

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики металлов имени М.Н. Михеева
Уральского отделения Российской академии наук

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

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Научный руководитель:
к.ф.-м.н., с.н.с.,
Пилюгин Виталий Прокофьевич

Екатеринбург - 2017

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	5
1 ФОРМИРОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ПРИ МЕХАНОСПЛАВЛЕНИИ.....	13
1.1 Введение.....	13
1.2 Методы реализации механического сплавления.....	14
1.3 Механизмы механосплавления.....	17
1.4 КВД-механосплавление при криогенных температурах.....	20
1.5 Получение бинарных сплавов КВД-механосплавлением.....	23
1.6 Исследуемые в работе системы.....	26
Выводы.....	32
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ КВД-МЕХАНОСПЛАВЛЕНИЯ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ СИСТЕМ, МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ	33
2.1 Приготовление компонентов систем Cu-Zn, Cu-Ag и Au-Co для механосплавления.....	33
2.2 Экспериментальная реализация механосплавления.....	34
2.3 Напряжение сдвига при КВД-деформации.....	38
2.4 Рентгеновский структурный анализ механически синтезированных сплавов.....	39
2.5 Фрактография механически синтезированных сплавов.....	40
2.6 Просвечивающая электронная микроскопия механически синтезированных сплавов.....	41
2.7 ДюрOMETРИЧЕСКИЙ анализ.....	41
Выводы.....	43
3 СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ Cu-Zn, ПОДВЕРГНУТОЙ КВД-ОБРАБОТКЕ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ.....	44
3.1 Напряжение сдвига при КВД-обработке системы Cu-Zn при комнатной температуре.....	44
3.2 Рентгеновский структурный анализ сплавов системы Cu-Zn, полученных КВД-механосплавлением при комнатной температуре	45
3.3 Фрактография образцов системы Cu-Zn, полученных КВД-механосплавлением при комнатной температуре.....	47
3.4 Просвечивающая электронная микроскопия образцов системы Cu-Zn, полученных	

КВД-механосплавлением.....	52
3.5 Твердость образцов системы Cu-Zn, полученных КВД-механосплавлением при комнатной температуре.....	54
3.6 Рентгеновский структурный анализ сплавов системы Cu-Zn, полученных КВД-механосплавлением при криогенной температуре	55
3.7 Фрактография образцов системы Cu-Zn, полученных КВД-механосплавлением при криогенной температуре.....	58
3.8 Твердость образцов системы Cu-Zn, полученных КВД-механосплавлением при криогенной температуре.....	62
Выводы.....	64
4 СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ Cu-Ag, ПОДВЕРГНУТОЙ КВД-ОБРАБОТКЕ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ.....	67
4.1 Напряжение сдвига при КВД-обработке системы Cu-Ag при комнатной температуре.....	67
4.2 Рентгеновский структурный анализ сплавов системы Cu-Ag, полученных КВД-механосплавлением при комнатной температуре.....	68
4.3 Фрактография образцов системы Cu-Ag, полученных КВД-механосплавлением при комнатной температуре.....	75
4.4 Просвечивающая электронная микроскопия образцов системы Cu-Ag, полученных КВД-механосплавлением	82
4.5 Напряжение сдвига при КВД-обработке системы Cu-Ag при криогенной температуре.....	86
4.6 Рентгеновский структурный анализ сплава системы Cu-Ag, полученного КВД-механосплавлением при криогенной температуре.....	87
4.7 Фрактография образцов системы Cu-Ag, полученных КВД-механосплавлением при криогенной температуре.....	89
Выводы.....	93
5 СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ Au-Co, ПОДВЕРГНУТОЙ КВД-ОБРАБОТКЕ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ.....	95
5.1 Напряжение сдвига при КВД-обработке системы Au-Co при комнатной температуре.....	95
5.2 Рентгеновский структурный анализ сплавов системы Au-Co, полученных	

КВД-механосплавлением при комнатной температуре.....	96
5.3 Фрактография образцов системы Au-Co, полученных КВД-механосплавлением при комнатной температуре.....	101
5.4 Твердость образцов системы Au-Co, полученных КВД-механосплавлением при комнатной температуре.....	104
5.5 Напряжение сдвига при КВД-обработке системы Au-Co при криогенной температуре.....	105
5.6 Рентгеновский структурный анализ сплавов системы Au-Co, полученных КВД-механосплавлением при криогенной температуре	106
5.7 Фрактография образцов системы Au-Co, полученных КВД-механосплавлением при криогенной температуре.....	115
5.8 Твердость образцов системы Au-Co, полученных КВД-механосплавлением при криогенной температуре.....	118
Выводы.....	120
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	123
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ.....	125
Список литературы.....	126

Введение

Актуальность работы

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 процессов 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 напряженному состоянию «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, В.Д. Бланк, В.П. Пилюгин, В.В. Сагарадзе, А.Н. Тюменцев, 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 и сплавах, 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 криогенных 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 подобию 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 различимыми 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 результаты

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.

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.

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. Чащухиной. СЭМ-микроскопия выполнялась автором совместно с Н.В. Николаевой. Автор принимал непосредственное участие в написании статей и тезисов докладов, представлял результаты работы на конференциях.

Достоверность результатов

Достоверность полученных результатов обусловлена использованием совокупности взаимно дополняющих друг друга методик 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).

Публикации по результатам работы

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

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. — N6. — 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.

1 Формирование твердых растворов при механосплавлении

1.1 Введение

В научной литературе можно встретить нескольких терминов, обозначающих одно и то же явление (или процесс) - «механическое легирование», «механическое сплавление» и «механохимический синтез», который в англоязычной литературе называется *mechanical alloying*. Приведем наиболее характерные или часто встречающиеся определения.

Механическое сплавление – метод обработки порошков, который включает повторяющиеся процессы сварки, измельчения и повторной сварки частиц порошка в высокоэнергетической мельнице [1].

Механохимический синтез – процесс, сущность которого заключается в том, что в результате химического взаимодействия компонентов порошковой смеси образуются новые фазы – твердый раствор или химическое соединение [2].

Механическое легирование – процесс превращения смеси порошков или пакета фольг двух металлов в их твердый раствор или соединение в результате большой совместной холодной пластической деформации [3]. Кроме того, под механическим легированием понимают процесс получения различных материалов (композиционных, дисперсно-упрочненных, твердых и аморфных растворов, интерметаллидов) из нескольких компонентов, при котором происходит механическая активация поверхности, обусловленная физическими (измельчение, деформация) и химическими (образование новых соединений, изменение поверхностной активности и др.) явлениями [4].

Первоначально механическое сплавление осуществлялось с помощью помола в шаровой мельнице. В настоящее время известно, что данное явление охватывает большой класс методов, приводящих к сходному изменению структуры: измельчению частиц компонентов [5], формированию неравновесных сплавов, структура которых сопоставима со структурой сплавов, получаемых при быстрой закалке из жидкого состояния [6] или при интенсивном облучении [7,8].

Одной из характеристик взаимодействия компонентов системы элементов, в т.ч. их растворимости, является энтальпия смешения. Это энергия, которая выделяется или поглощается в ходе сплавления элементов, и в зависимости от поведения которой элементы системы образуют или не образуют твердых растворов [9]. В связи с этим различают отрицательную энтальпию (элементы системы образуют твердый раствор) и положительную

(элементы системы не образуют стабильный твердый раствор), связанную с выделением энергии или поглощением, соответственно.

Модель Миедымы [10], вслед за правилами Юм-Розери [11-13] устанавливает закономерности образования и существования твердых растворов, дает прогнозирование предела образования равновесного твердого раствора. Рассчитывается энтальпия образования твердого раствора ΔH_{form} [11]. Растворение металла А в металле В идет на границе ячеек Вигнера-Зейтца.

$$\Delta H_{chem} + \Delta H_l + \Delta H_{str} = \Delta H_{form}(V, \varphi, n_{ws})$$

где параметры V - объем ячейки Вигнера-Зейтца, φ - электроотрицательность, n_{ws} - электронная плотность на границе ячейки Вигнера-Зейтца. ΔH_{str} - структурная составляющая энтальпии смешения; ΔH_l - упругая составляющая энтальпии смешения; ΔH_{chem} - химическая составляющая энтальпии.

При этом всегда $\Delta H_{chem} < 0$, $\Delta H_l > 0$, $\Delta H_{str} > 0$.

При $|\Delta H_{chem}| > |\Delta H_l| + |\Delta H_{str}|$ следует $\Delta H_{chem} < 0$, тогда образование твердого раствора термодинамически разрешено.

При $|\Delta H_{chem}| < |\Delta H_l| + |\Delta H_{str}|$ следует $\Delta H_{chem} > 0$, тогда образование равновесного твердого раствора термодинамически запрещено.

1.2 Методы реализации механического сплавления

В общем виде механическое сплавление реализуется как сочетание трехосного нагружения и сдвига на контактах между частицами твердого вещества. Различия между методами заключаются в скорости, времени механической обработки и процессах, происходящих при этом, а также количестве подводимой к телу энергии и каналах ее релаксации [11]. В настоящее время наибольшее распространение получили методы шарового помола и кручения под высоким давлением (КВД).

Шаровой помол представлен тремя основными методиками, отличающихся типом мельницы: атриторная, вибрационная и планетарная.

Атриторная мельница [14] (рис. 1а), состоит из стационарного водоохлаждаемого изолированного от атмосферы сосуда, по центру которого расположен крутящийся стержень с

лопастями. Стержень соединен с высокоскоростным редукторным двигателем. Сосуд наполнен мелющими телами в виде шаров. Процесс измельчения происходит в атмосфере определенного газа, подаваемого в атриттор. Вращение стержня с лопастями приводит в движение шары, которые оказывают воздействие на сплавляемые материалы, при этом движение всей среды с порошком и рабочими телами образует вихрь от верхнего конца перемешивающего стержня. Сплавление достигается ударными и сдвиговыми воздействиями и имеет весьма интенсивный характер. Размер частиц на выходе имеет малый интервал распределения. Наилучшее сплавление достигается на $2/3$ радиуса от стержня. Атритторы различаются по объему обрабатываемого материала: от лабораторных, где обрабатывается несколько граммов порошка, до промышленных с диаметром камеры в 2 метра и миллионом шаров, где обрабатывается 1 тонна порошков. Однако данный вид оборудования для сплавления имеет сравнительно невысокий выход готового порошка в виде сплава: 0,5 – 100 кг.

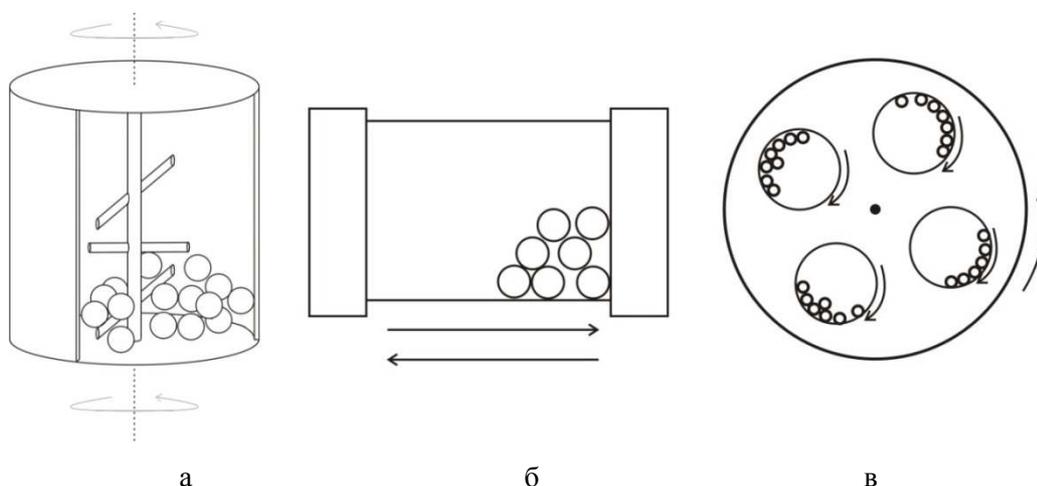


Рисунок 1. Реализация механосплавления методами шарового помола: а) атритторная мельница; б) вибрационная мельница; в) планетарная мельница.

Вибрационная мельница [14] (рис. 1б) представляет собой длинный закрытый с обоих концов цилиндр с порошком и измельчающими шарами внутри. Измельчение происходит по трем взаимно перпендикулярным направлениям. Параметры, от которых зависит эффективность воздействия: скорость помола, амплитуда вибрации, масса среды, в которой проводится помол. Для достижения наилучших результатов частота и амплитуда вибраций должны быть достаточно высокими; обычно используют частоту вибрации в 200 Гц и амплитуду 12 мм. Оцениваемое максимальное ускорение измельчающих шаров достигает $24g$, где g – ускорение свободного падения. Шихта со временем прокручивается, а степень измельчения растет от центра к стенкам камеры. По сравнению с другими методами, данный

считается самым высокоэнергетическим. Количество порошка на выходе составляет 4,5 кг и более.

В планетарной мельнице (рис. 1в) контейнеры с обрабатываемым материалом и мелющими шарами помещены на вращающийся поддерживающий диск, и одновременно вращаются вокруг собственной оси (планетарный механизм) [14]. Мельницы могут различаться направлением относительного вращения. Частицы порошка, как и мелющие шары в барабане мельницы, участвуют в двух типах движения: относительно общей оси и вокруг собственной оси вращения барабана [11]. Измельчение материала в планетарной мельнице реализуется посредством двух механизмов: трения, за счет движения мелющих шаров по внутренней стенке контейнера, и соударения шаров с противоположной стенкой контейнера при смене направления. Механика измельчения в планетарной мельнице определяется скоростями вращения поддерживающего диска и контейнеров с порошком, массой шихты, размером шаров, соотношением количества шаров к порошку и радиусом контейнеров [14]. Этот метод широко используется для измельчения порошков или экспериментов по механосплавлению в связи с тем, что позволяет обрабатывать значительное количество материала (несколько сотен граммов порошка за более короткое время по сравнению с другими типами мельниц).

Недостатки метода с использованием мельниц сводятся к высокому уровню загрязнения порошка материалом мелющих тел и сосудов для синтеза и продуктами взаимодействия порошка с атмосферой мельницы. В качестве решения такой проблемы предложено применять высокочистые материалы сосудов, среды в них, мелющих тел; использовать материалы сосуда и мелющих тел того же состава, что и компоненты синтезируемой смеси; сокращение времени механоактивации [11], либо принципиально другие методы механосплавления. Кроме того, к недостаткам метода можно отнести тот факт, что время помола достигает от нескольких десятков до сотен и тысяч часов. Сплав получается в виде порошка, и чтобы получить объемный образец, необходимо еще производить дополнительные процедуры, например горячее прессование.

Метод кручения под высоким давлением [15] (рис. 2), реализующий большие пластические деформации, стал применяться для механического сплавления металлических порошков сравнительно недавно [16,17]. Большие пластические деформации (*severe plastic deformation*) относятся к типу экстремальных воздействий на вещество и в русскоязычной литературе для их обозначения используются в основном два термина: интенсивная пластическая деформация (ИПД) [18,19] и мегапластическая деформация (МПД) [20].

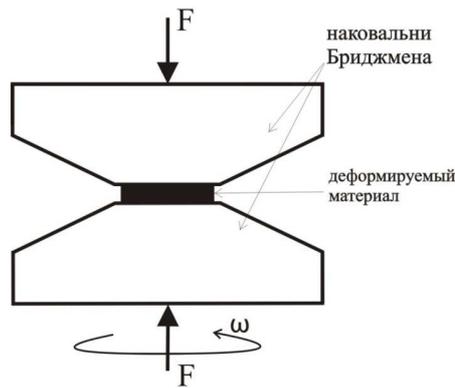


Рисунок 2. Схема реализации кручения под высоким давлением на наковальнях Бриджмена. Блок наковален с помещенным между рабочими площадками материалом подвергается сжатию на прессе с усилием F . Одна из наковален приводится во вращательное движение с угловой скоростью ω

Метод КВД позволяет совмещать высокие давления (1...20 ГПа) с деформацией кручения [21-24]. При этом наличие высоких давлений подавляет активацию механизмов разрушения и приводит к формированию высокодефектной структуры с ультрамелким размером фрагментов-зерен и большой долей межзеренных границ и стыков. На сегодняшний день эта методика является наиболее эффективной для измельчения зерна [23,25]. Деформации, реализуемые в данном методе – максимальные среди всех методов ИПД [25], даже за один цикл обработки – один оборот или менее оборота. Недостатком метода является то, что можно обработать только очень малый объем материала: используются образцы в форме диска, диаметром $\sim 5...15$ мм и толщиной не более 2 мм. В связи с этим образцы, подвергнутые КВД-обработке, используются в основном в исследовательских целях. Другой особенностью КВД-обработки (как и многих методов ИПД) является структурная неоднородность материала, наиболее заметная при малых величинах деформации (углах поворота наковальни).

1.3 Механизм механосплавления

Для механосплавления в высокоэнергетической шаровой мельнице в литературе уже описан механизм образования сплава, выделены его стадии. Данный процесс можно представить как повторяющиеся процессы холодной сварки и дробления частиц [1,26]. На макроуровне сначала происходит сплющивание частиц. Затем, за счет увеличения поверхности контакта между частицами идет процесс сварки [1,26], заключающийся в образовании более крупных частиц и представляющих собой слоистый композит с различными комбинациями исходных компонентов. С увеличением времени сплавления композитные частицы начинают

дробиться. На следующей стадии происходит балансирование между механизмами сварки и дробления со стремлением к усреднению размеров частиц, при этом внутренняя структура измельчается со временем воздействия. Число слоев увеличивается в пределах одной частицы. По мере обработки они постепенно утоняются вплоть до полного исчезновения и гомогенизации химического состава частицы.

Как известно, одним из необходимых условий холодной сварки является пластичность хотя бы одного из компонентов сплавляемой системы, однако удается получить сплавы и для систем с хрупкими компонентами. Существуют различия в характере процессов сплавообразования в зависимости от системы [1,11,14]: (1) пластичный с пластичным компонентом, (2) пластичный с хрупким и (3) хрупкий с хрупким. В первом варианте существует три стадии, описанные выше, отличаясь тем, что с течением времени пластичные материалы упрочняются и приобретают хрупкие свойства, за счет чего происходит дробление. На стадии устойчивого состояния достигается насыщение по твердости и размеру частиц. Для второй системы частицы пластичного материала вытягиваются, а хрупкого фрагментируются. При этом они распределяются по пластичной матрице между слоями. При дальнейшем механическом воздействии происходит упрочнение пластичной компоненты, слои закручиваются и утончаются. Далее слои исчезают, а хрупкая компонента либо равномерно распределяется, либо происходит растворение при наличии таковой между компонентами обрабатываемой системы. Точно также для системы третьего типа: более хрупкий элемент распределяется в матрице менее хрупкого элемента, с последующим возможным растворением. Одним из решающих факторов является возможность для реализации диффузионных каналов.

В настоящее время не существует единого подхода к описанию микромеханизмов процесса механохимического синтеза, способного обобщить все имеющиеся экспериментальные данные. Существует несколько моделей описания [11]: диффузионные, деформационного перемешивания, интерфейсная, зернограничная, спонтанного сплавообразования и др.

В случае КВД-обработки описание кинетики растворения и эволюции структурных элементов с возрастанием деформации как на макро-, так и на микроскопическом уровне недостаточно полно изучена.

Сплавление между материалами в твердом состоянии обычно происходит на контактах частиц элементов. Одним из главных процессов при интенсивных обработках, описываемых выше, является фрагментация частиц, за счет которой происходит увеличение площади контакта между компонентами обрабатываемой системы. Область контакта образуется при деформационном воздействии на частицы со стороны тел обработки (наковален или шаров), а

также других частиц, при этом на нее действуют всестороннее сжатие и касательные напряжения. Основными параметрами, определяющими результат такой обработки, являются длительность процесса, скорость деформации, а также количество энергии, подводимой в область. Например, в мельнице длительность воздействия относительно небольшая и носит импульсный характер. В случае КВД-обработки – наоборот, весь период деформации представляет собой действие постоянного напряженного состояния.

При шаровом помоле после каждого акта ударного воздействия со стороны шаров на частицы обрабатываемых порошков, в последних происходят процессы релаксации напряжений, протекающие по различным, в зависимости от условий, каналам [27]: локальный разогрев контактной области, генерация, движение и взаимодействие дефектов, образование новых поверхностей и фаз. Эти процессы определяются временем (от долей секунд до нескольких лет) и характером релаксации напряжений, полученных при взаимодействии. Отличием КВД-обработки от шарового помола кроме непрерывности воздействия, является протекание релаксации напряжений либо после механосплавления, либо непосредственно в процессе, когда открываются возможности реализации других каналов диссипации механической энергии, подводимой в образец при деформировании [28]. Несмотря на то, что уровень такого воздействия сравнительно меньше, чем в шаровом помоле, именно непрерывность воздействия приводит к непрерывным процессам изменений под ним [29].

Выдвигались гипотезы о значительном повышении температуры во время механосплавления шаровым помолом [30]. Однако экспериментальные исследования показали, что, несмотря на рост температуры образца в целом, ее изменения было недостаточно для расплавления материалов, а в ряде случаев - и для повышения диффузии [31]. Однако на масштабах порядка межатомных расстояний имеются области локального и достаточно высокого повышения температуры. Локализуются эти области в основном на контактах частиц и называются «горячими точками» [30]. Температуры в горячих точках доходят до тысяч кельвинов, но при этом быстро диссипируют за счет большого объема окружающей среды (мельющие шары, стенки сосуда, сплавляемые материалы). Источниками локального повышения температуры являются взаимодействие дефектов, например аннигиляция дислокаций, а также локальное повышение давлений до значений $\sim 10^8$ Па [32,33]. Температура повышается за счет пластической деформации, скольжения и трения частиц друг о друга и рабочие элементы, окисления, энтальпийной реакции (выделения тепла) и примесей. Повышение температуры как на локальном, так и глобальном уровнях влияет на процессы диффузии, а также на размер самих частиц в процессе механосплавления.

В методе КВД тепловая энергия, выделяющаяся при пластической деформации, отводится за счет большой площади контакта обрабатываемого материала и малой толщины самого образца [21,34-36]. Поэтому наиболее вероятны другие каналы диссипации механической энергии при КВД-обработке.

В процессе механосплавления возникают диффузионные потоки в обрабатываемом материале. Обычная диффузия определяется градиентами концентраций компонентов. Диффузия же при твердофазном синтезе – баллистическая диффузия (или диффузия деформационного перемешивания) отличается от обычной, и единого механизма, описывающего этот процесс, до сих пор не существует. При холодной обработке на большие пластические деформации возникают моды течения, которые характерны для высокотемпературной деформации. Данное состояние называют квази-высокотемпературным [37]. Первый атрибут такого состояния – это накопление огромного числа избыточных неравновесных вакансий. Так, если при комнатной температуре, т.е. в термодинамически равновесном состоянии, концентрация вакансий составляет $\sim 10^{-21}$, то в неравновесном состоянии, например, при КВД меди концентрация вакансий составляет $\sim 10^{-11}$ [38]. Вторым атрибутом – наличие стенок неподвижных дислокаций, движущихся дислокаций, образующих высокие пороги. По данным [39], каналом для диффузии служат ядра этих дислокаций, число которых постоянно растет в ходе механического воздействия. По данным [40], диффузия идет по междоузлиям. Поскольку деформация КВД – процесс неоднородный, то вследствие этого возникают градиенты упругих напряжений [28]. В результате этого возникают градиенты концентрации, что приводит к диффузионным потокам. Потоки диффузии значительно ускоряются при наличии вышеуказанных дефектов деформационного происхождения [20,29,41].

Таким образом, в отличие от методов шарового помола, в методе КВД режим всестороннего сжатия поддерживается непрерывно, что обеспечивает активность как термически индуцированных, так и деформационно индуцированных механизмов диффузии. Последние зачастую и отвечают за формирование пересыщенных твердых растворов.

1.4 КВД-механосплавление при криогенных температурах

КВД-обработка объемного материала приводит к созданию в нем высокой плотности дефектов, прежде всего дислокаций, формированию структуры с мелким размером зерна, высокой долей межзеренного пространства и вызывает процессы механосплавления, в том

числе равновесно несмешиваемых компонентов. Преобладание дефектов определенного типа, их количество и наличие сформированного неравновесного состояния (например, пересыщенного твердого раствора) на определенной стадии деформации или в последеформационный период определяется, как правило, релаксационными процессами, аннигиляцией дефектов. Данные процессы зависят от температуры деформирования, иными словами, достаточно сильным понижением температуры при КВД-обработке можно заблокировать процессы релаксации, что приводит к созданию еще большей плотности дефектов, а также изменить характер их распределения [42,43].

Для реализации больших пластических деформаций при криогенной температуре используют среды, представляющие собой сжиженный газ: азот (77,4 К), гелий (4,2 К) и др. [44]. В сравнении с холодной деформацией (при комнатной температуре), при криогенной деформации изменяется тип деформационной структуры, например, при гидроэкструзии чистой меди происходит переход от классической структуры блочного (или зеренного) к пластинчатой структуре (рис. 3) с толщиной пластин несколько долей микрона [45].

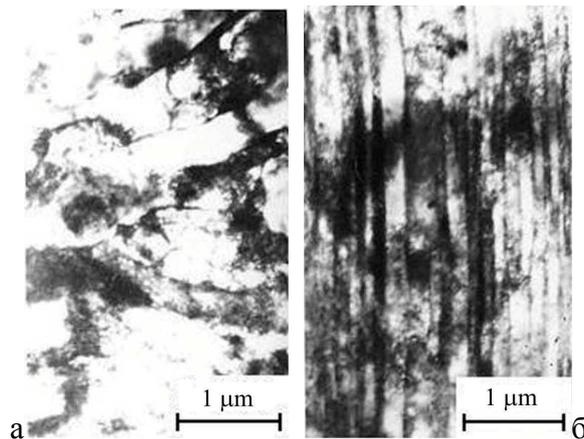


Рисунок 3. Примеры микроструктур Cu после обработки гидроэкструзией при: а) 300 К; б) 80 К [45]

Особенно сильно криогенные температуры оказывают влияние на образовании точечных дефектов. Согласно [46], концентрация вакансий экспоненциально уменьшается с уменьшением температуры: если при 300 К значения равновесной концентрации вакансии составляют порядка 10^{-19} , то при температуре, близкой к температуре жидкого азота (80 К), данная величина становится исчезающе малой. Такой эффект, в свою очередь, приводит к блокировке термически индуцированной диффузии.

В ряде работ по криодеформации показано влияние температуры деформации на другие типы дефектов. При криогенной КВД-обработке ОЦК-железа подвижность дислокаций становится низкой, вследствие чего наряду с дислокационным скольжением действующими механизмами деформации становятся двойникование и образование деформационных

микророс [47]. В результате изменения механизмов пластической деформации нет однозначного соответствия между структурой и расчётной степенью деформации, процесс деформации становится неоднородным и неравномерным. Так, при низкотемпературной деформации кобальта (ГПУ решетка) на промежуточных стадиях образуются дефекты упаковки, полосы сброса, множественное двойникование, которые с ростом деформации исчезают, уступая место однородной субмикроструктурной структуре, как с высокоугловыми, так и с малоугловыми разориентировками [48]. Для никеля [49] также происходит замедление скольжения дислокаций и включение двойниковой и микроросовой мод (рис. 4).

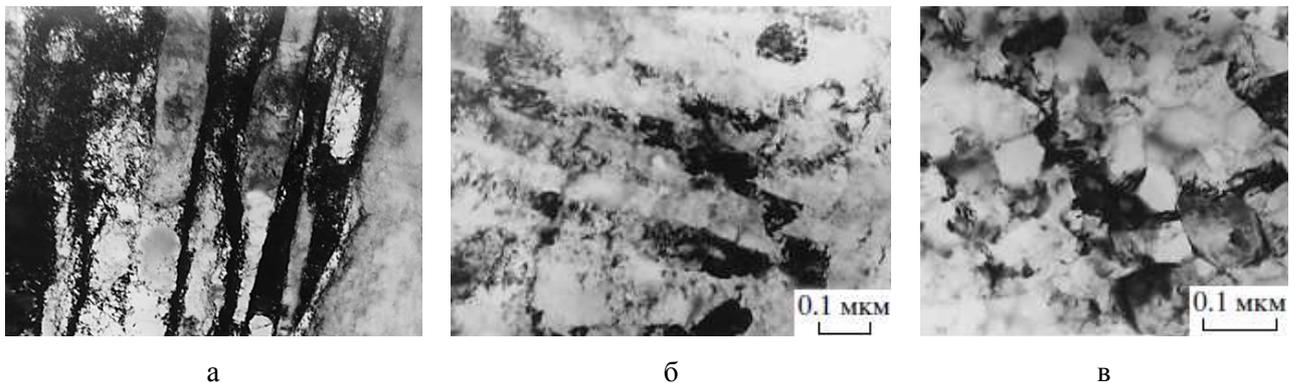


Рисунок 4. Пример изменения микроструктуры Ni в результате криодеформации КВД: а) $e = 0,5$; б) $e = 5,3$; в) $e = 6,7$ [49]

С ростом степени деформации двойники и микроросы фрагментируются и затем исчезают. Твердость на ранних и средних стадиях деформации ниже, чем при комнатной температуре за счет неоднородно сформированной деформационной структуры, как с субмикроструктурным размером зерна, так и более крупными размерами зерен, и с разными их взаимными разориентировками. В меди же вплоть до 10 оборотов наковальни при сохранении нефрагментированных двойников и дислокационных ячеек не было зафиксировано однородно распределённой субмикроструктурной структуры [50].

Можно выделить следующие ключевые особенности деформации металлов при криогенной температуре:

- механические свойства как правило ниже, чем при комнатных температурах на ранних и средних стадиях деформации;
- отсутствие генерации точечных дефектов, приводящее к блокировке как термически обусловленной диффузии, так и дислокационного переползания [45];

- на ранних и средних степенях деформации вместе с дислокационным скольжением активизируются альтернативные деформационные моды (двойниковые и полосовые, дефекты упаковки), которые затем исчезают по мере перехода к более мелкозернистой структуре;

- процесс формирования мелкозернистой структуры сильно замедлен по сравнению с комнатными температурами.

Анализ литературных данных показал, что наиболее изученной является криодеформация чистых металлов, в то время как закономерности криогенной деформации двух- и более компонентных смесей чистых металлов, а также влияние смены температурного режима на растворимость компонентов (в зависимости от энтальпии смешения, характеристик строения и их свойств) изучены недостаточно и представляют научный и практический интерес.

1.5 Получение бинарных сплавов КВД-механосплавлением

Метод КВД для получения пересыщенных твердых растворов в системах с ограниченной растворимостью доказал свою эффективность на примере ряда систем. Так, в работах В.А. Теплова, В.П. Пилюгина и др. [17,51-54], посвященных исследованию формирующихся при КВД-обработке структур в системе Fe-Cu были получены твердые растворы с высокой степенью гомогенности. Необходимо отметить, что компоненты данной системы нерастворимы друг в друге при комнатной температуре во всем диапазоне концентраций по равновесной фазовой диаграмме. Наличие твердых растворов установлено с помощью рентгеноструктурного анализа и ядерной гамма-резонансной спектроскопии. В диапазоне 50-80 ат.% железа установлено наличие двухфазного состояния, каждое из которых обогащено по меди или по железу соответственно. В работе сделаны предположения о преобладании механически обусловленной диффузии над термически обусловленной диффузией при более интенсивных обработках, что приводит к росту гомогенности и сужению двухфазной области. Указано сходство метода КВД с шаровым помолом с точки зрения интенсивности воздействия.

В работе А.В. Добромыслова и др. [55] исследовалась система Ti-Cu, компоненты которой также являются практически нерастворимыми при комнатной температуре во всем концентрационном диапазоне равновесной фазовой диаграммы. Однако КВД-обработка при комнатной температура приводит к формированию пересыщенных твердых растворов для составов, близких к краям фазовой диаграммы, что было продемонстрировано методами рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии [55]. При

приближении к эквиатомному составу было получено аморфное состояние. В этих экспериментах давление составляло 5 ГПа, число оборотов 5 при скорости 1 оборот в минуту. В работе [56] методом КВД были механически синтезированы сплавы на основе циркония. Установлено, что в системах Zr-X, где X: Zn, Al, Co, Ni, Cu формируется аморфный сплав, а в системах, где X: Ti, V, Nb и Mo аморфного сплава не образуется. Составы, близкие к эквиатомным являются наиболее подходящими для формирования аморфного или наноструктурного состояний. В процессе механосплавления появляются фазы высокого давления и интерметаллические соединения.

Также данный метод применялся и для механосплавления систем широкого диапазона растворимости. Данные по системам приведены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики бинарных систем, полученных механосплавлением

Система	ΔH , кДж/моль	Растворимость	Условия механосплавления	Результат механосплавления	Публикация
Cu-Ni	+25	неогр. [59]	порошки ($d=1...5$ нм) в эквиатомном соотношении, $P = 0,5 \dots 6,0$ ГПа, $T = -75 \dots +80$ °C, $\omega=10^{-2}...10^{-3}$ рад/сек, угол поворота наковальни $100...700^\circ$	твердый раствор с не до конца растворенными компонентами (Ni после 6 ГПа и 700° поворота)	Zhorin et al., 1985 [16]
			пластинки элементов, Cu-47 ат.% Ni, $P = 5$ ГПа $\omega=0.2$ об/мин 0,5, 1, 5, 10, 20, 50 оборотов	однофазный твердый раствор (после 50 оборотов)	Sun et al., 2011 [60]
Zr-Zn		огранич. [57]	порошковый ZrI ₄ и Zn комнатные температуры $P=2, 4$ ГПа, 10 оборотов	аморфный сплав Zr-50 ат.% Zn (при 2 ГПа) и Zr-40 ат.% Zn (при 4 ГПа)	Dobromyslov et al, 2010 [56]
Zr-Al		огранич., наличие интермет.[59]	порошковые ZrI ₄ и Al комнатные температуры $P=3$ ГПа, 7 оборотов	аморфный сплав Zr-60 ат.% Al	
Zr-Co		огранич., наличие интермет.[8]	порошковые ZrI ₄ и Co комнатные температуры $P=3$ ГПа, N=6 оборотов	аморфный сплав Zr-30 ат.% Co	
Zr-Ni		огранич., наличие интермет.[58]	порошковые ZrI ₄ и Ni комнатные температуры	аморфный сплав	
Zr-Cu	-22	огранич., наличие	порошковые ZrI ₄ и Cu,	аморфный сплав Zr-60 ат.% Cu, с содержанием	

		при $T > 800$ °C); наличие интермет.[59]	концентрационного диапазона	в случае эквиатомной шихты	
Cu-Co	+35	раств-ть при повыш. т-рах [59]	полностью выделенная фаза Co из матрицы Cu после отжига	пересыщенный твердый раствор Cu-2.5 вес.% Co	Straumal et al, 2014 [8,61]
Cu-In	-5 [62]; +0 [10]	раств-ть In в Cu менее 11 ат.% при 574 °C, раств-ть Cu в In на уровне примеси [59]	Cu-(2.3,4,5.8,7,9.5,13.5) ат.% In после вакуумной индукционной плавки 1-2 оборота, 6 ГПа, 1 об/мин состав с 13.5 ат.% In содержал δ -фазу	пересыщенные твердые растворы Cu-In, MC равнозначно отжигу при повыш. температурах; исходный состав с 13.5 ат.% In содержал частично растворенную δ -фазу	Straumal et al, 2015 [62,61]
Cu-Zn	-20 [10]	до 39 ат.% Zn тв. раств. (Cu) при 454 °C и до 2,8 ат.% Zn – тв. раств. (Zn) [59]	3-4 ГПа, 1 об/мин, до 15 об., комнатные температуры Порошки Cu и Zn в соотношении 58:42 вес.%	при 0,075 об. происходит образование тв. раствора α -Cu(Zn) и фаз ϵ -CuZn ₅ (неравновесная для условий деформации) и γ -Cu ₅ Zn ₈ . От 4 до 8 об. уменьшается доля Zn и тв. р-ра, увеличивается доля ϵ -CuZn ₅ и γ -Cu ₅ Zn ₈	Печина и др., 2013 [63]
Ti-Fe	-70 [10]	небольшая раств-ть при выс. т-рах; есть 2 интермет.[59]	7 ГПа, 5 об., 1 об/мин. составы Ti-(1 и 10 вес.%)Fe, и после вакуумной индукционной плавки содержал α и β фазы	Для состава с 1 вес.%Fe появилась ω -фаза высокого давления с остаточной α -фазой; для состава с 10 вес.%Fe ω -фаза отсутствует	Straumal et al [58]

ΔH – энтальпия смешения, ω – угловая скорость вращения наковальни, P – давление деформации, N – число оборотов наковальни.

Таким образом, для ряда систем были получены пересыщенные твердые растворы или аморфные сплавы с помощью КВД-обработки. Количество систем, изучавшихся на предмет механосплавления, не превышает двух десятков, причем почти половина из них исследовалась научными группами А.В. Добромыслова и Б.Б. Страумала.

1.6 Исследуемые в работе системы

Системы Cu-Zn, Cu-Ag и Au-Co являются различными с позиции образования твердых растворов. Механические характеристики исходных элементов представлены в таблице 2 [65,66].

Таблица 2. Механические характеристики элементов исследуемых систем

	B , ГПа	E , ГПа	G , ГПа	ν	δ , %	ψ , %	H_{μ} , МПа
Cu	137 (18°C)	132 (0°C)	42,4	0,34	50	75	760 (20°C)
Ag	26	72-75	26-27	0,38	40-60	90	255-256
Zn	69,4	99,2 (20°C)	38	0,25	30-50 (23°C)	30	510 (поликр-л, 20°C)
Au		77,5 (25°C)	27.7 ГН/м ²	0.42	50		HV=216 (25°C)
Co		196-206	47-90		3.9	8.1	

B – модуль всестороннего сжатия, E – модуль упругости (модуль Юнга), G – модуль сдвига, ν – коэффициент Пуассона, δ – относительное удлинение, ψ – относительное сужение, H_{μ} – микротвердость.

Система медь-цинк. С точки зрения образования твердого раствора удобным модельным объектом исследований является система Cu-Zn: малое различие в величине упругих модулей компонентов, слабая зависимость роста модулей от снижения температуры вплоть до криогенных, широкий интервал образования твёрдых растворов [59] применение в практике и хорошо изученное структурное и фазовое состояния при различных термо- и деформационных обработках [67,68]. Система обладает отрицательной энтальпией смешения - 20 (для состава на основе меди), -11 (для эквипомного состава) кДж/моль согласно модели Миедемы [10]. Количество работ по данной системе очень велико [69].

В данной системе в равновесном состоянии в зависимости от концентрации существует шесть фаз (рис. 5). При концентрациях Zn до 36,8 ат.% из жидкого расплава кристаллизуется твердый раствор на основе ГЦК Cu (α -латунь). В рамках данной фазы, в твердом состоянии, образуются соединения Cu_3Zn в двух модификациях α_1 и α_2 . При увеличении концентрации Zn образуются β , γ , δ , ϵ фазы и твердый раствор на основе Zn [59]. Составной элемент системы, медь, обладает ГЦК решеткой с периодом $a=0,361$ нм. Цинк обладает ГПУ решеткой с периодами $a=0,266$ нм, $c=0,495$ нм, $c/a=1,856$.

Система подвергалась механосплавлению в шаровой мельнице [70], а также методом КВД-обработки [63], таблица 1.

Система медь-серебро. В системе Cu-Ag с положительной энтальпией смешения +4...+5 кДж/моль [10], нарушается второе правило Юм-Розери, т.к. разница радиусов атомов – более 15%, как на основе меди, так и на основе серебра, а относительное отклонение в размерах ионных радиусов составляет до 23%. Cu и Ag - ГЦК – изоструктурные, d – переходных металлы, с близкими значениями сродства к электрону.

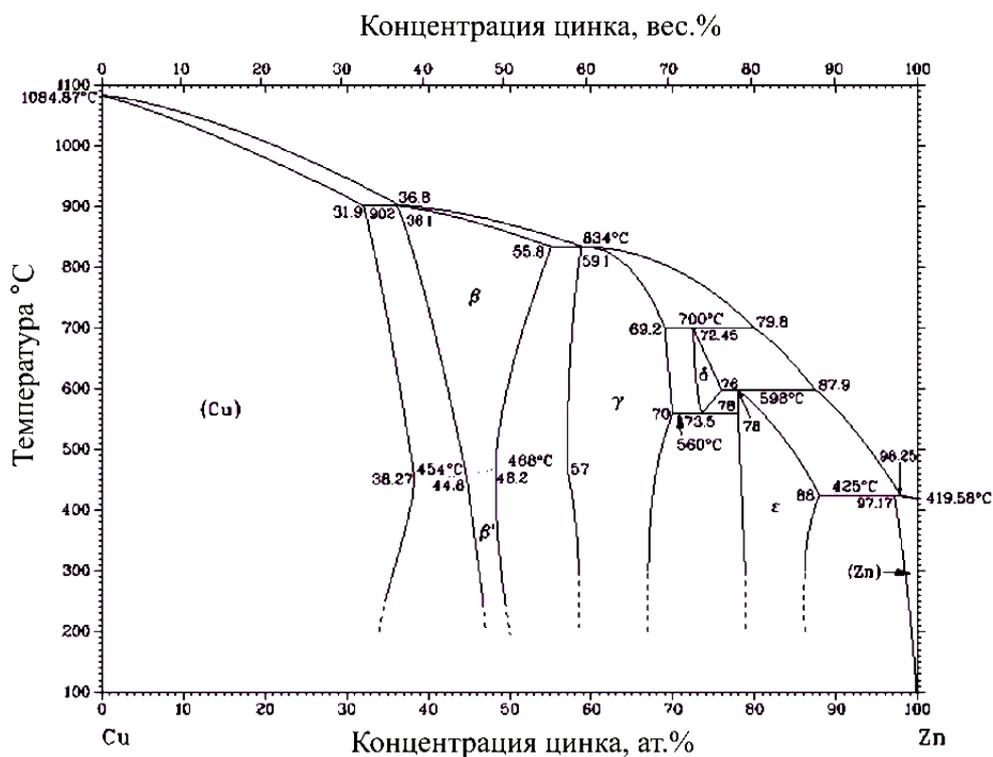


Рисунок 5. Равновесная фазовая диаграмма системы медь-цинк [59]

В силу многих причин, система Cu-Ag представляет научный и практический интерес: близость физико-механических свойств элементов, отсутствие интерметаллических соединений, перспективы электротехнического и медицинского применения [71-73], перспективы деформационно-индуцированного аморфного состояния сплавов на основе меди или серебра и его стабилизации легированием, хорошая изученность структуры и свойств, как чистых металлов, так и сплавов на их основе.

Равновесными фазами данной системы с полным растворением, кроме жидкой, являются ГЦК твердый раствор на основе Ag с максимальной растворимостью меди 14,1 ат.% [74], либо 13,6 ат.% [75] при 779,1 °C и ГЦК твердый раствор на основе Cu с максимальной растворимостью серебра в меди 4,9 ат.% также при 779,1 °C. Фазовая диаграмма эвтектического типа, представлена на рисунке 6 [74]. Эвтектическая температура 779 °C, эвтектическая концентрация 39,8; 39,9; 40,4; 40,9 ат.% Cu [59].

В данный момент система имеет достаточно широкое применение на практике в качестве слаботочных контактов ювелирных изделий, медалей, монет [65]. Утвержден стандартизированный список составов, используемых в промышленности [76]. Система изучалась как с позиции сплавления компонентов, так и с позиции воздействия на сплав, который имеет, как правило, двухфазную структуру [77]. В таком двухфазном состоянии систему и используют на практике.

