

УДК 539.23, 539.216.1, 548.4

Влияние продолжительности механической активации на параметры микроструктуры и уровень микротвердости порошка тантала

И.А. Дитенберг^{1,2,3}, К.И. Денисов^{1,2}, Ю.П. Пинжин^{1,2}, М.А. Корчагин⁴,
А.Н. Тюменцев^{1,2,3}, И.А. Швец²

¹ Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, 634021, Россия

² Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, 634050, Россия

³ Сибирский физико-технический институт, Томск, 634050, Россия

⁴ Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, 630128, Россия

С применением методов рентгеноструктурного анализа, растровой и просвечивающей электронной микроскопии проведено исследование особенностей микроструктуры порошка тантала в зависимости от интенсивности механической активации. Количественно аттестованы параметры зеренно-субзеренной и дефектной структуры. Обсуждаются особенности и механизмы формирования высокодефектных структурных состояний и их влияние на параметры микротвердости.

Ключевые слова: тантал, механическая активация, шаровые мельницы, растровая и просвечивающая электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ, микротвердость, микроструктура

Effect of the mechanical activation time on microstructure and microhardness of tantalum powder

I.A. Ditenberg^{1,2,3}, K.I. Denisov^{1,2}, Yu.P. Pinzhin^{1,2}, M.A. Korchagin⁴,
A.N. Tyumentsev^{1,2,3}, and I.A. Shvets²

¹ Institute of Strength Physics and Materials Science, SB RAS, Tomsk, 634021, Russia

² National Research Tomsk State University, Tomsk, 634050, Russia

³ Siberian Physical-Technical Institute, Tomsk, 634050, Russia

⁴ Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, SB RAS, Novosibirsk, 630128, Russia

In the work, we studied the microstructural peculiarities of tantalum powder depending on the mechanical activation time by X-ray diffraction and scanning and transmission electron microscopy. The parameters of grain-subgrain structure and defect structure were quantitatively estimated. Peculiarities and formation mechanisms of high-defect structural states and their effect on microhardness were discussed.

Keywords: tantalum, mechanical activation, ball mills, scanning and transmission electron microscopy, X-ray diffraction analysis, microhardness, microstructure

1. Введение

Ранее в работах [1–3] было установлено, что в порошке Nb и композитах Nb–Al, Ti–Al после механической активации формируются высокодефектные структурные состояния, характеризующиеся высокими (сотни градусов на микрометр) значениями кривизны кристаллической решетки и большой плотностью дислинаций на границах субмикро- или нанокристаллов.

В процессе детального электронно-микроскопического анализа дискретных и непрерывных разориентировок в порошке Nb и механокомпозите Nb–Al обнаружены двухуровневые субструктуры — нанозерна размерами от 50 до 100 нм, содержащие субзерна размерами около 20 и менее нанометров с малоугловыми границами разориентации, с упругой кривизной кристаллической решетки $\chi_{ij} \approx 100^\circ \dots 200^\circ \text{ мкм}^{-1}$ и значениями ротора

или градиентов кривизны $\partial\chi_{ij}/\partial r > 100 \text{ мкм}^{-2}$ и высокими (до $10E \text{ мкм}^{-1}$) локальными градиентами (моментами) напряжений [2].

Таким образом, в процессе механической активации порошков металлических материалов и композитов на их основе формируются структурные состояния, подобные тем, что наблюдаются в металлах и сплавах после интенсивной пластической деформации методом кручения под давлением [4–8]. Для выявления общих закономерностей и индивидуальных особенностей формирования этих состояний в материалах разного класса необходимо проведение подобных исследований на порошках металлических материалов с различными характеристиками прочности и пластичности, релаксационной способностью, типом кристаллической решетки и т.д.

2. Материал и методика исследования

В работе использован порошок тантала (99.99 %) после 1 и 5 мин механической активации в энергонапряженной (40 g) планетарной шаровой мельнице АГО-2 со стальной оснасткой в атмосфере аргона [9].

Рентгеноструктурный анализ проведен на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 с излучением $\text{CuK}\alpha$ и шагом 0.01° . Средний размер областей когерентного рассеяния и величину микроискажений $\Delta d/d$ решетки определяли путем полнопрофильного анализа с использованием программы POWDER CELL 2.4 и анализа по методу Вилкинсона.

