

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 544.463:[669.21+546.73]

МЕХАНОСПЛАВЛЕНИЕ И ФРАКТОГРАФИЯ СПЛАВА СИСТЕМЫ Au–Co

© 2022 г. Т. П. Толмачев^{a, b, *}, В. П. Пилюгин^{b, c}, А. М. Пацелов^b, Н. В. Николаева^b, В. С. Гавико^b

^aИнститут машиноведения УрО РАН, ул. Комсомольская, 34, Екатеринбург, 620049 Россия

^bИнститут физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

^cУральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: tolmachev@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 04.08.2022 г.

После доработки 25.10.2022 г.

Принята к публикации 31.10.2022 г.

Методом сдвига под давлением на воздухе при комнатной температуре и в жидком азоте синтезирован ГЦК-твердый раствор кобальта в золоте. Смесь порошков чистотой 99.99% Au и 99.60% Co предварительно консолидировали под давлением 1–2 ГПа. Полученный компакт подвергали деформации сдвига под давлением 8 ГПа в различных температурных условиях. Показано, что при синтезе в жидком азоте не только растворимость кобальта в золоте выше, чем в результате синтеза при комнатной температуре, но и загрязнение сплава материалом наковален практически отсутствует. Описана морфология изломов образцов, синтезированных при криогенной температуре. Основная часть изломов представляет собой область хрупкого межзеренного разрушения, соответствующую структуре с ультрамелкодисперсным зерном. Показано, что в зависимости от истинной деформации изменяется доля хрупкого межзеренного разрушения, а также размеры областей с другой морфологией поверхности разрушения. Размер элементов ультрамелкозернистой структуры, определенный по излому, составляет не более 50 нм.

Ключевые слова: механическое сплавление, сдвиг под давлением, рентгеновская дифрактометрия, фактография

DOI: 10.31857/S0015323022601076

ВВЕДЕНИЕ

Метастабильные твердые растворы системы Au–Co [1] привлекают внимание исследователей уже не одно десятилетие, что связано с возможностью их использования в микроэлектронике, например, как материалы с гигантским магнитосопротивлением или контактные материалы, а также в стоматологии для изготовления протезов [2–5]. Различие кристаллических решеток, разница атомных радиусов более чем на 15% [1, 6, 7], а также положительная энтальпия смешения [8] обуславливают ограниченную растворимость системы: максимальное значение растворимости Co в Au в твердом состоянии (около 20 ат. % Co) достигается при температуре около 1000°C, тогда как при комнатной и более низких температурах Co в Au практически не растворяется [1, 6, 9]. Методика сдвига под давлением в наковальнях Бриджмена [10–13] позволяет синтезировать метастабильные твердые растворы системы Au–Co путем механосплавления [14, 15] в широком интервале величин деформации, давления и температур (от

криогенных до повышенных). Ранее было показано, что в результате деформирования в жидком азоте смеси порошков состава 80 ат. % Au и 20 ат. % Co формируются фазы твердого раствора с большим содержанием кобальта в качестве растворяемого элемента, чем в результате деформации при комнатной температуре [14].

Одним из методов изучения прочностных свойств металлов и сплавов является аттестация морфологии поверхностей изломов. В частности, поскольку величина деформации при механосплавлении по схеме сдвиг под давлением изменяется с расстоянием от центра к краю образца [10–12], то на одном образце по морфологии поверхности излома можно оценить влияние степени деформации на процесс разрушения металлического материала. Целью работы является оценка влияния температуры и величины деформации, которая соответствует центру и периферии образца, деформированного сдвигом под давлением, на механическое сплавление смеси порошков Au–Co эквивалентного состава, морфологию изломов и распре-

