Письма в ЖЭТФ, том 100, вып. 6, с. 418 – 422

Превращения фаз Юм-Розери под действием кручения под высоким давлением

Б. Б. Страумал[+*×○1)], *А. Р. Кильмаметов*[○], *Ю. О. Кучеев*[+*○], *К. И. Колесникова*[+*], *А. Корнева*[∇], *П. Земба*[∇2)], *Б. Барецки*[○2)]

[+]*Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Россия*

[*]*Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", 119049 Москва, Россия*

[×]*Московский физико-технический институт (государственный университет), 141700 Долгопрудный, Россия*

[○]*Технологичекий институт Карлсруэ, Институт нанотехнологий, 76344 Эггенштайн-Леопольдсхафен, Германия*

[∇]*Институт металлургии и материаловедения ПАН, 30-059 Краков, Польша*

Поступила в редакцию 25 июля 2014 г.

Экспериментально обнаружено, что под действием кручения под высоким давлением (КВД) происходят фазовые превращения одних фаз Юм–Розери (электронных соединений) в другие. При КВД в сплавах медь–олово идет реакция $\zeta \to \delta + \varepsilon$ и возникает смесь фаз $\delta + \varepsilon$, как после длительного отжига в интервале температур $T_{\mathrm{eff}} = (589-641)$ °C. Скорость массопереноса, стимулированного КВД, на 14–18 порядков выше скорости обычной термической диффузии при температуре обработки T_{HPT}. Это явление можно объяснить повышенной концентрацией дефектов (в частности, вакансий) в стационарном состоянии при КВД, которое эквивалентно повышению температуры.

DOI: 10.7868/S0370274X14180052

Интенсивная пластическая деформация (ИПД) может приводить к разнообразным фазовым превращениям в твердых телах [1–4]. Иными словами, состав и структура фаз в образце после ИПД могут отличаться от таковых до деформации. Так, например, могут происходить распад пересыщенных твердых растворов [2, 5–7], насыщение матрицы вторым компонентом (образование твердых растворов) [6, 7], формирование одной или двух разных аморфных фаз из кристаллических фаз [8–10], распад аморфной фазы с образованием нанокристаллов [11, 12], а также аллотропные фазовые превращения (как, например, α–ε Co, $\alpha-\gamma$ Fe, $\alpha-\beta-\omega$ Ti или $\alpha-\beta-\omega$ Zr) [2, 4, 13–16]. Однако до настоящего времени все указанные явления наблюдались в фазах с относительно простой кристаллической решеткой, такой, как гранецентрированная кубическая (ГЦК) с пространственной группой Fm3m, объемоцентрированная кубическая (ОЦК) с пространственной группой Im3m или гексагональная плотноупакованная (ГПУ) с пространственной группой P63. Было бы интересно понаблюдать, что происходит под действием ИПД с фазами, в которых небольшое изменение концентрации может приводить к сильному изменению кристаллической решетки с большой и сложной элементарной ячейкой. Хорошим объектом для такой работы является, например, система медь–олово, в которой образуются так называемые фазы Юм–Розери (или электронные соединения). Фазы Юм-Розери появляются в определенной последовательности при добавлении в матрицу, составленную одновалентными атомами (медь, серебро, золото), атомов с валентностью от двух до пяти (олово, цинк, индий и др.) [17, 18].

Для исследований с помощью индукционной плавки в вакууме был выплавлен сплав меди с 36 масс. % олова (из меди чистотой 99.998 масс. % и олова чистотой 99.999 масс. %). Полученные слитки диаметром 10 мм разрезались с помощью искровой резки на диски толщиной 0.7 мм. Часть этих дисков запаивалась в кварцевые ампулы с остаточным давлением $4 \cdot 10^{-4}$ Па для последующих отжигов. Другие диски подвергались кручению под высоким давлением (КВД) в камере с наковальнями Бриджмена, изготовленной на фирме W. Klement GmbH, (Ланг, Австрия), при давлении 7 ГПа, 5 оборотов со скоростью 1 об./мин при комнатной температуре. При таком режиме уже после 1.5 оборота наковален в образце достигается стационарное состояние. При дальнейшей деформации

