

PACS numbers: 61.46.Hk, 62.20.Qp, 62.23.St, 64.75.St, 68.37.Lp, 81.07.Bc, 81.15.Ef

## Субмикро- и нанокристаллические вакуумные конденсаты (фольги) на основе железа

А. Е. Бармин, А. И. Ильинский, А. И. Зубков

*Национальный технический университет  
«Харьковский политехнический институт»,  
ул. Фрунзе, 21,  
61002 Харьков, Украина*

Исследована структура и свойства субмикро- и нанокристаллических материалов на основе железа, полученных методом PVD. Показано, что легирование железа вольфрамом (до 0,8 ат.%) приводит к существенному диспергированию зеренной структуры железной матрицы во всем интервале температур подложки  $T_p$  и повышению прочностных свойств.

Досліджено структуру та властивості субмікро- та нанокристалічних матеріалів на основі заліза, одержаних методом PVD. Показано, що легування заліза вольфрамом (до 0,8 ат.%) призводить до суттєвого диспергування зеренної структури залізної матриці в усьому інтервалі температур підложки  $T_p$  та підвищення міцнісних властивостей.

The structure and properties of submicro- and nanocrystalline materials based on iron obtained by the PVD method are investigated. The alloying of iron by tungsten (up to 0.8 at.%) leads to both the significant dispersion of the grain structure of iron matrix in the whole range of substrate temperature ( $T_s$ ) and the increase of strength properties.

**Ключевые слова:** нанокристаллические материалы, вакуумные конденсаты, легирование, сегрегация.

*(Получено 24 сентября 2010 г.)*

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Субмикро- и нанокристаллические металлы и сплавы являются новым классом материалов со свойствами, значительно превосходящими свойства традиционных материалов. Одним из перспективных способов получения подобных объектов в виде фольг

(пленок) и покрытий является кристаллизация из паровой фазы в вакууме [1–3]. Однако весьма ограничена информация о важнейшем конструкционном материале — железе, полученным вышеуказанным методом.

Целью работы являлось изучение возможности диспергирования структуры фольг Fe путем легирования их вольфрамом.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фольги толщиной 10–30 мкм получали электронно-лучевым испарением в вакууме —  $10^{-5}$  мм. рт. ст. и осаждением на неориентированные ситалловые подложки в интервале температур 100–650°C. Количество легирующего элемента в конденсате изменялось от 0,15 до 0,8 ат.%, путем варьирования скорости осаждения компонентов.

Элементный состав фольг изучали методом рентгенофлуоресцентного анализа. Структурные исследования проводили методом просвечивающей электронной микроскопии на ПЭМ-100 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.

Структура фольг Fe и Fe-W (W — 0,8 ат.%) в исходном конденсированном состоянии является однофазной (рис. 1), на дифрактограммах и электронограммах выявляются лишь дифракционные линии ОЦК-Fe.

Известно, что эффективное влияние на структурное состояние и свойства вакуумных конденсатов оказывают температура кристаллизации из паровой фазы (температура подложки —  $T_{\text{п}}$ ) и легирование [3, 4]. Действительно, снижение величины  $T_{\text{п}}$  от 350°C до 100°C (рис. 2) позволило более чем на порядок уменьшить средний

