

Н.И. Даниленко, Ю.Н. Подрезов, И.И. Иванова, А.Н. Демидик, Н.А. Крылова
СТРУКТУРНАЯ И ХИМИЧЕСКАЯ МИКРОНЕОДНОРОДНОСТЬ ВБЛИЗИ ГРАНИЦ
РАЗДЕЛА ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

В статье представлены результаты прецизионного химического анализа, приграничных областей двухкомпонентных порошковых композитов 70Ni-30Mo и 50Fe-50Cr, демонстрирующих повышенную склонность к сплавообразованию при высокотемпературной интенсивной деформации. Установлено, что резкое изменение концентрации происходит в очень узкой (~20 нм) приграничной области. В твердом растворе, что соответствует заданному составу композита, находятся почти нелегированные частицы тугоплавкого элемента (концентрация около 90%).

Ключевые слова: аналитическая электронная микроскопия, сплавообразование, приграничная зона, интенсивнаяпластическая деформация.

Рис. 2. Літ. 15.

М.І. Даниленко, Ю.М. Подрезов, І.І. Иванова, О.Н. Демидик, Н.А. Крылова
СТРУКТУРНА ТА ХІМІЧНА МІКРОНЕОДНОРІДНІСТЬ ПОБЛИЗУ ГРАНИЦЬ ПОДІЛУ
ДВОХКОМПОНЕНТНИХ ПОРОШКОВИХ МАТЕРІАЛІВ

У статті представлені результати прецизійного хімічного аналізу, приграничних областей двокомпонентних порошкових композитів 70Ni-30Mo і 50Fe-50Cr, що демонструють підвищену схильність до сплавоутворення при високотемпературній інтенсивній деформації. Встановлено, що різка зміна концентрацій відбувається в дуже вузькій (~20 нм) приграничній області. В твердому, що відповідає заданому складу композиту, знаходяться майже нелеговані частинки тугоплавкого елемента (концентрація ~90%).

Ключові слова: аналітична електронна мікроскопія, сплавоутворення, пригранична зона, інтенсивна пластична деформація

M. Danylenko, Yu. Podrezov, I. Ivanova, O. Demydyk, N. Krylova
STRUCTURAL AND CHEMICAL INHOMOGENEITY NEAR INTERFACES OF TWO-
COMPONENT POWDER MATERIALS

The results of precision chemical analysis of near boundary areas of the two-component powder composites 70Ni-30Mo and 50Fe-50Cr, which demonstrate high tendency to alloy formation under high temperature severe deformation are presented in the article. It is established, that a sharp change in concentration occurs in a very narrow (about 20 nm) near boundary area. There are almost unalloyed particles refractory elements (concentration of about 90%) in the solid solution, which corresponds to a given composition of the composite

Keywords: analytical electron microscopy, alloy formation, near boundary area, severe plastic deformation

Введение. Явление ускорения диффузии при пластической деформации материала неоднократно обсуждалось в литературе. В технологии холодной сварки этот эффект широко используется для создания совершенных контактов между разнородными материалами [1]. В последние годы широкое распространение получили эксперименты, направленные на создание слоистых композитов методами пакетной прокатки [2-5]. Аналогичные попытки предпринимаются для создания двухкомпонентных или гетерокомпонентных прутков [6].

Из теоретических работ, посвященных этому вопросу, наиболее известны результаты научной школы Л.Н. Ларикова с сотрудниками [7]. В их работах была обнаружена аномальная диффузия изотопных атомов при ударном нагружении. При этом рассчитанные значения коэффициентов диффузии увеличивались на 5-6 порядков по сравнению с традиционными технологиями.

