

УДК 669.15

DOI <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2026.3.2/25>**Бармін О.Є.**<https://orcid.org/0000-0001-7507-7596>Національний технічний університет  
«Харківський політехнічний інститут»

## ВПЛИВ ВОЛЬФРАМУ НА ЗЕРЕННУ СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА

Стаття присвячена комплексному дослідженню впливу малих добавок вольфраму (0,5; 1,0; 1,5 ат.%) на зеренну структуру та механічні властивості полікристалічних сплавів системи Fe–W, отриманих методом вакуумного сплавлення. Підвищений науковий і практичний інтерес до ультрадрібнозернистих залізовмісних матеріалів обумовлений унікальним поєднанням у них підвищеної міцності, пластичності та ударної в'язкості при збереженні задовільної технологічності. Методологія дослідження охоплювала: металографічний аналіз на мікроскопі МІМ-7; рентгенофазовий аналіз на дифрактометрі ДРОН-4 (CuK $\alpha$ -випромінювання,  $\lambda = 0,15406$  нм); растрову електронну мікроскопію з локальним EDX-аналізом; вимірювання мікротвердості за Вікерсом на приладі ПМТ-3 при навантаженнях 10–200 г. Встановлено, що вихідна структура всіх досліджуваних сплавів є однофазною – твердим розчином W в  $\alpha$ -Fe, без слідів інтерметалідних фаз або карбідів. Виявлено ефективний модифікуючий вплив вольфраму на зеренну структуру: введення 1,5 ат.% W зменшує середній розмір зерна приблизно у 58 разів – з 1,5 мм до 26 мкм – зі зміною форми зерен від неправильної до правильної полідричної. Методом EDX підтверджено формування зернограничних сегрегацій: вміст W на границі зерна (~15,8 ат.%) перевищує його значення в тілі зерна (~2,9 ат.%) у 5,45 раза, що свідчить про витиснення атомів W фронтом кристалізації. Концентраційна залежність мікротвердості демонструє монотонне зростання від ~750 МПа для чистого заліза до ~1250 МПа для Fe–1,5W. Аналіз механізмів зміцнення показав, що при 0,5 ат.% W переважає твердорозчинне зміцнення, тоді як при 1,0–1,5 ат.% W домінуючим стає зернограничне зміцнення. Запропоновано механізм модифікування через зернограничну сегрегацію тугоплавкого компонента. Отримані результати мають практичне значення для розробки конструкційних залізовмісних матеріалів шляхом мікролегування.

**Ключові слова:** модифікування, вольфрам, залізо, зеренна структура, зернограничні сегрегації, мікротвердість, рентгенофазовий аналіз, твердорозчинне зміцнення.

**Постановка проблеми.** Сучасна промисловість висуває дедалі жорсткіші вимоги до конструкційних металевих матеріалів – підвищення питомої міцності, стійкості до крихкого руйнування та збереження надійних характеристик в умовах циклічних та ударних навантажень. Одним із ключових структурних чинників, що визначають ці характеристики, є розмір зерна. Відповідно до закону Холла–Петча, зменшення середнього розміру зерна  $d$  обернено пропорційно пов'язане з границею текучості  $\sigma_0$ , тобто збільшення дисперсності зерен на один порядок підвищує  $\sigma_0$  у 3–4 рази без погіршення пластичності [1]. Крім того, дрібнозерниста структура суттєво знижує поріг холоднолам-

кості, підвищує в'язкість руйнування та опір втомі, що критично важливо для деталей машин, які працюють в умовах знакозмінних навантажень [2].

Водночас реалізація потенціалу дрібнозернистих матеріалів в умовах масового виробництва наштовхується на суттєву технологічну проблему: традиційні методи подрібнення зерна – термомеханічне оброблення, інтенсивна пластична деформація – вимагають складного та дорогого обладнання, багатостадійних технологічних процесів і значних енергетичних витрат [3, 4]. Тому пошук простих, дешевих і ефективних способів управління зеренною структурою залишається першочерговим завданням матеріалознавства.

