

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ФАЗЫ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

С.И. Морозов¹, Д.А. Жеребцов², А.С. Грибачёв³

Рассмотрены состояния свободной поверхности трехкомпонентных сплавов Fe–C–S по изображениям, полученным с помощью растрового электронного микроскопа. Подтверждена гипотеза о формах поверхностных фаз углерода и железа при комнатных температурах, предложенная в работах по изучению термической десорбции исследуемых сплавов в твердом и жидком состояниях.

Ключевые слова: температурно-программируемая десорбция, масс-спектрометрия, поверхность, поверхностные фазы, трехкомпонентные сплавы Fe–C–S, растровый электронный микроскоп.

Введение

Исследование поверхности различных металлов и сплавов в твердом и жидком состояниях привлекает в настоящее время особое внимание. Это вызвано важностью и уникальностью процессов, протекающих на поверхности, возможностью их широкого использования для создания принципиально новых материалов, обладающих заданными свойствами, такими как: повышенная прочность, сверхпроводимость, сопротивляемость коррозии [1]. Новые технологии позволяют достигать значительного прогресса как в развитии информационной вычислительной техники (создание новых емких устройств хранения информации, более мощных процессоров, высокоскоростных устройств передачи информации), так и в совершенствовании производственных процессов в металлургии и машиностроении (сокращение потребляемых материалов и энергоресурсов).

Метод

В данной работе исследовались свободные поверхности трехкомпонентных эвтектических сплавов $\text{Fe}_{82,7-x}\text{C}_{17,3}\text{S}_x$ ($x = 0; 0,10$ и $0,20$ ат. %), которые изучались ранее методом температурно-программируемой десорбции ТПД в интервале температур от 700 до 1400 К как в твердом, так и жидком состояниях [2].

Данные сплавы выплавлены в корундовом тигле в атмосфере инертного газа из железа марки В–3 (99,99 %), спектрально чистого графита и сульфида FeS. Расплавы вакуумированы при температуре 1200 °С и закристаллизованы в вакууме.

В связи с особенностями физической реализации метод ТПД [3] не позволяет получать надежную и точную информацию о состоянии поверхности сплавов при комнатной температуре. Однако данные о модели поверхностного слоя можно извлечь опосредованно, экстраполировав ТПД спектры. Для проверки и уточнения этой модели было проведено исследование морфологии поверхности закристаллизованных расплавов на растровом электронном микроскопе фирмы JEOL JSM7001F с термополевой пушкой с радиусом острия катода 350 нм, при токе электронного пучка 335 пА, с разрешением 7 нм, при вакууме в камере образца 10^{-5} Па, при увеличении от 200 до 20 000 крат. Количественный анализ проводился при помощи рентгенофлуоресцентного анализатора Oxford INCA X-max 80 с кремний-дрейфовым детектором площадью 80 мм², охлаждаемым элементами Пельтье до –60 °С.

Результаты

С помощью электронного микроскопа получены изображения поверхности исследуемых тройных сплавов Fe–C–S с содержанием серы в объеме 0; 0,10; 0,20 ат. % (рис. 1).

Как видно из рис. 1, характер заполнения поверхности углеродом значительно меняется даже при добавлении малых количеств серы.

¹ Морозов Сергей Иванович – кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет. e-mail: morozov@physics.susu.ac.ru

² Жеребцов Дмитрий Анатольевич – инженер, кандидат химических наук, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет.

³ Грибачёв Антон Сергеевич – аспирант, кафедра общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет.

Так на рис. 1, а, в образце без серы, отчетливо видны графитовые образования (темные области) в форме «островков» размером от 0,2 до 10 мкм. Эти островки при большем увеличении (рис. 2, а) представляют собой пластинчатый графит [4], тогда как светлые участки на рис. 1 представляют собой железо, частично покрытое слоями графита толщиной несколько нанометров (рис. 2, б).

