

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ С ГАЗОВЫМИ СРЕДАМИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИСКРОВЫХ РАЗРЯДОВ

### Ч. 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

Михайлов В.В.<sup>1</sup>, Перетятку П.В.<sup>2\*</sup>, Герцрикен Д.С.<sup>3</sup>, Мазанко В.Ф.<sup>3</sup>, Чао Шенжу<sup>4</sup>,  
Чжан Цженю<sup>4</sup>, Миронов Д.В.<sup>5</sup>, Луценко Гр.В.<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Институт прикладной физики АН Молдовы, г. Кишинев, Молдова

<sup>2</sup>Бэлцкий Государственный Университет им. А.Руссо, г. Бэлць, Молдова

<sup>3</sup>Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, г. Киев, Украина

<sup>4</sup>Северо-западный политехнический университет, г. Сиань, провинция Шанкси, Китай

<sup>5</sup>Самарская государственная сельскохозяйственная академия, п. Усть-Кинельский Самарской  
обл., Россия

<sup>6</sup>Черкасский национальный университет им. Б. Хмельницкого, Черкассы, Украина

\*e-mail: [pereteatcupavel@yahoo.com](mailto:pereteatcupavel@yahoo.com)

В работе представлены результаты экспериментальных исследований взаимодействия металлов и их сплавов с газовыми средами под действием искровых разрядов. Исходя из результатов физико-химического анализа, установлено, что на процесс введения в искровом разряде легирующих примесей в металлы и сплавы, находящиеся в различном структурно-фазовом состоянии, большое влияние оказывает газовая среда, в которой осуществляется обработка. Это необходимо учитывать, поскольку состав, а, следовательно, и свойства поверхностного слоя, как правило, отличаются от требуемых.

Ключевые слова: искровой разряд, металл, газовая среда, легирующий элемент.

În lucrare sînt prezentate rezultatele cercetărilor experimentale privind interacțiunea metalelor și aliajelor lor cu mediile gazoase sub acțiunea descărcărilor prin scînteii electrice. Pe baza rezultatelor analizei fizico-chimice s-a stabilit că asupra procesului de introducere la descărcarea prin scînteie a elementelor de aliene în metale și aliaje, care se află în stări structural-fazice diferite, influențează în mare măsură mediul gazos, în care se efectuează prelucrarea. Acest lucru trebuie luat în considerare deoarece conținutul și, respectiv, proprietățile stratului de suprafață, de obicei, diferă de cele necesare.

Cuvinte-cheie: descărcărea prin scînteii electrice, metal, mediul gazos, elementul de aliene.

This paper presents results of experimental investigations on the interaction of metals and their alloys with the gaseous media by the action of spark discharges. Based on the results of physico-chemical analysis, it was found that on the process of introduction at the spark discharge of alloying elements in metals and alloys, which are in different structural-phase state, the great influence has the gaseous medium in which the processing is performed. This should be considered because the composition and, consequently, the properties of the surface layer are usually different from the desired.

Keywords: spark discharge, metal, gaseous medium, alloying elements.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ (Продолжение. Начало в № 1, 2014)

Рассмотрим одновременное проникновение в основной металл и формирующееся покрытие атомов металла и газов воздуха на примере обработки железа молибденовым анодом. Анализ концентрационных профилей распределения меченых атомов молибдена <sup>99</sup>Mo в железе и в молибдене, проникающих в процессе ЭИЛ из предварительно нанесенного на железо слоя р/а изотопа, показал, что они не могут быть описаны простой экспоненциальной зависимостью, а

имеют сложный характер и характеризуются наличием по меньшей мере одного концентрационного максимума для каждой энергии разряда  $W$ , причем с увеличением значения  $W$  данные максимумы располагаются на все больших глубинах (рис. 1). Действительно, если при  $W = 0,3$  Дж наибольшее значение концентрации находится почти на поверхности, то при  $W = 6,4$  Дж смещение максимума  $C_{max}$  составляет приблизительно 15 мкм в глубь основного металла. Однако за пределами приповерхностного слоя зависимость  $C = f(X)$  для всех значений энергии  $E$  можно аппроксимировать

экспоненциальной зависимостью от глубины как в основном металле, так и в материале покрытия. Кроме положения максимума с увеличением энергии также возрастают глубина проникновения атомов молибдена в железо и толщина образующегося покрытия (в  $\sim 1,5$  и  $2$  раза соответственно). Аналогичные результаты получены при использовании меченых атомов железа, находящихся до начала обработки в виде нанесенного на образец слоя толщиной  $\sim 1$  мкм. Смещение максимума концентрации меченых атомов железа в молибдене при  $W = 6,4$  Дж также составляет около  $15$  мкм. Глубина проникновения атомов железа  $^{55}\text{Fe}$  в железо и толщина образующегося молибденового покрытия увеличиваются в  $1,7$  и  $2,5$  раза соответственно при изменении  $W$  в  $\sim 20$  раз.

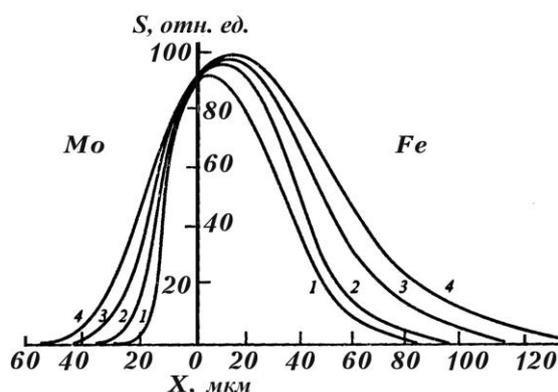


Рис. 1. Концентрационные профили распределения атомов молибдена  $^{99}\text{Mo}$  в железе и молибдене после ЭИЛ с энергиями  $0,3$  Дж (1),  $0,9$  Дж (2),  $3,1$  Дж (3),  $6,4$  Дж (4)