Очевидно, что порошковые технологии наиболее привлекательны с точки реализации этого эффекта. В литературе известно ряд примеров, когда ускоренная диффузия в области границы раздела между разнородными порошками способствовала повышению свойств композита. Это Е.Хоменко с сотр. - на системе Cr-Cu [8], А.В. Лаптева и А.Н. Толочина - на системе Ag-Ni [9] и ряда других авторов. Следует отметить, что во всех упомянутых публикациях речь идет о диффузии атомов в сравнительно узкой приконтактной зоне размером 1-3 мкм под действием высокотемпературной пластической деформации. В этом перечне особое место занимают работы [10,11], в которых было обнаружено резкое ускорение процесса сплавообразования в двухкомпонентной порошковой системе Ni-Mo под действием интенсивной горячей деформации. Было показано, что при определенных условиях деформации происходит практически полное растворение исходных компонентов и возникновение твердого раствора, состав которого отвечает соотношению компонентов в исходной шихте. Кроме практической ценности данной разработки, позволяющей создавать изделия с особыми свойствами [11],

© Н.И. Даниленко, Ю.Н. Подрезов, И.И. Иванова, А.Н. Демидик, Н.А. Крылова

полученные результаты демонстрируют принципиальную возможность реализацию условий сплавообразования в порошковых системах. Для дальнейшего развития этого направления необходим тщательный анализ механизма массопереноса.

В наших предыдущих работах [2, 5] было показано, что прецизионные исследования границ раздела с применением аналитической электронной микроскопии позволяет прецизионно изучить химическую микронеоднородность распределения элементов в околограничных областях, и значительно продвинулся в понимании механизмов контактообразования и диффузии в гетерокомпонентных композитах.

В данной работе эта методика используется для уточнения механизма сплавообразования под действием высокотемпературной интенсивной деформации в гетерогенных порошковых системах.

Материалы и методика. В наших экспериментах кроме изученного в работах порошкового композита $70\text{Ni} - 30\text{Mo}$ исследовалась композиция из смеси порошков $50\text{Fe} - 50\text{Cr}$. Обе пары характеризуются односторонней диффузией, причем более тугоплавкий компонент имеет значительно большую диффузионную подвижность в легкоплавком, что особенно важно, учитывая чувствительность сдвиговых напряжений к гомологической (нормированной на температуру плавления) температуре деформации.

Заготовки под экструзию для порошковой системы $\text{Ni} - \text{Mo}$, получались путем смешивания в баночном смесителе порошка никеля и порошка молибдена в весовом соотношении 70 к 30, что примерно соответствует атомному составу $80\text{Ni}20\text{Mo}$. Порошок Ni имел средний размер 50 мкм, порошок молибдена – 5 мкм. Исходная смесь формовалась в цилиндрические заготовки диаметром 50 мм и высотой 50 мм, которые уплотнялись при комнатной температуре до пористости 25%. После этого заготовки спекались в вакууме в течение 15 мин при температуре 800 С.

Заготовки для порошковой системы $\text{Fe} - \text{Cr}$, получались путем смешивания в баночном смесителе порошка железа марки ПЖЗМ2 и порошка хрома в весовом соотношении 1:1, что соответствует атомному составу $52\text{Fe} - 48\text{Cr}$. Порошок Fe имел размер 60 мкм, порошок хрома -10 мкм. Смесь формовалась в цилиндрические заготовки диаметром 25 мм и высотой 25 мм, которые уплотнялись при комнатной температуре на механическом прессе до пористости 25%. После этого заготовки спекались в вакууме в течение 15 мин при температуре 800 °С.

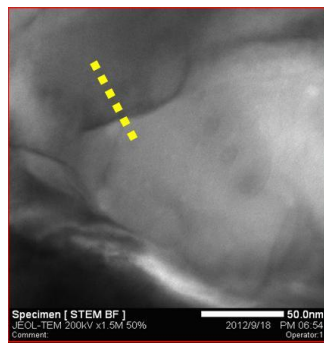
Полученные прессовки были подвергнутые горячей экструзии на быстроходном механическом прессе. Исходные заготовки через конусоидальную рабочую зону деформировались в прутки диаметром 10 мм для сплава Ni-Mo и 6 мм для сплава Fe-Cr . Скорость деформации в рабочей зоне ~ 10 сек⁻¹; степень истинной деформации на выходе из рабочей зоны $\epsilon \sim 2$. Температуре деформации 1200 °С. Для предотвращения окисления поверхность прессовки покрывалась жидким стеклом.

Из экструдированных прутков вырезались образцы толщиной 1мм и диаметром 3 мм, которые механически утонялись до толщины ~100 мкм, затем проводилось ионное утонение до появления отверстия. Электронно-микроскопические исследования проводились на аналитическом комплексе JEM-2100F с рентгеновским микроанализатором Oxford Instrument.