Исследования методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии проведены с примене-

нием микроскопов Philips SEM 515, Philips CM-12 и Philips CM-30. Микротвердость H_m определяли методом Виккерса на приборе Neophot 21 путем измерения на отдельных частицах порошка и их конгломератах, для чего изготавливали компакты на основе смеси изучаемого порошка с эпоксидным клеем. Нагрузка составляла 0.051 кг, выдержка — 15 с.

Для исследования порошка после механической активации методом просвечивающей электронной микроскопии суспензию из него в петролейном эфире осаждали на предварительно подготовленную углеродную пленку. При изучении особенностей структурных состояний с высокой кривизной кристаллической решетки применяли специальные электронно-микроскопические методы темнопольного анализа высоких непрерывных и дискретных разориентировок [2, 7, 10], позволяющие провести количественную аттестацию параметров дефектной микроструктуры.

3. Влияние механической активации на особенности микроструктуры и уровень микротвердости

Установлено, что увеличение продолжительности механической активации от 1 до 5 мин приводит, с одной стороны, к более интенсивному измельчению порошка, с другой, обеспечивает формирование конгломератов из мелких частиц (рис. 1). В связи с этим вместо большого количества частиц с размерами от нескольких нанометров до сотен микрометров (рис. 1, а, в) наблюда-

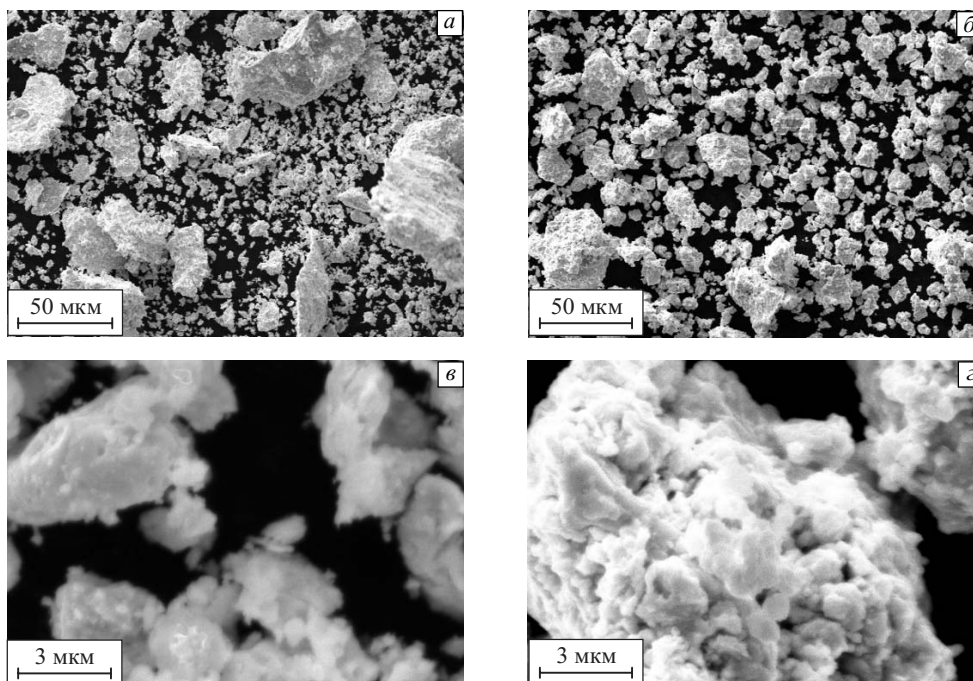


Рис. 1. Изображения частиц и конгломератов частиц порошка Та после 1 (а, в) и 5 мин (б, г) механической активации. Растровая электронная микроскопия

