміст азоту в твердому розчині і  $\gamma^I$ -фазі на поверхні: азотистий мартенсит характеризується співвідношенням  $c/a$ , рівним 1,08, а нітрид Fe<sub>4</sub>N має надлишок азоту  $x_N/x_{Fe} = 1:3,6$ .

#### Список посилань

1. Мазанко В.Ф. Диффузионные процессы в металлах под действием магнитных полей и импульсных деформаций, т. 2 / В.Ф. Мазанко, А.В. Покоев, В.М. Миронов, Д.С. Герцрикен, Д.В. Миронов, Г.В. Луценко – М.: Машиностроение, 2006. – 320 с.
2. Лякишева Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3 т./ Под общ. ред. акад. РАН Н.П. Лякишева – М.: Машиностроение, 1996. – 991 с. (т. 1.); 1997. – 1023 с. (т. 2.); 2001. – 872 с. (т. 3, кн.1.).