

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.1'27:539.4

МОДИФИЦИРУЮЩЕЕ ВЛИЯНИЕ ВОЛЬФРАМА НА ВАКУУМНЫЕ КОНДЕНСАТЫ ЖЕЛЕЗА

© 2015 г. А. Е. Бармин*, О. В. Соболев*, А. И. Зубков*, Л. А. Мальцева**

* *Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”
61002 Украина, Харьков, ул. Фрунзе, 21*

** *Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина
620002 Екатеринбург, ул. Мира, 19
e-mail: axel.com.ua@gmail.com, mla44@mail.ru*

Поступила в редакцию 25.09.2014 г.;
в окончательном варианте – 28.01.2015 г.

Изучены закономерности формирования структуры, прочностные свойства и термическая стабильность вакуумных конденсатов системы Fe–W. Обнаружено, что легирование фольг железа вольфрамом до 1 ат. % позволяет диспергировать зернистую структуру конденсатов до нанометровой размерности, существенно повышать их прочностные свойства и температуру рекристаллизации. Так фольги с содержанием вольфрама ~0.8 ат. % и размером зерна около 50 нм имеют твердость 5.5 ГПа и температуру рекристаллизации 800°C. Полученные результаты могут быть использованы для разработки состава сталей, предназначенных для последующего получения высокопрочных и термостабильных наноструктурных состояний.

Ключевые слова: вакуумные конденсаты, модифицирование, сегрегация, нанокристаллические материалы.

DOI: 10.7868/S0015323015070013

ВВЕДЕНИЕ

Эффективным способом диспергирования зернистой структуры металлов и сплавов является модифицирование их расплавов элементами и веществами, адсорбирующимися на поверхности растущих зерен и препятствующими их росту при кристаллизации. Эти адсорбционные слои повышают температуру рекристаллизации получаемых сплавов и улучшают их прочностные свойства. Вместе с тем к настоящему времени отсутствуют правила и критерии выбора веществ-модификаторов, не установлены закономерности образования и строение таких адсорбционных слоев. Это связано со многими причинами, одной из которых является присутствие в расплавах примесей, препятствующих в процессе конкурирующей адсорбции взаимодействию веществ-модификаторов с фронтом кристаллизации.

Термическое осаждение из паровой фазы на неориентирующие подложки в вакууме однокомпонентных металлов с контролируемой степенью чистоты и целенаправленное модифицирование их парового потока веществами-модификаторами позволяет изучать характер взаимодействия этих элементов с поверхностью растущих кристаллов матричного металла и минимизировать вуалирующее влияние посторонних элементов.

В связи с этим целью настоящей работы явилось изучение влияния вольфрама на закономерности формирования структуры, прочностные свойства и температуру рекристаллизации вакуумных конденсатов железа.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Конденсаты Fe–W толщиной 10–30 мкм получали одновременным электронно-лучевым испарением компонентов в вакууме $\sim 1.3 \times 10^{-3}$ Па и осаждением на неориентирующие ситалловые подложки в интервале температур 250–550°C. Контроль температуры осуществляли термодарами хромель-алюмель. В качестве исходных материалов для испарения использовали Fe и W вакуумного переплава чистотой 99.99 мас. %. Количество легирующего элемента в конденсате изменялось от 0.15 до 0.8 ат. %, путем варьирования скорости осаждения компонентов.

