

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

З. Г. ПИНСКЕР и С. В. КАВЕРИН

**ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ
КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА ЖЕЛЕЗА**

(Представлено академиком А. В. Шубниковым 20 I 1954)

Несмотря на большое значение процессов азотирования в современной технике, имеющиеся данные о кинетике образования и структуре нитридов железа и сталей сложного состава нельзя признать достаточными.

Что касается кубического нитрида железа, идеальный состав которого выражается формулой Fe_4N , то в отношении этой фазы следует отметить неясность условия образования, распада и кинетики превращений и отсутствие надежных экспериментальных указаний, касающихся положений атомов азота в решетке ⁽¹⁾. Некоторые особенности примененной нами методики исследования позволили получить новые, интересные данные об этой фазе.

При приготовлении нитрида исходным материалом были пленки железа, полученные возгонкой металла в вакууме и конденсацией на грань куба кристаллов каменной соли, находящихся при температуре $\sim 300^\circ$. Наиболее чистые образцы получались при возгонке проволоки из армко-железа, содержащего 0,03% C, 0,3% Mn и следы Si и Cr. В большинстве случаев образовывались высокоориентированные пленки типа монокристалльных. В отдельных опытах, в особенности при конденсации на менее нагретые или находящиеся при комнатной температуре кристаллические грани, наблюдалось образование слабо ориентированных или поликристаллических пленок. Электронограммы от монокристалльных пленок железа позволили установить взаимную ориентацию кристаллов $\alpha\text{-Fe}$ и кристаллов соли.

Мы наблюдали неизменно один тип ориентации $(100)_{\alpha\text{-Fe}} \parallel (100)_{\text{NaCl}}$ и $[100]_{\alpha\text{-Fe}} \parallel [110]_{\text{NaCl}}$. Обычно часть кристаллов, покрытых пленкой железа, откалывалась и служила для контрольной съемки в электронографе. Контрольные электронограммы свидетельствовали о высокой чистоте железа $\alpha\text{-Fe}$ с нормальным значением периода, не содержащего каких-либо примесей или окислов в количествах, поддающихся учету (см. рис. 1 и 2). Для азотирования кристаллики соли, покрытые пленками железа, вносились в трубчатую печь. Обработка нагретого металла производилась в токе аммиака, причем были приняты меры предосторожности, чтобы избежать окисления железа. Печь включалась после тщательной промывки системы от воздуха, аммиак очищался системой поглотителей.

Съемка производилась в электронографе, изготовленном Горьковским исследовательским физико-техническим институтом. Прибор с горизонтальным расположением при расчетном расстоянии 710 мм выполнен из отдельных массивных блоков армко-железа. Вполне ори-

гинальным является устройство электронной пушки, в одинаковой мере удобной также для использования в электронном микроскопе.

Разрешающая способность полученных нами электронограмм позволяет различать линии, отвечающие $\Delta d = 0,002 \text{ \AA}$. Прибор отличается простотой обслуживания и работает без перебоев в течение ряда лет.

Особенности нашей методики сводятся к следующему: 1) высокая чистота исходных пленок железа; 2) наличие в большинстве опытов монокристалльных образцов; 3) большая разрешающая способность электронограмм; 4) малые размеры кристалликов (до $1 \cdot 10^{-5} \text{ см}$), малая толщина пленок и быстрое протекание диффузии азота; 5) высокая чувствительность электронографии к наличию и положению в решетке легких атомов азота.

Азотирование пленок железа проводилось в области температур от 225 до 650° при длительности от 15 мин. до 8 час.

Электронограммы от азотированных пленок обычно содержали отражения от нескольких фаз. Образование кубической γ' -фазы наблюдалось при азотировании ниже 500° и коротких выдержках в печи. В таких пленках наряду с γ' -фазой обнаруживается α -Fe или гексагональные ϵ -фазы, иногда NaCl (см. рис. 3 и 4).

При температурах обработки ниже 275° ничтожная диссоциация аммиака не препятствует образованию небольших количеств Fe_3O_4 , дающего слабые диффузные отражения.

Существенным результатом этих опытов является обнаружение γ' -фазы после 30 мин. азотирования при 250° . Между тем, имеющиеся литературные данные указывают в качестве нижнего предела температуру диссоциации аммиака $\sim 275^\circ$.