Помимо взаимного проникновения металлов происходит введение в покрытие и подложку атомов среды. Так, использование активационной автордиографии показало присутствие азота, кислорода, аргона и следов углерода. Атомы инертного газа локализовались в порах диаметром до  $1$  мкм, находящихся в объеме зерен и в твердом растворе, а азот – преимущественно в виде твердого раствора и небольшого количества нитридов на границах зерен. Что же касается кислорода, то он был равномерно распределен в матрице. Интересно, что интерметаллидные фазы в диффузионной зоне отсутствуют. Однако при нанесении тонкого слоя молибдена на железо в зоне

протяженностью  $\sim 2000$  нм от поверхности помимо твердых растворов было обнаружено наличие небольшого количества соединения  $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}$ . Его оказалось недостаточно для определения симметрии данного соединения и сопоставления с интерметаллидом  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  ( $\lambda$ -фаза). При обработке по такому же режиму тонкопленочного ( $\sim 1000$  нм) исходного гальванического покрытия  $^{57}\text{Fe}$ , находящегося на монокристаллическом молибдене, молибденовым анодом на поверхности возникает твердый раствор железа в молибдене и интерметаллическое соединение  $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}$ , где  $x < 0,66$ . На глубине  $\sim 1500$  нм выявляется твердый раствор молибдена в  $\alpha$ -Fe в виде фаз, размер которых достигает  $15$  нм.

С ростом энергии разряда увеличивается содержание легких элементов в железе и при  $W = 15$  кДж оно становится сопоставимым с количеством атомов молибдена (рис. 2).

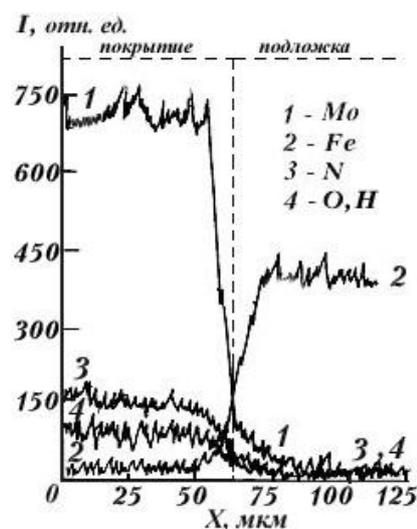


Рис. 2. Распределение элементов в покрытии и основном металле,  $15$  кДж,  $1$  мин/ $\text{cm}^2$ ,  $200$  мкс. Оже-спектроскопия

Рассмотрим взаимодействие сталей (Ст.3, Ст.45, Ст.20) с материалом анода и газами воздуха. Рентгеноструктурный (табл. 1) и микрорентгеноспектральный анализы молибденовых покрытий на стали 3 показали, что под действием ЭИЛ возникает диффузионная зона с большим количеством фазовых составляющих.

Таблица 1

Влияние энергии разряда на перераспределение содержания фаз в молибденовом покрытии на стали Ст.3

Фазовый состав	Mo	$\alpha$ -Fe	$\alpha$ -Mo	Mo <sub>2</sub> N	Mo <sub>2</sub> C
Энергия (E, Дж)	Относительная концентрация, (C, %)				
0,3	100	20	10	< 1	< 1
0,9	100	4	12	10	< 1
3,1	100	0	15	15	< 1
6,4	100	0	15	15	1

Таблица 2

Фазовый состав молибденовых покрытий на стали Ст.20 при различных энергиях искрового разряда

0,3 Дж				0,9 Дж			
d/n, нм	(hkl)	Фаза	I, %	d/n, нм	(hkl)	Фаза	I, %
0,260	100	Mo <sub>2</sub> C	1	0,260	100	Mo <sub>2</sub> C	1
0,238	002	Mo <sub>2</sub> C	1	0,238	002	Mo <sub>2</sub> C	1
	111	Mo <sub>2</sub> N			111	Mo <sub>2</sub> N	
0,222	110	Mo	100	0,222	110	Mo	100
				0,206	200	Mo <sub>2</sub> N	5
0,202	110	Fe	20	0,202	110	Fe	5
0,157	200	Mo	30	0,157	200	Mo	30
				0,146	220	Mo <sub>2</sub> N	3
0,147	200	Fe	5				
0,128	211	Mo	50	0,128	211	Mo	50
				0,124	311	Mo <sub>2</sub> N	2
0,117	211	Fe	10				
0,111	220	Mo	20	0,111	220	Mo	20
0,109	220	$\alpha$ -Mo	10	0,109	220	$\alpha$ -Mo	10
0,101	220	Fe	7,5				
0,990	310	Mo	50	0,990	310	Mo	50
0,930	310	$\alpha$ -Mo	10	0,930	310	$\alpha$ -Mo	10
0,911	222	Mo	40	0,911	222	Mo	40
3,14 Дж				6,4 Дж			
d/n, нм	(hkl)	Фаза	I, %	d/n, нм	(hkl)	Фаза	I, %
0,260	100	Mo <sub>2</sub> C	1	0,260	100	Mo <sub>2</sub> C	1
0,237	002	Mo <sub>2</sub> C	1	0,237	002	Mo <sub>2</sub> C	1
	111	Mo <sub>2</sub> N			111	Mo <sub>2</sub> N	
0,228	011	Mo <sub>2</sub> C	2	0,228	011	Mo <sub>2</sub> C	2
0,222	110	Mo	100	0,222	110	Mo	100
0,205	200	Mo <sub>2</sub> N	6	0,205	200	Mo <sub>2</sub> N	7
0,166			3	0,166			3
0,157	200	Mo	30	0,157	200	Mo	30
0,146	220	Mo <sub>2</sub> N	4	0,146	220	Mo <sub>2</sub> N	4
0,128	211	Mo	50	0,128	211	Mo	50
0,124	311	Mo <sub>2</sub> N	2	0,124	311	Mo <sub>2</sub> N	2
				0,119	211	$\alpha$ -Mo	1
0,111	220	Mo	20	0,111	220	Mo	20
0,109	220	$\alpha$ -Mo	15	0,109	220	$\alpha$ -Mo	15
0,990	310	Mo	50	0,990	310	Mo	50
0,930	310	$\alpha$ -Mo	15	0,930	310	$\alpha$ -Mo	25
0,911	222	Mo	40	0,911	222	Mo	40

