

PACS: 61.72.Ss, 61.72.Mm, 81.20.Jr, 83.70.Dk

Н.И. Даниленко¹, Ю.Н. Подрезов¹, В.В. Щиголев²

ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАНИЦ РАЗДЕЛА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

¹Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины
ул. Кржижановского, 3, г. Киев, 03142, Украина

²Донецкий юридический институт
ул. Засядько, 13, г. Донецк, 83054, Украина

Статья поступила в редакцию 24 декабря 2012 года

Применение аналитической электронной микроскопии позволяет более точно определить структуру и химический состав межфазных границ. На образцах слоистого композиционного материала Cu–Nb, полученного методом вакуумной прокатки, и сплавов Ni–Mo и Fe–Cr, полученных методом порошковой металлургии, проведен анализ распределения элементов в зоне контакта.

Ключевые слова: аналитическая электронная микроскопия, зона контакта, Cu–Nb, Ni–Mo, Fe–Cr

Застосування аналітичної електронної мікроскопії дозволяє точніше визначити структуру та хімічний склад міжфазних границь. На зразках шарового композиційного матеріалу Cu–Nb, отриманого методом вакуумної прокатки, і сплавів Ni–Mo і Fe–Cr, отриманих методом порошкової металургії, проведено аналіз розподілу елементів у зоні контакту.

Ключові слова: аналітична електронна мікроскопія, зона контакту, Cu–Nb, Ni–Mo, Fe–Cr

Методы пластической деформации широко используются для создания гетерокомпонентных композитов. Для понимания механизма взаимодействия между разнородными элементами необходим прецизионный анализ распределения элементов в области, примыкающей к границе раздела между разнородными элементами. Традиционно для этого используется рентгеновский микроанализ массивных образцов (например, шлифов). Согласно [1–3] анализ химической неоднородности в зоне контакта двух элементов может давать существенное завышение толщины переходного слоя, поскольку под воздействием электронов находится объем больше $1 \mu\text{m}^3$. Более точные результаты микроанализа можно получить при исследовании тонких фольг

толщиной до 100 nm. В этом случае при диаметре электронного пучка 0.5–1.5 nm удается повысить локальность количественного рентгеновского микроанализа до нескольких нанометров.

Цель работы – изучение влияния структурной и химической микронеоднородностей в зоне контакта при горячей прокатке биметаллов и высокотемпературной деформации порошковой системы, состоящей из разнородных порошков.

Горячую прокатку в вакууме осуществляли по методике, разработанной в Харьковском физико-техническом институте НАН Украины [4]. Исходный образец, состоящий из набора слоев St. steel–Cu–Nb–Ti, прокатывали до суммарной деформации 27–30% при температуре 950°C на прокатном стане ДУО-170 в вакууме $p = 10^{-2}–10^{-3}$ Pa [4]. Исследовали влияние структурной и химической микронеоднородностей в зоне контакта медь–ниобий на процессы контактообразования. Для этого из сваренного пакета на электроискровом станке отрезали пластину толщиной 0.3 mm, из которой изготавливали образцы для электронно-микроскопических исследований. Утонение образца «*cross-section*» с двух сторон осуществляли ионным травлением по границе раздела Cu–Nb твердофазного соединения.

Анализ распределения компонентов по границе раздела производили с помощью аналитического комплекса – микроскопа JEM-2100F с рентгеновским микроанализатором INCA-EDS. Дополнительно были вырезаны образцы $2.5 \times 5 \times 35$ mm для испытания на изгиб таким образом, что граница раздела биметаллов располагалась перпендикулярно длинной оси образца. В границу раздела биметаллов вводили электроискровую трещину.