Элементный состав конденсатов изучали методом рентгенофлуоресцентного анализа (XRF), а определение элементного состава локальных участков образцов проводили с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS). Структурные исследования – просвечива-

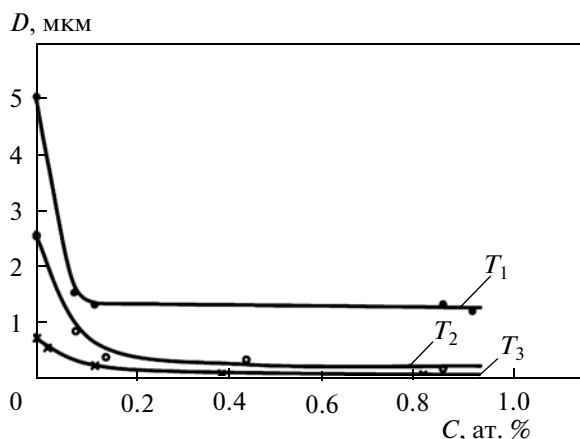


Рис. 1. Зависимость среднего размера зерна от концентрации вольфрама (метод XRF):
 $T_1 = 550^\circ\text{C}$, $T_2 = 450^\circ\text{C}$, $T_3 = 250^\circ\text{C}$.

ющей электронной микроскопией на ПЭМ-100 и JEM-2100 и рентгеновской дифрактометрией на ДРОН-3М. Электронно-микроскопические исследования проводились на образцах, утоненных струйной электролитической полировкой на приборе ПТФ-2.

Механические свойства контролировали измерением микротвердости на приборе ПМТ-3 при нагрузке 10 г и выдержке 7 с. Нагрузка была подобрана таким образом, чтобы диагональ отпечатка была в 1.5 раза меньше толщины образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены экспериментальные зависимости среднего размера зерна железной матрицы (D) от содержания (C) вольфрама в конденсатах, полученных при различных температурах подложки (T).

Видно, что уже при содержании вольфрама в количестве, составляющем десятую долю процента, происходит резкое снижение величины зерна железа, например для T_1 от 5 до 1.3 мкм. При дальнейшем увеличении концентрации вольфрама экспериментальные кривые практически выходят на насыщение, и минимально достигаемый размер зерна (D_{\min}) остается постоянным. Уменьшение температуры подложки не изменяет характер зависимостей $D = f(C)$ и приводит к снижению D_{\min} до 0.3 мкм и до 50 нм для T_2 и T_3 соответственно, а также к увеличению концентрации вольфрама, соответствующей областям, в которых изменяется характер экспериментальных кривых, от 0.15 до 0.8 ат. %. Для всех изучаемых образцов период кристаллической решетки остается постоянным и соответствующим величине характерной для α -Fe. Этот результат свидетельствует об отсутствии растворимости

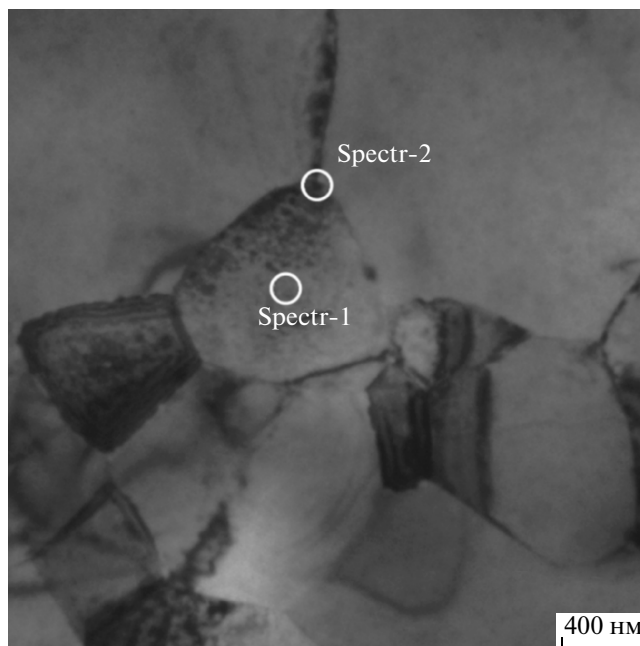


Рис. 2. Точечный элементный анализ, проведенный методом EDS в фольгах Fe–W (T_1 , W ~ 0.15 ат. %):
 spectr1 – 0.03 ат. % W, spectr2 – 0.16 ат. % W.