Кроме исходных молибдена, твердого раствора углерода в железе и цементита (в несколько меньшем количестве в связи с его частичным распадом) в ней присутствуют твердые растворы замещения железа в молибдене и молибдена в железе,

небольшое количество твердых растворов внедрения азота и углерода в молибдене и азота в железе, фазы внедрения: нитриды и карбиды молибдена, а также следы нитридов железа (Fe<sub>4</sub>N, Fe<sub>2</sub>N), причем только при малых значениях энергии

разряда. С увеличением энергии разряда растёт толщина покрытия, о чём свидетельствует, в частности, уменьшение интенсивности дифракционных максимумов железа, и заметно возрастает содержание нитридов молибдена, в то время как количество карбидов изменяется незначительно (табл. 2). Это отличие может быть вызвано разными механизмами формирования фаз – появление азота в покрытии связано с его захватом из воздуха при ионизации молекул  $N_2$  в плазме искрового разряда, тогда как поступление атомов углерода лимитировано его концентрацией в стали. Действительно, при обработке по тому же режиму стали 3, содержащей меньшее количество углерода, в диффузионной зоне только при значении  $E = 6,4$  Дж можно увидеть следы  $Mo_2C$ .

При меньших энергиях дифракционные максимумы, соответствующие данной фазе, находятся на уровне фона. При взаимодействии молибдена с железом карбиды молибдена рентгеноструктурным методом не выявляются вообще. Что же касается отсутствия нитридов железа при обработке с энергией разряда, превышающей 0,3 Дж, то это связано с тем обстоятельством, что с увеличением толщины формирующегося покрытия атомы азота не успевают проникнуть за время обработки в основной металл в количестве, достаточном для образования нитридов. Содержание твёрдого раствора азота в железе при  $E = 0,9$  Дж также становится незначительным, причем это имеет место даже при обработке молибденовым анодом железа, не содержащего атомов углерода, которые могут препятствовать проникновению атомов других элементов при импульсной обработке [1].

Отметим, что возрастание величины энергии разряда также приводит к большей гомогенизации всех образовавшихся фаз. Так, дифракционные максимумы на рентгенограммах становятся менее размытыми (рис. 3). Следует обратить внимание на тот факт, что в покрытии на всех исследуемых сталях и диффузионной зоне между покрытием и подложкой

отсутствуют оксиды молибдена и железа и твёрдые растворы кислорода в этих металлах при всех энергиях разряда.

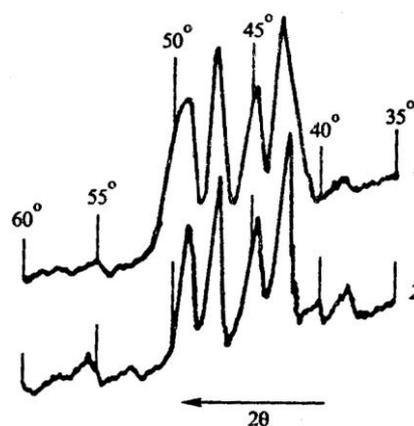


Рис. 3. Дифракционные максимумы плоскостей (100), (002), (011) соединения  $Mo_2C$  и (111) соединения  $Mo_2N$  при обработке стали 45 молибденовым анодом с энергиями 0,3 Дж (1) и 0,9 Дж (2)

При нанесении молибденового покрытия (молибденовый анод) на нержавеющую сталь, осуществляемом на воздухе, происходит не только насыщение приповерхностного слоя стали молибденом и атмосферными газами, но и перераспределение компонентов стали, причем содержание никеля и хрома в формирующемся покрытии даже несколько выше, чем в основном металле (рис. 4). По-видимому, это связано с появлением градиентов концентрации компонентов стали при формировании покрытия из молибдена, т.е. появления в каждый момент обработки металла, не содержащего хрома и никеля.

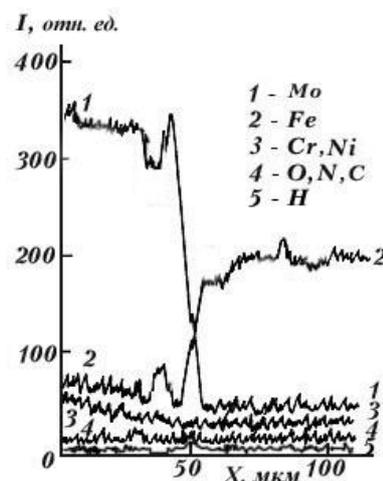


Рис. 4. Распределение элементов в молибденовом покрытии и стали X18H10T, 15 кДж, 1 мин/см<sup>2</sup>, 200 мкс. Оже-спектроскопия с шагом 0,5 мкм

При нанесении железного покрытия (с помощью железного анода) на поликристаллический молибден возникают сходные фазы. Так, при энергии разряда  $E = 6,4$  Дж появляются твердые растворы, нитриды железа и молибдена, интерметаллическое соединение с нарушенной стехиометрией  $Fe_{1,9}Mo$  (рис. 5, б). Карбидные фазы не возникают, как это имело место при взаимодействии молибдена со сталями, поскольку количество углекислого газа в воздухе незначительно по сравнению с азотом, а других источников поступления атомов

углерода в покрытие и основной металл нет. Кроме того, на поверхности железного покрытия обнаруживаются атомы кислорода – порядка 12 ат.% кислорода, не связанного в окислы. Можно предположить, что кислород находится в виде пересыщенного твердого раствора в железе и в растворе молибдена в  $\alpha$ -Fe. В основном металле, т. е. в молибдене, атомы кислорода не выявляются, как и в том случае, когда молибден был материалом покрытия, а железо подложкой.