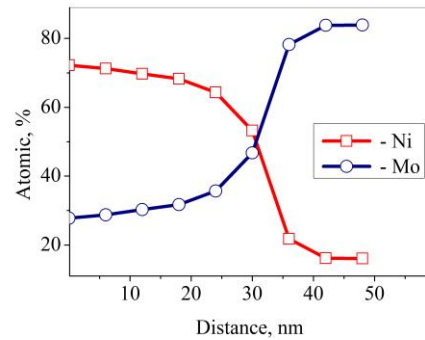
Результаты исследований. В работе [3] показано, что при изучении химической и структурной микронеоднородности на тонких фольгах дают более точные результаты по сравнению с результатами, полученными на массивных образцах. В данной работе были исследованы тонкие фольги двухкомпонентных порошковых композитов. В обоих исследованных случаях структура представляла собой твердый раствор с небольшим ~1% частиц размером – менее 1мкм. Выборочный химический анализ различных участков показал, что частицы примерно на 90%; состоят из тугоплавких элементов Mo в первом сплаве и Cr во втором, а твердый раствор по всему исследованному сечению имеет практически неизменный состав: $81\text{Ni} - 19\text{Mo}$ -для первого случая и $52\text{Fe} - 48\text{Cr}$ для второго.

Результаты прецизионного химического анализа, проведенного вблизи границ раздела композита позволяют уточнить механизм диффузии при сплавообразовании. Эксперименты, выполненные на $70\text{Ni} - 30\text{Mo}$ (рис.1) и $50\text{Fe} - 50\text{Cr}$ (рис. 2) показали, что обоих случаях наблюдается резкий скачок концентрации в очень узкой (~20 нм) приграничной области. За ее пределами с одной стороны фиксируются практически нелегированные частицы тугоплавкого элемента (концентрация ~ 90%), с другой стороны - твердый раствор, концентрация которого практически сразу соответствует составу композита (за вычетом вклада нерастворенных частиц). Такое распределение элементов свидетельствует о том, что атомы тугоплавкого элемента

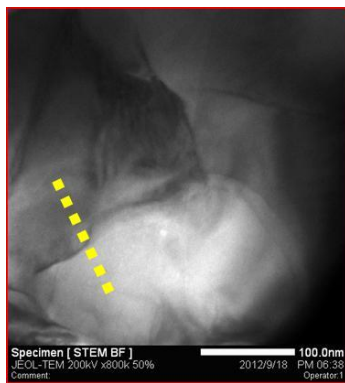
«вымываются» под действием интенсивной деформации и с большой скоростью равномерно распределяются в легкоплавком компоненте.



