

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Листопад Дмитро Олександрович – кандидат технічних наук, ТОВ «Торговий дім «ОТТОМ», генеральний директор, пр. Тракторобудівників, 85, оф. 53, м. Харків, Україна, 61123; e-mail: titantitanovich@ya.ru.

Карпенко Ганна Володимирівна – Запорізька державна інженерна академія, асистент кафедри «Металургії кольорових металів», пр. Леніна, 226, м. Запоріжжя, Україна, 69000; e-mail: abkarpenko@mail.ru.

Джуган Олександр Андрійович – Запорізький національний технічний університет, аспірант кафедри «Фізичне матеріалознавство», вул. Жуковського, 64, м. Запоріжжя, Україна, 69063; e-mail: o.a.dzhugan@gmail.com.

УДК 544

М. И. ЧЕРЕДНИК**ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛОВ ЛЕГИРОВАННЫХ ОКСИДОМ ИТТРИЯ**

В рамках данной статьи проведено изучение влияния наночастиц оксида иттрия на формирование структуры металла при помощи рентгеновской спектроскопии поглощения.

Выявлено локальное окружение трассировки элементов металла после механического легирования и после консолидации. Такой анализ помогает определить, как и насколько влияет Y_2O_3 на состав металла во время механического легирования и показывает количество наноразмерных Y-обогащенных оксидов во время консолидации. Совместное применение рентгеновской спектроскопии поглощения и просвечивающей электронной микроскопии направлено не только на улучшение процесса корреляции, но и на оптимизацию химических и физических процессов, участвующих в формировании.

Ключевые слова: оксид иттрия, структура металла, консолидация, рентгенография, электронная микроскопия, корреляция, трассировка, локальное окружение.

Введение. Стремительное развитие инновационных энергетических систем является следствием спроса на новые источники энергии, который активизируется в нынешних рыночных условиях.

Разработка и исследование необходимых материалов для этих систем признана актуальной и сложной задачей, так как, на сегодня, увеличение стойкости и уменьшение плотности дислокации в матрице металла, является перспективным направлением научных исследований высокотехнологических сфер деятельности.

Формирование структуры высокопрочных металлов включает в себя ряд процессов, в основе которых лежит механизм механического легирования (МЛ), горячей экструзии (ГЭ) или горячего изостатического прессования (ГИП) [1].

Основная функция МЛ разбить химические связи в частицах Y_2O_3 и заставить Y и O, включиться в матрицу металла. Степень растворения, видообразование, и локальная структура иттрия имеют огромное значение для оптимизации параметров МЛ. Данные факторы также влияют на последующее формирование Y – X – O (X – Ti, Al, Cr,...) тройных оксидов в процессе консолидации, который сильно влияет на механические свойства металлов.

На сегодня, в рамках молекулярного исследования наиболее применимыми являются методы томографии атомного зонда (АПТ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [2], однако, следует отметить, что оба эти методы позволяют работать на достаточно малой площади, исходя из этого результаты исследований по данным методам не всегда могут охарактеризовать весь сплав. Для решения этой проблемы зачастую используют рентгеновскую спектроскопию поглощения (XAFS) [3]. Данный метод поз-

воляет отследить уровень влияния наночастиц оксида иттрия на формирование структуры металлов. XAFS позволяет изучить элементы, а также проследить содержание, давая уникальное и прямое измерение химических и физических состояний по всему образцу металла.

В период изучения научных разработок в сфере исследования влияния оксида иттрия на формирование структуры сплавов и металлургических соединений стоит отметить высокий уровень достижений современных ученых.

В работе [4], исследована зависимость фазового состава и свойств материалов системы AlN-BN с добавкой Y_2O_3 или SiC от температуры горячего прессования.

О. Н. Горшков в работе [5] проводит исследование биполярного резистивного переключения в структурах "металл - диэлектрик - металл" на основе двухслойного диэлектрика, состоящего из слоя стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония (YSZ) с содержанием Y_2O_3 12 mol. % и слоя GeO[x]. В исследовании показано, что встраивание в структуру дополнительного слоя GeO[x] приводит к существенному уменьшению разброса параметров резистивного переключения как при отрицательном, так и при положительном напряжениях.