1) e-mail straumal@issp.ac.ru
2) P. Zięba, B. Baretzky

крутящий момент устройства для КВД остается неизменным. Образцы для последующих структурных исследований вырезались на расстоянии 3 мм от центра деформированного диска. Ампулы с образцами отжигались в печи сопротивления СУОЛ при температурах 320 °С (1200 ч), 500 °С (894 ч) и 600 °С (530 ч). На фазовой диаграмме Cu–Sn рис. 1 точки, соответствующие температурам отжига и

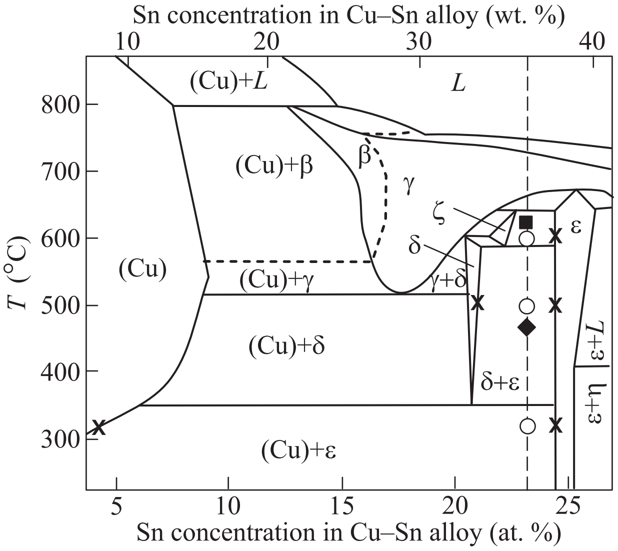

Рис. 1. Часть фазовой диаграммы Cu–Sn [19]. Жирные сплошные линии – фазовые превращения I рода, жирные пунктирные линии – фазовые превращения II рода. Штриховая вертикальная линия показывает изученный сплав. Открытые кружки – температуры длительных отжигов, Крестики – соответствующий состав фаз. Черный квадрат – фазовый состав литого сплава до КВД, а черный кружок – после КВД

концентрациям сплава с 36 масс. % олова, показаны открытыми кружками. Они лежат в двухфазных областях (Cu) + ε, (Cu) + δ и (Cu) + ζ соответственно. После отжигов образцы закаливали в воде (ампулы при этом разбивали). Литой образец до и после КВД механически шлифовали и полировали на алмазной пасте зернистостью до 1 мкм. Полученный шлиф изучали с помощью оптической микроскопии на микроскопе Neophot-32, оборудованном цифровой фотокамерой 10 Mpix Canon Digital Rebel XT, а также с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеновского микроанализа на приборе Philips XL30, оборудованном энергодисперсионным спектрометром LINK ISIS производства фирмы Oxford Instruments. Рентгеновские дифрактограммы были получены в геометрии Брэгга–Брентано на порошковом дифрактометре Philips X'Pert с использованием излучения Cu–Kα. Параметр решетки определялся с помощью программы Fityk [20]. Фазы в сплавах идентифицировались путем сравнения с данными банка фаз X'Pert HighScore Panalytical [21].