На рис. 1 представлена структура границы раздела биметаллического композита Cu–Nb, полученная методом темнопольной электронной микроскопии. Анализ структур свидетельствует о том, что граница раздела выглядит как узкая область с особым контрастом. Обращает на себя внимание, что область, в которой происходит соединение меди и ниобия, составляет несколько нанометров, в то время как в работе [5] отмечено, что ширина этой зоны составляет примерно 3 μm (рис. 2). Поэтому нами были дополнительно выполнены прецизионные исследования химической микронеоднородности вблизи границы раздела на образце «*cross-section*» методом аналитической просвечивающей электронной микроскопии.

Применение современных методов аналитической электронной микроскопии позволяет строить профиль распределения элементов вдоль какого-либо направления с шагом в несколько нанометров. На рис. 3,а представлена характерная структура с указанием точек, в которых производили локальный рентгеновский микроанализ. Как правило, направление, вдоль которого изучали распределение элементов, было перпендикулярно границе раздела биметалла.

На рис. 3,б показано изменение концентрации Cu и Nb в области границы раздела. Видно, что при малом (5–10 nm) шаге между точками толщина

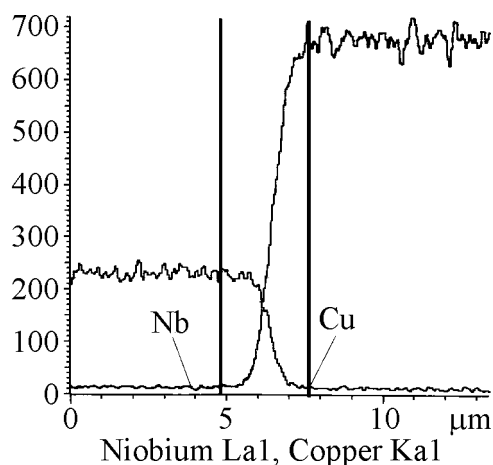
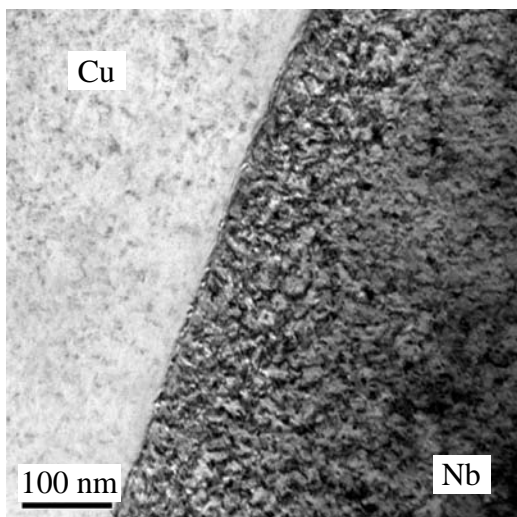
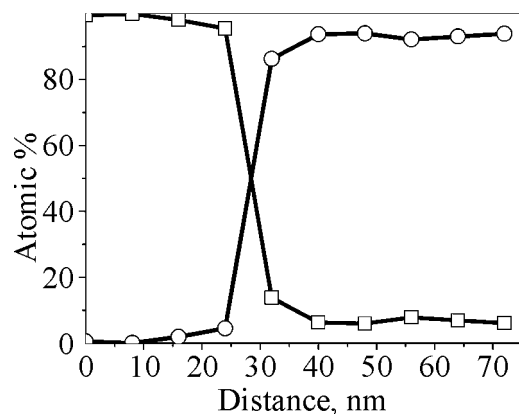
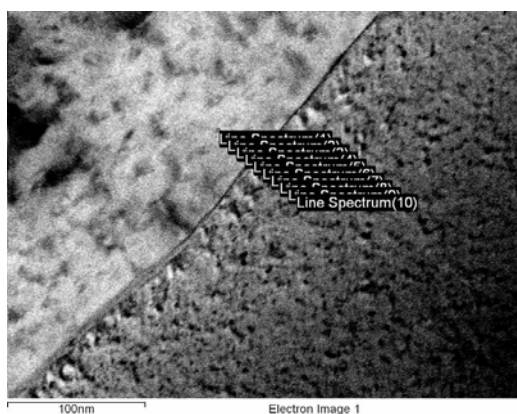


