

На правах рукописи

ТОЛМАЧЕВ Тимофей Павлович

ФОРМИРОВАНИЕ, СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ГЦК-МЕТАЛЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ КРУЧЕНИЕМ
ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ ПРИ КОМНАТНОЙ И КРИОГЕННОЙ
ТЕМПЕРАТУРАХ

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2017

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (ИФМ УрО РАН)

Научный руководитель: Пилюгин Виталий Прокофьевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией физики высоких давлений, ФГБУН Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, г. Екатеринбург

Официальные оппоненты: Страумал Борис Борисович, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией поверхностей раздела, ФГБУН Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка

Дитенберг Иван Александрович, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, доцент, заведующий кафедрой физики металлов физического факультета Томского государственного университета, г. Томск

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург

Защита состоится «20» октября 2017 г. в 11:00 часов на заседании диссертационного совета Д 004.003.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (ИФМ УрО РАН) по адресу: 620990, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФМ УрО РАН и на сайте института www.imp.uran.ru.

Автореферат разослан «__»

2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор физико-математических наук

Чарикова Татьяна Борисовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации

Интенсивное механическое воздействие как метод синтеза новых сплавов с улучшенными свойствами является активно развивающимся направлением современного материаловедения ввиду своей как фундаментальной, так и прикладной значимости. На основе данного технологического процесса, получившего название механического сплавления, реализуется восстановление поверхностей металлов, используемых в качестве пар интенсивного трения, а также в процессах химической и холодной сварки, катализа, медико-биологических имплантатах и т.д. Концепция процесса механосплавления была разработана в 1960-х Дж.С. Бенджамином для получения суперсплавов на основе никеля и хрома. Многообразие структурных изменений, протекающих в условиях механосплавления, определяет свойства получаемых сплавов. К параметрам механосплавления, которые позволяют контролировать структурные изменения, относятся температура, давление, скорость и величина деформации, физико-механические свойства сплавляемых компонентов и их соотношение в шихте.

В промышленной практике наиболее распространены методы шарового помола порошков, позволяющие получать конечный продукт в достаточно больших объемах, однако ограниченность контроля величины деформации, давления и температуры, а также привнесение загрязнений от мелющих тел осложняют исследование закономерностей образования сплавов в таких условиях. Более того, в научной литературе, посвященной вопросам механосплавления, отсутствуют детальные данные о закономерностях образования сплавов на различных этапах механосплавления и о зависимости формирования структуры и механических свойств сплавов от условий обработки.

Методом, лишённым перечисленных недостатков и позволяющим реализовать независимо контролируемое воздействие на материал по давлению, температуре, величине и скорости деформации, является метод кручения под высоким давлением (КВД), соответствующий схеме напряженного состояния «сдвиг под давлением». Данный метод был разработан П.У. Бриджменом (Нобелевская премия по физике в 1946 г.) в 1950-х гг. и в дальнейшем развит в работах Л.Ф. Верещагина, Н.С. Ениколопяна, В.Е. Панина и других ученых из России, США, Австрии, Японии и Китая. Значительный вклад в развитие современных представлений о структурных превращениях в металлах и сплавах при таком сложном воздействии внесли В.А. Теплов, А.Н. Тюменцев, В.Д. Бланк, В.П. Пилюгин, В.В. Сагарадзе, И.Г. Бродова, М.В. Дегтярев, Р.З. Валиев и др. Большая часть работ по исследованию механизмов деформации металлов и сплавов при КВД-обработке относится к комнатным температурам, в то время как закономерности механического поведения при криогенных температурах в условиях больших величин деформации изучены недостаточно. Имеется информация о существенном влиянии криотемператур на закономерности структурных превращений в чистых металлах, однако для двух- и более компонентных смесей металлов данные о

закономерностях криогенной КВД-обработки, а также о влиянии смены температурного режима на их растворимость практически отсутствуют.

Существует необходимость выполнения комплексного исследования структурных превращений и измерения механических свойств сплавов, полученных механосплавлением из исходных гетерогенных смесей как при комнатной, так и при криогенной температуре. Для этих целей более всего подходят системы на основе ГЦК-металлов, обладающих химической инертностью, достаточной пластичностью и умеренной твёрдостью, структурные изменения при деформации и фазовые диаграммы которых хорошо изучены. Таким образом, вышесказанное обуславливает актуальность, фундаментальную и прикладную значимость работы.

Настоящая работа посвящена установлению структурно-механических особенностей механосплавления в условиях деформации кручения под высоким давлением при комнатной и криогенной температурах для систем на основе ГЦК-металлов.

Цель работы

Установить закономерности формирования механически синтезируемых сплавов бинарных систем на основе ГЦК-металлов (медь-цинк, медь-серебро и золото-кобальт) и выявить особенности влияния физических параметров обработки на их структуру и механические свойства. Выбранные системы являются модельными с различной взаимной растворимостью компонентов, различной энтальпией смешения и различной степенью подобия физических и механических свойств компонентов между собой.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Охарактеризовать структурное состояние механически синтезированных сплавов стандартными методами структурного анализа;
2. Установить влияние параметров обработки и физико-химических свойств исследуемых систем на степень деформационного растворения компонентов;
3. Изучить стадийность формирования сплавов методом КВД-механосплавления;
4. Изучить механические свойства сплавов как в процессе, так и после завершения механического синтеза, а также выявить структурно-механические особенности сплавов на основе анализа поверхностей изломов образцов.

Научная новизна

Выявлена взаимосвязь между параметрами процесса КВД-механосплавления и особенностями формирующейся в условиях больших пластических деформаций структуры сплавов и степенью растворения компонентов. В частности, показано, что наиболее полное растворение компонентов и образование гомогенных твердых растворов для систем с отрицательной (Cu-Zn) и малой положительной (Cu-Ag) энтальпией смешения происходит при комнатной температуре, тогда как для системы с более высоким положительным значением энтальпии смешения (Au-Co) полное растворение компонентов происходит при криогенной температуре.

Получены сведения о структурно-механических особенностях сплавов, синтезированных методом КВД, на основе анализа морфологии поверхностей излома

образцов и влиянии на них температуры эксперимента. Так, выявлена стадийность изменений морфологии изломов сплавов с ростом величины деформации: от неоднородного типа излома с различными компонентами исходной смеси (для системы Au-Co) или деформированными частицами смеси при малых величинах деформации, к слоистому (для систем Cu-Zn и Cu-Ag) излому при больших деформациях и однородному, межзеренному типу излома, при максимальных деформациях. Деформация при криогенной температуре приводит к большей неоднородности поверхностей изломов сплавов и запаздыванию структурных превращений в случае систем как с отрицательной (Cu-Zn), так и малой положительной (Cu-Ag) энтальпией смешения, и наоборот, соответствует более однородному излому (и структуре) в случае системы с высокой положительной энтальпией смешения (Au-Co).

Построены зависимости напряжения сдвига от величины деформации в процессе механосплавления при комнатной и криогенной температурах для систем с положительной энтальпией смешения Cu-Ag и Au-Co. В случае деформации смеси компонентов систем напряжение сдвига выше, чем при деформации чистых компонентов по отдельности. Кроме того, при криогенной КВД-обработке напряжение сдвига выше и выходит на насыщение при больших величинах деформации с большими значениями, чем при обработках в условиях комнатных температур.

Впервые получены данные по кинетике и полноте механосплавления компонентов системы Au-Co, для которой литературные данные по получению твердых растворов механосплавлением (в т.ч. шаровым помолом) отсутствуют.

Практическая значимость

Показана принципиальная возможность и определены параметры процесса механосплавления для бинарных смесей металлов с различной энтальпией смешения.

Полученные экспериментальные данные о стадийности формирования неравновесных и равновесных твердых растворов могут быть использованы при синтезе новых сплавов, возможность получения которых исключена традиционными методами сплавления.

Полученные сведения о механосплавлении бинарных систем позволяют расширить современные представления о закономерностях поведения металлов в сильнонагруженных парах трения в широком диапазоне температур и могут быть использованы для их оптимизации.

Выносимые на защиту научные положения

1. Установленные параметры механосплавления методом КВД (температура, величина деформации, давление), приводящие к формированию твердых растворов замещения и наиболее полному растворению компонентов в бинарных системах на основе ГЦК-металлов с различной энтальпией смешения.