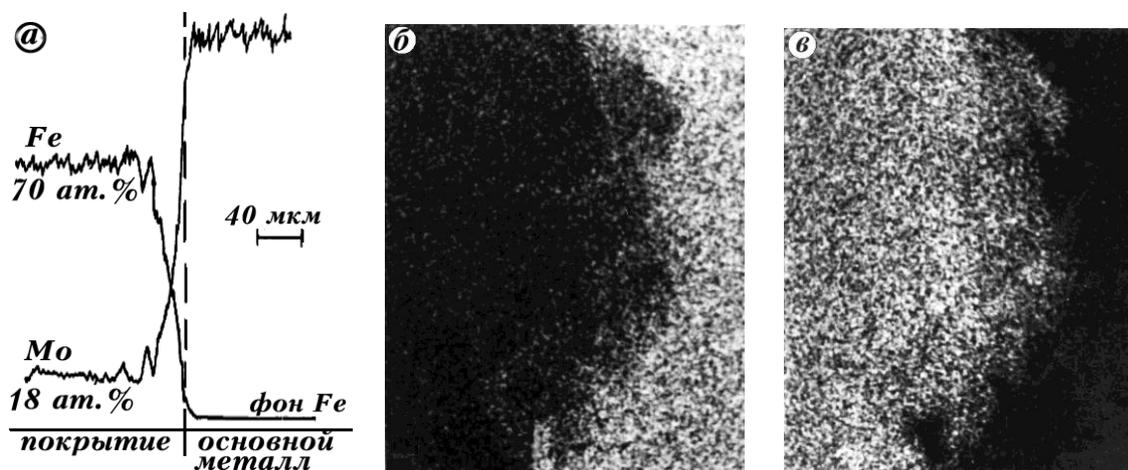


Рис. 5. Концентрационные кривые распределения молибдена в железе и железа в молибдене при ЭИЛ с энергией разряда 6,4 Дж (а), снятые в отраженных электронах железа (б) и молибдена (в),  $\times 350$

Отметим, что интерметаллическое соединение образуется не на поверхности образующегося железного покрытия, а только в переходной зоне между покрытием и подложкой. Оно появляется в твердом растворе железа в молибдене и прорастает из него в молибденовую подложку на глубину до 30 мкм в виде иголок, расположенных по нормали к поверхности молибденового образца (рис. 6).

При нанесении молибдена  $^{99}Mo$  (молибденовый анод) на образец из молибдена в различных средах было получено следующее. При  $W = 6,4$  Дж (1 мин/см<sup>2</sup>, 200 мкс, 0,5 мм) во всех используемых средах глубина проникновения меченых атомов в молибден составляет более 60 мкм, причем максимум концентрации находится в покрытии толщиной до 50 мкм на расстоянии от границы раздела 5–7 мкм. За пределами максимума имеет место экспоненциальная

зависимость радиоактивности молибдена от квадрата глубины проникновения в образец. В зависимости от среды, в которой горел разряд, был различный фазовый состав.

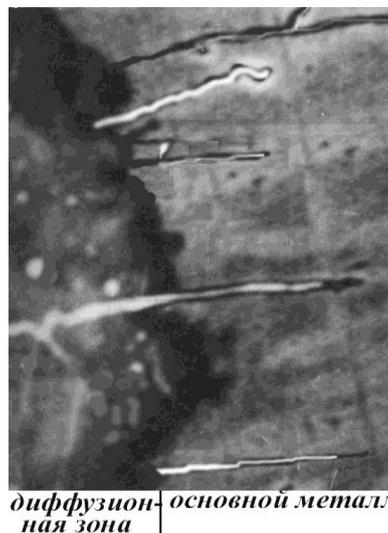


Рис. 6. Микроструктура монокристаллического молибдена с железным покрытием,  $\times 600$

Помимо пересыщенного твердого раствора в молибдене соответствующих легких элементов (С, N, O) и инертных газов были также фазы внедрения, симметрия которых соответствовала образующимся в равновесных условиях, и газонаполненные поры:

Среда	N <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	Ar	Kr
Фазы	Mo <sub>2</sub> N	Mo <sub>2</sub> N	Mo <sub>2</sub> C	Mo <sub>2</sub> C	Поры размером до 3 мкм	

Отметим, что ни твердого раствора водорода, ни гидридов не было обнаружено даже при использовании аммиака и метана, меченых по водороду. В равновесных условиях их образование в молибдене также затруднено [2, 3]. Что же касается атомов кислорода, то степень его насыщения в твердом растворе существенно выше, чем это имеет место для азота, углерода, аргона и криптона. Так, содержание кислорода доходит почти до 10%, в то время как концентрация других элементов не превышает 0,1 - 1 %.

Рассмотрим взаимодействия никеля с различными средами. Обработка никеля никелевым анодом в среде азота способствует образованию в матрице твердого раствора азота и нитрида Ni<sub>3</sub>N, сохраняющего гексагональную симметрию и параметры решетки ( $a = 0,2668$  нм,  $c = 0,4294$  нм), характерные для этой фазы в равновесных условиях. Другие, возможные в данной системе нитриды Ni<sub>4</sub>N, Ni<sub>3</sub>N<sub>2</sub> и азид NiN<sub>6</sub>, т.е. производное вещество, образующееся при взаимодействии никеля с азотистоводородной кислотой HN<sub>3</sub>, обнаружены не были даже в тончайших приповерхностных слоях. На автордиограммах-репликах, полученных в излучении как никеля, так и азота видны равномерно распределенные в матрице одиночные восстановленные микрокристаллы бромистого серебра и их скопления, локализованные преимущественно вблизи границ зерен. Причем из-за низкой растворимости азота в никеле ( $2 \cdot 10^{-4}$  ат.% в равновесных условиях) преобладает фаза внедрения. Тем не менее, в результате воздействия искровыми разрядами, подобно тому, что наблюдается при ионной бомбардировке в тлеющем разряде, происходит увеличение

растворимости азота в никеле в твердой фазе, и максимальное содержание никеля в твердом растворе в приповерхностном слое достигает 0,1 ат.%. Концентрация азота в кристаллической решетке никеля резко уменьшается с глубиной и на расстоянии от поверхности  $\sim 50$  мкм перестает фиксироваться рентгеновскими и радиоизотопными методами. Что же касается фазы Ni<sub>3</sub>N, то стехиометрические соотношения не изменятся, но уменьшается количество нитридов и на глубине до 40 мкм они не выявляются. Анализ автордиограмм, полученных при различных параметрах обработки ( $W \sim 0,1 - 6,4$  Дж,  $l_{\text{МЭП}} \sim 0 - 2$  мм,  $\tau \sim 1 - 3$  мин/см<sup>2</sup>), показал, что внутри зерна, как правило, располагается твердый раствор азот в никеле, а нитриды находятся в металле в основном вдоль границ зерен (рис. 7).