Рис. 1. Структура границы раздела медь–ниобий

Рис. 2. Распределение ниобия (кривая 1) и меди (кривая 2) вблизи границы раздела [5]



a

б

Рис. 3. Граница раздела медь–ниобий: *a* – структура границы; *б* – распределение меди (–□–) и ниобия (–○–)

переходной области имеет размеры $\sim 3\text{--}5$ nm. Применение электронной микроскопии высокого разрешения и метода фурье-обработки изображения (FFT) границы раздела между Cu и Nb (рис. 4) [5] позволяет утверждать, что процесс взаимного проникновения элементов происходит на глубину нескольких межатомных расстояний. По-видимому, такой вывод достаточно логичен, поскольку время нахождения образца в активной зоне деформации достаточно мало и степень деформации невелика (30%). Однако даже таких тонких слоев достаточно для создания физического контакта, где связи между разнородными элементами настолько сильны, что их прочность практически не уступает прочности однокомпонентных связей. Для проверки этого утверждения нами были проведены испытания на изгиб образца с трещиной, введенной в плоскость контакта. В данном случае

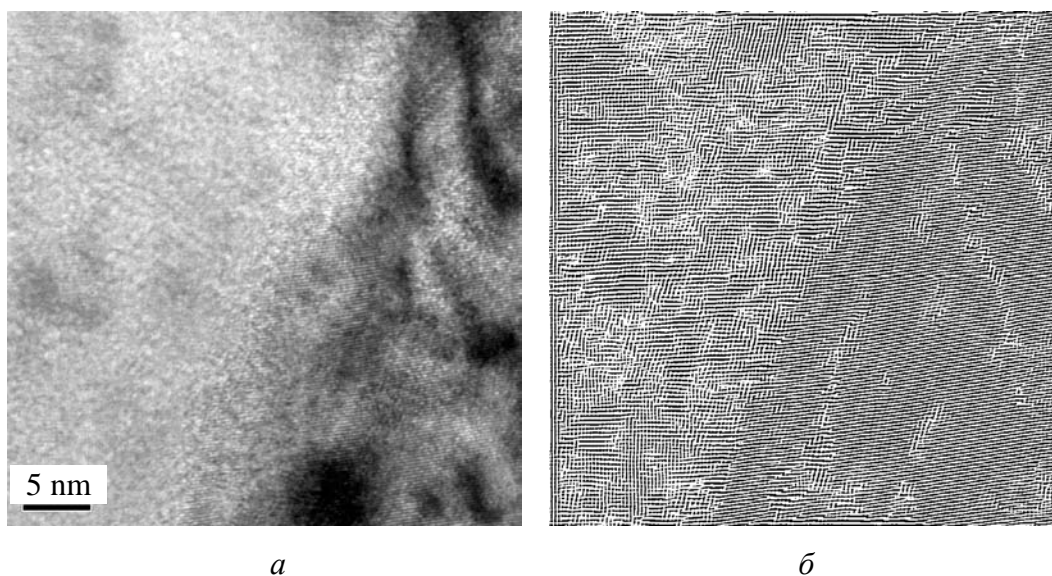


Рис. 4. Структура зоны контакта медь–ниобий: *a* – прямое разрешение границы; *б* – изображение после FFT

использовали классическое представление из теории межкристаллитного разрушения, согласно которому при наличии границы раздела трещина распространяется в направлении, требующем минимальных затрат для разрыва межатомных связей. Как видно из фрактографического анализа (рис. 5), трещина, введенная в границу раздела, не распространяется вдоль этой плоскости, а предпочитает вскрывать более слабый структурный элемент (в данном случае – медь).