На рис. 2 приведены спектры рентгеновской дифракции отожженных образцов. Греческими симво-

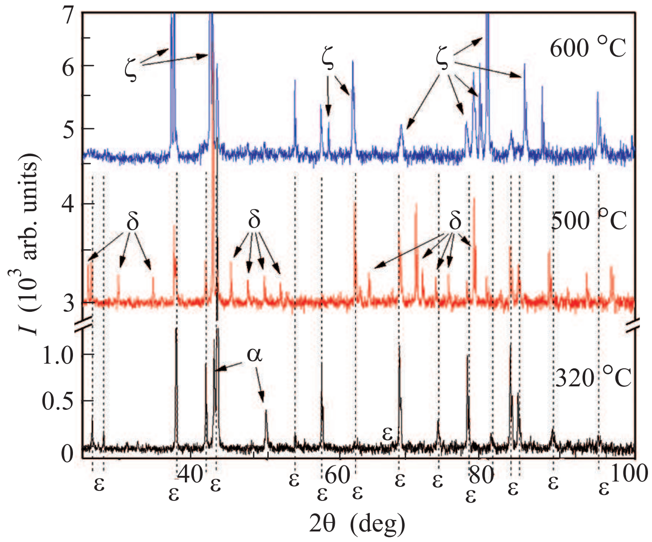

Рис. 2. Спектры рентгеновской дифракции сплава Cu–36 масс. % Sn после длительных отжигов при температурах 320, 500 и 600 °С

лами помечены пики соответствующих кристаллических фаз. Хорошо видно, что закалка после отжига действительно позволяет сохранить кристаллические фазы, существовавшие во время отжига, в соответствии с равновесной фазовой диаграммой (рис. 1). Так, после отжига при 320 °С в образце наблюдаются фазы α и ε. Фаза α (или (Cu)) – это твердый раствор на основе меди со структурой ГЦК, пространственной группой Fm3m и периодом решетки $a = 0.365233$ нм. Данный период несколько больше, чем в чистой меди (0.362 нм [7]), из-за растворенного в фазе (Cu) олова. Фаза ε (или Cu_3Sn) имеет орторомбическую структуру с пространственной группой Cmcm [22] и периодами решетки $a = 0.55095$ нм, $b = 3.81629$ нм, $c = 0.43276$ нм. После отжига при температуре 500 °С в образце наблюдается смесь фаз δ и ε. Фаза δ (или $Cu_{41}Sn_{11}$) имеет кубическую структуру с пространственной группой F-43m [23] и период решетки $a = 1.79632$ нм. После отжига при температуре 600°С в образце наблюдаются фазы ζ и ε. Фаза ζ (или $Cu_{10}Sn_3$) имеет гексагональную структуру с пространственной группой P63 [24] и периоды решетки $a = b = 0.73294$ нм, $c = 0.78685$ нм. Фазы ε, δ и ζ имеют узкие области гомогенности на фазовой диаграмме Cu–Sn (рис. 1) и фактически являются дальтонидами.

Проведенные опыты позволили нам получить в экспериментальных условиях рентгеновские спектры фаз, которые могут наблюдаться в литых образцах и образцах после КВД. Сравнение со спектрами отожженных и закаленных образцов позволило легче расшифровать кристаллическую структуру образцов после КВД, поскольку все указанные фазы обладают достаточно сложными кристаллическими структурами и большими элементарными ячейками. На рис. 3 приведены спектры рентгеновской дифракции литого образца до и после КВД. Литой образец содержит фазы ζ и ε подобно образцу после отжига при 600 °C. Эти фазы образуются при затвердевании и последующем охлаждении слитка. Состав литого образца показан на фазовой диаграмме Cu–Sn (рис. 1) черным кружком в двухфазной области $\zeta+\varepsilon$. Это означает, что при охлаждении затвердевшего слитка ниже температуры 589 °C дальнейшие фазовые превращения (в частности, эвтектоидный распад фазы ζ на смесь фаз δ и ε при 589 °C) были кинетически подавлены. Дифракционные пики в литом образце несколько уширены по сравнению с образцом после отжига при 600 °C из-за ликвации (т.к. при затвердевании разные области образца приобретают разный состав примерно в интервале от 32 до 40 масс. % Sn, см. фазовую диаграмму на рис. 1), и мелкие пики сливаются друг с другом. Периоды решетки в фазе ε литого сплава составили $a = 0.55124$ нм, $b = 3.82427$ нм, $c = 0.43372$ нм. Периоды решетки в фазе ζ составили $a = b = 0.73324$ нм, $c = 0.78744$ нм. Размер зерен в литом образце, определенный с помощью РЭМ, составил 50–200 мкм.

