

ГОХФЕЛЬД НИКОЛАЙ ВИКТОРОВИЧ

**ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ
АТОМНОУПОРЯДОЧИВАЮЩИХСЯ СПЛАВОВ НА
ОСНОВЕ Cu-Pd И Cu-Au, ПОДВЕРГНУТЫХ
ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ И
ПОСЛЕДУЮЩИМ ОТЖИГАМ**

Специальность 01.04.07 —
Физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

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

Научный руководитель: **Пушин Владимир Григорьевич**, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории цветных сплавов, ФГБУН Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, г. Екатеринбург

Официальные оппоненты: **Ивченко Владимир Александрович**, доктор физико-математических наук, профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории пучковых воздействий, ФГБУН Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук (ИЭФ УрО РАН), г. Екатеринбург

Смирнов Александр Сергеевич, кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории механики деформации, ФГБУН Институт машиноведения Уральского отделения Российской академии наук (ИМАШ УрО РАН), г. Екатеринбург

Ведущая организация: ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН), г. Томск

Защита состоится 20 марта 2020 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 004.003.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики металлов имени М.Н.Михеева Уральского отделения Российской академии наук по адресу: 620108 г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, д. 18.

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

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью учреждения, просьба направлять по адресу: 620108 г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, д. 18, ученому секретарю диссертационного совета Д 004.003.01.

Автореферат разослан ____ 20__ года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 004.003.01,
доктор физико-математических наук

Чарикова Татьяна Борисовна

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования и степень её разработанности.

Развитие транспортной, химической, энергетической индустрии, авиакосмической техники, судостроения диктует необходимость разработки и создания новых материалов, способных функционировать в разнообразных условиях. К данным материалам относятся атомноупорядоченные сплавы на основе благородных металлов, обладающих особыми свойствами, такими как высокая коррозионная стойкость, низкое электросопротивление, подходящие магнитные и оптические свойства. Вместе с тем, для их практического применения всё более востребованным становится комплексное сочетание необходимых эксплуатационных характеристик, обеспечивающих наряду с достаточными электрорезистивными и электроконтактными свойствами высокие прочность, пластичность, коррозионную стойкость. При этом, несомненно, важными остаются простота химического состава создаваемых или усовершенствуемых материалов, технологичность металлургического процесса и последующих производственных переделов на имеющемся оборудовании.

К числу основных современных методов повышения механических свойств металлических сплавов относятся способы, обеспечивающие наноструктурное упрочнение за счет формирования дислокационной субструктуры, распада пересыщенного твердого раствора с образованием высокодисперсных выделений, доменной субструктуры в атомноупорядочивающихся сплавах и, наконец, измельчения зеренной структуры поликристаллов вплоть до наноразмерного масштаба. Подчас эффективным является совмещение различных механизмов упрочнения в одном металлическом сплаве. Так, в ряде сплавов интенсивная мегапластическая деформация (МПД) может обеспечить образование ультрамелкозернистых структурных состояний с размером зерен-нанокристаллитов от 10 до 100 нм. Однако, если влияние МПД очень подробно изучается в течение последних 20-30 лет на самых разных металлических системах (чистых металлах, модельных и промышленных сплавах), то такие систематические исследования на атомноупорядочивающихся сплавах, особенно специального индустриального назначения, практически отсутствуют.

Целью данной диссертационной работы является установить основные закономерности структурных и фазовых превращений, структурно-морфологических особенностей и свойств атомноупорядочивающихся сплавов на медно-палладиевой и медно-золотой основах, подвергнутых мегапластической деформации и последующим отжигам.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи:**

1. Определить закономерности деформационно-индуцированных структурно-фазовых превращений при мегапластической деформации и особенности изменения электросопротивления и механических свойств атомноупорядочивающихся сплавов Cu_3Pd , $Cu_{72}Pd_{28}$, $Cu_{72}Au_{24}Ag_4$ и золота 585 пробы при различных условиях деформирования.
2. Установить влияние различной температуры деформирования на структурные превращения, механизмы и кинетику упорядочения сплавов при последующих отжигам и их свойства.
3. Выяснить роль легирования железом и серебром в формировании структуры и свойств сплавов Cu_3Pd и Cu_3Au , подвергнутых мегапластической деформации.
4. Выявить особенности высокоэнергетического лазерного воздействия на структуру и свойства сплава Cu_3Pd .

Научную новизну диссертационной работы определяют следующие научные результаты:

1. Впервые показано, что мегапластическая деформация приводит к полному атомному разупорядочению и формированию высокопрочного ультрамелкозернистого состояния в исходно атомноупорядоченных сплавах на основе систем $Cu - Pd$ и $Cu - Au$. Процессы атомного разупорядочения и диспергирования происходят совместно.
2. Обнаружен эффект ускорения процесса атомного упорядочения при отжиге сплавов после предварительной мегапластической деформации, обусловленный совместными механизмами первичной рекристаллизации и одновременного атомного упорядочения посредством деформационно-индуцированного гомогенного и особенно гетерогенного роста атомноупорядоченных кристаллитов-доменов. Установлено, что мегапластическая деформация и последующая термообработка при температурах ниже фазового перехода «порядок-беспорядок» позволяет получить высокопрочное ультрамелкозернистое и низкоэлектрорезистивное атомноупорядоченное состояний.
3. Установлено, что мегапластическая деформация при криогенной температуре ($T = 77\text{ K}$) приводит к более сильному, чем деформация на те же степени при комнатной температуре, упрочнению сплава Cu_3Pd и эффект большего упрочнения сохраняется при последующем низкотемпературном отжиге (особенно при $300 - 400\text{ }^\circ\text{C}$), ответственном за атомное упорядочение ультрамелкозернистого сплава.
4. Определены этапы последовательного развития мегапластической деформации, начиная с умеренных величин ($e = 0,5$) до сверхбольших ($e = 7,3$), ответственных за формирование субмикро- и нанокристаллических состояний. Обнаружено два новых эффекта: температура фазового перехода «порядок-беспорядок» существенно возросла (от 465 до $535\text{ }^\circ\text{C}$) при отжиге сплава Cu_3Pd в исходном ультрамелкозернистом состоянии; одновременно с этим значительно ускорился процесс атомного упорядочения при изотермической обработке после мегапластической деформации и последующем охлаждении после нагрева выше температуры фазового перехода «порядок-беспорядок».

Теоретическая и практическая значимость. Установленные в работе экспериментальные данные дополняют представления о физике процессов, протекающих при мегапластической деформации атомноупорядочивающихся сплавов. Разработанный деформационно-термический способ, сочетающий мегапластическую деформацию волочением (или прокаткой при комнатной температуре) и отжиг, был апробирован для получения высокопрочного пластичного атомноупорядоченного сплава Cu_3Pd . Достигнуты высокие прочностные ($\sigma_{0.2}$ в пределах $550 \div 750\text{ МПа}$; $\sigma_B - 670 \div 1000\text{ МПа}$) и пластические (δ в пределах $5-11\%$) свойства проволок в атомноупорядоченном состоянии. Результаты, полученные при исследовании микроструктуры и свойств сплавов после мегапластической деформации и последующих отжигов, дают возможность рекомендовать их для практического использования с целью эффективного измельчения структуры, повышения прочностных и пластических характеристик атомноупорядоченных низкоомных электрорезистивных и электроконтактных сплавов.

Методология и методы исследования. Методология и основные подходы исследования заключались в необходимости получения высокопрочных, пластичных низкоомных атомноупорядоченных сплавов систем $Cu - Pd$ и $Cu - Au$ за счет использования мегапластической деформации и отжига на атомное упорядочение. В качестве основных для решения поставленных задач

были выбраны методы просвечивающей электронной микроскопии, растровой электронной микроскопии и рентгеновского фазового и структурного анализа, измерения электросопротивления, твердости и механических свойств на растяжение. Данные методы позволяют надежно идентифицировать фазовый и химический состав, тонкую структуру и морфологию исходной фазы, с высокой точностью определять тип и параметры кристаллической решетки, их изменения от температуры, а также получать сведения о электрических, прочностных и пластических свойствах сплавов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Мегапластическая деформация, наряду с деформационно-индуцированным атомным разупорядочением приводит к формированию высокопрочного ультрамелкозернистого состояния в сплавах $Cu - Pd$ и $Cu - Au$.
2. Мегапластическая деформация приводит к ускорению процесса атомного упорядочения при последующей термообработке, сохраняющей высокопрочное ультрамелкодисперсное состояние, в том числе за счет барьерного эффекта торможения дисперсными частицами.
3. Температура фазового перехода «порядок-беспорядок» возрастает в сплаве Cu_3Pd , подвергнутом мегапластической деформации.
4. Сочетание мегапластической деформации волочением (или прокаткой при комнатной температуре) и отжига позволяют получить высокие прочностные ($\sigma_{0.2}$ в пределах $550 \div 750$ МПа; $\sigma_B - 670 \div 1000$ МПа) и пластические (δ в пределах 5-11%) свойства проволок сплава Cu_3Pd в атомноупорядоченном состоянии.
5. Определена схема формирования структуры и свойств сплава Cu_3Pd при импульсном лазерном воздействии.