Рис. 7. Распределение азота <sup>13</sup>N в никеле после действия искровых разрядов в среде азота,  $l_{\text{МЭП}} = 0,5$  мм,  $W = 2,7$  Дж,  $\tau_1 = 200$  мкс,  $\tau = 1$  мин/см<sup>2</sup>,  $\times 4800$

При обработке никеля на воздухе никелевым анодом в твердых растворах внедрения помимо азота присутствуют атомы кислорода, углерода (поступающие в небольшом количестве из CO<sub>2</sub>) и аргона (по данным активационной автордиографии), в то же время окислы отсутствуют даже на поверхности (в слое  $\sim 200$  нм). Поскольку кислород, азот, углерод и аргон в твердом растворе определяли различными методами, их соотношение определить было невозможно.

Обработка никеля никелевым анодом в среде углекислого газа CO<sub>2</sub>, меченого по углероду <sup>14</sup>C, приводит к образованию в диффузионной зоне на протяжении 50 - 75 мкм при энергии импульса от 0,9 до 6,4 Дж концентрационного профиля с переменной

концентрацией углерода, в приповерхностном слое до 5 мкм - пересыщенного твердого раствора внедрения с максимальным содержанием углерода ~ 3 %. В равновесных условиях максимальная концентрация углерода в никеле при 1326°C не превышает 2,7 ат.% [4].

Аналогичные результаты (значения максимальных концентрации на поверхности - 3,05 ат.% и глубины проникновения - 78 - 80 мкм) получены при электроискровой обработке никеля в среде метана, меченого по углероду. Исследование взаимодействия никеля с метаном, меченым по углероду, при энергиях разрядов от 0,08 до 0,12 Дж показало, что образуется твердый раствор с максимальной концентрацией в приповерхностном слое ~ 1,8 - 1,9 ат.%. Величина параметра решетки доходит до 0,3534 нм (в исходном состоянии - 0,3524 нм), при этом, несмотря на столь значительное увеличение параметра, решетка остается гранецентрированной. Фазы внедрения Ni<sub>3</sub>C, как и при изотермическом отжиге обнаружены не были. Этот карбид, как известно, можно получить при нагреве путем реакции  $3Ni + 2CO = Ni_3C + CO_2 \uparrow$  [5, 6].

Как показали результаты электронномикроскопической автордиографии, при использовании меченых атомов криптона <sup>85</sup>Kr, смешанных с аргоном, в диффузионной зоне появляются мелкодисперсные ~ 1 - 3 мкм газонаполненные поры (рис. 8), количество и размер которых резко спадает с глубиной. На расстоянии до 20 мкм от поверхности наблюдаются считанные поры, тогда как твердый раствор переменной концентрации инертного газа в никеле простирается на расстояние более 40 мкм.

Тем не менее, наличие атомов инертных газов практически не сказывается на механических характеристиках металла, начиная от глубин ~ 10 - 15 мкм в зависимости от параметров обработки. Ближе к поверхности износостойкость еще меньше, чем при обработке в чистом азоте.

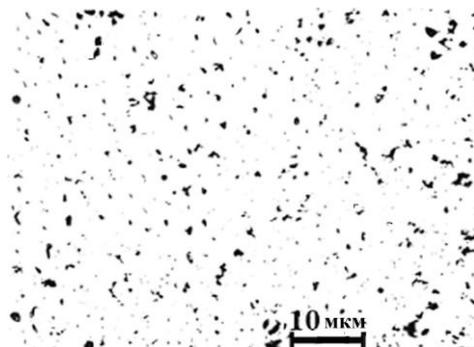


Рис. 8. Автордиограмма-реплика поверхности никеля после ЭИЛ в смеси <sup>40</sup>Ag и <sup>85</sup>Kr, 6,4 Дж, 100 мкс

Рассмотрим особенности фазообразования при электроискровом легировании титана. При взаимодействии титана с титановым анодом в среде азота на поверхности образца возникает рентгенографически выявляемое небольшое количество нитрида титана Ti<sub>2</sub>N ( $\epsilon$ -фазы) с тетрагональной симметрией ( $a = 0,4943$  нм,  $c = 0,3036$  нм), причем с увеличением длительности обработки заметно возрастает содержание  $\epsilon$ -фазы, в то время как значения параметров решетки изменились слабо. Автордиограммы поверхности титана и двухфазного титанового сплава BT 20, меченых атомами титана <sup>44</sup>Ti, показали образование нитридов на границах зерен и фаз. За пределами слоя нитридов согласно данным активационной автордиографии с помощью изотопа <sup>13</sup>N и вторичной ионной масс-спектропии уменьшение концентрации азота происходит по экспоненте (рис. 9).