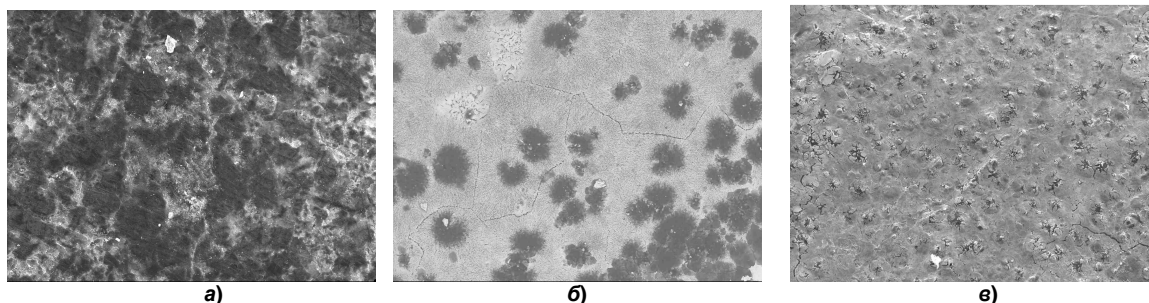


Рис. 1. Свободная поверхность трехкомпонентных сплавов Fe–C–S (увеличение 200)
а) эвтектический Fe–C, б) Fe–C–S содержание серы 0,1 ат. %, в) Fe–C, содержание серы 0,2 ат. %

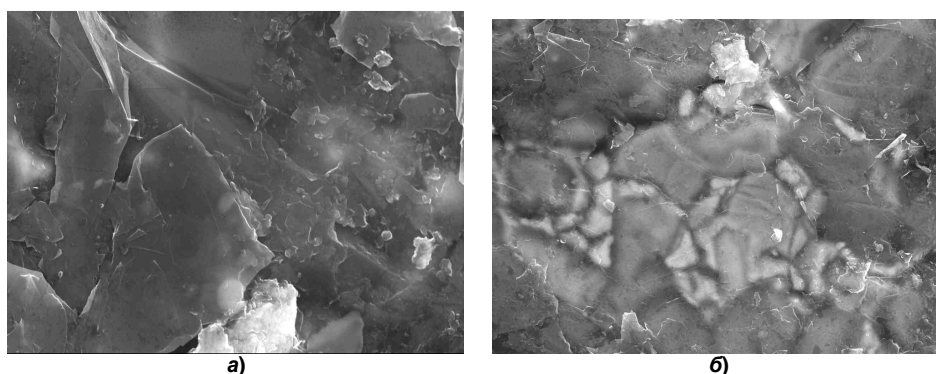


Рис. 2. Области покрытия пластинчатым углеродом (увеличение 10 000)
а) многослойные объемные графитовые образования; б) тонкослойное графитовое покрытие

С помощью элементного анализатора были получены распределения элементов сплава Fe и C на данных участках рис. 3 и рис. 4 (белые точки на изображениях – наличие соответствующих атомов на поверхности, чем их больше, тем белый участок насыщеннее). Количество атомов S на этих участках недостаточно для надежного определения. Отдельно рассматривался кислород, который адсорбируется почти равномерно по поверхности.

При концентрации серы 0,1 ат. % количество «объемных» островков уменьшается (рис. 1, б), они становятся меньше по площади (шаровидный графит, форма К [4]), начинают образовываться «червеобразные» островки.

Особый интерес вызывает участок поверхности сплава в виде «червеобразного» графита (рис. 2, а), который отдельно представлен на рис. 5. На картах распределения элементов сплава отчетливо видно место расположения атомов серы на краях графитовых островков. При этом количество атомов серы на поверхности достигает 0,2 вес. %. Этот факт подтверждает предположение о возможном месте адсорбции атомов S на поверхности [5].

При концентрации 0,2 ат. % S (рис. 1, в) уже вся поверхность заполнена «червеобразными» островками углерода (шаровидный графит формы N [4]).

Как показывает расчет концентрации компонентов сплава, выполненный элементным анализатором, состав поверхности образцов (см. таблицу) обогащен углеродом, что согласуется с предложенными оценками поверхностного покрытия [5] в области низкотемпературного состояния.