Достоверность результатов работы обеспечена использованием современного, аттестованного метрологического экспериментального научного оборудования и измерительных приборов, применением взаимодополняющих методов и апробированных методик анализа структуры и физических свойств, устойчивой воспроизводимостью результатов, полученных для образцов разного состава, а также соответствием установленных в работе результатов с известными данными других авторов по структуре и свойствам сплавов на основе $Cu - Pd$ и $Cu - Au$.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на следующих российских и международных конференциях: VIII Молодежный семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (г. Екатеринбург, 2007), IX Международная научно-техническая конференция «Уральская школа - семинар металлословов - молодых ученых», (г. Екатеринбург, 2008), V Международная конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов» (г. Черноголовка, 2008), XI Международная конференция «Дислокационная структура и механические свойства металлов и сплавов» (г. Екатеринбург, 2008), X Молодёжная школа - семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (г. Екатеринбург, 2009), III Всероссийская конференция по наноматериалам НАНО-2009 (г. Екатеринбург, 2009), XI Всероссийская молодёжная школа - семинар по проблемам физики конденсированного состояния (г. Екатеринбург, 2010), XI Уральская школа - семинар молодых учёных - металлословов и Международная научная школа для молодёжи «Материаловедение и металлофизика лёгких сплавов» (г. Екатеринбург, 2010), 19 Петербургские чтения по проблемам прочности, (г. С. Петербург, 2010), XII Всероссийская молодёжная школа - семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (г. Екатеринбург, 2011), XII Международный семинар «Дислокационная структура и механические свойства металлов и сплавов» (г. Екатеринбург, 2011), 51 Международная конференция «Актуальные проблемы прочности» (г.

С. Петербург, 2011), Вторые Московские чтения по проблемам прочности (г. Москва, 2011), 7 Летняя межрегиональная школа физиков (г. Красноярск, 2011), XIII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (г. Екатеринбург, 2012), VII Международная конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов» (г. Черноголовка, 2012), XIV Международная научно - техническая Уральская школа - семинар металлослов - молодых учёных (г. Екатеринбург, 2013), 54 Международная конференция «Актуальные проблемы прочности» (г. Екатеринбург, 2013), XIV Всероссийская школа - семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (г. Екатеринбург, 2013), XIII Международная конференция Дислокационная структура и механические свойства металлов и сплавов (г. Екатеринбург, 2014), XV Всероссийская школа - семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (г. Екатеринбург, 2014), 8 Международная конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов» (г. Черноголовка, 2014), XVI Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (г. Екатеринбург, 2015), XIX Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (г. Екатеринбург, 2018), XX Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (г. Екатеринбург, 2019).

Соответствие диссертации паспорту специальности. Изложенные в диссертации результаты соответствуют 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 химического, изотропного состава, температуры и давления» и пункту 3 «Изучение экспериментального состояния конденсированных веществ (сильное сжатие, ударные воздействия, изменения гравитационных полей, низкие температуры), фазовых переходов в них и их фазовые диаграммы состояния» паспорта специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Личный вклад. Диссертационная работа выполнялась Н. В. Гохфельдом под научным руководством и при участии профессора, д.ф.-м.н. В. Г. Пушина. Лично автором выполнены пробоподготовка, электро-эрозийная резка, шлифовка, химическое и электро-химическое травление, ионное утонение, полный цикл приготовления фольг для просвечивающей электронной микроскопии, исследования структуры методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеновского фазового и структурного анализа (РФСА), измерения микротвердости, проведение испытаний на разрыв, обработка, анализ и обобщение полученных данных. Анализ методами ПЭМ и РЭМ выполнялся автором совместно с сотрудниками лаборатории цветных сплавов к.ф.-м.н. Л. Н. Буйновой и Н. В. Николаевой на оборудовании ЦКП ИФМ УрО РАН. Исследования механических свойств на растяжение проводились автором проводились совместно с к.т.н. А. В. Пушиным. Деформирование образцов методом кручения при высоком гидростатическом давлении (КВД) осуществлялось совместно с к.ф.-м.н. В.П. Пилюгиным в лаборатории физики высоких давлений ИФМ УрО РАН. Изучение электросопротивления производилось совместно с д. ф.-м. наук Н. И. Коуровым в лаборатории низких температур ИФМ УрО РАН.

Публикации. Основные результаты по теме диссертации опубликованы в 35 печатных изданиях, 5 из которых изданы в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, 2 в журналах не входящих в перечень ВАК, 28 — в тезисах докладов и материалах международных и российских научных конференций.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, семи глав и заключения. Полный объем диссертации **155** страницы, включая с **102** рисунка, **30** формул и **10** таблиц. Список литературы содержит **232** наименования.

Работа выполнена по теме государственного задания «Структура» (№ гос. регистрации 0120463331) при частичном финансировании следующих программ: Госконтракт №02.513.11.3197; Проект РФФИ №08-02-00844; Проект УрО РАН №12-П-2-1060; Проект УрО РАН №15-9-2-17.

Содержание работы

Во **введении** обосновывается актуальность исследований, проводимых в рамках данной диссертационной работы, приводится обзор научной литературы по изучаемой проблеме, формулируется цель, ставятся задачи работы, излагается научная новизна и практическая значимость представляемой работы.

Первая глава посвящена анализу литературных данных особенностей периодических структур, где подробно описаны механизмы и физические принципы формирования антифазных границ (АФГ), показаны основные методы и методики исследования периодических сверхструктур. Рассмотрено влияние упорядочения на электросопротивление и изменение физических свойств атомноупорядоченных сплавов после воздействия МПД. Также в главе показаны особенности лазерной сварки металлов.

Вторая глава посвящена описанию материалов исследования, методам и режимам их термо-механической обработки, экспериментальным методикам исследования структурных характеристик и комплекса физико-механических свойств.

В качестве объектов для исследования были выбраны модельные атомноупорядочивающиеся сплавы $Cu_{75}Pd_{25}$ (25 ат. %Pd), $Cu_{72}Pd_{28}$ (28 ат. %Pd), $Cu_3Au + 4\%Ag$, $Cu_{74.5}Pd_{24.5}Fe_{1.0}$ и промышленный сплав золота 585 пробы, химический состав которых представлен в таблице 1 по данным РЭМ.

Таблица 1 — Химический состав образцов в исходном состоянии

Сплав	Cu, ат. %	Pd, ат. %	Au, ат. %	Ag, ат. %	Fe, ат. %
Cu_3Pd	75,7	24,3	—	—	—
$Cu_{72}Pd_{28}$	71,8	28,2	—	—	—
$Cu_{74.5}Pd_{24.5}Fe_{1.0}$	74,6	24,4	—	—	1,0
$Cu_{72}Au_{24}Ag_4$	70,5	—	25,7	3,8	—
585 проба	57,5	—	33,8	8,7	—

Слитки сплавов изготавливали электродуговой вакуумной плавкой (при 10^{-4} мм рт. ст.) из меди, золота и серебра чистотой 99,99 % и палладия 99,98 %. Из части выплавленных слитков с помощью электроискрового станка изготавливали образцы в виде пластин или дисков, из части слитков были получены проволоочные образцы (диаметром 0,3 и 0,15 мм) путем многократного волочения исходных прутков диаметром 1,8 мм. Деформирование кручением под высоким давлением осуществлялось с помощью наковален Бриджмена, для деформации использовали схему с открытыми бойками с полостью.

Отжиг, в том числе после деформации при комнатной температуре и в жидком азоте, осуществляли в ампулах Пирекса, предварительно вакуумированных до 10^{-5} мм рт. ст., в электропечи ПМ-1,0-7.

Обработка лазером осуществлялась на роботизированной лазерной установке KUKA KR 120 HR с установленной головкой IPG и волоконным твердотельным иттербиевым лазером мощностью до 10 кВт.

Растровую электронную микроскопию на отражение и аттестацию химического состава выполняли на микроскопе Quanta 200 Pegasus, с ускоряющим напряжением до 30 кВ, увеличением: 50 - 1 000 000, с разрешением 5 нм.

Просвечивающая электронная микроскопия выполнялась на трех просвечивающих микроскопах - JEM-200 CX (максимальное ускоряющее напряжение 200 кВ, Теснаи G^2 30 и Philips CM-30, схожих по своим характеристикам (максимальное ускоряющее напряжение 300 кВ, разрешающая способность 0,14 нм (по линиям) и 0,20 нм (по точкам, увеличение - до 1 млн. крат). Анализ распределения размера зерен выполнялся с помощью компьютеризированной системы анализа изображений «SIAMS-600». Рентгенодифрактометрический фазовый и структурный анализ проводили на дифрактометрах ДРОН-ЗМ и ДРОН-4, используя излучение $\text{Cu } K_\alpha$, монохроматизированное графитовым монокристаллом.