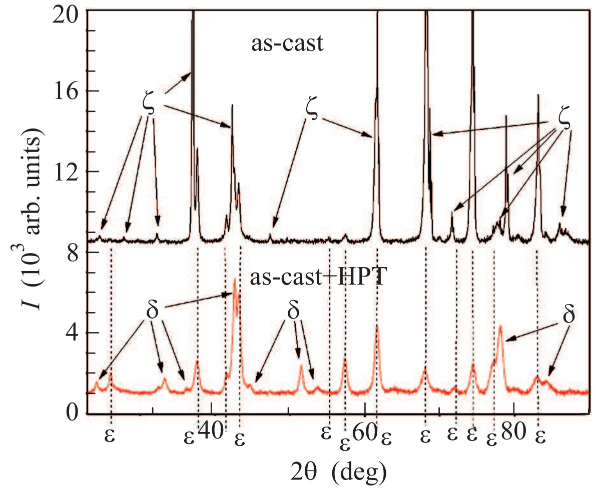

Рис. 3. Спектры рентгеновской дифракции литого сплава Cu–36 масс. % Sn до и после КВД

Спектр рентгеновской дифракции литого образца после КВД отличается еще большей шириной пиков. Это свидетельствует об обычном при КВД сильном измельчении зерен в сплаве и возникновении значительных микроискажений кристаллической решетки в деформированном материале. Низкая симметрия кристаллической решетки фаз ε, δ и ζ не позволяет корректно использовать модифицированный метод Уильямсона–Холла для определения размера зерен и микронапряжений после КВД по уширению пиков рентгеновской дифракции [25]. Качественная оценка ширины линий и сравнение с прежними работами по КВД сплавов меди [2, 4, 6, 7] дает возможность предположить, что размер зерен после КВД не превышает 200–300 нм. Литой сплав после КВД состоит из смеси фаз δ и ε. Фазы ζ, присутствовавшей в литом образце, не наблюдается. Следовательно, фаза ζ распалась при деформации на смесь фаз δ и ε. Периоды решетки в фазе ε составили $a = 0.55118$ нм, $b = 3.8338$ нм, $c = 0.43415$ нм. Период решетки в фазе δ составил $a = 1.80395$ нм. Таким образом, периоды решеток фаз ε, δ и ζ в литом образце до и после КВД практически не отличаются от табличных и измеренных нами в образцах после длительных отжигов. Это означает, например, что при распаде фазы ζ при КВД образуются фазы δ и ε другого состава (рис. 1) и действительно происходит стимулированный деформацией перенос массы, подобный диффузионному.

Попробуем сравнить перенос массы, стимулированный деформацией, и обычную термическую диффузию. Коэффициент объемной диффузии D_{HPT}, необходимый для такого массопереноса, можно формально оценить по формуле $L = (D_{\mathrm{HPT}}t)^{0.5}$. Продолжительность t процесса КВД составляет 300 с. Расстояние L, на которое происходит перенос массы, можно оценить как половину размера зерен после КВД, т.е. $L \sim 100$ нм. Тогда $D_{\mathrm{HPT}} \sim 10^{-17}$ м^2/с. Экстраполяция D для объемной самодиффузии в меди к 300 K (температура КВД, T_{HPT}) и объемной диффузии олова в меди дает значения $D = 10^{-35}$ м^2/с [26] и $D = 10^{-31}$ м^2/с [27] соответственно. Несмотря на то что давление понижает коэффициенты объемной и зернограничной диффузии [28, 29], D_{HPT} на 14–18 порядков величины превышает эти экстраполированные значения. Последнее означает, что, как и в наших предыдущих экспериментах, КВД сильно ускоряет массоперенос.