Методом электровзрывного легирования титана иттрием сформированы поверхностные слои, содержащие оксиды и карбиды титана и иттрия на страницах исследования [6]. Последующее облучение электронным пучком привело к диспергированию структуры до нано- и субмикронного состояния. С помощью растровой электронной микроскопии выявлено

© М. И. Чередник. 2015

формирование эвтектики двух типов. Эвтектика, обогащенная титаном, имеет глобулярную форму; эвтектика, обогащенная иттрием – пластинчатую. Формирование модифицированного поверхностного слоя (обогащенного иттрием, карбидами и оксидами титана и иттрия) приводит к увеличению микротвердости титана в три раза, коэффициент трения легированного слоя снижается более чем в два раза, скорость изнашивания уменьшается более чем в 2.8 раза.

Относительно исследований края фундаментального поглощения оксида иттрия, следует отметить работу [7]. Методом оптической спектроскопии исследован край фундаментального поглощения тонких пленок Y_2O_3 , полученных методом дискретного испарения и методом высокочастотного (ВЧ) ионно-плазменного распыления в различных атмосферах. Установлено, что оптическая ширина запрещенной зоны E_g возрастает от 5.65 эВ для пленок Y_2O_3 , полученных дискретным испарением, до 5.77 эВ для пленок, полученных ВЧ распылением в аргоне, и до 5.90 эВ для пленок, полученных ВЧ распылением в атмосфере кислорода.

Однако, несмотря на масштабность научных исследований в отношении влияния оксида иттрия на формирование структуры сплавов и металлических соединений, следует отметить, что все рассмотренные научные работы в большей степени касаются процесса легирования и почти полностью исключают исследование плотности дислокации в матрице металла. Поэтому целью данного исследования является изучение влияния наночастиц оксида иттрия на формирование структуры металла при помощи XAFS. Выявить локальное окружение трассировки элементов металла после МЛ и после консолидации.

Материалы и методика. В качестве материала, в исследовании, использованы порошки – карбонильное железо P-10 и моноклинный оксид иттрия γ - Y_2O_3 . Содержание оксида иттрия изменялось от 0 до 1 мас. % (0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1).

Материал для исследования представлен в виде объемных образцов (от 1 до 2 см в диаметре). В качестве оборудования для исследования микроструктуры выбран микроскоп JSM-35SP оснащенный кольцевым детектором темного поля. Эксперименты проводились в режиме сканирования, спектры записывались при помощи детектора, а электронный пучок использован для визуализации и анализа с разрешением 1.0 – 1.2 нм.

Фольги для исследований тонкой структуры изучали, используя электронный микроскоп TEMScan JEM-200cx при силе тока 120 мА и ускоряющем напряжении 25 кВ.

Исследование полученных результатов проводилось путем преобразования исходных данных к $\mu(E)$ спектрам, вычитанием фона, нормализацией, преобразованием из энергетического пространства в пространство волнового вектора (k), преобразованием Фурье, фильтрацией и подгонкой.

Вычитание фона, линейная функция и полином второго порядка были использованы для пред-краевых и пост-краевых участков.

Энергетический порог E_0 , был определен как энергия максимальной производной $\mu(E)$. Переход к k

пространству был выполнен на спектрах, используя формулу [8]

$$k = \sqrt{2m(E - E_0) / \hbar^2}, \quad (1)$$

где m – масса электрона; \hbar – постоянная Планка.

Преобразование Фурье $k^3 \chi(k)$ рассчитывали с функцией Бесселя, в результате чего была выполнена прямая корреляция функции распределения в реальном пространстве [9]. Подгонки из первых двух или трех координационных сфер было сделано в реальном пространстве с помощью амплитуды и обратного рассеяния, извлеченных из модельных соединений.

Основное уравнение:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j S_0^2 F_j(k) e^{-2R_j/\lambda(k)} e^{-2k^2 \sigma_j^2}}{k R_j^2} \text{Sin}[2kR_j + \delta_j(k)]. \quad (2)$$

В уравнении (2), синус описывает интерференционную картину. $F_j(k)$ – амплитуда обратного рассеяния; S_0^2 – амплитуда понижающего коэффициента; λ – длина свободного пробега фотоэлектронов; R – расстояние между поглотителем и соседними атомами; N – координационное число соседнего атома; σ^2 – среднеквадратичное расстояние или флуктуация в R_j ; δ_j – фазовые сдвиги.

