

# Превращения фаз Юм-Розери под действием кручения под высоким давлением

Б. Б. Страумал<sup>+\*×○1)</sup>, А. Р. Кильмаматов<sup>°</sup>, Ю. О. Кучеев<sup>+\*°</sup>, К. И. Колесникова<sup>+\*</sup>, А. Корнева<sup>∇</sup>, П. Земба<sup>∇2)</sup>,  
Б. Барецки<sup>°2)</sup>

<sup>+</sup> Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черногловка, Россия

<sup>\*</sup> Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, 119049 Москва, Россия

<sup>×</sup> Московский физико-технический институт (государственный университет), 141700 Долгопрудный, Россия

<sup>°</sup> Технологический институт Карлсруэ, Институт нанотехнологий, 76344 Эггенштайн-Леопольдсхафен, Германия

<sup>∇</sup> 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  $\zeta \rightarrow \delta + \varepsilon$  и возникает смесь фаз  $\delta + \varepsilon$ , как после длительного отжига в интервале температур  $T_{\text{эф}} = (589-641)^\circ\text{C}$ . Скорость массопереноса, стимулированного КВД, на 14–18 порядков выше скорости обычной термической диффузии при температуре обработки  $T_{\text{НРТ}}$ . 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,  $\alpha-\varepsilon$  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, объемцентрированная кубическая (ОЦК) с пространственной группой Im3m или гексагональная плотноупакованная (ГПУ) с пространственной группой P63. Было бы интересно пронаблюдать, 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

<sup>1)</sup> e-mail [straumal@issp.ac.ru](mailto:straumal@issp.ac.ru)

<sup>2)</sup> 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

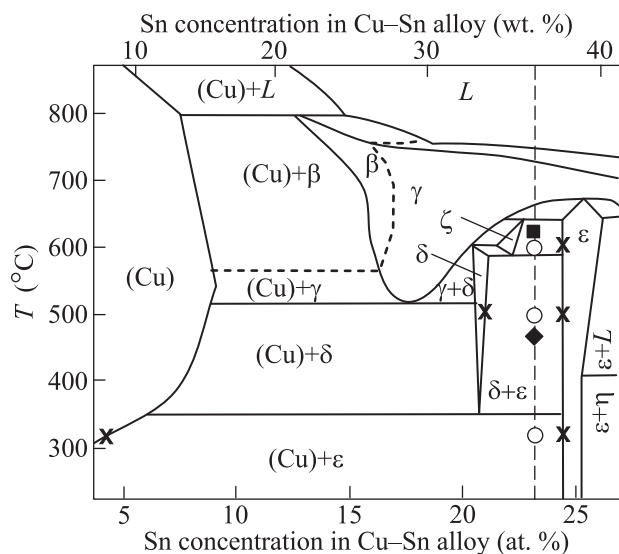


Рис. 1. Часть фазовой диаграммы Cu–Sn [19]. Жирные сплошные линии – фазовые превращения I рода, жирные пунктирные линии – фазовые превращения II рода. Штриховая вертикальная линия показывает изученный сплав. Открытые кружки – температуры длительных отжигов, Крестики – соответствующий состав фаз. Черный 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-

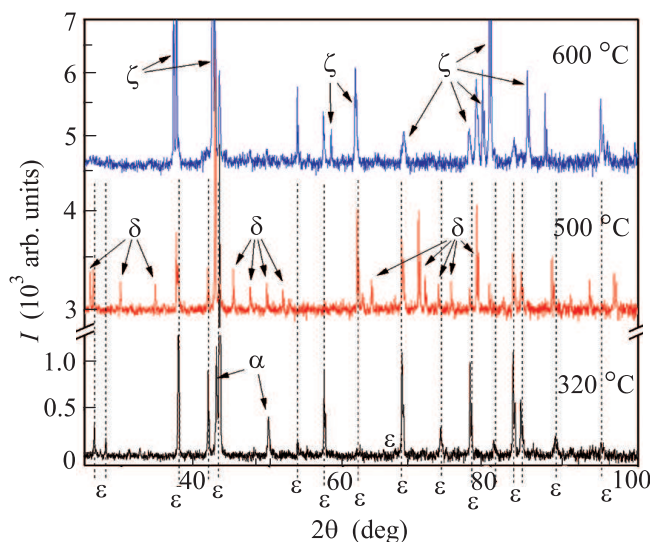


Рис. 2. Спектры рентгеновской дифракции сплава Cu–36 масс. % Sn после длительных отжигов при температурах 320, 500 и 600 °С

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<sub>3</sub>Sn) имеет орторомбическую структуру с пространственной группой Smcm [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<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub>) 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<sub>10</sub>Sn<sub>3</sub>) 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 дальтонами.