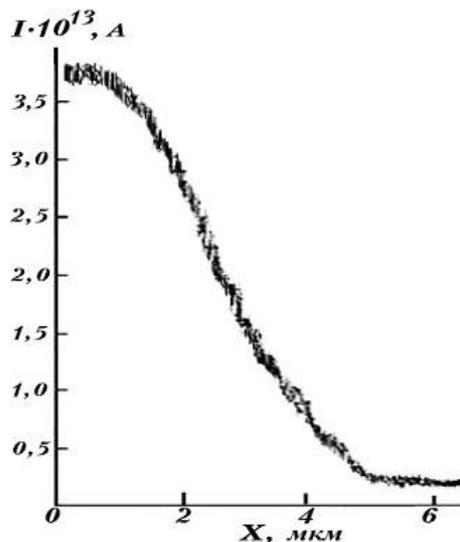


Рис. 9. Распределение азота, поступающего из среды, по глубине диффузионной зоны титана при обработке титановым анодом ( $E_{и}=0,08$  Дж,  $\tau_{и}=200$  мкс,  $\tau = 10$  с,  $l_{МП} = 0,5$  мм)

Отметим, что увеличение продолжительности обработки в 6 раз при прочих равных условиях способствует проникновению атомов азота в титан на глубину до 30 мкм, т.е. почти в 5 раз возрастает протяженность диффузионной зоны. Распределение в приповерхностных слоях формирующегося титанового покрытия на титане кислорода и углерода показано на рис. 10.

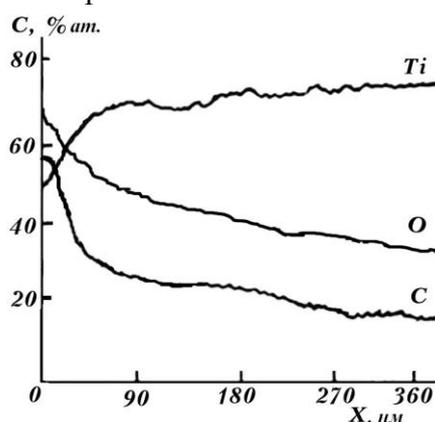


Рис. 10. Распределение кислорода и углерода, поступающих из среды, по глубине диффузионной зоны титана при обработке титановым анодом ( $E_H=0,08$  Дж,  $\tau_H=200$  мкс,  $\tau=10$  с,  $l_{MЭП}=0,5$  мм)

При одновременном насыщении поверхности титана никелем (материал анода или покрытие на титане) с азотом (среда), согласно данным рентгеноструктурного анализа, в зоне взаимодействия возникают фазы в следующем порядке: нитрид никеля; твердый раствор азота и титана в никеле и, наконец, твердый раствор обеих легирующих элементов (металла и неметалла) в титане (рис. 11). При этом микротвердость  $H_\mu$  изменяется таким образом, что повторяет форму концентрационного профиля распределения легирующих элементов в титановом сплаве, а в приповерхностном слое  $H_\mu$  достигает  $\sim 1100$  кГ/мм<sup>2</sup>, т.е. увеличивается в  $\sim 2$  и  $3$  раза по сравнению с никелем и титаном соответственно. С ростом энергии искрового разряда и длительности обработки увеличивается глубина проникновения в титан никеля и азота, концентрационный профиль и распределение  $H_\mu$  спадает с глубиной более полого, но максимальные значения

концентрации и микротвердости практически не изменяются. Трибологические испытания показали, что в тонком приповерхностном слое (до  $X \cong 5-7$  мкм) стойкость к истиранию незначительна. Затем на протяжении 10-25 мкм износостойкость практически не изменяется и является максимальной для каждого режима ЭИЛ. На больших глубинах износостойкость резко падает.

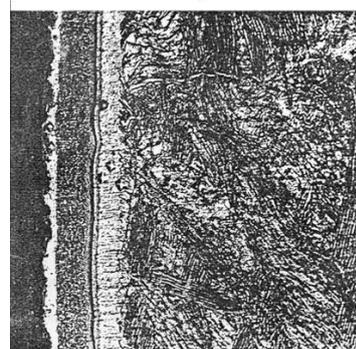
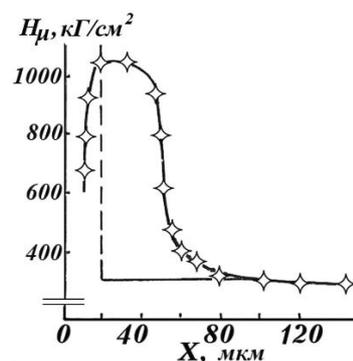


Рис. 11. Изменение микротвердости по глубине диффузионной зоны после ЭИЛ ( $W=0,9$  Дж,  $\tau_H=200$  мкс)

Рассмотрим взаимодействие с азотом и углеродом титана, на поверхности которого в исходном состоянии находится многокомпонентное покрытие, состоящее из твердого раствора фосфора в никеле и высокодисперсной упрочняющей фазы фосфида никеля  $Ni_3P$  (рис. 12).

Как видно из рисунка, микронапряжения, возникающие в пересыщенном твердом растворе фосфора в никеле после химического осаждения, настолько велики, что все рентгеновские рефлексы сливаются в одну чрезвычайно уширенную линию. Однако после часового стабилизирующего отжига форма дифракционных максимумов изменяется, и на рентгенограммах появляются линии, соответствующие твердому раствору фосфора в никеле и фосфиду никеля.

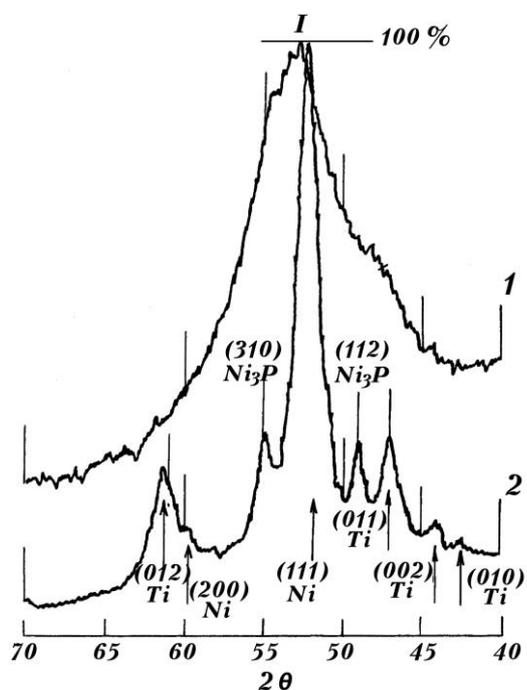


Рис. 12. Рентгенограммы образцов с никель-фосфорным покрытием на титане в исходном состоянии (1) и после часового отжига при 573 К (2), Со-излучение

Из рис. 13, на котором представлены концентрационные кривые после ЭИЛ никелевым анодом в среде азота, следует, что глубина проникновения ( $X$ )  $^{63}\text{Ni}$  в титане как с исходным покрытием, так и без него увеличивается с ростом энергии разряда от до величин 80 - 120 мкм.

