УДК 538.911

ВЛИЯНИЕ МЕГАПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ И ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЛАВОВ $CU_{72}AU_{24}AG_4$ И $CU_{59}AU_{33}AG_7FE_1$

[1]Буйнова Л.Н., [1]Гохфельд Н.В., [1,2]Пушин В.Г., [1]Коуров Н.И., [1]Пилюгин В.П.

[1]ФГБУН «Институт физики металлов им. М.Н. Михеева» УрО РАН, Екатеринбург;
[2]ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург, e-mail: gokhfeld@imp.uran.ru

Методами сканирующей и трансмиссионной электронной микроскопии и дюрометрии были изучены микроструктура и механические свойства сплавов $Cu_{72}Au_{24}Ag_4$ и 585 пробы, подвергнутых предварительной мегапластической деформации методом кручения под высоким давлением и последующим отжигам при различных температурах и времени выдержки. Удалось измельчить структуру исследуемых сплавов до субмикро- и наноструктурного состояния. В результате некоторых режимов отжига в сплавах наряду с процессами старения начинают идти процессы атомного упорядочения. Сравнивались особенности структуры, свойств сплавов после предварительной деформации и последующих отжигов. Показано влияние степени деформирования, режимов последующих отжигов на изменение механических свойств и кинетику атомного упорядочения. Обнаружен эффект торможения роста нанозерен за счет барьерного действия дисперсных выделений.

Ключевые слова: мегапластическая деформация, сплав $Cu_{72}Au_{24}Ag_4$, сплав 585 пробы, субмикро- и нанокристаллическая структура

EFFECT OF SEVERE PLASTIC DEFORMATION AND SUBSEQUENT ANNEALING ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE $CU_{72}AU_{24}AG_4$ AND $CU_{59}AU_{33}AG_7FE_1$ ALLOYS

[1]Gokhfeld N.V., [1]Buinova L.N., [1,2]Pushin V.G., [1]Kourov N.I., [1]Pilyugin V.P.

[1]M.N. Miheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, e-mail: gokhfeld@imp.uran.ru;
[2]Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, e-mail: gokhfeld@imp.uran.ru

A microstructure andmechanical properties of the $Cu_{72}Au_{24}Ag_4$ and $Cu_{59}Au_{33}Ag_7Fe_1$ alloys in a nanocrystalline state after severe plastic deformation by high-pressure torsion and subsequent annealing were studied by means of transmission and scanning electron microscopyand measurements of microhardness. The nanostructured state structure of the alloys was obtained. As a result of some annealing of alloys along with aging the ordering processes start. The features of the structure, properties of alloys after a preliminary deformation and subsequent annealing were compared. The influence ofthe degree of deformation, subsequent annealing temperature on the mechanical properties was studied. An increase in the breaking effect of the growth of nanograin by the barrier action of dispersed precipitates was observed.

Keywords: $Cu_{72}Au_{24}Ag_4$, $Cu_{72}Au_{24}Ag_4$, severe plastic deformation by high-pressure torsion, nanocrystalline and submicrocrystalline grained structures

Электрорезистивные сплавы вблизи стехиометрического состава Cu_3Pd и Cu_3Au имеют важное значение в электронной промышленности, благодаря ихособенности-изменять свою структуру, электрические и механические свойствав зависимости от режима термомеханической обработки и легирования [1–5].

В настоящей работе исследуются механические и физические свойства двух сплавов $Cu_{72}Au_{24}Ag_4$ и $Cu_{59}Au_{33}Ag_7Fe_1$, подвергнутых мегапластической деформации (МПД) и последующим ступенчатым термообработкам.

Цель исследования. Исследовать и сравнить особенности структуры и свойств изучаемых сплавов после предварительной деформации на различную степень, последующих изотермических, изохронных отжигов и добавления третьего компонента. Также ставилась задача создать в сплавах нанозеренную структуру с целью максимального измельчения зерен и упрочнения.

Материалы и методы исследования

В работе изучали модельный сплав $Cu_{72}Au_{24}Ag_4$ и промышленный ювелирный сплав $Cu_{59}Au_{33}Ag_7Fe$ 585 пробы в исходном состоянии беспорядка, после МПД, а также последующих отжигов. Слитки модельных медно-золотых сплавов изготавливали вакуумной плавкой из высокочистых меди, золота (чистотой 99.98–99.99 %). Все сплавы подвергали рекристаллизационному отжигу при 800°С, 3 ч в вакууме. Разупорядоченное состояние фиксировали закалкой в воду от 640°С.Образцы для МПД кручением имели форму дисков Ø 10 мм и толщиной 0.4 мм. Давление P составляло 6ГПа, число оборотов (n) варьировали от ½

до 5. Образцы после МПД подвергали изотермическому или ступенчатому отжигу в кварцевых ампулах, вакуумированных до 10^{-4} мм рт. ст., при температурах 350°C, 370°C, 430°C до 24 ч.