Рассмотрим рентгенограмму оксида иттрия (рис. 1). Чистый порошок иттрия имеет размер 25-50 нм.

Y_2O_3 (кубическая, пространственная группа Ia3) термодинамически стабилен до 2330 °С, на этой температуре он переходит в гексагональную (пространственную группу P3m1) фазу или гранецентрированную кубическую форму (пространственная группа Fm3m) [10, 11]. Стабильность фазы сильно зависит от размера частиц. $M-Y_2O_3$ (моноклинная, пространственная группа C2/m) и γ - Y_2O_3 возможны, если размер частиц уменьшается до наноразмерных, вследствие возрастающей важности поверхностных эффектов [12].

На рис. 1, видно, что основные пики индексируются, за исключением двух небольших пиков при 29,6° и 32,36°. Несогласованность при таких углах, вероятно, является результатом примесей в порошке оксида иттрия.

Исследование ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения металлов были сосредоточены на иттрии, потому как иттрий представляет собой основной компонент из наноразмерных частиц. Края поглощения, не смешаны с другими элементами в металле и чувствительны к степени окисления иттрия.

Более высокая валентность абсорбера обычно имеет край поглощения, который смещается в сторону более высокой энергии [13]. Особенности Y_2O_3 разделенных пиков обособиваются более высокой интенсивностью и сдвигом в сторону более высокой энергии. Размытый пик указывает на не упорядоченную структуру частиц в Y_2O_3 .

Химический сдвиг лежит между Y (P-10) и Y_2O_3 , подразумеваемая, что существует часть Y в металлическом состоянии.

Результаты подгонки результатов представлены на рис. 3.

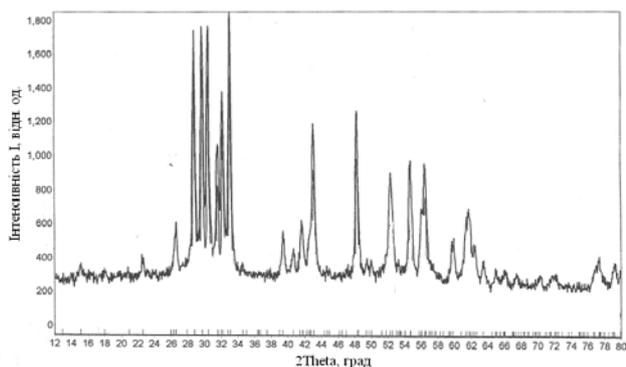


Рис. 1 – Рентгенограмма Y₂O₃

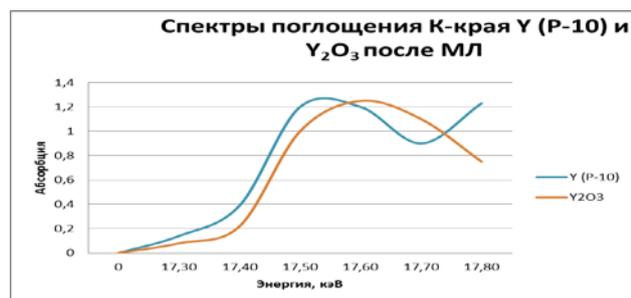


Рис. 2 – Спектры К-края Y (P-10) и Y₂O₃ после МЛ

Y (P-10) лежит между 12,2 % и 15,7 % и меняется незначительно с незначительными изменениями в количестве Y₂O₃. Часть наночастиц Y₂O₃ могут быть уменьшены в восстановительной атмосфере (H₂). Атомный Y диффундирует в решетку P-10 и образует сплавы замещения. Увеличение параметра решетки указывает на то, что частицы P-10 содержат не чистое α-железо, а твердый раствор С в решетке железа с концентрацией С приблизительно 0,1 % (по массе), не зависящей от общего количества С в частицах порошка.

Таким образом, есть возможность утверждать о возможности температурно-временного старения P-

10, связанного с выделением атомов С из его решетки, и, непосредственно, температурно-временной зависимости электромагнитных порошков P-10, которая обуславливается этим явлением.

