

ВЛИЯНИЕ ВОЛЬФРАМА НА ЭНЕРГИЮ ГРАНИЦ ЗЕРЕН ЖЕЛЕЗА

Бармин А.Е.

*Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,
г. Харьков, Украина,
axel.com.ua@gmail.com*

В современном материаловедении эффективным способом повышения прочностных характеристик поликристаллических материалов является создание структур с ультрамелким зерном, среди которых особую роль играют субмикро- (СМК) и нанокристаллические (НК) материалы. На сегодняшний день разработано огромное количество технологий получения и обработки материалов, направленные на формирование в металлах и сплавах СМК и НК структуры [1]. Однако все эти методы и способы получения СМК и НК материалов, объединяет один общий недостаток – термическая нестабильность структуры и свойств [2]. Деградация структуры, обусловленная рекристаллизационными, сегрегационными, гомогенизационными процессами и др., подобных материалов происходит при более низких гомологических температурах по сравнению с крупнокристаллическими. Понижение температур рекристаллизации СМК и НК материалов, вплоть до комнатных температур, связано с их повышенной свободной энергией. Одним из основных факторов неравновесности СМК и НК структур является обилие поверхностей раздела (межзеренные, межфазные границы). Считается, что основными факторами, которые будут способствовать созданию термически стабильных СМК и НК материалов – это присутствие в материале растворенных примесей, которые сегрегируя в приграничные области, приводят к уменьшению зернограничной поверхностной энергии (термодинамический механизм) и наличие дисперсных частиц второй фазы (кинетический механизм).

В связи с этим целью данной работы являлось изучение влияния небольших добавок вольфрама (до 1 ат. %) на энергию границ зерен чистого железа.

Объектами исследования служили фольги Fe–W толщиной до 30 мкм, полученные электроннолучевым испарением в вакууме $\sim 10^{-3}$ Па и осаждением на неориентирующие ситалловые подложки в интервале температур 250–550°C. Количество легирующего элемента (W) в конденсате изменялось от 0,1 до 0,8 ат. %, путем варьирования скорости осаждения компонентов.

Элементный состав конденсатов изучали методами рентгенофлуоресцентного анализа (XRF) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS). Структурные исследования проводили методом просвечивающей электронной микроскопии на ПЭМ-100 и JEM – 2100 и рентгеновской дифрактометрии на ДРОН-3. Оценка механических свойств производилась измерением микротвердости на приборе ПМТ-3 и испытанием на активное растяжение на установке TIRATEST-2300.

При исследовании вакуумных конденсатов железо–вольфрам в интервале концентраций W до 1 ат.% выявляется однофазная структура. При этом не обнаружено образования твердого раствора вольфрама в ОЦК железе. Введение вольфрама в паровой поток оказывает эффективное модифицирующее воздействие на структуру конденсатов, повышая дисперсность зерен до наноуровня. Наблюдаемое диспергирование обусловлено образованием зернограничных сегрегаций вольфрама в процессе формирования конденсата [3–5]. Этим явлением объясняется и высокая стабильность зеренной структуры основного металла при последующем нагреве [6].

Наиболее вероятной причиной повышения термической стабильности структуры конденсатов Fe–W является снижение энергии границ зерен железа при формировании на них сегрегаций вольфрама. Оценка зернограничной энергии изучаемых материалов была проведена в рамках теории Wynblatt и Ku [7].

Согласно [8], зернограничная энергия сплава (γ) Fe–W может быть представлена в виде:

$$\gamma = \gamma_0 + \frac{2x_A^*}{\sigma} \left[\sigma \frac{\gamma_A^S - \gamma_B^S}{6} - \frac{\Delta H_{mix}}{3} \left(17x_A^* + \frac{1}{2} \right) - \Delta E_{el} \right] \quad (1)$$

где γ_0 – зернограничная энергия чистого железа, принимаемая как 1/3 от поверхностной энергии [9]; A и B – соответственно растворяемое вещество и растворитель; ΔE_{el} – релаксация упругих напряжений; ΔH_{mix} – изменение энтальпии смешения в жидком состоянии; γ^S – поверхностная энергия; σ – молярная площадь монослоя; x_A^* – равновесная концентрация растворяемого вещества на границе.

Для расчетов основные термодинамические параметры, представленные в таблице 1, были взяты из литературных источников [9,10].

Таблица 1. Термодинамические параметры для некоторых металлов растворимых в Fe

Металл	γ_A^S , Дж/м ²	ΔE_{el} , кДж/моль	ΔH_{mix} , кДж/моль
W	2,9	35	0
Ta	3,15	61	-15
Zr	2,0	92	-25
Y	1,12	95	-1
Ni	2,45	1	-2

Поскольку используемая модель имеет множество упрощений, полученным результатам, представленным на рис.1, можно дать только качественную оценку. Как видно вольфрам должен приводить к снижению зернограничной энергии железа и тем самым повышать термическую стабильность, что подтверждается ранее полученными экспериментальными данными [6].