© Бармін О.Є., 2026

Стаття поширюється на умовах ліцензії відкритого доступу CC BY 4.0



Особливу роль у цьому контексті відіграє модифікування – введення в розплав мікрокількостей спеціальних домішок, що кардинально змінюють умови нуклеації та зростання зерен при кристалізації, не змінюючи при цьому хімічного складу сплаву в його макроскопічному розумінні. Незважаючи на тривалу практику застосування модифікаторів у ливарному виробництві, механізми впливу тугоплавких легуючих елементів у концентраціях порядку 1 ат.% на зеренну структуру залізовмісних сплавів при вакуумному сплавленні залишаються недостатньо вивченими. Зокрема, відкритим залишається питання про роль зернограничних сегрегацій тугоплавкого компонента у формуванні дрібнозернистої структури та відповідних механічних властивостей – що і становить наукову проблему, якій присвячена дана стаття.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Зв'язок між розміром зерна та механічними властивостями металів описується законом Холла–Петча, критичний аналіз якого за шість десятиліть [1] дозволив встановити межі його застосовності: лінійна залежність між міцністю та  $d^{-1/2}$  порушується при розмірах зерна менше 20 нм. Для досягнення субмікронної та нанокристалічної структури в металах традиційно застосовують методи інтенсивної пластичної деформації (ППД) – рівноканальне кутове пресування, кручення під тиском тощо. Огляд розвитку цих методів [3] засвідчив, що, попри здатність подрібнювати зерно до нанометрового масштабу, вони залишаються технологічно складними та вимагають спеціалізованого обладнання. Систематизація структурної еволюції металів за ППД [4] додатково показала, що механізми формування ультрадрібнозернистої структури принципово різняться залежно від класу матеріалу, що ускладнює універсальне масштабування методів.

Альтернативою деформаційним підходам є хімічний шлях управління зеренною структурою – цілеспрямована сегрегаційна інженерія. Концепцію «grain boundary segregation engineering», розвинуту в роботі [5], спрямовано на проектування властивостей міжзеренних границь через введення в сплав елементів із сильною схильністю до сегрегації. Суть підходу полягає в тому, що атоми легуючого елемента, виштовхуючись із кристалічної решітки на границі зерен, одночасно гальмують їх ріст при кристалізації і підвищують енергетичний бар'єр для зернограничного ковзання. Це уможливило отримання дрібнозернистих матеріалів із підвищеною твердістю безпосередньо при кристалізації, без додаткових деформаційних операцій.

Фундаментальні засади зернограничних сегрегацій у залізовмісних системах детально розглянуто в [6] – комплексному огляді термодинамічних і кінетичних аспектів сегрегацій для широкого кола легуючих елементів. Встановлено, що елементи з малою рівноважною розчинністю в матриці, до яких належить і вольфрам в  $\alpha$ -Fe, демонструють найбільш виражену схильність до накопичення на границях зерен, а їхній коефіцієнт збагачення  $\beta$  може сягати 5–15 і вище. Енергетичну вигідність такої сегрегації підтверджено сучасними ab initio розрахунками: результати масштабного DFT-дослідження сегрегації та когезії різних елементів на границях зерен феритного заліза [7] встановили, що тугоплавкі елементи з великим атомним радіусом знижують поверхневу енергію границь зерен, роблячи сегрегований стан термодинамічно вигідним. Нещодавнє дослідження [8] уточнило цю картину, показавши, що вторинні дислокації на границях зерен суттєво змінюють спектри енергій сегрегації – факт, що пояснює розкид значень  $\beta$ , зафіксованих в експериментах.

З точки зору стабільності нанокристалічних сплавів, термодинамічне обґрунтування для системи Fe–W отримано в [9] за допомогою моделювання методом Монте-Карло: система W–Fe ідентифікована як «сегрегаційно-стабілізована», в якій зернограничне збагачення W термодинамічно перешкоджає аномальному росту зерен навіть при підвищених температурах. Порівняльний аналіз двох стратегій стабілізації нанокристалічних металів – хімічного легування границь зерен і формування малоенергетичних кристалографічних границь – у роботі [10] підтвердив, що для системи Fe–W хімічна стабілізація через сегрегацію W є провідним механізмом збереження дрібнозернистої структури.