Испытания нанотвердости проводили на приборе Nanotest трёхгранным индентором Берковича. Микротвердость образцов измеряли на микротвердомере PMT-3 согласно ГОСТ 9450 – 76. Растяжение образцов из проволоки на разрыв осуществлялось на приборе Instorn 3345 с максимальной нагрузкой 500 кгс.

Третья глава посвящена исследованию сплавов в исходном состоянии. Изучение исходного состояния образцов сплава $\text{Cu}_{75}\text{Pd}_{25}$ после рекристаллизационного отжига и упорядочения с помощью РЭМ показало, что размер зерен сплава составил 40–110 мкм (средний размер 80 мкм). С-домены оказались достаточно крупными, имели форму пластин, габитус которых параллелен плоскости {110}. Кроме того, структура сплава Cu_3Pd характеризуется слоистым типом длиннопериодной сверхструктуры (ДПСС), что следует из анализа спутных экстрарефлексов на электронограмме (рисунок 1).

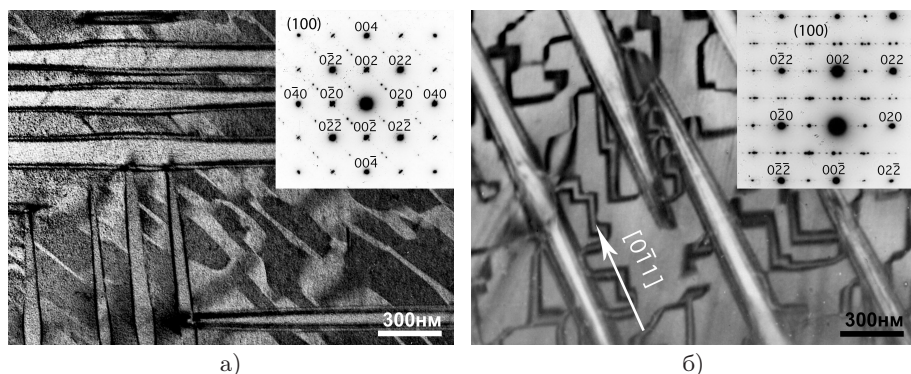


Рисунок 1 — Светлопольные ПЭМ изображения (а, б) и соответствующие микроэлектронограммы (на вставках) (ось зоны $[001]$) доменной структуры сплава Cu_3Pd в исходном атомноупорядоченном состоянии

В нестехиометрическом сплаве $\text{Cu}_{72}\text{Pd}_{28}$ исходная тетрагональная сверхструктура характеризуется меньшими размерами С-доменов и морфологией лабиринтного типа, несколько отличающейся от пакетной, типичной для иерархии С-доменов в сплаве Cu_3Pd .

В сплаве $\text{Cu}_{74.5}\text{Pd}_{24.5}\text{Fe}_{1.0}$ после той же термической обработки на упорядочение, что и для чистого Cu_3Pd , как показали результаты измерений по микродифракционным картинам электронов, средний период длиннопериодной нанодоменной субструктуры увеличивается до $4,1 \text{ a}_{L1_2}$. Легирование 1 ат. % Fe привело к некоторой дестабилизации сверхструктуры $L1_2$ в сплаве Cu_3Pd : увеличению (на 5 %) среднего периода нанодоменной периодической субструктуры, уменьшению размеров термических и C – доменов. Это, прежде всего, обусловлено некоторым уменьшением в тройном сплаве степени атомного порядка вследствие образования атомами Fe твердого раствора замещения в сверхструктуре – Cu_3Pd . Однако, выявленные структурно – морфологические особенности тройного сплава указывают также на увеличение дефектности сплава (большей протяженности АФГ и границ C – доменов в результате измельчения субструктуры) и, как следствие, уменьшения интегральной степени упорядочения сплава. По данным изучения сплава $\text{Cu}_{72}\text{Au}_{24}\text{Ag}_4$ после рекристаллизационного отжига с помощью РЭМ размер зерен сплава составил в исходном состоянии 30–70 мкм, в отличие от сплава 585 пробы, где размер зерен превышал 300 мкм.

В **четвертой главе** приведено описание структуры и свойств сплава Cu_3Pd после мегапластической деформации кручением под высоким гидростатическим давлением при комнатной температуре. Расчет истинной логарифмической степени деформации e при кручении под высоким давлением производился согласно следующему выражению:

$$e = e_{\text{сд}} + e_{\text{ос}}, \quad e_{\text{сд}} = \ln \sqrt{1 + \left(\frac{\theta R}{h_k} \right)^2}, \quad e_{\text{ос}} = \ln \frac{h_0}{h_k},$$

где h_0 и h_k – начальная и конечная высота образца, а R и h_k – расстояние от центра образца и толщина на расстоянии R , соответственно; θ – угол поворота наковальни в радианах. Согласно полученным данным, на начальном этапе деформирования атомное упорядочение в сплаве Cu_3Pd еще сохраняется, что также подтверждается сверхструктурными рефлексами на электронограммах, но затем, минимальное увеличение степени деформирования приводит к образованию сетчатой, либо клубочной ячеистой субструктуры (рисунок 2а). При умеренной пластической деформации ($e = 2.1$) нанодиспергируется внутризеренная субструктура с образованием нанодоменов, атомноупорядоченных по типу $L1_2$. В случае ($e = 5.2$) атомноупорядоченный сплав испытывает все большую субмикро- и нанокристаллическую деформационно индуцированную фрагментацию зеренной структуры.

Максимальное измельчение зерен и их более высокая УЗМ однородность по размерам достигается при $n = 10 - 15$ оборотов, т.е. когда деформация $e = 6,7 - 7,3$ (рисунок 2б). В этом случае большинство зерен после МПД имели размер от нескольких до десятков нанометров. Сверхструктурные рефлекссы на микроэлектронограммах после сильной МПД не наблюдались, доказывая наличие тотального атомного разупорядочения сплава.

Микротвердость сплава непосредственно коррелирует с плотностью дислокаций и размером УМЗ и достигает своего насыщения уже после 5 оборотов. Затем микротвердость меняется незначительно и это говорит о том, что сплав находится в критическом, максимально напряженном метастабильном состоянии и готов к фазовым и структурным переходам, таким как атомное упорядочение или рекристаллизация.

Данные РФСА показывают динамику изменения структуры сплава при измельчении зерен в процессе МПД (рисунок 3). Видно, что вначале при

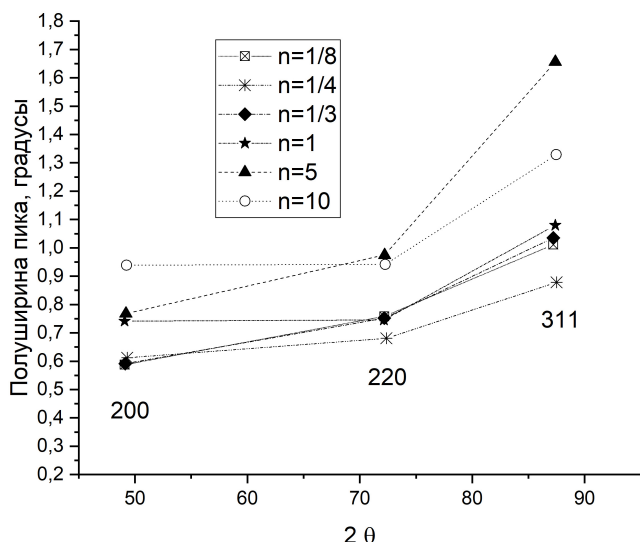


Рисунок 4 — Зависимость полуширины рентгеновских пиков для сплава $\text{Cu}_{75}\text{Pd}_{25}$ от числа оборотов и величины деформации

При температуре отжига 500 °С в более крупных зернах, сформировавшихся, по-видимому, в процессе собирательной рекристаллизации при аномальном росте отдельных зерен, на микродифракционных картинах можно было наблюдать отчетливое расщепление диффузных сверхструктурных рефлексов в основном на 4 рефлекса, характерное для сплавов с периодическими АФГ (вставка рисунок 5б).