Концентрация компонентов сплава в поверхностных слоях, вес. %		
Сплав	Углерод	Железо
Fe _{82,7} C _{17,3}	77,8	20,3
Fe _{82,6} C _{17,3} S _{0,1}	65,0	33,0
Fe _{82,5} C _{17,3} S _{0,2}	64,3	33,3

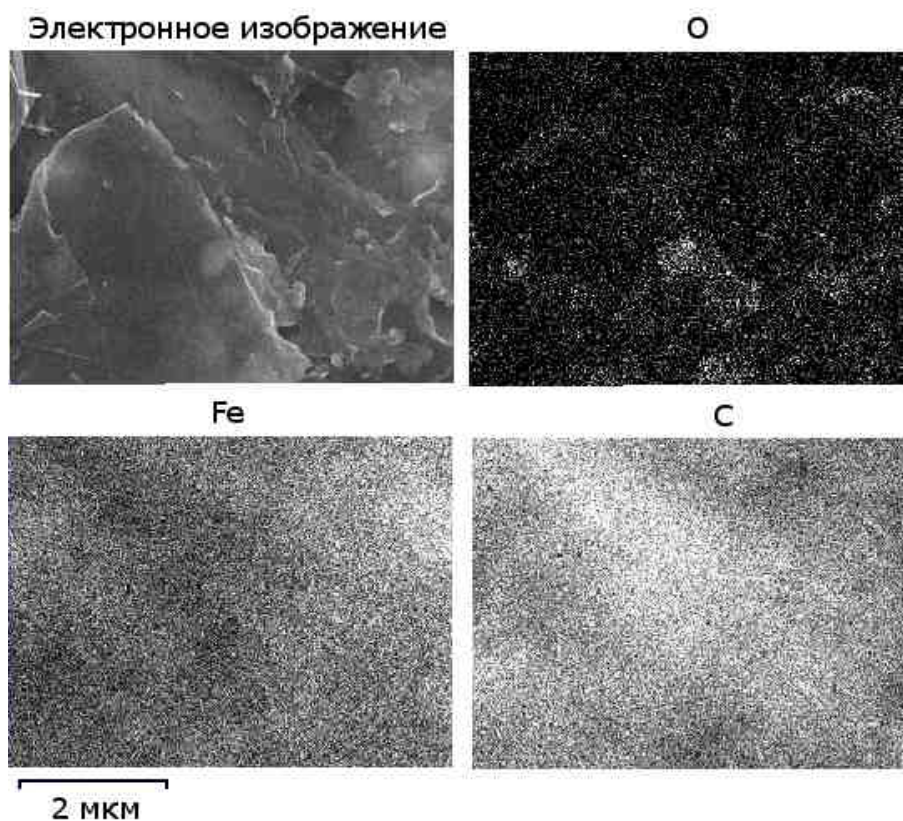


Рис. 3. Распределение элементов сплава в области трехмерных углеродных образований (пластинчатый графит, увеличение 20 000)