Для споріднених систем та матеріалів накопичено певний експериментальний доробок. Зокрема, виявлений для середньоентропійних сплавів ефект [11] – суттєвий вплив локального хімічного порядку на механічні властивості однофазних систем – вказує на те, що навіть у відсутність окремих фаз хімічна неоднорідність на нанорівні відіграє визначальну роль, що є актуальним і для ОЦК-системи Fe–W. Водночас питання про зв'язок концепції сегрегаційної інженерії з кристалізацією ливарних сплавів залишається менш вивченим: принципи [5, 10] розроблялися переважно стосовно відпалених чи деформованих матеріалів, тоді як процеси сегрегації безпосередньо при твердінні розплаву аналізувалися значно рідше.

**Постановка завдання.** Метою роботи є встановлення закономірностей впливу малих добавок вольфраму (0,5–1,5 ат.%) на зеренну структуру, фазовий склад та механічні властивості полікристалічних сплавів Fe–W, отриманих вакуумним сплавленням, а також обґрунтування механізму модифікуючої дії вольфраму.

**Виклад основного матеріалу.** Об'єктами дослідження були сплави заліза, що леговані вольфрамом. Зразки сплавів Fe, Fe–W були отримані в однакових технологічних умовах методом сплавлення у вакуумі (ступінь вакууму  $\sim 10^{-5}$  мм. рт. ст.), усі виливки кристалізувались з однаковим ступенем переохолодження. Для мінімізації впливу сторонніх домішок на експериментальні результати при отриманні зразків застосовувалися компоненти вакуумної переплавки з чистотою  $\sim 99,97$  мас.%. В роботі досліджувалися чотири типи зразків з малою кількістю легуючого елемента 0,5; 1,0 та 1,5 ат. %.

Виготовлення мікрошліфів проводили за стандартною металографічною методикою. Для дослідження мікроструктури зразків використовували мікроскоп МІМ-7 з цифровою реєстрацією зображення.

Фазовий склад досліджуваних зразків визначався за допомогою рентгенофазового аналізу (РФА) на дифрактометрі ДРОН-4 у фільтрованому мідному випромінюванні ( $\lambda = 0,15406$  нм). Ідентифікацію фаз проводили методом порівняння отриманих значень міжплощинних відстаней  $d_{hkl}$  з табличними значеннями для очікуваних фаз. Аналіз положення та ширини дифракційних піків дозволив оцінити зміну параметра кристалічної решітки та розміру областей когерентного розсіювання (ОКР).

Морфологію поверхні зразків та локальний елементний склад досліджували на растровому електронному мікроскопі. Для локального кількісного елементного аналізу застосовували систему енергодисперсійного рентгенівського аналізу (EDX).

Мікротвердість за Вікерсом вимірювали на приладі ПМТ-3 при навантаженнях  $P = 10\text{--}200$  г та часі витримки 7–10 с.

Металографічний аналіз вихідного стану зразків виявив кардинальну трансформацію зеренної структури при збільшенні вмісту вольфраму. Чисте залізо (рис. 1а) має типову литу структуру з крупними поліедричними зернами неправильної форми та розгалуженими границями; середній розмір зерна  $d = 1,5$  мм. Характерна значна різнозернистість – поряд з великими зернами присутні

значно дрібніші.

Введення 0,5 ат.% W (рис. 1б) змінює картину: середній розмір зерна зменшується до 0,8 мм, форма зерен стає округлішою. Різнозернистість зберігається, проте частка дрібних зерен на фоні великих помітно зростає. При збільшенні концентрації до 1,0 та 1,5 ат.% W відбувається якісний стрибок: розмір зерна зменшується до 36 і 26 мкм відповідно (рис. 1в, г). Це зменшення у порівнянні з чистим залізом становить  $\sim 42$  та  $\sim 58$  разів відповідно. Зерна набувають правильної поліедричної форми, структура стає однорідною, різнозернистість практично зникає. Кількісні дані про розмір зерна зведені у таблиці 1.

Рентгенофазовий аналіз (рис. 2) підтвердив, що у всьому дослідженому концентраційному діапазоні вихідна структура сплавів Fe–W є однофазною: на дифрактограмах ідентифікуються виключно рефлекси ОЦК-решітки  $\alpha$ -Fe. Жодних піків, що відповідали б інтерметалідним сполукам ( $\text{Fe}_7\text{W}_6$ ,  $\text{Fe}_2\text{W}$ ,  $\text{Fe}_3\text{W}_2$ ) або карбідам вольфраму, не зафіксовано – це свідчить про повне розчинення добавленого W у матриці заліза в умовах вакуумного сплавлення при досліджуваних концентраціях.