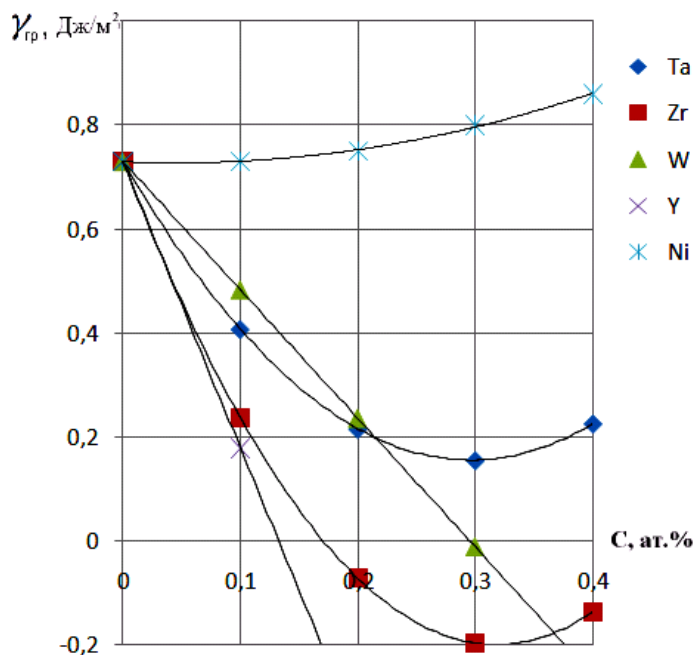


Рис. 1. Зависимость зернограничной энергии сплавов на основе железа от концентрации растворенного вещества на границе зерна

Согласно модели Wynblatt и Ku, наиболее эффективным металлом, среди рассмотренных, понижающим зернограничную энергию железа и соответственно повышающий термическую стабильность является иттрий, в то время как никель будет давать обратный эффект, при условии, что данные металлы будут сегрегировать в приграничные области железной матрицы.

Таким образом, экспериментальные данные и результаты теоретических расчетов свидетельствуют о том, что зернограничные сегрегации вольфрама в железной матрице, приводят к снижению энергии границ зерен железа.

Список литературы

1. Носкова Н.И., Мулюков Р.Р. Субмикроструктурные и нанокристаллические металлы и сплавы. Екатеринбург: УрО РАН, 2003.
2. Андриевский Р.А. Термическая стабильность наноматериалов // Успехи химии, 2002, т.71, №10. – с. 967-981.
3. Бармин А. Е., Ильинский А. И., Зубков А. И. Субмикро- и нанокристаллические вакуумные конденсаты (фольги) на основе железа // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. - 2010, т. 8, № 3, с. 547—551.
4. Бармин А. Е., Ильинский А. И., Зубков А. И. Сегрегационные явления в вакуумно-осажденных наноконструкциях Fe-W // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. - 2012, т. 10, № 2, с. 387—391.
5. Barmin A.E., Zubkov A.I., Il'inskii A.I. Structural features of the vacuum condensates of iron alloyed with tungsten // Functional Materials 2012 – Vol. 19, №2. – p. 256-259.
6. Бармин А.Е. Термическая стабильность структуры и свойств вакуумных конденсатов Fe и Fe-W // Вестник НТУ «ХПИ», Сборник научных трудов, Тематический выпуск «Новые решения в современных технологиях» В. 9. – Харьков, 2012. – с. 82-87.
7. Wynblatt P., Chatain D. // Metall. Mater. Trans. A 37A – 2006, p.2595.
8. Darling K.A., VanLeeuwen B.K., Semones J.E., Koch C.C., Scattergood R.O., Kecskes L.J., Mathaudhu S.N. Stabilized nanocrystalline iron-based alloys: Guiding efforts in alloy selection // Materials Science and Engineering, A 528 – 2011, pp.4365–4371.
9. Boer F.R., Boom R., Mattens W.C.M., Miedema A.R., Niessen A.K. Cohesion in Metals: Transition Metal Alloys. North-Holland - 1988.
10. Vitos L., Ruban A.V., Skriver H.L., Kollar J. The Surface Energy of Metals // Surf. Sci., - 1998,411, pp.186-202.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВАКУУМНЫХ ПСЕВДОСПЛАВОВ Cu-W

Зубков А.И., Зозуля Э.В., Афанасьева А.А., Власов В.В., Родкина Ю.Е.

*Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,
г. Харьков, Украина,
anzubkov@km.ru*

Работа посвящена изучению структуры и физико-механических свойств вакуумных псевдосплавов Cu–W. Следует отметить, что в бинарной системе Cu–W в равновесных условиях отсутствуют взаимная растворимость. В массивном состоянии такие материалы, получаемые порошковыми технологиями, называют – псевдосплавами.

Объектом исследований являлись отделенные от не ориентирующей подложки конденсаты Cu–W, полученные кристаллизацией смесей их паров в вакууме. Испарение меди и вольфрама осуществляли из разных источников путем их нагрева электронными пучками. Образцы получали при различных температурах выдержки (T_n). Концентрацию вольф-