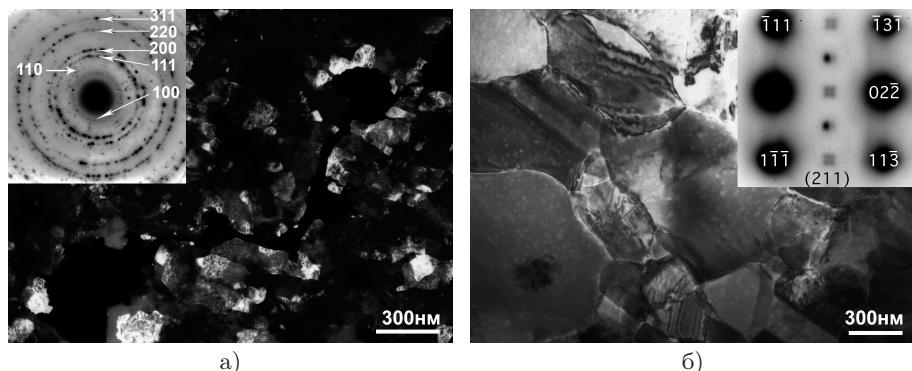


Рисунок 5 — Темно- (а) и светлопольные (б) ПЭМ изображения и соответствующие микроэлектронogramмы (на вставке) сплава Cu_3Pd после МПД ($e = 7,3$) и последующего изохронного отжига при 450 °С (а) и 500 °С (б)

Микротвердость меняется от 1900 МПа в состоянии полного атомного порядка до 3100 МПа после МПД (после 15 оборотов), в процессе которого имеет место формирование наноструктурного состояния и атомное разупорядочение. Последующие отжики при температуре 300, 400, 450 и 500 °С немонотонно уменьшают величину микротвердости. Подъем микротвердости до 2720 МПа и

2710 МПа соответствует высокодисперсному максимально атомноупорядоченно-му УМЗ состоянию.

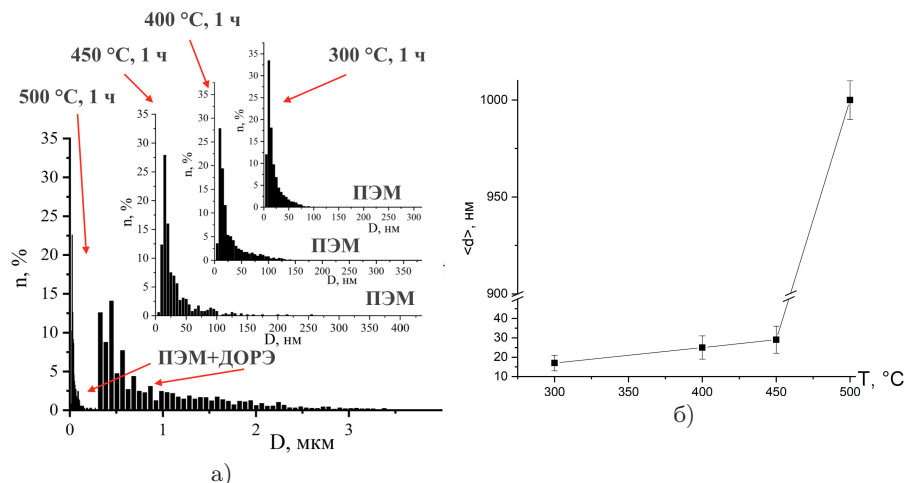


Рисунок 6 — Гистограммы распределения по размерам элементов зеренно-субзеренной структуры в сплаве Cu_3Pd после МПД ($n = 15$) и изохронного отжига (1 ч) при 300(а), 400(б), 450(в) и 500 °C(г)

С целью получения статистически достоверных количественных данных размеры элементов зеренно-субзеренной структуры были измерены двумя методами (по электронно-микроскопическим изображениям на просвет и в режиме сканирования на отражение, ДОРЭ). На рисунке 6а построены гистограммы их распределения для сплава Cu_3Pd после МПД и отжига. Так, в случае отжига при 500 °C, 1 ч, по данным ПЭМ, зерна имели размер от 20 до 300 нм. На рисунке 6б построена температурная зависимость их среднего размера для одночасовых изотермических отжига в интервале 300-500 °C. Аномально быстрый рост и бимодальность распределения зерен по размерам при 500 °C (рисунок 6а нижний), по нашему мнению, могут быть объяснены только тем, что при температуре отжига выше T_c , близкой к 465 °C, в разупорядоченном состоянии процессы рекристаллизации и роста зерен существенно ускоряются.

Микроструктура проволоки после волочения и последующих оджигов на 300, 400, 450 и 500 градусов была схожа со структурой полученных на образцах после деформации при комнатной температуре. Сравнивая полученные результаты, можно увидеть, что после многопроходного волочения на большие деформации ($\epsilon=3.5$ и 5.0) и отжига сплав Cu_3Pd обладает высокими прочностными и удовлетворительными пластическими характеристиками (см. табл. 2).

В сплавах системы Cu–Pd, содержащих 28 ат. %Pd, с использованием КВД и последующих отжига формируется нано- и субмикроструктурная структура. Отжики при 450 °C или 500 °C (от 0,5 до 24 ч) после КВД обеспечивают в сплавах восстановление дальнего атомного порядка, о чем можно судить по хорошо развитой С-доменной структуре и наличию сверхструктурных рефлексивов на микроэлектроннограммах (рисунок 7).

В качестве примера для восстановления дальнего атомного порядка в МПД сплаве $Cu_{72}Au_{24}Ag_4$ был выбран ступенчатый отжиг по схеме 350 °C – 10 ч + 370 °C – 10 ч (рисунок 8а). Для сравнения на крупнозернистом сплаве

Таблица 2 — Механические свойства сплава Cu_3Pd после деформации волочением при комнатной температуре

№ образца	1($e = 3.5$)				2($e = 5.0$)			
Т отжига, °C	300.0	400.0	450.0	500.0	300.0	400.0	450.0	500.0
$\sigma_{0.2}$, МПа	550.0	630.0	550.0	450.0	700.0	730.0	650.0	530.0
σ_B , МПа	870.0	850.0	770.0	670.0	1000.0	900.0	870.0	700.0
δ , %	5.0	5.5	5.5	9.5	5.5	5.0	5.0	11.0

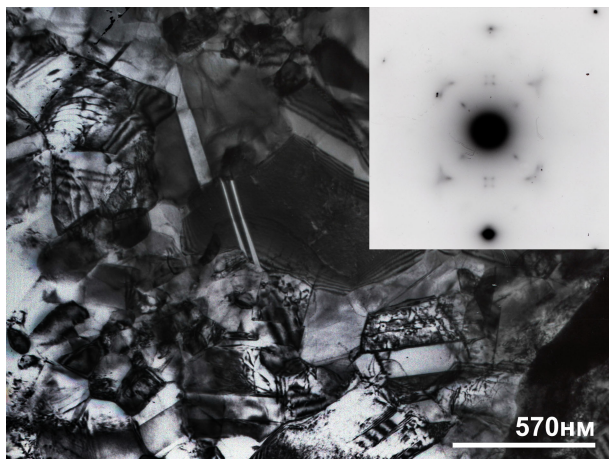


Рисунок 7 — Темнопольное ПЭМ изображение сплава $Cu_{72}Pd_{28}$ после МПД ($n = 15$) и последующего отжига при 450 °C, 1 ч

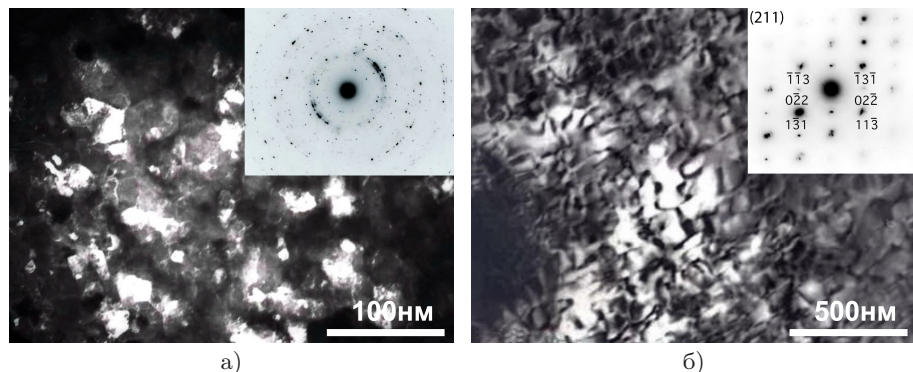


Рисунок 8 — ПЭМ изображения микроструктуры сплава $Cu_{72}Au_{24}Ag_4$ после деформации при $P = 6$ ГПа, $n = 5$ и отжига 350 °C – 10 ч + 370 °C – 10 ч (а) или упорядочения от 430 °C до 200 °C со скоростью 10° в сутки в течение 23 суток (б) и соответствующие микроэлектроннограммы (на вставках)

$Cu_{72}Au_{24}Ag_4$, предварительно обработанном на беспорядок, задавали классический режим упорядочения на полный атомный порядок: охлаждение от 430 до

200 °С со скоростью 10° в сут (рисунок 8б), в результате чего удалось наблюдать начало упорядочения, разрастание структуры термических доменов и расщепление сверхструктурных рефлексов, что также является подтверждением процесса упорядочения.