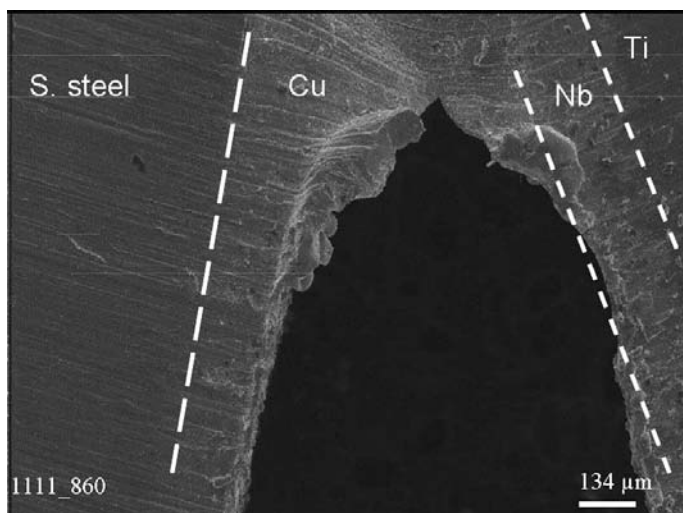


Рис. 5. Разрушение образца с трещиной в плоскости контакта медь–ниобий

Задача об анализе распределения элементов на границе раздела в порошковых двухкомпонентных системах возникла в связи с необходимостью исследовать явление активации сплавообразования в процессе горячей деформации, обнаруженное авторами работ [6,7]. На примере системы Ni–Mo ими впервые была продемонстрирована аномально-высокая диффузия в порош-

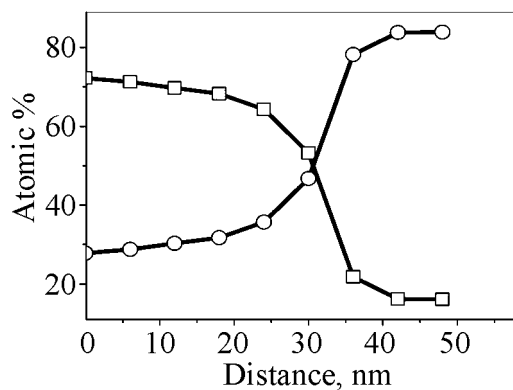
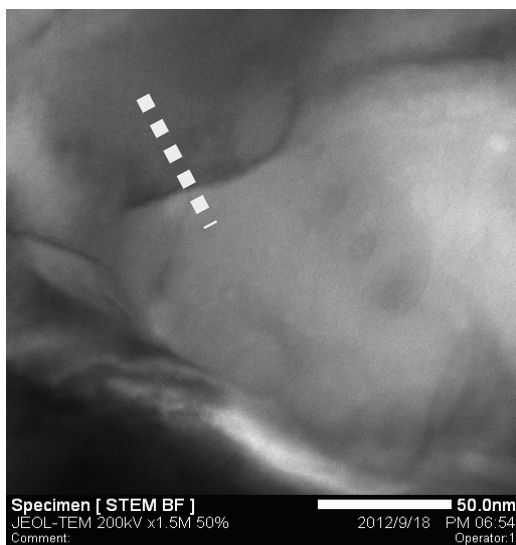
ковых композитах. Образцы, состоящие из смеси разнородных порошков, в результате высокотемпературной деформации за очень короткое время превращались в однородный твердый раствор.

В наших экспериментах исследовались порошковые композиты 80Ni–20Mo и 50Fe–50Cr. Обе пары характеризуются односторонней диффузией, причем более тугоплавкий компонент имеет значительно большую диффузионную подвижность в легкоплавком, что особенно важно ввиду чувствительности сдвиговых напряжений к гомологической (нормированной на температуру плавления) температуре деформации. Порошки смешивали в специальном барабане, прессовали, спекали при низкой температуре, а затем экструдировали при температуре 1200°C до большой степени деформации $e \sim 2$ за короткое (доли секунды) время.

