

МАТЕРИАЛЫ XV МЕЖДУНАРОДНОЙ
КОНФЕРЕНЦИИ “МЕССБАУЭРОВСКАЯ
СПЕКТРОСКОПИЯ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЯ”

УДК 538.97

МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КАРБИДОВ ЖЕЛЕЗА,
СФОРМИРОВАННЫХ ТЕРМОВАКУУМНЫМ НАПЫЛЕНИЕМ

© 2020 г. А. К. Шоқанов¹, М. Ф. Верещак², И. А. Манакова^{2,*}, А. Н. Озерной²,
Ж. К. Глеубергенов², К. А. Бедельбекова², В. И. Яскевич³

¹Казахский национальный педагогический университет им. Абая, Алматы, Казахстан

²Институт ядерной физики, Алматы, Казахстан

³Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Алматы, Казахстан

*E-mail: manakova@inp.kz

Поступила в редакцию 20.05.2019 г.

После доработки 20.09.2019 г.

Принята к публикации 15.10.2019 г.

Методами мессбауэровской спектроскопии, рентгеновской дифракции и электронной микроскопии проведены исследования наноразмерных покрытий, полученных термовакuumным напылением металла на подложку из алюминия. Пленочные покрытия получали путем осаждения обогащенного ⁵⁷Fe в вакуумной камере магнетрона в условиях остаточного атмосферного давления. Показано, что при напылении мелкодисперсного ⁵⁷Fe происходит проникновение углерода по границам зерен и неоднородностям межграницных образований с формированием аморфной фазы. После отжига при температуре 500°С происходит кристаллизация аморфной структуры с образованием монофазы – цементита Fe₃C. Отжиг при больших температурах приводит к появлению феррита α-Fe(C) и графита за счет уменьшения доли Fe₃C в соответствии с равновесной диаграммой состояния в системе Fe–C.

DOI: 10.31857/S0023476120030327

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы Fe–C являются важнейшим продуктом черной металлургии и материальной основой всех отраслей промышленности. Известно, что содержание и фазовое состояние углерода в сплаве оказывают решающее влияние на эксплуатационные и технологические характеристики стали и чугунов. Установлено [1], что углерод в железе может находиться как в растворенном виде, так и образовывать субструктуры карбидов, а также включения свободного графита.

В [2, 3] приведены результаты исследования сплавов Fe–C с различным содержанием углерода, где с помощью методов ядерной гамма-резонансной спектроскопии и металлографии установлено, что содержание цементита Fe₃C с увеличением количества углерода растет, достигая максимума при 3.5 мас. % углерода. Дальнейшее повышение концентрации углерода приводит к резкому уменьшению содержания цементита в сплаве Fe–C, что указывает на преобладание процесса графитизации над карбидизацией. При содержании углерода более 4 мас. % почти весь углерод превращается в графит. Перераспределение углерода по фазам обычно достигается

термообработкой сплавов, однако продолжают поиски иных методов по изменению фазово-структурного состояния и улучшению свойств этих материалов в условиях, отличных от термодинамически равновесных. Известен ряд работ [4–7], где показано влияние пластической деформации и ионизирующего излучения на это перераспределение. Также приводятся результаты фазообразования в системе Fe–C при механическом сплавлении [8, 9].

В [10] показано, что с помощью ионно-плазменного соосаждения ультрадисперсных частиц железа и углерода удается получить твердые растворы Fe(C) до концентрации углерода 17.6 ат. %. В [11] установлено, что при магнетронном напылении наноразмерных частиц возникают условия, благоприятные для образования истинных твердых растворов двух металлов при температурах, значительно меньших, чем температуры плавления составляющих их компонентов.

Целью настоящей работы является установление структурно-фазового состояния пленочного покрытия, полученного термовакuumным напылением в условиях остаточного давления в вакуумной камере.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

На базе универсального вакуумного поста ВУП-5М была смонтирована экспериментальная технологическая установка ионно-плазменного напыления для синтеза наноразмерных покрытий с инъекцией примесных атомов. Уникальность установки – в ее способности вводить мессбауэровские зондовые атомы непосредственно в зону формирования покрытия с тем, чтобы получать оттуда информацию на локальном атомном уровне с помощью ядерной гамма-резонансной спектроскопии [12].

В рабочей камере установки пары металлического железа образуют облако вокруг горячей нити термоиспарителя и распространяются от нее в окружающее пространство за счет конвективных потоков и диффузии. Попадая на подложку, отдельные атомы или кластеры образуют покрытие, несущее в себе зондовые атомы.