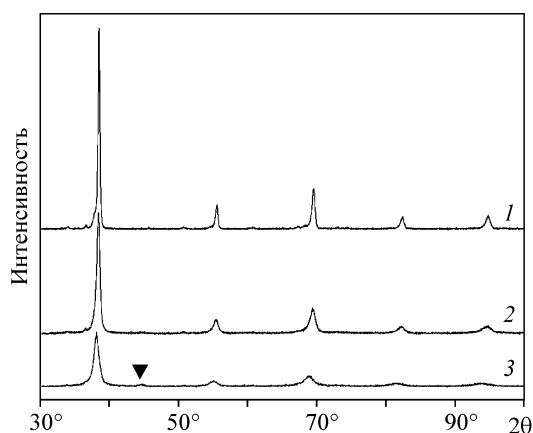


Рис. 2. Рентгенограммы порошка Ta до обработки (1), после 1 (2) и 5 мин (3) механической активации. Излучение $\text{CuK}\alpha$. ▼ — положение очень слабого пика Fe после 5 мин активации

ются как отдельные частицы размерами от десятков до сотен нанометров, так и их конгломераты (рис. 1, в, з) размерами от нескольких микрометров до нескольких десятков микрометров.

На рис. 2 представлены результаты рентгеноструктурного анализа порошка тантала без активации и после механической активации в течение 1 и 5 мин.

Как видно из анализа этих данных, увеличение продолжительности механической активации приводит к существенному уширению рентгеновских пиков (рис. 2). В результате обработки рентгенограмм установлено, что уже после 1 мин механической активации наблюдается значительное уменьшение размеров областей когерентного рассеяния (табл. 1). При этом продолжение активации до 5 мин приводит к их двукратному уменьшению. Обнаруженное немонокотное уменьшение указанных выше размеров областей когерентного рассеяния сопровождается ростом значений микроискажений ($\Delta d/d$, табл. 1).

Обнаружено немонокотное изменение микротвердости изучаемого порошка (табл. 1). Наблюдается резкое увеличение после 1 мин и достижение максимальных значений после 5 мин механической активации. Разброс в значениях микротвердости после 1 и 5 мин обработки (табл. 1) является, по-видимому, следствием высокой неоднородности формирующихся в процессе деформации структурных состояний.

Обнаружено также, что в процессе механической активации происходит интенсивное взаимодействие обрабатываемого порошка с материалом гарнитуры мельниц, результатом чего является появление на рентгенограммах (рис. 2) пиков железа, интенсивность которых свидетельствует о содержании последнего после 5 мин обработки не менее чем 7 вес. %. Ранее аналогичное проникновение элемента гарнитуры мельниц в обрабатываемый материал было обнаружено при исследова-

нии влияния механической активации на параметры микроструктуры порошка Nb [3].

В процессе электронно-микроскопического исследования установлено, что микроструктура порошка тантала после механической активации качественно подобна структуре ниобия после аналогичной обработки [2, 3]. Важной особенностью является наличие после 1 мин обработки двух типов структурного состояния: зерна размерами до 100 нм, характеризующиеся низкой дефектностью, и зерна аналогичных размеров, фрагментированные на субзерна размерами от нескольких нанометров до нескольких десятков нанометров. После 5 мин механической активации наблюдается только структурное состояние второго типа.

На светлопольных электронно-микроскопических изображениях отдельных фрагментированных частиц порошка (рис. 3, а) и конгломератов из них (рис. 3, б) как после 1 мин, так и после 5 мин активации наблюдаются сильно искаженные контуры экстинкции, что свидетельствует о формировании микроструктуры с высокой кривизной кристаллической решетки [2, 7, 10]. Сложный характер дифракционного контраста не позволяет по светлопольным изображениям определить параметры зеренно-субзеренной и дефектной структуры.

В процессе темнопольного анализа разориентировок в порошке тантала после 1 и 5 мин механической активации обнаружено формирование двухуровневых наноструктурных состояний, которые, как известно [2, 5–8], характеризуются дипольным или мультипольным характером переориентации кристаллической решетки. Сравнительные электронно-микроскопические исследования показали, что после 1 мин обработки в частицах порошка тантала сохраняются участки, на которых такие состояния не сформированы, в то время как после 5 мин они представлены практически во всем объеме изучаемого материала. Как известно [5–8], отличительной особенностью двухуровневых структурных состояний является высокая плотность мало- и большеугловых границ, для которых характерны разориентировки как непрерывного, так и дискретного плюс непрерывного типа. Пример темнопольного анализа разориентировок, проведенного в порошке тантала после 5 мин активации, представлен на рис. 4.