2. Установленное влияние температуры механосплавления на закономерности взаимного растворения компонентов в системах с различной энтальпией смешения: понижение температуры обработки до криогенной (80 К) приводит к замедлению процессов взаимного растворения в системах с отрицательной (Cu-Zn) и малой

положительной (Cu-Ag) энтальпией смешения и к увеличению растворения в системе с высокой положительной энтальпией смешения (Au-Co).

3. Повышение напряжения сдвига при механосплавлении смеси компонентов исследуемых систем по сравнению с напряжением сдвига для чистых компонентов, а также при снижении температуры механосплавления. Выход напряжения сдвига на насыщение при криогенной температуре требует значительно большей деформации, чем при комнатной температуре.

4. Выявленная стадийность эволюции структуры при КВД-механосплавлении для всех трех систем. На первой стадии происходит слабое взаимное растворение, которому соответствует сохранение деформированных частиц или различных компонентов смеси в изломе образца, а также слабый рост твердости. На второй стадии наблюдается интенсивный рост концентрации растворяемого компонента в твердом растворе и интенсивный рост твердости; при этом формируется слоистая или однородная структура излома. Третья стадия механосплавления отвечает замедлению темпов растворения и упрочнения, а также однородной поверхности излома с межкристаллитным типом разрушения.

Личный вклад автора

Автор участвовал в постановке цели и задач исследования, планировал эксперименты совместно с руководителем к.ф.-м.н. В.П. Пилюгиным, выполнял механосплавление образцов методом КВД, самостоятельно проводил *in situ* измерения напряжения сдвига от деформации и твердости, принимал непосредственное участие в исследовании структурных и механических характеристик, выполнял обработку экспериментальных данных. Исследования методом рентгеновской дифрактометрии выполнены автором совместно с к.ф.-м.н. А.М. Пацеловым, к.х.н. А.И. Анчаровым и Е.Г. Чернышёвым. ПЭМ-исследования выполнены автором совместно с к.ф.-м.н. О.В. Антоновой. Пробоподготовка образцов выполнялась автором совместно с к.т.н. Т.И. Чашухиной. СЭМ-микроскопия выполнялась автором совместно с Н.В. Николаевой. Автор принимал непосредственное участие в написании статей и тезисов докладов, лично представлял результаты работы на конференциях.

Достоверность результатов

Достоверность полученных результатов обусловлена использованием совокупности взаимно дополняющих друг друга методов анализа структуры и механических свойств материалов. Анализ полученных результатов выполнен на основе современных представлений о деформационном поведении материалов и не противоречит существующим научным представлениям. Основные результаты диссертационной работы изложены в статьях, опубликованных в реферируемых научных журналах из списка ВАК.

Соответствие диссертации паспорту специальности

Содержание диссертации соответствует пункту 3. «Изучение экспериментального состояния конденсированных веществ (сильное сжатие, ударные воздействия, изменение гравитационных полей, низкие температуры), фазовых переходов в них и их фазовые

диаграммы состояния» и пункту 1. «Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и в том числе материалов световодов как в твердом, так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления» Паспорта специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа соответствует требованиям, установленным п. 14 Положения о присуждении ученых степеней. Текст диссертации представляет собой научно-квалификационную работу, не содержит заимствованного материала без ссылки на автора и (или) источник заимствования, не содержит результатов научных работ, выполненных в соавторстве, без ссылок на соавторов.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы из 113 наименований. Полный объем работы составляет 135 страниц, включая 24 таблицы и 86 рисунков.

Апробация работы

Материалы диссертационной работы были доложены на следующих конференциях:

VII Национальная конференция РСНЭ-НБИК (Москва, 2009); 7-й семинар СО РАН – УрО РАН Термодинамика и материаловедение (Новосибирск, 2010); XIX, XX, XXII Петербургские чтения по проблемам прочности (С.-Петербург, 2010, 2012, 2016); XI, XII, XVI, XVII Всероссийская молодёжная школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества, СПФКС (Екатеринбург, 2010, 2011, 2015, 2016); V Международная школа «Физическое материаловедение» (Тольятти, 2011); 12-я Международная конференция «Высокие давления-2012. Фундаментальные и прикладные аспекты» (Судак, 2012); VII Международная конференция «Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений», MPFP-2013 (Тамбов, 2013); 51-st European High Pressure Research Group International Meeting, EHPRG-2013 (London, 2013); Научный семинар с международным участием «Структура и свойства металлов при различных энергетических воздействиях и технологических обработках» (Томск, 2014); International Conference «Synchrotron and Free electron laser Radiation: generation and application» SFR-2016 (Новосибирск, 2016); XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016); LVII, LVIII Международные конференции «Актуальные проблемы прочности» (Севастополь, 2016, Пермь, 2017); XX Зимняя школа по механике сплошных сред (Пермь, 2017).

Научные программы и проекты, связанные с диссертацией

Диссертационная работа выполнялась в рамках государственного задания ФАНО по теме «Деформация» (номер госрегистрации 01201463327), гранта УрО РАН «Влияние интенсивной криодеформации на кинетику образования и свойства механически синтезированных твердых растворов Cu-Zn, Cu-Ag» 2013 г., гранта РФФИ № 16-33-00750 мол_а «Влияние крио- и холодной интенсивной пластической деформации на образование, структуру и свойства механически синтезируемых сплавов систем с положительной энтальпией смешения» 2016-2017 гг.

Публикации по результатам работы

Основное содержание диссертации опубликовано в 10 работах в изданиях из перечня рецензируемых журналов, рекомендованных ВАК.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **Введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель, основные задачи и положения, выносимые на защиту, указана научная новизна и практическая значимость, приведены сведения об апробации результатов, личном вкладе, структуре и объеме диссертации.

В **Первой главе** представлен литературный обзор проблемы. Приводятся различные определения механосплавления, кратко изложены модельные представления об образовании сплавов традиционными методами металлургии (модель Миеды). Описаны основные методы реализации механосплавления: шаровой помол и кручение под высоким давлением, их общность (схема напряженного состояния – одновременное действие сдвиговых напряжений и осевого сжатия) и различия (время воздействия, энергонапряженность или характер воздействия, период релаксации напряжений). Показано, что для шарового помола в литературе уже описаны механизмы и стадийность образования сплавов, в то время как для КВД-обработки отсутствуют детальные данные о кинетике растворения и эволюции структурных элементов с возрастанием деформации как на макро-, так и на микроскопическом уровне. Также показано, что снижение температуры деформации до криогенной приводит к смене деформационных механизмов, и наиболее изучены особенности криогенной КВД-обработки для некоторых чистых металлов и сплавов. В то же время закономерности криогенной деформации двух- и более компонентных смесей чистых металлов, а также влияние смены температурного режима на растворимость компонентов изучены недостаточно и представляют научный и практический интерес.

Во **Второй главе** изложены методические основы проведения механосплавления КВД-обработкой: описан порядок подготовки исходных смесей порошков металлов, особенности экспериментальной установки и реализации механосплавления при комнатных и криогенных температурах.

Исследуемые системы представляют собой бинарные системы металлических элементов на основе ГЦК-металлов: Cu (Cu-Zn, Cu-Ag) и Au (Au-Co) с различными диапазонами растворимости компонентов по равновесной фазовой диаграмме. Система Cu-Zn обладает отрицательной энтальпией смешения, равной -24 кДж/моль по модели Миеды, а системы Cu-Ag и Au-Co - положительной, равной +5 и +34 кДж/моль, соответственно. Компоненты брали в порошковом виде (рис. 1) в соотношениях, представленных в табл. 1. Состав смеси Cu-Zn с 20 ат.% Zn отвечает ГЦК-твердому раствору α -латунь на равновесной фазовой диаграмме. Для систем с положительной энтальпией смешения выбранные составы отвечают отсутствию растворимости при температурах исследования по равновесным фазовым диаграммам.