Водночас аналіз дифрактограм фіксує дві важливі тенденції зі збільшенням вмісту W: по-перше, зміщення всіх дифракційних піків у бік менших кутів  $2\theta$ , що свідчить про збільшення параметра кристалічної решітки  $a$  – пряма ознака входження атомів W ( $r = 0,141$  нм) у вузли ОЦК-решітки Fe ( $r = 0,124$  нм); по-друге, помітне розширення дифракційних піків при переході до 1,0 та 1,5 ат.% W, що вказує на зменшення розміру ОКР. Цей результат є принципово важливим: він свідчить, що при підвищенні концентрації W зменшення ОКР та збільшення  $a$  відбуваються одночасно, тобто W перебуває не виключно у твердому розчині, а частково концентрується на границях зерен, зменшуючи розмір кристалітів.

Для перевірки гіпотези про нерівномірний розподіл W між тілом зерна та міжзеренними границями виконано локальний EDX-аналіз у двох точках у зразку Fe–W (W  $\sim 1,0$  ат.%) (рис. 3).

Отримані результати EDX-аналізу (табл. 2) узгоджуються з рентгенофазовими даними та можуть свідчити про переважну локалізацію атомів W на міжзеренних границях. Коефіцієнт збагачення  $\beta = C_{GB} / C_{bulk} \approx 5,45$  для W якісно узгоджується з теоретичними прогнозами [6] та DFT-розрахунками [9].

Дослідження мікротвердості показало закономірне зростання цього параметра зі збільшен-

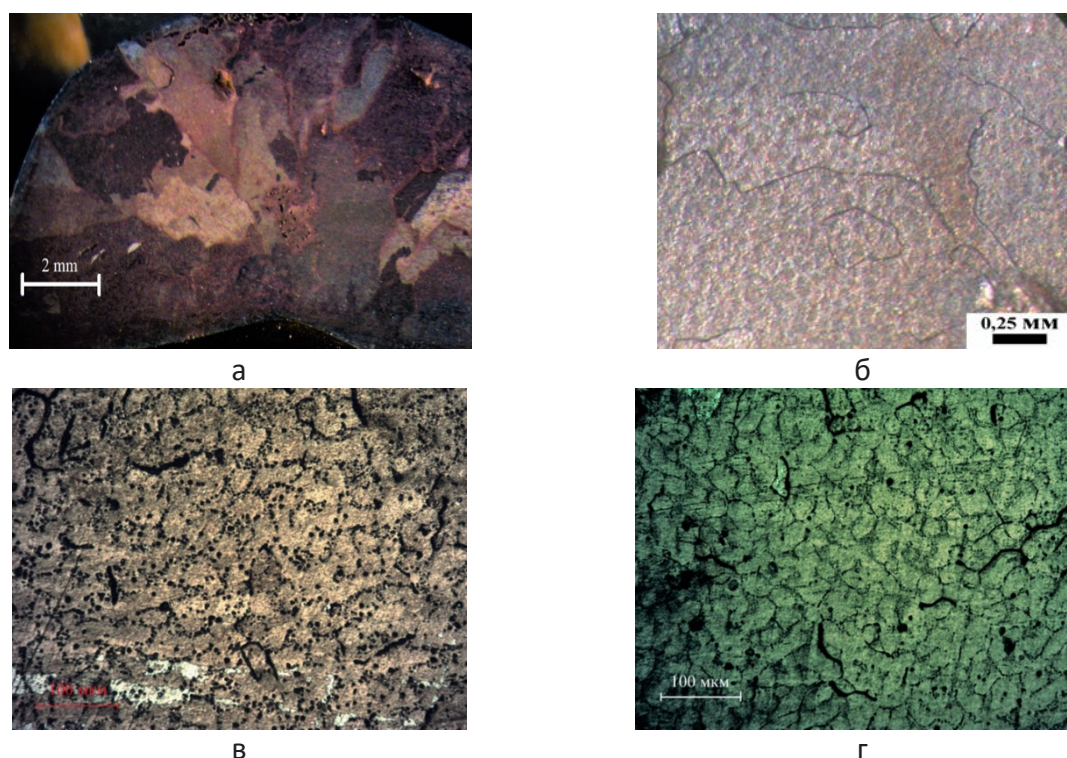


Рис. 1. Металографічні зображення мікроструктури Fe та сплавів Fe–W у вихідному стані: а) Fe; б) Fe–W (W~ 0,5 ат. %); в) Fe–W (W~ 1,0 ат. %); г) Fe–W (W~ 1,5 ат. %)