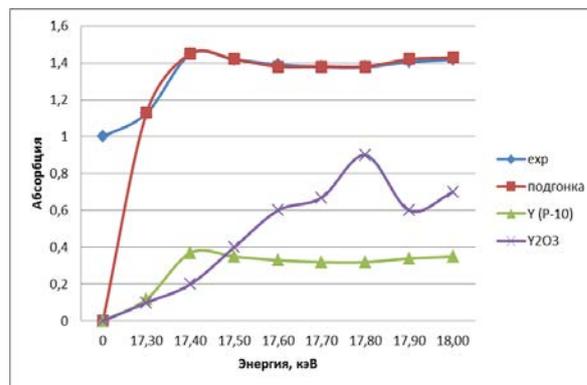


Рис. 3 – К-края относительно МЛ P-10 и Y₂O₃

Преобразование Фурье для образцов карбонильного железа показано на рис. 4. После ГИП, локальная структура иттрия показывает отличительную особенность оксидов иттрия, которые варьируются от одного к другому.

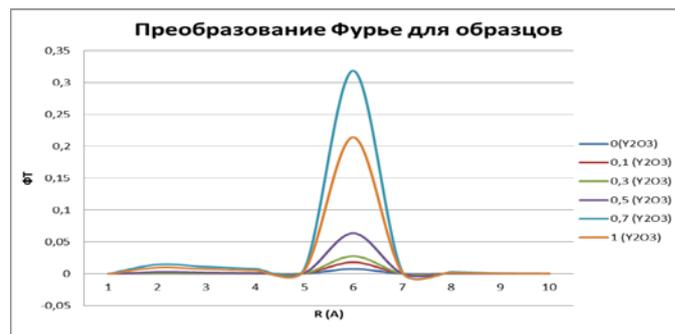


Рис. 4 – Преобразование Фурье для образцов металла

Иттрий образует смесь различных видов, при этом не одна из них не является доминирующей (табл. 1).

Таблица 1 – Результаты расчетов

0(Y ₂ O ₃)	0,1 (Y ₂ O ₃)	0,3 (Y ₂ O ₃)	0,5 (Y ₂ O ₃)	0,7 (Y ₂ O ₃)	1 (Y ₂ O ₃)
0,000354735	0,000835933	0,001274328	0,002922	0,014595	0,009823
0,000268876	0,000633607	0,000965894	0,002215	0,011063	0,007446
0,000198126	0,000466884	0,000711735	0,001632	0,008152	0,005487
0,000177647	0,000418626	0,000638169	0,001463	0,007309	0,004919
0,007738168	0,01823499	0,02779811	0,063738	0,318385	0,214288
8,35844E-05	0,000196967	0,000300263	0,000688	0,003439	0,002315
7,22033E-05	0,000170147	0,000259379	0,000595	0,002971	0,001999
3,04608E-05	7,17808E-05	0,000109425	0,000251	0,001253	0,000844
1,98288E-05	4,67267E-05	7,12319E-05	0,000163	0,000816	0,000549

Вторая фаза исследования основывалась на просвечивающей электронной микроскопии. При рассмотрении кристаллической структуры отдельных частиц отмечается наличие двух классов: при малой плотности крупных включений размером до 1 мкм и большой популяции наноразмерных частиц со средним размером частиц <10 нм [14].

Плотность дислокаций и ширина дислокационного слоя наибольшая у исходного образца. При вве-

дении оксида иттрия в металл плотность дислокации значительно уменьшается, по сравнению с металлом, не содержащим оксид иттрия.

В ходе проведения исследования отмечается, что при введении Y₂O₃ в структуру металла происходит существенное снижение плотности дислокации в матрице металла, на основании чего можно утверждать об положительном воздействии Y₂O₃ на состояние границ и структурных составляющих металла.

Исходя из описанного, следует, что уменьшение энергии границ путем очищения их от вредных примесей приводит к понижению плотности дислокаций. Исходя из этого, повышается сопротивление матрицы металла в процессе повышения уровня нагрузки и уменьшается напряженное состояние системы в целом.

Выводы. Применение рентгеновской спектроскопии поглощения обеспечивает неразрушающий способ исследования физического и химического состояния структуры металлов. Это позволяет в полной мере изучить влияние наночастиц оксида иттрия с низкой концентрацией на структуру металлов путем измерения k-края.