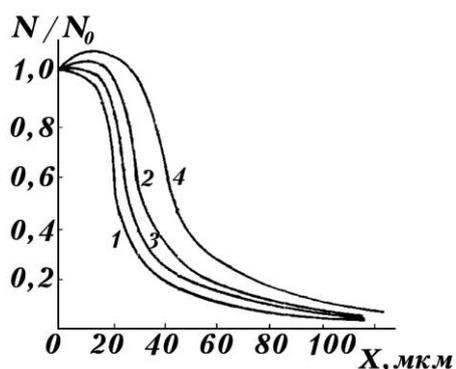


Рис. 13. Концентрационные кривые распределения  $^{63}\text{Ni}$  в титановом сплаве: 1-без исходного покрытия при  $W=0,9$  Дж, 2 -3,14 Дж, 3 - с исходным покрытием при 0,9 Дж, 4 - 3,14 Дж при обработке в среде азота

Несколько иная форма начального участка концентрационной кривой (с появлением максимума) наблюдается на образцах с покрытием, что, по-видимому, связано с влиянием на перераспределение атомов наличия границы покрытие -

подложка. Следует отметить, что изменение фазового состава исходного покрытия в результате отжига не оказывает заметного влияния на форму концентрационного профиля. Анализ формы концентрационных профилей за пределами максимума показывает, что наилучшим образом изменение концентрации может быть описано экспоненциальной зависимостью от глубины. Плавное изменение концентрации никеля в титане с глубиной свидетельствует в определенной степени об отсутствии интерметаллических фаз, образующихся в системе Ni - Ti при температурах выше 673 К [2]. Это обстоятельство может свидетельствовать о том, что перенос вещества (Ni - Ti) за пределами тонкого приповерхностного слоя (до 20 мкм) происходит при  $T < 673$  К, что обусловлено быстрым отводом тепла при данном способе обработки. Это указывает на диффузионный характер процесса переноса вещества при ЭИЛ. Однако наблюдаемые глубины проникновения существенно превышают таковые для диффузии в стационарных условиях даже при предплавильных температурах [7] и являются соизмеримыми с эффектами, возникающими при других видах импульсной обработки в твердой фазе [8].

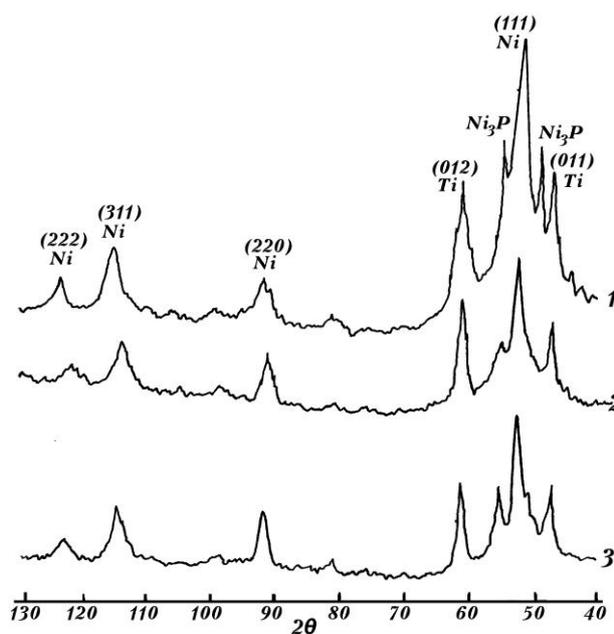


Рис. 14. Рентгенограммы образцов титана с никель-фосфорным покрытием после отжига (1), после легирования никелем в среде  $\text{CO}_2$  с энергиями 0,9 Дж (2) и 3,14 Дж (3), Со-излучение

Изучение особенностей взаимодействия титана с никель-фосфорным покрытием с легирующими элементами (N, C) в процессе ЭИЛ анодами из никеля, хрома, сплава на их основе ВЖЛ с легирующими элементами (N, C) в процессе ЭИЛ показало, что фазовый состав образующихся слоев не зависит от того, были ли в исходном покрытии пересыщенный твердый раствор или двухфазное состояние (рис. 14, кривая 1, рис. 15, кривая 1). Из этого следует, что выход избыточного фосфора из кристаллической решетки никеля происходит в течение процесса ЭИЛ, то есть за несколько секунд, в то время как при изотермических отжигах на это требуется не менее 1 часа. Следовательно, как и для атомов легирующих примесей, для атомов основного материала имеет место увеличение их подвижности. Таким образом, отмеченное ранее отсутствие влияния состояния покрытия на распределение атомов по глубине проникновения связано с ускоренным изменением фазового состава в исходном покрытии под действием ЭИЛ.