При МПД в сплаве 585 пробы наблюдается подобная картина, что и для сплава $\text{Cu}_{72}\text{Au}_{24}\text{Ag}_4$ (рисунок 9): высокая дисперсность наноструктурных

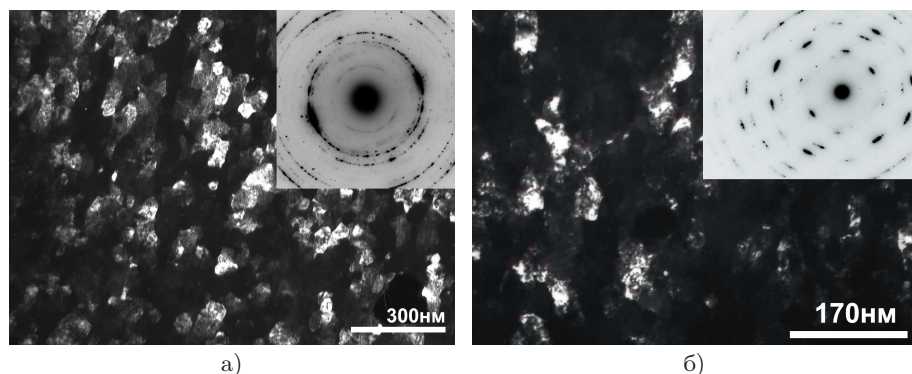


Рисунок 9 — Микроструктура сплава 585 пробы после деформации при $P=6$ ГПа, $n=5$ и ступенчатого отжига (а) (300 °С – 1 ч + 290 °С – 1 ч + 280 °С – 1 ч + 270 °С – 1 ч) или после отжига 250 °С – 4 ч (б) и соответствующие микроэлектронogramмы (на вставках)

зерен. При изотермическом отжиге сплава при 250 °С – 4 ч в процессе рекристаллизации также образовывались нанозерна размером менее 100 нм. На электронограммах рефлексы отдельных крупных зерен образовывали точечные сетки двойникового типа по системе $\{111\} \langle 11\bar{2} \rangle$.

В пятой главе приведено описание структуры и свойств сплава Cu_3Pd после МПД при криогенной температуре и последующих отжигов. МПД при

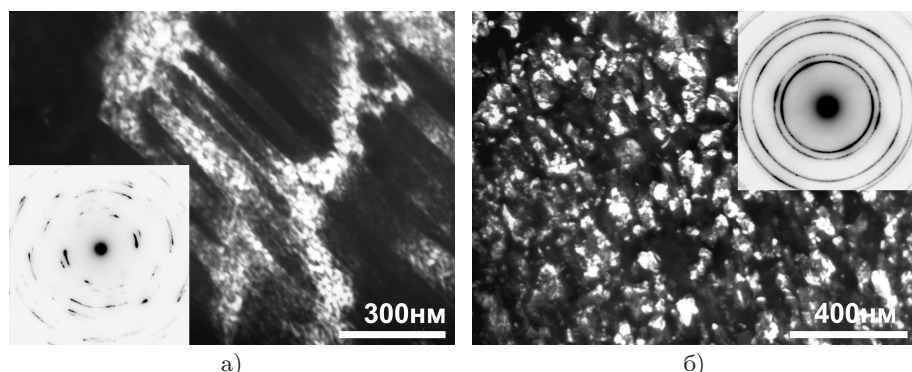


Рисунок 10 — Светло- (а) и темнопольные (б) ПЭМ изображения и соответствующая микроэлектронogramма (на вставке) сплава Cu_3Pd после криогенной МПД на $n = 0,5$ (а) и $n = 10$ (б) оборотов

криогенной температуре протекает качественно аналогично МПД при комнатной, за исключением выявленных различий в степени диспергирования и накопленного упрочнения сплава, что следует из данных по микротвердости (рисунок 10).

Атомноупорядоченная структура сплава, представленная на рисунке 11, сформировалась после отжига на $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ уже после 1 ч выдержки, тогда как для сплава, продеформированного при комнатной температуре подобная ультрамелкозернистая атомноупорядоченная структура возникла лишь после отжига 24 ч при той же температуре $450\text{ }^{\circ}\text{C}$.

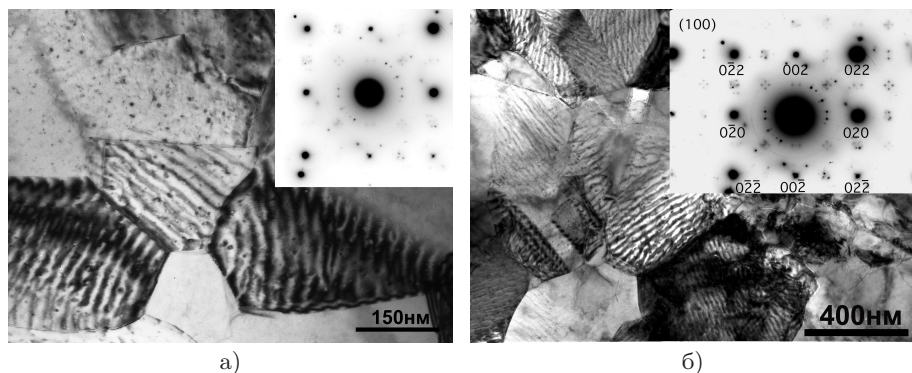


Рисунок 11 — ПЭМ изображения структуры сплава Cu_3Pd после криогенной МПД на $n = 5$ оборотов и последующего отжига при $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1 ч

Полосчатый контраст типа муара образуется в результате сопрягающихся АФГ (рисунок 11).

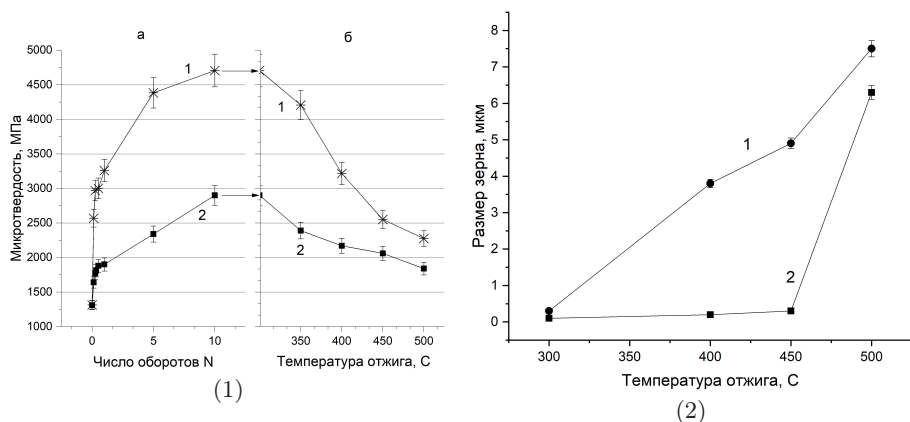


Рисунок 12 — Микротвердость сплава Cu_3Pd (1) после различных условий МПД (а) и последующего отжига (б) и температурная зависимость максимального размера зерен после МПД при разных температурах (кривые 1, 2) и отжига в течение 1 ч (2)

Измерение микротвердости проводили от центра в трех направлениях по радиусу. На рисунке 12(1) представлена зависимость микротвердости сплавов после криодеформации (кривая 1) и МПД при комнатной температуре (кривая 2) от числа оборотов, рисунок 12(1)а и температуры отжига, рисунок 12(1)б.

В МПД сплавах при определенной температуре начинается аномальный рост зерен, рисунок 12(2). Видно, что после МПД при криогенной температуре и последующего изотермического отжига рекристаллизация начинается при существенно меньших температурах (выше 300 °С), чем после МПД при комнатной температуре (выше 450 °С).