В последнее время появляются все новые работы по получению сплавов данной системы с помощью КВД-механосплавления. В работе Kormout et al. [78] предпринят один из первых подходов к описанию механизмов механосплавления при КВД. Исходный состав Cu–37 ат.% Ag, число оборотов наковальни максимально доходит до 100. В начале механосплавления образуются слои из Cu и Ag, затем происходит утонение слоев с одновременной фрагментацией внутри каждого слоя. Затем, при толщине слоев в несколько десятков нм происходит образование полос сдвига шириной несколько сотен нм, где в дальнейшем происходит растворение. Таким образом удастся получить композит, состоящий из областей пересыщенного твердого раствора размером несколько десятков нм, которые встроены в остаточную слоистую матрицу. При этом твердость растет до некоторого предела, после которого выходит на насыщение. Одновременно при достижении предела твердости происходит растворение в полосах сдвига.

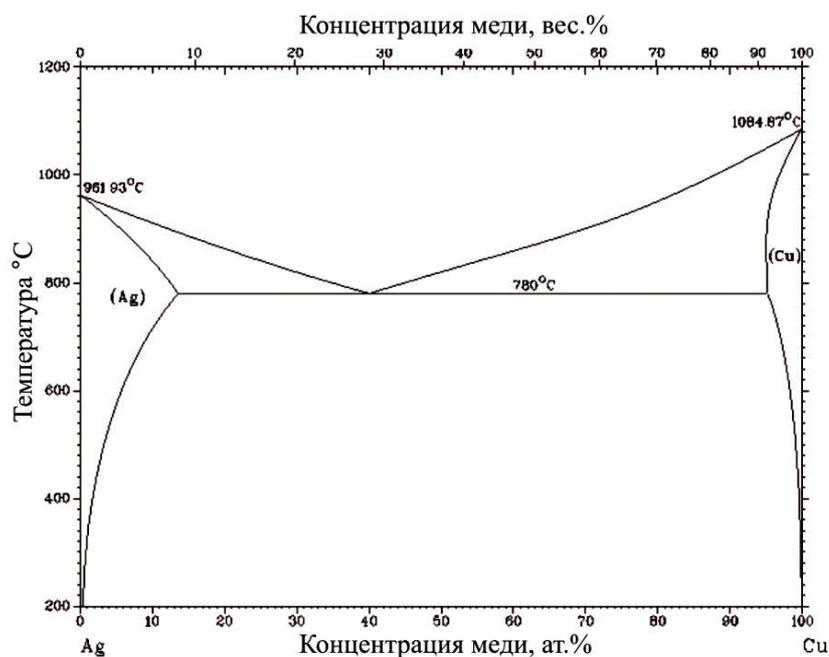


Рисунок 6. Равновесная фазовая диаграмма системы медь-серебро [74].

В работах Б.Б. Страумала и соавторов [61,64] показано, что при КВД-обработке системы Cu-Ag с малым содержанием Ag, происходят не только процессы образования пересыщенного твердого раствора, но и процессы его распада. Во время КВД образование твердого раствора и его распад между собой конкурируют до достижения некоторой величины непрерывной деформации, в результате чего образуется состояние динамического равновесия между этими двумя процессами. В конечном состоянии образуется пересыщенный твердый раствор в составе композита. При этом, исходное состояние прекурсора (композит из элементов или пересыщенный твердый раствор) из Cu и Ag не влияет на результат действия КВД.

В работе Sun et al. [60] изучается механосплавление ряда систем, в числе которых и Cu-Ag. С помощью измерения твердости по Виккерсу установлена критическая величина деформации (592 или при достижении 20 и 50 оборотов наковальни), после которой рост твердости с ростом эквивалентной деформации прекращается и в системе формируется аморфный раствор по данным рентгеновской дифрактометрии. Подобные выводы относительно формирования аморфного состояния после критической деформации сделаны и для Cu-Zr, при этом также приведены результаты просвечивающей электронной микроскопии в зависимости от величины деформации вместе с микроэлектрограммами. На основании микродифракционного анализа авторами было показано формирование аморфной структуры после 20 оборотов. Для системы Cu-Ag аналогичного исследования в ПЭМ не приведено. Также Cu-Ag сопоставляется система Cu-Ni, для которой реализация механического сплавления с формированием раствора значительно легче, чем для Cu-Ag, что связывается со значением энтальпии смешения. При непрерывной пластической деформации микроструктура значительно измельчается и одновременно идет процесс формирования большой концентрации дефектов: вакансий, дислокаций и межзеренных границ, которые ускоряют диффузию атомов сплавляемых элементных материалов. В более позднем исследовании в [78] этой системы при эквивалентной деформации 3000 и близкого состава из исходного порошкового состояния элементов, в результате КВД-обработки аморфного состояния не наблюдалось.

Система золото-кобальт. Составляющие систему элементы: Au монокристаллический, имеет ГЦК решетку; Co имеет 2 модификации – высокотемпературную ГЦК с периодом $a=0,354$ нм и низкотемпературную ГПУ с периодами $a=0,25053$ нм и $c=0,409$ нм. Согласно модели Миеды энтальпия смешения составляет +34 (для состава на основе золота), +25 (для состава на основе кобальта) кДж/моль [10]. Разница атомных радиусов составляет 15,2 % для системы на основе Co и 13,2 % для системы на основе Au, ионных радиусов – много больше 15 % [65].

Равновесные фазы системы Au-Co – это (1) жидкая фаза, (2) твердый раствор на основе Au с максимальной растворимостью Co в твердом состоянии при эвтектической температуре 996,5 °С, (3) ГЦК твердый раствор, основанный на высокотемпературной аллотропной форме β -Co, имеющий максимальную растворимость 2,5 ат. % Au в β -Co при примерно 1200 °С, (4) ГПУ твердый раствор, основанный на низкотемпературной аллотропной форме – α -Co, стабильной ниже 422 °С, имеющую очень ограниченную растворимость Au в α -Co менее 0,05 ат. % (рис. 7). На широком диапазоне составов была обнаружена метастабильная ГЦК фаза после сверхбыстрой закалки и еще менее стабильная ГПУ фаза с содержанием Co 82 и 87 ат.% [79].

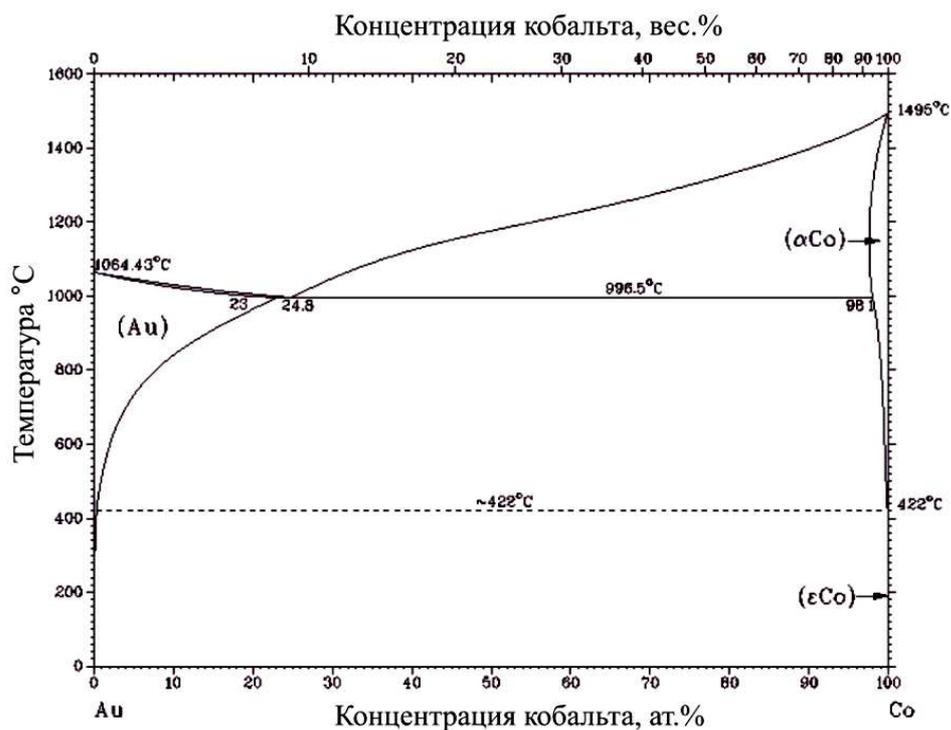


Рис.7. Равновесная фазовая диаграмма системы золото-кобальт [79].

Твердый раствор, в том числе пересыщенный, в системе золото-кобальт был получен методами закалки, сверхбыстрой закалки, электроосаждения. На рисунке 8 приведена зависимость периода решетки от содержания кобальта [79,80] равновесных и пересыщенных твердых растворов системы золото-кобальт. Данные по получению твердых растворов механосплавлением как методом КВД, так и шаровым помолот отсутствуют.

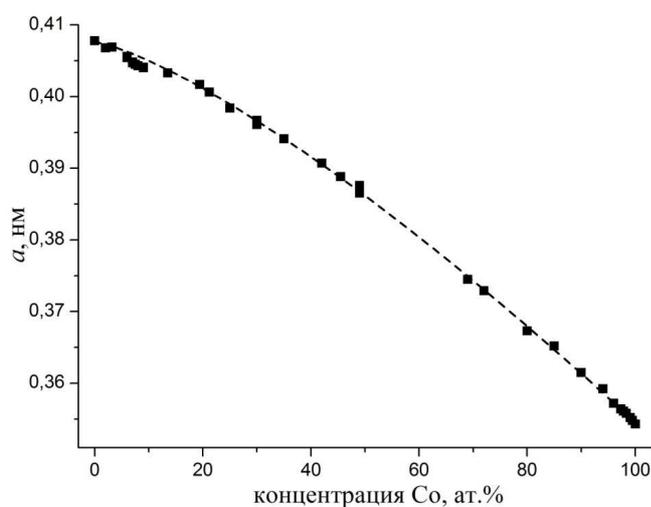


Рисунок 8. Зависимость периода кристаллической решетки твердого раствора от концентрации Co [79,80]

Выводы

Механическое сплавление охватывает широкий класс методов, приводящих к сходному изменению структуры: измельчению частиц компонентов, формированию неравновесных сплавов, структура которых сопоставима со структурой сплавов, получаемых при быстрой закалке из жидкого состояния или при интенсивном облучении.

Метод КВД позволяет совмещать высокие давления (1...20 ГПа) с деформацией кручения. Условия высокого давления, в которых происходит деформация сдвига, препятствует зарождению трещин в материале, не допуская его разрушения при больших величинах деформации. За счет этого возможно достижение состояния с субмикро- и нанокристаллической структурой и большой долей высокоугловых границ и стыков зерен. Получение ультрамелкозернистой структуры методом КВД удалось реализовать даже для тугоплавких материалов с трудом поддающихся обработке. Кроме того, в ряде случаев возможно инициировать фазовые превращения в материале, например получить пересыщенные твердые растворы или неравновесные интерметаллиды в системах с сильной ограниченной растворимостью, произвести разупорядочение сверхструктурного состояния сплава. Данный метод позволил произвести аморфизацию материалов или кристаллизацию из аморфного состояния. Несмотря на некоторые недостатки, например, получение образцов только небольшого объема, указанные выше возможности метода по реализации ультрамелкокристаллического состояния с большой долей высокоугловых границ даже для труднообрабатываемых материалов обеспечивают его актуальность и востребованность.

Большая часть работ по исследованию механизмов деформации металлов и сплавов при КВД-обработке относится к нормальным/комнатным температурам, в то время как закономерности механического поведения при криогенных температурах в условиях больших величин деформации изучены недостаточно. В литературе можно встретить информацию о существенном влиянии криотемператур на реализующиеся деформационные механизмы и формирующуюся дефектную структуру для чистых металлов, однако для двух- (и более) компонентных смесей металлов данные о закономерностях криогенной КВД-деформации, а также о влиянии смены температурного режима на их растворимость практически отсутствуют.

Таким образом, механосплавление методом КВД при криогенных температурах представляет научный и практический интерес. Выбор методики КВД для исследования процессов механического сплавления обусловлен удобством методики для независимого регулирования параметров обработки: давления, температуры, величины деформации, возможностей ступенчатой обработки и получения цельных и химически незагрязнённых образцов.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ КВД-МЕХАНОСПЛАВЛЕНИЯ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ СИСТЕМ, МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

2.1 Приготовление компонентов систем Cu-Zn, Cu-Ag, Au-Co для механосплавления

Компоненты систем для механосплавления представляли собой порошки, полученные различными способами. Порошки меди (чистота 99,7%) и кобальта (чистота 99,99%) были получены химическим восстановлением. Размеры дендритоподобных частиц меди составляли 30-100 мкм в длину и 10-60 мкм в поперечнике (рис. 9а,б). Порошок цинка получали напильником ЧДА гранул цинка. Частицы имели форму стружки толщиной до 10 мкм, шириной 100-200 мкм и длиной 100-500 мкм (рис. 9в). Также напильником из слитков были получены порошки серебра и золота подобных близких размеров (рис. 9г,д). Чистота серебра и золота составляла 99,99%.

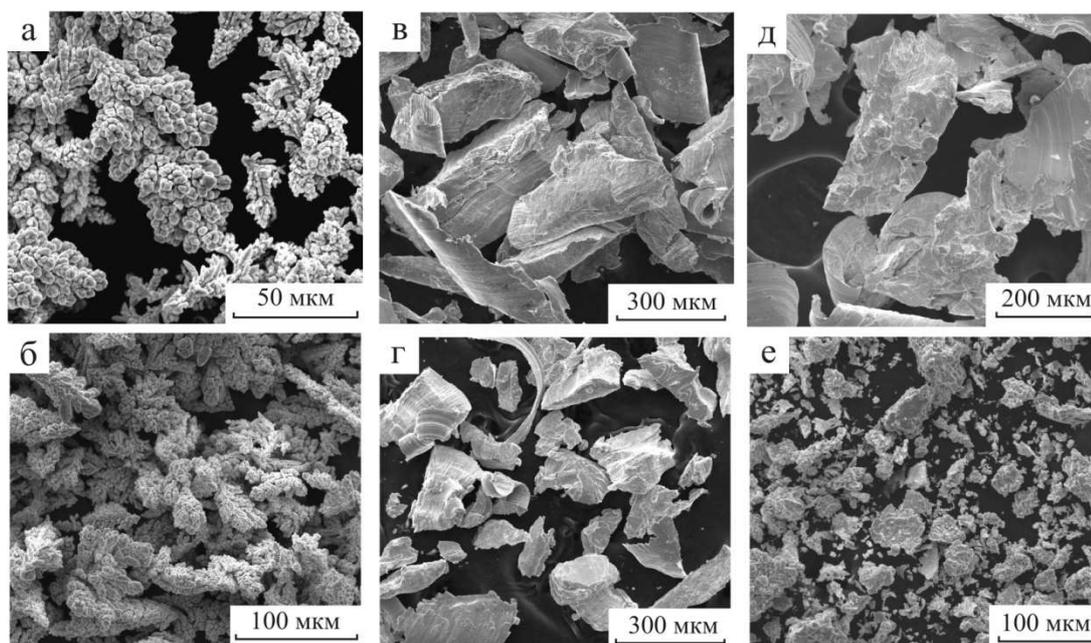


Рисунок 9. СЭМ снимки порошков: а, б) меди; в) цинка; г) серебра; д) золота; е) кобальта

Соотношение между компонентами в исходной смеси порошков меди и цинка составляло $\text{Cu}_{80}\text{Zn}_{20}$, ат.%, что отвечает ГЦК твердому раствору на равновесной фазовой диаграмме Cu-Zn (Глава 1, рис. 5). Выбор такого соотношения компонент для механосплавления позволит возможность достижения состава твердого раствора $\text{Cu}_{80}\text{Zn}_{20}$, ат.% в результате атермических процессов структурных превращений.

Соотношение компонентов системы медь-серебро перед механосплавлением составляло $\text{Cu}_{80}\text{Ag}_{20}$ ат.%. Данный состав, соответствующий отсутствию растворимости компонентов при 293 и 80 К на равновесной фазовой диаграмме, пригоден для сравнения с системой медь-цинк, взятой с такой же концентрацией меди в шихте. Дополнительно помимо данного состава механосплавлению подвергались составы с соотношением меди и серебра: $\text{Cu}_x\text{Ag}_{100-x}$, где $X = 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 90$ ат. % для сравнения с результатом обработки по составу, содержащим 80 ат.% меди.

Соотношение между компонентами в исходной смеси порошков золота и кобальта составляло $\text{Au}_{80}\text{Co}_{20}$, ат.%. Данный состав соответствует отсутствию растворимости при 293 и 80 К на равновесной фазовой диаграмме (Глава 1, рис.7) и пригоден для сравнения с системами медь-цинк и медь-серебро, взятых с тем же соотношением основного (медного) и растворяемого компонента (цинк и серебро) в шихте. Дополнительно помимо данного состава механосплавлению подвергался состав с эквипроцентным ($\text{Au}_{50}\text{Co}_{50}$, ат.%) соотношением компонентов, который также отвечает отсутствию равновесной растворимости при 293 и 80 К.

Компоненты в порошковом виде перемешивались в агатовой ступке до визуального однородного распределения порошков друг в друге.

2.2 Экспериментальная реализация механосплавления

Кручение под высоким давлением проводили на установке (рис. 10), состоящей блока наковален Бриджмена, гидравлического пресса с усилием 100 т (10^3 кН), крутильной машины КМ-50-1 и станции высокого давления УНГР-2500 [22]. Порошковый материал помещается между бойками наковален Бриджмена, подвергающихся одноосному сжатию на гидравлическом прессе (рис. 10). Бойки наковален изготовлены из сплава ВК-6 твердостью $\text{HRA}=90-92$ [81,82] или стали 45ХН2МФА твердостью $\text{HRC}=54-58$ [83]. Бойки запрессованы в стальные кольца поддержки [84]. Коническая часть наковален выступает над стальными кольцами на несколько миллиметров, реализуя принцип массивной поддержки [84]. Тип наковален – quasi-constrained [23], с линзообразным углублением в случае стальных наковален или с плоской поверхностью в случае наковален из ВК-6 [22,85,86]. Образцы в результате обработки принимали форму ячейки высокого давления – тонкого выпуклого диска диаметром 10 мм и толщиной от 0,14 в центре до 0,09-0,10 мм на краю в случае использования стальных наковален диаметром 10 мм, или диска диаметром 5 мм для наковален из ВК-6.

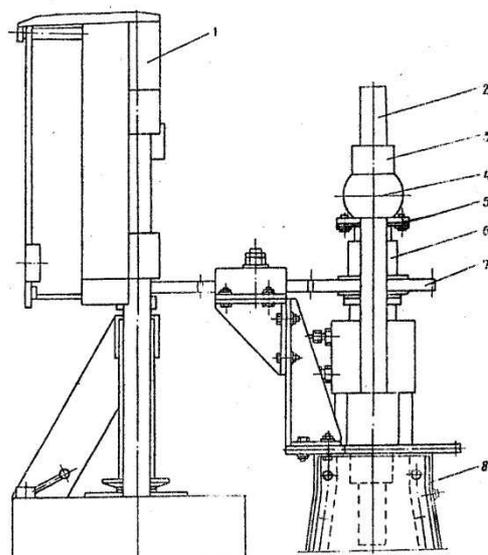


Рисунок 10. Схема установки для кручения под высоким давлением [22]: 1 – крутильная машина КМ-50-1; 2 – колонна пресса; 3 – гайка; 4 – траверса пресса; 5 – втулка поддержки блока наковален; 6 – стакан, закрывающий блок наковален; 7 – шестерня, приводящая в движение нижнюю наковальню; 8 – станина пресса

Согласно [22,87,88], полную деформацию образца при КВД-обработке можно представить в виде суммы деформации сдвига и деформации осадки:

$$e = e_{\text{сдвига}} + e_{\text{осадки}}.$$

Деформация сдвига (истинная логарифмическая деформация) на расстоянии R от центра образца определяется по формуле:

$$e(R) = \ln \left(1 + \left(\frac{\varphi R}{h_f} \right)^2 \right)^{1/2},$$

где φ – угол поворота наковальни ($\varphi = 2\pi N$, где N – число оборотов наковальни); h_f – толщина образца после деформации,

а деформация осадки определяется как

$$e = \ln \left(\frac{h_0}{h_f} \right),$$

где h_0 – начальная, а h_f – конечная толщина образца-диска.

В данном исследовании величина деформации определялась без учета осадки, поскольку в изначальном состоянии образец представлял собой насыпной порошок и при КВД-обработке степень деформации осадки была достаточно мала по сравнению с деформацией сдвига.

Поэтому для корректного сопоставления величины деформации и обусловленных ею структурных изменений для различных образцов в настоящей работе использовали величину сдвиговой деформации на расстоянии 1,5 мм от центра образца в случае диаметра образца 5 мм и 3 мм в случае диаметра образца 10 мм [89-91]. Точность определения центра образца составляла $\pm 0,2$ мм в соответствии с [47-50]. В дальнейшем, как правило, рядом со значением истинной деформации указано число оборотов наковальни.

Определение давления при КВД-обработке на образец осуществляли исходя из площади рабочих площадок наковален и усилия прессы. Для наковален диаметром 5 и 10 мм экспериментально были установлены зависимости давления на образец от делений манометра прессы, полученные по значениям давлений фазовых переходов ряда материалов [22]. Как правило, деформирование проводили в диапазоне 6-12 ГПа на наковальнях диаметром 5 мм и 4-6 ГПа на наковальнях диаметром 10 мм. Данные давления превосходят значения 20 % от модулей сдвига компонентов, что приводит к подавлению процессов разрушения. Также такие давления исключают проскальзывание между образцом и наковальней.

Контроль температуры во время деформации осуществляли с помощью медь-константановой термопары, припаянной к бойку верхней наковальни.

Согласно выражению для истинной деформации сдвига (без учета деформации осадки), при КВД-обработке деформация в центре образца равна нулю, а на краю диска – максимальна. Однако экспериментальные данные показывают, что и в центре образца также происходят процессы, характерные для всех остальных областей диска, возможно лишь с некоторым запозданием. Кроме того, характерная линзообразность ячейки камеры Бриджмена изменяет конфигурацию распределения давлений по образцу.

Для снижения неоднородностей распределения деформации по образцу применялась методика многократного передела образца. Суть ее заключается в том, что после первой стадии деформирования на 5 или 10 оборотов наковальни, образцы извлекались из камеры, диаметрально разрезались на 4-6 сегментов, далее сегменты помещались на рабочие площадки таким образом, чтобы их центральная часть находилась на краю, а периферийная – в центре площадки, и на второй ступени деформировались ещё на 10 оборотов. Схема методики приведена на рисунке 11. На третьей стадии обработки процедура повторялась с поворотом наковален ещё на 10 оборотов [51] и т.д. В данной работе максимальная деформация многократным переделом ограничивалась тремя стадиями, т.к. в работе [51] по механосплавлению компонентов системы ограниченной растворимости Cu-Fe такой обработки хватало для получения гомогенного твердого раствора замещения на основе меди. Кроме того,

такая обработка для ряда бинарных систем по влиянию на структурные превращения и механические характеристики была близка к деформированию на 40 оборотов наковальни.

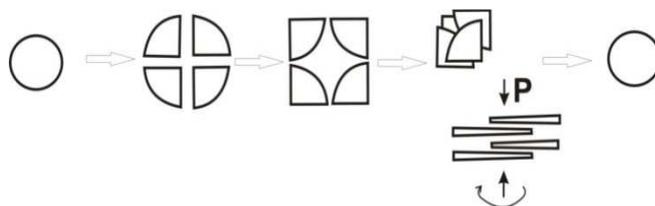


Рисунок 11. Схема перехода от первой ко второй стадии КВД-обработки переделом

КВД-обработку исследуемых образцов проводили в двух температурных режимах: комнатном (293 К) и криогенном (около 80 К). При криогенной температуре деформации наковальни Бриджмена помещали в ванну с жидким азотом (рис. 12), после чего производили кручение. Было установлено, что выдерживание блока наковален в жидком азоте в течение 20-30 минут достаточно для однородного поля температуры.

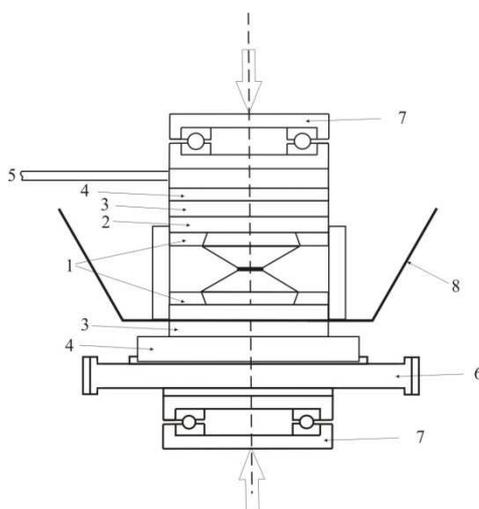


Рисунок 12. Схематичный вид блока наковален для реализации КВД при комнатных и криогенных температурах: 1 – наковальни Бриджмена; 2, 4 – стальные элементы конструкции; 3 – термоизолирующие элементы; 5 – рычаг к динамометру; 6 – вращающаяся шестерня; 7 – шариковый подшипник; 8 – ванна для жидкого азота

2.3 Напряжение сдвига при КВД-деформации

Для измерения механических свойств в динамике была предложена методика измерения момента кручения, который отражает сопротивление сдвиговой деформации от ее величины, при этом позволяет проводить измерения при высоких и низких, в том числе криогенных температурах. Момент кручения измеряется динамометром, соединенным с верхней наковальней. В случае КВД-механосплавления данная методика позволяет изучить процесс механосплавления *in situ*.

Метод измерения сопротивления сдвиговой деформации при кручении в зависимости от приложенного давления впервые был применен П.Бриджменом. Благодаря этому методу были установлены структурно-фазовые переходы некоторых материалов [15]. В работах Л.Ф. Верещагина и соавторов проанализировано влияние приложенного давления на напряжение сдвига с учетом толщины и диаметра дисковых образцов [92, 93]. В работах [94,95] установлены влияние давления на вид кривой крутящего момента и взаимосвязь между выходом кривой на насыщение и достижением мелкозернистого состояния структуры для некоторых чистых металлов. В работах Тоули и Риекера [96-98] также измеряли напряжение сдвига при различных деформациях и давлениях.

Установка для измерения момента кручения от степени деформации с помощью тензометрического датчика с дополнительно расположенными упругими элементами, который был разработан в ФТИ УрО РАН, г. Ижевск, описана в работах [99,100]. Данные элементы компенсировали влияние несоосности в элементах установки и повысили достоверность результатов по измерению напряжения сдвига. В работе [101] были исследованы Cu и Al, латунь, сплав Ti50Ni25Cu25 и компакт из порошков Cu (58 мас.%) и Zn (42 мас.%).

В лаборатории физики высоких давлений ИФМ УрО РАН были произведены измерения сопротивления сдвигу в зависимости от давления для нескольких чистых металлов [102]. Каждая точка на кривой была получена на новом образце для нового давления. Шаг по давлению составляет 1 ГПа. При этом при определенном давлении прокручивается на один и тот же определенный угол. Таким образом, удалось установить переход от проскальзывания между образцом и наковальней к деформации сдвига у Pt, Pd и Cu вблизи 5 ГПа. У Au этот переход располагается в диапазоне 2-3 ГПа. У Ag вблизи 4 ГПа [102]. На стадии, соответствующей деформации сдвига, вид зависимости сопротивления сдвигу имеет отклонения от линейности, в отличие от работы [97], где зависимость после перегиба линейна.

В данной работе производилось измерение напряжения сдвига от величины деформации, т.е. использовался один и тот же образец для одного полного измерения при постоянном давлении. Более того, измерения проводились как в комнатном, так и при криогенном температурном режимах. Поэтому динамометр располагался достаточно далеко от камеры Бриджмена, что в случае КВД при температурах, отличных от комнатной, позволяет исключить влияние температуры на датчик. Момент кручения измеряется в зависимости от времени деформационного воздействия при постоянной скорости вращения наковальни и связан с напряжением сдвига.

В качестве датчика, снимающего усилия, передающегося от рычага, использовался рабочий динамометр общетехнического назначения АЦДС-1И-1 [103] с пределами измерения 0,1-1 кН. Принцип его работы заключается в измерении нарушения баланса тензометрического моста Уитстона, который нанесен на упругий, деформируемый под механической нагрузкой элемент [103,104]. Далее сигнал поступает на аналого-цифровой преобразователь, отображается на цифровом индикаторе и регистрируется на ПК.

Схема расположения наковален, рычага и датчика и принцип записи кривой «усилие на датчике от времени деформации» представлены на рисунке 13. Преобразование зависимости усилия от времени деформирования в зависимость напряжения сдвига от деформации проводили по формуле из работы [97]: $\tau = \frac{3L}{2\pi a^3} F$, где τ – напряжение сдвига на расстоянии r от центра образца (оси вращения), a – радиус наковальни; L – длина рычага от наковальни до тензодатчика; F – усилие, снимаемое тензодатчиком.

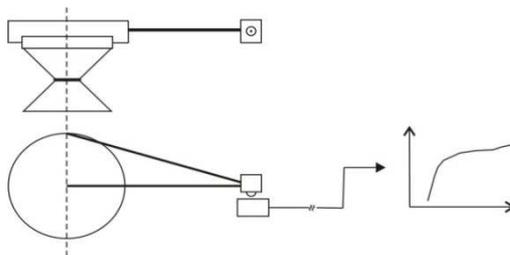


Рисунок 13. Схема измерения напряжения сдвига от величины деформации во время механосплавления

2.4 Рентгеновский структурный анализ механически синтезированных сплавов

Рентгеновский структурный анализ (РСА) выполнялся в геометрии пучка на отражение и на просвет. РСА в геометрии на просвет проводился в синхротронном излучении (СИ) на

станции «Дифрактометрия в «жестком» рентгеновском излучении» 4-го пучка накопителя ВЭПП-3 Института ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН совместно с к.х.н. А.И. Анчаровым.

СИ (магнитотормозное излучение) – это излучение, появляющееся из-за изменения скорости заряженной релятивистской частицы при движении в магнитном поле на синхротроне. Диапазон СИ от 10^{-2} до 10^6 эВ, т.е. от инфракрасных волн до гамма-квантов. Жесткое, т.е. с малой длиной волны, рентгеновское излучение относится к данному диапазону. Необходимая для исследований длина волны, в данном случае 0,03684 нм, выделяется проходя через монохроматический блок, к которому идет СИ через вакуумированный канал от синхротрона. Далее, пучок сечением 0,3x0,3 мм, идет по вакуумированному каналу на рабочую станцию, где проходит через образец и дает дифракционную картину, которую регистрирует плоский двухкоординатный детектор mar345 фирмы Marresearch. Полученная дифракционная картина интегрированием всех значений по координатам преобразуется в дифракционный спектр. Малая длина волны приводит к тому, что дифракционные пики смещаются в область малых дифракционных углов, а на дифракционной картине появляются все рефлексы от соответствующих плоскостей [105].

РСА в геометрии на отражение со всей поверхности образца в CuK_α -излучении проводился в режиме постоянного счета на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 совместно с к.ф.-м.н. А.М. Пацеловым в лаборатории физики высоких давлений ИФМ УрО РАН. Интерфейсная часть блоков автоматики и соответствующее программное обеспечение предоставлено кафедрой физики конденсированного состояния Института естественных наук Уральского федерального университета. Расчет параметров рентгеновских спектров проводили с привлечением пакета Origin.

Истинная деформация образцов, снятых в геометрии на отражение со всей поверхности образца приблизительно соответствовала деформации на расстоянии 1,5 мм и 3,0 мм в случае диаметров образцов 5 и 10 мм соответственно [89].

2.5 Фрактография механически синтезированных сплавов

Поверхности диаметральных изломов образцов на различных расстояниях от центра изучались с помощью сканирующего электронного микроскопа Quanta-200 Pegasus на базе ЦКП ИФМ УрО РАН. Микроскопия проводилась совместно с Н.В. Николаевой. Изломы образцов на изгиб производили в жидком азоте. Диаметральный излом позволяет получить

информацию об эволюции исходной смеси компонентов в результате КВД-обработки на различных расстояниях от центра образца. Кроме того, проводили анализ химического состава поверхностей излома с помощью энерго-дисперсионного анализатора-приставки к СЭМ фирмы EDAX. Результаты такого исследования представляли собой карты распределения сплавляемых компонентов на поверхности разрушения.

2.6 Просвечивающая электронная микроскопия механически синтезированных сплавов

Фольги для микроскопии готовили электро-химической полировкой. Съемку производили на ПЭМ в ЦКП ИФМ УрО РАН совместно с к.ф.-м.н. О.В. Антоновой. Получали светлопольные изображения, электронограммы с областей, соответствующих светлопольным изображениям. В одном из выбранных рефлексов электронограмм получали темнопольные изображения. Производили измерение среднего размера частиц, принимая изображение частицы в качестве эллипса. Измеряли радиусы эллипса, вычисляли их среднее значение. Строили распределение доли, в процентах, кристаллитов по их размерам и определяли тип распределения. Статистические расчеты проводили с применением пакета программ STATISTICA. Определяли тип структуры и фазовый состав и рассчитывали параметр решетки.

Состав твердого раствора получали сопоставлением значения периода кристаллической решетки твердого раствора с литературными данными. Для системы Cu-Zn строили экспериментально кривую зависимости периода решетки от состава твердого раствора альфа-латуни по данным из [106] и сопоставляли значение параметра решетки с данной кривой. Для системы Cu-Ag экспериментальные значения периода решетки сопоставляли с зависимостью Вегарда [74]. Для системы Au-Co строили зависимость значений периода решетки от состава как равновесных, так и пересыщенных твердых растворов, полученных различными методами, например, сверхбыстрой закалкой из расплава, электроосаждением [79-80].

2.7 ДюрOMETрический анализ

ДюрOMETрические измерения проводили на приборе ПМТ-3 с нагрузкой 0,5 и 0,4 Н по методу Виккерса [107,108]. Нагрузка подбиралась так, чтобы она существенно превышала величину 0,05 Н, минимально допустимую для корректных измерений [108]. Поскольку измерения проводили без учета попадания индентора в пределы размеров структурных

элементов, то данный вид измерений относится к категории измерения твердости [109,110]. Для системы Cu-Zn, Au-Co твердость измеряли как по радиусу образцов, так и на середине радиуса. Для системы Cu-Ag твердость измеряли на середине радиуса образцов.

Твердость определяли по формуле $H=1854P/d^2$ где P – нагрузка, гС, d – диагональ отпечатка, мкм [107]. Цена деления для барабана окуляр-микрометра $c=0,3125$ мкм.

По данным о систематических погрешностях, происходящих из массы нагрузки и показаний окуляр-микрометра: в первом случае эта погрешность составляет $\pm 2\%$, во втором - ± 10 мкм. С учетом последнего, относительная погрешность при измерении диагонали отпечатка с помощью окуляр-микрометра МОВ-1-15х равна $\Delta_C d/dN$, где dN – нормирующее значение, равное пределу измерения. Поскольку для данного окуляр-микрометра предел измерения составляет 8 мм, относительная систематическая погрешность измерений равна 0,125%. Итоговая погрешность вычисления твердости равна $\pm 2\%$, т.к. систематической погрешностью от окуляр-микрометра можно пренебречь.

Таким образом, для каждой точки на графике твердости сначала находится среднее значение \bar{d} , среднее квадратичное отклонение результата измерения $S_{\bar{d}}$ и случайная погрешность $\dot{\Delta}$ измерения диагонали отпечатка при доверительной вероятности $p=0,95$.

Случайная погрешность для твердости будет

$$\dot{\Delta} H = H * \sqrt{\left(\frac{\dot{\Delta} d}{d}\right)^2 + \left(\frac{\dot{\Delta} m}{m}\right)^2} = H * \sqrt{\left(\frac{\dot{\Delta} d}{d}\right)^2 + 0} = H * \left(\frac{\dot{\Delta} d}{d}\right)$$

Как уже говорилось, систематическая погрешность $0,02 * H$.

Общая погрешность для i -й точки на графике твердости:

$$\Delta H_i = H_i * \sqrt{0,02^2 + \left(\frac{\dot{\Delta} H}{H_i}\right)^2} = H * \sqrt{0,02^2 + \left(\frac{\dot{\Delta} d}{d}\right)^2}.$$

Выводы

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.

Криогенные температуры деформации при КВД-обработке достигались погружением блока наковален Бриджмена в ванну с жидким азотом и выдержке в нем не менее 20-30 минут перед началом эксперимента.

Описана методика *in situ* измерения напряжения сдвига от величины деформации как при комнатных, так и при криогенных температурах.

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, рентгеновская дифрактометрия как в CuK_α -излучении в геометрии на отражение, дающая интегральную информацию со всей поверхности образца (автоматизированный дифрактометр ДРОН-3), так и в жестком рентгеновском диапазоне в геометрии на просвет (синхротронное излучение), позволяющая выявить локальную структуру материала за счет узкого сфокусированного пучка.

Структурные особенности синтезированных сплавов (в том числе гомогенность распределения компонентов) оценивались также по анализу поверхностей изломов (фрактография).

3 СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ Cu-Zn, ПОДВЕРГНУТОЙ КВД-ОБРАБОТКЕ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

3.1 Напряжение сдвига при КВД-обработке Cu-Zn при комнатной температуре

На рисунке 14 представлены деформационные кривые меди, цинка и гетерогенной смеси Cu-Zn. Все три материала испытывают вначале резкий рост напряжения сдвига, затем идет замедление роста, приводящее к выходу на стадию динамического равновесия. На первой стадии порошковый материал подвергается деформации осадкой и деформации сдвига относительно малой величины, часть его экструдируется из рабочей ячейки. Однако, даже на малых углах поворота наковален, уже происходит значительная структурная фрагментация. Резкий рост напряжения сдвига смеси компонентов доходит до гораздо больших значений по сравнению со значениями, соответствующими деформированию каждого из чистых компонентов системы Cu-Zn. При достижении 1 оборота наковальни упрочнение почти замедляется. Смесь меди с цинком испытывает большую протяженность стадии упрочнения и более поздний выход на динамическое равновесие по сравнению с компонентами в отдельности.

Таким образом, процессы упрочнения за счет фрагментации и механосинтеза выходят на завершающий уровень, при достижении которого уже не происходит изменений напряжения сдвига с ростом деформации. Значения насыщения напряжения сдвига компонентов гораздо ниже, примерно на 0,70-0,75 ГПа значений напряжения сдвига их смеси. Величина деформации выхода на насыщение смеси также выше, чем у компонентов, и составляет 12-14 оборотов.

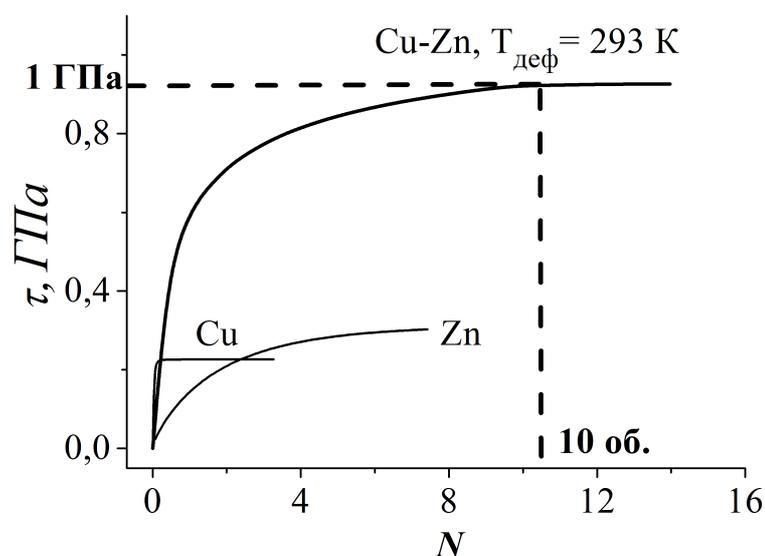


Рисунок 14. Кривые напряжения сдвига от числа оборотов наковальни гетерогенной смеси системы Cu-Zn и чистых компонентов

В итоге, для различных интервалов напряжений сдвига и величин деформаций на кривых нагружения как для смеси компонентов, так и компонентов в отдельности можно выделить три стадии, завершающиеся выходом на динамическое равновесие. Величина напряжения сдвига и степень деформации выхода на динамическое равновесие для смеси компонентов заметно превосходят данные параметры для компонентов в отдельности, свидетельствуя о продолжающихся структурных превращениях, в то время как у компонентов эти превращения уже завершились.

3.2 Рентгеновский структурный анализ сплавов системы Cu-Zn, полученных КВД-механосплавлением при комнатной температуре

Структурные превращения в системе Cu-Zn при механосплавлении до различных степеней деформации при комнатной температуре были прослежены на основе рентгеновской дифрактометрии (рис.15).

При сдвиговой деформации с $e = 1,7 \div 4,8$ на дифрактограммах присутствует множество пиков, близких к дифракционным максимумам чистых компонентов системы (рис.15 а-е), наибольшую интенсивность из которых имеют рефлексы от фазы, близкой к чистой меди. При этом пики, соответствующие меди, на дифрактограммах от образцов, полученных при малых степенях деформации, с ростом величины деформации смещаются в сторону малых значений углов 2θ , что говорит об увеличении параметра кристаллической решетки, а вместе с тем и удельного объема элементарной ячейки в твердом растворе Cu-Zn.

При деформациях до 4.8 (1 оборот наковальни) на дифрактограммах присутствуют пики от цинка (рис.15 а-г), а параметр решетки фазы на основе меди практически не меняется (рис.16а, таблица 3). На дифрактограммах образцов после 3 и 5 оборотов интенсивность пиков, отвечающих цинку, резко снижается, некоторые из них исчезают. После 10 оборотов пики в малых углах, соответствующие цинку, отсутствуют.

Начиная с $e = 1,7$ и по мере увеличения величины деформации имеются пики, отличные как от меди или цинка, так и от их твердого раствора и соответствующие промежуточной фазе. С дальнейшим увеличением деформации данная фаза постепенно исчезает и формируется почти однофазный твердый раствор.

Результаты вычисления периода решетки и составов твердых растворов для всех реализованных величинах деформации представлены в таблице 3 и на рисунке 16.