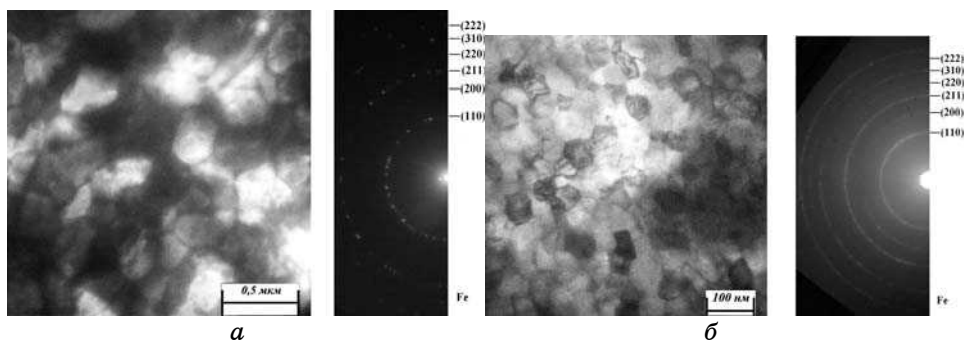
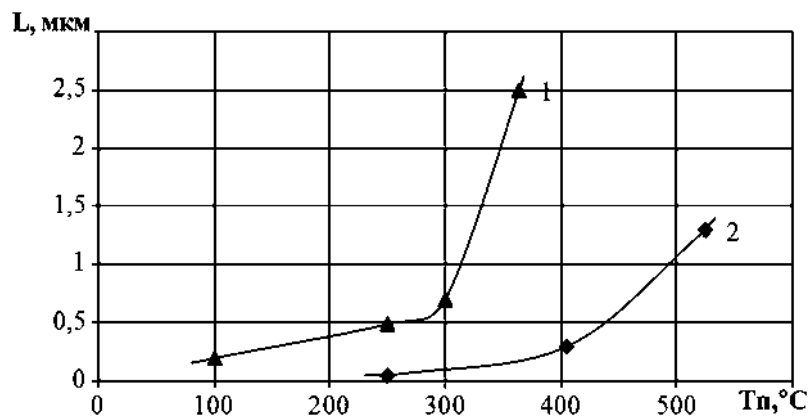
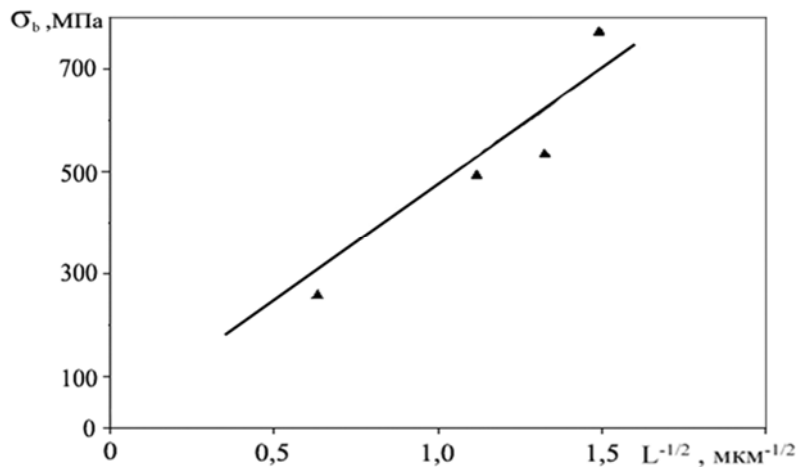


Рис. 1. Структура вакуумных конденсатов в исходном состоянии: *a* — Fe ( $T_{\text{п}}$  250°C); *б* — Fe-W ( $T_{\text{п}}$  250°C, W  $\approx$  0,8 ат.%).



**Рис. 2.** Влияние температуры подложки на размер зерна вакуумных конденсатов: 1 — Fe; 2 — Fe-W (W — 0,8 ат.%).



**Рис. 3.** Влияние зеренной структуры на предел прочности фольг Fe.

размер зерна в конденсатах Fe (до 0,2 мкм). При этом наблюдается тенденция к замедлению диспергирования структуры при  $T_p$  ниже — 300°C. Это свидетельствует о трудностях достижения нанометровой размерности зеренной структуры в конденсатах чистых металлов (при сохранении достаточной пластичности) путем изменения одной лишь величины  $T_p$ . Для решения этой проблемы путем легирования был использован тугоплавкий W.

Из полученных данных (рис. 1, 2) следует, что легирование паровой фазы вольфрамом приводит к дальнейшему существенному снижению размера зерна железной матрицы во всем интервале  $T_p$  и позволяет снизить размер зерна вплоть до нанометро-

вого масштаба ( $\sim 50$  нм).

Наблюдаемое диспергирование зеренной структуры металлических конденсатов авторы работ [5, 6] объясняют образованием сегрегаций легирующих элементов по границам зерен основного металла при конденсации их паровых смесей. Действительно, в конденсатах Fe–W не обнаружено ни частиц второй фазы, ни растворимости W в ОЦК-решетке Fe. Так изменение периода кристаллической решетки железа при содержании W около 0,8 ат. % находится на уровне погрешности измерений ( $\Delta a = 0,0002 \text{ \AA}$ ).

Такое структурное состояние обуславливает высокие прочностные свойства объектов; так, твердость вакуумных конденсатов Fe — в 1,5–2 раза выше уровня твердости отожженного массивного металла, а уровень твердости конденсатов Fe–W приближается к твердости среднеуглеродистых сталей. Наличие сегрегаций легирующих элементов по границам зерен не только повышает механические свойства, но и способствует повышению термической стабильности структуры и свойств субмикро- и наноматериалов [7].