Таблиця 1

Середній розмір зерна, ступінь подрібнення сплавів Fe–W

Вміст W, ат.%	Розмір зерна d	Подрібнення відносно Fe	Форма зерен
0	1,5 мм	1×	Неправильна
0,5	0,8 мм	~1,9×	Округла
1,0	36 мкм	~42×	Полідрична
1,5	26 мкм	~58×	Правильна

Таблиця 2

Результати локального EDX-аналізу сплаву Fe–W (W ~ 1,0 ат.%)

Елемент	Тіло зерна, ат.%	Границя зерна, ат.%	Коефіцієнт збагачення $\beta$
Fe	97,1	84,2	0,87
W	2,9	15,8	5,45

ням вмісту вольфраму (рис. 4). При концентрації 0,5 ат.% W твердість підвищується приблизно на 200 МПа у порівнянні з чистим залізом. Оскільки розмір зерна при цьому змінився лише в 1,6 рази, основний внесок у підвищення твердості вносить механізм твердорозчинного зміцнення.

При додаванні 1,0 та 1,5 ат.% W розмір зерна порівняно з чистим залізом зменшується в 42 та 58 разів відповідно. Завдяки значному подрібненню зернової структури суттєво зростає частка зернограничного зміцнення, що призводить до збільшення твердості на 350 та 500 МПа відповідно. Отже, при малих концентраціях W домінує твердорозчинне зміцнення, а при збільшенні

вмісту W – зернограничне. Подальше підвищення властивостей міцності в цих сплавах можливе за рахунок дисперсійного зміцнення на вольфрамвмісних виділеннях.

Сукупність отриманих даних дозволяє запропонувати цілісну фізичну картину модифікуючого впливу W. При кристалізації розплаву фронт кристалізації витісняє атоми W (великий атомний радіус 0,141 нм; обмежена розчинність ~1,7 ат.% у  $\alpha$ -Fe при 900°C) до поверхні зростаючих зерен. Збагачений на W шар виконує роль адсорбційного бар'єру (механізм модифікатора 1-го роду): підвищує поверхневий натяг на границі розплав–кристал, уповільнює дифузію атомів Fe до фронту

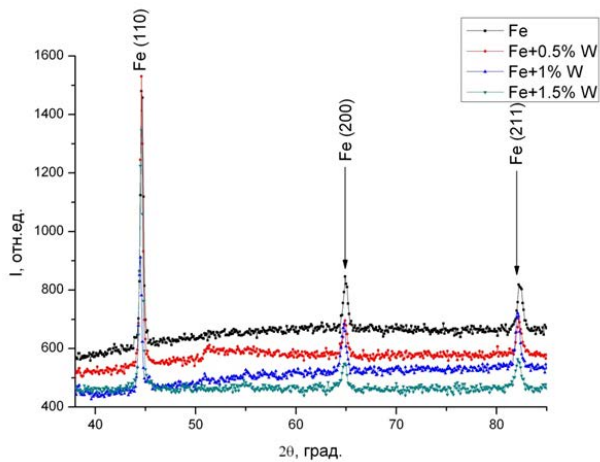


Рис. 2. Рентгенівський фазовий аналіз сплавів Fe та Fe-W

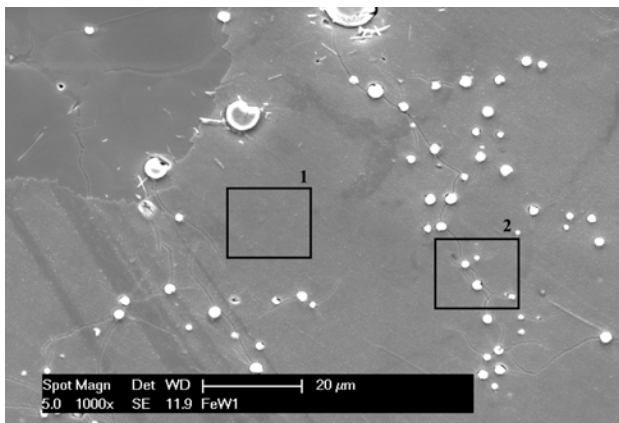


Рис. 3. Локальний EDX-аналіз сплаву Fe-1,0W: 1) у тілі зерна; 2) на границі зерна

і гальмує ріст зерен [2]. Після кристалізації збагачений шар залишається на міжзеренних границях у вигляді сегрегацій, що реєструється методом EDX.