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 дифрак-

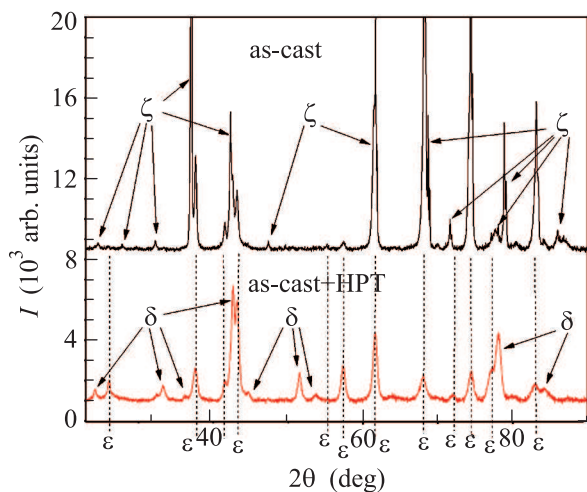


Рис. 3. Спектры рентгеновской дифракции литого сплава Cu–36 масс. % Sn до и после КВД

ции литого образца до и после КВД. Литой образец содержит фазы  $\zeta$  и  $\epsilon$  подобно образцу после отжига при  $600^\circ\text{C}$ . 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  $\zeta + \epsilon$ . Это означает, что при охлаждении затвердевшего слитка ниже температуры  $589^\circ\text{C}$  дальнейшие фазовые превращения (в частности, эвтектидный распад фазы  $\zeta$  на смесь фаз  $\delta$  и  $\epsilon$  при  $589^\circ\text{C}$ ) были кинетически подавлены. Дифракционные пики в литом образце несколько уширены по сравнению с образцом после отжига при  $600^\circ\text{C}$  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  $\epsilon$  литого сплава составили  $a = 0.55124\text{ нм}$ ,  $b = 3.82427\text{ нм}$ ,  $c = 0.43372\text{ нм}$ . Периоды решетки в фазе  $\zeta$  составили  $a = b = 0.73324\text{ нм}$ ,  $c = 0.78744\text{ нм}$ . Размер зерен в литом образце, определенный с помощью РЭМ, составил  $50\text{--}200\text{ мкм}$ .

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  $\epsilon$ ,  $\delta$  и  $\zeta$  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  $200\text{--}300\text{ нм}$ . Литой сплав после КВД состоит из смеси фаз  $\delta$  и  $\epsilon$ . Фаза  $\zeta$ , присутствовавшая в литом образце, не наблюдается. Следовательно, фаза  $\zeta$  распалась при деформации на смесь фаз  $\delta$  и  $\epsilon$ . Периоды решетки в фазе  $\epsilon$  составили  $a = 0.55118\text{ нм}$ ,  $b = 3.8338\text{ нм}$ ,  $c = 0.43415\text{ нм}$ . Период решетки в фазе  $\delta$  составил  $a = 1.80395\text{ нм}$ . Таким образом, периоды решеток фаз  $\epsilon$ ,  $\delta$  и  $\zeta$  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  $\zeta$  при КВД образуются фазы  $\delta$  и  $\epsilon$  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  $D_{\text{HPT}}$ , необходимый для такого массопереноса, можно формально оценить по формуле  $L = (D_{\text{HPT}}t)^{0.5}$ . Продолжительность  $t$  процесса КВД составляет  $300\text{ с}$ . Расстояние  $L$ , на которое происходит перенос массы, можно оценить как половину размера зерен после КВД, т.е.  $L \sim 100\text{ нм}$ . Тогда  $D_{\text{HPT}} \sim 10^{-17}\text{ м}^2/\text{с}$ . Экстраполяция  $D$  для объемной самодиффузии в меди к  $300\text{ К}$  (температура КВД,  $T_{\text{HPT}}$ ) и объемной диффузии олова в меди дает значения  $D = 10^{-35}\text{ м}^2/\text{с}$  [26] и  $D = 10^{-31}\text{ м}^2/\text{с}$  [27] соответственно. Несмотря на то что давление понижает коэффициенты объемной и зернограничной диффузии [28, 29],  $D_{\text{HPT}}$  на  $14\text{--}18$  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  $600^\circ\text{C}$  (т.е.  $\delta + \epsilon$ ). Он показан на фазовой диаграмме Cu–Sn (рис. 1) в двухфазной области  $\delta + \epsilon$  черным квадратом. Темпера-

тура  $T_{\text{эф}}$ , 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  $\delta$  и  $\varepsilon$  на фазовой диаграмме Cu–Sn сравнительно невелика:  $T_{\text{эф}} = (350–589)^\circ\text{C}$  [19]. Если бы фаза  $\zeta$  превращалась в смесь  $\alpha + \varepsilon$ , то  $T_{\text{эф}}$  лежала бы ниже  $350^\circ\text{C}$ , а в случае перехода  $\zeta + \varepsilon$  в фазу  $\gamma$  температура  $T_{\text{эф}}$  была бы выше  $670^\circ\text{C}$ . Ранее мы определяли  $T_{\text{эф}}$  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  $T_{\text{НРТ}} = 300\text{ K}$ , а к значению  $T_{\text{эф}}$ , 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  $D_{\text{НРТ}}$ . 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  $T_{\text{эф}} = (350–589)^\circ\text{C}$ . Для наблюдаемого превращения  $\zeta \rightarrow \delta + \varepsilon$  необходим перенос массы. Его скорость на 14–18 порядков выше скорости обычной термической диффузии при температуре обработки  $T_{\text{НРТ}}$ , но близка к скорости диффузии при  $T_{\text{эф}}$ . 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. Quelenec, *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. Tatyannin, 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).