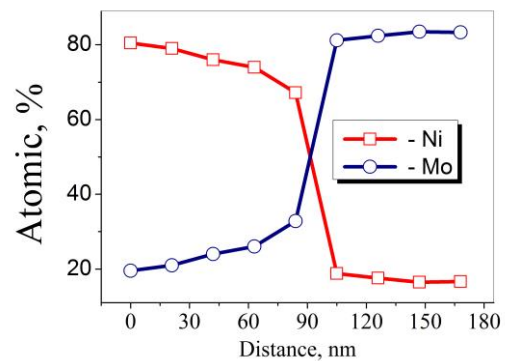
а



б

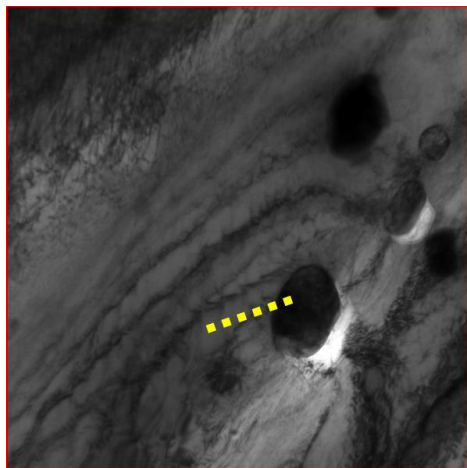


в

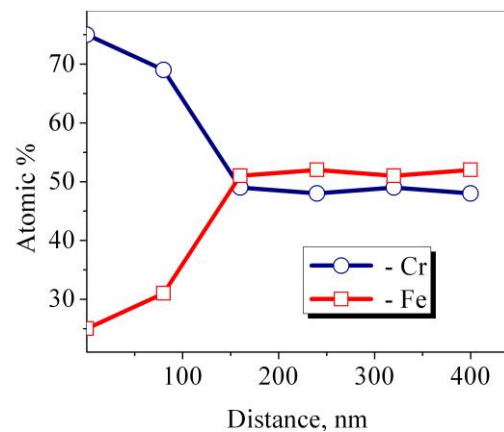


г

Рис. 1. Структура границы раздела Ni-Mo: а, в – микроструктура; б, г - распределение элементов вблизи границы раздела



а



б

Рис. 2. Структура границы раздела Fe-Cr: а – микроструктура; б – распределение элементов вблизи границы раздела

Очевидно, что формирование твердого раствора контролируется не только процессами переноса (транспорта) атомов растворенного вещества в растворителе, но и процессами отделения (экстракции) атомов растворяемого вещества, происходящими на границе раздела между порошинками. Полученные результаты говорят о том, что граница раздела между контактирующими элементами играет важнейшую роль в механизме сплавообразования под

действием больших деформаций. Атомы растворяемого элемента попадают в разрыхленную область на границе раздела, подхватываются вихрем (дисклинациями или турбулентным потоком) и по ротационному механизму с огромной скоростью (например, по механизму турбулентной диффузии [8]) уносятся из приграничной области в растворитель, освобождая места для следующих атомов. При этом особое значение приобретает структура границы раздела, ее размер, толщина и процессы, происходящие в области границы. По-видимому, важным, с точки зрения скорости растворения частиц, является процесс перемещения атомов растворяемого элемента в разрыхленную область границы. Этот процесс идет со скоростью, определяемой параметрами диффузии этих атомов на границу и толщиной самой границы.

Обсуждение результатов. При анализе микромеханизмов *транспорта* (диффузии) растворяемого вещества, обратим внимание на то, что существующие механические модели интенсивной пластической деформации опираются на физическую аналогию этого процесса с турбулентным движением жидкости [12]. Наличие ротационной моды деформации способствует не только созданию разориентированных нанозернистых структур, но может спровоцировать особый механизм ускоренной диффузии [14]. По аналогии с диффузией в турбулентном потоке жидкости такой механизм позволяет реализовать чрезвычайно высокие коэффициенты диффузии, которые на много порядков (10^7), превосходят параметры диффузии стационарных процессов.

Задача экспериментального исследования микромеханизмов массопереноса в твердом теле многократно сложнее, чем в жидкости, а в рассмотренном случае высокотемпературной интенсивной деформации становится не решаемой. Мало того, что процесс происходит в считанные доли секунды при высоких температурах в закрытых объемах, куда невозможно применение регистрирующей техникой, ситуация осложняется еще и тем, что после снятия деформации и охлаждения «застывшая» картина - объект для структурного анализа – существенно искажена релаксационными процессами. Это особенно важно при исследовании атомной реконструкции слоев, примыкающих к границам раздела.

Определенным подспорьем в решении данной задачи являются существующие взгляды на механизмы интенсивной (мегадеформации) материалов, в том числе, при повышенных температурах [14]. Исходя из генезиса механизмов пластической деформации, предполагается, что при больших деформациях процесс формоизменения происходит по ротационному механизму по определенным транспортным каналам – дисклинациям. О работоспособности этого механизма говорит большое количество разориентированных структурных элементов деформационной природы. О том, как осуществляется массоперенос при деформации судить тоже достаточно сложно. Для этого, как правило, используют умозрительные или компьютерные модели. Для подтверждения ротационной модели деформации обычно приводят микроструктуры, полученные методом ТЕМ с указанием разориентировок, но такие фотографии, как правило, существуют для материалов, продеформированных при низких или средних температурах [15].