Полученные нами электронограммы содержат как точечные, так и «поликристаллические» отражения от γ' -фазы. В большинстве случаев наблюдаются отражения: 100 , 110 , 111 , 200 , 210 , 220 , ..., отвечающие примитивной кубической решетке. В отдельных опытах, в которых было получено ничтожное количество этой фазы, наблюдались лишь наиболее сильные отражения: 111 (сливается с 0002 от ϵ -фазы) и 200 .

Электронограммы от пленок, полученных азотированием монокристалльного железа, позволили установить взаимную ориентацию кристалликов α -Fe и Fe_4N . Эта ориентация была постоянной во всех опытах: $(100)_{\text{Fe}_4\text{N}} \parallel (100)_{\alpha\text{-Fe}}$ и $[100]_{\text{Fe}_4\text{N}} \parallel [110]_{\alpha\text{-Fe}}$.

Определение периода a кубического нитрида привело к весьма интересному результату: лишь в некоторых случаях для a было получено $3,79 \text{ \AA}$, что по рентгеновским данным соответствует составу Fe_4N .

В большинстве опытов величина a оказывалась равной $3,81$ — $3,84 \text{ \AA}$, в отдельных случаях $3,88$ — $3,92 \text{ \AA}$ и более, до $3,97 \text{ \AA}$. Единственным фактором, определяющим увеличение периода решетки γ' -фазы в наших опытах, является насыщение азотом.

В равновесных условиях γ' -фаза существует в области весовой концентрации азота до $6,1\%$; дальнейшее насыщение азотом ведет к перестройке кубической решетки железа в гексагональную. Повидимому, в наших опытах в течение 15 — 30 -минутной выдержки процесс перестройки решетки не поспевает за быстро протекающей диффузией азота. Таким образом, в процессе азотирования область гомогенности фазы в диаграмме состояния сдвигается в сторону больших концентраций азота.

Следует отметить, что в большинстве случаев наблюдалось различие в резкости отражений от γ' -фазы. Отражение 200 отличается значительной диффузностью как в случае поликристаллической, так и монокристалльной картины. Возможно, что это различие связано с

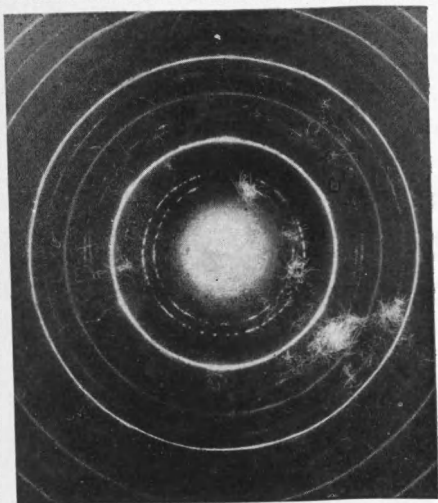


Рис. 1. Электронограмма от поликристаллической пленки α -Fe (сплошные кольца) и от NaCl (источенные кольца). Период $a_{\alpha\text{-Fe}} = 2,86 \pm 0,002$

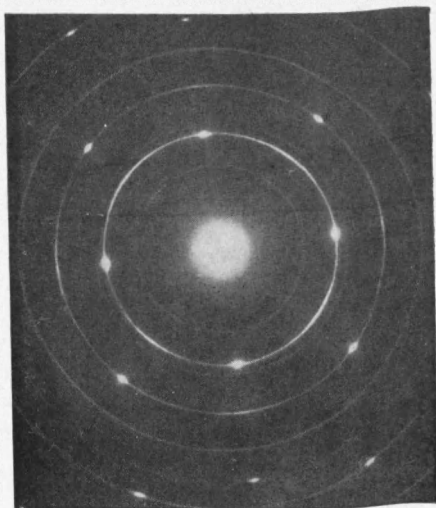


Рис. 2. Электронограмма от почти монокристалльной пленки α -Fe

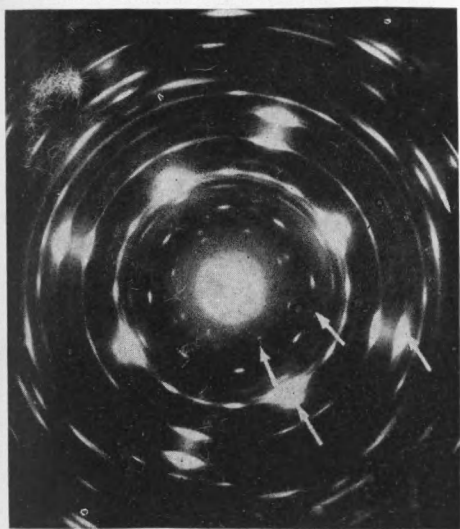


Рис. 3. Электронограмма от высокоориентированных кристалликов кубического нитрида железа размером $\sim 1 - 2 \cdot 10^{-6}$ см вместе с гексагональными нитридами. Стрелками обозначены отражения от γ' -фазы: 100, 110, 200, 220