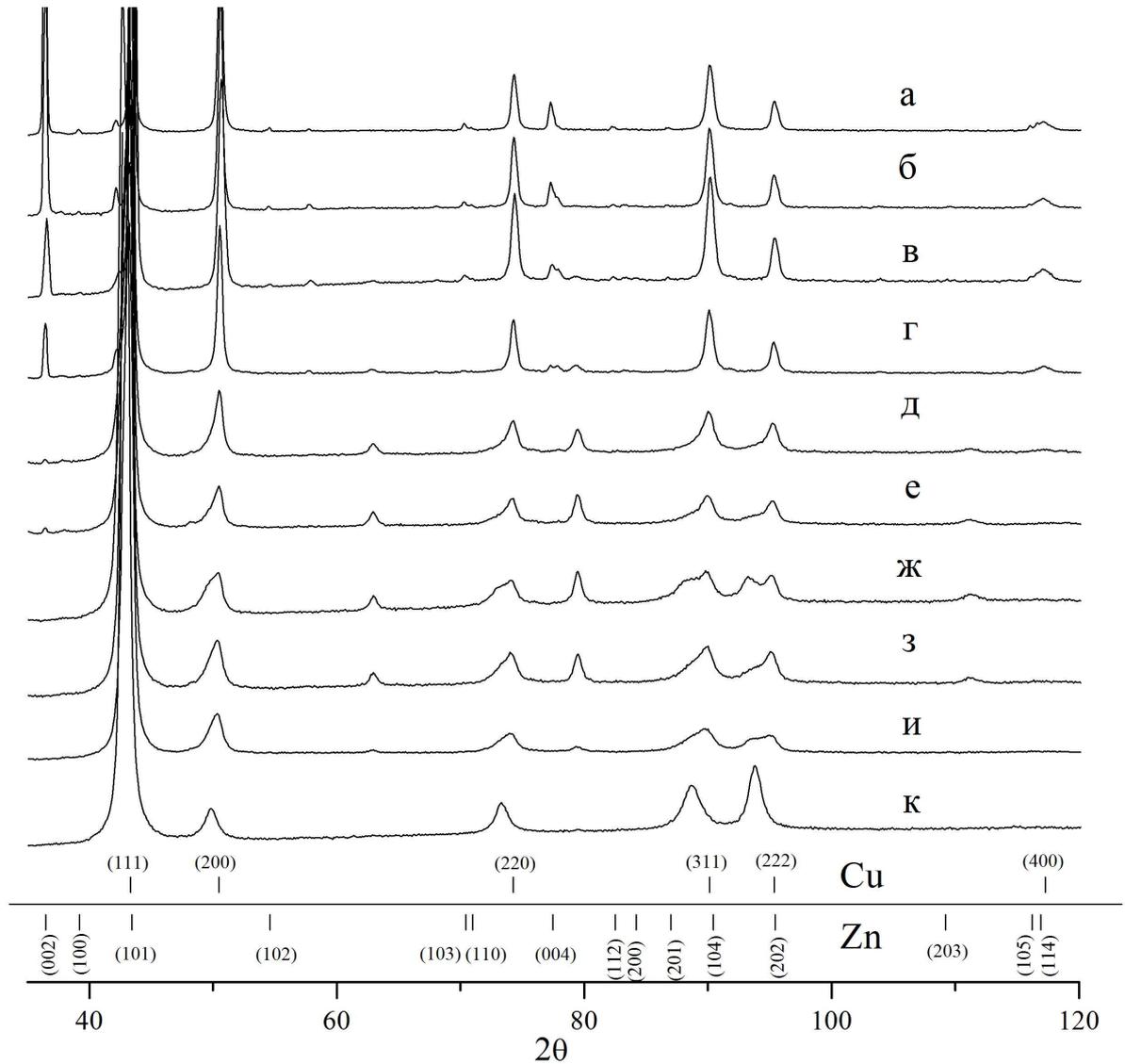


Рисунок 15. Рентгеновские дифрактограммы образцов системы Cu-Zn, полученных при 293 К КВД на: а) $e = 1,7$ (15 градусов); б) $e = 3,5$ (90 градусов); в) $e = 4,1$ (180 градусов); г) $e = 4,8$ (1 оборот); д) $e = 5,9$ (3 оборота); е) $e = 6,4$ (5 оборотов); ж) $e = 7,1$ (10 оборотов); з) $e = 7,5$ (15 оборотов); и) $e = 8,2$ (30 оборотов); к) в результате трёхступенчатого режима обработки

По-видимому, деформации до $e = 4,8$ достаточно для образования лишь относительно малого растворения цинка в матрице меди 1,4 ат. %, и дальнейшее увеличение деформации приводит к его прониканию в матрицу меди, и при максимальной реализованной деформации (трехстадийный передел) содержание цинка составляет около 20 ат. %, что соответствует исходному составу смеси порошков меди и цинка перед механосплавлением.

Таблица 3. Зависимость периода решетки и соответствующей концентрации Zn в твердом растворе Cu-Zn от величины деформации (и истинной деформации на середине радиуса) при 293 К

Средняя по образцу истинная деформация	Число оборотов наковальни Бриджмена	Период решетки твердого раствора Cu-Zn, нм	Содержание Zn, ат. %
1,7	0,042 (15 град.)	$0,3617 \pm 0,0002$	1,4
3,5	0,25 (90 град.)	$0,3617 \pm 0,0002$	1,4
4,1	0,5	$0,3612 \pm 0,0005$	0
4,8	1	$0,3617 \pm 0,0002$	1,4
5,9	3	$0,3621 \pm 0,0003$	5,1
6,4	5	$0,3621 \pm 0,0004$	5,1
7,1	10	$0,3653 \pm 0,0006$	16,3
7,5	15	$0,3642 \pm 0,0008$	12,5
8,2	30	$0,3644 \pm 0,0006$	12,7
	3x10	$0,3662 \pm 0,0006$	20

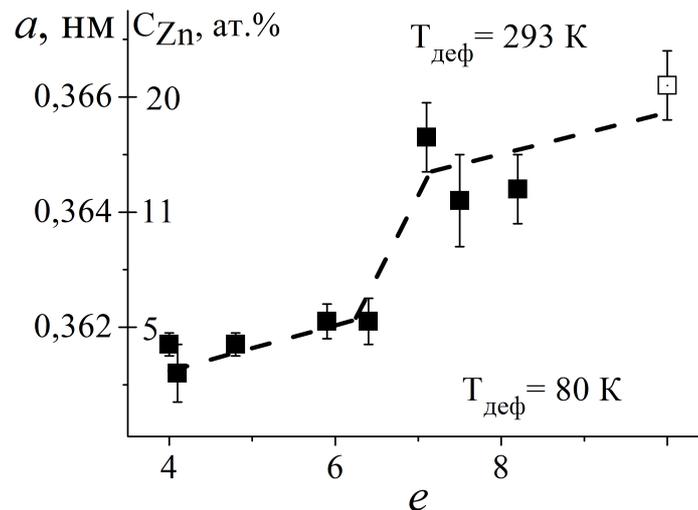


Рисунок 16. Изменение концентрации Zn, ат. % в твердом растворе на основе Cu в зависимости от истинной деформации (числа оборотов наковальни). □ – трехступенчатый предел

3.3 Фрактография образцов системы Cu-Zn, полученных КВД-механосплавлением при комнатной температуре

Анализ поверхностей изломов с помощью СЭМ дает представление об изменениях микроструктуры как в объеме, так и вблизи поверхности образцов на различных расстояниях от центра, с ростом величины деформации. Кроме того, этот метод позволяет охарактеризовать вид разрушения образца.

На рисунке 17а,б представлены микрофотографии поверхностей разрушения в центральной и периферической области образца, деформированного на $e=1.7$ (15 градусов). Видно, что частицы компонентов вытянуты в направлении кручения. При этом частицы образуют конгломерат, и между ними наблюдаются трещины или пустоты, появившиеся, вероятно, во время снятия давления и последующего разлома образцов. Рельеф поверхности излома сильно неравномерен.

Энерго-дисперсионный анализ (ЭДА) поверхности излома в центральной области образца выявил неоднородное распределение компонент (рис.17 г,д), что подтверждает результаты дифрактометрии (рис. 15). Видно, что компоненты имеют вытянутую в направлении кручения форму.

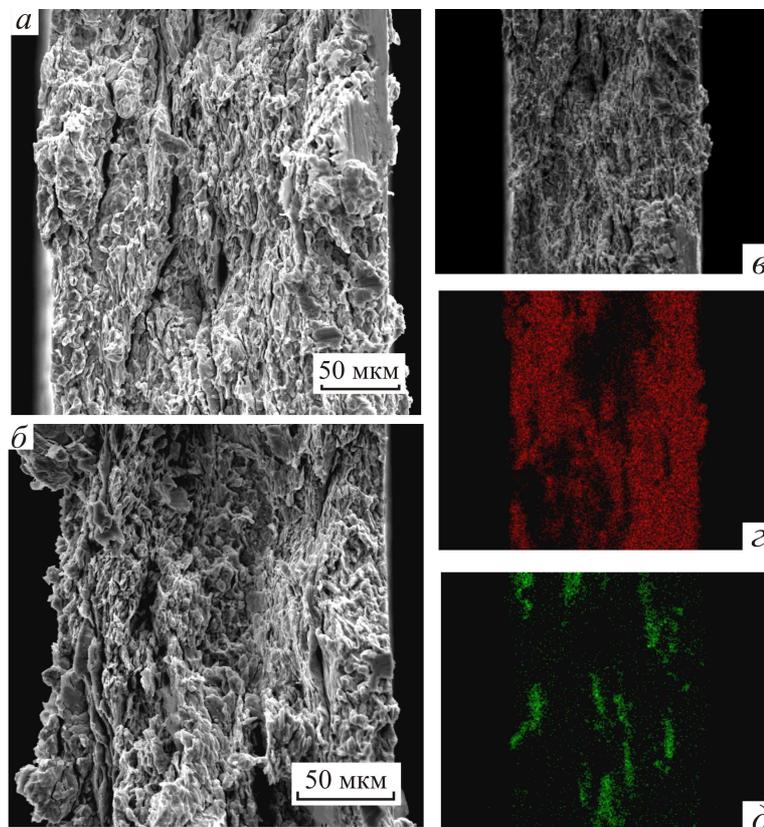


Рисунок 17. Фрактограммы сплава Cu-Zn, полученного деформацией на 15 градусов поворота наковальни ($e=1,7$) при 293 К: а) центр образца ($e =0,01$); б) середина радиуса образца ($e =1,4$). ЭДА с поверхности излома (в): г) распределение меди; д) распределение цинка

Фрактографический анализ излома образца, полученного деформированием на $e =4.8$ (1 оборот) показал, что процессы изменения формы частиц продолжают: анизотропия частиц растёт, их толщина уменьшается, а сам материал представляет собой слоистый конгломерат; толщина каждого слоя порядка 2-5 мкм, однако встречаются и порядка 10 мкм (рис.18 а,б).

Рельеф излома более равномерный по сравнению с изломом на рисунке 17. ЭДА показал превращение скоплений частиц компонентов в слои (рис.18 г,д). Слои каждого из компонентов чередуются между собой и ориентированы в направлении кручения.

Параметр решетки твердого раствора мало отличается от меди по данным дифрактограммы образца после 1 оборота, и состав твердого раствора остается прежним – с 1,4 ат. % Zn (см. предыдущий параграф). Таким образом, состав твердого раствора остается прежним, изменяется лишь форма частиц.

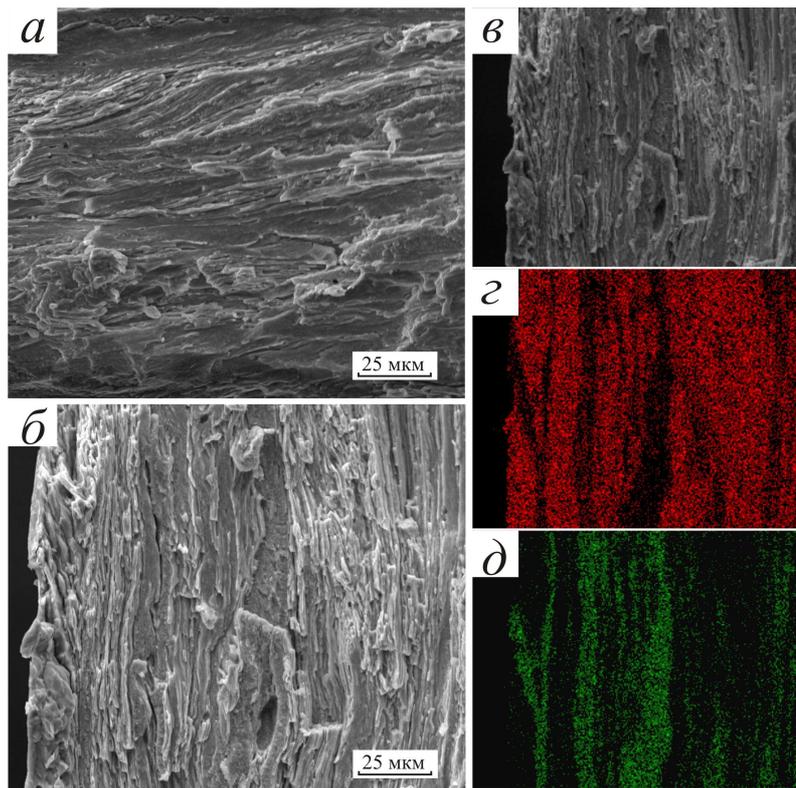


Рисунок 18. а, б) Фрактограммы образца Cu-Zn после 1 оборота при 293 К, от области середины радиуса ($e=4,5$). ЭДА с поверхности излома образца Cu-Zn после 1 оборота наковальни: в) СЭМ-изображение; г) распределение меди; д) распределение цинка

Увеличение степени деформации до $e=6,4$ (5 оборотов наковальни) приводит к более выраженной структурной неоднородности образца от центра к периферии. Характер излома как в центре, так и на середине радиуса диска одинаков (рис. 19а,б). Излом образован из перемежающихся достаточно широких искривленных слоев и более тонких, более характерных для изломов на ранних степенях деформации. Гладкий характер поверхности в этих областях свидетельствует о хрупком типе разрушения. На границах слияния таких тонких слоев имеются признаки (локального) вязкого разрушения в виде выступающих «язычков». ЭДА-картирование поверхности излома на середине радиуса образца на рисунке 19г,д показывает

также уширение слоев компонентов, которые уже более равномерно распределены на поверхности излома, и соответственно друг в друге.

Край образца, представленный на рисунке 19е,ж, имеет несколько иной характер излома. Центральная плоскость диска на изломе сохраняет свой вид, подобный поверхности излома в центре или на середине радиуса диска, и состоит из искривленных слоев, более широких с хрупким типом разрушения и наличием тонких вытянутых и выступающих над поверхностью излома слоев с вязким характером разрушения. Приповерхностные области излома диска имеют достаточно большую долю хрупкого излома. Изменение типа излома по толщине образца соответствует неоднородно распределенной деформации: деформация уменьшается в объеме образца от поверхности к центральной плоскости диска. Для излома краевой части (рис. 19и,к) характерно однородное распределение компонентов по площади излома, даже вблизи центральной плоскости.

Постепенному переходу от слоистости к сплошному излому и более однородному взаимному распределению компонентов в результате 5 оборотов КВД отвечает и увеличение параметра решетки и, соответственно, содержания цинка в твердом растворе на основе меди по данным дифрактометрии (Раздел 3.2).

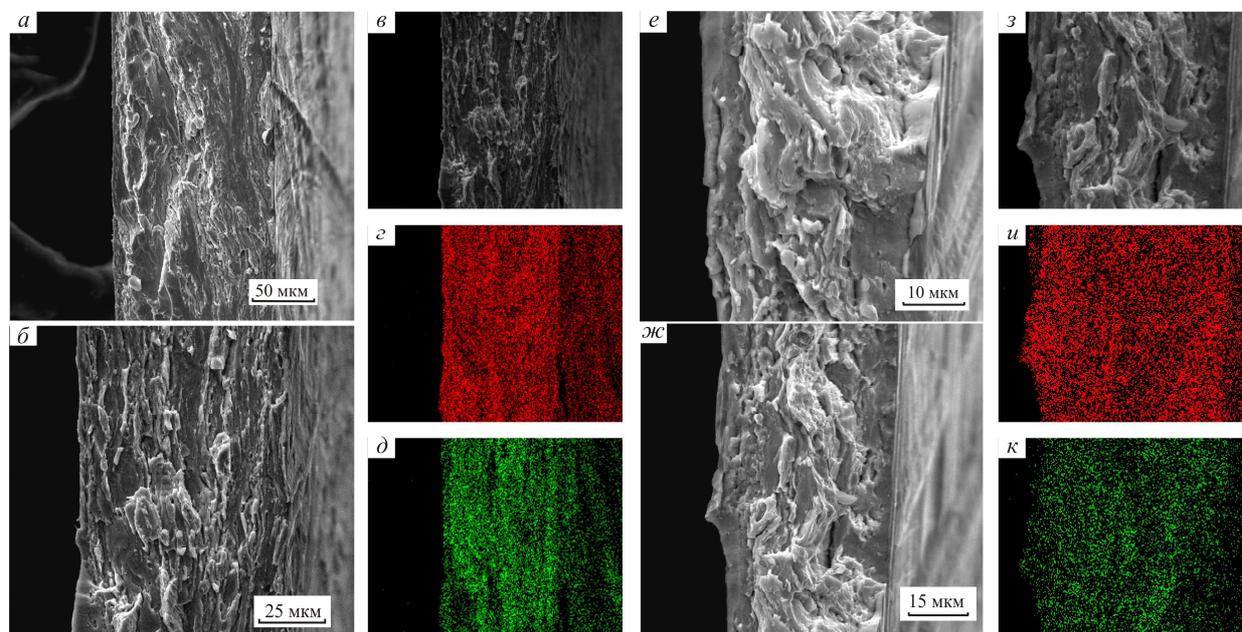


Рисунок 19. Фрактограммы образца Cu-Zn после 5 оборотов наковальни при 293 К: а) центр, $e = 3,2$; б,в) середина радиуса, $e = 6,9$; е,ж,з) на краю, $e = 8,4$. Распределение компонентов системы на середине радиуса образца: г) Cu, д) Zn, на краю образца: и) Cu, к) Zn

После увеличения степени деформации до $e = 7,8$ (15 оборотов) в центре образца наблюдаются два типа излома: хрупко-вязкий и хрупкий без слоистости (рис. 20а). Излом второго типа расположен в основном в приповерхностной зоне.

На краю образца (рис. 20б) присутствует хрупкий излом двух типов (оба с утратой слоистости): объем диска занимает в основном хрупкий «камневидный» излом, весьма неравномерный по высоте; приповерхностная зона занята почти ровным сколом.

ЭДА-картирование с центральной области (рис. 20 в,г,д) и периферической области (рис.20 е,ж,з) диска демонстрирует практически однородное распределение компонентов по излому.

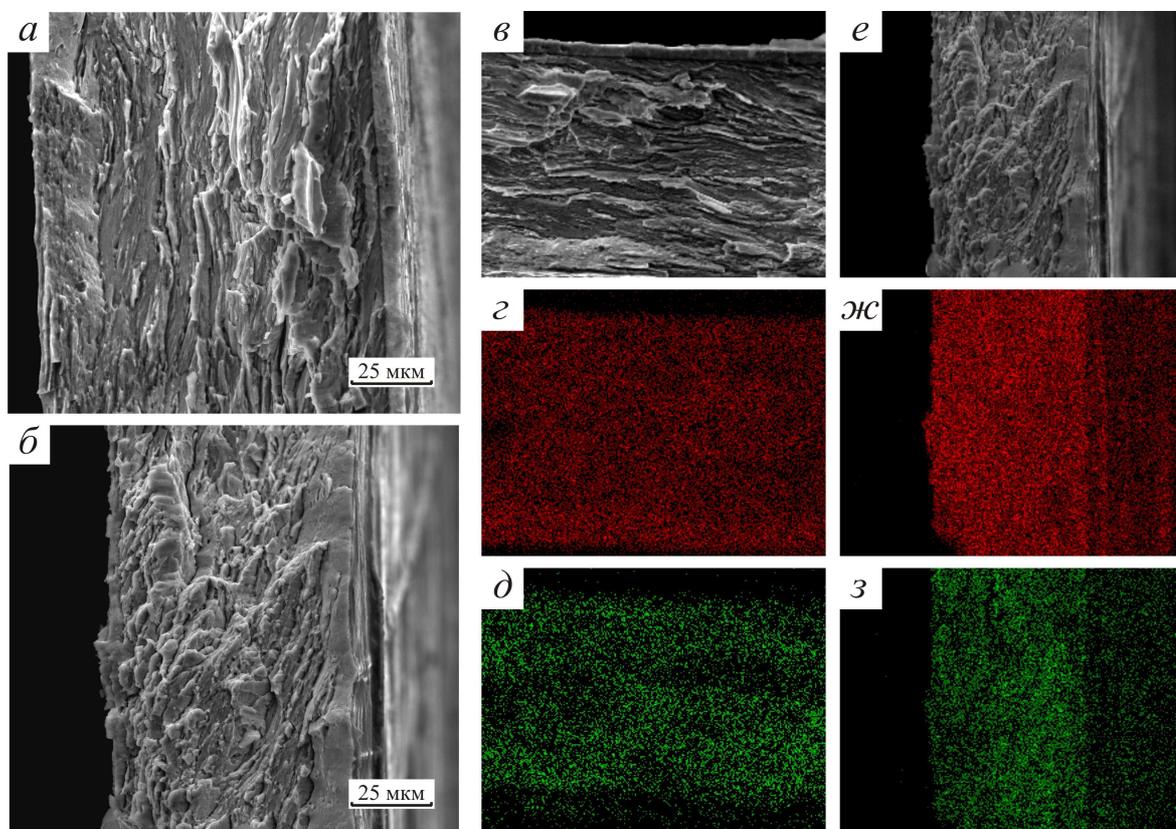


Рисунок 20. Фрактограммы образца Cu-Zn после 15 оборотов ($e = 7,8$) при 293 К в центре $e = 4,4$ (а) и на краю $e = 8,7$ (б). ЭДА излома образца системы, распределение компонент системы на изломе: г) медь; д) цинк. ЭДА излома образца системы Cu-Zn, распределение компонент системы на поверхности излома: ж) медь; з) цинк.

Для деформации $e=7.5$ по данным рентгеновской дифрактометрии отмечено достаточно большое проникновение вследствие механосплавления цинка в ГЦК матрицу меди – около 12,5

ат. %, что видно также по однородности изломов. Тройной передел дает содержание цинка в твердом растворе на основе меди, соответствующее составу шихты – 20 ат.%.

3.4 Просвечивающая электронная микроскопия образцов системы Cu-Zn, полученных КВД-механосплавлением

Исследование с помощью ПЭМ микроструктуры образца, полученного в результате максимальной деформации, трехступенчатого передела, при комнатной температуре показало следующее. На светлопольном изображении системы Cu-Zn, полученной после тройного передела при 293 К (рис. 21а) видны нано- и субмикроструктурные зерна неправильной формы, различно ориентированные относительно пучка, вследствие чего различна их контрастность. Во множестве областей встречается полосчатый контраст, подобный муару смешанного типа, который появляется на изображениях вследствие слегка отличающихся по значению периодов решетки в зернах, стоящих на пути дифрагирующего пучка. Поэтому имеются небольшие вариации по составу, также различно пропускающие пучок электронов. Микроэлектронограмма такого материала кольцевого типа (рис. 21б), что соответствует ультрамелкокристаллической структуре. Также на кольцах различимы отдельные точечные рефлексы, отвечающие довольно крупным кристаллитам. Данные особенности электронограммы позволяют сделать вывод о большом разбросе кристаллитов по размерам. Расположение дифракционных колец отвечает ГЦК структуре. Результаты индицирования данного дифракционного изображения, приведенные в таблице 4, позволяют заключить, что система Cu-Zn, полученная после тройного передела при 293 К, имеет ГЦК структуру. Среднее значение постоянной кристаллической решетки составляет $a = 0,3670$ нм (таблица 4).

Найденное значение периода решетки соответствует твердому раствору на основе меди с 21,5 ат % цинка [103], что достаточно близко начальному составу исходной смеси компонентов. Результаты определения состава твердого раствора по найденным в ходе индицирования электронограмм значениям периода решетки для различных областей образца приведены в таблице 5.

Таким образом, усредненное значение периода решетки составляет $a = 0,3660$ нм, что соответствует составу 19,3 ат.% Zn в твердом растворе, т.е. также очень близко к начальному составу порошковой смеси компонент.

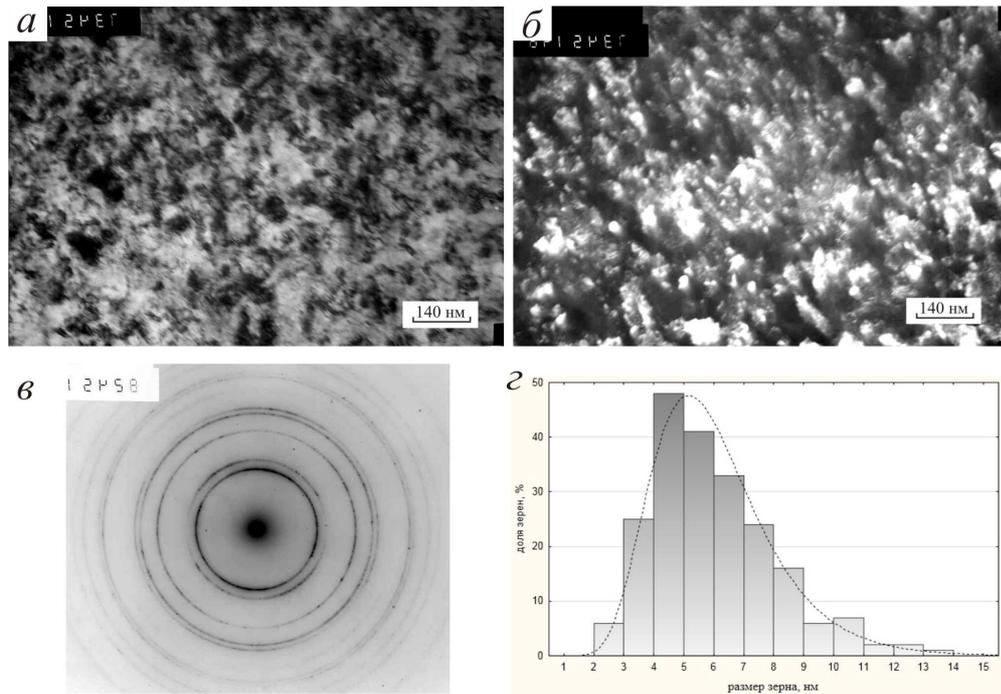


Рисунок 21. ПЭМ образца системы Cu-Zn после деформации трехстадийным переделом при 293 К: а) светлопольное изображение, б) темнопольное изображение в рефлексах (111) и (200) на электронограмме; в) электронограмма; г) гистограмма распределения числа зерен по размерам со схемы

Таблица 4. Данные микроэлектронограммы на рисунке 8в и их индцирование

R_i , мм	$d_i=L\lambda/R_i$, нм	Q_i^1	Q_i табличные	hkl	a , нм
10,5	0,215	1	1	111	0,373
12	0,188	1,306123	1,33	200	0,377
17,25	0,131	2,69898	2,66	220	0,371
20,25	0,112	3,719388	3,67	311	0,370
21,5	0,105	4,192744	4	222	0,364
26,5	0,085	6,369615	6,33		0,341
27,25	0,083	6,735261	6,67		0,371

Таблица 5. Значения периодов решетки твердых растворов Cu-Zn по данным электронограмм

a_i , нм	содержание Zn в твердом растворе, ат. %
$0,3666\pm 0,0028$	21,5
$0,3681\pm 0,0113$	27,3
$0,3654\pm 0,0113$	17
$0,3638\pm 0,0110$	11

Темнопольное изображение на рисунке 21в, снятое в двух рефлексах (111) и (200) электронограммы (рис. 21б), со схематическим расположением учитываемых 211 кристаллитов на рисунке 21г дает средний размер кристаллита 6,03 нм. Стандартное отклонение составляет

$\sigma=2$ и коэффициент вариации составляет $K=\sigma/d * 100\%=33\%$. Гистограмма распределения представлена на рисунке 21д.

3.5 Твердость образцов системы Cu-Zn, полученных КВД-механосплавлением при комнатной температуре

Распределение твердости по радиусу образцов, полученных механосплавлением, представлено на рисунке 22. После деформации $e=4.1, 5.9$ и 6.4 распределение твердости имеет неоднородный характер. Так, в центре деформация минимальна, что соответствует значению твердости $H_{\mu}=1.25$ ГПа для $e=4.1$, и растет по радиусу к периферии диска, достигая максимального значения $H_{\mu}=4.25$ ГПа при $e=7.5$. Для образца, деформированного на величину $e=4.1$, медленный рост микротвердости наблюдается по всему радиусу. Деформирование образцов до $e=5.9$ и 6.4 приводит к гораздо большей скорости нарастания микротвердости от центра к периферии, при этом наблюдается постоянство микротвердости на расстояниях от центра диска $r=1.25\dots 1.50$ мм. Таким образом, область малой микротвердости, соответствующая малодеформированному материалу в центре диска, сужается с ростом степени деформации. После степеней деформирования $e=7.5$ и тройного передела микротвердость оказывается максимальной и меняется в интервале значений $4,0\pm 0,5$ ГПа. Видно, что область малопроченного материала в центральной части диска, полностью исчезает после деформации $e=7.5$ и тройного передела.

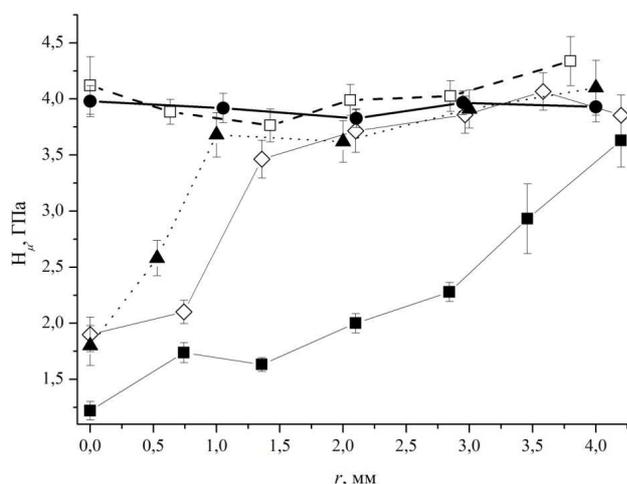


Рисунок 22. Радиальное распределение твердости H_{μ} для образцов Cu-Zn, деформированных при комнатной температуре до различных значений деформации: \blacksquare – $e=4.1$ ($N=0.5$); \diamond – $e=5.9$ ($N=3$); \blacktriangle – $e=6.4$ ($N=5$); \square – $e=7.5$ ($N=15$); \bullet – трехступенчатый передел ($N=5+10+10$). Значение деформации для каждого образца определялось на середине радиуса, в скобках приведено соответствующее число оборотов

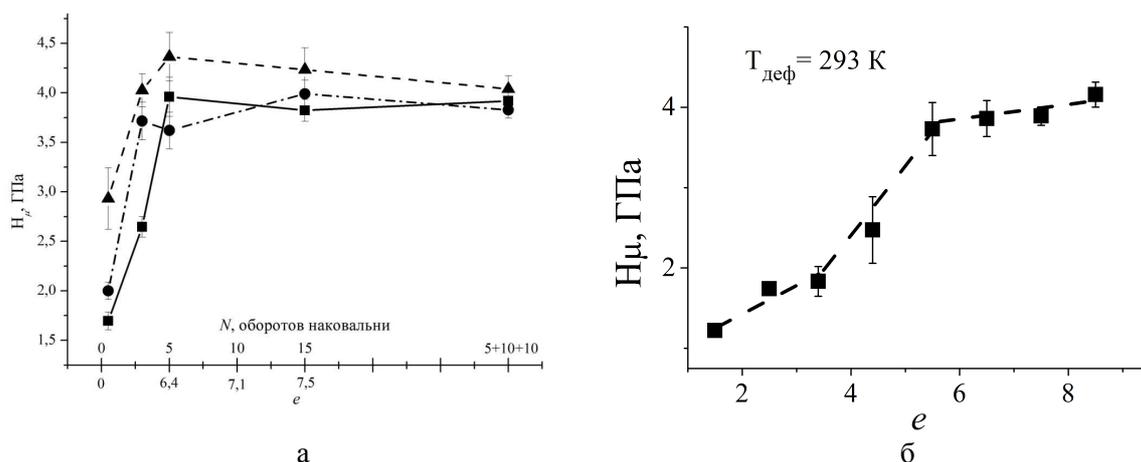


Рисунок 23. Зависимость твердости образцов Cu-Zn, а – от числа оборотов для различных расстояний r от центра: ■ – $r=1$ мм; ● – $r=2$ мм; ▲ – $r=3,5$ мм; б – от истинной деформации

Результаты измерения твердости для всех деформированных образцов представлены в виде зависимостей от числа оборотов для различных расстояний от центра образца: $r=1, 2$ и $3,5$ мм (рис.23а) и от истинной величины деформации (рис.23б). При деформировании до 3-5 оборотов наковальни твердость во всех участках деформируемого образца резко возрастает (рис.23а). Максимальная твердость достигается при 5 оборотах наковальни: 4.0 и 4.5 ГПа на расстояниях 1 и 3.5 мм от центра образца соответственно. По мере увеличения числа оборотов наковальни наблюдается тенденция к уменьшению разброса по значениям твердости материала в разных областях (ближе к центру и на периферии). Зависимость твердости H_{μ} сплавов от истинной логарифмической деформации e обнаруживает стадийный характер. Первый этап КВД-обработки до 3,5 единиц истинной деформации сопровождается слабым ростом твердости сплава (рис. 23б, интервал величин деформации до 3,5 единиц). На следующем этапе наблюдается резкий рост твердости сплава (рис. 23б, диапазон величин деформации от 3,5 до 5,5). При более высоких значениях истинной деформации твердость изменяется незначительно (рис. 23б, величины деформации выше 5,5).

3.6 Рентгеновский структурный анализ сплавов системы Cu-Zn, полученных КВД-механосплавлением при криогенной температуре

Структурные превращения в системе Cu-Zn в результате механосплавления при криогенной температуре были прослежены с помощью рентгеновской дифрактометрии. Последовательность дифрактограмм, соответствующих различным деформациям, представлена на рисунке 24.

В результате криодеформации на $e = 4,8$ на дифрактограмме образца имеется большое количество пиков, близких по положению к пикам от чистых компонентов, а также присутствуют слабые пики промежуточных фаз. Малоугловые пики, соответствующие цинку, исчезают только после наибольшей деформации (трехстадийного передела), что говорит о затрудненном растворении цинка при данной температуре деформирования. Также сохраняются пики, соответствующие недорастворенной промежуточной фазе. Следует отметить, что пики от ГЦК твердого раствора несимметричные. При этом высокая интенсивность пиков, отвечающих цинку, наблюдается до 10 оборотов включительно.

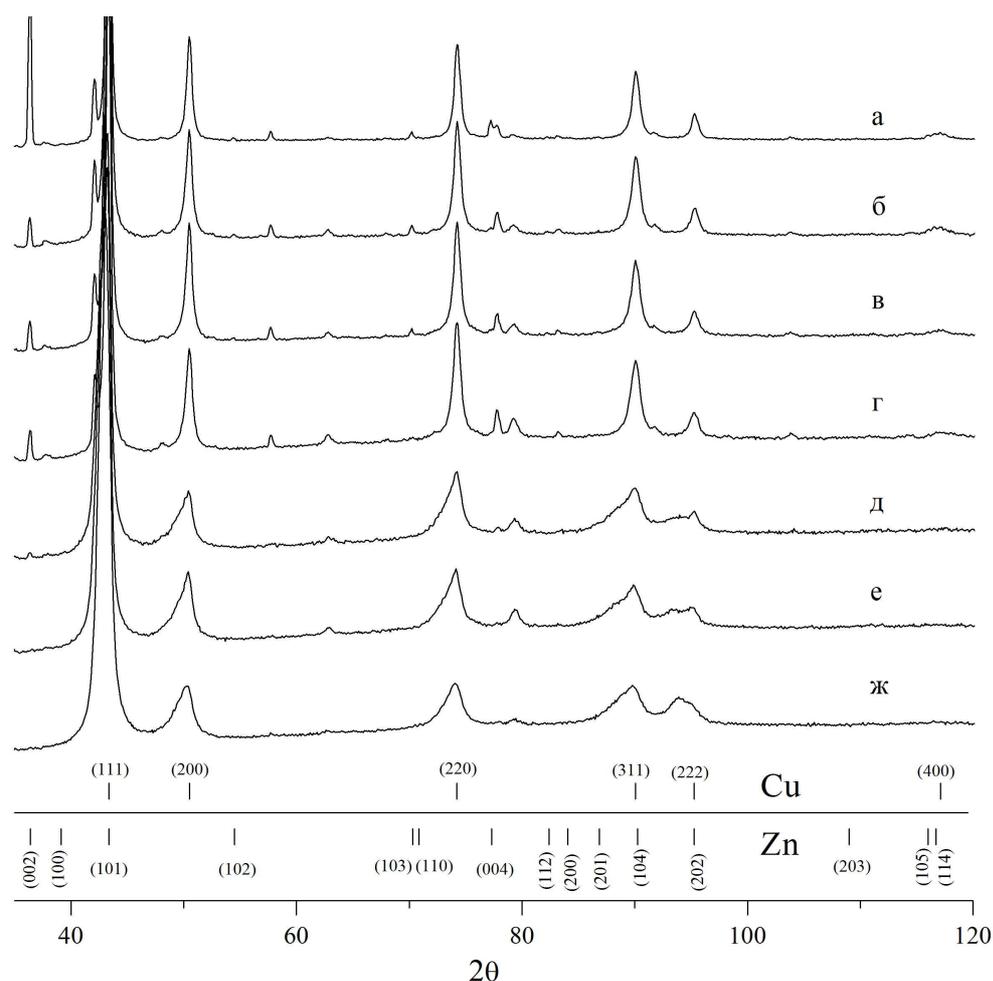


Рисунок 24. Рентгеновские дифрактограммы образцов системы Cu-Zn, полученных при 80 К КВД-обработкой на: а) 1 оборот ($e = 4,8$); б) 3 оборота ($e = 5,9$); в) 5 оборотов ($e = 6,4$); г) 10 оборотов ($e = 7,1$); д) 15 оборотов ($e = 7,5$); е) 30 оборотов ($e = 8,2$); ж) трёхступенчатый режим обработки. Значение деформации для каждого образца определялось на середине радиуса

Результаты вычисления периода решетки и составов твердых растворов для всех реализованных степеней криогенной деформации представлены в таблица 6 и на рисунке 25. Как и при комнатной температуре, увеличение степени деформации при 80 К вызывает

смещение пиков, изначально близких к меди, в сторону меньших значений углов 2θ . Индексирование дифрактограмм показало соответствие этих пиков ГЦК твердому раствору.

Таблица 6. Зависимость периода решетки и соответствующей концентрации Zn в твердом растворе Cu-Zn от степени криодеформации исходного состава $\text{Cu}_{80}\text{Zn}_{20}$ ат. %

Величина деформации	Число оборотов наковальни	Период решетки, нм	Содержание Zn, ат. %
4,8	1	$0,3619 \pm 0,0004$	4
5,9	3	$0,3622 \pm 0,0007$	5
6,4	5	$0,3622 \pm 0,0047$	5,5
7,1	10	$0,3623 \pm 0,0007$	6
7,5	15	$0,3644 \pm 0,0011$	13
8,2	30	$0,3648 \pm 0,0010$	14,5
	3x10	$0,3647 \pm 0,0012$	14

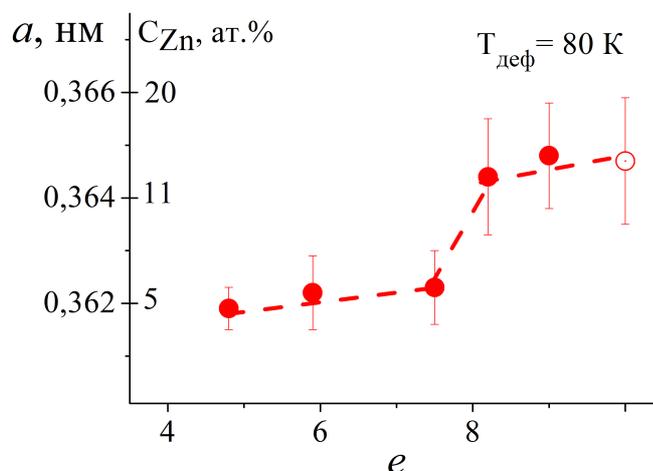


Рисунок 25. Период решетки твердого раствора и его состава в зависимости от величины деформации.

○ – трехступенчатый режим обработки

Таким образом, в отличие от деформации при комнатной температуре, при криодеформировании в системе Cu-Zn наблюдается недорастворение или замедление процессов растворения цинка в ГЦК твердом растворе на основе меди. Параметр решетки испытывает значительный рост после 15 оборотов (деформация $e = 7.5$) при криогенной обработке и после 10 оборотов ($e = 7.1$) при комнатной.

3.7 Фрактография образцов системы Cu-Zn, полученных КВД-механосплавлением при криогенной температуре

Центральная часть излома диска, подвергнутого криодеформации $e = 1,7$ (15 градусов), имеет вид конгломерата из слабодеформированных, по сравнению с комнатной температурой, почти сохранивших исходную форму частиц, разделённых сеткой зазоров и трещин шириной 1-4 мкм (рис.26 а,б). Центральная и близкая к периферии области отличаются лишь формой частиц компонентов: на середине радиуса анизотропия частиц больше в соответствии с большей степенью деформации.

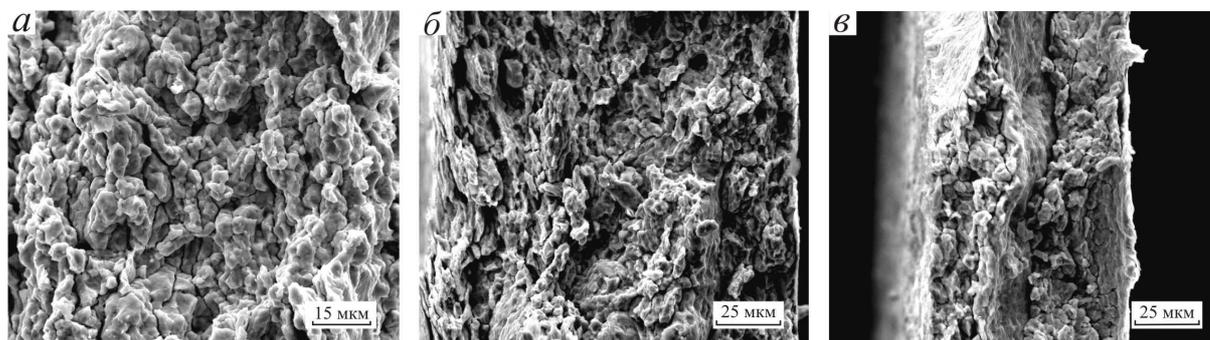


Рисунок 26. Фрактограммы образца Cu-Zn после поворота на 15 градусов при 80 К: а) центр образца $e = 0,1$; б) середина радиуса $e = 1,6$; в) край образца $e = 2,9$

В центральной области излома диска, полученного при криогенной деформации до $e = 4,8$ (1 оборот), частицы значительно более вытянуты в направлении кручения и имеют форму плоских чешуек толщиной 1,5 – 3,0 мкм с соотношением ширины к длине 1/3-1/2 и толщины к длине как 1/15-1/20 (рис.27 а,б). Видно, что составляющие излом образца чешуйки не объединились в единый конгломерат, как в случае обработки при комнатной температуре. Также как и в результате деформирования на $e = 1,7$ чётко определяются границы вытянутых частиц, разделённых многочисленными трещинами и зазорами. Присутствуют широко раскрытые трещины, расположенные в направлении кручения.

На периферических областях, где деформация выше, чешуйчатый излом переходит в слоистый, с заметно искривленными слоями, наблюдаются также участки хрупкого скола (рис.27 в,г).

Неоднородность распределения деформации по радиусу в результате криогенной обработки образца весьма велика: от конгломерата слабо связанных, слегка деформированных частиц в центре, до искривленных слоев с участками хрупкого излома. По дифрактометрическим данным в результате деформирования на $e = 4,8$ сформировался твердый

раствор с содержанием цинка 4 ат. %, то есть более высокой, чем после деформирования на $e = 4,8$ при комнатной температуре. Поскольку рентгеновская дифрактометрия в $\text{CuK}\alpha$ -излучении затрагивает поверхность образца и прилежащие к ней области, которые подвергаются большей деформации, чем объем, то, по-видимому, твердый раствор сформировался именно в приповерхностной области.