На рисунках 3, 4 представлены зависимости Холла–Петча (Х–П) для фольг Fe, Fe–W, из которых видно, что для конденсатов чистого железа уравнение Х–П выполняется в изученном интервале вплоть до размеров зерен 0,2 мкм. Это свидетельствует об одинаковом зернограницном механизме упрочнения фольг и массивных материалов.

Легирование железа вольфрамом приводит к существенным изменениям характера зависимости Х–П (рис. 4). Видно, что наклон

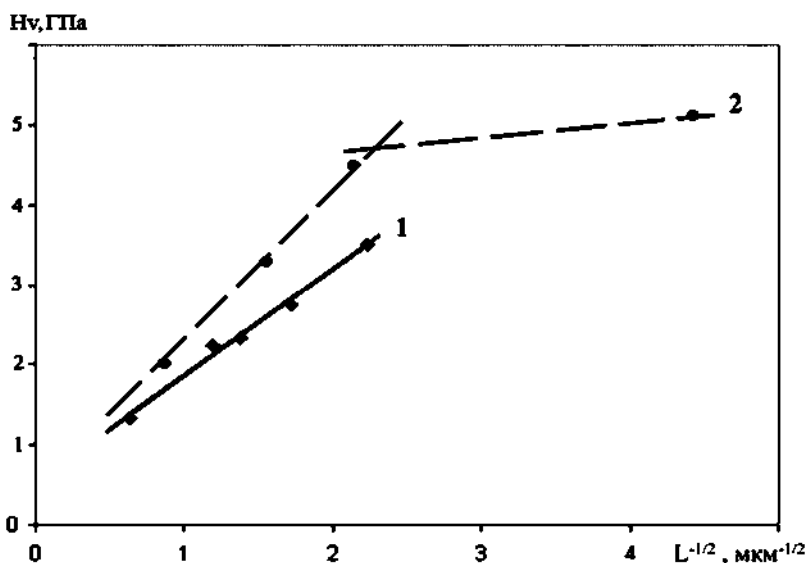


Рис. 4. Влияние зеренной структуры на твердость фольг: 1 — Fe; 2 — Fe–W (W — 0,8 ат. %).

прямой и, следовательно, значение коэффициента  $k$  изменяется по сравнению с чистым железом, что свидетельствует о росте влияния межзеренных границ. При уменьшении размера зерна менее 0,2 мкм появляется тенденция к изменению вида зависимости Х–П, что характерно для наноструктурных материалов [2].

### 3. ВЫВОДЫ

При легировании Fe вольфрамом (менее 1 ат.%) путем совместного осаждения и кристаллизации паров испаряемых металлов образуется нанокристаллическая структура (размер зерна — 50 нм) с твердостью 4,5 ГПа, близкой к твердости среднеуглеродистой стали.

Наблюдаемое диспергирование структуры связано с образованием сегрегаций W по границам зерен основного металла.

Легирование фольг Fe вольфрамом приводит к изменению характера зависимости Холла–Петча, наблюдаемому в нанокристаллических материалах.

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Носкова, Р. Р. Мулюков, *Субмикрокристаллические и нанокристаллические металлы и сплавы* (Екатеринбург: УрО РАН: 2003).
2. Р. А. Андриевский, *Рос. хим. ж.*, XLVI, № 5: 50 (2002).
3. А. И. Ильинский, *Структура и прочность слоистых и дисперсноупрочненных пленок* (Москва: Металлургия: 1986).
4. А. И. Зубков, А. И. Ильинский, *Сплавы с эффектом памяти формы и другие перспективные материалы* (Санкт-Петербург: 2001).
5. А. Е. Бармин, А. И. Зубков, А. И. Ильинский *Вестник Тамбовского университета. Сер. Естественные и технические науки*, 15, вып. 3: 803–803 (2010).
6. А. И. Зубков, А. И. Ильинский, Э. В. Зозуля, А. Е. Бармин, Г. И. Зеленская, *Вестник Тамбовского университета. Сер. Естественные и технические науки*, 15, вып. 3: 844 (2010).
7. С. А. Фирстов, Ю. Н. Подрезов, Н. И. Даниленко, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, 3, № 2: 577 (2005).