вольфрама в кристаллической решетке α -Fe конденсатов, полученных в используемых технологических условиях [1].

Элементный анализ локальных участков фольги Fe–W со средним содержанием вольфрама 0.15 ат. % методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (рис. 2) свидетельствует, что при концентрациях вольфрама, соответствующих ниспадающим ветвям зависимостей $D = f(C)$, он практически весь сосредоточен в границах зерен железа. При этом в структуре не было обнаружено частиц второй фазы.

При больших концентрациях вольфрама появляются признаки, указывающие на присутствие высокодисперсных частиц второй фазы в области границ зерен железной матрицы рис. 3.

Приведенные экспериментальные результаты и данные работы [2] позволяют предположить, что при конденсации паровых смесей железа и вольфрама происходит обогащение вольфрамом поверхности растущих зерен железной матрицы, и при некотором его содержании их рост прекращается, соответственно зависимости $D = f(C)$ выходят на насыщение. Эти экспериментально определенные концентрации при температурах T_1 , T_2 и T_3 составляют 0.15; 0.35 и 0.8 ат. % соответственно.

Указанные предположения подтверждаются оценкой концентраций вольфрама, необходимых для образования сплошного монослоя на поверхности зерен железа минимальных размеров (D_{\min}).

Действительно, если в первом приближении принять форму зерна железной матрицы за сферу диаметром D , а V_m – объем матричного зерна, V_b – объем границы зерна, V_t – общий объем, v_m – атомный объем матричного атома, v_b – атомный объем атома сегрегирующего элемента, d_m – диаметр матричного атома, d_b – диаметр атома сегрегирующего элемента, N_m – количество матричных атомов в объеме зерна, N_b – количество атомов сегрегирующего элемента в монослое, f_b – доля атомов сегрегирующего элемента необходимых для формирования монослоя, получаем:

$$V_m = \frac{\pi D^3}{6}; \quad (1)$$

$$V_t = \frac{\pi(D + 2d_b)^3}{6} = \frac{\pi D^3}{6} \left(1 + \frac{2d_b}{D}\right)^3 \approx \frac{\pi D^3}{6} \left(1 + \frac{6d_b}{D}\right), \quad (2)$$

Так как $\frac{d_b^3}{D^3}$ и $\frac{d_b^2}{D^2} \ll 1$

$$V_b = V_t - V_m = \frac{\pi D^3}{6} \left(1 + \frac{6d_b}{D}\right) - \frac{\pi D^3}{6} = \pi D^2 d_b, \quad (3)$$

$$f_b = \frac{N_b}{N_b + N_m} = \frac{V_b/v_b}{V_b/v_b + V_m/v_m} = \frac{1}{1 + \frac{V_m v_b}{V_b v_m}} = \frac{1}{1 + \frac{\pi D^3 v_b}{6\pi D^2 d_b v_m}} = \frac{1}{1 + \frac{D d_b^2}{6d_m^3}}. \quad (4)$$

Тогда рассчитанные концентрации вольфрама составляют: 0.1; 0.4 и 1.25 ат. % для соответствующих минимальных размеров зерен железа 1.3; 0.3 и 0.05 мкм, что хорошо согласуется с экспериментальными данными приведенными на рис. 1.

Эти результаты свидетельствуют о том, что при конденсации паровой смеси Fe–W с весьма малой концентрацией вольфрама его атомы проявляют активность по отношению к поверхности растущих зерен железа и при их соприкосновении образуют зернограничные сегрегации. О склонности вольфрама к зернограничной сегрегации в литературе приводятся противоречивые данные. В металлургических железных сплавах обычно не наблюдали повышения концентрации вольфрама в приграничных областях, однако в работе [3] было обнаружено увеличение микротвердости в приграничных областях зерна α -Fe ~ на 30–35% по сравнению с объемом. Следует отметить, что в этой работе образцы сплава Fe–W были подготовлены с использованием вакуумного переплава, с целью минимизации остальных примесей. Заключительная термообработка проводилась по режиму: отжиг при температуре 880°C в течение 4 ч,