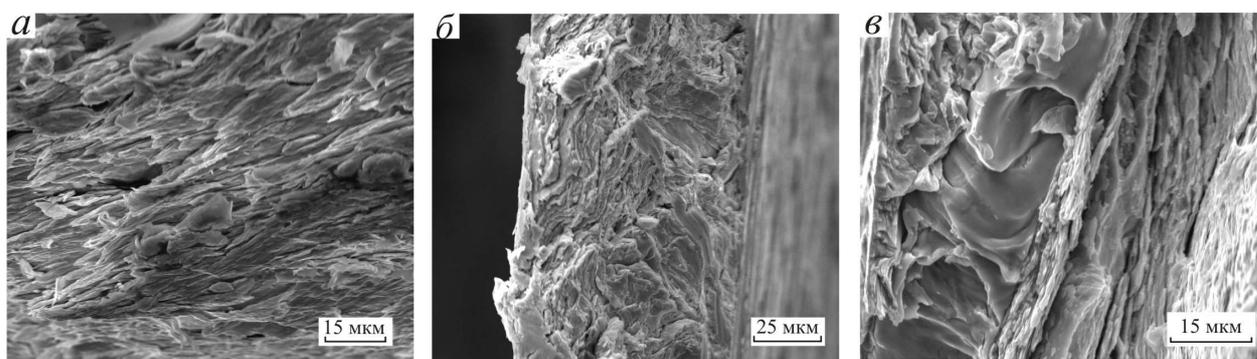


Рисунок 27. Фрактограммы образца Cu-Zn после 1 оборота наковальни при 80 К: а) центр образца $e = 1,3$; б) середина радиуса $e = 5,1$, в) край образца $e = 6,4$

Характер разрушения по радиусу от центра к краю образца в случае криодеформации $e = 6,4$ отличается от случая комнатного деформирования. В центральной части диска частицы чешуйчатой формой образуют слоистый тип излома (рис.28 а-в). Поверхность излома сильно неравномерная, поэтому слои располагаются под углом к снимку. На середине радиуса образца появляются участки с зернистым типом излома, хорошо различимые на рис. 28е. Кроме того, имеются искривленные трещины, образовавшиеся по направлению деформации кручения, показанные на рисунке 28 г-е. На краю диска (рис. 29ж) все еще имеются слои, в отличие от излома комнатно-деформированного образца в результате $e = 6,4$ (раздел 3.3, рис. 19), а также выступающие над поверхностью языки от вязкого разрушения.

Если ЭДА-карты от комнатно-деформированного на $e = 6,4$ (5 оборотов) образца (раздел 3.3) свидетельствуют, что на середине радиуса еще имеется слоистость (хотя и слабовыраженная), на краю радиуса дискового образца слоистость исчезла и распределение составных элементов системы Cu-Zn более равномерное (в сравнении с серединой по радиусу образца), то на всех ЭДА-картах криогенно-деформированного на $e = 6,4$ образца имеется четкое разделение на области с преимущественным содержанием каждого из компонентов системы (рис. 29а-е) и сохранение слоистости на краю образца (рис. 29ж-и).

По данным РДА (разделы 3.2 и 3.6) периоды решетки твердых растворов, полученных комнатным и криогенным деформированием равны соответственно 0,3621 нм и 0,3622 нм, а

содержание цинка в каждом твердом растворе равно соответственно 5,1 ат.% и 5,5 ат.%. Близость структурных параметров объясняется геометрией съемки рентгеновским пучком и областями дифракции в образце, которые оказываются наиболее деформированными по толщине образца. Поэтому различие в распределении элементов цинка и меди в объеме комнатно- и криогенно-деформированных образцов, по данным ЭДА-картирования изломов практически не связано с незначительными различиями структурных параметров на поверхности этих образцов, по данным РДА в CuK_α -излучении в геометрии на отражение.

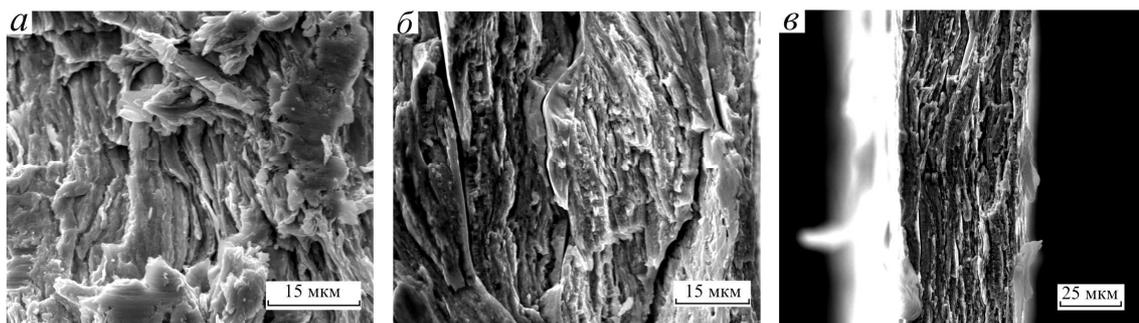


Рисунок 28. Фрактограммы центра образца Cu-Zn после 5 оборотов криодеформации: а) центр образца $e = 3,2$; б) середина радиуса $e = 6,7$; в) край образца $e = 8,1$

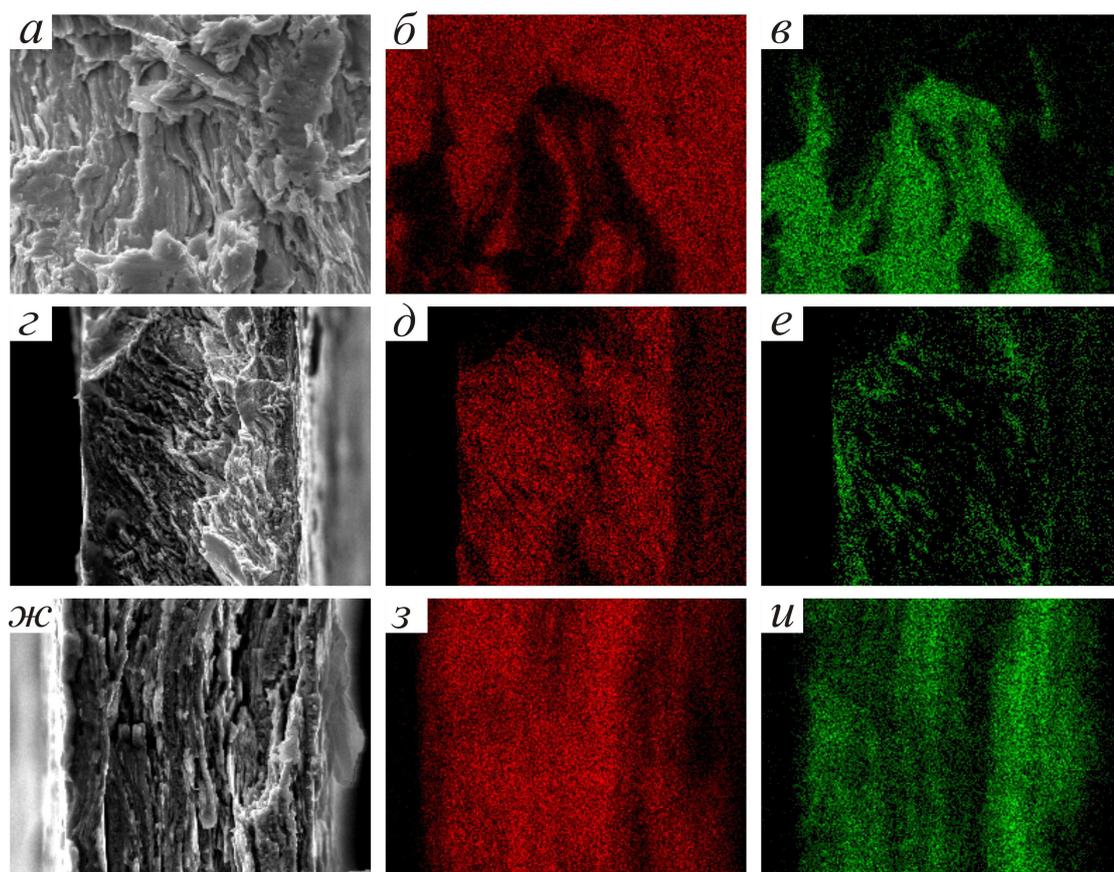


Рисунок 29. Карты ЭДА центра $e = 3,2$ (а-в), середины $e = 6,7$ (г-е), края диска $e = 8,1$ (ж-и) образца Cu-Zn, полученного КВД-обработкой на 5 оборотов наковальни при 80 К. б, д, з – распределение Cu; в, е, и – распределения Zn

В результате криодеформирования на $e = 7,5$ (15 оборотов наковальни) излом в центре образца имеет преимущественно два типа поверхности разрушения (рис. 30а-в). Первый тип состоит из кристаллитов размерами менее 1 мкм, многие из которых имеют анизотропию в виде вытянутости в направлении деформации кручения (рис. 30в). Кристаллиты образуют на изломе скопления в виде полос, расположенных также по направлению деформации кручения: параллельно или под углом к центральной плоскости диска. Вероятно, данные полосы являются выходящими на поверхность излома плоскостями, состоящими из кристаллитов и смещающимися друг относительно друга при деформировании под давлением. Второй тип излома представляет собой почти гладкую поверхность. Вероятно, этот излом сформирован за счет скола по поверхности кристаллитов, не разрешимых при увеличениях на данных снимках. Также на поверхности разрушения имеется трещина, расположенная по направлению деформации кручением.

В середине радиуса и на краю образца тип изломов одинаков. Поверхности разрушения состоят из кристаллитов, образующих полосы. При одинаковых увеличениях излома середины радиуса на рисунке 30е и излома на краю на рисунке 30и кристаллиты в последнем случае практически не различимы. Поверхности изломов неравномерны по рельефу.

Результат ЭДА-картирования поверхности излома на середине радиуса образца на Рис. 30-м показывает практически равномерное распределение элементов системы Cu-Zn, также как и в случае комнатнодеформированного образца (раздел 3.3, рис. 20). Неоднородности в распределении обусловлены неоднородностями рельефа.

В результате криодеформирования на $e = 7,5$, по данным РДА содержание цинка в твердом растворе составляет 13 ат. %, что примерно соответствует составу твердого раствора в результате комнатной деформации. Вплоть до достижения максимальной деформации путем тройного передела результаты по растворению цинка в медной матрице при криогенной и комнатной температурах примерно равны по данным РДА, что относится к приповерхностным областям диска. Однако же характер внутреннего строения на микроуровне по данным фрактографии и ЭДА в результате одной и той же величины деформации дает основания предполагать о наличии запаздывания образования твердого раствора при криогенной деформации.

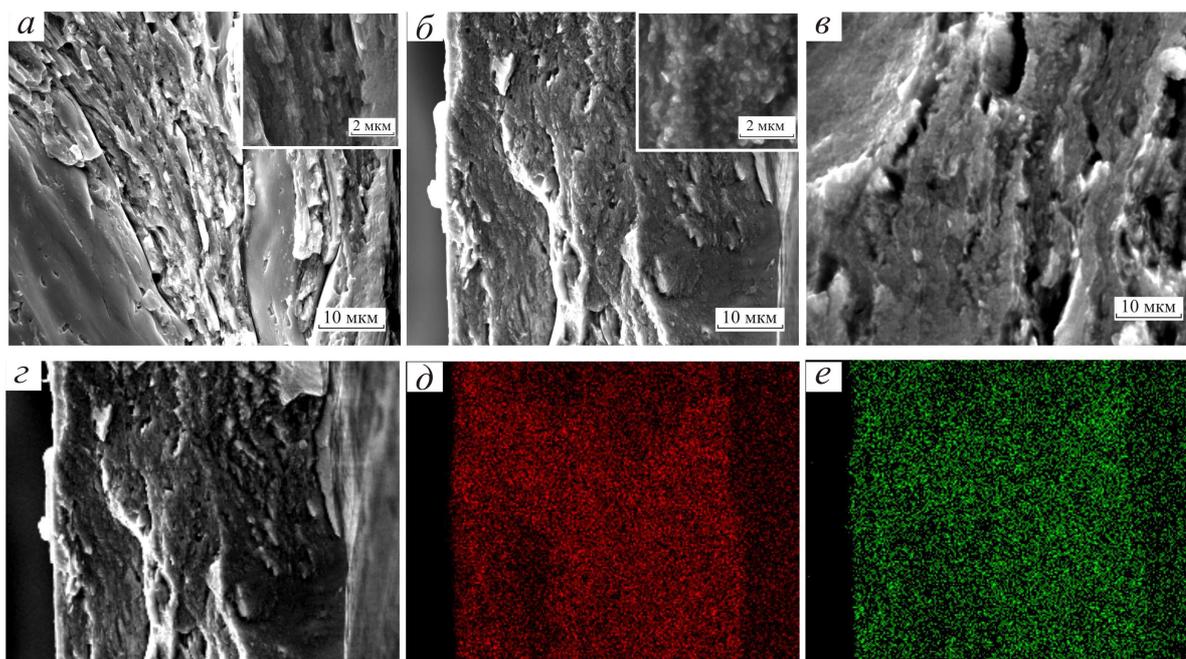


Рисунок 30. Фрактограммы образца Cu-Zn, полученного КВД-обработкой на 15 оборотов наковальни при 80 К: а) в центре образца $e = 4,3$ (на вставке увеличение 40 000, видны фрагменты, образующие слои); б) середины радиуса образца $e = 8,5$ (на вставке – увеличение 50 000, структура образована из субмикрометровых фрагментов); в) края образца $e = 9,2$; ЭДА образца Cu-Zn после 15 оборотов наковальни при 80 К: г) область сканирования - излом на середине радиуса; д) распределение меди на данном изломе; е) распределение цинка на данном изломе

3.8 Твердость образцов системы Cu-Zn, полученных КВД-механосплавлением при криогенной температуре

Криодеформирование смеси компонентов системы Cu-Zn обеспечило более неоднородный характер изменения поверхностей разрушения по сравнению с комнатной деформацией (раздел 3.9), что подтверждается измерением твердости по радиусу образцов (рис. 31). Минимальные значения H_{μ} – около 1,5 ГПа для образцов, деформированных на $e = 4,8$ и $e = 7,1$, в центре диска, что больше минимальных значений твердости образцов комнатной деформации на 0,5 ГПа (рис. 22). В то же время, после $e = 5,9$ значение твердости в центре комнатнодеформированного образца немного выше значения твердости в центре криодеформированного образца. Можно предположить меньшую растворимость цинка в твердом растворе на основе меди в центре диска в результате криогенной деформации.

Область малой твердости в центре диска уменьшается с увеличением деформации, как и в случае комнатной деформации, и полностью исчезает при достижении $e = 7,5$. Однако в

результате деформирования на $e = 4,8$; 5,9 и 6,4 данная область практически остается неизменной и соответствующие распределения твердости в центре и на середине радиуса образца мало различимы (рис. 31). В результате $e = 7,1$ область низкой твердости в центре еще присутствует, но она заметно меньше. В результате еще большего увеличения степени деформации до $e = 7,5$ и трехступенчатого передела твердость изменяется в пределах 1 ГПа около значения 4 ГПа. Для всех без исключения образцов на расстоянии 2,5-2,7 мм от центра значения микротвердости сближаются (рис. 31).

В отличие от изменения твердости при комнатной температуре деформирования, где наблюдается явно выраженное насыщение с ростом степени деформации (рис. 23), в условиях криодеформации сохраняется тенденция к росту твердости с увеличением деформации (рис. 32). При этом схожие величины твердости при криогенной температуре деформации достигаются при гораздо большем числе оборотов: так, твердость 3.8...4.4 ГПа соответствует деформации на 5 оборотов наковальни при комнатной температуре и 10 оборотам при криогенной. Также можно отметить гораздо большую неоднородность материала по твердости в различных участках образцов и отсутствие тенденции к ее уменьшению с ростом степени деформации. В целом, по сравнению с образцами, деформированными при комнатной температуре, криодеформация приводит к увеличению твердости только в локальных областях. Имеется сильно выраженная неоднородность распределения твердости.

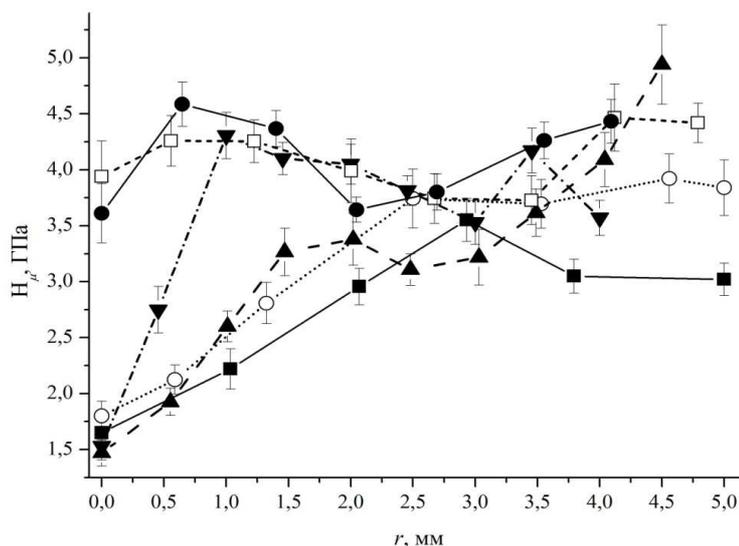


Рисунок 31. Радиальное распределение твердости H_c для образцов Cu-Zn, деформированных при температуре 80 К до различных значений деформации: ■ – $e = 4,8$ ($N=1$); ○ – $e = 5,9$ ($N=3$); ▲ – $e = 6,4$ ($N=5$); ▼ – $e = 7,1$ ($N=10$); □ – $e = 7,5$ ($N=15$); ● – трехступенчатый передел ($N=5+10+10$). Значение деформации для каждого образца определялось на середине радиуса, в скобках приведено соответствующее число оборотов

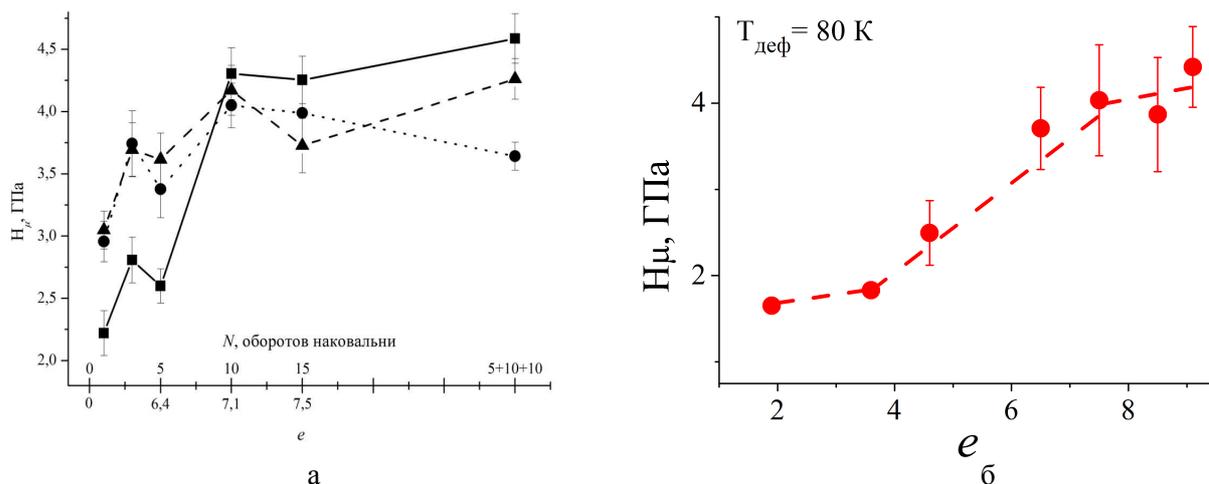


Рисунок 32. Зависимость твердости образцов Cu-Zn, а – от числа оборотов для различных расстояний r от центра: ■ – $r=1 \text{ мм}$; ● – $r=2 \text{ мм}$; ▲ – $r=3,5 \text{ мм}$; б – от истинной деформации

Для данной температуры характерны меньшее растворение в результате максимальной деформации, большая неоднородность поверхностей разрушения. Кроме того, в результате снижения температуры КВД-обработки до криогенной интенсивное упрочнение достигает больших величин деформации (рис. 32б).

Выводы

Показано, что при комнатной температуре КВД-обработки напряжение сдвига вначале испытывает резкий рост и после 8-10 оборотов наковальни выходит на насыщение, что обусловлено прекращением процессов структурных превращений, ответственных за рост сопротивления сдвигу под давлением. При деформировании смеси наблюдается более медленное деформационное упрочнение, 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.

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. Первый этап КВД-обработки до 3,5 единиц истинной деформации сопровождается слабым ростом периода решетки твердого раствора (интервал величин деформации до 6 единиц) и твердости сплава (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, 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 (диапазон величин деформации от 6,5 до 7,5), так и твердости сплава (диапазон величин деформации от 3,5 до 5,5). Поверхности изломов таких образцов состоят целиком из слоистых структур, 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. %, а также процессы фрагментации сплавляемых компонентов обуславливают резкое упрочнение на данном этапе от 2 до 4 ГПа.

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

Выход на насыщение как напряжения сдвига, так и твердости, соответствует существенному увеличению доли твердого раствора и свидетельствует о выходе на насыщение процессов структурных изменений. Таким образом, в результате максимальной деформации трехступенчатым переделом происходит полное растворение цинка в матрице меди, по данным РФСА и ПЭМ с формированием субмикро- и нанокристаллической структуры. 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. При этом данные электронной микродифракции показывают, что разброс размеров кристаллитов и субкристаллитов достаточно широк: от 1 нм до нескольких десятков (внутренний рисунок).

Снижение температуры КВД-обработки до криогенной приводит к смещению стадии интенсивного растворения в область больших величин деформаций, при этом интенсивное упрочнение достигает больших величин деформации. 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: на изломе сплава имеются участки, соответствующие меньшим величинам деформации. Отметим, в условиях низких температур достижение формирования 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 замедляется по сравнению с комнатными температурами. Это, в свою очередь приводит к замедлению процессов массопереноса из-за замедления образования поверхностей контакта между компонентами и 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.

4 СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ Cu-Ag, ПОДВЕРГНУТОЙ КВД-ОБРАБОТКЕ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

4.1 Напряжение сдвига при КВД-обработке системы Cu-Ag при комнатной температуре

На кривых нагружения «напряжение сдвига-степень деформации» можно выделить начальный этап резкого роста, которому соответствует экструдирование материала из наковален, и последующее замедление упрочнения и выход на равновесную стадию деформирования, которая при комнатной температуре происходит после двух оборотов наковальни ($e=5,1$). Видно, что в случае совместного деформирования системы Cu-Ag для равновесной стадии деформирования характерны на порядок более высокие значения напряжения сдвига, чем для компонентов по отдельности (рис. 33), что связано с процессами зернограничного и твердорастворного упрочнения. Однако данная система не образует стабильных твердых растворов, и сформировавшиеся в динамическом процессе неравновесные твердые растворы тут же распадаются. Таким образом, в системе идут одновременно процессы образования и распада твердого раствора. И для того, чтобы сформировать твердый раствор необходимо затратить большее количества энергии, которую можно оценить как площадь под графиком.

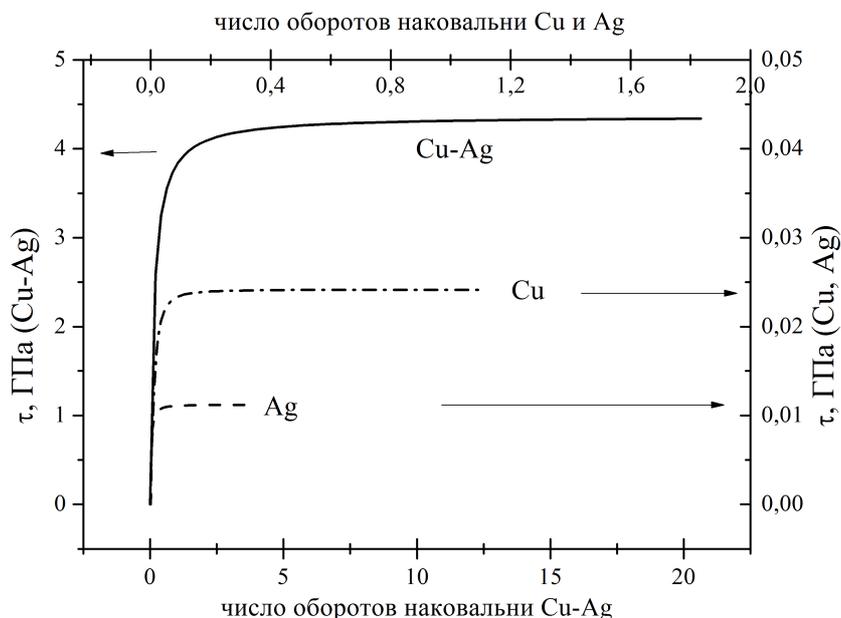


Рисунок 33. In situ напряжение сдвига от числа оборотов наковальни порошковой смеси компонентов системы Cu-Ag, деформируемых при комнатной температуре

4.2 Рентгеновский структурный анализ сплавов системы Cu-Ag, полученных КВД-механосплавлением при комнатной температуре

Структурные превращения в результате механосплавления КВД-обработкой в системе Cu-Ag были исследованы с помощью рентгеноструктурного анализа в геометрии пучка на отражение и на просвет. Дифрактометрия на отражение в CuK_α -излучении образца состава порошковой смеси $\text{Cu}_{80}\text{Ag}_{20}$ ат.% непосредственно после деформирования при комнатной температуре показала следующие результаты. Пики от сформировавшейся в результате КВД-обработки структуры находятся между рефлексами от чистых Ag и Cu, вблизи рефлексов чистой меди на рисунке 34. Пики уширены, что говорит о значительном уровне дефектности и внутренних напряжений, возникших вследствие большой деформации. Также данные рефлексы практически симметричны, что говорит об отсутствии других фаз, близких по расположению к пикам полученной структуры.

Расположение рефлексов и их индицирование, приведенное в таблице 7, показывает, что в результате механосплавления КВД-обработкой порошковой смеси состава $\text{Cu}_{80}\text{Ag}_{20}$, ат. %, на поверхности и в приповерхностной области сформировалась ГЦК структура. Интенсивность пика (111) наибольшая относительно других, что говорит о сформированной в результате КВД-обработки текстуре. Расчет периода решетки данной структуры дает значение $0,3714 \pm 0,0003$ нм. Сопоставление данного значения с законом Вегарда на вставке рисунке 34 дает состав твердого раствора, равный приблизительно $\text{Cu}_{80}\text{Ag}_{20}$ ат.%, что практически соответствует исходному составу шихты.

Просвечивающий РСА в СИ образца исходного состава порошковой смеси $\text{Cu}_{80}\text{Ag}_{20}$ ат.% после деформирования при комнатной температуре дал следующие результаты. На рентгенограмме и полученной на ее основе дифрактограмме (рис. 35а,б) по расположению рефлексов и их индицированию в таблице 8 установлено формирование в результате КВД-обработки структуры ГЦК типа. Значение периода решетки составило 0,3733 нм, что при сопоставлении с законом Вегарда на вставке на рисунке 35б, отвечает концентрации примерно 75 ат.% меди в твердом растворе Cu-Ag.

Кольцевые рефлексы на рентгенограмме (рис. 35а) имеют сплошной вид, что свидетельствует о достаточно малом размере кристаллитов в структуре. Кроме того, кольца имеют неоднородно распределенную интенсивность, что отвечает преимущественной ориентировке зерен в результате большой деформации.

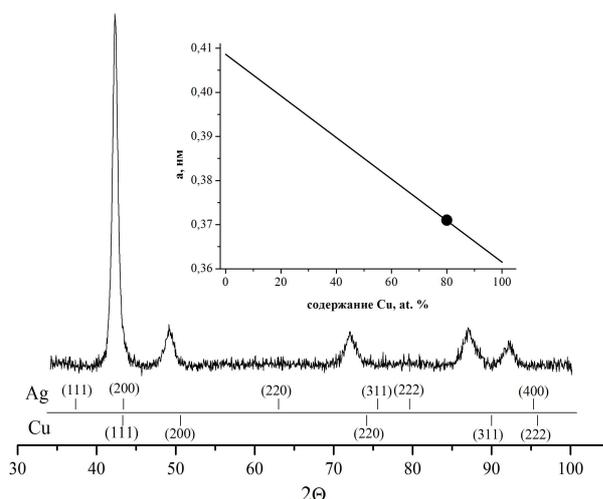


Рисунок 34. Рентгеновская дифрактограмма в CuK_α -излучении образца Cu-Ag, полученного КВД при 293 К. Содержание Cu в шихте – 80 ат.%. На вставке – значение параметра решетки данной структуры, совмещенное с законом Вегарда для системы Cu-Ag

Таблица 7. Индексирование рефлексов дифрактограммы на рисунке 34

2θ по максимуму интенсивности, град.	d, нм	ряд Q_i ($d_1=0,2142$ нм)	табличный ряд Q_i для ГЦК решетки [111]
42,15	0,2142	1	1
49	0,1858	1,329984	1,33
71,85	0,1313	2,662533	2,66
86,90,	0,1120	3,658291	3,67
91,95	0,1071	3,999137	4

Пики на дифрактограмме (рис. 35б) заметно уширены также за счет дефектов и внутренних напряжений в результате КВД. Кроме того, ряд пиков несимметричен со стороны рефлексов от чистой меди, что говорит о наличии как минимум еще одной фазы в составе сплава, и по расположению пиков, эта фаза соответствует недорастворенной меди. Однако отдельно эти пики различить невозможно, т.к. они слиты с расположенными близко широкими рефлексами от твердого раствора на основе меди.

Данные рентгеновского дифракционного анализа в CuK_α -излучении на рисунке 34 и в СИ излучении на рисунке 35 получены с отличающихся друг от друга областей на образце: соответственно, отражением от поверхности и в проходящем пучке. Таким образом, первым методом была изучена структура поверхности и приповерхностных областей, а вторым – поверхностные области с обеих сторон образца и, вместе с этим, области объемной части образца. Различно также и время съемки после получения образцов. В первом случае – непосредственно после получения, а во втором – спустя несколько дней.

На поверхности имеется сформировавшийся в результате КВД-обработки твердый раствор, который соответствует составу шихты, а по толщине образца имеется недорастворение меди, что сказывается как на значении параметра решетки, так и на фазовом составе образца (рис.35). Пики на дифрактограмме в просвечивающем СИ шире, чем в случае исследования в отраженном пучке CuK_α -излучения, в силу интегральности данных первой дифрактограммы по толщине образца. Относительная интенсивность рефлексов на дифрактограмме от просвечивающего СИ практически такая же, как и в случае дифрактограммы, полученной в геометрии на отражение (рис. 34).

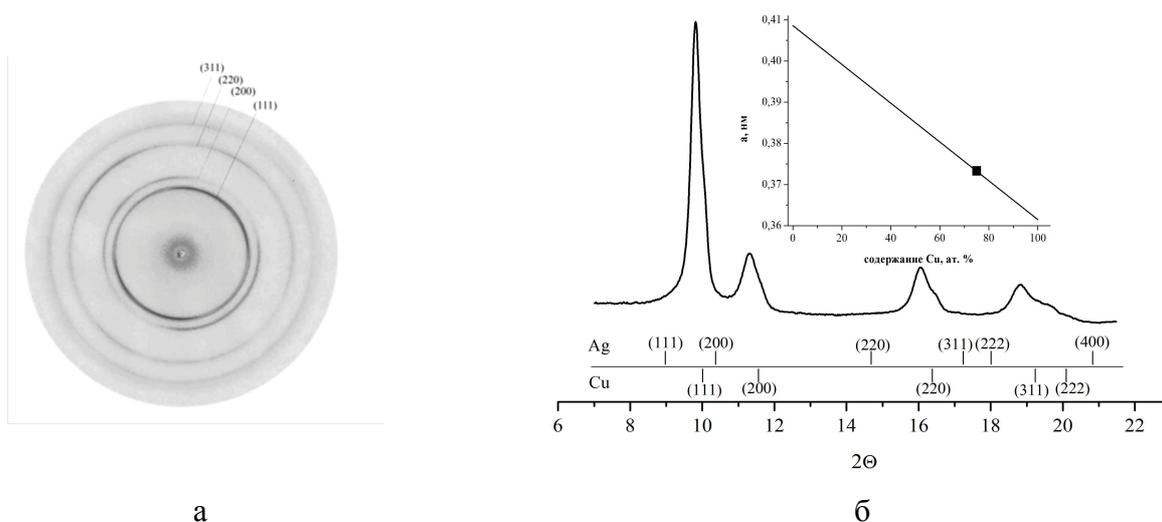


Рисунок 35. Рентгеновский дифракционный анализ образца системы Cu-Ag в СИ, полученного КВД при 293 К. Содержание Cu в шихте – 80 ат.%. а) рентгенограмма ГЦК структуры; б) рентгеновский дифракционный спектр, построенный на основе дифракционной картины на (а) интегрированием. На вставке – параметр решетки данной структуры (точка), сопоставленный с законом Вегарда (прямая) для системы Cu-Ag

Таблица 8. Индицирование дифрактограммы, представленной на рисунке 35

Исходный состав смеси, ат.%	2θ , градусов	d , нм	Q_i , эксп.	Q_i , табл.	a , нм
$\text{Cu}_{80}\text{Ag}_{20}$	9,82	0,215	1,000004	1	0,373
	11,32	0,187	1,327085	1,33	0,374
	16,07	0,132	2,666983	2,67	0,373
	18,85	0,113	3,661361	3,66	0,373

Данные РСА от составов $\text{Cu}_x\text{Ag}_{100-x}$ ($x=0; 10; \dots ; 90$) ат.% представлены в виде рентгенограмм и дифракционных спектров на рисунках 36 и 37. На рисунке 36а представлена рентгенограмма от чистого серебра, деформированного на 5 оборотов наковальни Бриджмена. Положение дифракционных колец на рентгенограммах Рисунок 36б-и соответствует

расположению рефлексов от ГЦК структуры, сформировавшейся в результате механосплавления компонентов системы Cu-Ag, причем диаметр соответствующих колец больше, чем диаметр соответствующих рефлексов в случае чистого серебра (рис. 36а). Помимо этого, на рисунке 36е также имеются дополнительные дифракционные кольца, свидетельствующие о наличии второй фазы.

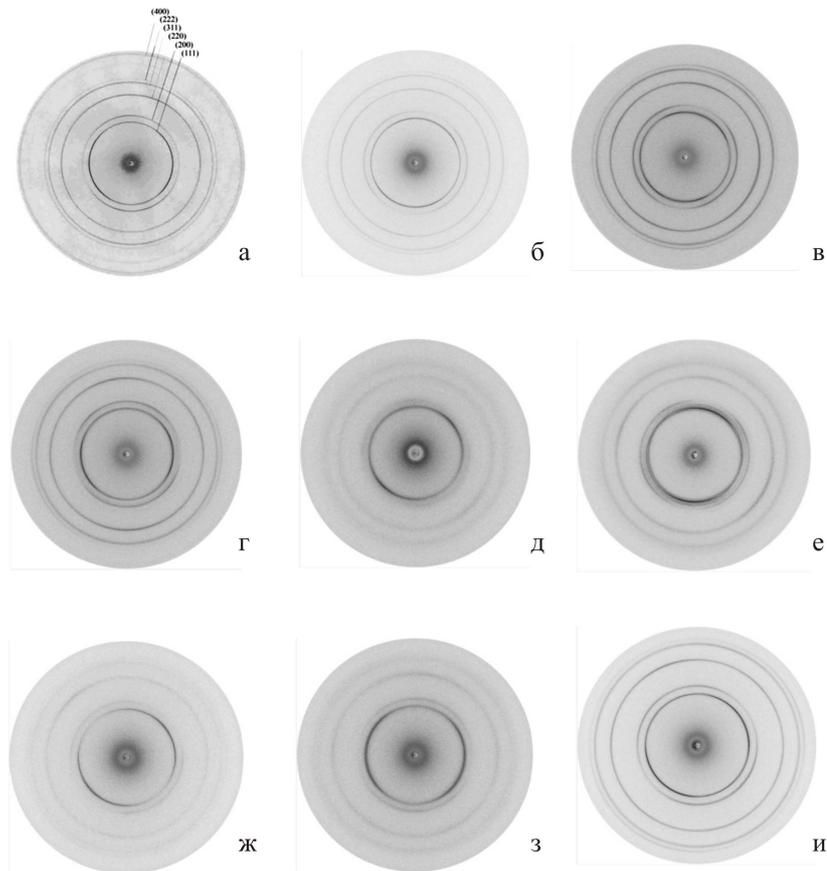


Рисунок 36. СИ-рентгенограммы от образцов системы Cu-Ag, деформированных при комнатной температуре. Исходный состав смесей компонентов перед механосплавлением: $\text{Cu}_x\text{-Ag}_{100-x}$, где X, ат. %: а) 0; б) 10; в) 20; г) 30; д) 40; е) 50; ж) 60; з) 70; и) 90. Состав с 80 ат.% представлен на рисунке 22

Анализ дифракционных спектров, приведенных на рисунке 37, полученных по данным рисунка 36, показал также формирование в результате большой пластической деформации ГЦК твердых растворов. Результаты анализа приведены в таблице 9. Пики на дифрактограмме от чистого серебра на рисунке 37а, как и кольцевой тип рефлексов на соответствующей рентгенограмме на рисунке 36а показывают формирование мелкокристаллической структуры, с характерным уширением пиков, их относительной интенсивностью и неоднородностью распределения интенсивности на кольцевых рефлексах. С добавлением медного компонента в шихту и с последующим увеличением концентрации меди в шихте система пиков на дифрактограммах на рисунке 37 от сформировавшейся в результате большой деформации ГЦК

структуры смещается в сторону больших углов дифракции (как и увеличение диаметра дифракционных колец на рисунке 36), что говорит о снижении значения параметра решетки твердого раствора в результате увеличения концентрации меди в нем. Расчет периодов решетки, приведенный в таблице 9 подтверждает их снижение с увеличением концентрации меди в шихте. В результате деформирования порошковой смеси с содержанием меди от 40 до 80 ат. %, на дифрактограммах пики от твердого раствора значительно уширены, по сравнению с остальными составами и чистым серебром.

Дополнительные пики на дифрактограммах имеются в результате механосплавления смесей компонентов системы Cu-Ag с содержанием меди в шихте от 30 до 60 ат. % на рисунке 37 г-ж, а также на рисунке 37 б,з (в данном случае эти пики слабо отличимы от фона). Данные рефлексы соответствуют в основном недорастворенной меди, что подтверждает также и индентирование этих пиков на дифрактограммах образцов, полученных из исходных составов смеси компонентов $\text{Cu}_{30}\text{Ag}_{70}$ и $\text{Cu}_{50}\text{Ag}_{50}$ ат. %, приведенное в таблице 10. По крайней мере, в случае образца состава шихты $\text{Cu}_{50}\text{Ag}_{50}$ ат.% подтверждается наличие структуры ГЦК типа. Для обоих составов параметр решетки весьма близок к параметру решетки чистой меди. На дифрактограммах образцов исходных составов $\text{Cu}_{20}\text{Ag}_{80}$ и $\text{Cu}_{60}\text{Ag}_{40}$ ат. % (рис. 37в,д) дополнительные пики, аналогичные пикам второй фазы на Рис.37е, близкой к чистой меди, едва отличимы от фона, поэтому индентированию не могут подвергаться.

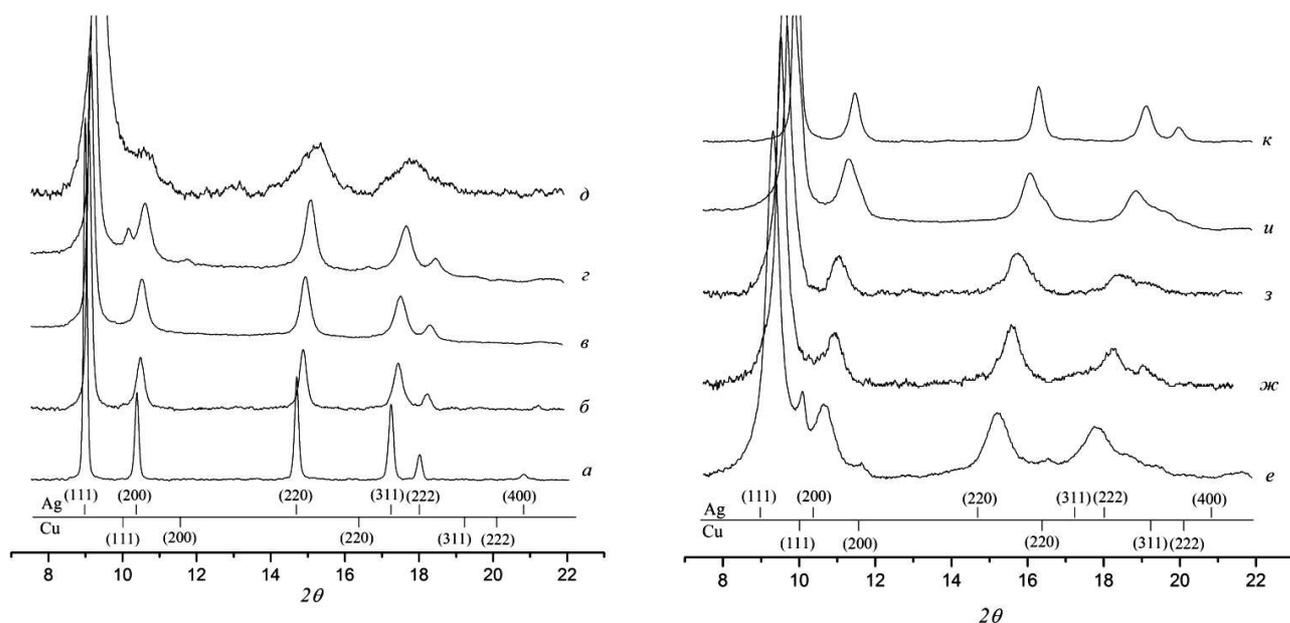


Рисунок 37. Рентгеновские дифрактограммы от образцов системы Cu-Ag, деформированных КВД трехстадийным переделом при 293 К, состава с содержанием Ag, ат. %: а) 100; б) 90; в) 80; г) 70; д) 60; е) 50; ж) 40; з) 30; и) 20; к) 10

Таблица 9. Индексирование рефлексов дифрактограмм на рисунке 37 и расчет значений периода решетки твердых растворов Cu-Ag в результате КВД-обработки в зависимости от состава

Исходный состав смеси, ат.%	2θ , градусов	d , нм	Q_i , эксп.	Q_i , табл.	a , нм
Cu ₀ Ag ₁₀₀	8,95917	0,236	0,999999	1	0,409
	10,34907	0,204	1,333432	1,33	0,409
	14,66846	0,144	2,671445	2,67	0,408
	17,2196	0,123	3,67389	3,66	0,408
	17,98623	0,118	4,005555	4	0,409
Cu ₁₀ Ag ₉₀	9,064447	0,233	1,000004	1	0,404
	10,45405	0,202	1,329196	1,33	0,405
	14,83847	0,143	2,670399	2,67	0,404
	17,39958	0,122	3,664079	3,66	0,404
	18,19363	0,117	4,003264	4	0,404
Cu ₂₀ Ag ₈₀	9,106038	0,232	0,999998	1	0,402
	10,48016	0,202	1,323669	1,33	0,404
	14,90169	0,142	2,668565	2,67	0,402
	17,47324	0,121	3,661299	3,66	0,403
	18,26655	0,116	3,998422	4	0,402
Cu ₃₀ Ag ₇₀	9,197938	0,230	1,000001	1	0,398
	10,57077	0,200	1,319877	1,33	0,400
	15,05237	0,141	2,66848	2,67	0,398
	17,61999	0,120	3,64872	3,66	0,399
	18,41182	0,115	3,981146	4	0,399
Cu ₄₀ Ag ₆₀	9,355515	0,226	1,000001	1	0,392
	15,3156	0,138	2,670007	1,33	0,391
Cu ₅₀ Ag ₅₀	10,10831	0,209	1,000004	1	0,362
	11,65455	0,182	1,328205	1,33	0,363
	16,54319	0,128	2,666812	2,67	0,362
Cu ₆₀ Ag ₄₀	9,539206	0,222	1,000001	1	0,384
	10,94837	0,193	1,316305	1,33	0,387
	15,5786	0,136	2,656813	2,67	0,385
	18,20562	0,117	3,620228	3,66	0,387
	19,0159	0,112	3,946629	4	0,387
Cu ₇₀ Ag ₃₀	9,630514	0,220	1,000002	1	0,380
	11,06495	0,191	1,319089	1,33	0,382
	15,75363	0,135	2,665326	2,67	0,381
	18,39984	0,115	3,627607	3,66	0,382
Cu ₈₀ Ag ₂₀	9,820767	0,215	1,000004	1	0,373
	11,31796	0,187	1,327085	1,33	0,374
	16,07114	0,132	2,666983	2,67	0,373
	18,85357	0,113	3,661361	3,66	0,373
Cu ₉₀ Ag ₁₀	9,958154	0,212	1,000003	1	0,368
	11,47991	0,184	1,327887	1,33	0,369
	16,28915	0,130	2,664456	2,67	0,368
	19,12439	0,111	3,663358	3,66	0,368
	19,9621	0,106	3,988004	4	0,369

Таблица 10. Индексирование дополнительных пиков на дифрактограммах рисунка 37 г,е

Исходный состав смеси, ат. %	2θ , градусов	d , нм	Q_i , эксп.	Q_i , табл.	a , нм
$\text{Cu}_{30}\text{Ag}_{70}$	10,11497	0,209			0,362
$\text{Cu}_{50}\text{Ag}_{50}$	10,10831	0,209	1,000004	1	0,362
	11,65455	0,182	1,328205	1,33	0,363
	16,54319	0,128	2,666812	2,66	0,362
	Среднее значение периода решетки $\text{Cu}_{50}\text{Ag}_{50}$				0,363±0,001

При сопоставлении значений параметров решетки твердых растворов, рассчитанных по данным дифрактометрии в СИ, т.е. на просвет, когда затрагивается объемная часть образца (рис. 38), наблюдается положительное отклонение от закона Вегарда. Значение параметра решетки твердого раствора, полученное по дифрактометрическим данным в геометрии на отражение, т.е. когда затрагиваются приповерхностная и поверхностная области, практически полностью совпадает с линейной зависимостью Вегарда. Таким образом, в поверхностной зоне сформировался ГЦК твердый раствор, состав которого соответствует исходной смеси.