#### Висновки.

1. Виявлено ефективний модифікуючий вплив вольфраму: введення 1,5 ат.% W у залізо зменшує середній розмір зерна у ~58 разів – з 1,5 мм до 26 мкм, змінюючи при цьому форму зерен від неправильної до правильної поліедричної та усуваючи різнозернистість структури.

2. Методом рентгенофазового аналізу встановлено, що у всьому дослідженому концентраційному діапазоні (0–1,5 ат.% W) сплави Fe–W

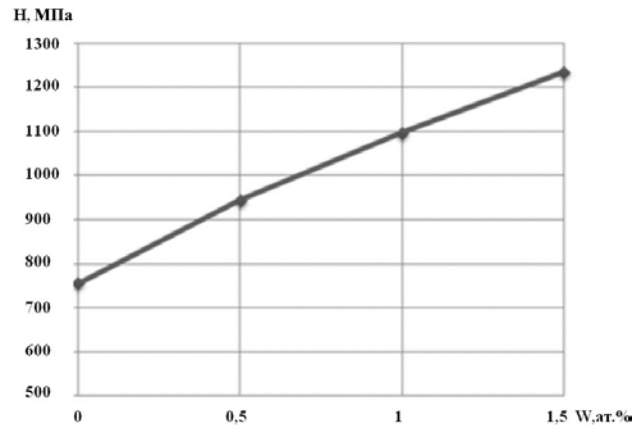


Рис. 4. Концентраційна залежність мікротвердості сплавів Fe–W

є однофазними (твердий розчин W у  $\alpha$ -Fe). Зростання параметра решітки та розширення дифракційних піків зі збільшенням вмісту W свідчать про одночасне входження атомів W у твердий розчин та їх концентрування на міжзеренних границях.

3. EDX-аналіз підтвердив утворення зернограницьних сегрегацій вольфраму:  $\beta \approx 5,45$ , вміст W на границі (~15,8 ат.%) перевищує значення в тілі зерна (~2,9 ат.%). Запропонований механізм модифікування – виштовхування атомів W фронтом кристалізації з формуванням адсорбційного бар'єру.

4. Показано, що зміцнення сплавів Fe–W реалізується послідовно за двома механізмами: при 0,5 ат.% W переважає твердорозчинне зміцнення, при 1,0–1,5 ат.% W домінує зернограницьне зміцнення, що дає сумарний приріст мікротвердості 500 МПа відносно чистого заліза.

5. Отримані результати підтверджують перспективність концепції «сегрегаційної інженерії» для залізобісних матеріалів і відкривають можливість розробки нових марок конструкційних сталей з підвищеними механічними характеристиками шляхом мікрولهгування тугоплавкими металами без застосування складних методів деформаційного зміцнення. Подальші дослідження доцільно спрямувати на вивчення термічної стабільності сегрегацій та поведінки сплавів під навантаженням при підвищених температурах.

#### Список літератури:

1. Cordero Z. C., Knight B. E., Schuh C. A. Six decades of the Hall–Petch effect: a survey of grain-size strengthening studies on pure metals. *International Materials Reviews*. 2016. Vol. 61, No. 8. P. 495–512. DOI: 10.1080/09506608.2016.1191808.
2. Stefanescu D. M. *Science and Engineering of Casting Solidification*. 3rd ed. Cham: Springer, 2015. 582 p. DOI: 10.1007/978-3-319-15693-4.