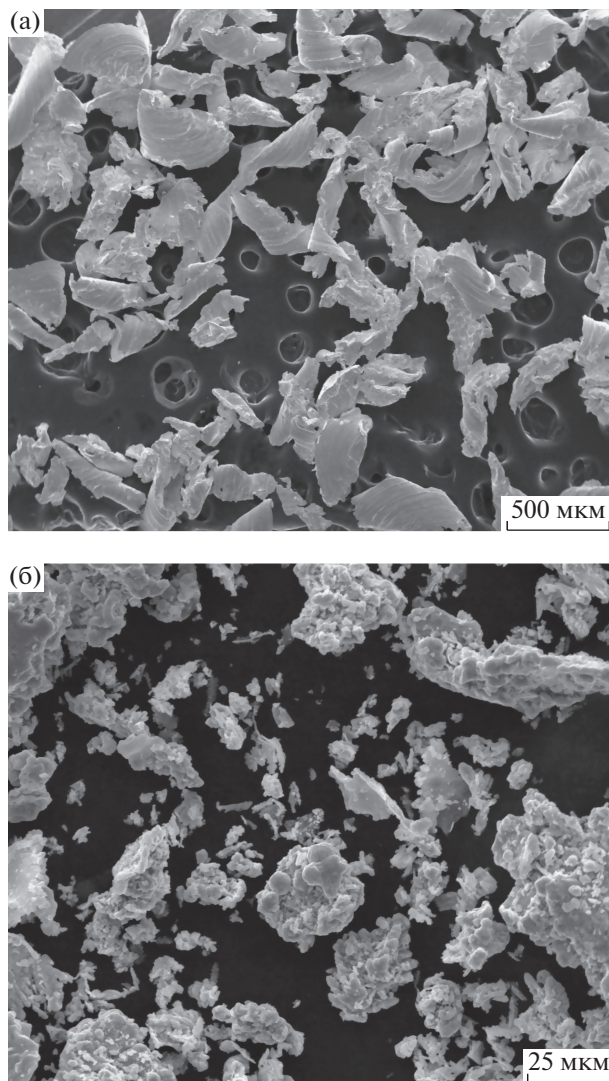


Рис. 1. Исходные порошки для механосплавления: а – Au; б – Co.

деление компонентов системы на поверхностях разрушения образцов синтезированного сплава.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для синтеза использовали порошки золота и кобальта чистотой 99.99 и 99.60% и размером частиц 300 и 50 мкм, соответственно (рис. 1).

В качестве исходного материала брали смеси порошков Au–Co эквиатомного состава. Подготовленные смеси порошков предварительно спрессовывали в плоских наковальнях Бриджмена из ВК-6 твердостью 92 HRA и диаметром рабочих площадок 5 мм при давлении 1–2 ГПа. Механосплавление полученных заготовок проводили на наковальнях Бриджмена по методике сдвига

под давлением 8 ГПа в воздушной атмосфере при комнатной температуре и в жидком азоте (80 К); число оборотов наковальни было равно 30.

Аттестацию фазового состава полученных образцов проводили методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре PANalytical B.V. Empyrean в $\text{CuK}\alpha$ -излучении в геометрии на отражение.

Для изучения микроструктурных особенностей осуществляли разрушение образцов путем охлаждения и скола по диаметру в среде жидкого азота. Анализ морфологии поверхностей изломов и элементный химический анализ включений осуществляли на приборе FEI Quanta-200 Pegasus, сопряженном со спектрометром EDAX с разрешением 160 эВ.

Величину деформации при механосплавлении по схеме сдвиг под давлением определяли по выражению для истинной деформации [10–12]:

$$e = \ln\left(1 + \left(\frac{\varphi r}{h}\right)^2\right)^{1/2}, \quad (1)$$

где φ – угол поворота наковальни, рад, r – расстояние от центра образца, мм, h – толщина образца на расстоянии r , мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате предварительного прессования смеси порошков системы Au–Co эквиатомного состава формируется композитный материал из пластичной матрицы золота и включений кобальта. Рентгеноструктурный анализ такого материала показал наличие узких пиков, отвечающих только золоту (рис. 2).