Таблица 1. Составы исходной смеси порошков исследуемых систем

Система медь-цинк	Система медь-серебро	Система золото-кобальт
80 ат.% Cu + 20 ат.% Zn	80 ат.% Cu + 20 ат.% Ag Дополнительно: x ат.% Cu + $100-x$ ат.% Ag, где $x = 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 90$	80 ат.% Au + 20 ат.% Co Дополнительно: 50 ат.% Au + 50 ат.% Co

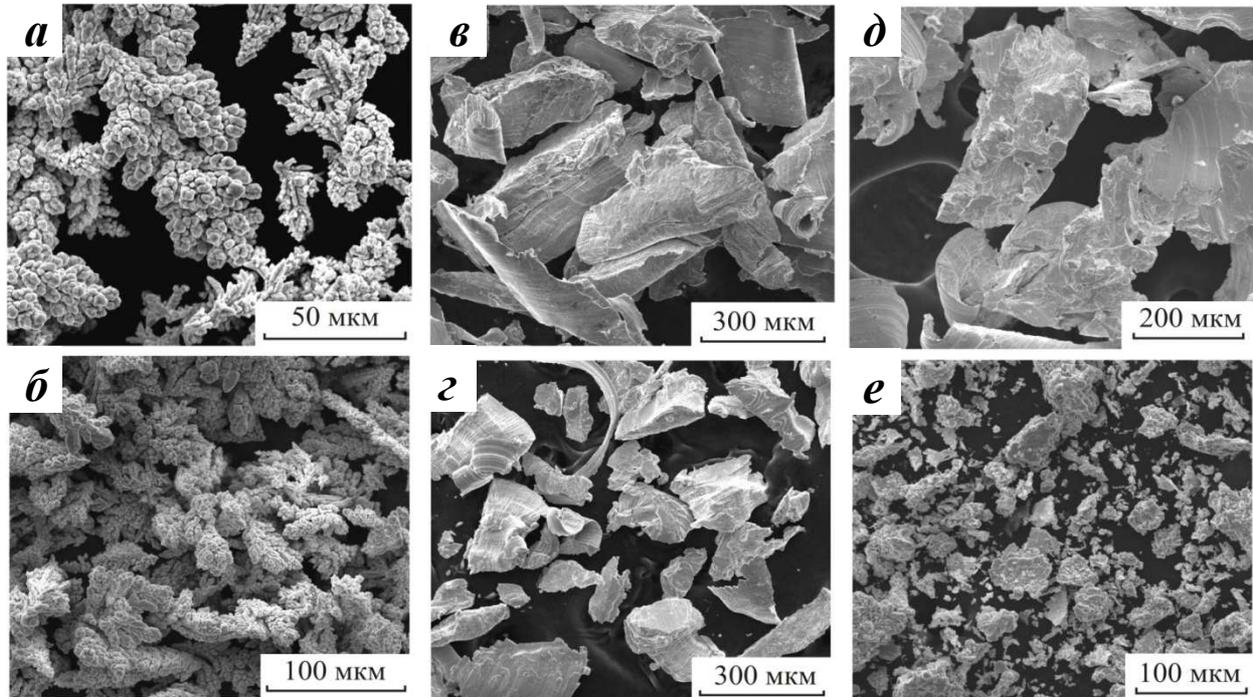


Рисунок 1. Морфологические особенности порошков компонентов исследуемых систем в СЭМ: а, б) медь; в) цинк; г) серебро; д) золото; е) кобальт

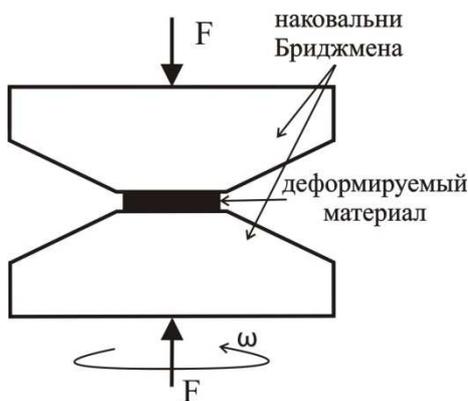


Рисунок 2. Схема КВД-обработки, F – усилие, создаваемое гидравлическим прессом; ω – угловая скорость вращения наковальни

Смесь порошков компонентов подвергали КВД-обработке при давлении 6-8 ГПа и углах поворота от 15 градусов до 40 оборотов наковальни Бриджмена (рис. 2). Криогенную деформацию реализовывали погружением блока наковален в ванну с жидким азотом и выдержке их в ней не менее 20-30 минут перед началом эксперимента. Для изучения барического влияния на степень растворения Au-Co в условиях криогенных температур повышали давление обработки до 11 ГПа.

Описана методика *in situ* измерения момента кручения при деформации с последующим построением зависимости напряжения сдвига от величины деформации.

Варьирование величины деформации (от долей оборота до нескольких десятков оборотов) позволило проследить закономерности механического растворения компонентов, изменения структуры и твердости получаемых сплавов в широком диапазоне величины деформации.

Указаны методы анализа структуры, применяемые в работе: сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, рентгеновский структурно-фазовый анализ (РСФА) как в CuK_α -излучении ($\lambda = 0,15418$ нм) в геометрии на отражение, дающая информацию со всей поверхности образца (автоматизированный дифрактометр ДРОН-3), так и в геометрии на просвет с использованием синхротронного излучения в жестком рентгеновском диапазоне ($\lambda = 0,03685$ нм), позволяющая выявить локальную структуру материала за счет узкого сечения пучка $0,3 \times 0,3$ мм².

Структурно-механические особенности синтезированных сплавов (в том числе гомогенность распределения компонентов) оценивались по анализу поверхностей изломов с использованием сканирующей электронной микроскопии, а также по измерениям твердости на ПМТ-3 при нагрузках 40 и 50 гС.

В **Третьей главе**, посвященной закономерностям механосплавления компонентов системы Cu-Zn, показано, что при комнатной температуре КВД-обработки напряжение сдвига вначале испытывает резкий рост и после 8-10 оборотов наковальни выходит на насыщение (рис. 3, а), что обусловлено прекращением процессов структурных превращений, ответственных за рост сопротивления сдвигу под давлением. При деформировании смеси наблюдается более продолжительное замедление роста напряжения сдвига и выход на насыщение происходит при существенно больших деформациях, чем в случае деформирования компонент по отдельности. Это можно объяснить не только фрагментацией структуры, но и твердорастворным упрочнением в смесях.

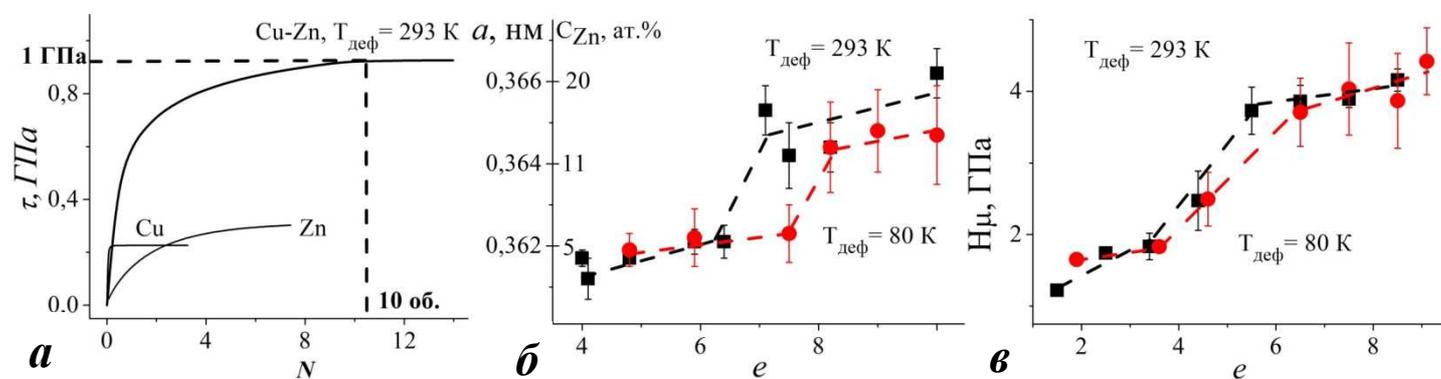


Рисунок 3. Особенности механосплавления системы Cu-Zn: а) зависимости напряжения сдвига от числа оборотов наковальни Cu, Zn и их смеси (80 ат.% Cu + 20 ат.% Zn); и зависимости периода кристаллической решетки твердого раствора (б) и твердости (в) от величины деформации при комнатной и криогенной температурах

Зависимости периода кристаллической решетки a твердого раствора (по данным РСФА) и твердости H_μ сплавов от истинной логарифмической деформации e обнаруживают стадийный характер как при комнатной, так и при криогенной температуре эксперимента (рис. 3, б и в, соответственно). Первый этап КВД-обработки до 3,5 единиц истинной деформации сопровождается слабым ростом периода решетки твердого раствора (рис. 3, б интервал величин деформации до 6 единиц) и твердости сплава (рис. 3, в, интервал величин деформации до 3,5 единиц). Такое различие в

значениях истинной деформации, соответствующих переходу от одной стадии деформирования к другой, объясняется тем, что в случае зависимости периода решетки приводятся усредненные по радиусу образцов значения, а в случае твердости – локальные значения. При этом поверхности диаметральных изломов сплавов образованы из конгломератов деформированных частиц чистых элементов Cu и Zn, доля поверхностей контакта между которыми еще невелика (рис. 4, а), что ограничивает процессы растворения компонентов за счет их взаимной диффузии. Рост величины деформации приводит к исчезновению пустот между частицами смеси, увеличению площади контакта между компонентами и переходу от конгломерата частиц к формированию слоистых структур на поверхности изломов сплавов.

