

О СОСТОЯНИИ ЗЕРНОГРАНИЧНЫХ СЕГРЕГАЦИЙ ВОЛЬФРАМА В ЖЕЛЕЗЕ

Бармин А.Е.

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», г. Харьков, Украина, E-mail: axel.com.ua@gmail.com

В работе приведено обоснование и экспериментальное подтверждение возможности сегрегационных процессов в конденсатах Fe-W в отличие от сплавов Fe-W металлургического происхождения. Предложена модель расчета количества легирующего компонента для диспергирования зеренной структуры вакуумных конденсатов на основе железа. Проведено сопоставление результатов расчетов с экспериментом.

Материалом исследования служили конденсаты Fe-W [1, 2] толщиной 10-30 мкм, которые получали одновременным электронно-лучевым испарением компонентов в вакууме $\sim 1,3 \cdot 10^{-3}$ Па и осаждением на неориентирующие ситалловые подложки в интервале температур 250–550°C. В качестве исходных материалов для испарения использовали Fe и W вакуумного переплава чистотой 99,99 вес. %. Количество легирующего элемента в конденсате изменялось от 0,15 до 0,8 ат. %, путем варьирования скорости осаждения компонентов.

Интересным фактом является необычный характер процесса электролитического утонения при пробоподготовке образцов для электронной микроскопии. Вопреки обычному явлению, когда преимущественное травление происходит по границам зерен, при утонении фольг Fe-W наблюдается обратная картина. Тело зерна утоняется с большей скоростью, чем приграничная область (рис. 1). Известно [3], что легирование железа вольфрамом резко снижает скорость растворения сплавов Fe-W в различных кислотах, по крайней мере, в исследованном нами интервале концентраций. Таким образом, можно утверждать, что границы и приграничные области зерен содержат более высокое количество вольфрама по сравнению с телом зерна.

Для подтверждения образования зернограничных сегрегаций W в конденсатах Fe-W был проведен точечный элементный анализ в характерных участках (рис. 2), а именно в теле зерна (спектр 1), тройном стыке (спектр 2) и на границе зерна (спектр 3, 4). Результаты элементного анализа приведены в таблице 1.

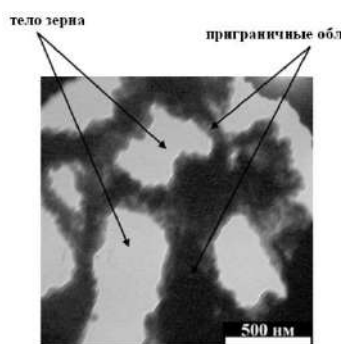


Рисунок 1 – Результат электро-литического утонения фольги Fe-W (W ~ 0,8 ат. %)

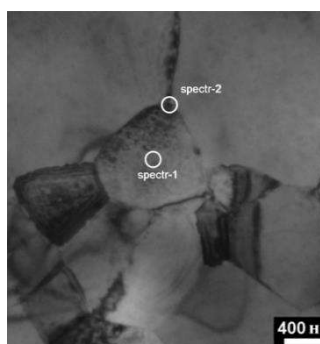
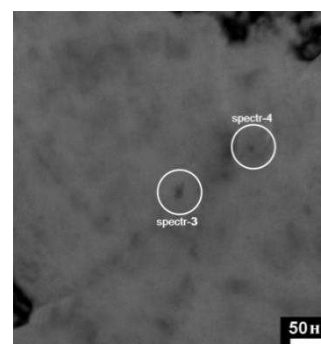


Рисунок 2 – Точечный элементный анализ, проведенный методом EDS в фольгах Fe-W (W ~ 0,15 ат. %)



Как видно, полученные данные убедительно свидетельствуют об образовании сегрегаций – содержание W на границах и приграничных областях от 5 до 20 раз превышает соответствующие значения в объеме зерна.

Таблица 1 – Элементный состав фольг Fe-W

Элемент	Суммарный спектр	Спектр 1	Спектр 2	Спектр 3	Спектр 4
Fe, ат.%	99,86	99,97	99,84	99,38	99,74
W, ат.%	0,14	0,03	0,16	0,62	0,26

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 работах [4, 5] было обнаружено увеличение микротвердости в приграничных областях зерна ~ на 30 - 35% по сравнению с телом зерна и авторы связывали это именно с зернограничными сегрегациями вольфрама. Но надо отметить, что образцы сплава Fe-W в этих работах подготавливались специальным образом, с использованием вакуумного переплава, чтобы минимизировать остальные примеси.

В основе модели диспергирования зеренной структуры лежит предположение, что во время конденсации двухкомпонентной паровой смеси (железа и вольфрама), происходит оттеснение легирующего элемента фронтом кристаллизации растущего слоя, что приводит к образованию зернограничных сегрегаций легирующего компонента. При достижении концентрации порядка одного монослоя прекращается рост текущего слоя конденсата и начинается рост дальнейшего. Таким образом, предполагается, что для диспергирования и, соответственно, стабилизации зеренной структуры необходимо и достаточно концентрации легирующего компонента, которая соответствует одному монослою. Для расчета было принято, что зерно имеет сферическую форму размером D и покрыто одним монослоем атомов (толщиной $d_b \ll D$) (рис. 3). Результаты сопоставления проведенного расчета и экспериментальных данных представлены на рисунке 4.