Таблица 1

Результаты рентгеноструктурного анализа и измерения параметров микротвердости

$t_{\text{МА}}$, мин	ОКР, нм	$\Delta d/d$, %	$H_{\text{ц}}$, ГПа
0	72.0	0.26	1.7
1	24.4	0.44	5...7
5	13.4	0.68	8...11

МА — механическая активация, ОКР — область когерентного рассеяния

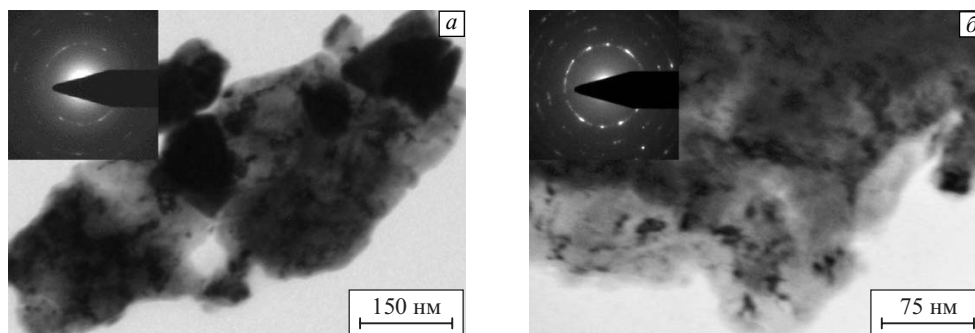


Рис. 3. Светлопольные изображения микроструктуры порошка Та после 1 (а) и 5 мин (б) механической активации. Просвечивающая электронная микроскопия

На участках 1, 2 и 3 анализируемой области (рис. 4) наблюдается сложное поведение контура экстинкции. Установлено, что на участке 1 при наклоне гониометра $\Delta\varphi$ на 4° контур плавно перемещается на расстояние $\Delta r \approx 10$ нм. Аналогичное поведение контура экстинкции наблюдается на участке 3: при наклоне на 4° контур перемещается на $\Delta r \approx 9.7$ нм. В соответствии с формулой $\chi_{ij} \approx \Delta\varphi \sin \beta / (\Delta r)$ [2, 7], может быть определено значение одной из компонент тензора изгиба-кручения. С учетом угла между вектором действующего отражения и направлением проекции оси наклона гониометра $\beta \approx 80^\circ$ (картина микродифракции на рис. 4, а), а также точности определения значения, χ_{ij} на участках 1 и 3 достигает $400^\circ \pm 30^\circ \text{ мкм}^{-1}$.

В то же время на участке 2 (рис. 4) прерывистый характер перемещения контура экстинкции свиде-

тельствует о наличии структурных состояний с разориентировками дискретного плюс непрерывного типа [2, 7]. К сожалению, достоверно определить количественные параметры этих состояний в данном случае не удается.

Таким образом, в тантале после механической активации формируются двухуровневые структурные состояния, характеризуемые как нанозерна (≤ 100 нм), состоящими из нанофрагментов размерами от 5 до 20 нм, так и отдельными кристаллитами таких же размеров. Значения кривизны кристаллической решетки в этих объектах достигают нескольких сотен градусов на микрометр.

Приведенные данные о кривизне кристаллической решетки позволяют оценить величину локальных внутренних напряжений и (при наличии градиентов кривиз-