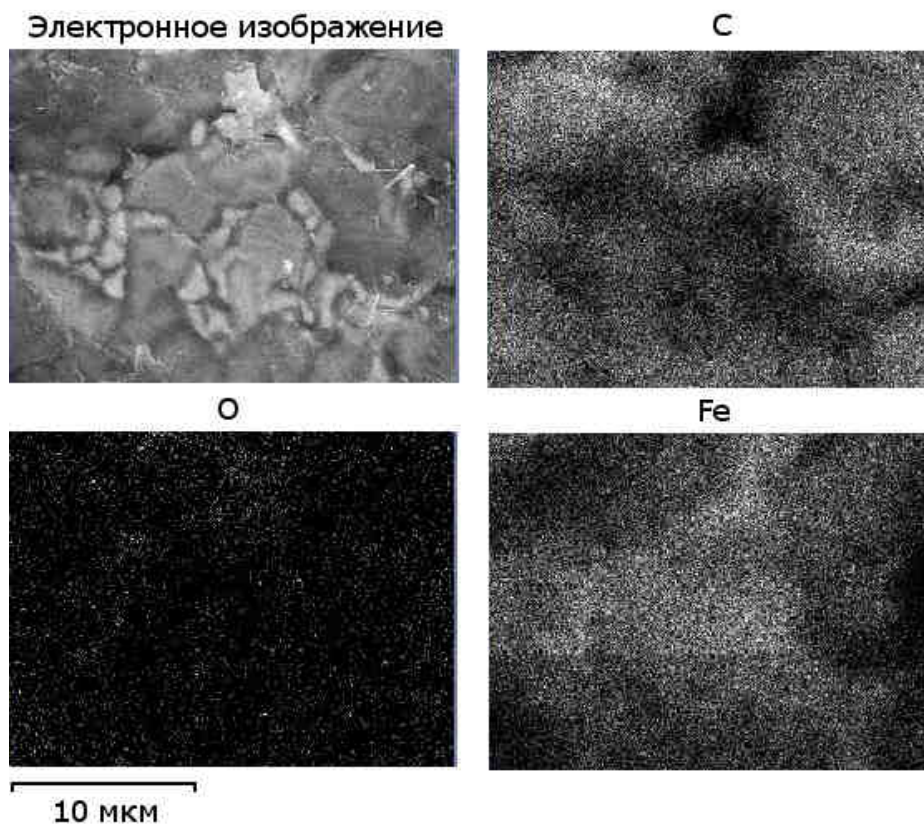


Рис. 4. Распределение элементов сплава в области покрытия железа тонким слоем графита

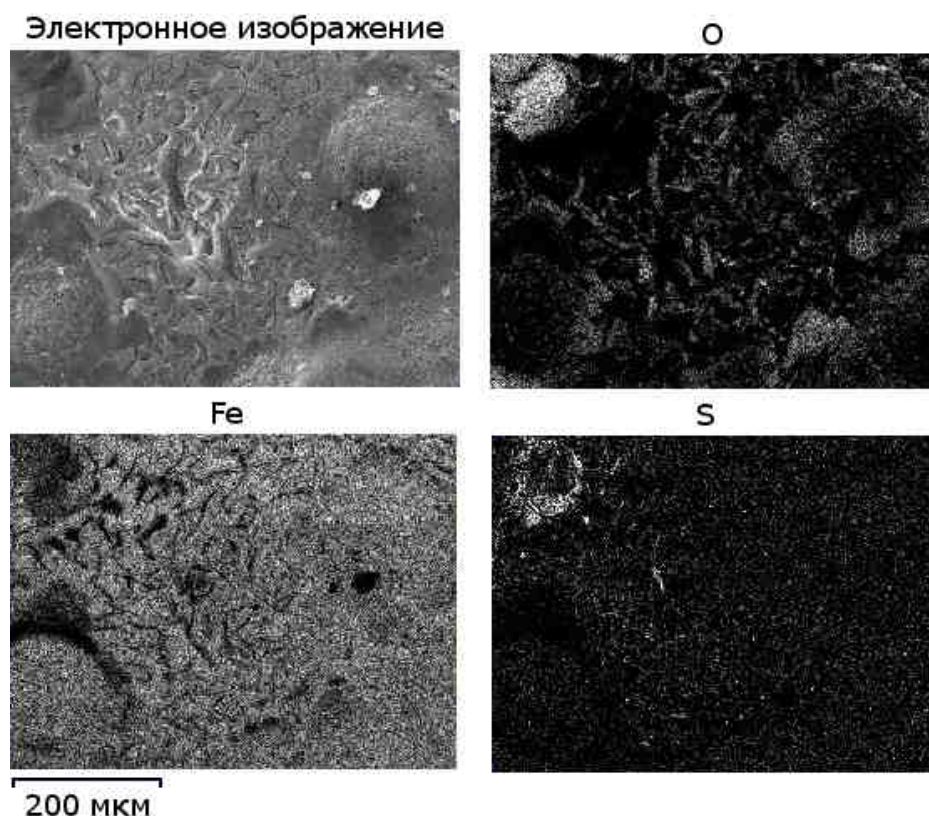


Рис. 5. Распределение элементов сплава в области «червеобразного» графита (увеличение 100)

Выводы

Таким образом, поверхность сплавов Fe–C–S при комнатной температуре на 60–70 % покрыта углеродом. При этом форма заполнения поверхности углеродом существенно зависит от малых содержаний серы в объеме.