При введении Y_2O_3 в структуру металла происходит значительное повышение износостойкости металла за счет уменьшения плотности дислокации на границе матрицы-металла, а также происходит распределение избыточной фазы примесей в матрице, что способствует увеличению сопротивления матрицы-металла в процессе повышения уровня нагрузки, тем самым способствуя уменьшению напряженного состояния системы в целом.

Список литературы: 1. Дехтяр, А. И. Структурно-фазовые превращения и механические свойства титановых сплавов, полученных методом порошковой металлургии, после горячего изостатического прессования [Текст] / А. И. Дехтяр, И. В. Моисеева, В. В. Невдача, Д. Г. Савакин // Физика и техника высоких давлений. – 2012. – Т. 22, № 4. – С. 90–102. 2. Нагорнов, Ю. С. Способы исследования поверхности методами атомно-силовой и электронной микроскопии [Текст] / Ю. С. Нагорнов, И. С. Ясников, М. Н. Тюрков. Тольятти: ТГУ, 2012. – 47 с. 3. Немошкаленко, В. В. Теоретические основы рентгеновской эмиссионной спектроскопии [Текст] / В. В. Немошкаленко, В. Г. Алешин. – К., 1979. – 286 с. 4. Григорьев, О. М. Фазовый склад та властивості гарячепресованих матеріалів системи AlN-BN [Текст] / О. М. Григорьев [и др.] // Порошковая металлургия. – 2013. – № 3/4. – С. 57–63. 5. Горшков, О. Н. Резистивное переключение в структурах "металл – диэлектрик – металл" на основе оксида германия и стабилизированного диоксида циркония [Текст] / О. Н. Горшков [и др.] // Письма в "Журнал технической физики". – 2014. – Т. 40, Вып. 3. – С. 12–19. 6. Соснин, К. В. Формирование микрокомпозитной структуры в поверхностном слое титана, легированного иттрием [Текст] / К. В. Соснин [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2015. – № 4. – С. 66–71. 7. Бордун, О. М. Влияние условий получения на край фундаментального поглощения тонких пленок Y_2O_3 [Текст] / О. М. Бордун, И. О. Бордун, И. И. Кухарский // Журнал прикладной спектроскопии. – 2015. – Т. 82, № 3. – С. 380–385. 8. Шутилов, А. А. Влияние добавок оксида иттрия на формирование фазового состава и пористой структуры диоксида титана [Текст] / А. А. Шутилов [и др.] // Кинетика и катализ. – 2011. – Т. 52, № 1. – С. 113–121. 9. Шевченко, А. В. Синтез и исследование высокочастотного нанокристаллического порошка твердого раствора SeO_2 и Y_2O_3 в диоксиде циркония [Текст] / А. В. Шевченко [и др.] // Порошковая металлургия. – 2015. – № 9/10. – С. 53–60. 10.

Климова, Л. А. Влияние доли оксида иттрия на фазовый состав продукта отжига образцов состава $YzBa_5Cu_7Oy$ и $YzBa_3Cu_5Oy$ [Текст] / Л. А. Климова, В. И. Николайчик, Н. В. Барковский // Известия РАН. Серия физическая. – 2011. – Т. 75, № 8. – С. 1165–1167. 11. Коршунов, Л. Г. Влияние оксидной фазы на трибологические свойства высокохромистой стали [Текст] / Л. Г. Коршунов [и др.] // Физика металлов и металловедение. – 2011. – Т. 112, № 2. – С. 207–214. 12. Пименова, Н. В. Исследование гранулометрического состава ультратонких порошков Y_2O_3 [Текст] / Н. В. Пименова, Д. А. Пермин // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2012. – Т. 78, № 5. – С. 41–46. 13. Ковальченко, М. С. Дослідження впливу оксидних добавок Y_2O_3 і SiO_2 на процеси фазоутворення та властивості гарячепресованого композиту на основі карбонітриду бору [Текст] / М. С. Ковальченко [и др.] // Порошковая металлургия. – 2012. – № 9/10. – С. 88–93. 14. Зайцев, В. А. Влияние степени стабилизации и добавки оксида алюминия на свойства керамики ZrO_2 [Текст]. Ч. 2. Электрические свойства и термическое расширение / В. А. Зайцев [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2012. – № 7/8. – С. 48–51.