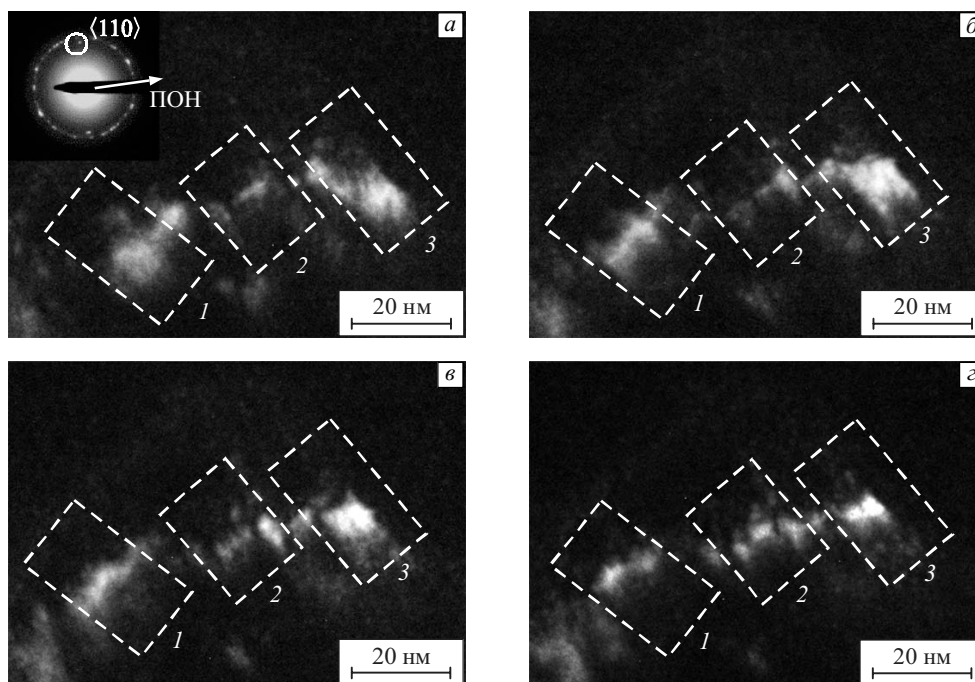


Рис. 4. Пример темнопольного анализа разориентировок в порошке Та после 5 мин механической активации. $\varphi = 1^\circ$ (а), 3° (б), 4° (в), 5° (г). Просвечивающая электронная микроскопия. ПОН — проекция оси наклона

ны) градиентов этих напряжений по формулам [2, 7]:

$$\sigma_{\text{loc}} \approx \frac{E\Delta h}{2} \chi_{ij}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial \sigma_{\text{loc}}}{\partial r} \approx \frac{E\Delta h}{2} \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial r}, \quad (2)$$

где Δh — характерные размеры зоны высокой кривизны кристаллической решетки.

При указанных выше характерных размерах зон с высокой кривизной кристаллической решетки от 5 до 20 нм и значений $\chi_{ij} \approx 400^\circ \pm 30^\circ \text{ мкм}^{-1}$:

$$\sigma_{\text{loc}} \approx E/60 \dots E/15,$$

$$\partial \sigma_{\text{loc}} / \partial r \approx E/8 \dots E/2 \text{ мкм}^{-1}.$$

4. Обсуждение результатов

В соответствии с [11], размеры микрообъемов градиентных дислокационно-дисклинационных субструктур с непрерывными разориентировками Δh , способных быть зародышами дискретных границ разориентации, фактически определяют и размеры субмикро- или нанозерен и субзерен. Как видно из полученных результатов, в тантале после механической активации характерные размеры зон обнаружения высокой кривизны кристаллической решетки составляют от нескольких нанометров до 20 нм. Обнаруженные в работе значения кривизны фактически отражают особенности изменения ориентации кристаллической решетки и имеют смысл только при рассмотрении с учетом характерных размеров зон ее существования. При этом важным вопросом является выявление физической природы этой кривизны. Так, в работах [6, 7] в рамках дислокационной модели упругопластической кривизны кристаллической решетки, в соответствии с формулой $\rho_{\pm} = \rho_{-} - \rho_{+} = \chi_{ij}/b$ (где b — модуль вектора Бюргера дислокации), показано, что при значениях $\chi_{ij} \approx 200^\circ \dots 300^\circ \text{ мкм}^{-1}$ необходимая для формирования указанной выше кривизны плотность геометрически необходимых дислокаций $\rho_{\pm} \approx (1.0 \dots 1.5) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$. С учетом установленных в настоящей работе высоких (до $400^\circ \text{ мкм}^{-1}$) значений кривизны в тантале, ρ_{\pm} достигает $\approx 2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Расстояния между дислокациями составляют при этом около 10 нм, т.е. соизмеримы с размерами нанозерен и субнанозерен. Эта оценка, а также отсутствие в зонах обнаружения кривизны каких-либо признаков дислокационного контраста (рис. 4) свидетельствуют о непригодности дислокационной модели непрерывных разориентировок. Все это позволяет утверждать, что обнаруженная в нанозернах и субзернах размерами не более 20 нм необычно высокая (сотни градусов на микрометр) кривизна кристаллической решетки является упругой. В этом случае, в соответствии с [6, 7], дефектами, приводящими к формированию высокой кривизны кристаллической решетки, являются не геометрически необходимые дислокации, а дефекты типа скопления частич-