В экспериментах в качестве подложки использована алюминиевая фольга, а для покрытия – металлическое железо, обогащенное изотопом ^{57}Fe до 92%. Танталовый испаритель при мощности 12 Вт обеспечивал желаемое давление паров железа, что позволяло за 5 мин получать покрытия толщиной до 20 нм. Толщину покрытия определяли методом резерфордского обратного рассеяния протонов на тандемном ускорителе УКП-2-1.

В качестве основного метода исследования применялась мессбауэровская спектроскопия с регистрацией электронов внутренней конверсии.

Известно, что при резонансном поглощении γ -квантов ядрами ^{57}Fe без потери энергии на отдачу вследствие процесса внутренней конверсии мессбауэровского перехода кроме γ -квантов эмитируются электроны внутренней конверсии с энергией 7.3 кэВ с испусканием характеристического рентгеновского излучения 6.4 кэВ и оже-электронов с энергиями ~5.6 кэВ.

Следовательно, регистрируя тот или иной вторичный процесс, сопровождающий резонансное поглощение γ -квантов ядрами ^{57}Fe , можно реализовать четыре различных методических подхода [12]. Все они имеют свои преимущества и недостатки и используются исходя из конкретных задач.

Для определения поверхностных свойств материалов наиболее предпочтительным является метод конверсионной электронной мессбауэровской спектроскопии, основанный на регистрации конверсионных и оже-электронов, которые рождаются в актах резонансного поглощения γ -квантов. Эффективные толщины исследуемого слоя здесь составляют величины порядка 100 нм.

Отжиг образцов проводили в вакуумной печи, позволяющей поднимать температуру до 1100°C.

Вакуум (1×10^{-6} мм рт. ст.) достигался с помощью магниторазрядного диодного охлаждаемого насоса НОРД-100. Скорость выхода на температуру и ее стабилизацию с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$ осуществляли с помощью программируемого регулятора ТП-403.

Исследования полученных образцов до и после отжига проводили на мессбауэровском спектрометре MS-1104Em. В качестве источника γ -квантов служил ^{57}Co в матрице хрома. Обработку спектров выполняли с помощью программы Spectr-Relax.

Рентгенодифракционный анализ (РДА) выполняли на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker с медным излучением $\lambda K_\alpha = 0.154051$ нм и графитовым отражателем. Морфологию поверхности покрытий определяли с помощью электронного растрового микроскопа JEOL JSM-6610.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одна из актуальных проблем современной физики твердого тела связана с исследованиями структурного состояния приповерхностных слоев материалов. Основные физико-химические свойства металлов и сплавов определяются состоянием атомов именно в этих слоях и изменяются при окислении и коррозии, лазерной обработке поверхностей материалов, ионной имплантации, пластической деформации, поверхностной модификации путем нанесения на их поверхность тонких покрытий ионно-плазменным методом с последующей термической обработкой.

Среди двойных сплавов, применяемых в технике, наиболее востребованным является сплав Fe–C вообще и химическое соединение – карбид железа Fe_3C в частности. Это соединение имеет сложную орторомбическую решетку, магнитно до 210°C. Будучи метастабильным, Fe_3C при длительном нагреве выше 500°C обнаруживает стремление к разложению.

К настоящему времени хорошо изучены три способа образования цементита в системе Fe–C. В одном из них цементит выделяется при охлаждении из аустенитного состояния в процессе превращения $\gamma\text{-Fe}(\text{C}) \rightarrow \alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{C}$. Во втором случае цементит формируется при отпуске закаленных на мартенсит сталей. Третий способ заключается в механическом сплавлении смесей порошков железа и углерода, осуществляемых измельчением железа и углерода в высокоэнергонапряженных мельницах [8, 9].

В настоящей работе представлены результаты исследования карбида железа Fe_3C , сформированного в наноразмерных покрытиях путем термовакуумного напыления и последующего отжига при определенных условиях.

На рис. 1 приведены наиболее характерные мессбауэровские спектры пленочных покрытий с зондовыми атомами ^{57}Fe . Из анализа экспериментальных данных следует, что локализация зондовых атомов в покрытии происходит в аморфной фазе. Аморфное состояние выявлено с помощью РДА. Рентгенограмма напыленной пленки представляет собой гало, характерное для неупорядоченной структуры. Следует предположить, что в процессе термовакуумного напыления железа в условиях остаточного давления в камере магнетрона происходит проникновение углерода по границам зерна и неоднородностям межграницных образований. Взаимодействие углерода с наночастицами железа, имеющими повышенную химическую активность, приводит к образованию аморфной структуры $Am(\text{Fe}-\text{C})$. Отметим, что условия формирования аморфной структуры критичны к мощности нагревателя (испарителя) и времени напыления.