3. Edalati K., Bachmaier A., Beloshenko V. A. et al. Nanomaterials by severe plastic deformation: review of historical developments and recent advances. *Materials Research Letters*. 2022. Vol. 10, No. 4. P. 163–256. DOI: 10.1080/21663831.2022.2029779.
4. Cao Y., Ni S., Liao X., Song M., Zhu Y. Structural evolutions of metallic materials processed by severe plastic deformation. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2018. Vol. 133. P. 1–59. DOI: 10.1016/j.mser.2018.06.001.
5. Raabe D., Herbig M., Sandlöbes S. et al. Grain boundary segregation engineering in metallic alloys: a pathway to the design of interfaces. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2014. Vol. 18, No. 4. P. 253–261. DOI: 10.1016/j.cossms.2014.06.002.
6. Lejček P., Šob M., Paidar V. Interfacial segregation and grain boundary embrittlement: an overview and critical assessment. *Progress in Materials Science*. 2017. Vol. 87. P. 83–139. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2016.11.001.
7. Mai H. L., Cui X.-Y., Hickel T. et al. A high-throughput ab initio study of elemental segregation and cohesion at ferritic-iron grain boundaries. *arXiv*. 2025. URL: <https://arxiv.org/abs/2503.05640>
8. Chen X., Gonçalves W., Hu Y. et al. Secondary grain boundary dislocations alter segregation energy spectra. *Nature Communications*. 2025. Vol. 16. P. 8422. DOI: 10.1038/s41467-025-64265-6.
9. Chookajorn T., Schuh C. A. Thermodynamics of stable nanocrystalline alloys: a Monte Carlo analysis. *Physical Review B*. 2014. Vol. 89, No. 6. P. 064102. DOI: 10.1103/PhysRevB.89.064102.
10. Schuh C. A., Lu K. Stability of nanocrystalline metals: the role of grain-boundary chemistry and structure. *MRS Bulletin*. 2021. Vol. 46, No. 3. P. 225–235. DOI: 10.1557/s43577-021-00055-x.
11. Zhang R., Zhao S., Ding J. et al. Short-range order and its impact on the CrCoNi medium-entropy alloy. *Nature*. 2020. Vol. 581. P. 283–287. DOI: 10.1038/s41586-020-2275-z.

#### **Barmin O.Ye. EFFECT OF TUNGSTEN ON THE GRAIN STRUCTURE AND PROPERTIES OF IRON-BASED ALLOYS**

*The article presents a comprehensive study of the effect of small tungsten additions (0.5; 1.0; 1.5 at.%) on the grain structure and mechanical properties of polycrystalline Fe–W alloys produced by vacuum melting. The growing scientific and practical interest in ultrafine-grained iron-based materials is driven by their unique combination of enhanced strength, ductility, and impact toughness while maintaining satisfactory workability. The research methodology included: metallographic analysis using a MIM-7 microscope; X-ray phase analysis on a DRON-4 diffractometer (CuK $\alpha$  radiation,  $\lambda = 0.15406$  nm); scanning electron microscopy with local EDX analysis; and Vickers microhardness measurements on a PMT-3 tester at loads of 10–200 g. It was established that the initial structure of all studied alloys is single-phase – a solid solution of W in  $\alpha$ -Fe – with no traces of intermetallic compounds or carbides. An effective grain-refining effect of tungsten on grain structure was identified: the addition of 1.5 at.% W reduces the average grain size approximately 58-fold – from 1.5 mm to 26  $\mu$ m – with a change in grain shape from irregular to regular polyhedral. EDX analysis confirmed the formation of grain boundary segregations: the W content at the grain boundary (~15.8 at.%) exceeds its value within the grain body (~2.9 at.%) by a factor of 5.45, indicating the rejection of W atoms by the crystallisation front. The concentration dependence of microhardness demonstrates a monotonic increase from ~750 MPa for pure iron to ~1250 MPa for Fe–1.5W. Analysis of strengthening showed that at 0.5 at.% W, solid solution strengthening dominates, whereas at 1.0–1.5 at.% W, grain boundary strengthening becomes dominant. A grain refinement mechanism via grain boundary segregation of the refractory component during crystallisation is proposed. The results obtained are practically significant for the development of structural iron-based materials through micro-alloying with refractory metals.*

**Keywords:** *modification, tungsten, iron, grain structure, grain boundary segregation, microhardness, X-ray phase analysis, solid solution strengthening.*

Дата першого надходження статті до видання: 27.03.2026

Дата прийняття статті до друку після рецензування: 24.04.2026

Дата публікації (оприлюднення) статті: 19.05.2026