Фазовый состав сплава КВД оказался таким же, как в образце после отжига при 600 °C (т.е. $\delta+\varepsilon$). Он показан на фазовой диаграмме Cu–Sn (рис. 1)в двухфазной области $\delta+\varepsilon$ черным квадратом. Температура T_{eff}, при которой на равновесной фазовой диаграмме можно найти фазы, возникающие при интенсивном внешнем воздействии на систему (деформация, облучение и т.д.), называется эффективной [30]. В нашем случае ее можно определить достаточно точно, поскольку область сосуществования фаз δ и ε на фазовой диаграмме Cu–Sn сравнительно невелика: $T_{\text{eff}} = (350-589)\,°\text{C}$ [19]. Если бы фаза ζ превращалась в смесь $\alpha + \varepsilon$, то T_{eff} лежала бы ниже 350 °C, а в случае перехода $\zeta + \varepsilon$ в фазу γ температура T_{eff} была бы выше 670 °C. Ранее мы определяли T_{eff} по растворимости второго компонента в матрице после КВД [2, 6, 7], наличию низкотемпературных аллотропических модификаций [2] или присутствию после КВД аморфной фазы [4, 10] (аналог расплава на фазовой диаграмме [30]). Если экстраполировать коэффициент диффузии не к температуре КВД $T_{\text{HPT}} = 300\,\text{K}$, а к значению T_{eff}, то для объемной самодиффузии в меди и объемной диффузии олова в меди получатся величины $D = 10^{-17}\,\text{м}^2/\text{с}$ и $D = 10^{-15}\,\text{м}^2/\text{с}$ [27] соответственно, которые практически совпадают с D_{HPT}. Это явление можно объяснить повышенной концентрацией дефектов (в частности, вакансий) в стационарном состоянии при КВД, которое эквивалентно повышению температуры.

Таким образом, в данной работе мы впервые обнаружили, что под действием кручения под высоким давлением происходят фазовые превращения одних фаз Юм–Розери (электронных соединений) в другие. При КВД в сплавах медь–олово возникает смесь фаз $\delta+\varepsilon$, как после длительного отжига в интервале температур $T_{\text{eff}} = (350-589)°\text{C}$. Для наблюдаемого превращения $\zeta \to \delta + \varepsilon$ необходим перенос массы. Его скорость на 14–18 порядков выше скорости обычной термической диффузии при температуре обработки T_{HPT}, но близка к скорости диффузии при T_{eff}. Это явление можно объяснить повышенной концентрацией дефектов (в частности, вакансий) в стационарном состоянии при КВД, которое эквивалентно повышению температуры.

Авторы благодарят за финансовое содействие Российский фонд фундаментальных исследований (грант # 14-08-00972) и Народный центр науки Польши (проекты # DEC-2011/01/M/ST8/07822 и OPUS 254045).