Мессбауэровский спектр аморфной фазы представляет собой квадрупольный дублет D с уширенными резонансными линиями ($\Gamma = 0.640 \pm 0.005$ мм/с), квадрупольным смещением $\epsilon = 0.461 \pm 0.002$ и изомерным сдвигом $\delta = 0.351 \pm 0.002$ мм/с относительно $\alpha\text{-Fe}$ (рис. 1а).

Формирование цементита Fe_3C из аморфной фазы начинается при температуре 300°C . В спектре цементита, отожженного при указанной температуре в течение 1 ч, наблюдаются два секстета с уширенными резонансными линиями, что указывает на значительные микроискажения в магнитоупорядоченной дефектной структуре $(\text{Fe}_3\text{C})_D$. Кроме того, в спектре присутствует компонента, наложенная на внутренние линии секстетов.

После дальнейшего отжига ($T = 500^\circ\text{C}$, 1 ч) фазовый состав покрытия не изменился. Сверхтонкие магнитные поля двух секстетов $H_1 = 186.8 \pm 0.8$ и $H_2 = 206.7 \pm 0.2$ кЭ, изомерный сдвиг для обоих секстетов $\delta = 0.189 \pm 0.001$ мм/с. Уровень микроискажений в результате отжига при этой температуре становится меньше, что приводит к уменьшению ширин резонансных линий в секстетовых мессбауэровского спектра.

В [13–15] проведены исследования карбида железа Fe_3C , мессбауэровский спектр которого был разложен на два секстета с соотношением интенсивностей 2:1. Сверхтонкие параметры секстетов у этих авторов несколько разнятся, что, видимо, определяется условиями синтеза образцов. Кроме того, как и в настоящем эксперименте, наблюдается наличие квадрупольного дублета, что может быть связано с присутствием в образце суперпарамагнитной фазы, содержащей большое количество углерода.

Увеличение температуры и времени отжига образцов (550°C , 2 ч) приводит к появлению в мессбауэровском спектре дополнительных резо-

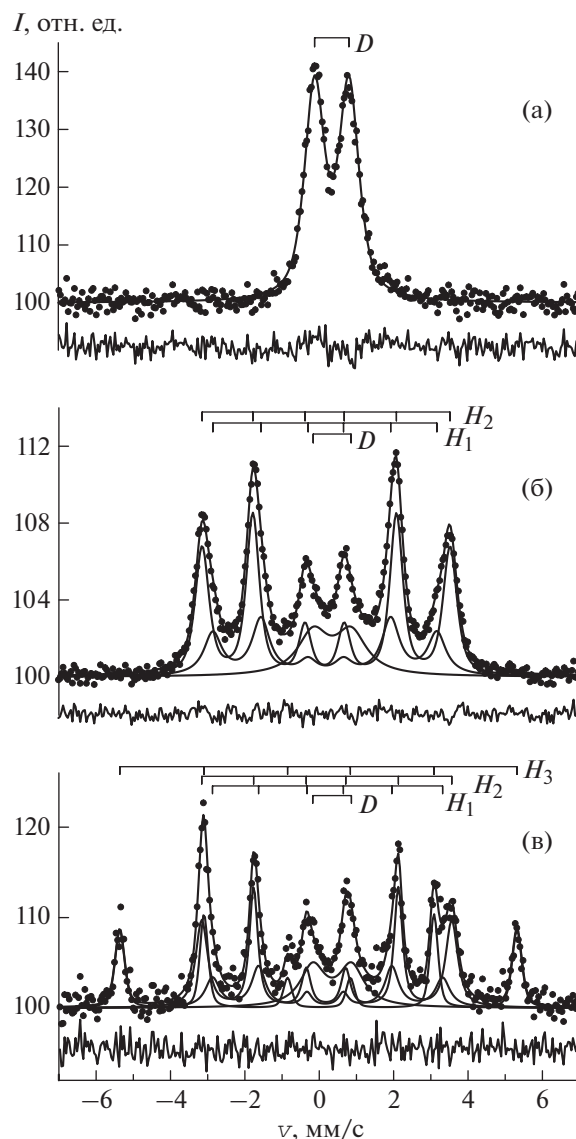


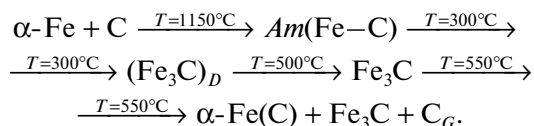
Рис. 1. Мессбауэровские спектры наноразмерных покрытий после напыления (а), после отжига 500°C в течение 1 ч (б), после отжига 550°C в течение 2 ч (в): D – аморфная парамагнитная фаза $Am(\text{Fe}-\text{C})$; H_1 и H_2 – цементит Fe_3C ; H_3 – феррит $\alpha\text{-Fe}(\text{C})$.