ных дисклинаций на границах субмикро- и нанокристаллов, обнаруженных нами ранее в субмикроструктурных состояниях металлических материалов после больших пластических деформаций [12, 13].

Отметим, что аналогичные структурные состояния, характеризующиеся наномасштабными ($\approx 3 \text{ нм}$) объектами с высокой (до $200^\circ \dots 300^\circ \text{ мкм}^{-1}$) кривизной кристаллической решетки, ранее были обнаружены нами в никеле после больших пластических деформаций [6, 8, 14]. Как показано в этих работах, на фоне характерного для наноструктурных состояний снижения дислокационной активности в этих состояниях создаются наиболее благоприятные (высокие локальные градиенты напряжений и концентрация точечных дефектов) кинетические условия для активации квазивязких механизмов пластической деформации и переориентации кристаллической решетки. Как видно из полученных результатов и проведенных оценок σ_{loc} и $\partial \sigma_{\text{loc}} / \partial r$, в процессе механической активации порошка тантала эти условия выполняются в полной мере. Следовательно, в качестве одного из основных механизмов формирования двухуровневой структуры дипольно-мультипольного типа может рассматриваться квазивязкий механизм фрагментации и переориентации кристалла потоками неравновесных точечных дефектов в полях градиентов диагональных компонент тензора напряжений [6, 14].

Таким образом, наблюдается качественное подобие в формировании после больших пластических деформаций высокодефектных структурных состояний в металлических материалах разного класса [1, 2, 4–8, 14].

5. Заключение

Установлено, что в процессе механической активации в порошке тантала формируется двухуровневое структурное состояние: наноразмерные (50...100 нм) зерна, разделенные малоугловыми границами дискретного и непрерывного типа на нанофрагменты (от 5 до 20 нм), характеризующиеся высокими (сотни градусов на микрометр) значениями кривизны кристаллической решетки.

Кривизна кристаллической решетки является преимущественно упругой и определяется спецификой структуры границ нанокристаллов.

В качестве одного из основных механизмов формирования двухуровневой структуры дипольно-мультипольного типа предложен квазивязкий механизм фрагментации и переориентации кристалла потоками неравновесных точечных дефектов в полях градиентов диагональных компонент тензора напряжений.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке междисциплинарного интеграционного проекта фундаментальных исследований СО РАН № 72, ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. № 14.А18.21.0243, гран-

тов Президента РФ МК-85.2011.8 и РФФИ № 12-02-31163 мол_а. Исследование проведено на оборудовании Томского материаловедческого центра коллективного пользования ТГУ и Центра наноструктурных материалов и нанотехнологий НИУ БелГУ.