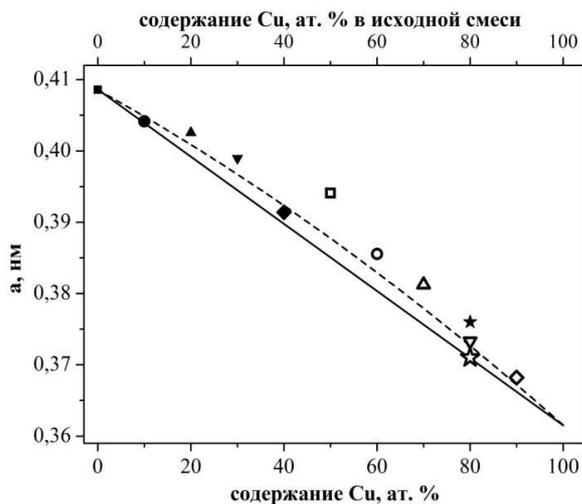


Рисунок 38. Периоды решеток твердых растворов в системе Cu-Ag различных составов после КВД-обработки. Сплошной линией показан закон Вегарда. Пунктирная линия - обобщенная кривая по литературным данным от неравновесных твердых растворов, полученных другими методами [73]

Средние периоды решеток и определенные по зависимости Вегарда составы твердых растворов в результате механосплавления приведены в таблице 11. По данным рентгеновской дифрактометрии на просвет и отражение установлено, что во всем диапазоне состава шихты в результате КВД-механосплавления в системе Cu-Ag формируется ГЦК твердый раствор. При этом, как правило, в полученном образце для составов, близких к эквиатому, имеется

недорастворенная медь, сосредоточенная в объеме образца, несмотря на достаточно сильную обработку, когда исчезает зависимость распределения деформации по образцу. В поверхностной зоне после деформирования при комнатной температуре сформировался твердый раствор состава, равного составу шихты – около 20 ат. % серебра в твердом растворе на основе меди.

Таблица 11. Периоды кристаллических решеток и составы твердых растворов Cu-Ag, полученных КВД-обработкой

Исходный состав смеси порошков, ат.%	Среднее значение периода решетки, нм	Состав твердого раствора в соотношении с законом Вегарда, ат.%
Cu0Ag100	0,409±0,001	0
Cu10Ag90	0,404±0,001	10
Cu20Ag80	0,403±0,002	13
Cu30Ag70	0,399±0,001	21
Cu40Ag60	0,391±0,002	37
Cu50Ag50	0,363±0,001	31
Cu60Ag40	0,386±0,002	49
Cu70Ag30	0,381±0,001	58
Cu80Ag20	0,373±0,001	75
Cu90Ag10	0,368±0,002	86
Cu80Ag20 (293 К, as cast)	0,3710±0,0003	79,4

4.3 Фрактография образцов системы Cu-Ag, полученных КВД-механосплавлением при комнатной температуре

Центральная область излома образца полученного при деформации $e = 4,9$ (1 оборот) имеет неравномерный рельеф на которой по глубине можно выделить три области: излом объемной части образца, находящийся вблизи центральной плоскости диска, и двух боковых, прилегающих к поверхности. В области центральной плоскости диска, частицы исходной смеси компонентов под давлением и деформацией сдвига сформировали ряд слоев, вплотную прилегающих друг к другу и имеющих изгибную форму. Две боковые области занимают около 20 мкм в толщину. Область справа от центра на рисунке состоит также из слоев, начинающихся на поверхности и уходящих вглубь с изменением направления параллельно поверхности. Левая

от центра область на рисунке утратила слоистость. Поверхность излома имеет достаточно длинные выступы, впадины и трещины. Характер разрушения слоев вязкий.

На середине радиуса образца рельеф поверхности также весьма неравномерен, как и сам тип излома (рис. 39б): встречаются места локальной слоистости, а также ее отсутствия. При большем увеличении, на рисунке 39в имеется участок, который представляет собой слитые друг с другом под давлением и деформацией соседние слои с тонкими изогнутыми трещинами – предположительно местами разделения слоев. Данный участок пересекает прямолинейная широкая трещина, характерная для хрупких материалов. Соседние же области представляют собой изогнутые слои, часто разделяемые друг от друга изогнутыми трещинами. На рисунке 39г отображен соседний участок, полностью состоящий из слоев, соединенных перетяжками. Есть места, где слои сильно отстоят друг от друга.

На краю образца, на рисунке 39д в большей степени и на рисунке 39е в меньшей, присутствует зернистый тип излома, по поверхности кристаллитов. Также на снимках присутствует тип излома в виде скола, структурные составляющие которого на рисунке не различимы. Излом содержит ямки размером 1-2 мкм, которые остались от вырванных при разрушении образца кристаллитов, а также частицы, недорастворенные, либо содержащие загрязнения. На области скола имеются следы в виде полос, лежащих в направлении разрушения при получении поверхности излома. Поверхность излома на всех снимках неравномерна по рельефу, особенно на рисунке 39д. Слоистость отсутствует.

ЭДА содержания элементов в центральной области по радиусу диска, приведенный на рисунке 40а, показал наличие компонент смеси в концентрациях 81,0 ат. % Cu и 19,03 ат. % Ag, что совпадает с составом шихты. Результат ЭДА поверхности излома на краю диска (рис. 40в) дает содержание компонентов на выделенной области: 82,8 ат. % Cu, 17,25 ат. % Ag, что также весьма близко к составу шихты. На рисунке 40б,г представлены спектры рентгеновского характеристического излучения с соответствующих выделенных областей на рисунке 40а,в.

Таким образом, уже после деформации на $e = 4,88$ можно наблюдать три различных типа поверхности излома по мере удаления от центра диска к его краю. Эволюция этих изломов проходит от слоистости, через искривленную слоистость, местами с перетяжками, а местами – со слиянием слоев, к утрате слоистости и частично зернистому излому, а частично – сколу, составляющие которого достаточно малы и вследствие этого не различимы на вышеприведенных снимках. Содержание компонентов близко к исходному составу их смеси без учета областей, соответствующих приповерхностным областям диска, рельеф которых весьма неравномерен.

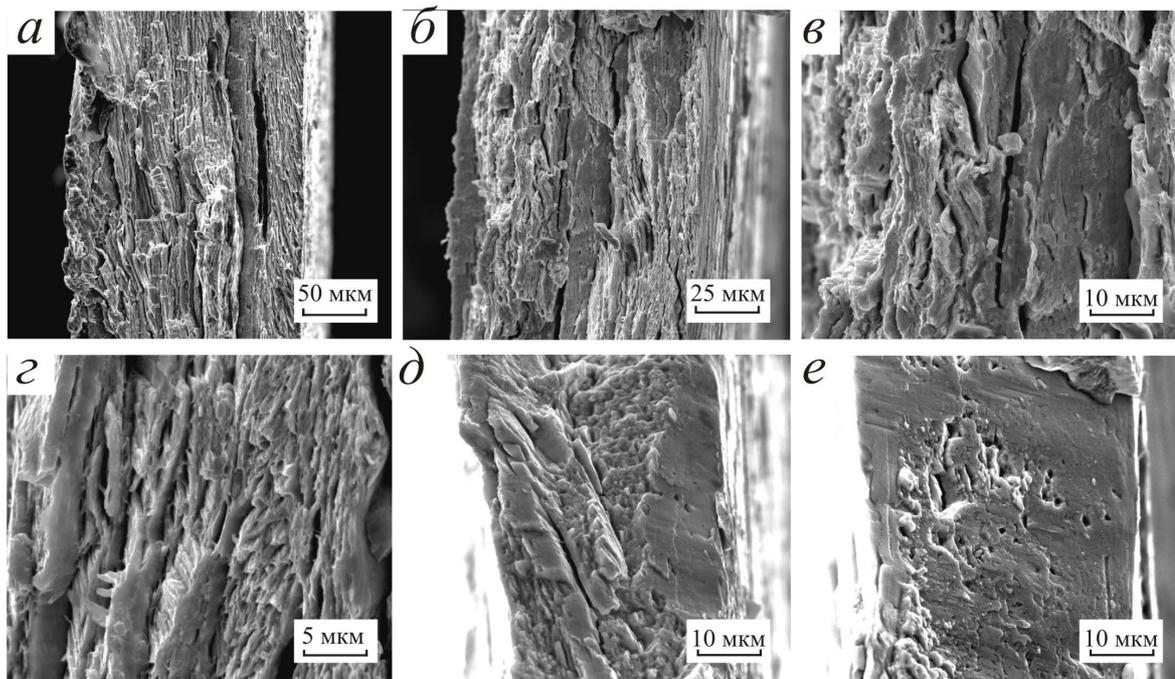


Рисунок 39. Фрактограммы образца Cu-Ag, полученного КВД-обработкой на 1 оборот наковальни при 293 К: а) центральная область образца ($e=1,3$), б, в, г) середина радиуса образца ($e =5,2$); д,е) край образца ($e =6,6$)

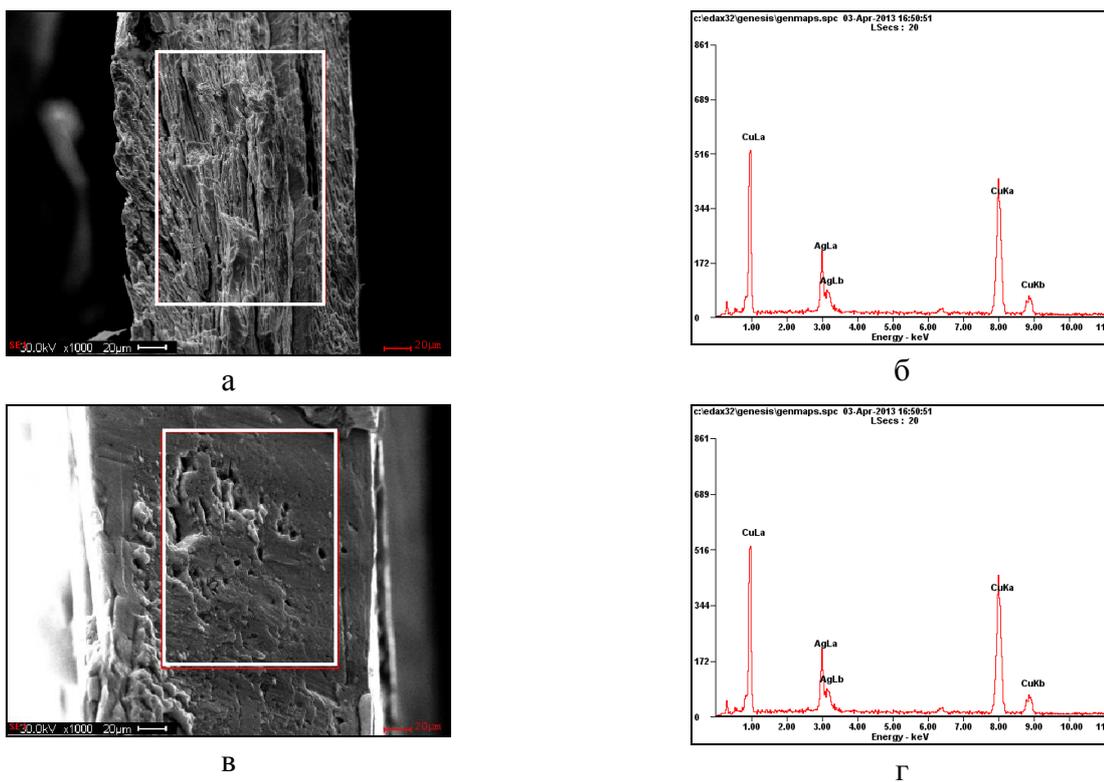


Рисунок 40. ЭДА концентрации компонентов на поверхности излома образца системы Cu-Ag после 1 оборота наковальни при 293К в центре образца: а) анализируемая область на изломе; б) энергетический спектр с выделенной области на рисунке 40а; на краю диска: в) анализируемая область на изломе; г) энергетический спектр с выделенной области на рисунке 40в

В результате деформирования на 3 оборота наковальни слоистость в центре (по радиусу) диска еще сохраняется (рис. 41а). Слои изгибаются, а ближе к центральной плоскости диска (по толщине) есть места, где слои закручиваются. В приповерхностных областях слоистость отсутствует. Имеются выступающие над поверхностью остатки слоев после вязкого разрушения, в особенности в центральной плоскости диска и вблизи нее. Однако, по сравнению с предыдущей степенью деформации таких мест вязкого разрушения существенно меньше. На середине радиуса диска (рис. 41б) излом также имеет локальные области слоистости, подобный излому в центральной области диска. Распределение компонентов по результату ЭДА-картирования на изломе центральной по радиусу области диска показано на рисунке 42а-в. На снимке есть места отсутствия обоих компонентов, что связано с наклоном поверхности излома, поэтому излучение от элемента не попадает на детектор. Также присутствует область, где имеется только одна медь. На самом снимке излома это место связано с выходом на поверхность части слоя, имеющий вязкий характер разрушения и расположенная таким образом, что видно ее боковую поверхность. Таким образом, некоторая часть слоев является монокомпонентными. На сравнительно ровных площадках распределение элементов близко к равномерному.

На краю диска слоистость излома отсутствует (рис. 41в,г). Тип излома преимущественно межзеренный. Большее увеличение (рис. 41г) дает представление о размерах кристаллитов, которые достигают несколько сот нанометров; также встречаются редкие зерна, попадающие в диапазон менее 100 нм. В приповерхностных областях (рис. 41в), особенно это хорошо заметно с одной из сторон, где поверхность излома сплошная, по типу скола, размер зерен не различим на снимке, по сравнению с объемной областью поверхности излома. Распределение компонент на изломе краевой по радиусу части диска (рис. 42г-е) имеет локальную неоднородность и именно в этом месте имеется неоднородность на изломе. Кроме того этот участок более всего освещен.

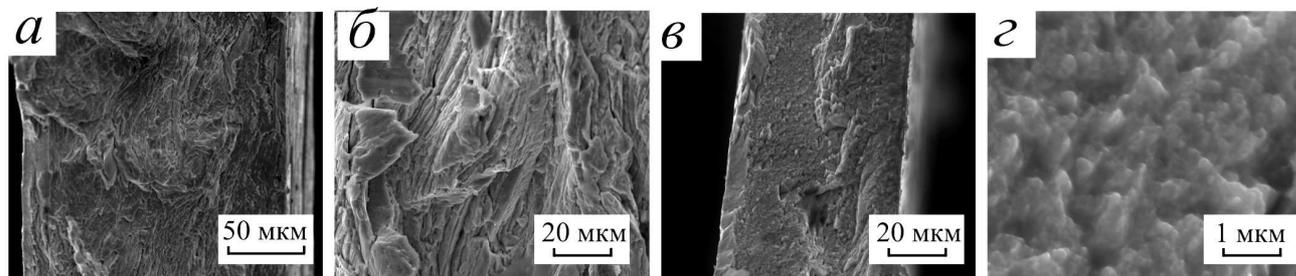


Рисунок 41. Фрактограммы образца системы Cu-Ag, полученного КВД-обработкой на 3 оборота наковальни: а) центральная область диска $e=2,4$; б) середина радиуса диска $e=5,8$; в) края диска $e=7,5$; г) края диска при большем увеличении

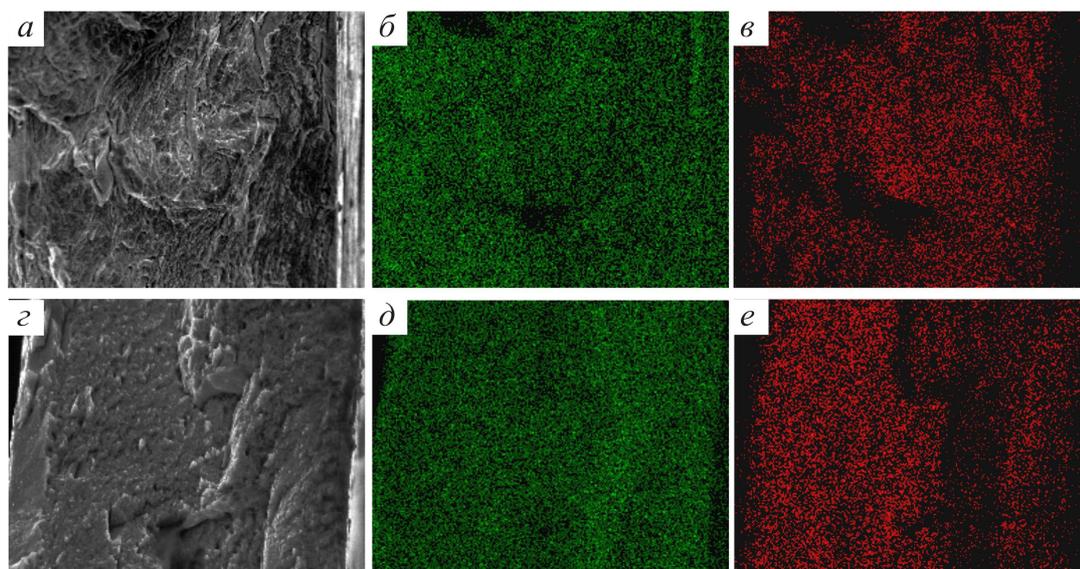


Рисунок 42. Распределение компонентов смеси Cu-Ag после деформирования на $e=5,97$ (3 оборота) при 293 К: а) фрактограмма центра образца (рис. 20а); б) распределение Cu по поверхности; в) распределение Ag по поверхности; г) фрактограмма края образца; д) распределение Cu; е) распределение Ag

В результате деформирования на $e = 7,2$ (10 оборотов) излом, представленный на рисунке 43а,б, также неравномерный по рельефу поверхности: одна часть располагается под углом к плоскости снимка, а другая приблизительно параллельно ей. Слоистость присутствует локально. Имеются вязкие языки, оставшиеся после излома и продольные параллельно поверхностям диска углубления. По краям есть мелкозернистая неслоистая структура.

На середине радиуса диска (рис. 43в,г) – достаточно равномерный рельеф излома. Слоистость уже утрачена, излом имеет почти полностью зернистый по поверхности кристаллита тип, но имеются остаточные вязкоподобные вертикальные (на снимке) места. В приповерхностной области справа на рисунке имеется скол. Рисунок 43г показывает граничную зону, отделяющую объемную зону от приповерхностной, еще более мелкозернистую и не разрешимую для данного увеличения микроскопа. При такой степени деформации материал начинает терять неоднородность излома, обусловленную неоднородностью распределения степени деформации по толщине. Для области на краю диска (рис. 43д) характерно хрупкое разрушение с бесслоистым изломом, рельеф которого полностью повторяет характер разрушения, при котором этот излом получали.

ЭДА изломов в центральной области излома на относительно ровной площадке (рис. 44а,б) показал 79,95 ат. % Cu и 20,05 ат. % Ag, что практически равно составу исходной порошковой смеси компонентов. На середине радиуса результат ЭДА такой же, как и в

центральной области - 79,94 ат. % Cu и 20,06 ат. % Ag, (рис. 44в,г) и приблизительно равен составу шихты.

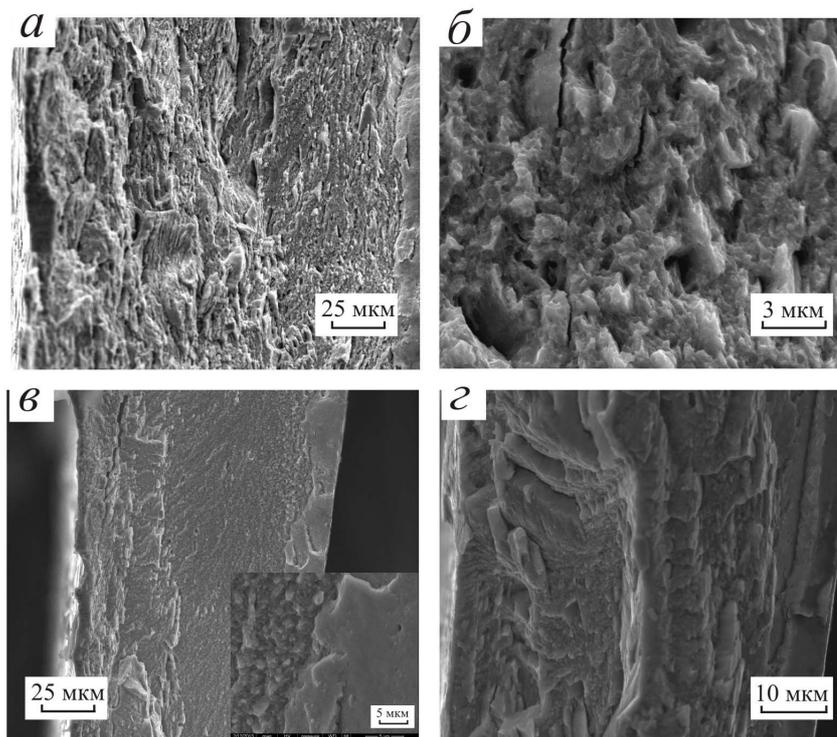


Рисунок 43. Фрактограммы образца системы Cu-Ag, полученного деформированием на $e=7,18$ (10 оборотов) при 293 К: а) центральная область диска $e = 3,5$; б) центральная область при большем увеличении; в) середина радиуса диска $e = 7,2$; г) середина радиуса при большем увеличении; д) область на краю диска $e = 8,7$

В результате деформации на 40 оборотов ($e = 8,6$) на изломе в центре образца присутствует и слоистость, и зернистость (рис. 45а,б). Слоистость сконцентрирована вблизи центральной плоскости диска (по толщине образца). При большем увеличении заметно, что слои, имеющие вязкий характер разрушения, чередуются с участками зернистости, даже вблизи центральной плоскости диска. Толщина слоев составляет от нескольких мкм до менее 1 мкм. Кристаллиты имеют размер 0,1- 0,6 мкм.

На середине радиуса диска поверхность излома имеет зернистую структуру, с размером зерен 0,1 – 0,5 мкм (рис. 45в,г). Слоистость полностью утрачена. Остались полосы, связанные, вероятно, с характером излома. Деформационно обусловленная неоднородность по толщине практически утрачена. ЭДА-картирование изломов на рисунке 46а-в показывает, что распределение компонентов на поверхности излома практически однородное за исключением очень тонкой, менее 10 мкм, приповерхностной области диска справа на рисунке.

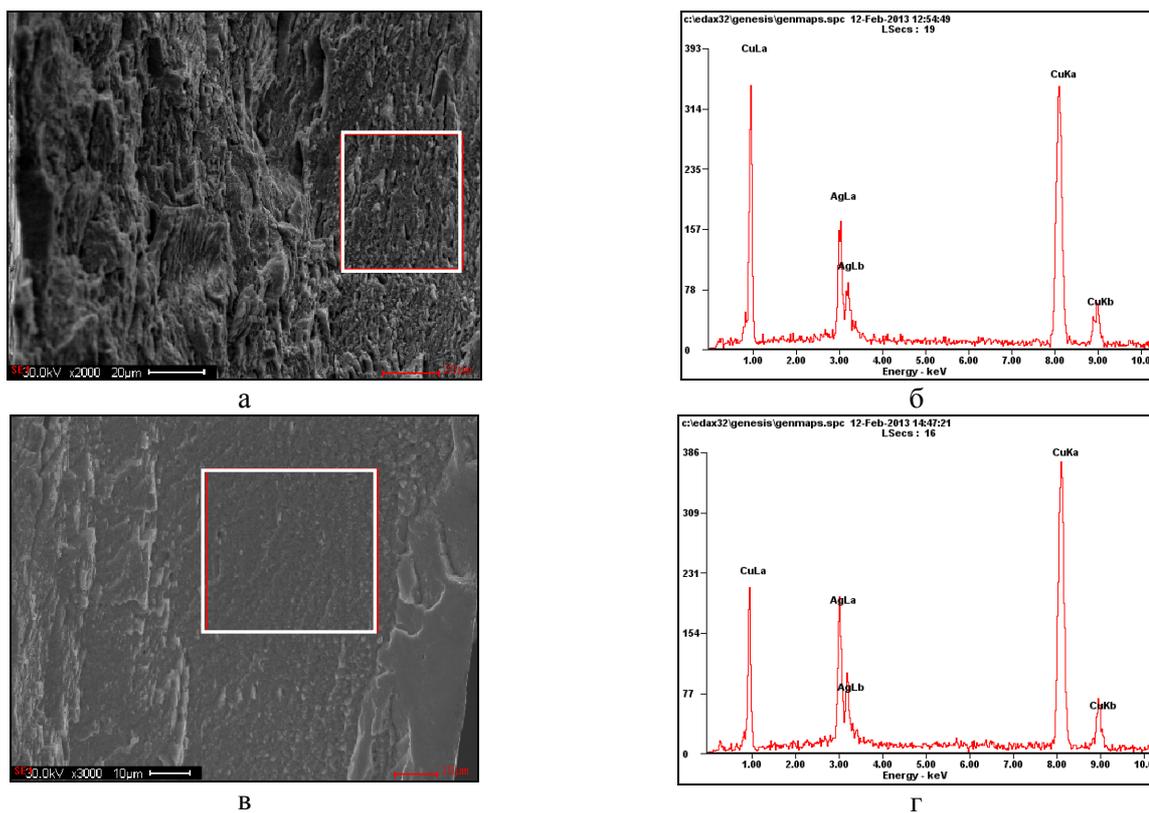


Рисунок 44. ЭДА поверхности излома в центре диска образца, деформированного на 10 оборотов при 293 К: а) анализируемая область на изломе; б) энергетический спектр с выделенной области на рисунке 44а; на краю диска: в) анализируемая область на изломе; г) энергетический спектр с выделенной области на рисунке 44в

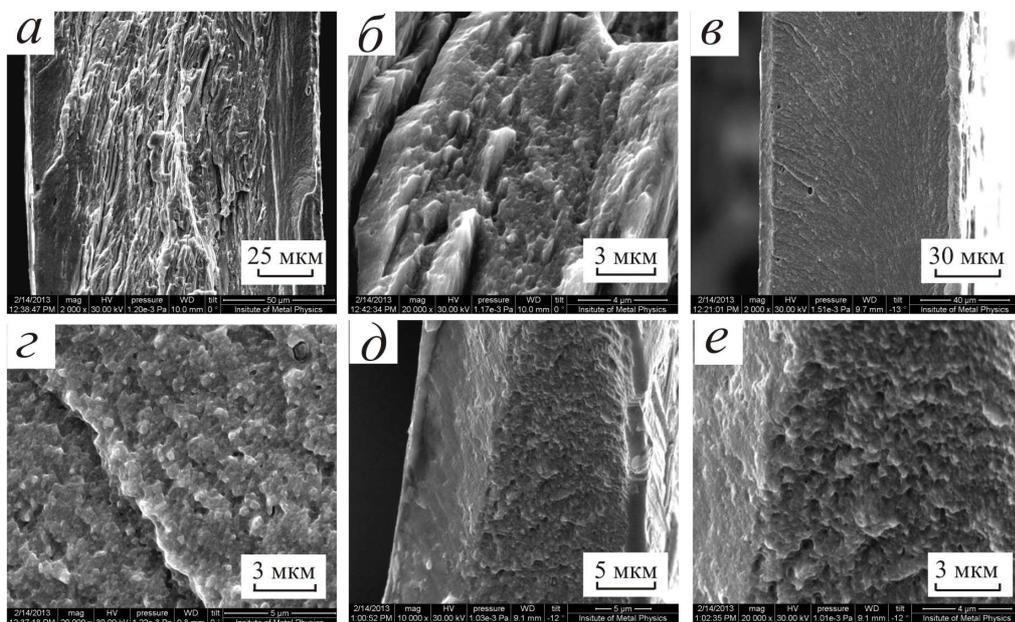


Рисунок 45. Фрактограммы образца системы Cu-Ag, полученного деформированием на $e=8,56$ (40 оборотов) при 293 К: а) центральная область диска $e = 5,3$; б) центральная область при большем увеличении; в) середина радиуса диска $e = 8,9$; г) середина радиуса при большем увеличении; д) область на краю диска $e = 10,8$; е) область на краю при большем увеличении

На краю радиуса диска, вблизи центральной его плоскости, излом зернистый, с субмикро- и наноразмерными кристаллитами (рис. 45д,е). Зерна имеют неправильную форму и чередуются с ямками от зерен, оставшихся на другой стороне излома. Излом именно данного сектора имеет вид почти ровной площадки в масштабе нескольких микрометров. Поверхность излома на краю образца обладает различным рельефом по глубине (рис. 45д). ЭДА-картирование края диска показывает однородное распределение компонентов на ровной площадке вблизи центральной плоскости диска на рисунке 46г-е.

Дифрактометрия в СИ материала после 40 оборотов (раздел 3.2) показала наличие в объеме фазы, отвечающей недорастворенной меди, о чем может свидетельствовать и остаточная слоистость в центре по данным фрактографии.

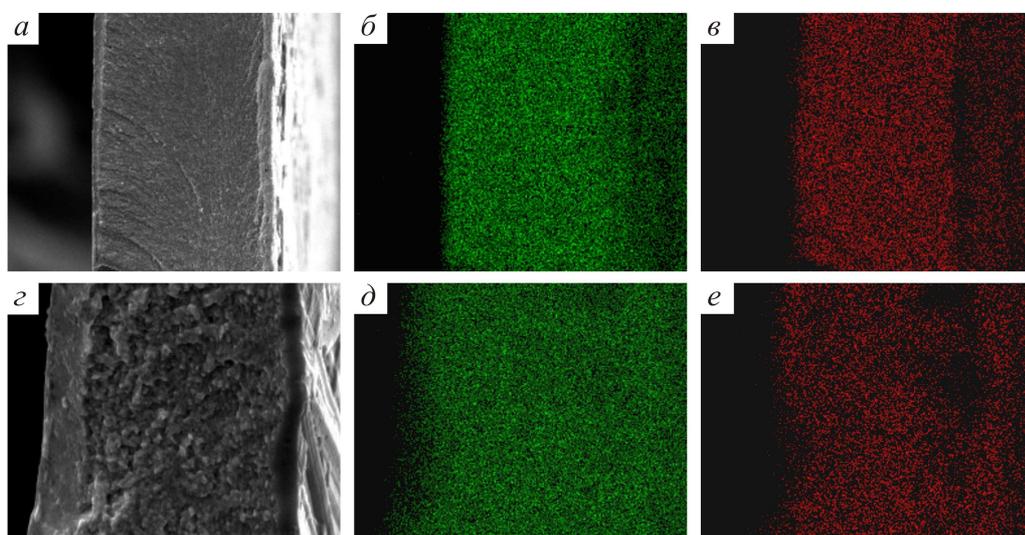


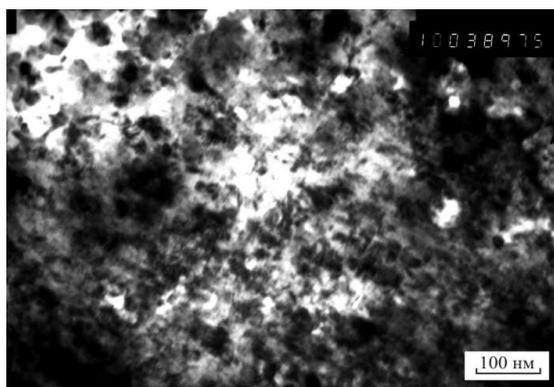
Рисунок 46. Распределение компонентов смеси Cu-Ag после деформирования на $e=8,56$ (40 оборотов) при 293 К: а) фрактограмма центральной области диска (рис. 45в); б) распределение Cu по поверхности; в) распределение Ag по поверхности; г) фрактограмма края диска (рис. 45д); д) распределение Cu; е) распределение Ag

4.4 Просвечивающая электронная микроскопия образцов системы Cu-Ag, полученных КВД-механосплавлением

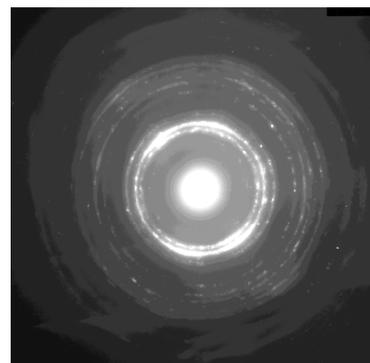
С помощью ПЭМ исследовали микроструктуру образцов, полученных КВД-трехстадийным переделом при комнатной температуре. Микроструктура одного из таких образцов (рис. 47а) состоит из частиц округлой и эллиптической формы, различных оттенков, от почти полностью проницаемых для пучка электронов до практически непроницаемых. Часто зерна одного контраста образуют скопления, поэтому одни локальные области на снимке преимущественно светлого, другие преимущественно темного оттенка, что может быть связано

с расслоением в материале. Размеры наиболее крупных зерен – менее 100 нм. Края зерен размыты. Также имеются области полосчатого контраста. На электронограмме (рис. 47б) помимо сплошных колец имеются точечные рефлексы и рефлексы с азимутальным размытием, что говорит о большом разбросе зерен по размерам и большом уровне внутренних напряжений. Индцирование показало, что на электронограмме присутствуют системы колец, отвечающих двум ГЦК фазам (см. таблицу 12). Расчет значений периода решетки для одной фазы дает значение $0,3680 \pm 0,0003$ нм для другой – $0,4090 \pm 0,0004$ нм. Совмещение с зависимостью Вегарда дает составы, соответствующие примерно $\text{Cu}_{87}\text{Ag}_{23}$ ат.% и около 100 ат.% серебра.

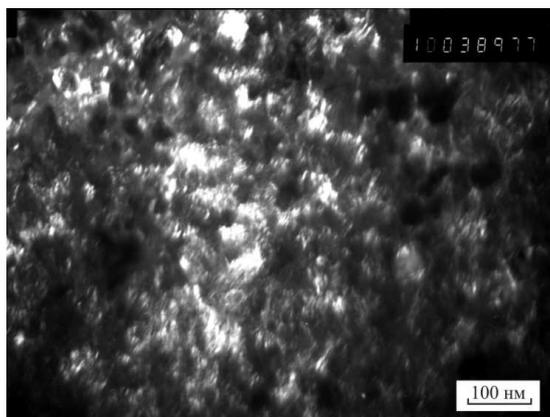
На темнопольном изображении в одном из рефлексов электронограммы (рис. 47б) видны эллиптические зерна достаточно малых размеров (рис. 47в). По данным учета 297 зерен на темнопольном снимке средний размер составляет 6,3 нм, большинство зерен лежит в диапазоне менее 10 нм (рис. 47г). Стандартное отклонение 2,1 нм. Также необходимо отметить, что на светлопольных и темнопольных изображениях встречаются области полосчатого контраста, имеющие вид, характерный для изгибных экстинкционных контуров. Но большинство областей такого контраста можно отнести к муару смешанного типа [112].



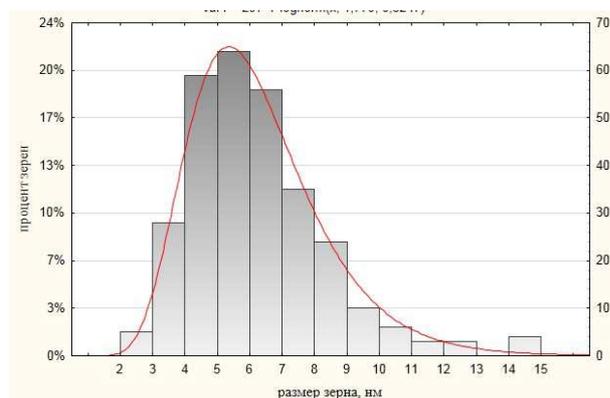
а



б



в



г

Рисунок 47. Микроструктура сплава Cu-20 ат. % Ag : а) светлопольное изображение; б) микроэлектронограмма; в) темнопольное изображение; г) гистограмма распределения размеров кристаллитов

Микроструктура второго образца Cu-Ag, светлопольное изображение которого приведено на рисунке 48а, состоит из зерен округлой формы, размером несколько десятков нм и различных по контрасту, как и в случае первого образца (рис. 47). Неоднородность по оттенку и глобулярный вид кристаллитов говорит о произошедшем в системе расслоении. Также в некоторых зернах имеется субструктура. Присутствуют области полосчатого контраста. На электронограмме (рис. 48б) дифракционные кольца состоят из точечных рефлексов, рефлексов с азимутальным размытием, что говорит о большом уровне внутренних напряжений.

Таблица 12. Индицирование микроэлектронограммы сплава Cu-Ag на рисунке 47б

R_i	$d_i=L\lambda/R_i$	Q'_i	Q''_i	Q_i табличные	hkl
9,569783	0,2362	1		1	111
10,66239	0,2120		1	1	111
11,01096	0,2053	1,324428		1,33	200
12,21952	0,1850		1,314381	1,33	200
15,7283	0,1437	2,697669		2,66	220
17,33262	0,1304		2,644729	2,66	220
18,17158	0,1244	3,607878		3,67	311
19,36092	0,1167	4,089886		4	222
20,32923	0,1112		3,634992	3,67	311
21,55871	0,1048		4,081215	4	222

Индицирование (таблица 13) электронограммы показывает, что дифракционные кольца соответствуют двум ГЦК фазам с периодами решетки $0,4090\pm 0,0002$ нм и $0,3720\pm 0,0004$ нм, что соответствует фазам со 100 % Ag и Cu₇₈Ag₂₂ ат. %.

Темнопольное изображение (рис. 48в) снято в рефлексе $(200)_{(Ag)}$. Форма кристаллитов также округлая, однако, с выраженной эллиптичностью. Эллиптические зерна преимущественно ориентированы большим радиусом до 10° вправо от вертикального направления на рисунке, и большое количество таких кристаллитов относительно малых размеров имеют сильную вытянутость по большому радиусу и небольшой малый радиус.

На основании учета 1246 кристаллитов от всех имеющихся темнопольных изображений получили средний размер зерна 6,9 нм. Гистограмма распределения частиц по размерам представлена на рисунке 48г. Стандартное отклонение 4,8, а коэффициент вариации $K = 69,7$ %. Форма зерен, их распределение и коэффициент вариации говорят о достаточно большом разбросе зерен по размерам.

Таким образом, в результате ПЭМ исследования выявлено, что микроструктура состоит из глобулярных эллиптических зерен со средним размером около 6 нм. Вследствие нагрева

электронным пучком структура претерпевает распад, на компоненты, обогащенные по меди, либо по серебру, что подтверждает микроэлектронографический анализ, различная контрастность и глобулярная форма зерен.

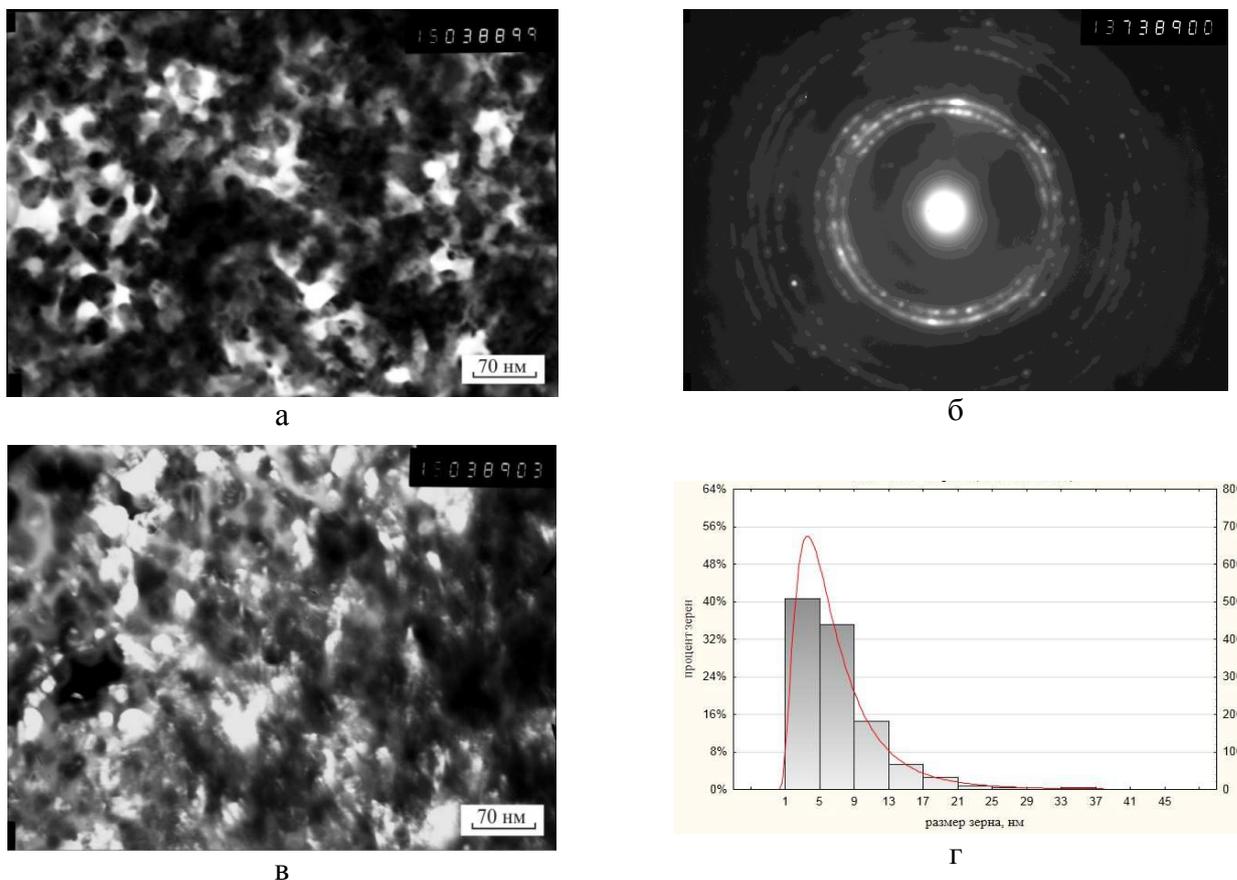


Рисунок 48. Микроструктура сплава Cu-20 ат. % Ag: а) светлопольное изображение; б) микроэлектронограмма; в) темнопольное изображение в $(200)_{(Ag)}$; г) гистограмма распределения размеров кристаллитов

Таблица 13. Индексирование электронограммы механически сплава Cu-Ag на рисунке 48б

R_i	$d_i=L\lambda/R_i$, нм	Q_i^1	Q_i^2	Q_i табличные	hkl
15,9	0,2371	1		1	111
17,4	0,2172		1	1	111
18,5	0,2043	1,346195		1,33	200
20,2	0,1864		1,35654	1,33	200
26,1	0,1442	2,703496		2,66	220
28,8	0,1311		2,741946	2,66	220
30,6	0,1231	3,710564		3,67	311
32,1	0,1176	4,064361		4	222
33,9	0,1113		3,8025	3,67	311
35,4	0,1064		4,166401	4	222

Крайняя нестабильность синтезированных твердых растворов для данной системы была также продемонстрирована в результате кратковременных отжигов в течение 5 минут при 300, 400, 500 °С, которые приводили к полному распаду твердых растворов на компоненты. Так, на рисунке 49 показаны дифрактограммы Cu-Ag до и после отжига при 300 °С в течение 5 минут, а также рентгенограмма распавшегося твердого раствора.