Подтверждена модель расположения атомов углерода, серы и железа на поверхности при комнатных температурах, предложенная в работах по изучению термической десорбции исследуемых сплавов в твердом и жидком состояниях.

Литература

1. Пат. 59061. Устройство для непрерывного термического оксидирования стальных изделий // Г.П. Вяткин, Ю.Н. Тепляков, С.И. Морозов; приоритет 10 июля 2006 г.; дата выдачи 10 декабря 2006 г.
2. Поверхностная сегрегация и десорбция при фазовых превращениях в сплавах Fe–C–S / Г.П. Вяткин, Т.П. Привалова, Д.В. Пастухов, С.И. Морозов // Высокотемпературные расплавы. – 1995. – № 1. – С. 25–29.
3. Вяткин, Г.П. Поверхностная сегрегация и десорбция при фазовых переходах в металлах // Г.П. Вяткин, Т.П. Привалова. – Челябинск: Изд-во ЧГТУ, 1996. – 276 с.
4. Горшков, А.А. Справочник по изготовлению отливок из высокопрочного чугуна // А.А. Горшков, М.В. Волощенко; под ред. А.А. Горшкова. – М.: Машгиз, 1961. – 300 с.
5. Морозов, С.И. Высокотемпературные поверхностные фазы и фазовые переходы в сплавах Fe–Mn–C и Fe–C–S: дис. ... канд. физ.-мат. наук // С.И. Морозов. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 1998. – 101 с.

Поступила в редакцию 10 октября 2011 г.

SURFACE PHASES IN IRON-BASED ALLOYS

S.I. Morozov¹, D.A. Zhrebtsov², A.S. Gribachev³

This paper considers the conditions of the ternary alloys Fe–C–S free surfaces judging by the images obtained by means of a scanning electron microscope. The hypothesis on the forms of carbon and iron surface phases at room temperature suggested in works on thermal desorption of solid and liquid alloys is confirmed.

Keywords: temperature-programmed desorption, mass spectrometry, surface, surface phases, ternary alloys Fe–C–S, scanning electron microscope.

References

1. Vyatkin G.P., Teplyakov Yu.N., Morozov S.I. *Patent no. 59061.* (in Russ.).
2. Vyatkin G.P., Privalova T.P., Pastukhov D.V., Morozov S.I. *Vysokotemperaturnye rasplavy.* 1995. no. 1. pp. 25–29. (in Russ.).
3. Viatkin G.P., Privalova T.P. *Poverkhnostnaia segregatsiia i desorbtsiia pri fazovykh perekhodakh v metallakh* (Surface segregation and desorption under phase transitions in metals). – Chelyabinsk, Izd-vo ChGTU, 1996. 276 p. (in Russ.).
4. Gorshkov A.A., Voloshchenko M.V. *Spravochnik po izgotovleniiu otlivok iz vysokoprochnogo chuguna* (Handbook for the production of castings of ductile iron). Moscow, Mashgiz, 1961. 300 p. (in Russ.).
5. Morozov S.I. *Vysokotemperaturnye poverkhnostnye fazy i fazovye perekhody v splavakh Fe–Mn–C i Fe–C–S* (High surface phases and phase transitions in alloys of Fe–Mn–C and Fe–C–S). Dissertation. Chelyabinsk, Izd-vo YuUrGU, 1998. 101 p. (in Russ.).

¹ Morozov Sergey Ivanovich is a Cand. Sc.(Physics and Mathematics), associate professor of the General and Theoretical Physics Department, South Ural State University. e-mail: morozov@physics.susu.ac.ru

² Zhrebtsov Dmitry Anatolievich is a Cand. Sc.(Chemistry), engineer of the Physical Chemistry Department, South Ural State University.

³ Gribachev Anton Sergeevich is a postgraduate student, General and Theoretical Physics Department, South Ural State University.