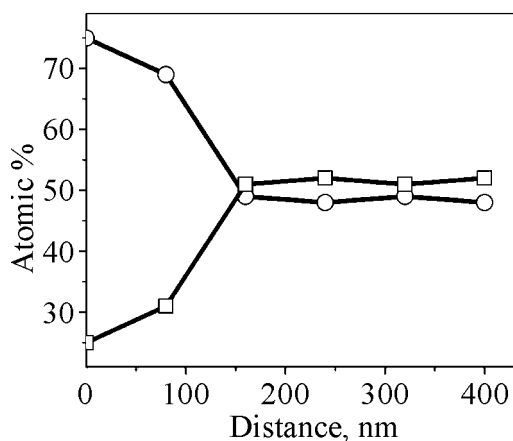
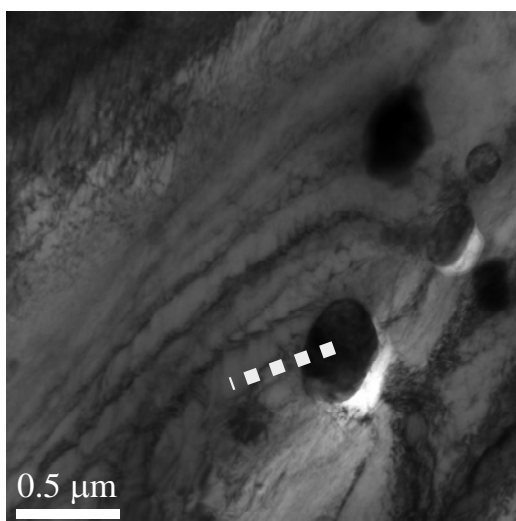
Из экструдированных прутков вырезали образцы толщиной 1 mm и диаметром 3 mm, которые механически утоняли до толщины 0.1 mm, затем проводили ионное утонение до появления отверстия. Электронно-микроскопические исследования проводили на микроскопе прямого разрешения с приставкой для прецизионного химического анализа. Химический анализ областей, примыкающих к отверстию, показал наличие недорастворившихся частиц тугоплавких элементов: Mo – в первом сплаве и Cr – во втором, а также твердого раствора – соответственно Mo в Ni и Cr в Fe. Соотношение элементов по всему исследованному сечению твердого раствора было практически неизменным: 81Ni–19Mo – для первого случая и 52Fe–48Cr – для второго. Такое распределение элементов свидетельствует о том, что атомы тугоплавкого элемента «вымываются» под действием интенсивной деформации и с большой скоростью равномерно распределяются в легкоплавком компоненте. Очевидно, что скорость растворения тугоплавкого элемента контролируется процессами, происходящими на границе раздела между порошинками, поэтому результаты прецизионного химического анализа, проведенного вблизи границ раздела композита, позволяют уточнить механизм диффузии при сплавообразовании. Эксперименты, выполненные на сплавах 80Ni–20Mo (рис. 6, I) и Fe–Cr (рис. 6, II), показали, что в обоих случаях наблюдается резкий скачок изменения концентрации в очень узкой (~ 20 nm) приграничной области. За ее пределами фиксируются, с одной стороны, практически нелегированные частицы тугоплавкого элемента (концентрация $\sim 90\%$), с другой – твердый раствор, концентрация которого практически сразу соответствует составу композита (за вычетом вклада нерастворенных частиц).

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

I



II



a

б

Рис. 6. Структура границы раздела Ni–Mo (I) и Fe–Cr (II): *a* – микроструктура; *б* – распределение элементов вблизи границы раздела: –□– – Ni, –○– – Mo, –△– – Cr, –◇– – Fe

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, решающим с точки зрения скорости растворения частиц является процесс перемещения атомов растворяемого элемента в разрыхленную область границы. Данный процесс идет со скоростью, определяемой параметрами диффузии этих атомов и толщиной самой границы.