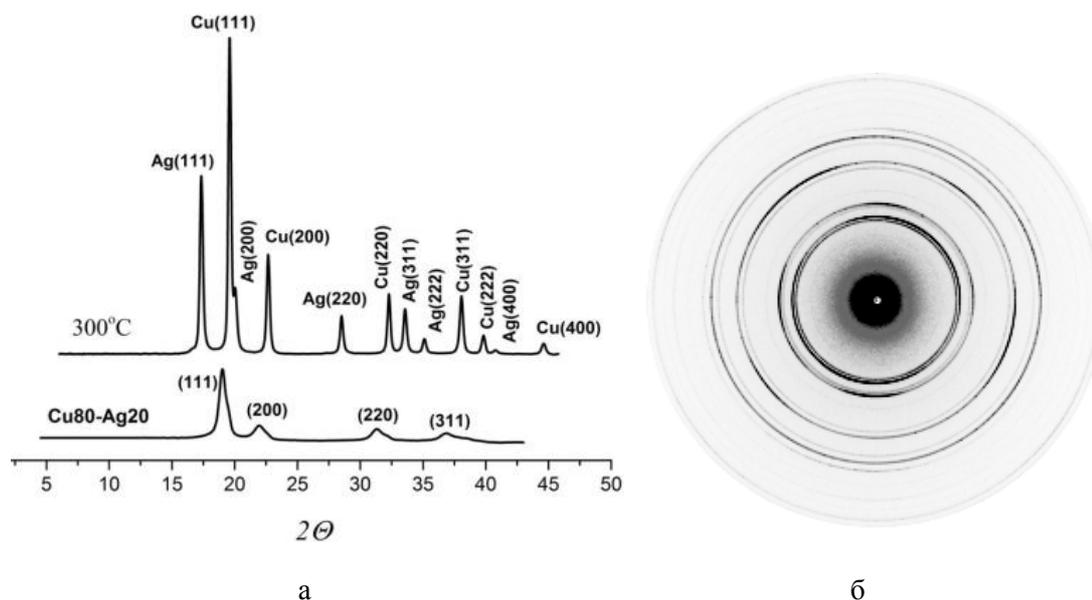


Рисунок 49. РСА в СИ: а) дифрактограммы от твердого раствора Cu80Ag20 ат.% после деформации и после деформации и 5 мин. отжига при 300 °С; б) дифракционная картина от твердого раствора Cu80Ag20 ат.% после деформации и отжига в течение 5 мин. при 500 °С

4.5 Напряжение сдвига при КВД-обработке системы Cu-Ag при криогенной температуре

На кривых напряжение сдвига - степень деформации (рис. 50) можно выделить начальный этап резкого роста, которому соответствует экструдирование материала из наковален, и последующее замедление упрочнения и выход на равновесную стадию деформирования. При этом выход на равновесную стадию деформирования при комнатной температуре произошел после достижения 8-12 оборотов наковальни, а при криогенной температуре деформации – гораздо позднее, после 18-20 оборотов наковальни. Материал оказывает гораздо большее сопротивление сдвиговой деформации, напряжение сдвига, соответствующее равновесной стадии деформирования при криогенной температуре, оказывается на 3 ГПа выше, чем аналогичная величина при комнатной температуре.

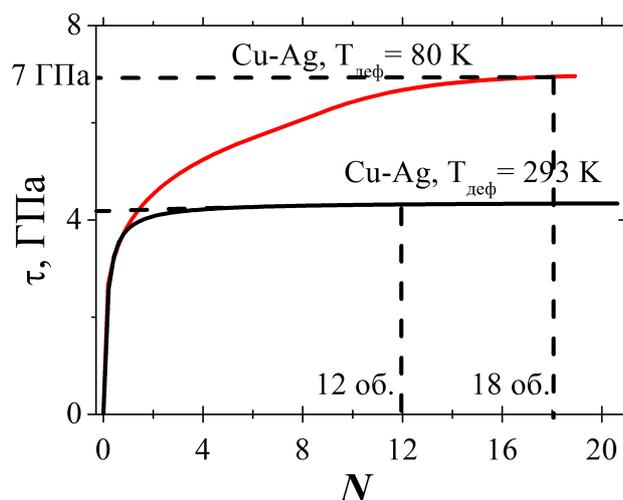


Рисунок 50. Зависимость напряжения сдвига от числа оборотов наковальни порошковой смеси компонентов системы Cu-Ag, деформируемых при криогенной и комнатной (для сравнения) температурах

4.6 Рентгеновский структурный анализ сплава системы Cu-Ag, полученного КВД-механосплавлением при криогенной температуре

Тип структуры и фазовый состав механически синтезированного при криогенной КВД-обработке образца Cu-Ag были установлены РСА с помощью просвечивающего пучка СИ. На рисунке 51а кольцевые рефлексы по расположению отвечают ГЦК структуре. Расчет построенного по данным рентгенограммы дифракционного спектра, представленного на рисунке 51б, также показывает формирование вследствие криодеформации структуры ГЦК типа (см. таблицу 14). Пики данной структуры, так же как и в случае комнатной деформации того же исходного состава порошковой смеси элементов Cu и Ag, расположены между положениями рефлексов от чистых меди и серебра. Значение параметра кристаллической решетки составляет $0,376 \pm 0,001$ нм, что в соответствии с законом Вегарда (см. вставку на рисунке 51б) дает содержание меди 69,3 ат.% в составе ГЦК твердого раствора Cu-Ag. Такой состав твердого раствора по меди меньше состава исходной смеси и содержания меди в твердом растворе Cu-Ag, полученном комнатной КВД-обработкой. Пики от ГЦК твердого раствора на дифрактограмме на рисунке 51б не симметричны и, как в случае комнатной КВД-обработки, имеют наплывы в местах, отвечающих рефлексам от чистой меди.

Параметры решетки твердых растворов, полученных КВД-обработкой, лежат выше соответствующей прямой закона Вегарда (рис. 52а). При этом параметр решетки твердого

раствора, полученного криодеформацией исходного состава смеси $\text{Cu}_{80}\text{Ag}_{20}$ ат.%, оказывается выше как линейной зависимости, так и экспериментальных данных при комнатной температуре. Такое значение параметра решетки и состава твердого раствора может быть также обусловлено и остаточными внутренними напряжениями после КВД, которые искажают кристаллическую решетку в направлении действия просвечивающего пучка, что дает большее значение периода решетки.

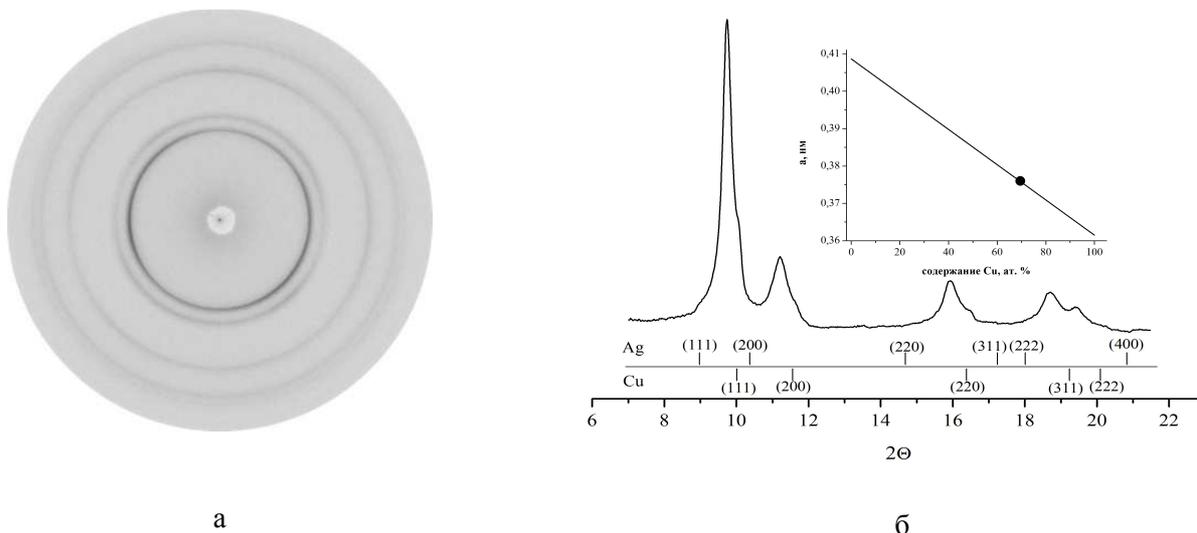


Рисунок 51. РСА сплава Cu-Ag в СИ, полученного КВД при 80 К. Содержание Cu в шихте – 80 ат.%. а) Рентгенограмма, отвечающая ГЦК структуре; б) рентгеновский дифракционный спектр, построенный на основе дифракционной картины на (а) интегрированием. На вставке – значение параметра решетки данной структуры, совмещенная с законом Вегарда для системы Cu-Ag

Для остальных исходных составов системы Cu-Ag , согласно данным РСА в синхротронном излучении, в результате КВД-обработки образовались неравновесные твердые растворы, значения периодов кристаллических решеток которых имеют положительное отклонение от закона Вегарда (рис. 52).

Таблица 14. Индексирование дифрактограммы сплава Cu-Ag , полученного криодеформацией

2θ , градусов	d , нм	Q_i , эксп.	Q_i , табл.	a , нм
9,74338	0,217	1,000001	1	0,376
11,22544	0,189	1,326311	1,33	0,377
15,94836	0,133	2,668431	2,66	0,376
18,71686	0,113	3,666328	3,67	0,376
19,46137	0,109	3,960942	4	0,378

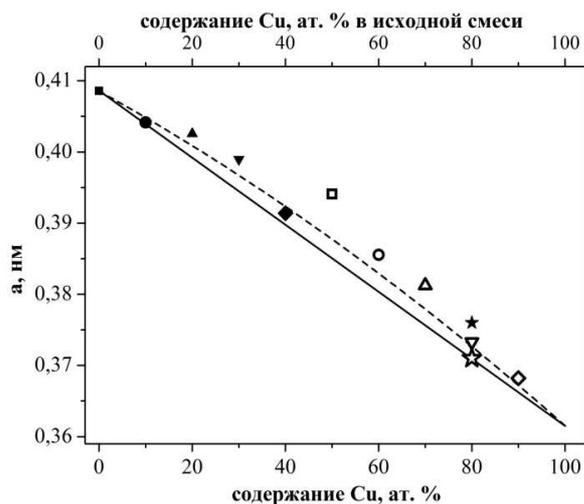


Рисунок 52. Периоды решетки твердых растворов в системе Cu-Ag от исходных составов после КВД-обработки, закон Вегарда и обобщенная кривая по литературным данным (пунктирная линия) от неравновесных твердых растворов, полученных другими методами [74]

4.7 Фрактография образцов системы Cu-Ag, полученных КВД-механосплавлением при криогенной температуре

Поверхность излома образца, деформированного при криотемпературе на 1 оборот, состоит из относительно крупных, легко отслаиваемых и расплюснутых вследствие пластического течения частиц компонентов порошковой смеси. Между частицами наблюдается множество тонких трещин (рис. 53). Такой вид частицы, лежащие на поверхности, имеют, когда излом проходит под углом к плоскости (рис. 53а). В тех областях, где поверхность излома почти параллельна плоскости съемки, частицы образуют слои, местами с большими зазорами между друг другом.

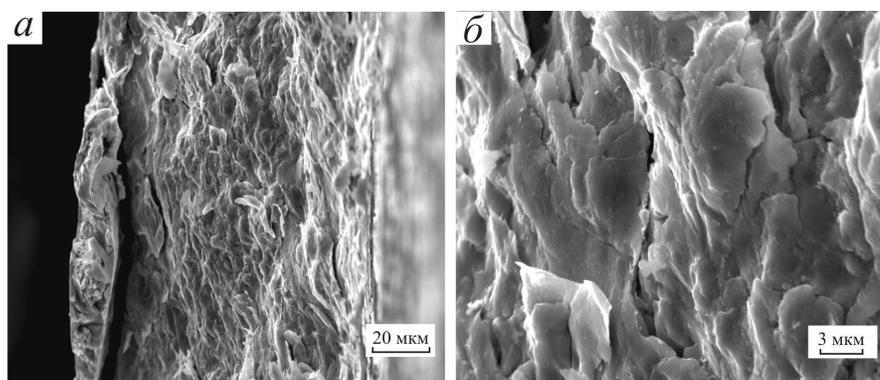


Рисунок 53. Фрактограммы середины радиуса образца системы Cu-Ag, полученного КВД-обработкой на 1 оборот наковальни при 80 К ($e=5,1$)

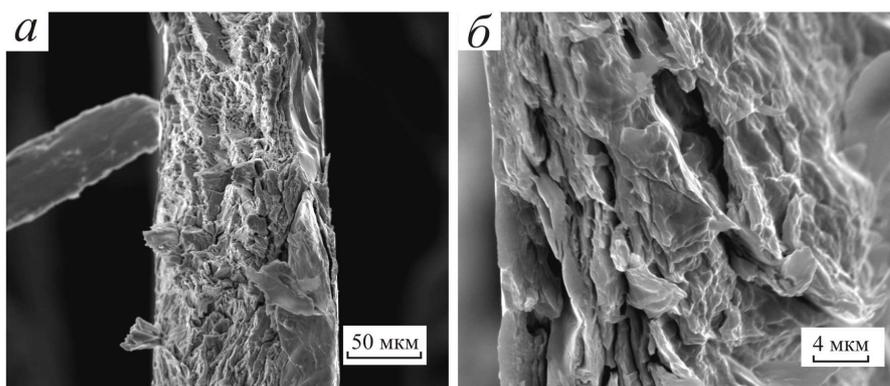


Рисунок 54. Фрактограммы середины радиуса образца системы Cu-Ag полученного КВД-обработкой на 3 оборота наковальни при 80 К ($e = 6,0$)

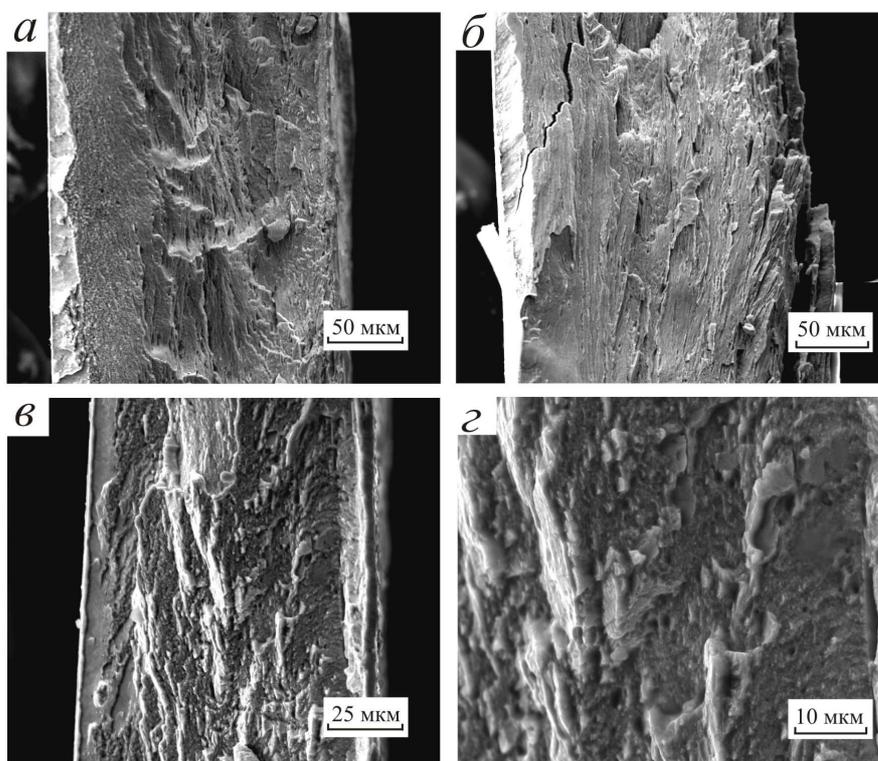


Рисунок 55. Фрактограммы образца Cu-Ag полученного КВД-обработкой на 10 оборотов наковальни при 80 К: а, б) центральная область излома $e = 3,5$; в, г) край излома $e = 8,1$

В результате деформирования на 3 оборота поверхность излома на середине радиуса диска (рис. 54) характеризуется достаточно сильной неравномерностью по рельефу, наличием различных типов излома. Присутствуют расплющенные частицы, формирующие слои и области сколов.

В центре образца при деформации на 10 оборотов (рис. 55а,б) имеются различные типы излома: слоистый, проходящий вдоль центральной плоскости диска, и зернистый, находящийся

в приповерхностных областях. Слоистый излом характерен для поверхностей излома образцов после меньшей деформации, однако в результате деформации на 10 оборотов при комнатной температуре слоистость в центре диска отсутствовала (рис.44а). Толщина каждого слоя примерно 1 мкм. Рельеф поверхности разрушения по сравнению с предыдущим, соответствующим более ранним степеням деформирования, более равномерный. На краю образца (рис. 55в,г) слоистость излома отсутствует, имеется только зернистый тип излома. По ямкам на изломе (рис. 55г) можно определить размер наиболее крупных кристаллитов – около 1 мкм. По краям имеется поверхность излома размерами несколько микрометров, с меньшим размером кристаллита практически неразрешимого на снимке.

В результате деформирования на $e = 8,56$ (40 оборотов) при криогенной температуре поверхность излома в центре диска образца (Рис.56а,б) имеет также только зернистый тип. Местами поверхность излома выглядит волнообразно. Зерна имеют размер микрометрового и субмикрометрового масштаба. На краю диска размер зерен имеет субмикрометровый масштаб (рис. 56в,г). На поверхности излома слегка вытянуты следы в виде почти горизонтальных гребней от разрушения образца.

ЭДА-картирование излома на краю диска на рисунке 57 показывает неоднородность по распределению компонентов в двух областях между центром и приповерхностными зонами. Видно, что в зонах, обедненных медью, серебра больше и наоборот.

В результате деформации на 40 оборотов при криогенной температуре по данным рентгеновской просвечивающей дифрактометрии (раздел 3.6) имеется еще большая неполнота растворения меди, по сравнению с комнатной температурой. Неравномерность излома и неравномерность распределения компонентов даже на периферии излома диска подтверждают неполное завершение процессов растворения при криодеформировании.

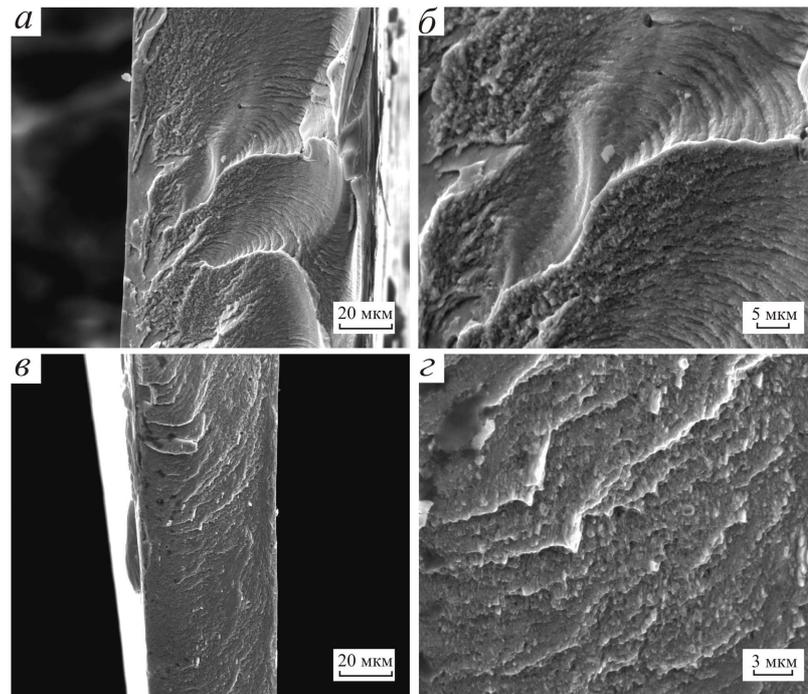


Рисунок 56. Фрактограммы образца Cu-Ag полученного КВД-обработкой на 40 оборотов наковальни при 80 К: а, б) центр образца ($e=5,7$); г, в) край образца ($e=10,1$)

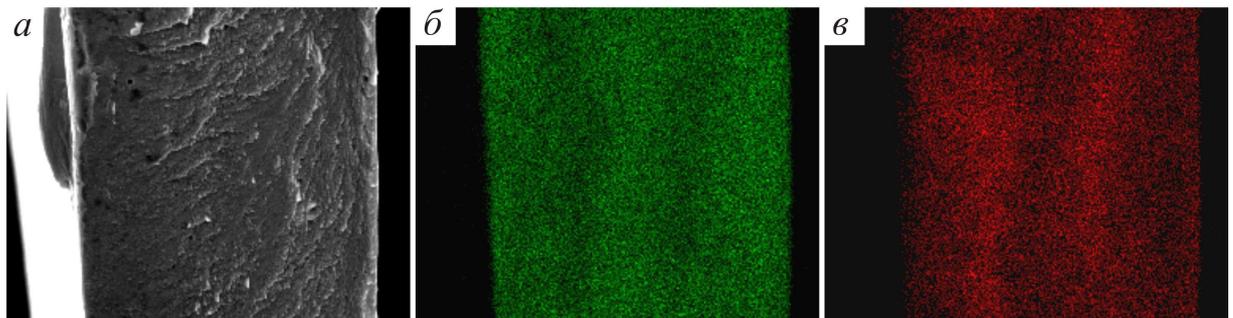


Рис.57. Распределение компонентов на изломе в периферической части диска (а) образца после 40 оборотов при 80 К: б) меди; в) цинка

Выводы

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. 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.

По данным РСФА в геометрии на отражение в $\text{CuK}\alpha$ -излучении 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 серебру. Элементы микроструктуры двухфазного сплава, средний размер которых составляет около 6-7 нм, имеют округлую, глобулярную форму и различны по контрасту. Последующие отжиги в течение 5 минут при 300, 400, 500 °С приводили к полному распаду твердых растворов на компоненты.

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.

Более того, снижение температуры деформации до криогенной приводит к еще большей неполноте растворения, 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 гетерогенной смеси компонентов системы Cu-Ag при 293 К с увеличением деформации на основе фрактографического анализа. 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. В диапазоне величин деформации от 5 до 7 выявлено появление на изломах межкристаллитного, хрупкого разрушения, доля которого с ростом деформации возрастает. При величинах истинной

деформации более 7 поверхности излома образцов представляют собой полностью межкристаллитный тип разрушения. С дальнейшим увеличением деформации размер кристаллитов, образующих поверхность изломов, уменьшается.

При снижении температуры КВД-обработки до криогенной последовательность структурных изменений сохраняется. При этом переход ко второй стадии происходит при больших величинах деформации, чем в случае комнатной температуры, 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, как и в случае комнатной температуры.

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) [42,113] и наличие градиентов напряжений, обусловленных большими пластическими деформациями [28], 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.

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 Vegарда.

5 СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ Au-Co, ПОДВЕРГНУТОЙ КВД-ОБРАБОТКЕ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

5.1 Напряжение сдвига при КВД-обработке системы Au-Co при комнатной температуре

Зависимости напряжения сдвига от величины деформации для смеси компонентов системы золото-кобальт в эквимолярном соотношении (Au50Co50 ат. %) при 293 К, а также компонентов системы по отдельности при 293 К приведены на рисунке 58 и характеризуются наличием трех стадий: резкий рост, замедление роста и выход на насыщение. Продолжительность каждой из трех стадий, диапазоны значений напряжения сдвига, присущие каждой кривой, различны. На стадии резкого роста напряжения сдвига происходят процессы фрагментации и, вследствие этого, упрочнения. Также во время этой стадии происходит экструдирование части материала из рабочей ячейки, в особенности это характерно для золота. По достижению равновесного процесса деформирования процессы фрагментации, по крайней мере в приповерхностных областях, замедляются. Причем для обоих компонентов, деформируемых по отдельности, вторая стадия практически отсутствует. Напряжение сдвига для выхода на насыщение у кобальта выше, чем у золота, ввиду различия их механических свойств. В процессе деформации при комнатной температуре смеси золота с кобальтом вторая стадия замедления процессов структурных изменений довольно продолжительна, поскольку к процессам упрочнения за счет фрагментации компонентов прибавляются процессы упрочнения за счет растворения. Напряжение сдвига для выхода на насыщение для смеси компонентов происходит после 6-7 оборотов наковальни.

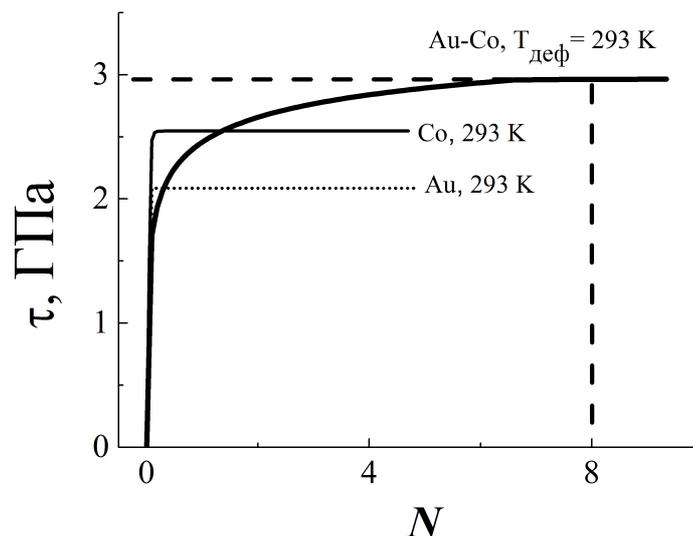


Рисунок 58. Деформационные кривые системы Au-Co и компонентов системы по отдельности при комнатной температуре КВД-обработки

5.2 Рентгеновский структурный анализ сплавов системы Au-Co, полученных КВД-механосплавлением при комнатной температуре

Структурные превращения в результате механосплавления КВД-обработкой были исследованы с помощью рентгеноструктурного анализа в СИ (синхротронном излучении) в геометрии на просвет. Рентгенограмма на рисунке 59 для системы Au₈₀Co₂₀, ат. %, полученной при комнатной температуре деформации трехстадийным переделом при 11 ГПа имеет систему колец, по расположению соответствующую ГЦК структуре. На ее основе был получен дифракционный спектр (рис.59), индцирование которого показало также образование ГЦК структуры у синтезированного сплава. Среднее значение периода решетки деформированного при комнатной температуре образца $a=0,4045\pm 0,0004$ нм. На рентгенограмме (рис. 59) кольцо (111) имеет различную интенсивность, что говорит о наличии преимущественной ориентировки в структуре в результате деформирования при комнатной температуре.

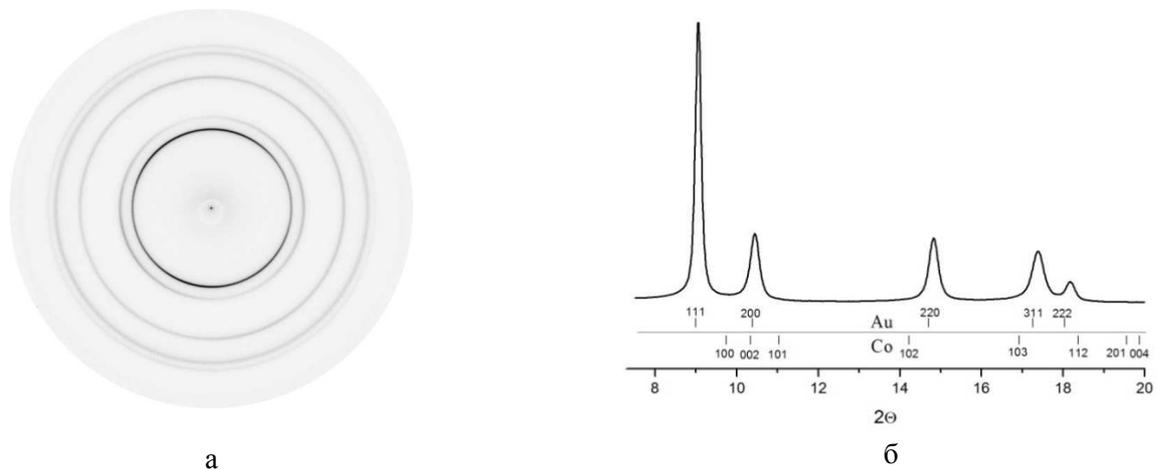


Рисунок 59. Рентгенограмма (а) от центральной области образца системы Au₈₀Co₂₀, ат.%, синтезированного КВД-обработкой при комнатной температуре при 11 ГПа и дифрактограмма, полученная на ее основе (б)

Дифрактометрическое исследование влияния величины деформации на кинетику растворения (рис. 60) показывает изменение вида дифрактограмм СИ в результате различных степеней деформации при комнатной температуре обработки порошковой смеси компонентов системы золото-кобальт состава Au₈₀Co₂₀ ат.%.

В результате деформирования при комнатной температуре смеси компонентов Au₈₀Co₂₀ ат. % на $e = 4,36$ (1 оборот наковальни) на дифрактограммах имеются пики как от

ГЦК фазы, близкие по расположению к рефлексам от золота, так и пики, соответствующие ГПУ структуре кобальта.

Таблица 15. Анализ дифрактограммы (Рис.59б)

2θ	d , нм	Q_i	$Q_{\text{табл.}}$	hkl	a , нм
9,06283	0,2333	1	1	111	0,4041
10,44717	0,2025	1,33	1,33	200	0,4050
14,8234	0,1429	2,68	2,66	220	0,4042
17,3798	0,1220	3,67	3,67	311	0,4047
18,17234	0,1167	4,00	4	222	0,4044
Среднее значение периода решетки					0,4045±0,0004

Увеличение деформации до 5 оборотов приводит к уменьшению интенсивности рефлексов от кобальта. Происходит смещение пиков в сторону больших углов, что говорит о снижении значения периода решетки ГЦК структуры. Вместе с тем, уширение пиков может свидетельствовать об образовании непрерывного ряда твердых растворов, измельчении кристаллитов и увеличении внутренних напряжений в результате КВД-обработки. Дальнейшее увеличение степени деформирования до 20 оборотов приводит к исчезновению пиков от ГПУ кобальта, еще большему уширению пиков от ГЦК структуры. Смещение пиков сравнительно небольшое, в сторону малых углов, что говорит о небольшом увеличении периода решетки. Дальнейшее увеличение деформации до 40 оборотов и трехступенчатый передел образца не выявляют дальнейших смещений и уширения пиков, т.е. значение периода решетки не претерпевает изменений, как не изменяется и уровень дисперсности и внутренних напряжений в структуре.

Зависимость периода решетки от величины деформации представлена на рисунке б1 в центральной области и на периферии образца и построена на основании анализа дифрактограмм (рис.60), полученных с перифрических областей и дифрактограмм с центральной области. Период решетки ГЦК структуры уменьшается с увеличением деформации от значений, близких к периоду решетки золота, что соответствует образованию твердого раствора кобальта в золотой матрице. Это связано с тем, что атомный радиус кобальта меньше атомного радиуса золота, что уменьшает значение периода решетки твердого раствора по мере растворения в ней кобальта. Снижение значений периода решетки для центра и периферии не одинаково: в то время, когда период решетки твердого раствора на периферии практически перестает изменяться, в центре этот процесс запаздывает. Это объясняется

неоднородностью распределения деформации по радиусу, характерной для метода КВД. Однако в результате деформации $e = 8,05$ значения периода решетки в центре и на периферии становятся одинаковыми. Данные изменения свидетельствуют о соответствующем уровне растворения кобальта в твердом растворе на основе золота: на периферии процессы растворения происходят быстрее, но при достижении максимальной степени деформации данные неоднородности исчезают.

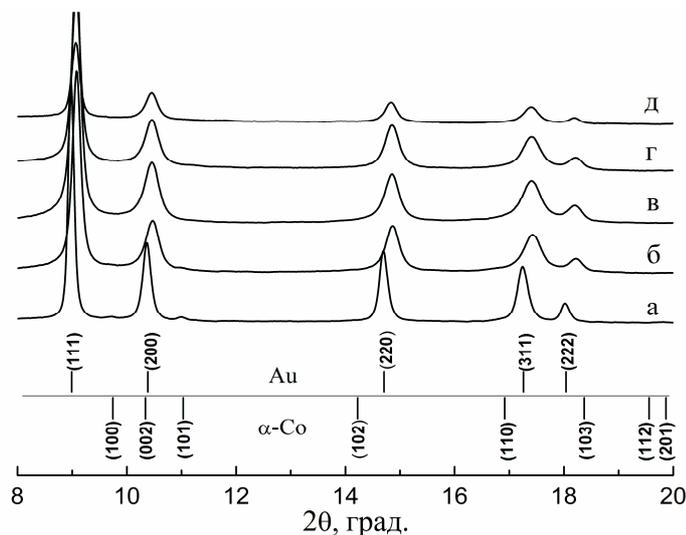


Рисунок 60. РСА в СИ от периферических областей образцов из исходной порошковой смеси состава Au80Co20 ат. % для различных величин деформации при комнатной КВД-обработке: а) $e = 4,36$ (1 оборот наковальни); б) $e = 5,97$ (5 оборотов); в) $e = 7,36$ (20 оборотов); г) $e = 8,05$ (40 оборотов); д) трехступенчатый передел. Значения деформации посчитаны на середине радиуса образца

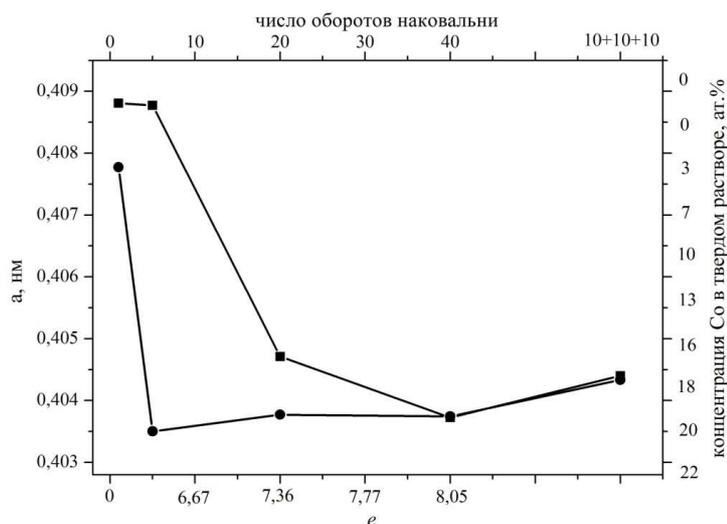


Рисунок 61. Изменение периода решетки и состава твердого раствора исходного состава Au80Co20 ат.%, после комнатной КВД-обработки: ■ – центр диска; ● – периферия образца

Зависимость периода кристаллической решетки a твердого раствора по данным РСА с использованием СИ от истинной логарифмической деформации e обнаруживает стадийный характер (рис. 62). КВД-обработка до 4,5 единиц истинной деформации сопровождается слабым уменьшением периода кристаллической решетки твердого раствора. На следующем этапе наблюдается резкое снижение периода решетки твердого раствора (рис. 62, диапазон величин деформации от 4,5 до 5,5). При более высоких значениях истинной деформации (выше 5,5) величина периода решетки твердого раствора выходит на насыщение (рис. 62).

Таблица 16. Зависимость периодов решетки и составов твердых растворов Au-Co от величины деформации

Деформация	Центр образца		Периферия образца	
	a , нм	Концентрация Co, ат.%	a , нм	Концентрация Co, ат.%
1	0,4088	0	0,4078	0
5	0,4088	0	0,4035	14,2
20	0,4047	10,5	0,4038	13,6
40	0,4037	14	0,4037	13,6
трехступенчатый передел	0,4044	12	0,4043	11,8

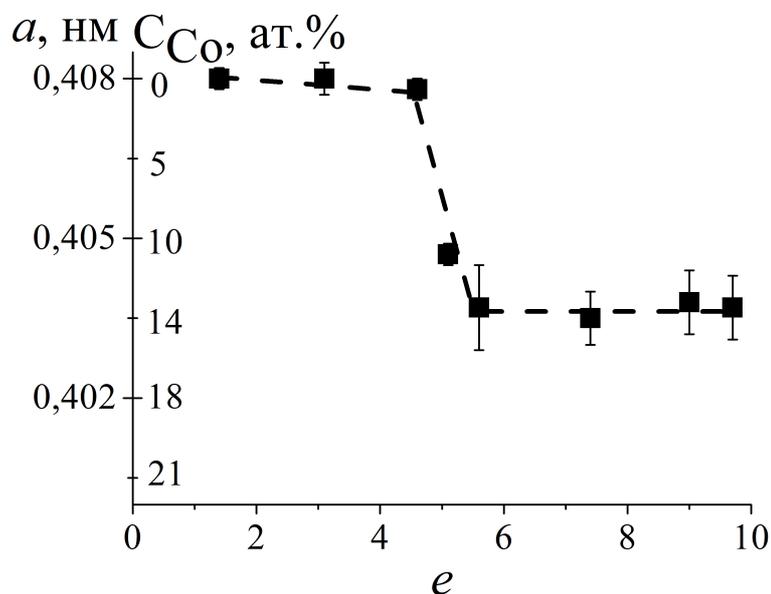


Рисунок 62. Зависимость периода решетки и состава твердого раствора Au-Co от истинной деформации при температуре 293 К, построенная по данным РСА в СИ на рисунке 60 и таблицы 16. Значения e рассчитаны для центра и периферии каждого образца

Рентгенограммы СИ, приведенные на рисунке 63, от образца эквиатомного исходного состава (Au50Co50 ат. %), полученного деформированием при комнатной температуре под

давлением 8 ГПа отвечают сформировавшейся ГЦК структуре. Результаты индирования соответствующей дифрактограммы (рис. 64) представлены в таблице 17. Видно, что произошло формирование ГЦК структуры со средним значением периода решетки $0,4000 \pm 0,0042$ нм.

Для рентгенограмм как центральной, так и периферической области диска характерна сильная локальная неоднородность дифракционных колец по толщине и интенсивности. В особенности это характерно для периферической области, там, где степень деформации больше.



Рисунок 63. Рентгеновские дифракционные картины от образцов состава Au50Co50 ат. %, полученных при комнатной КВД-обработке (293 К): а) центр образца; б) периферия образца

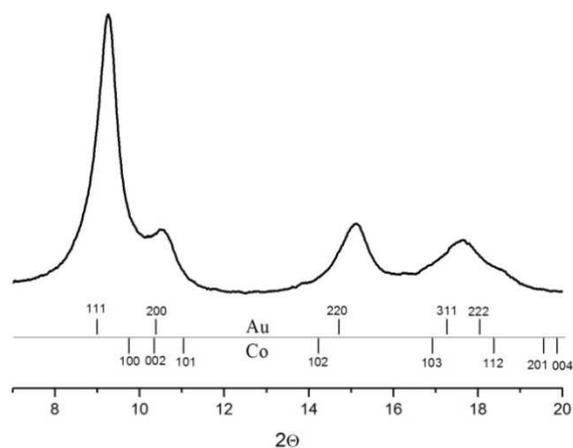


Рисунок 64. СИ-дифрактограмма центральной области диска (построенная по данным рентгенограммы на рисунке 63а) от образца исходного состава Au50Co50 ат. %, полученного при комнатной температуре КВД

Таблица 17. Анализ дифрактограммы на рисунке 65

2θ	d , нм	Q_i	$Q_{\text{табл.}}$	hkl	a , нм
9,214	0,2295	1	1	111	0,3975
10,48	0,2019	1,29	1,33	200	0,4037
15,018	0,1411	2,65	2,66	220	0,3990
17,594	0,1205	3,63	3,67	311	0,3998
Среднее значение периода решетки					0,4000±0,0042

5.3 Фрактография образцов системы Au-Co, полученных КВД-механосплавлением при комнатной температуре

В результате КВД-обработки при комнатной температуре на 1 оборот наковальни исходного состава порошковой смеси Au50Co50 ат. %, в центральной области диска компоненты хорошо различимы по типу своего излома (рис.65а). Для золота характерен пластичный тип разрушения, тогда как в области скоплений частиц кобальта наблюдается хрупкий характер разрушения. Однако, на краю того же диска (рис.65б) компоненты на изломе невозможно различить. Это связано с тем, что на краю диска степень деформации в квазигидростатических условиях гораздо выше, чем в центре, что приводит к более равномерному рассеянию кобальта в пластичной матрице золота. Золото, в свою очередь, также измельчается под действием КВД-обработки и упрочняется по мере формирования твердого раствора. Все это создает вероятность образования твердого раствора кобальта в золоте в концентрациях выше равновесной. Рельеф обеих областей диска достаточно неравномерный.

В результате увеличения степени деформации до 15 оборотов рельеф в центральной части излома (рис. 66а,б) существенно меняется, хотя также имеет два типа поверхности разрушения: имеется полностью хрупкий скол, по которому проходят трещины, как правило, в направлении деформирования кручением; остальная же часть излома демонстрирует хрупко-вязкий характер. Присутствуют слоистые структуры, достаточно тонкие, местами слитые друг с другом, местами имеющие перетяжки. На масштабах около 1 мкм на изломе видны признаки вязкого разрушения в виде шеек. На краю диска (рис. 66в,г) вязкая составляющая уменьшается. Также остаются недорастворенные частицы микрометрового размера. Рельеф в центре и на краю диска в масштабе десятков микрометров более равномерный, чем после $e = 4,3$.