При высоких температурах возникает конкуренция между дислокационными механизмами деформации и ползучестью (т.е. диффузионным механизмом). При малых скоростях деформации механизмы ползучести более предпочтительны, однако интенсивная деформация, идущая с большими скоростями, способствует включению дислокационных и дисклинационных механизмов. Собственно, альтернатива невелика: либо транспорт растворенных атомов осуществляется по дисклинационным каналам, подобно тому, как по этим каналам перемещаются атомы одного сорта при реализации мегадеформации, либо процесс идет диффузионным (жидкоподобным) путем. Во втором случае также следует ожидать определенных завихрений с включением ротационной составляющей.

Иными словами, реальный механизм *транспорта* установить практически не возможно, а обе имеющиеся гипотезы сводятся к ведущей роли ротационных, вихревых, турбулентных процессов, ответственных за транспорт растворенного элемента. Как это, например, предлагается в механической модели Я.Е. Бейгельзимера [12].

Проблема *отделения* атомов растворяемого элемента от массива (порошинки) под влиянием атомов растворителя сложнее и многогранней. Здесь аналогия с жидкостью практически отсутствует, поскольку необходимо рассматривать процессы, происходящие на границе раздела между двумя твердыми составляющими композита. При этом особое значение приобретает структура границы раздела, ее размер, толщина и процессы, происходящие в области границы. По-видимому, решающим с точки зрения скорости растворения частиц является процесс перемещения атомов растворяемого элемента в разрыхленную область границы. Этот процесс

идет со скоростью, определяемой параметрами диффузии растворяемых атомов на границу и толщиной самой границы.

Это явление можно попытаться изучать с помощью аналитического комплекса JEM-2100F. Переходная область, в которой сосуществуют разнородные атомы, в значительной степени характеризует толщину границы раздела. Однако, измеренная таким образом величина, может быть завышена из-за наклона границы (несмотря на малую толщину фольги) и по причине диффузии атомов в приграничной зоне. Поэтому наблюдаемые в обоих экспериментах значения толщины «переходного» слоя (~20 нм), по всей видимости, больше реальной толщины границы (рис.1,2). Обычно реальная толщина границы составляет 3-5 атомных слоев с каждой стороны, т.е. 2- 4 нм. Эту величину желательно знать, поскольку ее значение и величина коэффициента самодиффузии (или гетеродиффузии) растворяемого элемента будет определять скорость уменьшения размера частички растворяемого элемента.

Процессы, происходящие на границе раздела между растворителем и растворенным элементом предопределяют характер формирующейся структуры. Поскольку в этой узкой области происходит скачек концентрации, то имеются термодинамические предпосылки к возникновению новых фаз с принципиально новыми параметрами (в том числе диффузионными). Здесь следует иметь в виду, что, наряду с термодинамикой, важную роль играет кинетика процесса. В зависимости от температурно-скоростных условий и механизмов диффузии процесс можно повернуть в любую желательную сторону. Поэтому высокотемпературное спекание одной из заготовок привело к реализации условия формирования интерметаллида на границе раздела и, тем самым, замедлило процесс сплавообразования [10, 11].

Заключение

1. В исследованных композициях были реализованы следующие условия для получения твердого раствора из порошковых компонентов. Высокоскоростная интенсивная деформация, позволившая реализовать механизм аномального массопереноса и предотвратить образование новых фаз на границе раздела. Высокая температура деформации, позволившая снизить сопротивление течению в более легкоплавком элементе. Удачный выбор компонентов с точки зрения параметров гетеродиффузии - односторонняя диффузия, где более тугоплавкий элемент легко растворяется в легкоплавком.

2. Рассмотренные двухкомпонентные системы - хороший модельный объект для изучения явления аномальной диффузии при больших деформациях. При дальнейшем исследовании этой системы предполагается изучить влияние скорости, степени и температуры деформации на процесс массопереноса и закономерности формирования приграничной зоны. Изучение влияния концентрации элементов в исследованных системах, а также анализ процессов диффузии в других композициях требует постановки плановой глубоко продуманной работы. Развитие таких исследований необходимо как с научной точки зрения – для установления механизма мегадиффузии при мегадифформации, так и в практическом плане, о чем свидетельствует разработанная в ИПМ НАН Украины технология производства труб из сплава И 434, значительно превосходящих по своим характеристикам литой аналог.