нансных линий сверхтонкой структуры (секстет с полем $H_3 = 331.1 \pm 0.2$ кЭ), по параметрам соответствующих ферриту – твердому раствору углерода в $\alpha\text{-Fe}(\text{C})$ (рис. 1в). Кроме того, на микрофотографиях пленочных покрытий после термообработки при указанных температурах и времени видны темные пятна размером ~ 50 нм, а микроанализ элементного состава в этих областях показал повышенное содержание углерода – графита (C_G).

По данным РДА цементит имеет орторомбическую решетку с пр. гр. $Pnma$, что указывает на

формирование Fe_3C без образования промежуточных карбидных фаз.

При отжиге пленочных покрытий получена последовательность фазовых превращений:



Таким образом, использование метода термовакуумного напыления ^{57}Fe в условиях остаточной углеродной атмосферы и последующего отжига полученных нанокмозитов позволяет получить покрытие, состоящее из монофазы карбида железа – цементита Fe_3C .

Образование карбида путем кристаллизации аморфной фазы возможно в том случае, когда концентрация углерода в ней приближается к стехиометрическому составу карбидной фазы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами мессбауэровской спектроскопии, рентгеновской дифракции и электронной микроскопии проведены исследования наноразмерных покрытий, полученных термовакуумным напылением ^{57}Fe в среде остаточного давления в камере магнетрона. Установлена последовательность фазообразования в системе Fe–C при изотермическом отжиге образцов. Выявлены четыре стадии фазовых превращений:

- образование аморфной структуры $\text{Am}(\text{Fe}-\text{C})$;
- кристаллизация аморфной фазы с образованием дефектного цементита $(\text{Fe}_3\text{C})_D$;
- формирование упорядоченного цементита Fe_3C ;
- образование феррита $\alpha\text{-Fe}(\text{C})$ и выпадение углерода в виде графита C_G за счет частичного распада цементита в соответствии с равновесной диаграммой состояния в системе Fe–C.

Работа выполнена при поддержке Комитета науки Министерства образования Республики Казахстан (проект AP05130144).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григорович В.К. Электронное строение и термодинамика сплавов железа. М.: Наука, 1970. 292 с.
2. Zhetbaev A.K., Vereshchak M.F., Kaipov D.K. et al. // Proc. Conf. Mössbauer Spectrometry. Dresden. 1971. V. 2. P. 344.
3. Храпов А.Я., Маркс Г.Л., Жетбаев А.К. и др. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1972. № 8. С. 140.
4. Гаврилюк В.Г. // Физика металлов и металловедение. 1978. Т. 45. С. 968.
5. Шалашов В.А. // Диффузионные процессы в металлах. Киев: Наук. думка, 1966. С. 153.
6. Moriya T., Ino H., Fujita F.E., Maeda Y. // J. Phys. Soc. Jpn. 1968. V. 24. № 1. P. 60.
7. Жетбаев А.К., Кадыржанов К.К., Туркбаев Т.Э. и др. Фазовые преобразования в имплантационных системах металл–металлоид. Алматы: Галым, 1995. 178 с.
8. Дорофеев Г.А., Елсуков Е.П., Фомин В.М. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2002. № 10. С. 53.
9. Yelsukov E.P., Dorofeev G.A. // J. Mater. Sci. 2004. V. 39. P. 5071.
10. Тулеушев Ю.Ж., Володин В.Н., Озерной А.Н. и др. // Поверхность. Рентген-, синхротр. и нейтр. исслед. 2015. № 8. С. 67.
11. Озерной А.Н., Верещак М.Ф., Манакова И.А. и др. // Ядерная физика и инжиниринг. 2017. Т. 8. № 5. С. 492.
12. Озерной А.Н., Верещак М.Ф., Манакова И.А. и др. // Материалы XI Междунар. конф. “Физика твердого тела”. Усть-Каменогорск, 2010. С. 511.
13. Le Caer G., Dubois J.M., Senateur J.P. // J. Solid. State Chem. 1976. V. 19. P. 19.
14. Niemantsverdriet J.W., Van der Kraan A.M., Van Dijk W.L., Van der Baan H.S. // J. Phys. Chem. 1980. V. 84. P. 3363.
15. Liu X., Zhao Sh., Meng Yu et al. // Sci. Rep. 2016. V. 6. № 1. P. 26184. <https://doi.org/10.1038/srep26184>