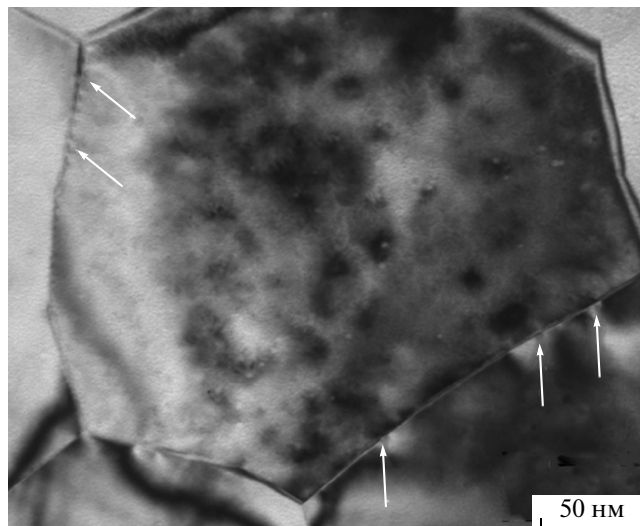


Рис. 3. Электронно-микроскопическое светлопольное изображение тонкой структуры фольг Fe–W ($T_1, W \sim 0.8$ ат. %).

охлаждение до 700°C, выдержка при данной температуре – 24 ч и наконец, охлаждение с печью со скоростью 50°/ч, что должно было обеспечить достаточный диффузионный путь легирующего элемента.

Также, хорошо известно [4], что при металлургическом производстве сплавов на основе железа постоянными его “спутниками” являются сера и фосфор, эти элементы сегрегируют на поверхности и границах зерен, что обусловлено следующими факторами:

- 1) сера и фосфор являются поверхностно активными веществами по отношению к железу, они эффективно снижают его поверхностную энергию [5];
- 2) сера и фосфор малорастворимы в α -Fe [6], а введение вольфрама приводит к дополнительному снижению растворимости; так, добавка 1 мас. % W снижает растворимость фосфора в α -Fe при 1000°C в 2 раза [7], что должно приводить к увеличению степени сегрегации фосфора;
- 3) диффузионная подвижность серы и фосфора выше по сравнению с вольфрамом [8]; так, например, коэффициент диффузии серы при 700°C ~ в 10^3 раз больше чем у вольфрама.

Оценка количества серы, фосфора с использованием выражения (4), необходимого для покрытия поверхности зерна одним монослоем, указывает на то, что для металлургических сплавов с размером зерна 10–250 мкм (т.е. 10–1 балл зерна) достаточно 0.012 мас. % серы или 0.011 мас. % фосфора. Но даже в высококачественных сталях содержание серы лимитируется до 0.02 мас. %, а фосфора до 0.03 мас. % [4]. Поэтому, можно предположить, что в металлургических сплавах на основе железа наиболее вероятным будет образова-

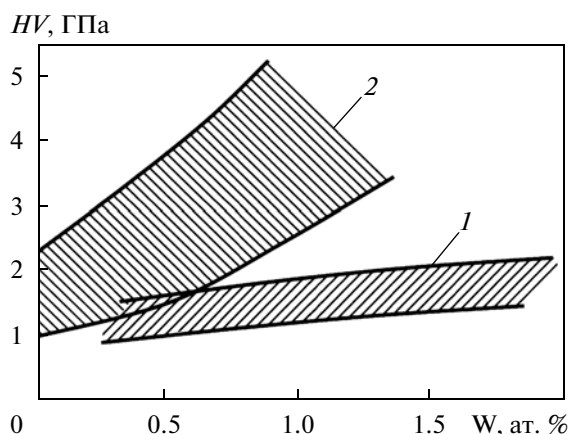


Рис. 4. Влияние содержания легирующего компонента на твердость железа:

1 – область Fe–W сплавов, полученных металлургическим путем [9–11]; 2 – область Fe–W сплавов, полученных электронно-лучевым испарением и конденсацией в вакууме.