На следующем этапе наблюдается резкий рост как периода решетки твердого раствора (рис. 3, б, диапазон величин деформации от 6,5 до 7,5), так и твердости сплава (рис. 3, в, диапазон величин деформации от 3,5 до 5,5). Поверхности изломов таких образцов состоят целиком из слоистых структур (рис. 4, б), которые сформировались из конгломератов частиц исходной смеси. По мере роста величины деформации слои утоняются и искривляются, что приводит к увеличению площади поверхности контакта сплавляемых компонентов и возрастанию массопереноса через нее. Для данного интервала величин деформации характерна существенная фрагментация структуры, появление высокой плотности точечных дефектов и значительные градиенты напряжений. Резкое возрастание концентрации Zn в твердом растворе от 5 до 15 ат. % (рис. 3, б), а также процессы фрагментации сплавляемых компонентов обуславливают резкое упрочнение на данном этапе от 2 до 4 ГПа (рис. 3, в).

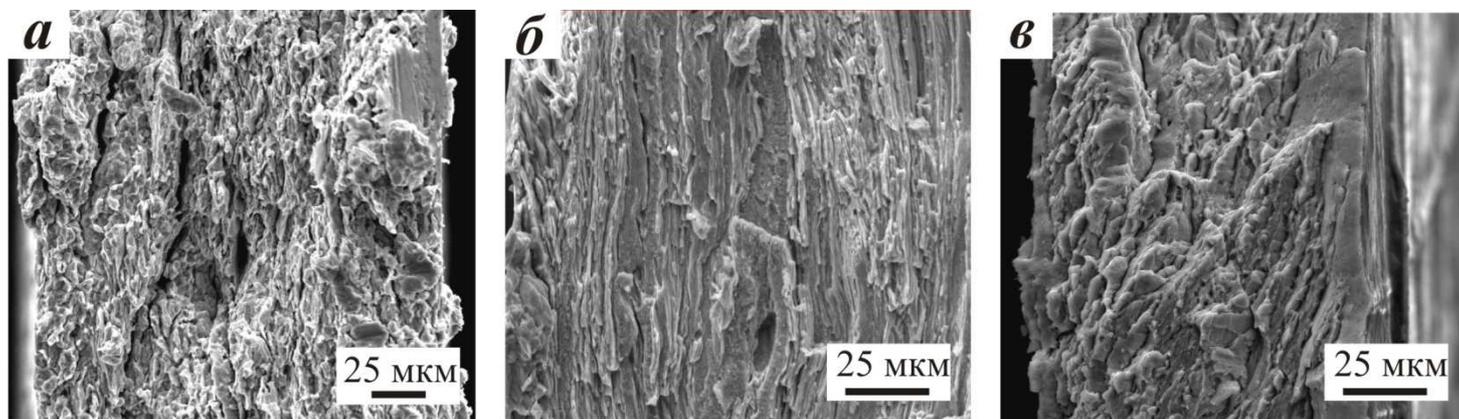


Рисунок 4. Фрактограммы сплавов Cu-20 ат. % Zn, синтезированных при комнатной температуре после деформации на а) $e = 1,4$; б) $e = 4,5$; в) $e = 8,1$ и последующего диаметрального излома

При более высоких значениях истинной деформации рост периода решетки твердого раствора замедляется (рис. 3, б, величины деформации выше 7,5), при этом твердость изменяется незначительно (рис. 3, в, величины деформации выше 5,5). Слоистые структуры, характеризующиеся вязким разрушением, исчезают, и появляется полностью хрупкий излом с межкристаллитным типом разрушения (рис. 4, в). Такой вид разрушения однородно распределен по поверхности излома, имеющей неравномерный рельеф.

Выход на насыщение как напряжения сдвига (рис. 3, а), так и твердости (рис. 3, в) соответствует существенному увеличению доли твердого раствора и свидетельствует о выходе на насыщение процессов структурных изменений. Таким образом, в результате максимальной деформации (трехступенчатый передел) происходит полное растворение цинка в матрице меди с формированием субмикро- и нанокристаллической структуры по данным РФСА (рис. 3, б) и ПЭМ (рис. 5). Состав такого твердого раствора совпадает с составом исходной смеси порошков компонентов системы Cu-Zn. Средний размер кристаллитов с учетом элементов субструктуры составляет около 6 нм (рис. 5, б). При этом данные электронной микродифракции показывают, что разброс размеров кристаллитов и субкристаллитов достаточно широк: от 1 нм до нескольких десятков (рис. 5, а, внутренний рисунок).

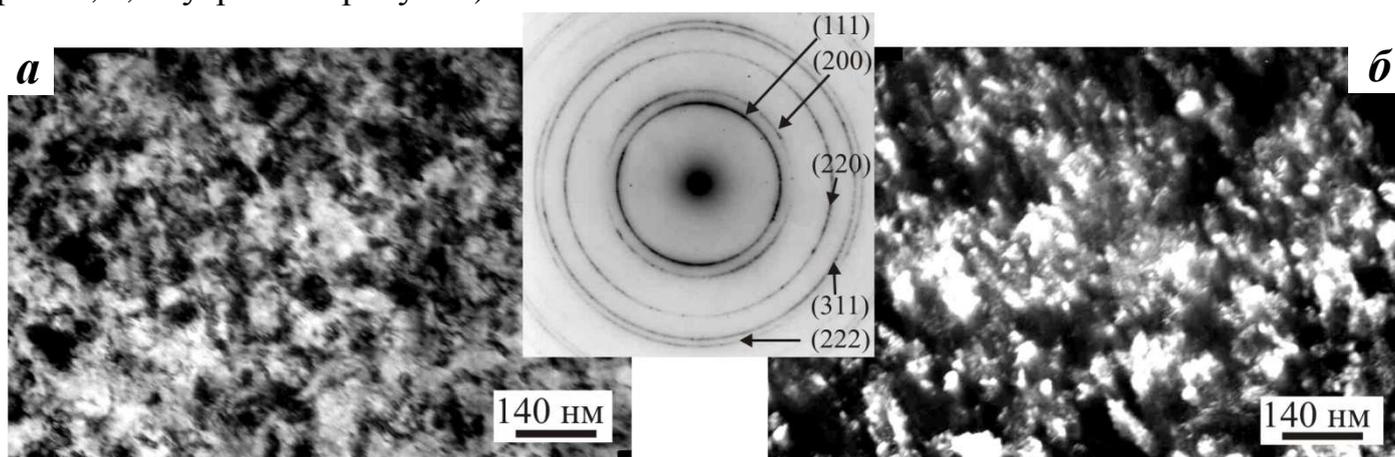


Рисунок 5. Микроструктура сплава Cu-20 ат.% Zn а) светлопольное изображение и микроэлектронограмма; б) темнопольное изображение в рефлексе (111)

Снижение температуры КВД-обработки до криогенной приводит к смещению стадии интенсивного растворения в область больших величин деформаций (рис. 3, б, красным), при этом интенсивное упрочнение достигает больших величин деформации (рис. 3, в, красным). Также требуются большие величины деформации, по сравнению с КВД-обработкой при комнатной температуре, для перехода от одного типа поверхности излома сплавов к другому. При этом для криодеформации такой переход носит неравномерный характер (рис. 6): на изломе сплава имеются участки, соответствующие меньшим величинам деформации (рис. 6, в). Отметим, что в условиях низких температур формирование гомогенного твердого раствора энергетически более затратно по сравнению с механосплавлением при комнатной температуре, в результате чего требуются большие величины деформации для аналогичных структурно-фазовых изменений. На уровне структуры материала для криодеформации характерно снижение подвижности дислокаций и концентрации точечных дефектов, что приводит к смене деформационных механизмов: наряду со скольжением дислокаций активизируются двойникование и локализация деформации в полосах. В результате фрагментация структуры и увеличение поверхностей контакта между компонентами замедляются по сравнению с комнатными температурами. Это, в свою очередь, приводит к замедлению массопереноса ввиду более высоких энергий, требуемых для активации диффузионных

процессов по сравнению с комнатной температурой деформации. Поэтому, даже в результате максимальной деформации (трехступенчатый передел), полного растворения компонентов не наблюдается (рис. 3, б).