Структуру сплавов изучали в Центре коллективного пользования ИФМ УрО РАН на трансмиссионных электронных микроскопах (ТЭМ) JEM-200CX, Tecnai G^2 30, Philips CM 30 и сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Quanta 200 Pegasus, оснащенном рентгеновским энергодисперсионным спектрометром фирмы EDAX. Испытания микротвердости проводили на приборе ПМТ-3 от центра к периферии в 3-х направлениях, с шагом 500 мкм. Нагрузка составляла 50 г.

Результаты исследования и их обсуждение

Изучение исходного состояния образцов сплава $Cu_{72}Au_{24}Ag_4$ после рекристаллизационного отжига с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показало, что размер зерен сплава составил в исходном состоянии 30–70 мкм (средний размер 50 мкм) (рис. 1а).

Проведенные электронно-микроскопические и рентгенодифрактометрические исследования показывают, что в результате МПД крупнозернистая структура (средний размер зерна ~ 100 мкм) постепенно трансформируется в наноструктуру, в которой присутствуют зерна-кристаллиты наноразмерного (10−50 нм) масштаба с высокой плотностью дислокаций. На начальных стадиях деформации измельчение зерен в сплаве $Cu_{72}Au_{24}Ag_4$ практически не наблюдалось: происходило накопление дислокаций и образование сетчатой или клубковой дислокационной субструктуры. Начиная с n = 1/4, начинается процесс фрагментации зерен. Об этом также свидетельствовало появление на микроэлектронограммах тенденции к расположению рефлексов по кольцам (рис. 2а).

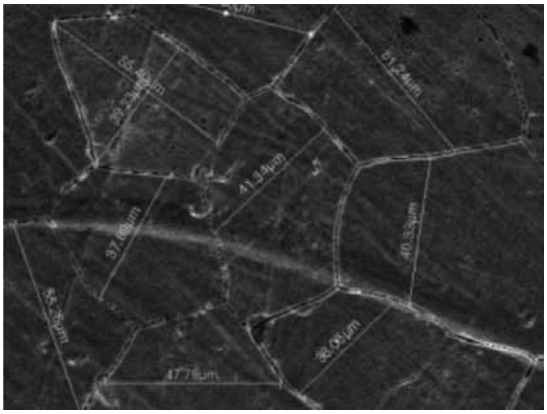

Рис. 1. Микроструктура сплава $Cu_{72}Au_{24}Ag_4$ в исходном состоянии, полученная СЭМ

Однако измельчение идет еще очень неоднородно. Это состояние сохраняется и после МПД на n = 1 оборот, хотя склонность к более выраженной сплошности колец усиливается.

а) *б)*

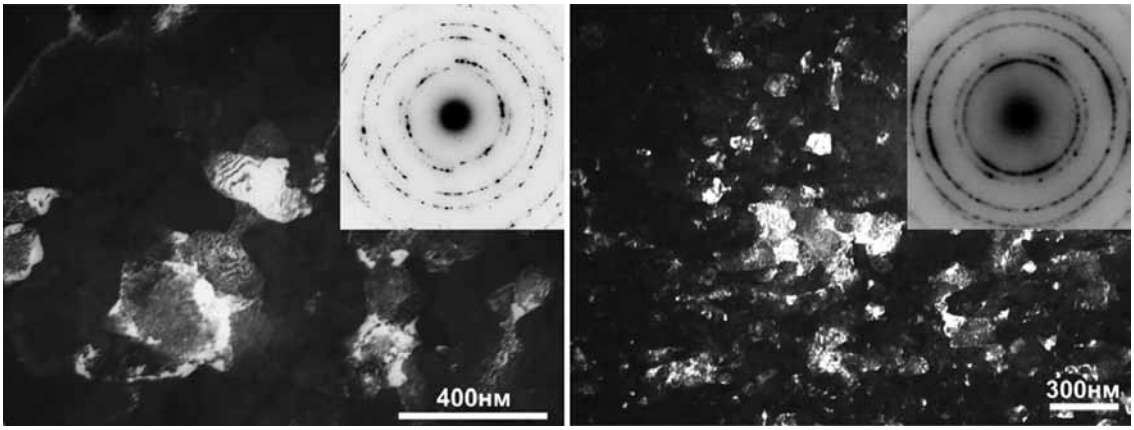

Рис. 2. ТЭМ-микроструктуры сплава $Cu_{72}Au_{24}Ag_4$ после деформации при P=6 ГПа, n=1/2 (а), n=5 (б) и соответствующие микроэлектронограммы

Увеличение числа оборотов при МПД до n = 5 оборотов привело к резкому измельчению зерна. Увеличение плотности колец на электронограммах служит четким подтверждением процесса измельчения и указывает на преобладание большеугловых разориентаций между нанозернами-кристаллитами (рис. 2б). Отсутствие сверхструктурных отражений свидетельствует оботсутствии дальнего порядка. Изучение микроструктуры сплава $Cu_{72}Au_{24}Ag_4$ показало, что после МПД зерна имеют размер от нескольких нанометров до нескольких десятков нанометров (рис. 2б).