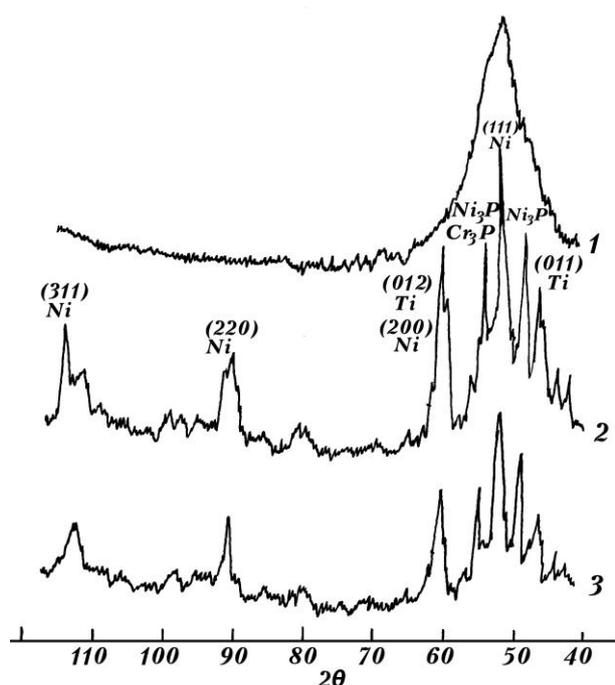


Рис. 15. Рентгенограмма титанового образца с никель-фосфорным покрытием в исходном состоянии (1) после легирования хромом в среде азота с энергиями 0,9 Дж (2) и 3,1 Дж (3), Со-излучение

При введении углерода из среды возникают твердый раствор углерода и титана в уже существующем растворе фосфора в никеле, раствор углерода и титана в никеле и часть атомов углерода и титана из подложки попадает в фосфид никеля. Новые фазы внедрения не появляются в покрытии и диффузионной зоне.

При легировании никелем в среде азота вследствие взаимной диффузии никеля и титана в прилегающих к покрытию слоях образца происходит их взаимное растворение и образование нитридов никеля  $Ni_3N$  и титана  $TiN$ . Что же касается упрочняющей фазы фосфида никеля, наблюдается частичный распад  $Ni_3P$  и связывание фосфора в твердый раствор с никелем, поступающим в покрытие из анода. Кроме того, часть атомов азота попадает как в твердые растворы, так и растворяется в фосфиде никеля.

Легирование хромоникелевым сплавом ВЖЛ приводит к аналогичному результату - исчезновению всех рефлексов, кроме соответствующих раствору легирующих элементов и титана в никеле. В то же время при введении атомов хрома в зоне взаимодействия остается некоторое количество соединения  $Ni_3P$ . Об этом свидетельствует соотношение интенсивностей линии (200) в  $K_\alpha$  и  $K_\beta$  - излучении, превышающее 1:13, как это следует в отсутствие наложения другой фазы. По-видимому, хром частично растворяется в твердом растворе никеля с фосфором, а некоторое его количество проникает в соединение  $Ni_3P$  ( $a = 0,9012$  нм,  $c = 0,4422$  нм), растворяясь в нем или вытесняя из него атомы никеля с образованием соединения  $Cr_3P$ , обладающего той же симметрией (ОЦТ) и несколько отличающегося параметрами кристаллической решетки от фосфида никеля. Для фосфида хрома  $Cr_3P$  значения параметров решетки составляют  $a = 0,9185$  нм,  $c = 0,4560$  нм.

При легировании углеродом и азотом (угольный анод, азотная среда) образуются твердые растворы  $NiTi-C$  и  $Ti-N$ , а также карбиды и нитриды  $Ti_2N$  титана и нитриды никеля  $Ni_3N$ . При этом сохраняется

симметрия образовавшихся фаз, но нарушается стехиометрические соотношения в фазах внедрения – во всех случаях наблюдается избыток металлов.

Отметим, что, как и при взаимодействии железа и молибдена, при нанесении взаимодействия титана с никель-фосфорным исходным покрытием с азотом и углекислым газом при увеличении энергии разряда возрастает гомогенность твердых растворов внедрения титана и никеля (кривые 2 и 3 на рис. 14, 15). Аналогичный результат гомогенизации фаз имеет место при использовании анодов, изготовленных из никель-хромового сплава ВЖЛ и хрома, как при обработке в среде азота, так и на воздухе.

### ВЫВОДЫ

Таким образом, с помощью комплекса различных методов физико-химического анализа установлено, что на процесс введения в искровом разряде легирующих примесей в металлы и сплавы, находящиеся в различном структурно-фазовом состоянии, всегда накладывается проникновение газов среды, в которой осуществляется обработка. Это необходимо учитывать, поскольку состав, а, следовательно, и свойства поверхностного слоя, как правило, отличаются от требуемых. И это можно использовать для создания необходимых состава и свойств изделий, учитывая, что в данном обзоре рассмотрены многие конструкционные материалы и промышленные режимы обработки искровыми разрядами.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Герцрикен Д.С., Захаров С.М., Мазанко В.Ф., Миронов В.М., Рясный А.В. Влияния облучения инертными газами в плазме тлеющего разряда на механические свойства сплавов на основе железа и алюминия. Труды XII Межд. Совещ. «Радиационная физика твёрдого тела», Севастополь, 1-6 июня 2002 г. — М.: НИИ ПМТ, 2002: 214 - 9.
2. Коваль Ю.Н., Барабаш О.М. Кристаллическая структура металлов и сплавов. - Киев: Наук. думка, 1986. - 599 с.
3. Lewitz F., Galas G., Bonnin D., Le Grand A.A. Etude par spectroscopie Mössbauer du fer (111) dans verres silicons multicoposants d'intérêt géologique // Rev. Phys. Appl. – 1980. – 15, № 3. – P. 1169 – 1173.
4. ASM Handbook Volume 3 Alloy phase diagrams ASM International 1992.
5. Герцрикен Д.С., Тышкевич В.М. Тлеющий разряд и инертные газы в металлах – Киев: Академперіодика. – 282 с.
6. Степаненко О.М., Ледовских В.М., Рейтер Л.Г., Иванов С.І. Загальна та неорганічна хімія. Частина II – Київ: Педагогічна преса, 2000. – 734 с.
7. Adda I., Philibert J. Diffusion dans les solides. - Paris: Presses universitaires d France, 1966. - Vol. 2. - 1296 p.
8. Герцрикен Д.С., Мазанко В.Ф., Фальченко В.М. Импульсная обработка и массоперенос в металлах при низких температурах. - Киев: Наук. думка, 1991. - 205 с.

Prezentat la redacție la 14 mai 2014