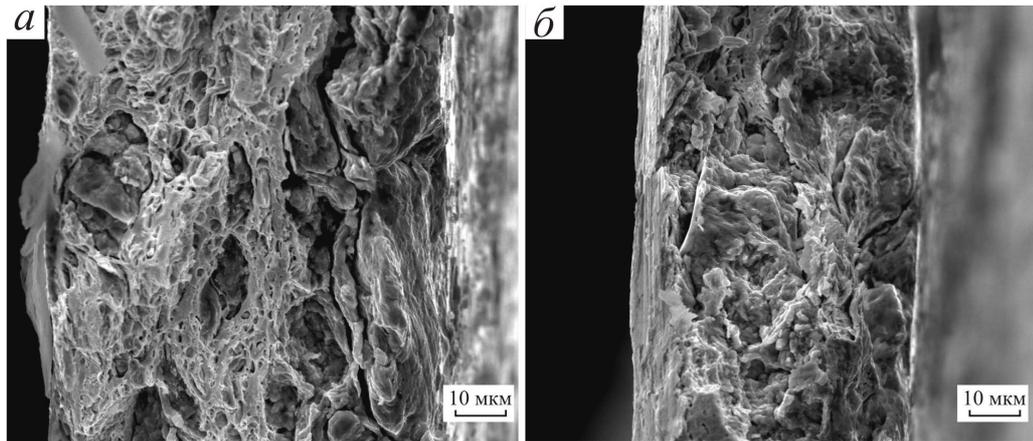


Рисунок 65. Поверхности излома образца, полученного после 1 оборота наковальни при КВД-обработке при комнатной температуре: а) центральная область образца; б) край

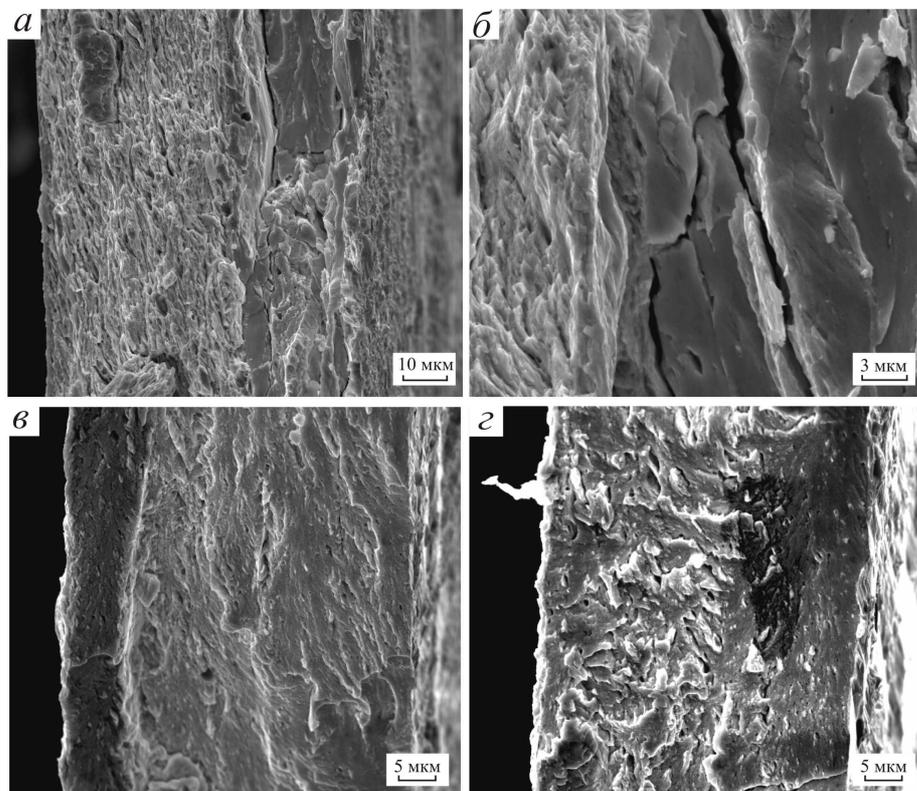


Рисунок 66. Поверхности изломов для образца, полученного в результате 15 оборотов наковальни при комнатной температуре: а,б) центральные области диска $e = 4,2$; в,г) края диска $e = 8,6$

Рельеф поверхности излома образца, полученного для 40 оборотов наковальни (рис. 67а,б), сильно неравномерен вследствие выламывания при разрушении целых объемных областей, каждая из которых характеризуется своей поверхностью разрушения: слитые между собой слои; поверхность с вязкими языками после разрушения; мелкокристаллические области хрупкого скола, пересеченные трещинами. Данные объемные фрагменты излома в свою

очередь разделены трещинами. Хрупко-вязкая область излома расположена вблизи центральной плоскости диска, а хрупкая – вблизи поверхностей. На краю излома (рис. 67в,г) можно выделить две области: хрупко-вязкого и полностью хрупкого разрушения. В хрупкой области, также как и в центре образца, имеются трещины. Сам рельеф поверхности излома неравномерен. Исследование области скола при большем увеличении (рис. 67д,е) выявило, что структура состоит из субмикро- и нанокристаллитов. Наряду с этим на поверхности скола видны выемки субмикронного размера от более крупных частиц.

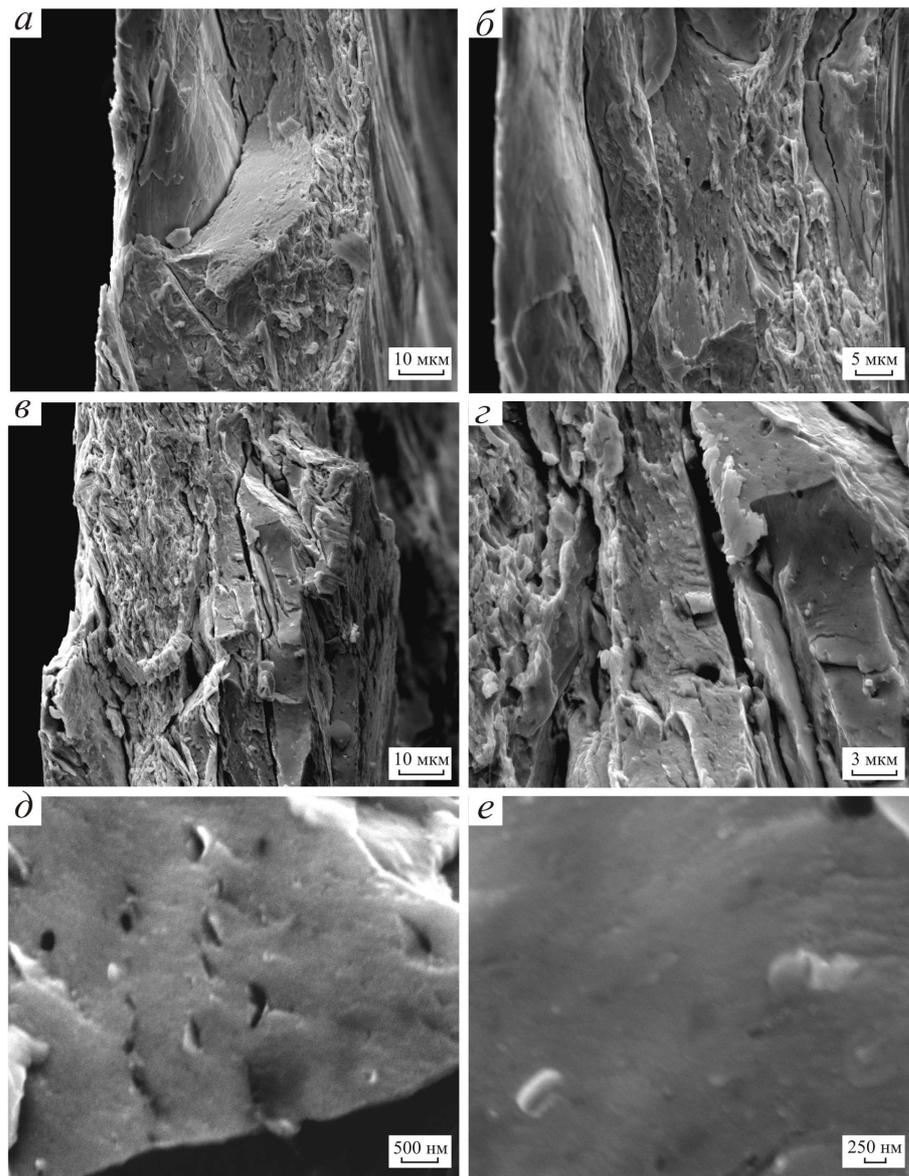


Рисунок 67. Поверхность излома образца, полученного в результате 40 оборотов наковальни при КВД-обработке при комнатной температуре: а,б) центральная область диска $e = 5,5$; в,г) края диска $e = 9,3$; д) край диска, увеличение в 50000; е) край диска, увеличение в 60000

5.4 Твердость образцов системы Au-Co, полученных КВД-механосплавлением при комнатной температуре

Измерение распределения твердости по радиусам дисковых образцов исходного состава смеси компонентов Au80Co20 ат. %, полученных при КВД-обработке при комнатной температуре, показывает рост ее значений от центра к краю в результате деформирования на 1, 5 и 20 оборотов наковальни (рис. 68а).

В результате деформирования трехстадийным переделом имеется более плавный рост по радиусу образца, по сравнению с распределениями для меньших деформаций. Графики изменения твердости по радиусу образцов расположены с интервалом 1,0-1,5 ГПа между собой по мере роста степени деформации. В зависимости от величины деформации на расстоянии 1,5 мм от центра образца (рис. 68б) при комнатной КВД-обработке твердость увеличивается и практически достигает насыщения после максимальной степени деформации.

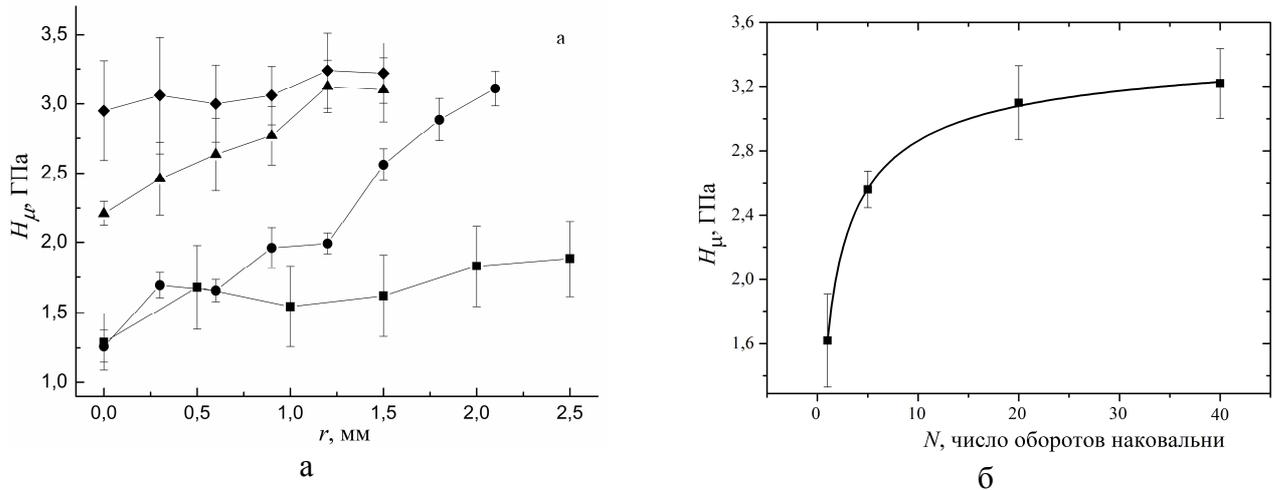


Рисунок 68. Радиальное распределение твердости H_{μ} для образцов Au80Co20 ат.% (а), деформированных при температуре 293 К до различных значений деформации: ■ – 1 оборот ($e = 4,3$); ● – 5 оборотов ($e = 5,9$); ▲ – 20 оборотов ($e = 7,3$); ◆ - 3х ступенчатый передел; (б) зависимость твердости от деформации на середине радиуса образцов Au80Co20 ат.% при холодной - ■, и низкотемпературной деформациях - ●. Степень деформации посчитана на середине радиуса каждого образца

Зависимость твердости H_{μ} сплавов от истинной логарифмической деформации e обнаруживает стадийный характер (рис. 69), как и зависимость периода кристаллической решетки формирующегося твердого раствора.

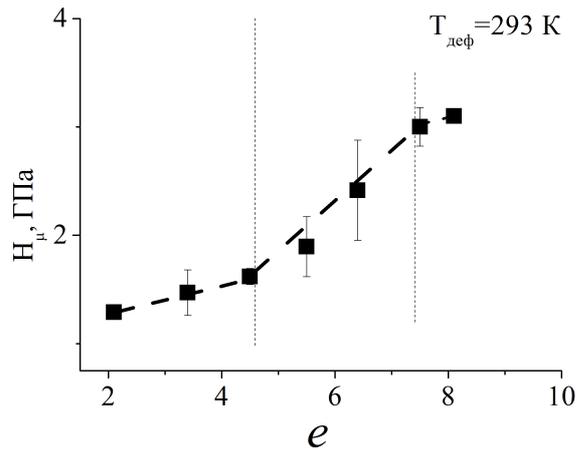


Рисунок 69. Зависимость твердости от степени истинной деформации механически синтезированных при комнатной температуре сплавов системы Au-Co

5.5 Напряжение сдвига при КВД-обработке системы Au-Co при криогенной температуре

Кривые нагружения «напряжения сдвига – степень деформации» смеси компонентов системы золото-кобальт Au50Co50 ат. % при криогенной КВД-обработке, в сравнении с кривой нагружения смеси и компонентов по отдельности при комнатной деформации показывает наличие трех стадий: резкий рост, замедление роста и выход на насыщение (рис.70). Криогенная деформация приводит к увеличению продолжительности второй стадии и соответственно более позднему выходу на стационарное состояние (после 10-11 оборотов наковальни) по сравнению с КВД-обработкой при комнатной температуре. Напряжение сдвига, соответствующее выходу на насыщение, примерно на 1,8 ГПа выше, чем в случае деформирования при комнатной температуре. Снижение температуры деформации до криогенных приводит к повышению упругих модулей и снижению подвижности дефектов кристаллической решетки (блокировка дислокаций), вследствие чего меняется деформационная мода.

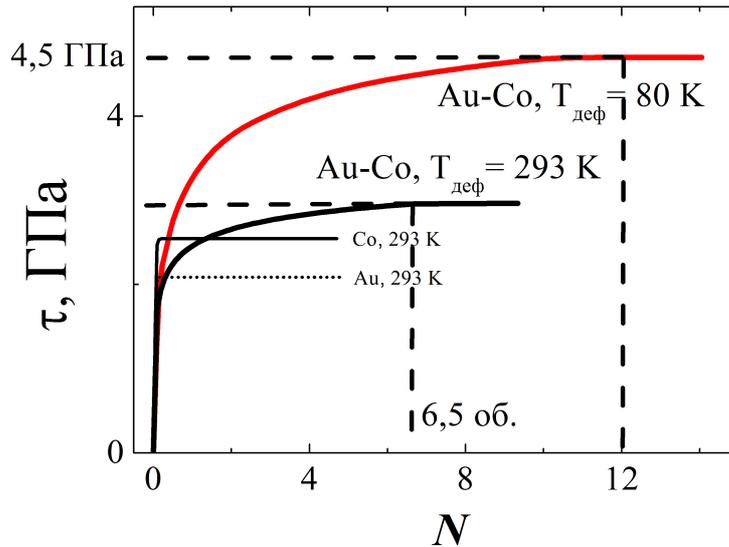


Рисунок 70. Кривые нагружения в терминах «напряжение сдвига-число оборотов наковальни» для системы Au50Co50 ат.% при КВД-обработке для различных температур. Также приведены кривые нагружения для чистых компонентов

5.6 Рентгеновский структурный анализ сплавов системы Au-Co, полученных КВД-механосплавлением при криогенной температуре

Рентгенограмма на просвет в СИ для образца состава исходной смеси Au80Co20 ат.%, полученного трехстадийным переделом при 11 ГПа, изображена на рисунке 71а и представляет собой систему колец, по расположению соответствующую ГЦК структуре. На основе рентгенограммы была получена дифрактограмма (рис. 71б), по данным которой значение периода решетки составило $0,4012 \pm 0,0006 \text{ нм}$.

На рентгенограмме криодеформированного образца (рис. 71а) дифракционное кольцо (111) по сравнению с таким же рефлексом в случае комнатной КВД-обработки на рисунке 59 (раздел 3.2), имеет гораздо большую неоднородность по толщине и интенсивности кольца. На остальных кольцевых рефлексах данной дифракционной картины также имеется неоднородность по толщине и интенсивности (менее выраженная в сравнении с первым от центра рефлексом).

Дифрактограммы в СИ кинетики растворения компонентов системы Au80Co20 ат.% для двух величин деформации представлено на рисунке 72. Дифрактограммы на периферии образцов состава шихты Au80Co20 ат. %, полученных криодеформацией на 5 и 40 оборотов наковальни, показывают также исчезновение пиков от недорастворенного кобальта,

присутствующих на дифрактограмме для материала, деформированного на 5 оборотов наковальни, а также уширение пиков. Смещения пиков не было отмечено.

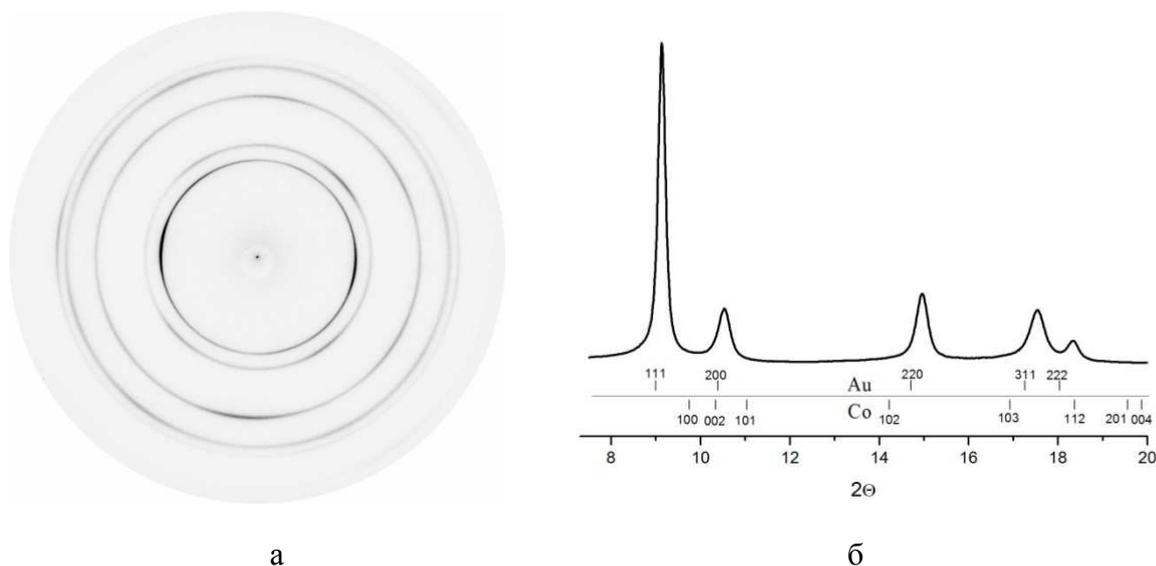


Рисунок 71. Рентгенограмма от центральной области образца системы Au80Co20, ат.%, синтезированного КВД-обработкой при криогенной температуре при 11 ГПа (а) и рентгеновская дифрактограмма для нее (б)

Таблица 18. Анализ данных дифрактограммы на рисунке 70

2θ	d , нм	Q_i	$Q_{\text{табл.}}$	hkl	a , нм
9,14149	0,231	1	1	111	0,4006
10,53818	0,201	1,34	1,33	200	0,4015
14,96154	0,142	2,68	2,66	220	0,4005
17,52664	0,121	3,68	3,67	311	0,4013
18,34212	0,116	4,02	4	222	0,4007
Среднее значение периода решетки					0,4012±0,0006

Изменения периода решетки для центральной области и на периферии образца с ростом деформации представлено на рисунке 73. При реализации нагрузки на 40 оборотов наковальни значения на разных точках радиуса диска выравниваются. Кроме того, значение периода решетки на периферии в результате 5 и 40 оборотов и в центре в результате 40 оборотов наковальни достигает значений, меньших по сравнению со значениями после деформирования при комнатной температуре, что говорит о большей концентрации кобальта в твердом растворе на основе золота в результате криодеформации.

Значения постоянной кристаллической решетки и соответствующих составов твердых растворов от степени деформации приведены также в таблицах 19 и 20.

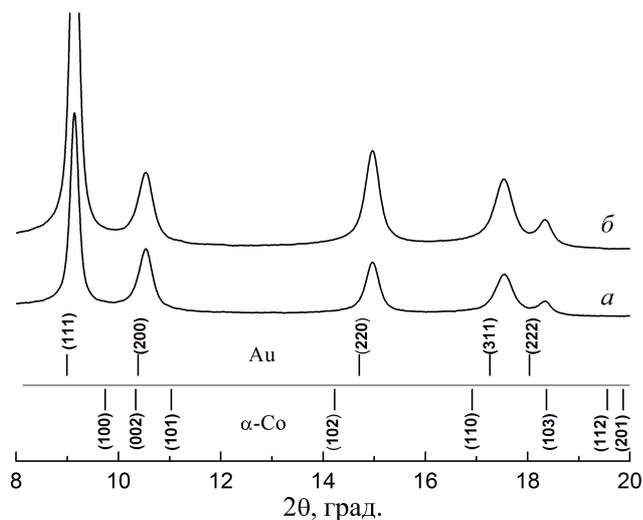


Рисунок 72. Рентгеновская дифрактометрия в СИ для системы исходного состава Au80Co20 ат. % после криогенной КВД-обработки для различных величин деформации: а) $e = 5,97$ (5 оборотов); б) $e = 8,05$ (40 оборотов), снятая на периферии образцов

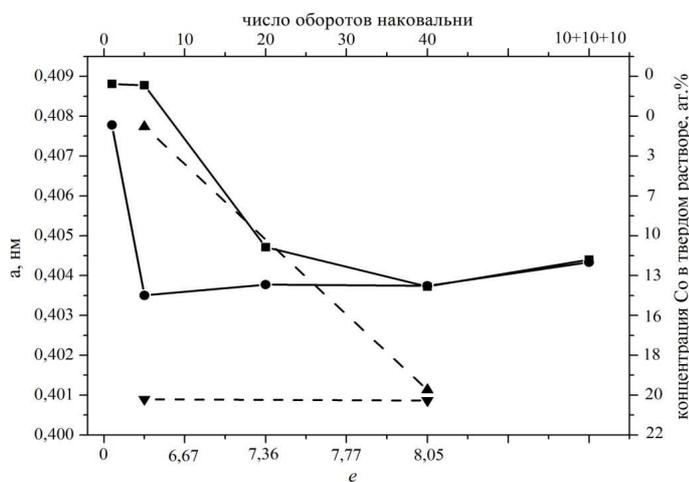


Рисунок 73. Изменение периода решетки для системы исходного состава Au80Co20 ат. %: ■ – комнатная деформация, центр диска; ● – комнатная деформация, периферия образца; ▲ – криогенная деформация, центр диска; ▼ - криогенная деформация, периферия диска

Таблица 19. Значения периода решетки и состав твердых растворов Au₈₀Co₂₀ ат.% в зависимости от величины деформации в центре образца

деформация	$T_{деф.} = 293 \text{ К}$		$T_{деф.} = 80 \text{ К}$	
	a , нм	концентрация Co, ат.%	a , нм	концентрация Co, ат.%
1	0,4088±0,0002	0	-	-
5	0,4088±0,0003	0	0,4077±0,0002	1
20	0,4047±0,0002	10,5	-	-
40	0,4037±0,0008	14	0,4011±0,0002	20
трехступенчатый передел	0,4044±0,0004	12	-	-

Таблица 20. Значения периода решетки и состав твердых растворов Au₈₀Co₂₀ ат.% в зависимости от величины деформации на периферии образца

деформация	$T_{деф.} = 293 \text{ К}$		$T_{деф.} = 80 \text{ К}$	
	a , нм	концентрация Co, ат.%	a , нм	концентрация Co, ат.%
1	0,4078±0,0002	0	-	-
5	0,4035±0,0005	14,2	0,4009±0,0007	20,5
20	0,4038±0,0006	13,6	-	-
40	0,4037±0,0006	13,6	0,4009±0,0005	20,5
трехступенчатый передел	0,4043±0,0006	11,8	-	-

Для исходного состава порошковой смеси Au₈₀Co₂₀ ат. % при комнатной и криогенной температурах деформации максимальная растворимость кобальта в золоте достигается в результате 40 оборотов наковальни и более, но состав шихты не достигается. Однако при 80 К растворимость кобальта наибольшая, и в результате 40 оборотов состав твердого раствора равен составу шихты. На малых степенях деформации растворимость кобальта на периферии диска выше, чем в центре. При одной величине деформации, но разных температурах, концентрация кобальта в твердом растворе при 80 К всегда выше концентрации кобальта после обработки при 293 К.

Зависимости периода кристаллической решетки a твердого раствора (по данным РСА с использованием СИ) от истинной логарифмической деформации e обнаруживают стадийный характер как при комнатной, так и при криогенной температуре эксперимента (рис. 74).

Снижение температуры КВД-обработки до криогенной приводит к смещению стадии интенсивного уменьшения периода кристаллической решетки твердого раствора в область меньших величин деформации (рис. 74). Концентрация Co в твердом растворе возрастает с 1 до 18-19 ат. %, что выше, чем в результате деформации при комнатной температуре. Необходимо отметить, что полное растворение Co достигается при криогенной температуре, в отличие от систем с отрицательной и малой положительной энтальпией смешения Cu-Zn и Cu-Ag.

Представленные на рисунке 75 рентнограммы СИ образца исходного состава Au50Co50 ат.%, полученного криодеформацией под давлением 8 ГПа, также как для состава Au80Co20 ат.%, соответствуют ГЦК структуре по расположению дифракционных колец как в центральной области, так и на периферии образца. Индицирование дифрактограммы на рисунке 76 (таблица 21) позволило определить значение периода решетки, составившего 0,3967 нм.

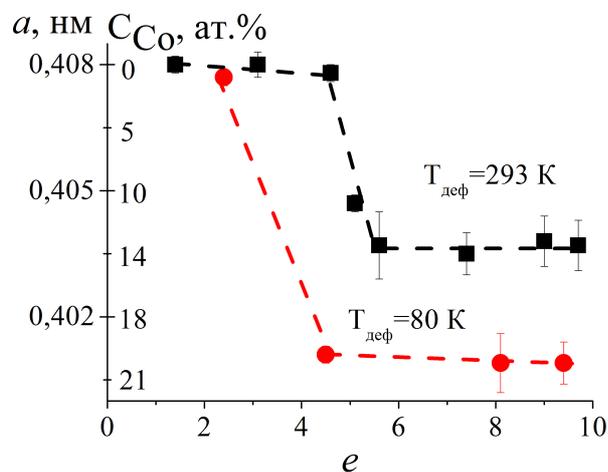


Рисунок 74 Зависимость состава твердого раствора Au-Co от истинной деформации при температурах 293 и 80 К, построенные по данным РДА в СИ на рисунка 63 и таблицы 16



Рисунок 75. Рентгеновские дифракционные картины от образцов состава Au50Co50 ат.% обработка при криогенной температуре (80 К) и давлении 8 ГПа: а) центр образца; б) периферия образца

Интенсивность дифракционных колец на рентгенограммах криодеформированного образца Au-Co на рисунке 75 также свидетельствуют о наличии преимущественной ориентировки кристаллитов в результате обработки, но этот эффект менее выражен по сравнению с деформированием при 293 К.

Таким образом, результатом механосплавления при криогенной температуре является уменьшение, по сравнению с деформированием при комнатной температуре, значения периода кристаллической решетки, причем для обоих составов шихты: Au80Co20 ат.% и Au50Co50 ат.%.

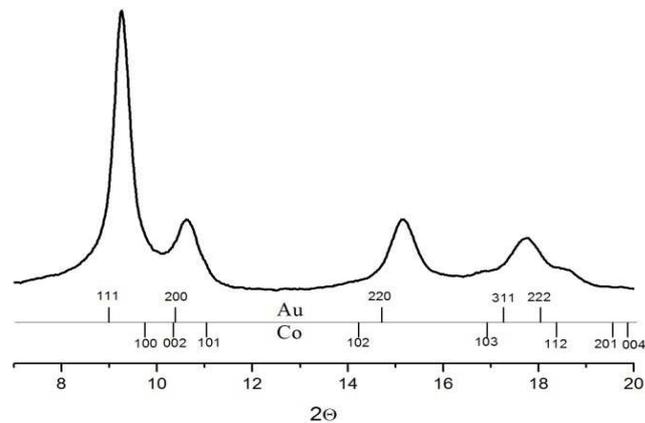


Рисунок 76. Дифрактограмма центральной области диска (построенная по данным рентгенограммы на рисунке 75а) от образца исходного состава Au50Co50 ат. %, полученного КВД-обработкой при 293 К и давлении 8 ГПа

Таблица 21. Анализ данных дифрактограммы на рисунке 76

2θ	d , нм	Q_i	$Q_{\text{табл.}}$	hkl	a , нм
9,24	0,229	1,000003	1	111	0,3964
10,61	0,199	1,317615	1,33	200	0,3987
15,131	0,140	2,67184	2,66	220	0,3960
17,765	0,119	3,674938	3,67	311	0,3960
Среднее значение периода решетки					0,3968±0,0021

Увеличение в шихте концентрации кобальта, обладающего меньшим значением периода решетки, чем у золота, также приводит к понижению значения периода решетки образовавшейся ГЦК структуры, соответствующей твердому раствору замещения на основе

золота, несмотря на то, что механосплавление проводилось при меньшем давлении, чем в случае состава Au80Co20 ат. %.

Повышение давления криодеформирования для состава смеси Au50Co50 ат. % до 11 ГПа выявляет на рентгенограмме в СИ также формирование ГЦК структуры (рис.77). На дифрактограммах на рисунке 78, построенных по данным рисунка 77, от центра и периферии диска, пики достаточно уширены, при этом присутствуют пики, отвечающие недорастворенному кобальту, например, пик (110).

Индицирование также показывает формирование ГЦК структуры с периодами решетки для центра и периферии, приблизительно равными значению 0,3950 нм.



Рисунок 77. Рентгенограммы образцов системы Au50Co50 ат.%, полученные КВД-обработкой при криогенной температуре и давлении 11 ГПа: а – центр образца; б – периферия образца

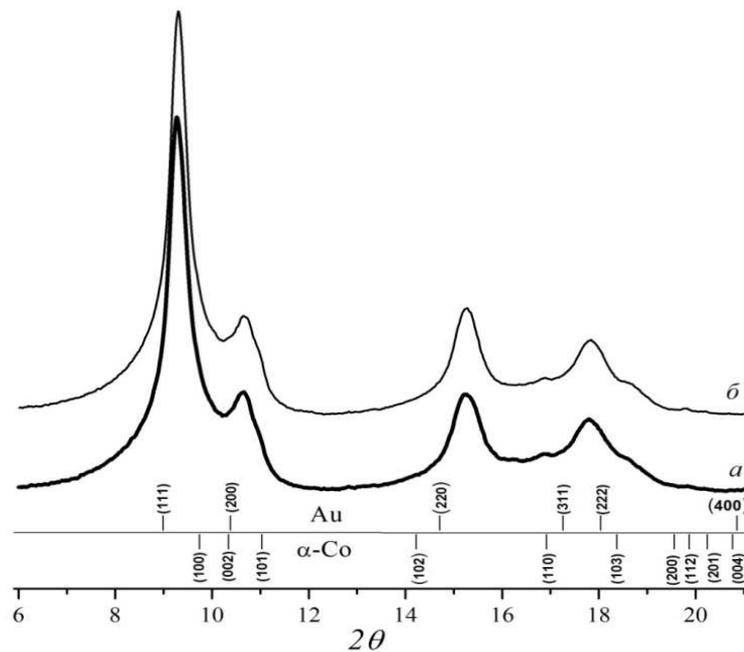


Рисунок 78. Дифрактограммы образцов системы Au50Co50 ат.%, полученные при КВД-обработке при криогенной температуре и давлении 11 ГПа: а) от центра; б) периферии образца

Данное значение периода решетки еще ниже, чем во всех предыдущих случаях. Несмотря на явное присутствие фазы недорастворенного кобальта, при изменении параметров обработки: увеличении давления, снижении температуры до криогенной, увеличении концентрации растворяемого компонента – период решетки фазы ГЦК твердого раствора на основе золота снижается, что говорит о большем растворении кобальта.

Таблица 22. Анализ данных дифрактограммы на рисунке 78а для центральной области

2θ	d , нм	Q_i	$Q_{\text{табл.}}$	hkl	a , нм
9,346	0,2263	1,00	1	111	0,3919
10,581	0,1999	1,28	1,33	200	0,3999
15,283	0,1386	2,66	2,66	220	0,3921
17,753	0,1195	3,59	3,67	311	0,3962
Среднее значение периода решетки					0,3950±0,0060

Таблица 23. Анализ данных дифрактограммы на рисунке 78б для периферии

2θ	d , нм	Q_i	$Q_{\text{табл.}}$	hkl	a , нм
9,33	0,227	1,00	1	111	0,3926
10,601	0,200	1,29	1,33	200	0,3991
15,292	0,139	2,68	2,66	220	0,3919
17,793	0,119	3,62	3,67	311	0,3953
Среднее значение периода решетки					0,3947±0,0052

Для установления концентрации компонентов в составе твердого раствора необходимо соотнести данные параметров решетки с имеющимися литературными данными по неравновесным твердым растворам системы Au-Co, полученных другими методами. Такое соотнесение, а не прямое отождествление с исходным составом, необходимо ввиду недорастворения кобальта в золоте. Кроме того, в ряде случаев, после деформации имелась потеря части исходной смеси в виде экструдированного между наковальнями тонкого слоя деформирующегося материала (облоя), что тоже не дает прямое отождествление с исходным составом. Для этой цели были взяты данные по равновесным и неравновесным твердым растворам из работ [78,79] и построена зависимость (рис.79), имеющая параболический вид. На эту зависимость (черные символы и штриховая линия) были спроектированы значения параметров решетки (белые символы) и таким образом найден состав твердого раствора. Все данные по режимам и условиям обработки, исходным составам смеси порошков и составам твердых растворов на основе золота собраны в таблице 24. Согласно обобщенным данным экспериментов, при постоянном давлении снижение температуры деформации до криогенной приводит к увеличению содержания кобальта в твердом растворе. Увеличение давления с 8 до

11 ГПа при постоянной температуре деформации 80 К приводит к увеличению концентрации кобальта в твердом растворе. Также увеличение содержания кобальта в исходной смеси приводит к увеличению его содержания в твердом растворе.

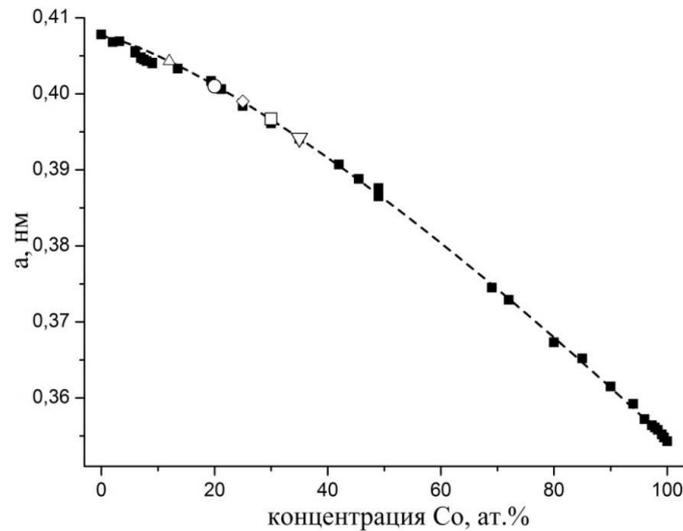


Рисунок 79. Зависимость параметра решетки системы Au-Co от концентрации кобальта. ■ – литературные данные [78,79]; данные настоящего исследования, полученные на исходной смеси Au₈₀Co₂₀: Δ - 12,1 ат.% Co ($a = 0,4043$ нм; обработка при T=293 К, P=11 ГПа); ○ – 20,5 ат.% Co ($a = 0,4010$ нм; обработка при T=80 К, P=11 ГПа); на исходной смеси Au₅₀Co₅₀: ◇ – 24,6 ат.% Co ($a = 0,3990$ нм; обработка при T=293 К, P=8 ГПа); □ – 30,0 ат.% Co ($a = 0,3967$ нм; обработка при T=80 К, P=8 ГПа); ◻ - 35,0 ат.% Co ($a = 0,3942$ нм; обработка при T=80 К, P=11 ГПа)

Таблица 24. Результаты РСА механически синтезированных твердых растворов из компонентов системы Au-Co

Состав шихты	Au ₈₀ Co ₂₀	Au ₈₀ Co ₂₀	Au ₅₀ Co ₅₀	Au ₅₀ Co ₅₀	Au ₅₀ Co ₅₀
Давление обработки	11 ГПа	11 ГПа	8 ГПа	8 ГПа	11 ГПа
Температура обработки	293 К	80 К	293 К	80 К	80 К
Режим обработки (деформация)	40 оборотов, трехступенчатый передел	трехступенчатый передел	трехступенчатый передел	трехступенчатый передел	40 оборотов
Содержание Co в твердом растворе (период решетки)	12,1 ат.% (0,4043 нм)	20,5 ат.% (0,4010 нм)	24,6 ат.% (0,3990 нм)	30,0 ат.% (0,3967 нм)	35,0 ат.% (0,3942 нм)

5.7 Фрактография образцов системы Au-Co, полученных КВД-механосплавлением при криогенной температуре

На изломе образца системы Au50Co50 ат. %, полученного КВД-обработкой при криогенной температуре на 1 оборот наковальни, хорошо различимы области, характерные для разрушения золота и кобальта (рис.80), как и после обработки при комнатной температуре. Хрупкий нерастворенный кобальт распределен в виде скоплений деформированных частиц в пластичной матрице твердого раствора на основе золота. Рельеф поверхности весьма неравномерен. При переходе к краю диска различие компонентов на рисунке 80в исчезает. Рельеф остается по-прежнему неравномерным.

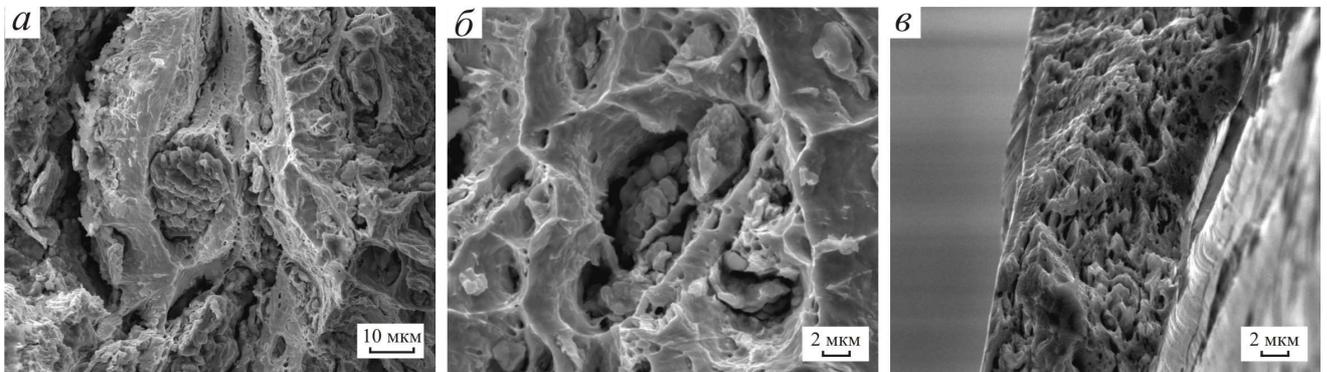


Рисунок 80. Изломы образца Au-Co, полученного КВД-обработкой при 80 К на 1 оборот наковальни: а) центр образца $e=0,8$; б) середина радиуса образца $e=4$; в) край образца $e=6,8$

При увеличении величины криодеформации до 15 оборотов в центре диска также имеется хорошо различимое разделение на компоненты (рис. 81а), однако частицы кобальта меньше и более равномерно распределены в матрице. Рельеф поверхности излома также неравномерен. С переходом к середине радиуса образца (рис. 81б) рельеф становится равномерным и различие поверхности разрушения в зависимости от компонента исчезает. Остаточный кобальт распределен по поверхности излома в виде частиц, ориентированных в направлении деформации кручением. Излом приобретает хрупко-вязкий характер без слоистости, имевшей место при комнатной температуре обработки. На краю диска излом становится полностью хрупким, зернистого типа и неравномерным (рис. 81в,г).

Центральная часть поверхности излома образца, полученного при криодеформации на 40 оборотов (рис. 82а,б), существенно отличается от таковой для образцов, деформированных на меньшее число оборотов и больше соответствует рельефу излома на краю образца после 1

оборота наковален (рис. 80д,е) или рельефу излома на середине радиуса и краю от образца после 15 оборотов (рис. 81а-г). Различить компоненты на снимках также не возможно. Излом имеет хрупко-вязкий характер, и размеры кристаллитов составляют от нескольких до десяти мкм. Далее по радиусу образца на рисунке 82в-е, на середине радиуса и краю диска, излом полностью хрупкий, в виде скола, с утратой слоистости. Недорастворенные частицы и выемки от них меньшего размера, по сравнению с серединой радиуса. Наиболее крупные из них еще ориентированы по направлению деформации, но наименьшие утрачивают такую форму.

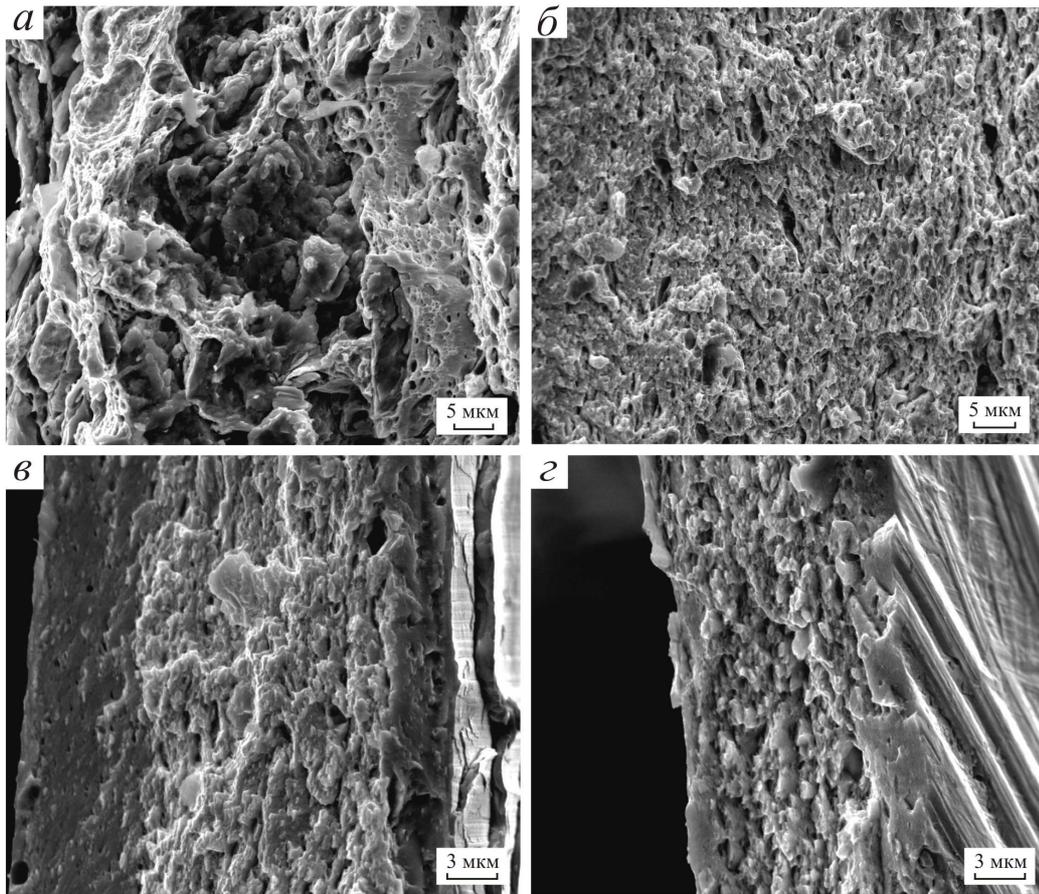


Рисунок 81. Излом образца Au-Co, полученного КВД-обработкой на 15 оборотов наковальни при 80 К:
а) центр образца $e = 4,1$; б) середина радиуса образца $e = 7,2$; в,г) край образца $e = 9,2$

Необходимо отметить, что после 40 оборотов наковальни, а также тройного передела как для сплава, полученного при комнатной температуре, так и для сплава, полученного при криогенной температуре периферические изломы образцов состоят 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 (рис. 82г,е).