В результате деформации предварительно спрессованных заготовок по схеме сдвига под давлением в воздушной атмосфере при комнатной температуре был сформирован сплав, дифрактограмма которого представлена на рис. 3а. Установлено наличие достаточно широкого пика, соответствующего линии (111) ГЦК-твердого раствора Au–Co, а также пиков, связанных с материалом наковален. При этом пики ГЦК-фазы смещены относительно пиков золота (рис. 2), что связано с изменением периода кристаллической решетки твердого раствора в результате механосплавления. Уширение пика обусловлено мегапластической деформацией [11], а именно ростом концентрации деформационных дефектов. Расчет периода кристаллической решетки (0.400 нм) показал формирование твердого раствора с ГЦК-решеткой на основе золота с содержанием 20 ат. % кобальта.

Проведение механосплавления по схеме сдвига под давлением в среде жидкого азота (80 К) привело к формированию сплава, дифрактограмма которого показана на рис. 3б. Так же, как в

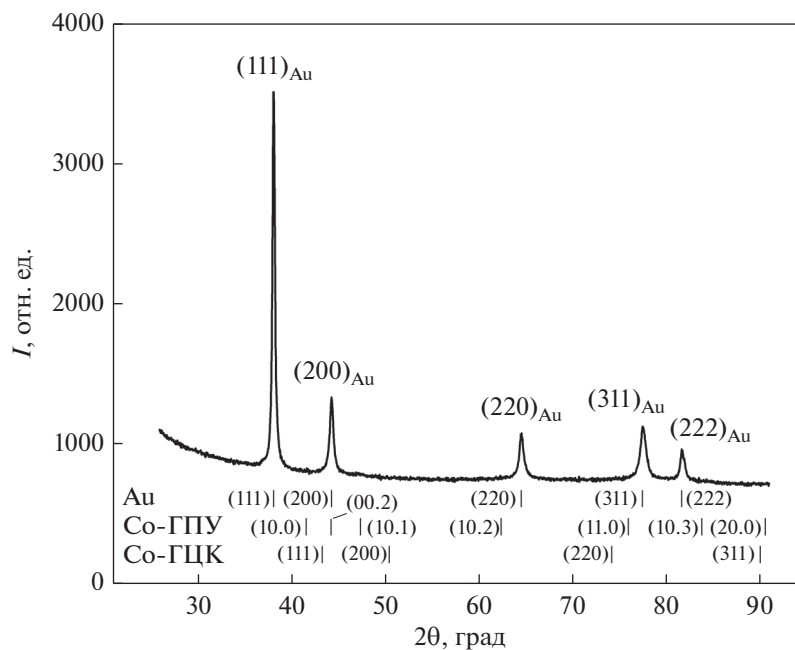


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма образца, спрессованного из смеси порошков Au и Co.

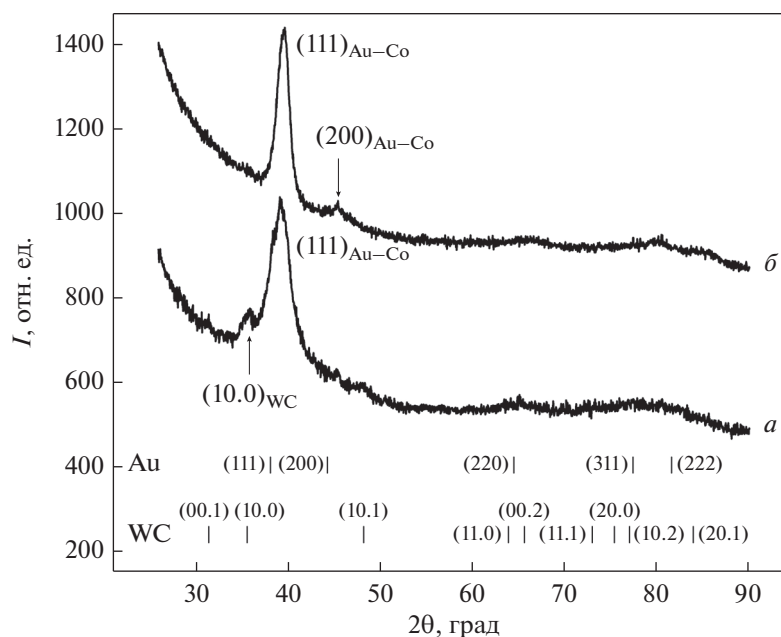


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы сплавов Au–Co, полученных в условиях холодной (300 К) и криодеформации (80 К).