Последующий нагрев пластически деформированных образцов приводит к отжигу дислокаций и укрупнению нанозерен до размеров более 100 нм. Для восстановления дальнего атомного порядка в сплаве $Cu_{72}Au_{24}Ag_4$ был выбранступенчатый отжигпо схеме 350°С – 10 ч + 370°С – 10 ч (рис. 3а). для сравнения на сплаве$Cu_{72}Au_{24}Ag_4$, предварительно обработанном на беспорядок, задавали классический режим упорядочения на полный атомный порядок: охлаждение от 430 до 200ºС со скоростью 10º в сутки (рис. 3б), 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 $Cu_{72}Au_{24}Ag_4$: высокая дисперсность наноструктурных зерен, сплошные кольца на электронограмме также свидетельствовали об измельчении зерна.

На сплаве 585 пробы также из состояния поставки задавалась следующая обработка: МПД проводили при Р=6 ГПа, n=5; для создания зерен нужного размера применяли следующий режим ступенчатой термообработки: 300°С – 1 ч + 290°С – 1 ч + 280°С – 1 ч+ 270°С – 1 ч. После чего большинство зерен в сплаве 585 пробы имели размер от 10 до 60 нм (рис. 4а). Высокая однородность зеренно-субзеренной наноструктуры и явно выраженный кольцевой характер рефлексов на микроэлектронограммах свидетельствовали о значительном однородном измельчении зерна, а наличие на них после дополнительного отжига распределений сверхструктурных отражений доказывает их атомное упорядочение (рис. 4а). При этом термостабильностьнаноструктуры сохраняется вплоть до T_C [6].

а) *б)*

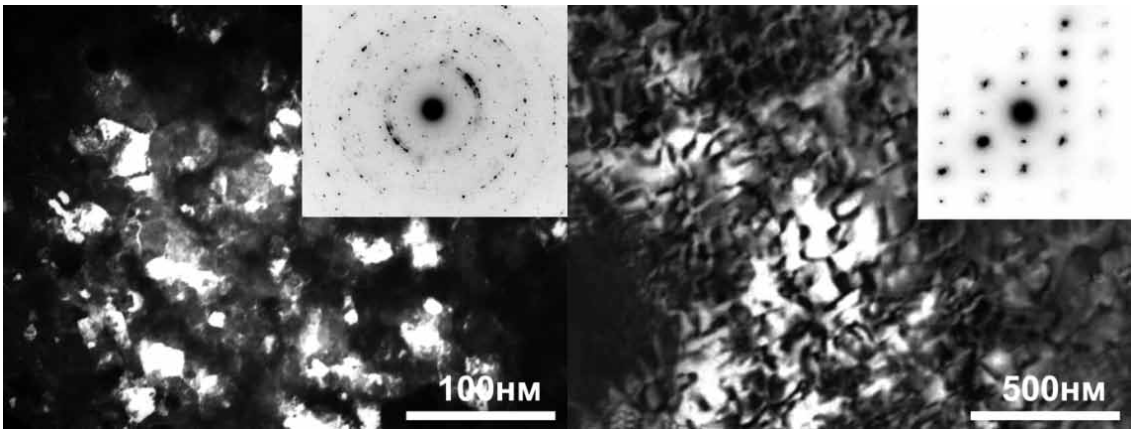

Рис. 3. Микроструктуры сплава $Cu_{72}Au_{24}Ag_4$ после деформации при Р=6 ГПа, n=5 и отжига 350°С – 10 ч + 370°С – 10 ч (а), упорядочения от 430ºС до 200ºС со скоростью 10° в сутки в течение 23 суток (б) и соответствующие микроэлектронограммы