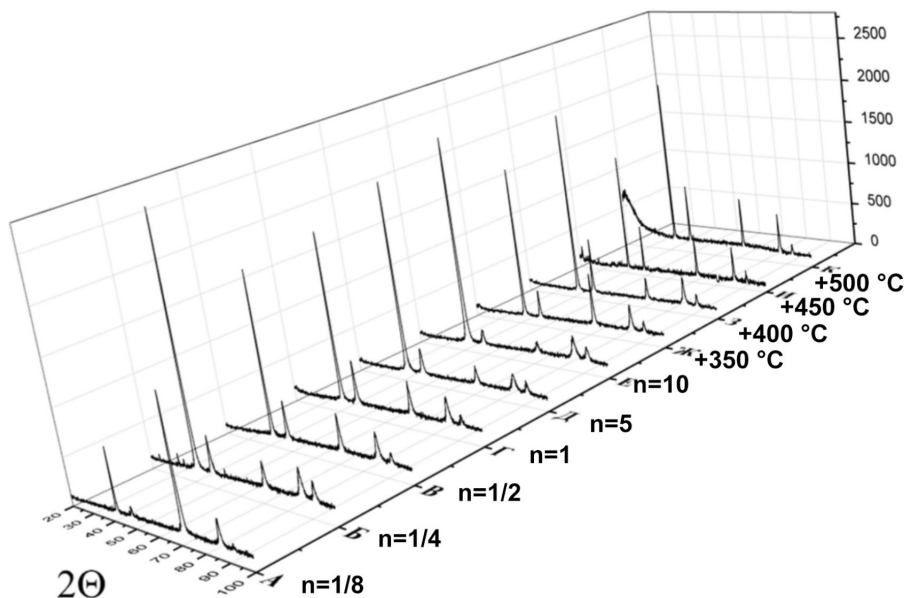


Рисунок 13 — Рентгеновские дифрактограммы сплава Cu_3Pd после криодеформации и последующих отжигов на различные величины

Данные РСФА (рисунок 13) показывают динамику изменения структуры сплава и измельчения зерен при деформации. Видно, что при умеренных значениях величины истинной деформации (до 1/2 оборота) интенсивность и уширение пиков несколько изменяются, а начиная с $n = 1$ оборот прослеживается более заметное уменьшение интенсивности пиков и возрастание их уширения (рисунок 14), что объясняется нарастанием искажений кристаллической решетки и измельчением зеренно-субзеренной структуры. После отжига при $T = 350 - 500$ °С происходит прогрессивное снижение эффекта уширения Брэгговских линий и, напротив, рост их максимальной (пиковой) интенсивности (рисунок 14). Важно, что данные РСФА согласуются с данными ПЭМ, а также имеют подобный характер с поведением сплава после МПД при комнатной температуре.

В шестой главе рассматривалось влияние атомного упорядочения и зеренной структуры на электрическое сопротивление исследуемых сплавов.

При нагреве выше 600 К в течение выполнения измерений $\rho(T)$ со скоростью 5-10 К/мин начинается процесс атомного разупорядочения сплавов,

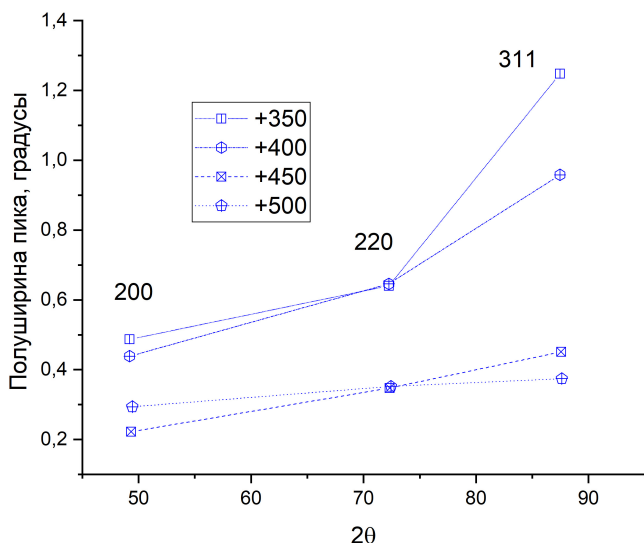


Рисунок 14 — Зависимость полуширины рентгеновских пиков для сплава $\text{Cu}_{75}\text{Pd}_{25}$ от температуры изохронных отжигов сопровождаемый прогрессирующим нелинейным повышением величины электросопротивления, которое завершается при достижении температуры Курнакова T_c .

Если температуры начала процесса атомного разупорядочения для сплавов $\text{Cu}_{75}\text{Pd}_{25}$ и $\text{Cu}_{72}\text{Pd}_{28}$ практически совпадают (564 и 566 К, соответственно), то величина T_c значительно (почти на 10 К) выше для стехиометрического сплава $\text{Cu}_{75}\text{Pd}_{25}$ (738 и 726 К, соответственно).

При нагреве $\text{Cu}_{75}\text{Pd}_{25}$ от температуры жидкого азота имеет сложный характер (рисунок 15). Нагрев от -10 до 50 °С сопровождается интенсивным увеличением электросопротивления, обусловленным, очевидно, образованием в разупорядоченном наноструктурированном сплаве кластеров-зародышей упорядоченной фазы критического наноразмера. Затем при дальнейшем протекании процесса атомного упорядочения, росте нанодоменов, релаксации напряжений и аннигиляции структурных дефектов происходит снижение хода $\rho(T)$ в две стадии (до 145 °С и до 230 °С). Слабое монотонное увеличение $\rho(T)$ в интервале температур 230 – 295 °С сменяется прогрессирующим ростом вследствие процесса атомного разупорядочения вплоть до его завершения (295 – 475 °С). Последующий спад электросопротивления в условиях рекристаллизации в разупорядоченном состоянии (при нагреве до 600 °С и при последующем охлаждении) продолжается вплоть до 810 К (537 °С). Эту температуру, по-видимому, можно считать точкой T_c начала атомного упорядочения сплава в данном УМЗ-состоянии. Затем, ниже точки 5 отчетливо выделяется три стадии уменьшения $\rho(T)$: от 600 до 537 °С, от 537 до 300 °С, от 300 °С до комнатной температуры (точка 6). Вторую стадию следует связать с атомным упорядочением. Обращает на себя внимание рост температуры T_c от 738 К до 810 К в УМЗ сплаве. Это, очевидно, может быть обусловлено изменением механизма зарождения и ускорением кинетики атомного упорядочения в УМЗ сплаве Cu_{75}Pd , обладающем большой протяженностью межзеренных границ повышенной дефектности.

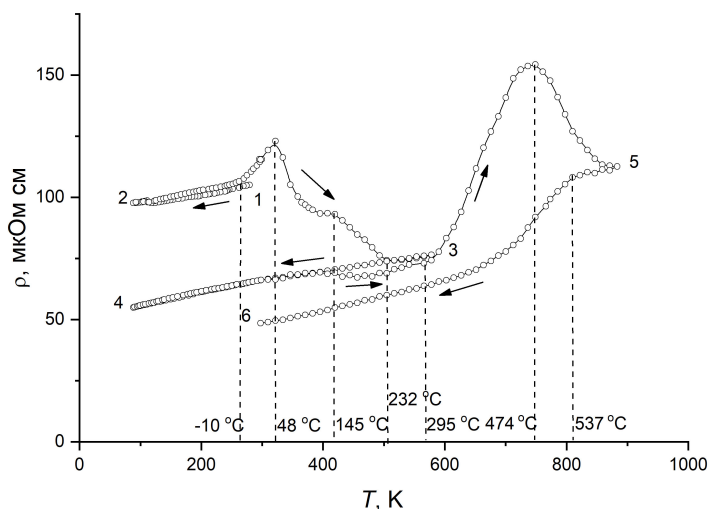


Рисунок 15 — Температурная зависимость электросопротивления атомноупорядоченного сплава $\text{Cu}_{75}\text{Pd}_{25}$ после МПД $n = 10$

При добавлении 1 ат. %Fe, электросопротивление сплава Cu_3Pd , как и в случае нестехиометрического сплава $\text{Cu}_{72}\text{Au}_{24}\text{Ag}_4$ (рисунок 16а) , достаточно сильно возрастает. Следует отметить, что значительное увеличение остаточного (при $T \sim 0 \text{ K}$) сопротивления ρ_0 (более чем в четыре раза) частично компенсируется менее сильным возрастанием фоновой составляющей $\rho_{ph}(T)$.

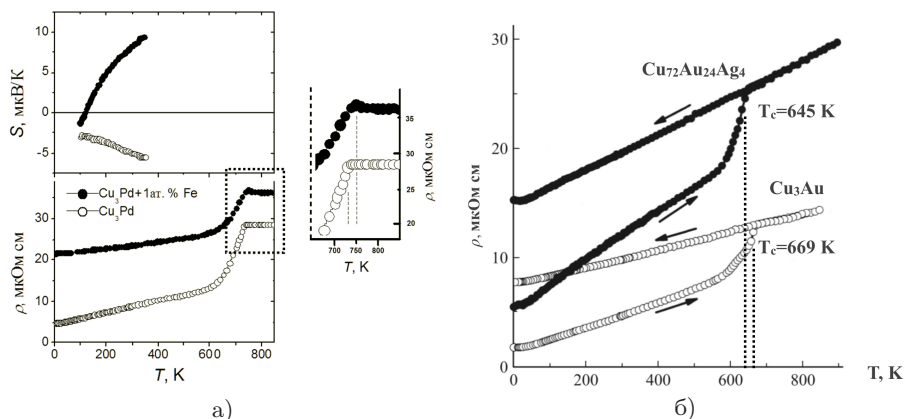


Рисунок 16 — Температурные зависимости электросопротивления ρ и термоэдс S предельно упорядоченных сплавов Cu_3Pd (○) и $\text{Cu}_{74.5}\text{Pd}_{24.5}\text{Fe}_{1.0}$ (●) (а) и сплава $\text{Cu}_{72}\text{Au}_{24}\text{Ag}_4$ и Cu_3Au (стрелками и цифрами показана последовательность изменения температуры) (б)

Аналогичное поведение изменения электросопротивления наблюдается при нагреве атомноупорядоченного сплава $\text{Cu}_{72}\text{Au}_{24}\text{Ag}_4$ (рисунок 16б). Видно, что

атомное разупорядочение происходит в интервале температур 565-645 К (272-372 °С). Но T_c при этом почти на 100 К ниже.