случае механосинтеза при комнатной температуре, деформация в среде жидкого азота приводит к смещению пика (111) твердого раствора относительно соответствующего пика для золота. Расчет периода кристаллической решетки (0.396 нм) показал формирование твердого раствора на основе

золота с содержанием около 30 ат. % кобальта. При этом пиков, связанных с материалом наковален, нет, что делает данный способ синтеза по схеме сдвиг под давлением в среде жидкого азота более привлекательным для получения чистых образцов.

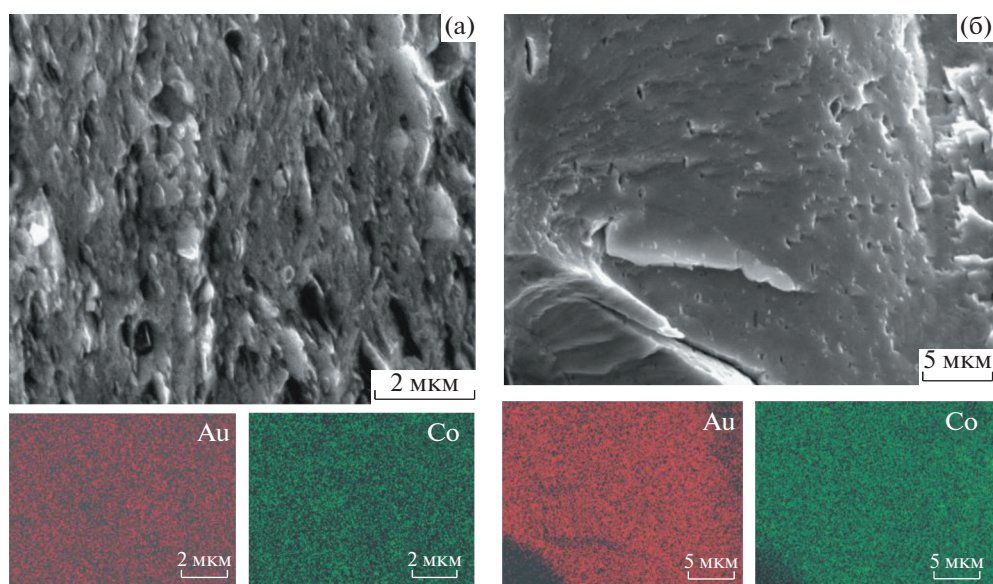


Рис. 4. Карты распределения компонентов на поверхности излома сплава Au–Co, полученного криодеформацией на 30 оборотов: а – в центре образца; б – на периферии образца.

Энерго-дисперсионный анализ поверхностей разрушения образцов, синтезированных в среде жидкого азота, показал равномерное распределение компонентов изучаемой системы как в центре образца, так и на его периферии (рис. 4).

Поскольку образец сплава, полученный криодеформацией, практически не имел загрязнения материалом наковален, то для дальнейших исследований методом фрактографии использовали поверхности разрушения указанного сплава. Вблизи центральной части образца истинная деформация $e = 7.0$. На изломе видно (рис. 5а), что рельеф состоит преимущественно из участков хрупкого разрушения, которые соответствуют ультрамелкозернистой структуре. Эти участки чередуются с областями хрупко–вязкого разрушения сопоставимого размера. Размер элементов структуры, определенный по излому (рис. 5б), не превышает 0.5 мкм.

Контраст изображения может быть обусловлен как незавершенностью процессов деформационного растворения, так и произошедшими процессами распада твердого раствора в постдеформационный период. Все элементы поверхности разрушения ориентированы в направлении деформации кручения или под углом к нему.