---

1. X. Sauvage, A. Chbihi, and X. Quelennec, J. Phys. Conf. Ser. **240**, 012003 (2010).
2. B. B. Straumal, A. A. Mazilkin, B. Baretzky, E. Rabkin, and R. Z. Valiev, Mater. Trans. **53**, 63 (2012).
3. S. K. Pabi, J. Joardar, and B. S. Murty, Proc. Ind. Nac. Sci. Ac. A **67**, 1 (2001)
4. B. Straumal, A. Korneva, and P. Zięba, Arch. Civil Mech. Eng. **14**, 242 (2014).
5. B. B. Straumal, B. Baretzky, A. A. Mazilkin, F. Phillipp, O. A. Kogtenkova, M. N. Volkov, and R. Z. Valiev, Acta Mater. **52**, 4469 (2004).
6. B. B. Straumal, S. G. Protasova, A. A. Mazilkin, E. Rabkin, D. Goll, G. Schütz, B. Baretzky, and R. Valiev, J. Mater. Sci. **47**, 360 (2012)
7. B. B. Straumal, A. R. Kilmametov, Yu. O. Kucheev, L. Kurmanaeva, Yu. Ivanisenko, B. Baretzky, A. Korneva, P. Zięba, and D. A. Molodov, Mater. Lett. **118**, 111 (2014).
8. S. D. Prokoshkin, I. Yu. Khmelevskaya, S. V. Dobatkin, I. B. Trubitsyna, E. V. Tatyanin, V. V. Stolyarov, and E. A. Prokofiev, Acta Mater. **53**, 2703 (2005).
9. X. Sauvage, L. Renaud, B. Deconihout, D. Blavette, D. H. Ping, and K. Hono, Acta. Mater. **49**, 389 (2001).
10. A. A. Mazilkin, G. E. Abrosimova, S. G. Protasova, B. B. Straumal, G. Schütz, S. V. Dobatkin, and A. S. Bakai, J. Mater. Sci. **46**, 4336 (2011).
11. A. M. Glezer, M. R. Plotnikova, A. V. Shalimova, and S. V. Dobatkin, Bull. Russ. Ac. Sci. Phys. **73**, 1233 (2009).
12. S. Hóbor, Á. Révész, A. P. Zhilyaev, and Zs. Kovács, Rev. Adv. Mater. Sci. **18**, 590 (2008).
13. Y. Ivanisenko, I. MacLaren, X. Sauvage, R. Z. Valiev, and H.-J. Fecht, Acta Mater. **54**, 1659 (2006).
14. M. T. Pérez-Prado and A. P. Zhilyaev, Phys. Rev. Lett. **102**, 175504 (2009).
15. K. Edalati, E. Matsubara, and Z. Horita, Metal. Mater. Trans. A **40**, 2079 (2009).
16. Y. Ivanisenko, A. Kilmametov, H. Roesner, and R. Z. Valiev, Int. J. Mater. Res. **99**, 36 (2008).
17. В. Ф. Дегтярева, Ю. А. Скаков, Кристаллография **21**(2), 405 (1976).
18. Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков, *Физика металлов* (*Атомное строение металлов и сплавов*), Металлургия, М. (1978).
19. S. Fürtauer, D. Li, D. Cupid, and H. Flandorfer, Intermetallics **34**, 142 (2013).
20. M. Wojdyr, J. Appl. Cryst. **43**, 1126 (2010).
21. D. Smith et al. (Eds). Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA., ICDD Grant-in-Aid (1978).
22. Y. Watanabe, Y. Fujinaga, and H. Iwasaki, Acta Cryst. B **39**, 306 (1983).
23. M. H. Booth, J. K. Brandon, R. Y. Brizard, C. Chieh, and W. B. Pearson, Acta Cryst. B **33**, 30 (1977).
24. J. K. Brandon, W. B. Pearson, and D. J. N. Tozer, Acta Cryst. B **31**, 774 (1975).
25. J. Markmann, V. Yamakov, and J. Weissmueller, Scripta Mater. **59**, 15 (2008).

26. S. Fujikawa and K. I. Hirano, *Proc. of Yamada Vth Conf. on Point Defects, Defect Interactions in Metals*, Univ. of Tokyo Press, Tokyo (1982), p. 554.
27. В. А. Горбачев, С. М. Клоцман, Я. А. Рабовский, В. К. Талинский, А. Н. Тимофеев, ФММ **35**, 889 (1973) [V. A. Gorbachev, S. M. Klotsman, Ya. A. Rabovskiy, V. K. Talinskiy, and A. N. Timofeyev, Phys. Met. Metallogr. **35**(4), 226 (1973)].
28. B. B. Straumal, L. M. Klinger, and L. S. Shvindlerman, Scripta Metall. **17**, 275 (1983).
29. D. A. Molodov, B. B. Straumal, and L. S. Shvindlerman, Scripta Metal. **18**, 207 (1984).
30. G. Martin and P. Bellon, Solid State Phys. **50**, 189 (1997).