1. *Каракозов Э.С.* Соединение металлов в твердой фазе. – М.: Металлургия, 1976. – 264 с.
2. *Коржов В.П.* Многослойный композит на основе никеля, армированный интерметаллидными слоями / В.П. Коржов, М.И. Карпов, В.М. Кийко // Физика и техника высоких давлений – 2010, Т 20, №4. – С. 101-108
3. *Даниленко Н.И.* Исследования методом аналитической электронной микроскопии нанопрослоек в зоне контакта биметаллов при горячей прокатке в вакууме / Н.И. Даниленко, Ю.Н. Подрезов, Б.В. Борц, А.А. Пархоменко, А.Т. Лопата // Наукові нотатки: Міжвуз. зб. (за напрямом „Інженерна механіка”). – 2011 – Вип. 31, – С. 109-113.
4. *Борц Б.В.* Исследование процессов сварки многослойных структур из кристаллитов различного химического состава с помощью горячей прокатки в вакууме / Б.В. Борц, А.Ф. Ванжа, А.Т. Лопата, И.М. Неклюдов, С.В. Шевченко / Вопросы атомной науки и техники. Серия “Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение” – 2005. – №5(88) – С.156 -158.
5. *Даниленко Н.И.* Исследование границ раздела многокомпонентных материалов с применением аналитической электронной микроскопии / Н.И. Даниленко, Ю.Н. Подрезов, В.В. Щиголев / Физика и техника высоких давлений - 2013. – Т. 23, №1 – С. 108-115.
6. *Эфрос Б.М.* Влияние интенсивной пластической деформации методом пакетной гидроэкструзии на механические свойства и атомную структуру никеля / Б.М. Эфрос, С.Г. Сынков, Е.В. Попова, Т.П. Заика, Л.В. Лолодзе // Физика и техника высоких давлений. – 2002. – Т. 12, №2. – С. 27-37.
7. *Лариков Л.Н.* Диффузия в металлах и сплавах / Л.Н.Лариков, В.И.Исаичев // Киев: Наукова думка, - 1987, - 510с.
8. *Хоменко О. В.* Структура та властивості композиту Cu–30%мас.Сг, отриманого методом динамічного гарячого пресування за різних умов попереднього диспергування попросків / О.В. Хоменко, О.І. Толочин, Ю.І. Найда, А.В. Лаптев, Р.В. Мінакова // Наукові нотатки: Міжвуз. зб. (за напрямом „Інженерна механіка”). – 2011. – Вип.31. – С. 403-407.

© *Н.И. Даниленко, Ю.Н. Подрезов, И.И. Иванова, А.Н. Демидик, Н.А. Крылова*

9. Толочин А. И. Ультрамелкозернистый твердый сплав ВК40. II. Связь механических свойств со структурой / А.И.Толочин, А.В. Лаптев, М.Е. Головкова, М.С. Ковальченко // Порошковая металлургия. – 2008. – №5/6. – С. 66-76.
10. Иванова И.И. Активация сплавообразования в порошковых двухкомпонентных системах в процессе горячей деформации / И.И. Иванова, А.Н. Демидик, А.А. Сотник // Порошковая металлургия. – 2001. – № 3-4. – С. 58-63.
11. Иванова И.И. Разработка технологии получения беспористых порошковых сплавов системы никель-молибден / И.И.Иванова, А.Н.Демидик // Порошковая металлургия – 2001. – № 5-6. – С. 50-59.
12. Бейгельзимер Я. Е. Простой сдвиг металлов: что это такое? // ФТВД. – 2010. Т. 20, № 4. – С. 40-52.
13. Монин А.С. Статистическая гидромеханика А.С. Монин, А.М. Яглом // Гидрометеоздат, Санкт-Петербург – 1992. – т. 1. – 231 с.
14. Лихачев В.А. Введение в теорию дисклинаций / В.А. Лихачев, Р.Ю. Хайров // – Л.: Изд-во Ленинград. ун-та, - 1975. – 183 с.
15. Вергазов А.М. Исследования фрагментированной структуры, образующейся в молибдене при активной пластической деформации / А.М. Вергазов, В.А. Лихачев, В.В. Рыбин // ФММ,- 1976. – 42, Вып. 6. – С. 1240-1246.

Стаття надійшла до редакції 24.04.2013.