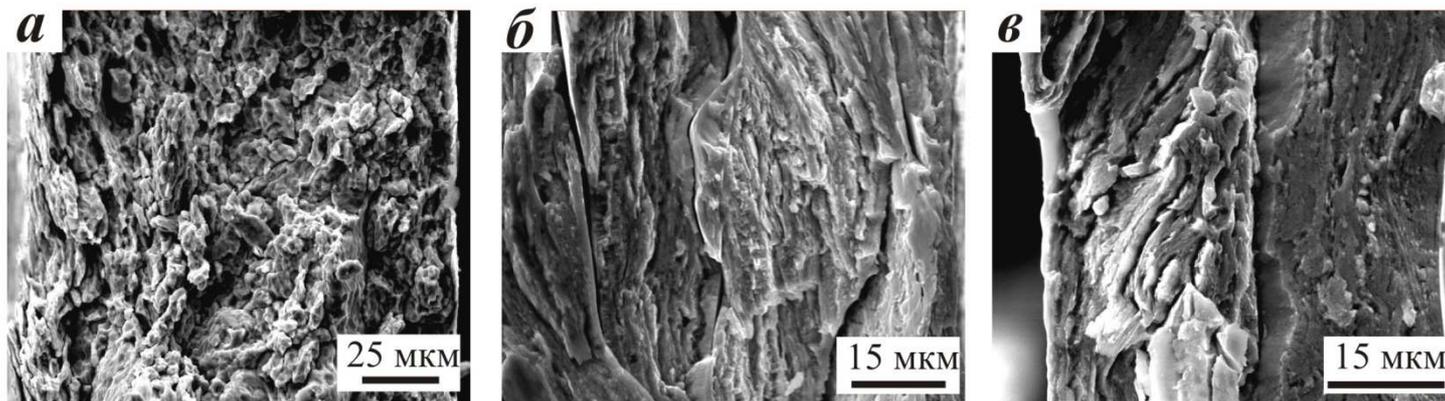


Рисунок 6. Фрактограммы сплавов Cu-20 ат.% Zn, синтезированных при криогенной температуре после деформации на: а) $e = 1,6$; б) $e = 6,7$; в) $e = 9,2$ и последующего диаметрального излома

В Четвертой главе, посвященной закономерностям механосплавления системы Cu-Ag, установлено, что при КВД-обработке компонентов системы Cu-Ag (80 ат.% Cu + 20 ат.% Ag) на кривых нагружения, также как для системы Cu-Zn, имеется стадия резкого роста напряжения сдвига с последующим выходом на насыщение (рис. 7, а). При этом в условиях криогенной температуры деформации материал дольше испытывает упрочнение и требует значительно больших величин деформации, чем в случае КВД-обработки при комнатной температуре (18-20 и 4-5 оборотов наковальни соответственно). Разница между напряжением сдвига для криогенной и комнатной температуры обработки составляет ~ 3 ГПа.

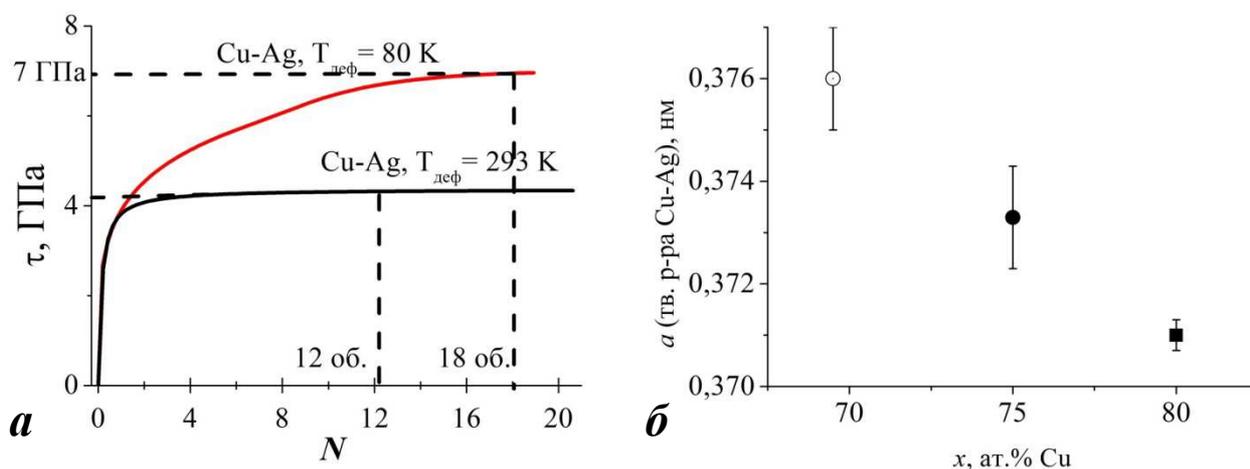


Рисунок 7. Особенности механосплавления смеси 80 ат.% Cu + 20 ат. % Ag: а) зависимости напряжения сдвига от числа оборотов наковальни при комнатной и криогенной температурах; б) значения периодов кристаллической решетки и составов твердых растворов, по данным РСФА: ■ – в геометрии на отражение, образец получен при комнатной температуре, ● – в геометрии на просвет в СИ, образец получен при комнатной температуре, ○ – в геометрии на просвет в СИ, образец получен при криогенной температуре

По данным РСФА в геометрии на отражение в CuK_{α} -излучении (рис. 7, б) установлено, что непосредственно после механосплавления при комнатной температуре состав образовавшегося неравновесного твердого раствора совпадает с составом шихты.

Однако такой твердый раствор оказался весьма нестабильным: уже при наблюдении в колонне ПЭМ выявлен распад неравновесного твердого раствора на фазы, каждая из которых обогащена по меди и по серебру (рис. 8). Элементы микроструктуры двухфазного сплава, средний размер которых составляет около 6-7 нм, имеют округлую, глобулярную форму и различны по контрасту (рис. 8, а). Последующие отжиги в течение 5 минут при 300, 400, 500 °С приводили к полному распаду твердых растворов на компоненты.

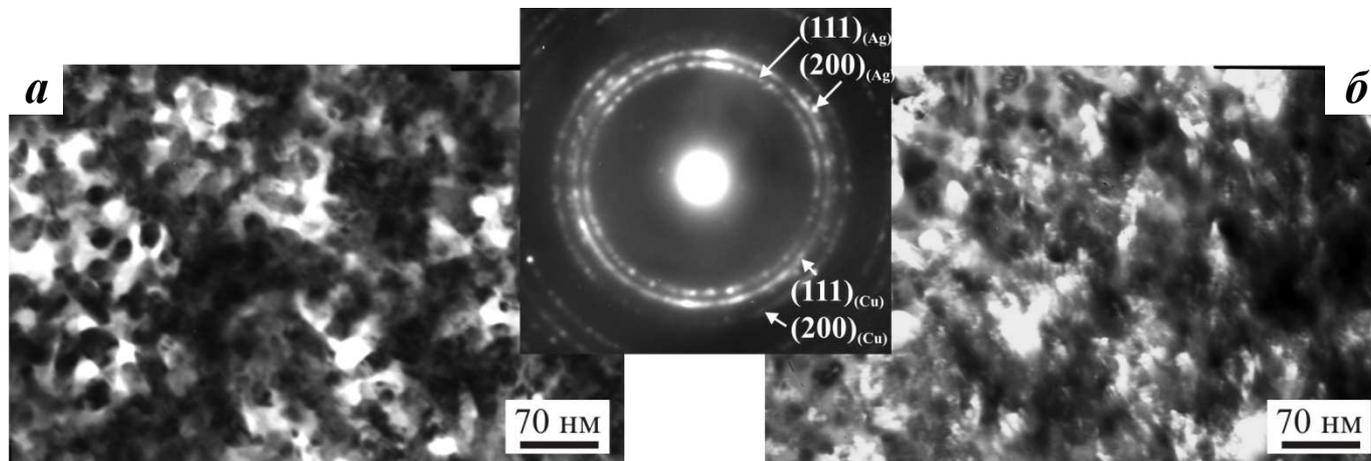


Рисунок 8. Микроструктура сплава Cu-20 ат.% Ag: а) светлопольное изображение и микроэлектронограмма; б) темнопольное изображение в $(200)_{(Ag)}$

Исследование локальной структуры образца в геометрии на просвет в синхротронном излучении показало, что состав неравновесного твердого раствора на основе меди, полученного КВД-обработкой при комнатной температуре, не совпадает с процентным соотношением исходно взятых компонентов (рис. 7, б). Более того, снижение температуры деформации до криогенной приводит к еще большей неполноте растворения (рис. 7, б), чем при деформации при комнатной температуре. Таким образом, криодеформация приводит к неполному растворению компонентов по сравнению с комнатной температурой, что аналогично данным по системе Cu-Zn.