а) *б)*

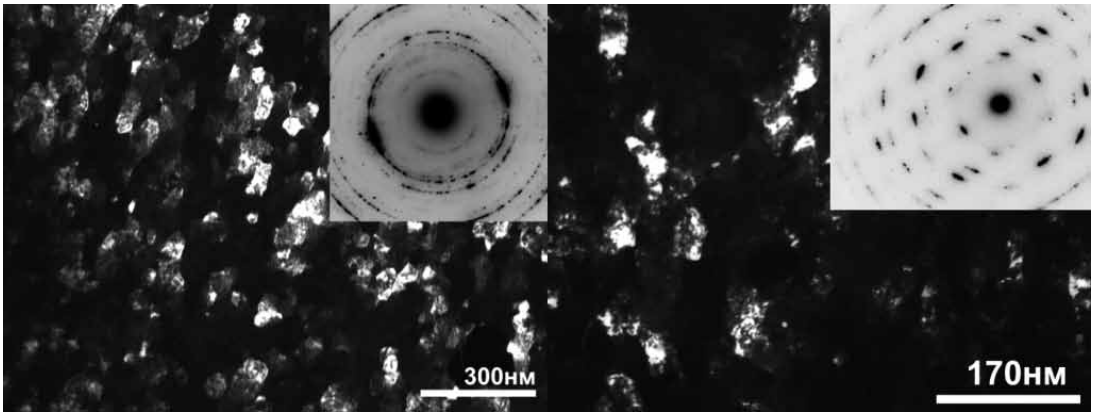

Рис. 4. Микроструктура сплава 585 пробыпосле деформации при P=6 ГПа, n=5 и (а) ступенчатого отжига (300°С – 1ч + 290°С – 1ч + 280°С – 1ч+ 270°С – 1ч) (б) после отжига 250°С – 4 ч и соответствующие микроэлектронограммы

Микротвердость сплавов в состоянии поставки, закалки, термообработки на упорядоченное или разупорядоченное состояние (уп., разуп.) и МПД [2]

Сплав	МПД, n оборотов	Термообработка	Микротвердость H_v (МПа)
$Cu_{72}Au_{24}Ag_4$	–	исходное состояние*	1460
$Cu_{72}Au_{24}Ag_4$	–	уп. 430–200°С, 23 дня	2190
$Cu_{72}Au_{24}Ag_4$	5	уп. 370°С, 1 ч	3510

При отжиге сплава при 250°С – 4 ч очень интенсивно шел процесс рекристаллизации и образовывались более крупные зерна. В отдельных случаях наблюдались зерна размером несколько сотен нанометров. На электронограммах рефлексы образовывали точечные сетки, что также свидетельствует об увеличении среднего размера зерна (рис. 4б).

Как видно из таблицы, микротвердость сплава в зависимости от термомеханической обработки менялась очень сильно,свидетельствуя об увеличении механических свойств, подобная динамика наблюдалась и для сплава 585 пробы.

Выводы

В результате выполненных исследований были получены в наноструктурированном состоянии модельный сплав на основе Cu3Au и промышленный сплав 585 пробы, используя МПД и последующий отжиг.

Всплавах, модельном Cu72Au24Ag4 и промышленном 585 пробы, способных испытывать распад с дисперсионным твердением, при отжиге, кроме того, реализуется эффект торможения роста нанозерен за счет барьерного действия нанодисперсных выделений, обогащенных палладием или серебром.

Применение отжигов после МПД в обоих сплавах приводит к их упорядочению, а следовательно, к улучшению механических и электрических свойств.

Данный деформационно-термический способ может быть эффективно использован для получения высокопрочных наноструктурных резистивных и электроконтактных материалов.

Список литературы

1. Гохфельд Н.В., Буйнова Л.Н., Пушин В.Г., Пилюгин В.П. Влияние деформации при криогенной температуре и последующей термообработки на структуру и свойства атомноупорядочивающегося сплава Cu3Pd // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – №12. – С. 409–413.

2. Буйнова Л.Н., Гохфельд Н.В., Коуров Н.И., Пилюгин В.П., Пушин В.Г. Особенности упорядочения при отжиге наноструктурных сплавов систем CuPd и CuAu, полученных в результате деформации кручением под высоким давлением // Деформация и разрушение материалов. – 2013. – №10. – С. 40–46.

3. Буйнова Л.Н., Гохфельд Н.В., Коуров Н.И., Пилюгин В.П., Пушин В.Г. Особенности формирования наноструктурного состояния в атомноупорядочивающихся сплавах на основе Cu3Pd, подвергнутых интенсивной деформации кручением // Деформация и разрушение материалов. – 2009. – №10. – С. 24–29.

4. Коуров Н.И., Пушин В.Г., Королев А.В., Князев Ю.В., Буйнова Л.Н., Гохфельд Н.В., Пилюгин В.П. Влияние интенсивной пластической деформации на электронные свойства сплава Cu72Au24Ag4 // Физика твёрдого тела. – 2010. – №52. – С. 14–19.

5. Коуров Н.И., Пушин В.Г., Буйнова Л.Н., Королев А.В., Коротин М.А., Князев Ю.В., Гохфельд Н.В. Влияние легирования железом на электронные свойства и структуру сплава Cu3Pd // Физика металлов и металловедение. – 2010. – №109. – С. 365–375.

6. Лякишев Н.П. Диаграммы состояний двойных металлических систем. – М.: Машиностроение, 1997. Т. 2. – 1024 с.