Седьмая глава посвящена изучению влияния импульсного лазерного воздействия на структуру и свойства сплава Cu_3Pd .

Точечное лазерное воздействие показывает весь спектр структур, возникающих при лазерном воздействии, от луча, где происходит испарение металла, до зоны термического воздействия, где осуществляется локальный перегрев.

Импульсное термическое лазерное воздействие (ИЛВ) осуществлялось на дисковых образцах в исходном неупорядоченном закаленном состоянии, кроме того, выполнялась лазерная сварка образцов данного сплава. В зависимости от мощности и длительности импульса области лазерного воздействия на заготовках сплава имели различный внешний вид (рисунок 17).

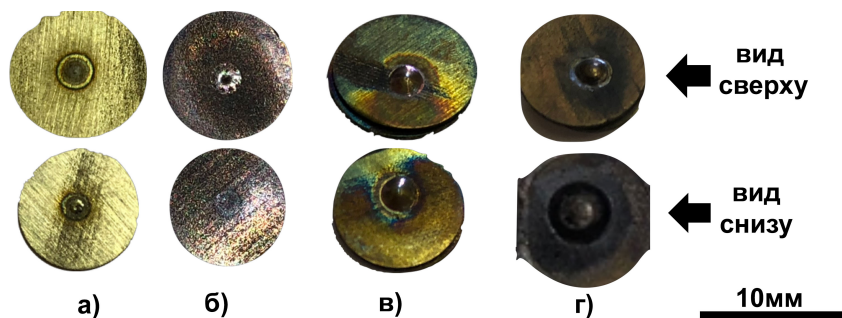


Рисунок 17 — Внешний вид области импульсного лазерного воздействия различной формы в зависимости от его режима: а) 1000 Вт; 0,1 с; б) 1000 Вт; 0,5 с; в) 2000 Вт; 0,1 с; г) 4000 Вт; 0,1 с

Вблизи канала проплавления, куда непосредственно воздействовал сфокусированный лазерный луч, образуется мелкозернистая глобулярная структура, там, вероятно, металл кипел, сразу за ней идет дендритная структура с двойниками отжига и текстурой (рисунок 18).

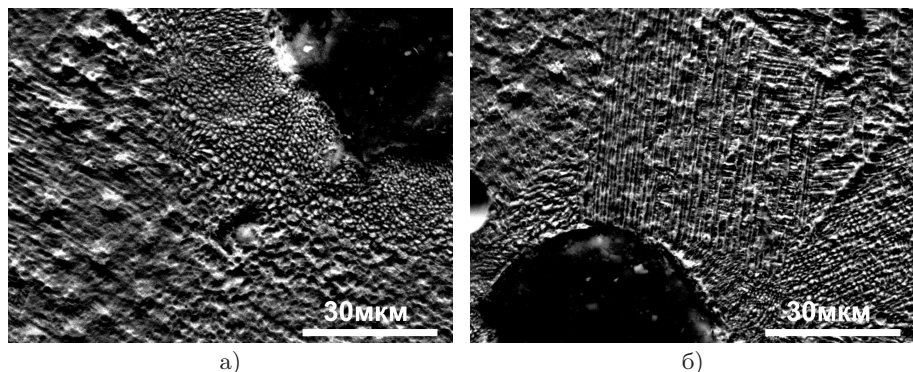


Рисунок 18 — РЭМ изображения структур сплава после лазерного воздействия 1 кВ; 0,1 с во вторичных (а) и обратно рассеянных электронах (б)

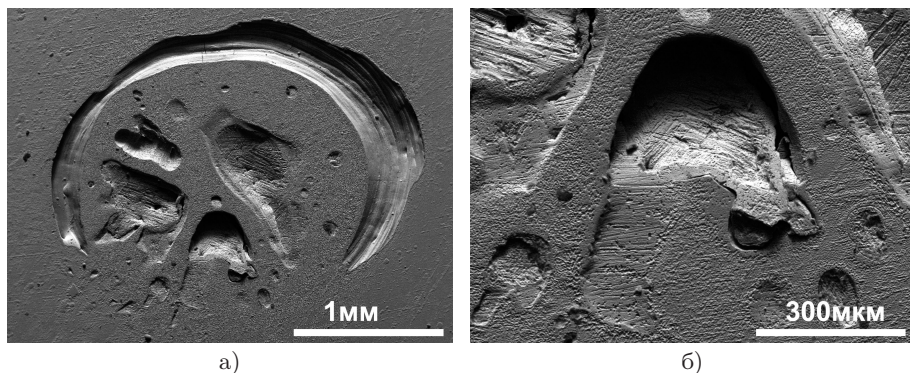


Рисунок 19 — РЭМ изображения структур сплава после лазерного воздействия 4 кВ; 0,1 с во вторичных (а) и обратно рассеянных электронах (б)

Интенсивный процесс кипения в процессе сварки сплава являлся причиной образования паров и, как следствие, дефектов внутри среза. Данный режим является, очевидно, сильно избыточным по энерговыделению. В центре, как и ожидалось, подобно обработке на 2 кВт, отсутствует кратер, вместо него имеет место обширная полость, перекрытая стекшим сплавом (рисунок 19).

Значения микротвердости измерялись для всех образцов. В зоне термического воздействия (вне круга) микротвердость для всех режимов термообработки и сварки была одинаковая (см. таблицу 3), однако в зоне дендритной структуры различалась, но сохранялась примерно одинаковой внутри всей зоны. Режимом на максимальную микротвердость оказался импульс на 100 мс при мощности 4 кВт, именно в этом случае достигается максимальный градиент по температуре, что обеспечивает быструю закалку.

Таблица 3 — Микротвердость сплава Cu_3Pd после лазерной обработки

Мощность, кВт	Время, мс	Энергия, Вт·с	HV, МПа
1	100	100	1335
1	500	500	1150
2	100	200	1463
4	100	400	1715
вне круга	—	—	998

Флуктуации химического состава по данным микрорентгеноспектрального анализа в сплаве относительно основной матрицы не превышали $\pm 1\%$ и составили около 22 ат. %Pd в зоне непосредственного лазерного воздействия и около 23 ат. %Pd в дендритной ликвационной зоне вне зависимости от обработки.

Таким образом, в целом может быть предложена схема точечного лазерного воздействия, которая представлена на рисунке 20 и демонстрирует весь спектр влияний, возникающих при лазерной обработке, от контактной зоны луча, где происходит испарение металла с образованием воронки, до зоны опосредованного термического воздействия, где осуществляется только локальный нагрев. На схеме распределения зон лазерного воздействия в зависимости от температуры, показанной на рисунке 20а, отдельно выделили также 2 зоны плавления, в первой из которых формируется глобулярная наноструктура, а во второй - дендритная субмикроструктура ликвационного происхождения.

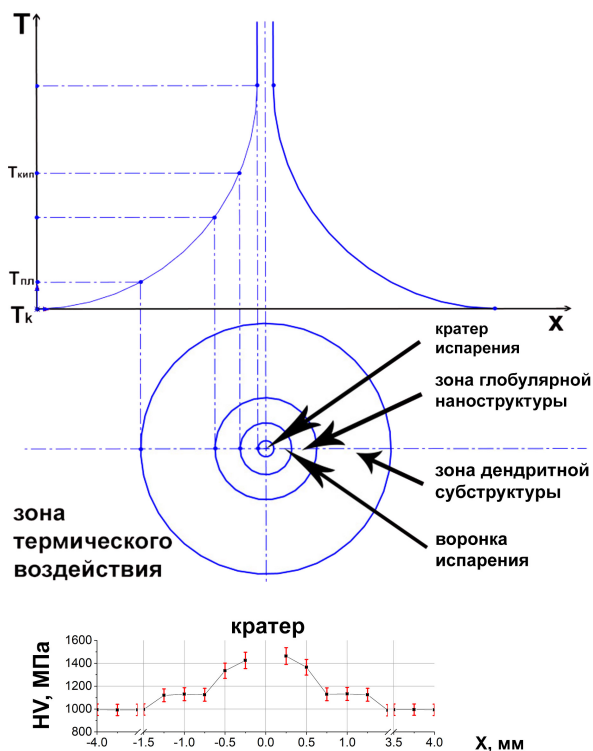


Рисунок 20 — Схема распределения зон в зависимости от расстояния от центра лазерного импульсного воздействия (а) и соответствующие значения микротвердости (б)

На рисунке 20б приведены результаты исследования микротвердости через зоны лазерного воздействия, из которого следует, что, во-первых, отсутствуют зоны термического воздействия с низкой твердостью и, соответственно, прочностью, во-вторых, имеет место высокая локализация зоны импульсного лазерного воздействия, наконец, крайне важным является равномерность распределения измерений микротвердости по зонам, без её заметного превышения или снижения от среднего уровня, что собственно, и определяют качество, прочность и долговечность сварного шва на практике.