Литература

1. Тюменцев А.Н., Дитенберг И.А., Корчагин М.А. Исследование влияния интенсивного механического воздействия на параметры микроструктуры механокомпозитов состава $3\text{Ti} + \text{Al}$ // ФММ. – 2011. – Т. 111. – № 2. – С. 195–202.
2. Дитенберг И.А., Тюменцев А.Н., Денисов К.И., Корчагин М.А. Особенности формирования высокодефектных структурных состояний в механокомпозитах и порошках ниобия и алюминия в процессе интенсивного деформационного воздействия в планетарных шаровых мельницах // Физ. мезомех. – 2011. – Т. 14. – № 6. – С. 53–62.
3. Денисов К.И., Дитенберг И.А. Комплексное изучение параметров микроструктуры и свойств порошка Nb в зависимости от интенсивности деформационного воздействия в планетарной шаровой мельнице // Изв. вузов. Физика. – 2010. – Т. 53. – № 11/3. – С. 46–49.
4. Дитенберг И.А., Тюменцев А.Н., Корзников А.В., Винс С.А. Закономерности формирования нанокристаллических и субмикроструктурных состояний в сплавах на основе V и Mo-Re при разных условиях интенсивной пластической деформации // Перспективные материалы. – 2009. – Спец. вып. – С. 103–106.
5. Дитенберг И.А., Тюменцев А.Н., Гриняев К.В., Чернов В.М., Потапенко М.М. Эволюция дефектной субструктуры при больших пластических деформациях сплава V-4Ti-4Cr // ЖТФ. – 2011. – Т. 81. – № 6. – С. 68–74.
6. Тюменцев А.Н., Дитенберг И.А. Нанодиполи частичных дисклинаций как носители квазивязкой моды деформации и формирования нанокристаллических структур при интенсивной пластической деформации металлов и сплавов // Физ. мезомех. – 2011. – Т. 14. – № 3. – С. 55–68.
7. Тюменцев А.Н., Дитенберг И.А. Структурные состояния с высокой кривизной кристаллической решетки в субмикроструктурных и нанокристаллических металлических материалах // Изв. вузов. Физика. – 2011. – № 9. – С. 26–36.
8. Дитенберг И.А., Тюменцев А.Н., Корзников А.В., Корзникова Е.А. Эволюция микроструктуры никеля при деформации кручением под давлением // Физ. мезомех. – 2012. – Т. 15. – № 5. – С. 59–68.
9. А.С. 975068 СССР. Планетарная мельница / Е.Г. Аввакумов, А.Р. Поткин, О.И. Самарин. – Опубл. в БИ, 1982, № 43.
10. Тюменцев А.Н., Пинжсин Ю.П., Коротаев А.Д. и др. Электронно-микроскопическое исследование границ зерен в ультрамелкозернистом никеле, полученном интенсивной пластической деформацией // ФММ. – 1998. – Т. 84. – № 6. – С. 110–120.
11. Корзников А.В., Тюменцев А.Н., Дитенберг И.А. О предельных минимальных размерах зерен, формирующихся в металлических материалах, полученных при деформации кручением под давлением // ФММ. – 2008. – Т. 106. – № 4. – С. 433–438.
12. Тюменцев А.Н., Коротаев А.Д., Пинжсин Ю.П. Высокодефектные структурные состояния, поля локальных внутренних напряжений и кооперативные механизмы мезоуровня деформации и переориентации кристалла в наноструктурных металлических материалах // Физ. мезомех. – 2004. – Т. 7. – № 4. – С. 35–53.
13. Тюменцев А.Н., Дитенберг И.А., Пинжсин Ю.П., Коротаев А.Д., Валиев Р.З. Особенности микроструктуры и механизмы формирования субмикроструктурной меди, полученной методами интенсивной пластической деформации // ФММ. – 2003. – Т. 96. – № 4. – С. 33–43.
14. Тюменцев А.Н., Дитенберг И.А., Корзникова Е.А. и др. Нанодиполи частичных дисклинаций как носители некристаллографического сдвига и переориентации кристаллической решетки в нанокристаллах никеля и ванадия // Изв. вузов. Физика. – 2010. – № 12. – С. 67–86.

Поступила в редакцию
27.09.2012 г.

Сведения об авторах

Дитенберг Иван Александрович, к.ф.-м.н., доцент, снс ИФПМ СО РАН, нс ТГУ, снс СФТИ, ditenberg_i@mail.ru
 Денисов Константин Игоревич, асп. ИФПМ СО РАН, инж. ТГУ, denisov_ki@mail.ru
 Пинжсин Юрий Павлович, к.ф.-м.н., снс, внс ИФПМ СО РАН, доцент ТГУ, ditenberg_i@mail.ru
 Корчагин Михаил Алексеевич, д.х.н., внс ИХТМ СО РАН, korchag@solid.nsk.su
 Тюменцев Александр Николаевич, д.ф.-м.н., проф., зав. лаб. ИФПМ СО РАН, зав. каф. ТГУ, зав. лаб. СФТИ, tyuments@phys.tsu.ru
 Швец Игорь Анатольевич, студент ТГУ, shvets_ia@mail.ru