Bibliography (transliterated): 1. Dextyar, A. I., Moiseeva, I. V., Nevdacha, V. V., Savvakina, D. G. (2012). Strukturno-fazovye prevrasheniya i mexanicheskie svoystva titanovykh spлавov, poluchennykh metodom poroshkovoy metallurgii, posle goryachego izostaticheskogo pressovaniya. Fizika i texnika vysokix davlenij, T. 22, № 4, 90–102. 2. Nagornov, Yu. S., Yasnikov, I. S., Tyurkov, M. N. (2012). Sposoby issledovaniya poverxnosti metodami atomno-silovoy i elektronnoy mikroskopii. Tolyatti: TGU, 47. 3. Nemoshkalenko, V. V., Aleshin, V. G. (1979). Teoreticheskie osnovy rentgenovskoy emissionnoy spektroskopii. Kiev, 286. 4. Grigorev, O. M. [et. al.] (2013). Fazovij sklad ta vlastivosti garyachepresovanih materialiv sistemi AlN-BN. Poroshkovaya metallurgiya, № 3/4, 57–63. 5. Gorshkov, O. N. [et. al.] (2014). Rezistivnoe pereklyuchenie v strukturax "metall – dielektrik – metall" na osnove oksida germaniya i stabilizirovannogo dioksida cirkoniya. Pisma v "Zhurnal texnicheskoy fiziki", T. 40, Vyp. 3, 12–19. 6. Sosnin, K. V. [et. al.] (2015). Formirovanie mikrokompozitnoy struktury v poverxnom sloe titana, legirovannogo ittriem. Poverxnost. Rentgenovskie, sinxrotronnye i nejtronnye issledovaniya, № 4, 66–71. 7. Bordun, O. M., Bordun, I. O., Kuxarskij, I. I. (2015). Vliyanie uslovij polucheniya na kraj fundamentalnogo pogloshheniya tonkix plenok Y_2O_3 . Zhurnal prikladnoy spektroskopii, T. 82, № 3, 380–385. 8. Shutilov, A. A. [et. al.] (2011). Vliyanie dobavok oksida ittriya na formirovanie fazovogo sostava i poristoy struktury dioksida titana. Kinetika i kataliz, T. 52, № 1, 113–121. 9. Shevchenko, A. V. [et. al.] (2015). Sintez i issledovanie vysokochastotnogo nanokristallicheskogo poroshka tverdogo rastvora SeO_2 i Y_2O_3 v diokside cirkoniya. Poroshkovaya metallurgiya, № 9/10, 53–60. 10. Klimova, L. A., Nikolajchik, V. I., Barkovskij, N. V. (2011). Vliyanie doli oksida ittriya na fazovij sostav produkta otzhiga obrazcov sostava $YzBa_5Cu_7Oy$ i $YzBa_3Cu_5Oy$. Izvestiya RAN. Seriya fizicheskaya, T. 75, № 8, 1165–1167. 11. Korshunov, L. G. [et. al.] (2011). Vliyanie oksidnoj fazy na tribologicheskie svoystva vysokokromistoj stali. Fizika metallov i metallovedenie, T. 112, № 2, 207–214. 12. Pimenova, N. V., Permin, D. A. (2012). Issledovanie granulometricheskogo sostava ultratonkix poroshkov Y_2O_3 . Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov, T. 78, № 5, 41–46. 13. Kovalchenko, M. S. [et. al.] (2012). Doslidzhennya vplivu oksidnix dobavok Y_2O_3 i SiO_2 na procesi fazooutvorenniya ta vlastivosti goryachepresovanogo kompozitu na osnovi karbonitridu boru. Poroshkovaya metallurgiya, № 9/10, 88–93. 14. Zajcev, V. A. [et. al.] (2012). Vliyanie stepeni stabilizacii i dobavki oksida alyuminiya na svoystva keramiki ZrO_2 . Ch. 2. Elektricheskie svoystva i termicheskoe rasshirenie. Ogneupory i texnicheskaya keramika, № 7/8, 48–51.

Поступила (received) 20.12.2015

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Чередник Марина Игоревна – аспирант, кафедра фізики металів, Київський національний університет імені Т. Г. Шевченка; пр. академіка Глушкова, 4, г. Київ, Україна, 02000; e-mail: marchella.90@mail.ru