При резке мощностью 4 кВт образца, сваренного из трех дисков, было избыточное энергетическое вложение, что дало большой выплеск металла (рисунок 21). Также образование и скопление огромного числа капель является следствием недостаточного давления режущего газа, однако результаты рентгеновского химического микроанализа показали, что срез выполнен чисто и, в отличие от первого среза, грязь и окислы отсутствуют полностью. Также видно (рисунок 21в), что в срезе, на котором наблюдается равноосная дендритная структура, имеются отдельные скрытые полости. На поверхности самого среза видна текстура застывшего расплава, повторяющая потоки режущего газа.

Более детальный рентгеновский спектральный микроанализ показал наличие загрязненности в срезе в виде оксидов кремния, титана, алюминия и железа,

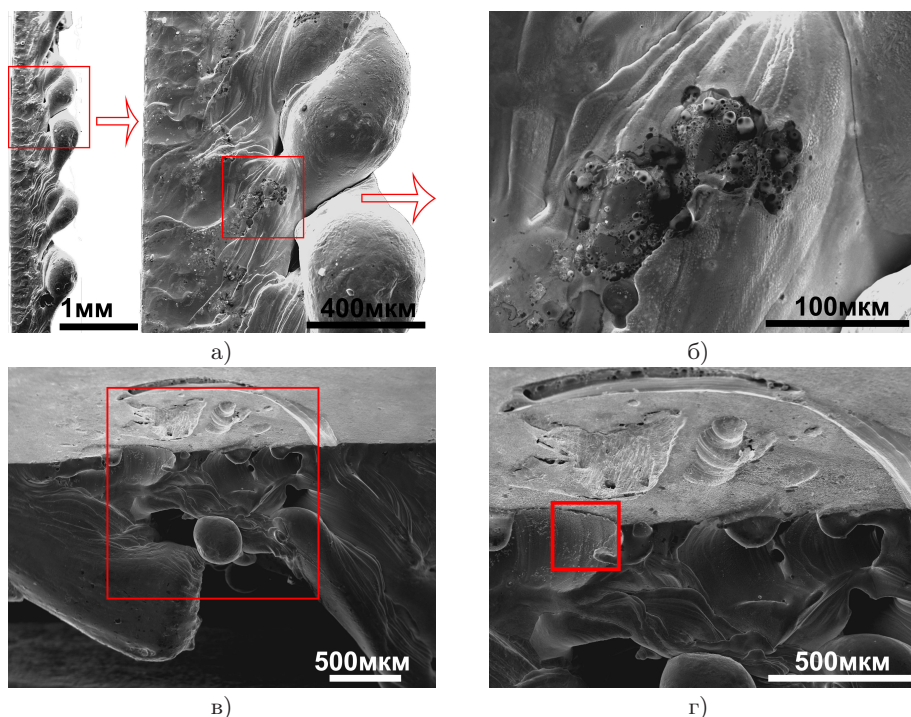


Рисунок 21 — РЭМ изображения структур после лазерного среза сплава Cu_3Pd при 2 кВт

однако в тех местах, где загрязненности не было, химический состав соответствовал исходному сплаву. Сам срез имел мелкозернистую равноосную структуру.

В **заключении** приведены основные результаты работы, которые заключаются в следующем:

1. Мегапластическая деформация приводит к полному атомному разупорядочению и формированию высокопрочного ультрамелкозернистого состояния в исходно атомноупорядоченных сплавах на основе систем $Cu - Pd$ и $Cu - Au$. Процессы атомного разупорядочения и наноструктуризации происходят совместно. Установлены этапы последовательного развития мегапластической деформации, начиная от умеренных степеней ($\epsilon = 0,5$) до сверхбольших ($\epsilon = 7,3$), формирующих субмикро- и нанокристаллическую ультрамелкозернистую структуру сплавов.
2. Обнаружен эффект ускорения процесса атомного упорядочения при отжиге сплавов после предварительной мегапластической деформации, при котором атомное упорядочение проходит совместно с рекристаллизацией при участии доминирующих механизмов гетерогенного и гомогенного зарождения и роста атомноупорядоченных кристаллитов-доменов. Температура фазового перехода «порядок-беспорядок» сплава Cu_3Pd в исходном ультрамелкозернистом состоянии существенно возросла (от 465 до 535 °C).
3. В сплавах после мегапластической деформации на основе золота, модельном $Cu_{72}Au_{24}Ag_4$ и 585 пробы, способных испытывать распад

- с дисперсионным твердением, последующий отжиг на атомное упорядочение обеспечивает ультрамелкозернистую структуру в условиях реализации эффекта барьерного торможения роста зерен нанодисперсными частицами, обогащенными серебром.
4. Установлено, что использование мегапластической деформации сплава Cu_3Pd при криогенных температурах ($T = 77$ К) приводит к более сильному упрочнению, чем мегапластическая деформация на те же степени при комнатной температуре. Эффект большего упрочнения сохраняется при низкотемпературном отжиге (особенно при $300-400$ °С), ответственным за атомное упорядочение ультрамелкозернистого сплава.
 5. Разработанный деформационно-термический способ, сочетающий мегапластическую деформацию волочением (или прокаткой при комнатной температуре) и отжиг, был апробирован для получения высокопрочного пластичного атомноупорядоченного сплава Cu_3Pd . Достигнуты высокие прочностные ($\sigma_{0.2}$ в пределах $550 \div 750$ МПа; $\sigma_B - 670 \div 1000$ МПа) и пластические (δ в пределах $5-11\%$) свойства проволоки в атомноупорядоченном состоянии. Данный способ, как и криодеформационно-термический способ, при определенных оптимальных условиях может быть эффективно использован для получения высокопрочных наноструктурных низкорезистивных и электроконтактных ультрамелкозернистых материалов систем $Cu - Pd$ и $Cu - Au$.
 6. Установлены особенности структурно-фазового состояния сплава Cu_3Pd , при разных видах локального лазерного воздействия (термообработка, сварка, резка), обеспечивающих равномерность распределения микротвердости в зоне сварных соединений, гарантируя тем самым их надежность и долговечность.

Список публикаций автора по теме диссертации:

В рецензируемых изданиях, входящих в перечень ВАК РФ

1. Особенности формирования наноструктурного состояния в атомноупорядоченных медно-палладиевых сплавах, подвергнутых интенсивной деформации кручением / Л. Н. Буйнова, Н. В. Гохфельд, Н. И. Коуров, В. П. Пилюгин, В. Г. Пушин // Деформация и разрушение материалов. — 2009. — Т. 10. — С. 24–29.
2. Влияние легирования железом на электронные свойства и структуру Cu_3Pd / Н. И. Коуров, В. Г. Пушин, Л. Н. Буйнова, А. В. Королев, М. А. Коротин, Ю. В. Князев, Н. В. Гохфельд // Физика металлов и металлосоединения. — 2010. — Т. 109, № 1. — С. 365–375.
3. Влияние интенсивной пластической деформации на электронные свойства сплава $\text{Cu}_{72}\text{Au}_{24}\text{Ag}_4$ / Н. И. Коуров, В. Г. Пушин, А. В. Королев, Ю. В. Князев, Л. Н. Буйнова, Н. В. Гохфельд, В. П. Пилюгин // Физика твердого тела. — 2010. — Т. 52, № 1. — С. 14–19.
4. Особенности упорядочения при отжиге наноструктурных сплавов систем CuPd и CuAu , полученных в результате деформации кручением под высоким давлением / Л. Н. Буйнова, Н. В. Гохфельд, Н. И. Коуров, В. П. Пилюгин, В. Г. Пушин // Деформация и разрушение материалов. — 2013. — Т. 10. — С. 40–46.
5. Структурно-фазовые превращения и свойства атомноупорядочивающегося сплава Cu_3Pd , подвергнутого мегапластической деформации и отжигу / Н. В. Гохфельд, Л. Н. Буйнова, А. В. Пушин, В. Г. Пушин // Известия вузов. Физика. — 2019. — Т. 62, № 12. — С. 119–125.

ГОХФЕЛЬД НИКОЛАЙ ВИКТОРОВИЧ

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ
АТОМНОУПОРЯДОЧИВАЮЩИХСЯ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Cu-Pd И Cu-Au ,
ПОДВЕРГНУТЫХ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ И
ПОСЛЕДУЮЩИМ ОТЖИГАМ

Автореф. дис. на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук

Отпечатано на Ризографе ИФМ УрО РАН тираж 100 экз. заказ № 54

Объем 1 п.л. Формат 60x84 1/16

620108 г. Екатеринбург, ул. С.Ковалевской, 18