Выявлена последовательность характерных структурно-механических изменений при КВД-механосплавлении смеси компонентов системы Cu-Ag при 293 К с увеличением деформации на основе фрактографического анализа (рис. 9). В результате относительно малых деформаций (до 5 единиц) частицы Cu и Ag вытягиваются и образуют слои, что отражается в формировании слоистых структур на изломах образцов (рис. 9, а). В диапазоне величин деформации от 5 до 7 выявлено появление на изломах межкристаллитного, хрупкого разрушения (рис. 9, б), доля которого с ростом деформации возрастает. При величинах истинной деформации более 7 поверхности излома образцов представляют собой полностью межкристаллитный тип разрушения (рис. 9, в). С дальнейшим увеличением деформации размер кристаллитов, образующих поверхность изломов, уменьшается.

При снижении температуры КВД-обработки до криогенной последовательность структурных изменений сохраняется (рис. 10). При этом переход ко второй стадии происходит при больших величинах деформации (рис. 10, а, б), чем в случае комнатной

температуры (рис. 9, а), что согласуется с результатами, полученными для системы Cu-Zn. Можно отметить, что тип поверхностей излома образцов, синтезированных при максимальной величине криодеформации, также имеет межкристаллитный характер (рис. 10, в), как и в случае комнатной температуры.

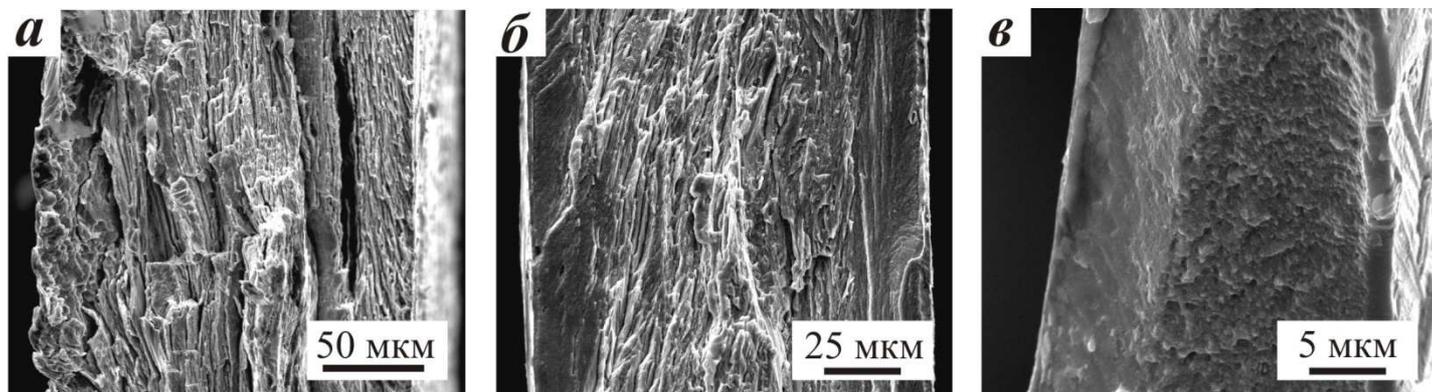


Рисунок 9. Фрактограммы сплавов Cu-20 ат.% Ag, синтезированных при комнатной температуре после деформации на а) $e = 1,3$; б) $e = 5,3$; в) $e = 10,8$ и последующего диаметрального излома

Таким образом, неравновесный твердый раствор, сформировавшийся при КВД-обработке системы Cu-Ag, весьма неустойчив в диапазоне температур от комнатной до температуры, обусловленной нагревом в пучке электронов в колонне ПЭМ. Высокая плотность дефектов различного типа (в особенности точечных) и наличие градиентов напряжений, обусловленных большими пластическими деформациями, а также большая протяженность границ между механически сплавляемыми компонентами приводят к активации процессов взаимной диффузии компонентов системы Cu-Ag, как и для системы Cu-Zn. Однако для системы Cu-Ag наряду с формированием твердого раствора, описанные выше факторы способствуют его распаду, что объясняется положительным значением энтальпии смешения и близостью свойств компонентов. Действительно, в случае системы Cu-Zn распада твердого раствора не наблюдалось.

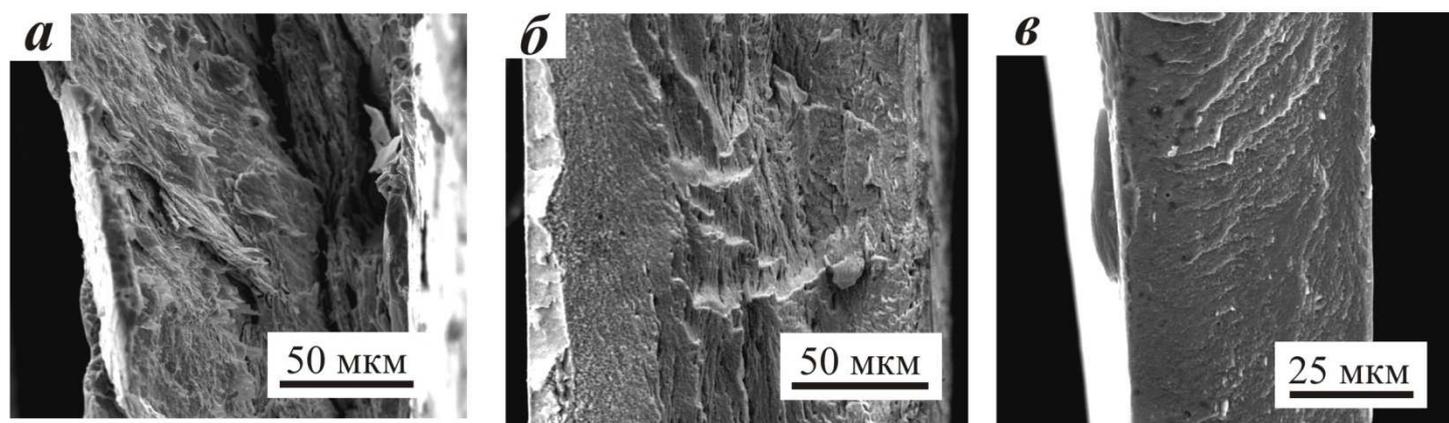


Рисунок 10. Фрактограммы сплавов Cu-20 ат.% Ag, синтезированных при криогенной температуре после деформации на а) $e = 3,5$; б) $e = 5,3$; в) $e = 10,8$ и последующего диаметрального излома

Для остальных исходных составов системы Cu-Ag, согласно данным РСФА в синхротронном излучении, в результате КВД-обработки образовались неравновесные

твердые растворы, значения периодов кристаллических решеток которых имеют положительное отклонение от закона Вегарда.

В **Пятой главе**, посвященной закономерностям механосплавления компонентов системы Au–Co, показано, что напряжение сдвига для КВД-обработки смесей Au и Co, как и для предыдущих двух систем, выходит на насыщение при существенно больших деформациях по сравнению с деформированием компонентов по отдельности. Так, в образцах, полученных при комнатной температуре деформации, напряжение сдвига выходит на насыщение после 7 оборотов, а при криодеформации – после 10-12 оборотов. Значение напряжения сдвига при криодеформации на 1,8 ГПа выше, чем при комнатной температуре при прочих равных условиях (рис. 11, а).

Зависимости периода кристаллической решетки a твердого раствора (по данным РСФА с использованием СИ) и твердости H_{μ} сплавов от истинной логарифмической деформации e обнаруживают стадийный характер как при комнатной, так и при криогенной температуре эксперимента (рис. 11, б и в, соответственно).