Заметно, что наиболее сильная зависимость наблюдается при концентрациях до 0,3 ат. %. При увеличении содержания легирующего компонента зависимости постепенно выходят на насыщение, при этом изменение характера зависимостей происходит при концентрациях легирующего компонента, который соотносится с расчетной концентрацией, необходимой для покрытия зерна одним монослоем. Также необходимо отметить, что чем выше температура подложки (температура кристаллизации), тем при меньших концентрациях легирующего компонента это наблюдается, что не противоречит адсорбционной модели Ленгмюра и, по-видимому, связано с исчерпанием сорбционной емкости границ зерен при соответствующих температурах.

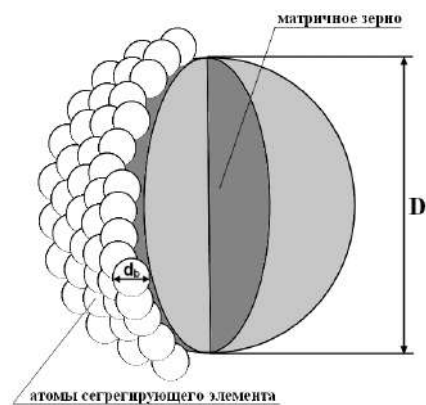


Рисунок 3 – Оболочковая модель

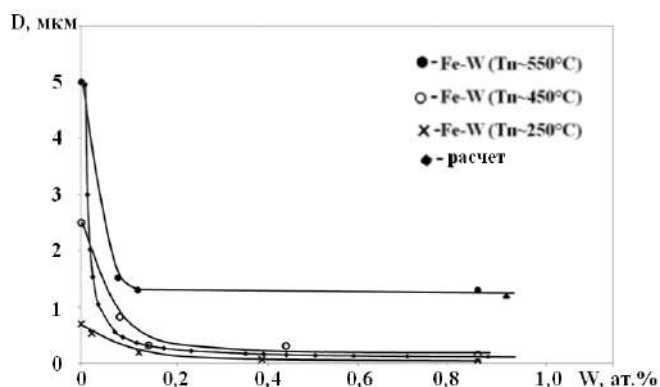


Рисунок 4 – Зависимость среднего размера зерна от концентрации вольфрама

Одной из возможных причин высокой термической стабильности структуры конденсатов Fe-W является снижение энергии границ зерен железа при формировании на них сегрегаций вольфрама. Оценка зернограничной энергии исследуемых материалов была проведена в рамках теории Wuyblatt и Ku [6, 7].

Основные термодинамические параметры были взяты из литературных источников [8, 9]. Результаты расчетов зернограничной энергии сплавов на основе железа (рис. 5) свидетельствуют о том, что вольфрам должен приводить к снижению зернограничной энергии железа и тем самым повышать термическую стабильность, что подтверждается полученными экспериментальными данными.

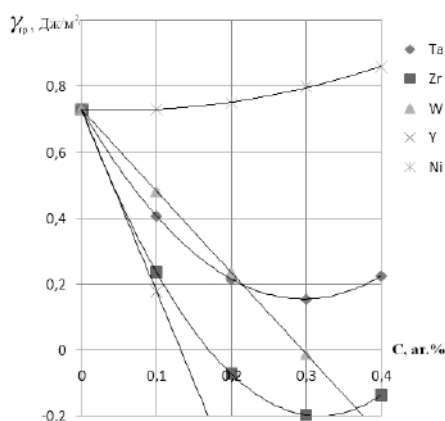


Рисунок 5 – Зависимость зернограничной энергии сплавов на основе железа от концентрации растворенного вещества на границе зерна

Согласно данной модели, наиболее эффективным металлом среди рассмотренных, понижающим зернограничную энергию железа, и соответственно, повышающим 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.

Список литературы:

1. Barmin A.E., Zubkov A.I., Il'inskii A.I. Structural features of the vacuum condensates of iron alloyed with tungsten // *Functional Materials*. -2012. -V. 19, № 2. -P. 256-259.
2. Il'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.
3. Вол А.Е. Структура и свойства двойных металлических систем. Т.ИИ. – М.: Физматлит, 1962. – 982 с
4. Braunovic M., Haworth, C.W. Further studies of grain-boundary hardening in iron and iron alloys // *Journal of Metal Science*. – 1970. – No. 4. – P. 85-89.
5. Braunovic M., Haworth, C.W. On the Phenomenon of Grain-boundary Hardening in Iron // *Journal of Metal Science*. – 1974. – No. 9. – P. 809-820.
6. Darling K.A., VanLeeuwen B.K., Semones J.E. Stabilized nanocrystalline iron-based alloys: Guiding efforts in alloy selection // *Materials Science and Engineering: A*. – 2011. – Vol. 528, No. 13. –P. 4365-4371.
7. Wynblatt P., Chatain D. Anisotropy of segregation at grain boundaries and surfaces // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2006. – Vol. 37, No. 9. – P. 2595-2620.
8. Boer F.R., Boom R., Mattens W.C.M. Cohesion in Metals: Transition Metal Alloys. – ed. Niessen A.K. North-Holland, 1988. – 758 p.
9. Vitos L., Ruban A.V., Skriver H.L., Kollar J. The Surface Energy of Metals // *Surface Science*. – 1998. – Vol. 411, No. 1-2. – P. 186-202.