ние сегрегаций серы и фосфора, чем вольфрама. В нашем случае при получении вакуумных конденсатов, мы минимизируем вредные примеси, используя компоненты вакуумной переплавки. Тем самым конкурирующая адсорбция в значительной мере уменьшается.

Снижение размера зерна конденсатов, образование зернограничных сегрегаций вольфрама, которые, по-видимому, увеличивают когезионную прочность границ зерен железа [7], являются причиной существенного повышения прочностных свойств конденсатов Fe–W по сравнению как с однокомпонентными фольгами Fe, так и с металлургическими сплавами Fe–W (рис. 4). Приведенные данные иллюстрируют влияние содержания вольфрама на твердость конденсатов Fe–W, полученных при разных температурах подложки, скорости испарения и конденсации, глубине и чистоте вакуума и т.д. Видно, что твердость легированных вольфрамом конденсатов железа при его содержании около 1 ат. %, почти в 5 раз превышает соответствующие значения для однокомпонентных железных образцов. Аналогично увеличиваются другие прочностные характеристики [12]. Отметим, что такое повышение прочностных свойств сплавов Fe–W металлургического происхождения происходит при концентрации вольфрама около 14 ат. %.

Рост зерен железной матрицы в конденсатах с содержанием вольфрама, соответствующим перегибу зависимостей $D = f(C)$ (см. рис. 1), в объеме которой отсутствуют частицы второй фазы, происходит при отжиге $\sim 800^\circ\text{C}$, что превышает аналогичную температуру для некоторых металлургических сплавов на основе железа (рис. 5). Можно предположить, что это связано с тормозящим

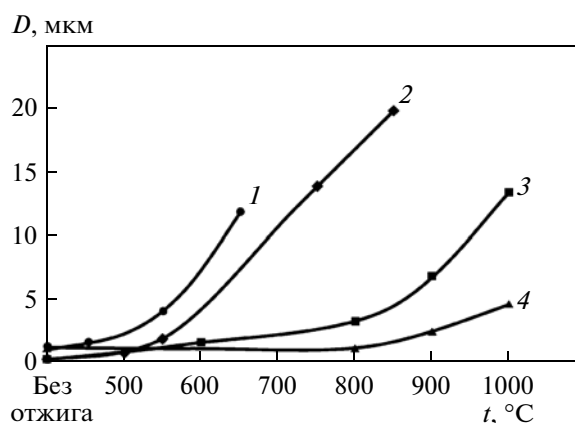


Рис. 5. Влияние температуры отжига на средний размер зерна:

1 – сталь 20 (механико-термическая обработка [13]); 2 – субмикроструктурное армо-железо ($e = 5.5$, $\tau = 1$ ч) [14, 15]; 3 – конденсат Fe (T_3 , $\tau = 0.5$ ч); 4 – конденсат Fe–W (T_1 , W ~ 0.15 ат. %, $\tau = 0.5$ ч).

действием зернограничных сегрегаций вольфрама, монослойный характер которых, предполагает сильную связь с атомами железа [16]. Следует отметить, что такое существенное различие в поведении при отжиге сплавов на основе железа с примерно одинаковой размерностью исходной зеренной структуры, полученной разными способами, требует отдельного рассмотрения.

ВЫВОДЫ

1. Обнаружено, что добавление вольфрама до одного атомного процента в паровой поток железа позволяет диспергировать зеренную структуру вакуумного конденсата до нанометровой размерности.

2. Фольги Fe–W обладают высокими прочностными свойствами. Например, их твердость при содержании вольфрама ~ 0.8 ат. % составляет ~ 5.5 ГПа, что достигается в сплавах Fe–W металлургического происхождения при 14 ат. %.