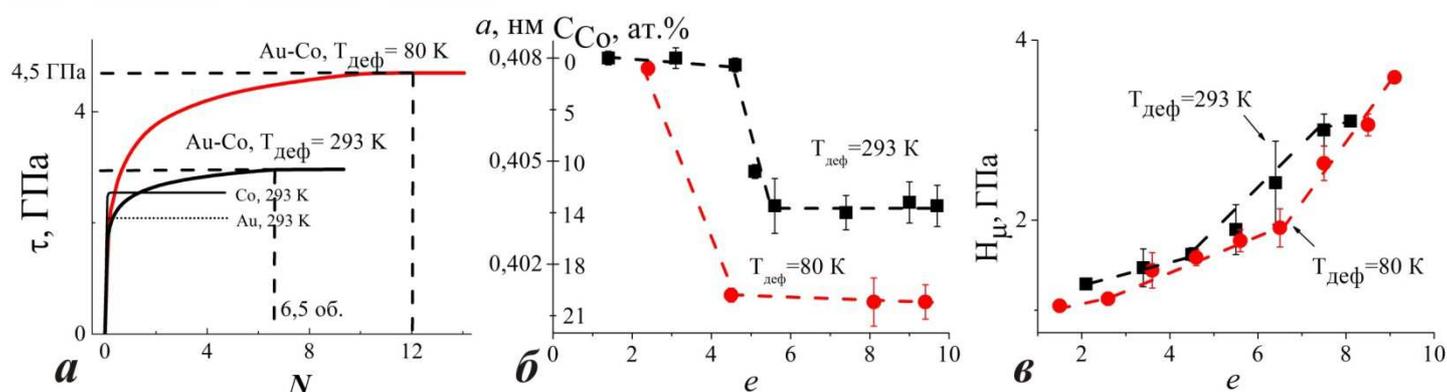


Рисунок 11. Особенности механосплавления системы Au-Co: а) зависимости напряжения сдвига от числа оборотов наковальни для компонентов системы и смеси 50 ат.% Au + 50 ат.% Co при комнатной и криогенной температурах. Зависимости периода кристаллической решетки и состава твердого раствора (б), а также твердости (в) от величины деформации при комнатной и криогенной температурах для смеси 80 ат.% Au + 20 ат.% Co

КВД-обработка до 4,5 единиц истинной деформации сопровождается слабым уменьшением периода кристаллической решетки твердого раствора и небольшим возрастанием твердости сплава. Для данной системы золото играет роль пластичной матрицы для более хрупкого кобальта. Поскольку механические свойства компонентов системы Au-Co значительно различаются, то на изломах образцов, соответствующих данной стадии деформирования, хорошо различимы поверхности разрушения каждого из компонентов (рис. 12, а). Между компонентами, также как и в других системах, сохраняются области слабого контакта, что ограничивает процессы их взаимного растворения. По мере увеличения деформации кобальт постепенно распределяется в матрице золота, упрочняя ее и способствуя ее фрагментации.

На следующем этапе наблюдается резкое снижение периода решетки твердого раствора (рис. 11, б, диапазон величин деформации e от 4,5 до 5,5), а также резкий рост твердости сплава (рис. 11, в, диапазон e от 4,5 до 7,5). Различие между компонентами на поверхностях изломов таких образцов исчезает, появляются участки межкристаллитного

разрушения и области скола (рис. 12, б), что отвечает увеличению площади поверхности контакта компонентов. В результате концентрация Со в твердом растворе возрастает с 1 до 14 ат.% (рис. 11, б), а процессы фрагментации сплавляемых компонентов обуславливают резкое упрочнение на данном этапе от 1,5 до 3 ГПа (рис. 11, в).

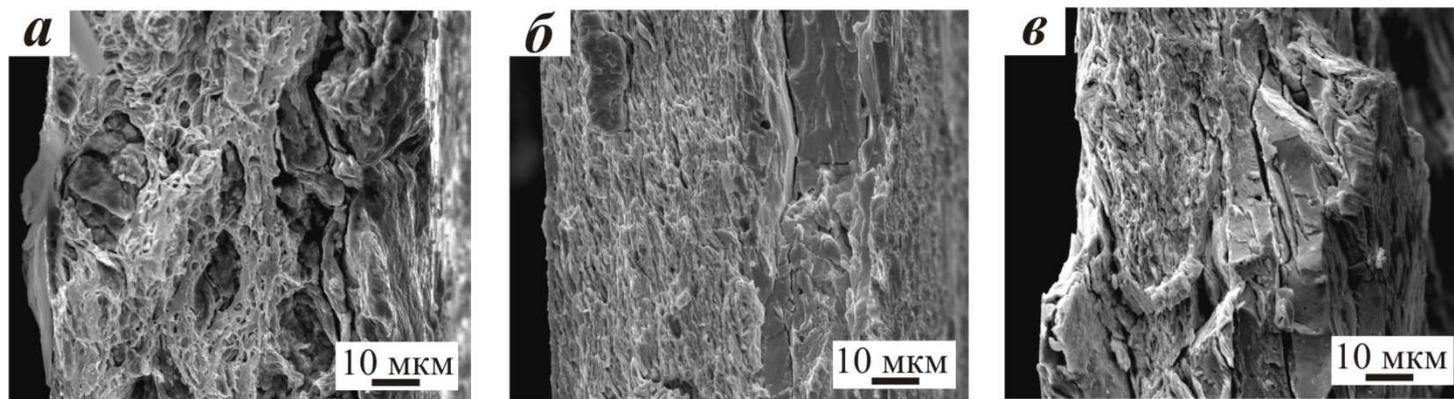


Рисунок 12. Фрактограммы сплавов Au-50 ат.% Со, синтезированных при комнатной температуре после деформации на а) $e = 1,0$; б) $e = 4,2$; в) $e = 9,3$ и последующего диаметрального излома

При более высоких значениях истинной деформации величина периода решетки твердого раствора выходит на насыщение (рис. 11, б, величины e выше 5,5), при этом твердость изменяется незначительно (рис. 11, в, величины e выше 7,5). Сплавы на данной стадии имеют неоднородный по типу и весьма неравномерный по рельефу характер поверхностей разрушения. На изломах имеются области как межкристаллитного излома, так и скола, доля которого возрастает (рис. 12, в). Большое количество трещин, образовавшихся после разгрузки образца, свидетельствует о высоком уровне остаточных напряжений. При этом, несмотря на то, что процессы образования твердого раствора и напряжение сдвига вышли на насыщение, полного растворения и формирования однородной структуры излома образцов в результате КВД-обработки при комнатной температуре, подобно предыдущим системам, не наблюдалось, что обусловлено относительно более высокой энтальпией смешения для системы Au-Co.

Снижение температуры КВД-обработки до криогенной приводит к смещению стадии интенсивного уменьшения периода кристаллической решетки твердого раствора в область меньших величин деформации (рис. 11, б). Концентрация Со в твердом растворе возрастает с 1 до 18-19 ат. %, что выше, чем в результате деформации при комнатной температуре. Характер разрушения с отдельно различимыми компонентами системы на изломе при малых деформациях сменяется на однородный, межкристаллитный тип излома, без различия компонентов (рис. 13 а, б). Слабый рост твердости продолжается до 6,5 единиц истинной деформации за счет влияния криогенной температуры на процессы фрагментации, затем наступает интенсивный рост.

На следующей стадии интенсивное растворение замедляется, концентрация Со в твердом растворе доходит до 20 ат. %, что соответствует его полному растворению (рис. 11, б). Криогенная КВД-обработка эквиаомного состава также приводит к увеличению содержания Со в твердом растворе по сравнению с комнатной температурой, а повышение давления способствует еще большему его растворению.

Значения твердости достигают больших величин по сравнению с деформацией при комнатной температуре (рис. 11, в). Поверхность разрушения на данной стадии представляет собой скол, излом состоит из матрицы с субмикро- и наноразмерными кристаллитами, а также из встроенных в матрицу кристаллитов размерами 1-2 мкм поперек и 2-4 мкм вдоль направления кручения, представляющие собой частицы недорастворенного Со (рис. 13, в).