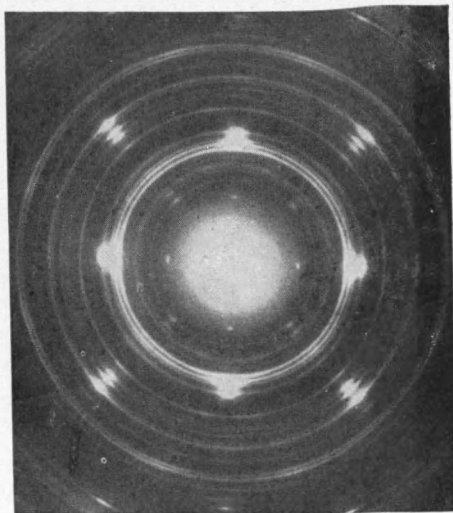


Рис. 4. Электронограмма от мелких, ориентированных кристалликов γ' -фазы (10^{-6} см) с небольшим количеством неориентированного нитрида. Присутствует неориентированный гексагональный нитрид

пластинчатой формой кристалликов, однако достаточно ясной картины явления пока нет.

Пользуясь качественно оцененными интенсивностями отражений от кристаллов γ' -фазы на наших электронограммах, мы сделали попытку определить методом проб положение азота в решетке. При этом мы пользовались снимками от пленок, содержащих неориентированные кристаллики γ' -фазы с нормальными значениями периода $3,79 \text{ \AA}$. Отметим, что отражения от монокристалльных пленок нитрида Fe_4N свидетельствуют о динамическом рассеянии от кристалликов линейным размером $\sim 1-2 \cdot 10^{-5} \text{ см}$.

При вычислении теоретических интенсивностей были рассмотрены следующие структурные модели.

1. Атомы азота в решетке занимают октаэдрические полости, например с координатами $1/2 \ 1/2 \ 1/2$ (начало координат выбирается в атоме железа).

2. Атомы азота занимают тетраэдрические полости, например с координатами $1/4 \ 1/4 \ 1/4$.

3. Атомы азота статистически распределены среди октаэдрических полостей.

4. Атомы азота статистически распределены среди тетраэдрических полостей.

Третий и четвертый варианты сразу отпадают, так как они эквивалентны гранецентрированной решетке атомов азота, исключающей образование отражений со смешанными индексами.

Первый и второй варианты принадлежат, соответственно, к пространственным группам O_h^1 и T_d^1 . Интенсивности вычислялись обычным путем, по формуле $I = |\Phi|^2 p d^2$, где Φ — структурная амплитуда, p — фактор повторемости и d^2 отвечает фактору Лоренца для поликристаллического образца.

В табл. 1 сведены теоретические и экспериментальные данные для трех отражений. Отражение 111 не использовано, так как оценка экспериментальной интенсивности затрудняется наложением отражения от 0002 ϵ -фазы. Как видно из таблицы, электронографические данные достаточно убедительно свидетельствуют в пользу первого варианта, т. е. размещения атомов азота в октаэдрических полостях решетки железа.

Таблица 1

Теоретические и экспериментальные интенсивности отражений на электронограммах от γ' -нитрида

hkl	$d \text{ в \AA}$	Теорет. интенсивности $I_{hkl/200}$		Экспер. интенсивности $I_{hkl/I_{200}}$
		I*	II*	
100	3,79	11	18	10
110	2,68	6	10	5
220	1,895	100	100	100

* I — модель, отвечающая размещению атомов азота в октаэдрических полостях; II — модель, отвечающая размещению атомов азота в тетраэдрических полостях.

Физико-технический институт
при Горьковском государственном университете
и Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступило
5 I 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ю. М. Лахтин, Физические основы азотирования, 1948. ² К. Н. Jack, Proc. Roy. Soc., 195, 34 (1948).