Таким образом, представленные в работе примеры показывают, что прецизионные исследования границ раздела с применением аналитической электронной микроскопии позволяют не только многократно повысить локальность количественного анализа распределения элементов в околограничных областях, но и значительно продвинуться в понимании механизмов контактообразования и диффузии в гетерокомпонентных композитах.

1. *D.B. Williams, C.B. Carter*, Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science, Plenum Press, New York (1996).
2. *D.B. Williams, J.I. Goldstein, D.E. Newbury*, X-Ray Spectrometry in Electron Beam Instruments, Plenum Press, New York, NY (1995).
3. *Дж. Голдстейн, Д. Ньюбери, П. Элчин, Д. Джой, Ч. Фиори, Э. Лифшин*, Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ, Мир, Москва (1984).
4. *Б.В. Борц, Н.И. Даниленко, И.М. Неклюдов, А.А. Пархоменко, С.А. Фирстов*, Металлофиз. новейшие технол. **33**, 1035 (2011).
5. *Н.И. Даниленко, Ю.Н. Подрезов, Б.В. Борц, А.А. Пархоменко, А.Т. Лопата*, Міжвузівський збірник «Наукові нотатки», Луцьк (2011), вип. 31, с. 119–113.
6. *И.И. Иванова, А.Н. Демидик, А.А. Сотник*, Порошковая металлургия № 3–4, 58 (2001).
7. *И.И. Иванова, А.Н. Демидик*, Порошковая металлургия № 5–6, 50 (2001).
8. *Я.Е. Бейгельзимер*, ФТВД **20**, № 4, 40 (2010).

M. Danylenko, Yu. Podrezov, V. Schygolev

STUDYING OF INTERFACES IN MULTICOMPONENT MATERIALS WITH THE USING OF ANALYTICAL ELECTRON MICROSCOPY

The method of analytical electronic microscopy was used for the study of interfaces between heterogeneous elements. High locality of quantitative X-ray microanalyse is achieved by the test of thin foils (thickness about 100 nm) and fine electron beam (0.5–15 nm). The transitional area thickness in the layered composite of Cu–Nb was estimated at 2.5 μm by standard X-ray microanalysis of bulk sample. Being carried out on analytical complex JEM-2100F of thin foils, the analysis shows that for a small step between the analyzed points (5–10 nm), the transitional area is \sim 3–5 nm. HR TEM and method of FFT of Cu–Nb interface show that the process of mutual penetration of elements takes place within of a few interplanar spacings. In powder composites of 80Ni–20Mo and 50Fe–50Cr, abnormal high diffusion was detected. Both pairs are characterized by unidirectional diffusion, and more, refractory component has considerably higher diffusive mobility than low-melt one. The results indicate that the interface between contacting elements plays a substantial role in the mechanism of alloy formation under the effect of high deformations. The results presented in paper show that precise studying of interfaces with the use of analytical electron microscopy allows not only increase in locality of the quantitative analysis of distribution of elements in near-interface areas but also considerable advance in understanding of mechanisms of contact formation and diffusion in heterocomponent composites.

Keywords: analytical electron microscopy, area of contact, Cu–Nb, Ni–Mo, Fe–Cr

Fig. 1. Structure of interphase copper-niobium boundary

Fig. 2. Distributing of elements near-boundary area [5]

Fig. 3. Interphase copper–niobium boundary: *a* – structure of boundary, *b* – distribution of elements (–□–) and (–○–)

Fig. 4. Structure of area of copper–niobium contact: *a* – high resolution of boundary; *b* – FFT development

Fig. 5. Fracture of sample with a crack in plane of copper–niobium contact

Fig. 6. Structure of interphase boundary of Ni–Mo (I) and Fe–Cr (II): *a* – microstructure; *b* – distribution of elements near-boundary area: –□– – Ni, –○– – Mo, –△– – Cr, –◇– – Fe