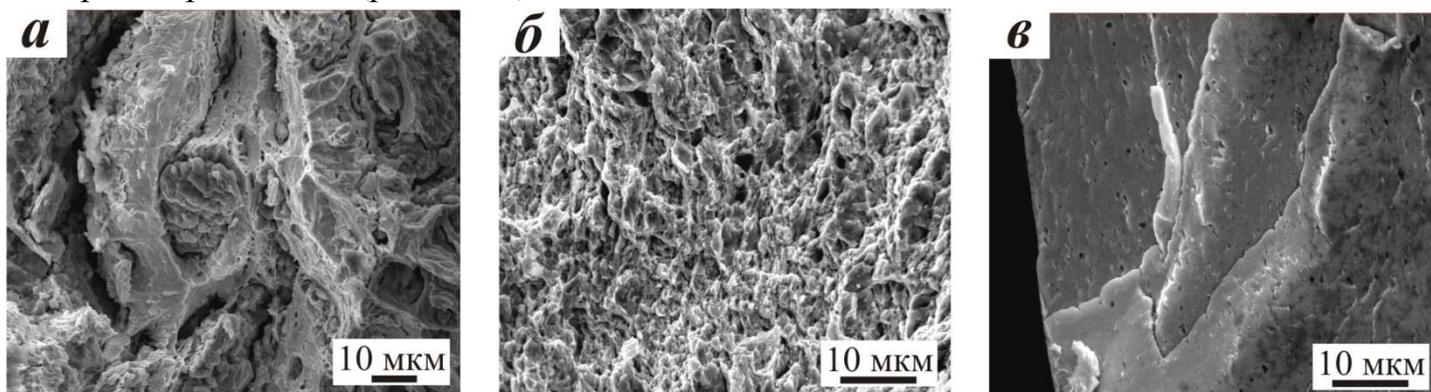


Рисунок 13. Фрактограммы сплавов Au - 50 ат.% Со, синтезированных при криогенной температуре после деформации на а) $e = 1,0$; б) $e = 4,5$; в) $e = 9,6$ и последующего диаметрального излома

Таким образом, механосплавление компонентов системы с положительной энтальпией смешения (Au-Co) при криогенной температуре характеризуется большим растворением и более однородной структурой по сравнению с механосплавлением при комнатной температуре обработки. Данный результат противоположен результатам для систем с отрицательной (Cu-Zn) и малой положительной (Cu-Ag) энтальпией смешения. Это обусловлено, во-первых, влиянием криотемпературы деформации на механические свойства компонентов на первой стадии КВД-обработки, способствующее фрагментации золота. Во-вторых – влиянием на процессы распада твердого раствора на последующих стадиях, что делает формирование твердого раствора энергетически более выгодным. Повышение давления в таких условиях стабилизирует состояние с меньшим удельным объемом, что способствует большему растворению Со (табл. 2).

Таблица 2. Результаты РСФА механически синтезированных твердых растворов Au-Co

Состав шихты	80 ат.% Au + 20 ат.% Со		50 ат.% Au + 50 ат.% Со		
	11 ГПа	11 ГПа	8 ГПа	8 ГПа	11 ГПа
Давление обработки	11 ГПа	11 ГПа	8 ГПа	8 ГПа	11 ГПа
Температура обработки	293 К	80 К	293 К	80 К	80 К
Число оборотов	40 оборотов, трехступенчатый передел	Трехступенчатый передел	Трехступенчатый передел	Трехступенчатый передел	40 оборотов
Содержание Со в твердом растворе (период решетки)	12 ат.% (0,4043 нм)	20 ат.% (0,4010 нм)	25 ат.% (0,3990 нм)	30 ат.% (0,3967 нм)	35 ат.% (0,3942 нм)

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Установлено, что в результате механосплавления кручением под высоким давлением компонентов всех трех систем при комнатной и криогенной температурах достигнуто состояние ГЦК-твердых растворов замещения, причем для систем с ограниченной растворимостью и положительной энтальпией смешения (Cu-Ag и Au-Co) образовались пересыщенные твердые растворы.

2. Установлено, что для систем с отрицательной и невысокой положительной энтальпией смешения (Cu-Zn и Cu-Ag) в результате механосплавления кручением под высоким давлением полное растворение компонентов происходит при комнатной температуре, а для системы с относительно высокой энтальпией смешения (Au-Co) – при криогенной температуре. Увеличение давления и величины деформации также приводит к увеличению растворимости.

3. Выявлено, что для всех трех систем наблюдается стадийность эволюции структуры при КВД-механосплавлении. На первой стадии происходит слабое растворение или отсутствие растворения и слабый рост твердости, образец на изломе образован деформированными частицами. Второй стадии соответствуют интенсивный рост концентрации растворяемого компонента в твердом растворе и значительное увеличение твердости, а образец на изломе образован слоистыми структурами. На третьей стадии происходит замедление темпов растворения и упрочнения, а поверхность излома сплава становится однородной, межкристаллитного типа.

4. Механосплавление при криогенной температуре приводит к замедлению процессов растворения для систем Cu-Zn и Cu-Ag по сравнению с деформацией при комнатной температуре, а для Au-Co, наоборот, замедление происходит в условиях комнатной температуры деформации.

5. Для всех исследованных систем показано, что при совместной КВД-обработке компонентов сопротивление сдвига значительно выше, чем при их деформировании по отдельности. На примере систем Au-Co и Cu-Ag показано, что при снижении температур КВД-обработки вплоть до криогенных наблюдается значительное увеличение напряжения сдвига. При этом выход процесса деформирования на «равновесный» режим в случае криогенных температур существенно замедляется/требует большей деформации.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. On the structural features of mechanically alloyed Cu-Ag and Au-Co by severe cold and cryogenic plastic deformation / **T. Tolmachev**, V. Pilyugin, A. Ancharov, A. Patselov, E. Chernyshev // *Physics Procedia*. — 2016. — V. 84. — P. 349—354.
2. Образование, структура и свойства сплавов системы Au-Co, полученных интенсивной пластической деформацией под давлением / **Т.П. Толмачев**, В.П. Пилюгин,

- А.И. Анчаров, Е.Г. Чернышев, А.М. Пацелов // Физика металлов и металловедение. — 2016. — Т.117, N2. — С.155 – 163.
3. О возможности формирования и свойствах твердых растворов медь-серебро при деформации под высоким давлением / В.П. Пилюгин, И.Л. Солодова, **Т.П. Толмачев**, О.В. Антонова, Е.Г. Чернышев, А.М. Пацелов // Известия высших учебных заведений. Физика. — 2015. — Т.58, N9. — С.123 – 129.
4. Образование и свойства твердых растворов медь–серебро при интенсивной деформации под давлением / В.П. Пилюгин, **Т.П. Толмачев**, И.Л. Солодова, О.В. Антонова, Е.Г. Чернышев, А.И. Анчаров, А.М. Пацелов // Известия Российской Академии наук. Серия физическая. — 2014. — Т.78, N10. — С.1238 – 1245.
5. Влияние температуры на механизм и кинетику образования твердых растворов в системе Cu-Zn при деформировании под давлением / В.П. Пилюгин, **Т.П. Толмачев**, А.М. Пацелов, Д.А. Брытков, Л.И. Щинова // Деформация и разрушение материалов. — 2013. — N 6. — С.30 – 36.
6. Cu-Ag solid solutions formation and properties upon severe plastic deformation / V. Pilyugin, **T. Tolmachev**, I. Solodova, O. Antonova, A. Ancharov, E. Chernyshov, A. Patselov // Advanced Materials Research. — 2014. — V.1013. — P.211—217.
7. Temperature effect on solid solution formation mechanism and kinetics of Cu-Zn system under high pressure torsion / **T. Tolmachev**, V. Pilyugin, A. Patselov, E. Chernyshov // Advanced Materials Research. — 2014. — V.1013. — P.218—223.
8. **Толмачев, Т.П.** Фрактографическое исследование механически синтезированных Cu-Zn и Cu-Ag сплавов после холодной и криодеформации / **Т.П. Толмачев**, В.П. Пилюгин, А.А. Ярославцев // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. – 2013. – N 4. – С. 1659.
9. Структура и свойства неравновесных твердых растворов Cu-Ag, полученных мегапластической деформацией / **Т.П. Толмачев**, В.П. Пилюгин, Е.Г. Чернышев, И.Л. Солодова, А.И. Анчаров, О.В. Антонова, Д.А. Брытков // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. — 2013. — Т.18, N4. — С.1992—1994.
10. Механическое формирование сплавов из элементных порошков Cu-Ag, Cu-C и их свойства при вылеживании и последующих нагревах / **Т.П. Толмачев**, В.П. Пилюгин, И.Л. Солодова, А.И. Анчаров, Е.Г. Чернышев, О.В. Антонова, А.М. Пацелов. // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия» — 2013. — Т.13, N1. — С.115—121.

Отпечатано на Ризографе ИФМ УрО РАН тираж 100 экз., заказ № 35

объем 1 печ.л. формат 60x84 1/16

620990, г. Екатеринбург, ул. С.Ковалевской, 18, ИФМ УрО РАН