3. Зеренная структура этих материалов является термически стабильной. Рост зерна начинается при $\sim 800^\circ\text{C}$, что на $250\text{--}300^\circ$ превышает аналогичную температуру для некоторых сплавов на основе железа с такой же размерностью исходной зеренной структуры.

4. Экспериментальные результаты и проведенные оценки позволили предположить, что при конденсации двухкомпонентного пара Fe–W, атомы вольфрама адсорбируются на поверхности растущих зерен в виде монослоев, блокируя их дальнейший рост. При соприкосновении зерен в процессе образования конденсата эти адсорбционные слои, по-видимому, формируют зернограничные сегрегации вольфрама, которые обеспе-

чивают высокую термическую стабильность зеренной структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Barmin A.E., Zubkov A.I., P'inskii A.I.* Structural features of the vacuum condensates of iron alloyed with tungsten // *Functional Materials*. 2012. V. 19. № 2. P. 256–259.
2. *Бармин А.Е., Ильинский А.И., Зубков А.И.* Субмикро- и нанокристаллические вакуумные конденсаты (фольги) на основе железа // *Наносистемы, наноматериалы, нано-технологии*. 2010. Т. 8. № 3. С. 547–551.
3. *Braunovic M., Haworth C.W.* On the Phenomenon of Grain-boundary Hardening in Iron // *J. Mater. Sci.* 1974. № 9. P. 809–820.
4. *Гуляев А.П.* *Металловедение*. М.: *Металлургия*, 1986. 544 с.
5. *Гольдштейн Я.Е., Мизин В.Г.* Модифицирование и микролегирование чугуна и стали. М.: *Металлургия*, 1986. 272 с.
6. *Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т. 2.* Под общ. ред. Лякишева Н.П. М.: *Машиностроение*, 1996. 1024 с.
7. *Cahn R.W., Haasen P.* *Physical metallurgy*. Volume II. Fourth, revised and enhanced edition. ed. North-Holland Publishing Co, 1996. 944 p.
8. *Бокштейн Б.С.* Диффузия в металлах. М.: *Металлургия*, 1978. 248 с.
9. *Вол А.Е.* *Строение и свойства двойных металлических систем*. Т.П. М.: *Физматлит*, 1962. 982 с.
10. *Гуляев А.П., Трусова Е.Ф.* Закономерности изменения свойств в твердых растворах // *ЖТФ*. 1950. Т. 20. № 1. С. 66–78.
11. *Артингер И.* *Инструментальные стали и их термическая обработка*. М.: *Металлургия*, 1982. 312 с.
12. *P'insky A.I., Barmin A.E., Lyabuk S.I.* Structure and strength characteristics of dispersion-hardened composite foils (films) based on iron and nickel // *Functional materials*. 2013. V. 20. № 4. P. 477–484.
13. *Бармин А.Е.* Получение и исследование субмикрокристаллической структуры в малоуглеродистой стали // *Вестник Национального технического университета “Харьковский политехнический институт”*. Сборник научных трудов. Тематический выпуск: Новые решения в современных технологиях. Харьков: НТУ “ХПИ”. 2007. № 30. С. 48–52.
14. *Воронова Л.М., Дегтярев М.В., Чашухина Т.И.* Низкотемпературная рекристаллизация субмикрокристаллической структуры армко-железа и стали 30Г2Р // *ФММ*. 2004. Т. 98. № 1. С. 93–102.
15. *Дегтярев М.В., Воронова Л.М., Чашухина Т.И.* Рост зерна при отжиге армко-железа с ультрадисперсной структурой различного типа, созданной деформацией сдвигом под давлением // *ФММ*. 2005. Т. 99. № 3. С. 58–68.
16. *Зенгуил Э.* *Физика поверхности*. М.: *Мир*, 1990. 536 с.