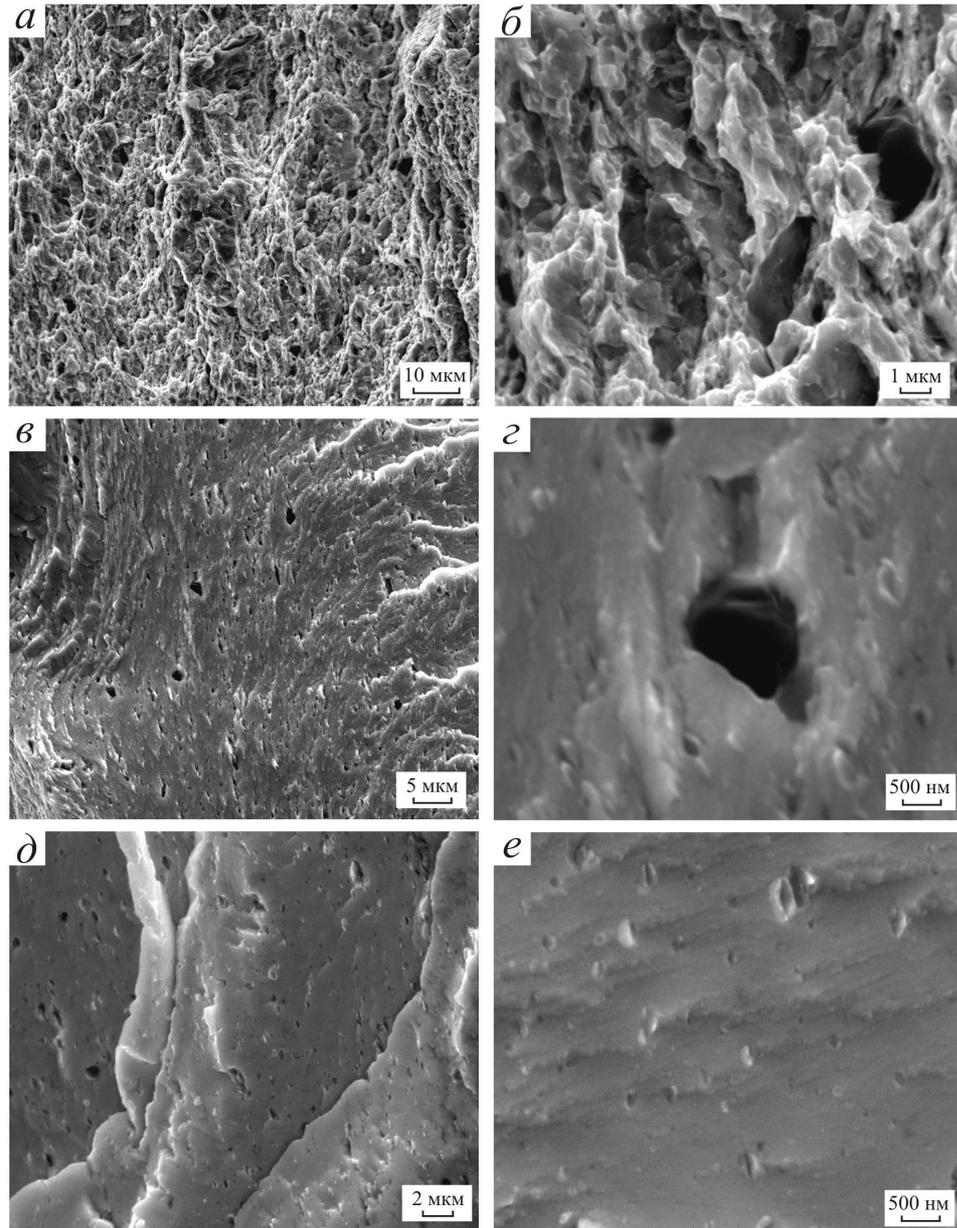


Рисунок 82. Изломы образца Au-Co, криодеформированного на 30 оборотов: а,б) центр образца $e = 4,5$; в,г) середина радиуса образца $e = 8,1$; д,е) край образца $e = 9,6$

Энерго-дисперсионный анализ на рисунке 83 подтверждает отличие по компонентам в зависимости от типа излома в результате 1 оборота наковальни. В результате 15 оборотов неоднородности распределения для каждой из компонент уменьшаются. А в результате 30 оборотов компоненты почти равномерно распределены друг в друге на поверхности излома, неоднородности распределения компонентов по поверхности достаточно малы и вследствие этого трудно различимы на картах распределения элементов.

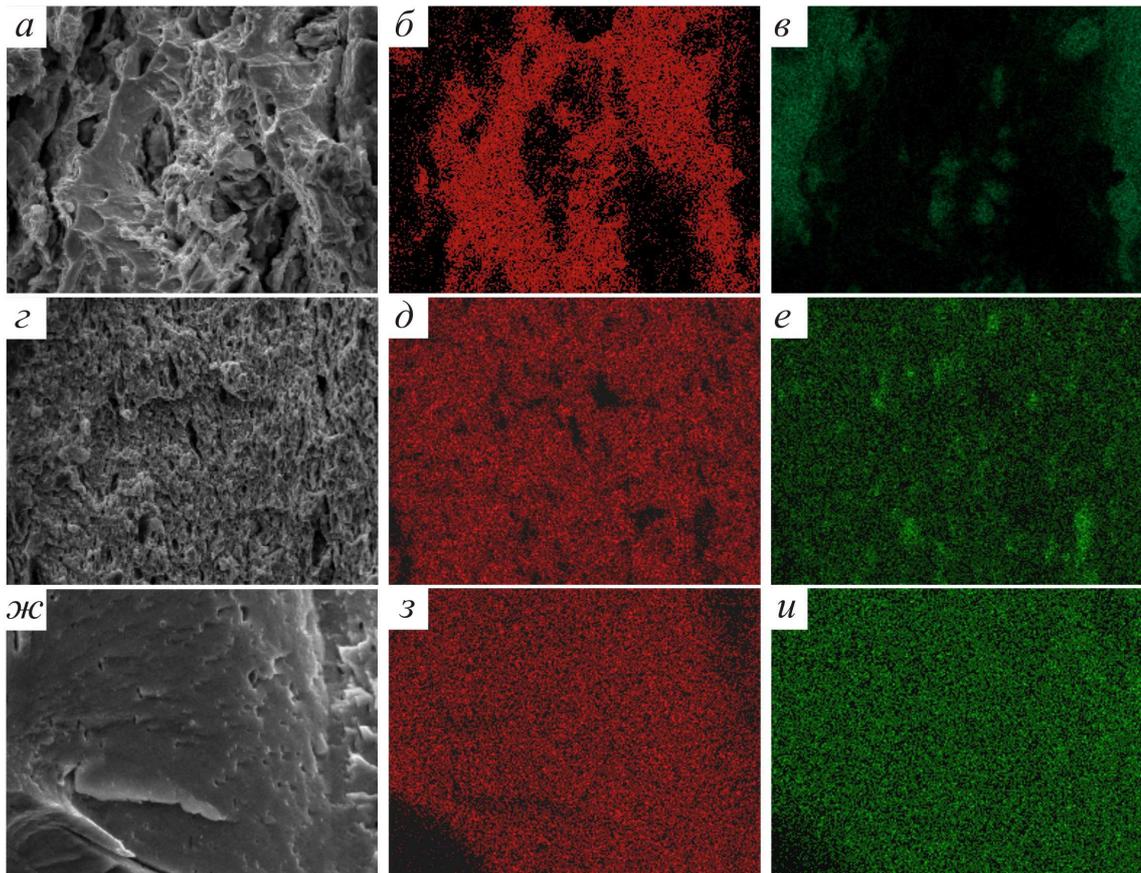


Рисунок 83. Элементный анализ на изломе образца: а) поверхность съемки (N=1); б) распределение золота (N=1); в) распределение кобальта (N=1); г) поверхность съемки (N=15); д) распределение золота (N=15); е) распределение кобальта (N=15); ж) поверхность съемки (N=30); з) распределение золота (N=30); и) распределение кобальта (N=30)

5.8 Твердость образцов системы Au-Co, полученных КВД-механосплавлением при криогенной температуре

Измерение твердости по радиусу дисковых образцов исходного состава смеси компонентов Au₈₀Co₂₀ ат. % показывает рост ее значений от центра к краю в результате деформирования на 1, 5 и 20 оборотов наковальни (рис. 84) так же как при комнатной температуре (рис. 68а). Криогенная обработка на 40 оборотов приводит к значениям твердости, варьирующимся в интервале 3,5-4,0 ГПа на протяжении всего радиального сечения. Для значений твердости после криогенной обработки образцов погрешности измерений меньше, чем для образцов после комнатной обработки, что говорит о более однородной микроструктуре поверхности образцов, полученных при 80 К. Увеличение степени деформации влечет за собой рост значений твердости. Однако, криогенная обработка приводит к равномерному расположению друг относительно друга, в пределах 0,5-1,0 ГПа, только кривых, отвечающих 1,

5 и 20 оборотам наковальни, но после 40 оборотов наблюдается скачок твердости, особенно заметный для областей вблизи центра диска, где изменения значения твердости составляют порядка 2 ГПа. Таким образом, зависимость твердости от степени деформации (рис. 85), соответствующая криообработке, не выходит на насыщение, в отличие от деформационной зависимости твердости образца, полученного КВД-обработкой при комнатной температуре.

Слабый рост твердости, по сравнению с обработкой при комнатной температуре, продолжается до 6,5 единиц истинной деформации за счет влияния криогенной температуры на процессы фрагментации, после чего наступает интенсивный рост (рис. 86).

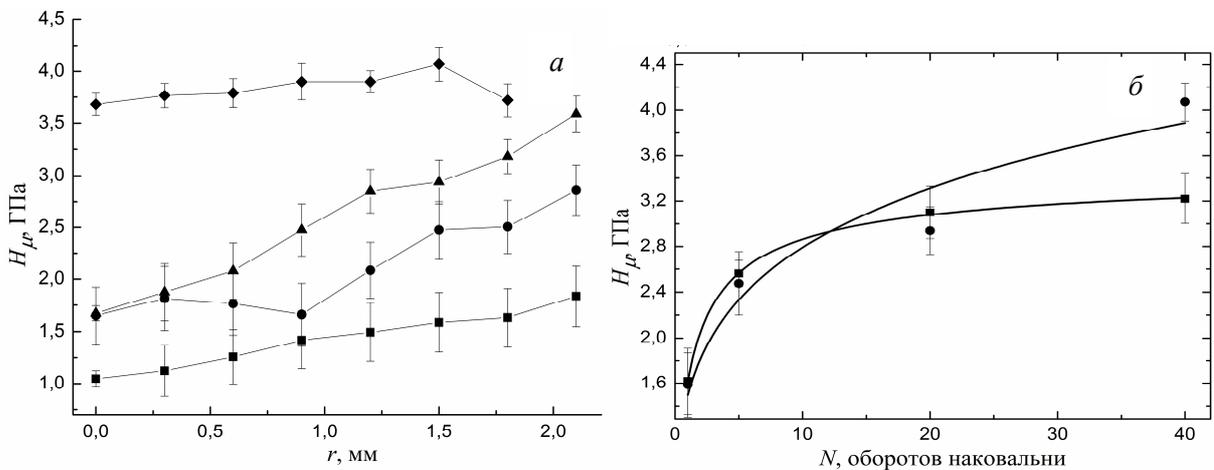


Рисунок 85. Радиальное распределение твердости H_u для образцов Au80Co20 ат.‰: а) деформированных при температуре 80 К до различных значений деформации: ■ – 1 оборот ($e = 4,3$); ● – 5 оборотов ($e = 5,9$); ▲ – 20 оборотов ($e = 7,3$); ◆ - 3х ступенчатый передел; б) зависимость твердости от деформации на середине радиуса образцов Au80Co20 ат.‰ при 293 К - ■, и при 80 К - ●

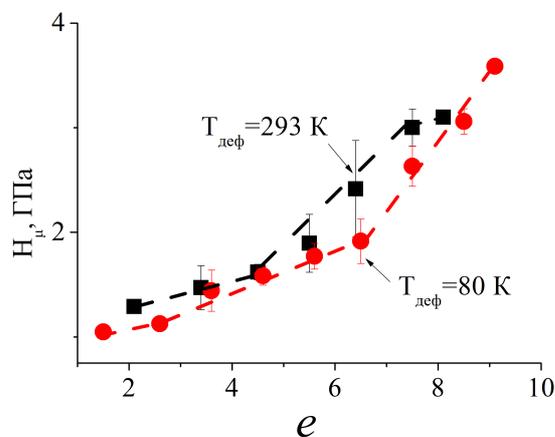


Рисунок 86. Зависимость твердости от истинной деформации механически синтезированных при криогенной и комнатной температурах сплавов системы Au-Co

Выводы

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. 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.

Зависимости периода кристаллической решетки α твердого раствора (по данным РСФА с использованием СИ) и твердости H_c сплавов от истинной логарифмической деформации ϵ обнаруживают стадийный характер как при комнатной, так и при криогенной температуре эксперимента.

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 (диапазон величин деформации от 4,5 до 5,5), а также резкий рост твердости сплава (диапазон величин деформации от 4,5 до 7,5). Различие между компонентами на поверхностях изломов таких образцов исчезает, появляются участки межкристаллитного разрушения и области скола, что отвечает увеличению площади поверхности контакта компонентов. В результате концентрация Co в твердом растворе возрастает с 1 до 14 ат. %, а процессы фрагментации сплавляемых компонентов обуславливают резкое упрочнение на данном этапе от 1,5 до 3 ГПа.

При более высоких значениях истинной деформации величина периода решетки твердого раствора выходит на насыщение (величины деформации выше 5,5), при этом твердость изменяется незначительно (величины деформации 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. 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. Концентрация Co 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. 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 Co в твердом растворе доходит до 20 ат. %, что соответствует его полному растворению. Криогенная КВД-обработка эквиатомного состава также приводит к увеличению содержания Co 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. 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 Co.

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 криотемператур деформации на механические свойства компонентов на первой стадии КВД-обработки, что способствует фрагментации золота. Во-вторых – влиянием на процессы распада твердого раствора на последующих стадиях, что делает формирование твердого раствора более

выгодным энергетически. Повышение давления в таких условиях стабилизирует состояние с меньшим удельным объемом, что способствует большему растворению Co .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом КВД-механосплавления порошковых гетерогенных смесей были получены твердые растворы замещения для систем на основе ГЦК-металлов: Cu-Zn, Cu-Ag и Au-Co. Показано, что для систем Cu-Zn и Cu-Ag по крайней мере в приповерхностных областях образцов сформировались твердые растворы с соотношением компонентов, равным соотношению компонентов в исходной смеси. В случае систем Cu-Ag и Au-Co твердые растворы оказались пересыщенными.

Снижение температуры механосплавления до 80 К приводит к замедлению процессов растворения по сравнению с комнатной температурой для систем Cu-Zn и Cu-Ag по мере возрастания деформации. При этом даже после максимальной деформации полного растворения достигнуто не было. В системе Au-Co снижение температуры привело к повышению растворимости Co, в частности, для состава исходной смеси 80 ат. % Au + 20 ат. % Co было получено полное растворение Co. Увеличение давления также привело к увеличению концентрации Co в твердом растворе Au-Co.

Для трех систем можно выделить стадии изменения структуры в результате совместной деформации компонентов систем. На первой стадии (до $e \approx 4-5$) происходит деформирование частиц компонентов, при этом на поверхностях контакта между частицами протекают процессы растворения. Данные области контакта значительно измельчены по сравнению с объемом, не только из-за насыщенности дефектами, но и за счет взаимной диффузии атомов компонентов. На второй стадии (e от 4-5 до 6-7) происходит значительное изменение периода решетки и твердости получаемых сплавов, а также типа излома. Компоненты смеси уже не различимы на изломе, а протяженность границ между компонентами резко возрастает за счет их значительной фрагментации. Насыщенность точечными дефектами, большая протяженность границ зерен, наличие стыков зерен, градиенты напряжений повышают проникание компонентов смеси друг друга за счет диффузии. При e выше 7-8 наступают процессы образования твердого раствора во всем объеме сплава. Для каждой системы процессы, происходящие на данном этапе приводят к различным результатам. В системе Cu-Zn образование твердого раствора замещения обладает отрицательной энтальпией смешения, поэтому достаточно большая деформация приводит полному растворению с образованием субмикро- и нанокристаллической структуры раствора. В системе Cu-Ag до формирования мелкокристаллической структуры стадии и процессы изменения структуры аналогичны системе Cu-Zn, а далее, ввиду большой насыщенности дефектами формируется квазивысокотемпературное состояние, при котором идут одновременно процессы образования и распада твердого раствора. Для системы Au-Co разница

механических свойств на исходных этапах приводит к тому, что золото играет роль пластичной матрицы для более твердого кобальта. Затем, по мере насыщения дефектами и легированием золота атомами кобальта происходит его фрагментация. Вместе с этим происходят процессы фрагментации кобальта. На стадии формирования ультрамелкозернистой структуры и активации процессов растворения во всем объеме образца, энергии такого состояния недостаточно для расслоения твердого раствора, чему также способствует разница механических характеристик образцов.

Низкотемпературная деформация приводит в ряде случаев к смещению диапазонов стадий по шкале истинной деформации, а также к их перекрытию, когда признаки предыдущих стадий наследуются при более высоких деформациях, тогда как при аналогичных величинах деформации при комнатной температуре таких эффектов не наблюдается. Процессы фрагментации при 80 К замедляются за счет изменения подвижности дислокаций, подавления зарождения вакансий. Однако, при больших деформациях структура металлов измельчается сильнее, что может способствовать увеличению растворимости, при реализации диффузионных каналов диссипации вносимой при деформации механической энергии. В случае системы Cu-Zn ввиду неполноты растворимости при максимальной в работе деформации, необходима еще большая величина, чем примененная в работе. Для Cu-Ag даже при больших величинах деформации вероятен сценарий деформации при комнатной температуре (образование твердого раствора – распад твердого раствора), но при больших величинах. В системе Au-Co растворимость при криогенной температуре выше, чем при комнатной. Повышение давления в таких условиях способствует еще большему растворению Co.

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 в результате механосплавления кручением под высоким давлением (Cu-Zn и Cu-Ag) полное растворение компонентов происходит при комнатной температуре, а для системы с относительно высокой энтальпией смешения (Au-Co) – при криогенной температуре. Увеличение давления, 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 соответствует 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 литературы

1. Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling / C. Suryanarayana // *Progress in Materials Science*. – 2001. – N 46. – P.1-184.
2. Скаков, Ю.А. Высокоэнергетическая холодная пластическая деформация, диффузия и механохимический синтез / Ю.А. Скаков // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2004. – N 4. – С.3-12.
3. Штремель, М.А. В какую сторону идет диффузия? (письмо в редакцию) / М.А. Штремель // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2004. – N 4. – С. 12-13.
4. Механическое легирование / Ю.В. Кузьмич, И.Г. Колесникова, В.И. Серба, Б.М. Фрейдин. – М.: Наука, 2005. – 213 с.
5. Koch, C.C. Materials synthesis by mechanical alloying / C.C. Koch // *Annual Review of Materials Science*. – 1989. – V. 19. – P.121-43.
6. Suñol, J.J. Materials developed by mechanical alloying and melt spinning / J.J. Suñol, J. Fort // *International Review of Physics*. – 2007. – V.2, N 1. - P. 31-35.
7. Martin, G. Phase stability under irradiation: ballistic effects / G. Martin // *Physical Review B*. – 1984. – N 30. – P.1424-1436.
8. Phase transitions during high pressure torsion of Cu-Co alloys / B.B. Straumal, A.R. Kilmametov, Yu.O. Kucheev, L. Kurmanaeva, Yu. Ivanisenko, V. Baretzky, A. Korneva, P. Zieba, D.A. Molodov // *Materials Letters*. – 2014. – V. 118. – P.111-114.
9. Ускорение процессов механосплавления взаимно нерастворимых растворов / Р.С. Исхаков, Л.А. Кузовникова, С.В. Комогорцев, Е.А. Денисова, А.Д. Балаев, В.К. Мальцев, Г.Н. Бондаренко // *Письма в журнал технической физики*. - 2004. – Т. 30, N2. – С.43-51.
10. Miedema, A.R. Cohesion in alloys - fundamentals of a semi-empirical model / A. R. Miedema, P. F. De Chatel, F. R. De Boer // *Physica B*. – 1980. – V.100. – P.1-28.
11. Григорьева, Т.Ф. Механохимический синтез в металлических системах / Т.Ф. Григорьева, А.П. Барина, Н.З. Ляхов. – Новосибирск: Параллель, 2008. – 311 с.
12. Юм-Розери, В. Введение в физическое материаловедение / В. Юм-Розери. – М.: Металлургия, 1965. – 203 с.
13. King, H.W. Quantitative size-factor for metallic solid solution / H.W. King // *Journal of Material Science*. – 1964. – V.1, N1. – P. 79-90.
14. Soni, P.R. Mechanical alloying: fundamentals and application / P.R. Soni. – Cambridge International Science Publishing, 1999. – 200 p.

15. Bridgman, P.W. Effects of High Shearing Stress Combined with High Hydrostatic Pressure / P. W. Bridgman // *Physical Review*. – 1935. – V.48. – P.825-847.
16. Zhorin, V.A. Dynamics of Solid Solution Formation in Cu-Ni Mixture / V. A. Zhorin D. P. Shashkin, N. S. Enikolopian // *Physica Status Solidi (a)*. – 1985. – V.89,N2. – P.437-442.
17. Non-equilibrium solid solution and nanocrystal structure of Fe-Cu alloy after plastic deformation under pressure / V.A.Teplov, V.P. Pilyugin, V.S. Gaviko, E.G.Chernyshov // *Philosophical Magazine B*. – 1993. – V.68, N6. – P.877-881.
18. Сегал, В.М. Процессы пластического структурообразования металлов / В.М. Сегал, В.И. Резников, В.И. Копылов. – Минск: Наука и техника, 1994. – 232 с.
19. Валиев, Р.З. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р.З. Валиев, И.В. Александров – М.: Логос, 2000. – 272 с.
20. Глезер, А.М. О природе сверхвысокой пластической (мегапластической) деформации / А.М. Глезер // *Известия РАН. Серия Физическая*. – 2007. – Т.71, N12. - С.1764 – 1772.
21. Бриджмен, П. Исследования больших пластических деформаций и разрыва / П. Бриджмен. – М.: ИЛ, 1955. – 444 с.
22. Пластическая деформация твердых тел под давлением. I. Оборудование и методика. Препринт / Р.И. Кузнецов, В.И. Быков, В.П. Чернышев, В.П. Пилюгин, Н.А. Ефремов, А.В. Пашеев. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1985. – 32 с.
23. Zhilyaev, A.P. Using high-pressure torsion for metal processing: fundamentals and applications / A.P. Zhilyaev, T.G. Langdon // *Progress in Materials Science*. – 2008. – V.53. – P .893–979.
24. Zhilyaev, A.P. Evolution of microstructure and microtexture in fcc metals during high-pressure torsion / A.P. Zhilyaev, T.R. Mcnelley, T.G. Langdon // *Journal of Materials Science*. – 2007. – V.42, N5. – P.1517-1528.
25. Estrin, Y. Extreme grain refinement by severe plastic deformation: A wealth of challenging science / Y. Estrin, A. Vinogradov // *Acta Materialia*. – 2013. – V.61, N3. – P.782–817.
26. Lu, L. Formation of new materials in the solid state by mechanical alloying / L. Lu, M.O. Lai // *Materials & Design*. – 1995. - V.16, N1. – P.33-39.
27. Болдырев, В.В. Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ / В.В. Болдырев. – Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1983. – 65 с.
28. Глезер, А.М. Принципы создания многофункциональных конструкционных материалов нового поколения / А.М. Глезер // *Успехи физических наук*. – 2012. – Т.182, N5. – С.559-566.

29. Уманский, Я.С. Физические основы металловедения. Атомное строение сплавов / Я.С. Уманский, Б.Н. Финкельштейн, М.Е. Блантер - М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1949. – 592 с.
30. Ермаков, А.Е. Магнитные свойства аморфных сплавов Y-Co, полученных механохимическим измельчением / А.Е. Ермаков, Е.Е. Юрчиков, В.А. Баринов // Физика металлов и металловедение. – 1981. – Т.52, N6. – С.1185-1193.
31. Davis, R.M. Mechanical alloying of brittle materials / R.M. Davis, B. McDermott, C.C. Koch // Metallurgical and Materials Transactions A. – 1988. – V.19. – P.2867-2874.
32. Дубнов, А.В. К вопросу о природе локальных микроочагов разложения в конденсированных взрывчатых веществах при механических воздействиях / А.В. Дубнов, В.А. Сухих, И.И. Томашевич // Физика горения и взрыва. – 1972. – Т.7, N1. – С. 147-149.
33. De la Torre, S.D. Synthesis of SnTe by repeated cold-pressing / S.D. De la Torre, K.N. Tshihara, P.H. Shingu // Material Science and Engineering A. – 1999. – V.266, N.1-2. – P. 37-43.
34. Неверов, В.В. Образование соединений и твердых растворов при пластической деформации двойных смесей элементов / В.В. Неверов, В.Н. Буров, П.П. Житников // Известия СО АН СССР. Серия химическая. – 1985. – N.5. – С.54-62.
35. Верещагин, Л.Ф. Синтетические алмазы и гидроэкструзия. Избранные труды / Л.Ф. Верещагин. – М.: Наука, 1982. – 328 с.
36. Жаров, А.А. Реакции полимеризации твердых мономеров при их деформации под высоким давлением / А.А. Жаров // Успехи химии. – 1984. – Т.53, N2. – С.236–250.
37. Фарбер, В.М. Вклад диффузионных процессов в структурообразование при интенсивной холодной пластической деформации металлов / В.М. Фарбер // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2002. – N.8. – С. 3–9.
38. Zehetbauer, M. Cold work hardening in stages IV and V of F.C.C. metals-II. Experiments and interpretation / M. Zehetbauer // Acta Metallurgica. – 1993. – V.41, N.2. – P.589-599.
39. Schwarz, R.B. Microscopic Model for Mechanical Alloying / R.B. Schwarz // Materials Science Forum. – 1998. – V.269-272. – P.665-674.
40. Болдырев, В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ / В.В. Болдырев // Успехи химии. – 2006. – Т.75, N3. – С.203-216.
41. Бокштейн, Б.С. Диффузия в металлах / Б.С. Бокштейн. – М.: Металлургия, 1978. – 248 с.
42. Deformation-induced dissolution of the intermetallics Ni₃Ti and Ni₃Al in austenitic steels at cryogenic temperatures / V.V. Sagaradze, V.A. Shabashov, N.V. Kataeva, V.A. Zavalishin,

- К.А. Kozlov, A.R. Kuznetsov, A.V. Litvinov, V.P. Pilyugin // *Philosophical Magazine*. – 2016. – V.96, N17. – P.1724-1742.
43. Динамическое старение в сплаве Fe–Ni–Al при мегапластической деформации. Влияние температуры и скорости деформации / В.А. Шабашов, В.В. Сагарадзе, А.Е. Заматовский, В.П. Пилюгин, К.А. Козлов, А.В. Литвинов, Н.В. Катаева // *Физика металлов и металловедение*. – 2016. – Т.117, N8. – С.833-844.
44. *Физический энциклопедический словарь* / под ред. А.М. Прохорова - Издательство: Советская энциклопедия, 1983. – 927 с.
45. Хаймович, П.А. От гидроэкструзии к барокриодеформированию / П.А. Хаймович // *Физика и техника высоких давлений*. – 2013. – Т.23, N1. – С.56-67.
46. Новиков, И.И. Кристаллография и дефекты кристаллической решетки. Учебник для вузов / И.И. Новиков, К.М. Розин. – М.: Металлургия, 1990. – 336 с.
47. Особенности измельчения структуры чистого железа при низкотемпературной деформации под высоким давлением / В.П.Пилюгин Л.М. Воронова, М.В. Дегтярев, Т.И. Чашухина // *Деформация и разрушение материалов*. – 2011. – N.1. – С.26-30.
48. Изменение структуры и твердости кобальта при холодной и низкотемпературной деформации под давлением / Т.М. Гапонцева, В.П.Пилюгин, Л.М. Воронова, М.В. Дегтярев, Т.И. Чашухина, А.М. Пацелов // *Деформация и разрушение материалов*. – 2008. – N.8. – С.24-27.
49. Эволюция структуры и твердости никеля при холодной и низкотемпературной деформации под давлением / В.П. Пилюгин, Т.М. Гапонцева, Т.И. Чашухина, Л.М. Воронова, Л.И. Щинова, М.В. Дегтярев // *Физика металлов и металловедение*. – 2008. – Т.105, N4. – С.438-448.
50. Structure evolution and stability of copper deformed at 80 K / L.M. Voronova, T.I. Chashchukhina, M.V. Degtyarev, V.P. Pilyugin // *Russian Metallurgy*. – 2012. - N.4. – P.303-306.
51. Исследование фазового состава и гомогенности сплавов системы Fe-Cu, полученных механоактивацией под давлением / Е.Г. Чернышев, В.П. Пилюгин, А.М. Пацелов, В.В. Сериков, Н.М. Клейнерман // *Физика металлов и металловедение*. – 2001. – Т.92, N2. – С. 80-86.
52. Образование неравновесных твёрдых растворов Fe-Cu и Fe-Vi при сильной пластической деформации и последующем нагреве / В.А.Теплов, В.П.Пилюгин, Е.Г.Чернышёв, В.С.Гавико, Н.М.Клейнерман, В.В.Сериков // *Физика металлов и металловедение*. – 1997. – Т.84, N3. – С.82-94.

53. Механизмы формирования и свойства неравновесных нанокристаллических твердых растворов систем ограниченной растворимости / В.П. Пилюгин, И.Л. Солодова, А.М. Пацелов, Е.Г. Чернышёв // Тезисы докладов Восьмого Международного Уральского Семинара «Радиационная физика металлов и сплавов», Снежинск, Россия. – 2009. – С. 104-105.
54. Nanocrystalline structure of non-equilibrium Fe-Cu alloys obtained by severe plastic deformation under pressure / V.A.Teplov, V.P.Pilyugin, V.S.Gaviko, E.G.Chernyshov // Nanostructured Materials. – 1995. – V.6, N1-4. – P.437-440.
55. Добромыслов, А.В. Механическое легирование сплавов системы титан-медь под высоким давлением / А.В. Добромыслов, Р.В. Чурбаев, В.А. Елькин // Физика металлов и металловедение. – 1999. – Т.87, N2. – С. 59-64.
56. Dobromyslov, A.V. Synthesis of nanocrystalline and amorphous alloys from elementary powders by intensive plastic deformation under high pressure / A.V. Dobromyslov, R.V. Churbaev // International Journal of Modern Physics B. – 2010. – V.24, N6-7. P.722–729.
57. Dutkiewicz, J. The Zn-Zr (Zinc-Zirconium) System / J. Dutkiewicz // Journal of Phase Equilibria. – 1992. – V.13, N4. – P.430–433.
58. Phase transformations in Ti-Fe alloys induced by high pressure torsion / B.B. Straumal, A.R. Kilmametov, Yu. Ivanisenko, A.S. Gornakova, A.A. Mazilkin, M.J. Kriegel, O.B. Fabrichnaya, B. Baretzky, H. Hahn // Advanced Engineering Materials. – 2015. – V.17. – P.1835-1841.
59. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т. / под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1997. – 1024 с.
60. Critical strain for mechanical alloying of Cu–Ag, Cu–Ni and Cu–Zr by high-pressure torsion / Y.F. Sun, H. Fujii, T. Nakamura, N. Tsuji, D. Todaka, M. Umemoto // Scripta Materialia. – 2011. – V.65. – P.489–492.
61. Phase transitions in Cu-based alloys under high pressure torsion / B.B. Straumal, A.R. Kilmametov, A. Korneva, A.A. Mazilkin, P.B. Straumal, P. Zieba, B. Baretzky // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – V.707. – P.20-26.
62. Transformations of Cu(In) supersaturated solid solutions under high-pressure torsion / B.B. Straumal, A.R. Kilmametov, A.A. Mazilkin, L. Kurmanaeva, Y. Ivanisenko, A. Korneva, P. Zieba, B. Baretzky // Materials Letters. – 2015. – V.138. – P.255-258.
63. Непрерывная регистрация крутящего момента при деформации сдвигом как метод оценки эволюции структурно-фазовых превращений / Е.А. Печина, С.М. Иванов, В.И. Ладьянов, Д.И. Чуков, Г.А. Дорофеев, Е.В. Кузьминых, М.И. Мокрушина // Деформация и разрушение материалов. – 2013. – N.4. – С. 41-48.

64. Competition between precipitation and dissolution in Cu-Ag alloys under high pressure torsion / B.B. Straumal, V. Pontikis, A.R. Kilmametov, A.A. Mazilkin, S.V. Dobatkin, B. Baretzky // *Acta Materialia*. – 2017. – V.122. – P.60-71.
65. Свойства элементов: Справочное издание / под ред. М.Е. Дрица. – М.: Металлургия, 1985. – 672 с.
66. Физико-химические свойства элементов. Справочник / под ред. Г.В. Самсонова. – Киев: Наукова Думка, 1965. – 808 с.
67. Штремель, М.А. Прочность сплавов. Ч.1, Дефекты решётки / М.А. Штремель. – М.: Металлургия, 1982. – 279 с.
68. Ke-sheng, Z. Effect of temperature on mechanical alloying of Cu-Zn and Cu-Cr system / Z. Ke-sheng, X. Sheng-qi, Z. Jing-en // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2009. – V.19. – P.1206-1214.
69. Юм-Розери, В. Атомная теория для металлургов / В. Юм-Розери. – М.: Металлургиздат, 1955. – 332 с.
70. Pabi, S.K. Mechanism of mechanical alloying in Ni-Al and Cu-Zn systems / S.K. Pabi, B.S. Murty // *Materials Science and Engineering A*. – 1996. – V.214. – P.146-152.
71. Tian, Y.Z. Microstructures and tensile deformation behavior of Cu-16 wt.%Ag binary alloy / Y.Z. Tian, Z.F Zhang // *Materials Science and Engineering A*. – 2009. – V.508. – P.209-213.
72. Liu, J.B. Microstructure evolution and properties of Cu-Ag microcomposites with different Ag content / J.B. Liu, L. Meng, Y.W. Zeng // *Materials Science and Engineering A*. – 2006. – V.435-436. — P.237-244.
73. Аврамов, Ю.С. Сплавы на основе систем с ограниченной растворимостью в жидком состоянии (теория, технология, структура и свойства): Монография / Ю.С. Аврамов, А.Д. Шляпин. – М.: Интерконтакт наука, 2002. – 372 с.
74. P.R. Subramanian, J.H. Perepezko. The Ag-Cu (Silver-Copper) System / P.R. Subramanian, J.H. Perepezko // *Journal of Phase Equilibria*. – 1993. – V.14, N1. – P.62-75.
75. Murray, J.L. Calculations of Stable and Metastable Equilibrium Diagrams of the Ag-Cu and Cd-Zn Systems / J.L. Murray // *Metallurgical Transactions A*. – 1984. – V.15, N2. – P.261-268
76. ГОСТ 6836-2002 Серебро и сплавы на его основе. Марки. – М.: Стандартинформ, 2006. – 4 с.
77. Freudenberger, J. Mechanical properties of Cu-based Micro- and Macrocomposites / J. Freudenberger, W. Grunberger, E. Botcharova, A. Gaganov, L. Schultz // *Advanced Engineering Materials*. – 2002. – V.4. – P.677-681.

78. Deformation mechanisms during severe plastic deformation of a Cu-Ag composite / K.S. Kormout, P. Ghosh, V. Maier-Kiener, R. Pippan // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – V.695. – P.2285–2294.
79. The Au-Co (Gold-Cobalt) system / H. Okamoto, T. B. Massalski, T. Nishizawa, M. Hasebe // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. – 1985. – V.6, N5. – P.449-454.
80. Xinming, Z. Study of metallurgical and electrodeposited Au-Co metastable solid solutions / Z. Xinming, H.R. Khan, Ch.J. Raub // *Journal of the Less-Common Metals*. – 1984. – V.96. – P.249-256.
81. Туманов, В.И. Свойства сплавов системы карбид вольфрама-кобальт / В.И. Туманов – М.: Металлургия, 1972. – 231 с.
82. Киффер, Р. Твердые сплавы / Р. Киффер, Ф. Бенезовский. – М.: Металлургия, 1971. – 392 с.
83. ГОСТ 4543-71 Сталь качественная и высококачественная. Сортовой и фасонный прокат, калиброванная сталь. Часть 1. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. – 63 с.
84. Брэдли К. Применение техники высоких давлений при исследованиях твердого тела / К. Брэдли. - М.: Мир, 1972. – 232 с.
85. Кузнецов, Р.И. Установка для осуществления сдвига под давлением / Р.И. Кузнецов, В.П.Пилюгин // Тезисы докладов IV Всесоюзной конференции «Гидростатическая обработка материалов», Донецк. – 1985. – С.275;
86. Кузнецов, Р.И. Комплекс аппаратуры для исследования пластической деформации твердых тел под давлением / Р.И. Кузнецов, В.И. Быков, В.П. Чернышев, В.П. Пилюгин // *Приборы и техника эксперимента*. – 1988. – N.1. – С.246-247.
87. Saunders, I. Deformation of metals to high strains using combination of torsion and compression / I. Saunders, J. Nutting // *Metal Science*. – 1984. - V.18. – P.571-575.
88. Дегтярев, М.В. Стадийность эволюции микроструктуры железа и конструкционных сталей при сдвиге под давлением / М.В. Дегтярев // *Физика металлов и металловедение*. – 2005. – Т.99, N6. – С.47-60.
89. Деформационное упрочнение и структура конструкционной стали при сдвиге под давлением / М.В. Дегтярев, Т.И. Чашухина, Л.М. Воронова, Л.С. Давыдова, В.П. Пилюгин // *Физика металлов и металловедение*. – 2000. - Т.90, N6. – С. 83-90.
90. Эволюция структуры ГЦК монокристаллов при больших пластических деформациях / Н.А. Смирнова, В.И. Левит, В.П. Пилюгин, Р.И. Кузнецов, Л.С. Давыдова, В.А. Сазонова // *Физика металлов и металловедение*. – 1986. – Т.61, N6. – С.1170-1177.

91. Валиев, Р.З. Кристаллогеометрический анализ межкристаллитных границ в практике электронной микроскопии / Р.З. Валиев, А.Н. Вергазов, В.Ю. Герцман. – М.: Наука, 1991. – 232 с.
92. Верещагин, Л.Ф. Аппаратура и методы измерения сдвига в твердых телах при высоких давлениях / Л.Ф. Верещагин, Е.В. Зубова, В.А. Шапочкин // Приборы и техника эксперимента. – 1960. – N.5. – С. 89-93.
93. Верещагин, Л.Ф. Изучение распределения нормального давления на установке типа наковален Бриджмена методом измерения напряжения сдвига / Верещагин Л.Ф., Зубова Е.В., Апарников Г.Л. // Доклады Академии наук СССР. – 1971. – Т.196, N5. – С. 1057-1060.
94. The Limits of Refinement by Severe Plastic Deformation / R. Pippan, F. Wetscher, M. Hafok, A. Vorhauer, I. Sabirov // Advanced Engineering Materials. – 2008. – V.8, N11. – P.1046-1056.
95. Wetscher F. Strain hardening during high pressure torsion deformation / F. Wetscher, A. Vorhauer, R. Pippan // Materials Science and Engineering: A. – 2005. – V.410-411. – P.213-216.
96. Towle, L.C. Shear Strength of Grossly Deformed Solids / L.C. Towle, R.E. Riecker // Science. – 1969. – V.163. – P.41-47.
97. Riecker, R.E. Shear Strength of Grossly Deformed Cu, Ag and Au at High Pressures and Temperatures / R.E. Riecker, L.C. Towle // Journal of Applied Physics. – 1967. - V.38, N13. – P.5189-5194.
98. Towle, L.C.. Shear-Strength and Friction Measurement on Thin Layers under High Pressure / L.C. Towle // Journal of Applied Physics. – 1971. – V. 42, N6. – P.2368-2376.
99. Момент кручения как *in situ* индикатор структурно-фазовых превращений при деформации в наковальнях Бриджмена / Е.А. Печина, Г.А. Дорофеев, В.И. Ладьянов, С.М. Иванов // Фазовые превращения и прочность кристаллов: Сборник тезисов VII Международной конференции (Черноголовка 29 окт. – 2 нояб., 2012). – 2012. – С. 141.
100. Измерение момента кручения в процессе интенсивной пластической деформации в наковальнях Бриджмена / С.М. Иванов, Е.А. Печина, В.И. Ладьянов, Г.А. Дорофеев, В.П.Пилюгин, Е.В. Кузьминых // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2013. – Т.79, N7. – С.49-51.
101. Непрерывная регистрация крутящего момента при деформации сдвигом как метод оценки эволюции структурно-фазовых превращений / Е.А. Печина, С.М. Иванов, В.И.

- Ладьянов, Д.И. Чуков, Г.А. Дорофеев, Е.В. Кузьминых, М.И. Мокрушина // Деформация и разрушение материалов. – 2013. – №4. – С.41-48.
102. In situ барическая зависимость сопротивления сдвигу ГЦК (Cu, Ag, Au, Fe-Ni) металлов / Толмачев Т.П., Брытков Д.А., Судакова А.В., Пилюгин В.П. // Сборник материалов конференции XIX Петербургские чтения по проблемам прочности. Ч.2. - 2010. – С. 322.
103. ГОСТ Р 55223-2012 Динамометры. Общие метрологические и технические требования. - М.: Стандартинформ, 2013. - 45 с.
104. Мехеда, В.А. Тензометрический метод измерения деформаций: учебное пособие / В.А. Мехеда. – Самара: Издательство Самарского государственного аэрокосмического университета, 2011. – 56 с.
105. New station at the 4th beamline of the VEPP-3 storage ring / A.I. Ancharov, A.Yu. Manakov, N.A. Mezentsev, B.P. Tolochko, M.A. Sheromov, V.M. Tsukanov // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2001. – V.470, N1-2. – P.80-83.
106. Барабаш, О.М. Структура и свойства металлов и сплавов / О.М. Барабаш, Ю.Н. Коваль – Киев: Наукова думка, 1986. – 599 с.
107. Харитонов, Л.Г. Определение микротвердости / Л.Г. Харитонов. – М.: Металлургия, 1967. – 48 с.
108. ГОСТ 9450-76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. – М.: Издательство стандартов. 1993. – с. 34.
109. Толковый металлургический словарь. Основные термины / Г.А. Лопухов, В. А. Цирульников, В.И. Куманин, Н. М. Фонштейн, Г.М. Глинков, Л. А. Ковалёва, В.Н. Самаров, А. И. Крашенинников; под. ред. В.И. Кумарина. – М.: Русский язык, 1989. – 446 с.
110. Геллер, Ю.А. Материаловедение. Методы анализа, лабораторные работы и задачи / Ю.А. Геллер, А.Г. Рахштадт // М.: Металлургия, 1983. – 384 с.
111. Иванов, А.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков, Я.С. Уманский. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.
112. Хейденрайх, Р. Основы просвечивающей электронной микроскопии / Р. Хейденрайх. – М.: Мир. 1966. – 472 с.

113. Генерация и накопление точечных дефектов в процессе пластической деформации в монокристаллах с ГЦК-структурой / В.А. Старенченко, Д.Н. Черепанов, Ю.В. Соловьева, Л.Е. Попов // Известия ВУЗов. Физика. – 2009. – N.4. – С. 60–71.