На периферии образца величина деформации $e = 9.3$. Площадь, занимаемая поверхностью разрушения, которая соответствует матричной ультрамелкозернистой структуре, увеличилась, при этом доля хрупко–вязкой составляющей излома

уменьшилась (рис. 5в). Размер структурных элементов составляет максимум 50 нм (рис. 5г).

Данные по распределению сплавляемых элементов, ультрамелкозернистая структура и характер рельефа поверхности разрушения, а также величина деформации отвечают деформационному формированию твердого раствора из компонентов системы золото–кобальт.

Таким образом, рельеф поверхности излома сплава, полученного криодеформацией на 30 оборотов наковальни, можно разделить на матричную часть и элементы излома, встроенные в нее. С ростом истинной деформации доля матричного рельефа поверхности излома увеличивается. Прохождение магистральной трещины может сопровождаться локальным распадом твердого раствора на компоненты, обогащенные по золоту или кобальту.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате механического сплавления методом сдвига под давлением в атмосфере воздуха при комнатной температуре и в среде жидкого азота получены образцы сплава системы с ограниченной растворимостью Au–Co.

Показано преимущество криодеформации для большего деформационного растворения кобальта в золоте, а также для предотвращения загрязнения сплава материалом наковален.

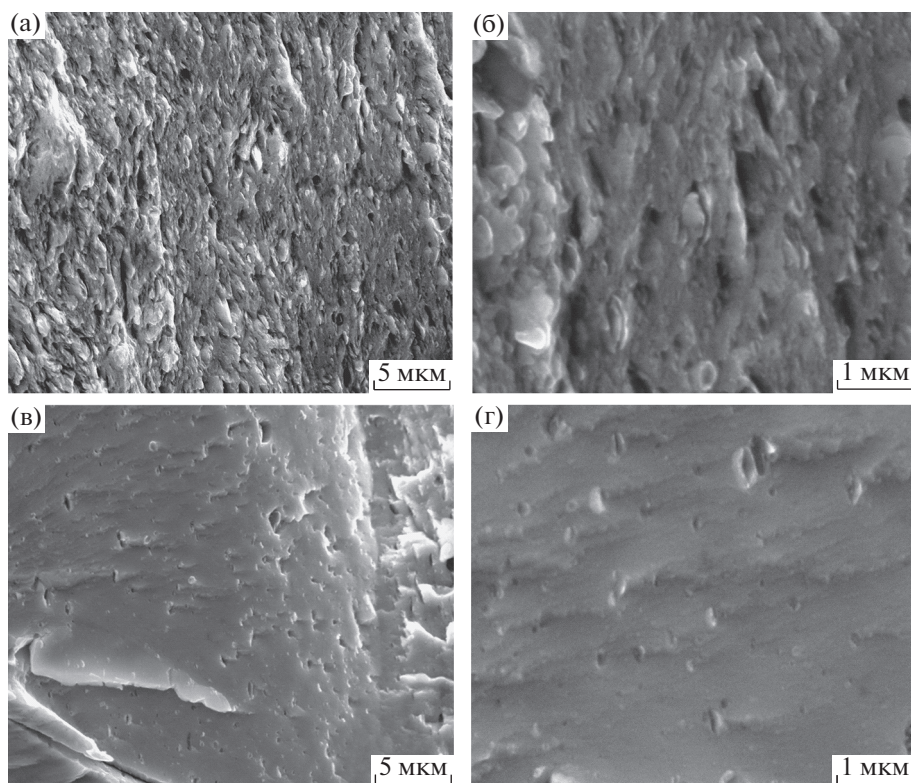


Рис. 5. Поверхности изломов сплава Au–Co, полученного криодеформацией на 30 оборотов: а, б – в центре образца, $e = 7,0$; в, г – на периферии образца, $e = 9,3$.

Показано, что с ростом деформации изменяется тип поверхности разрушения сплава. На изломах наблюдаются участки хрупкого разрушения, соответствующие ультрамелкозернистой структуре твердого раствора, которые чередуются с областями хрупко-вязкого разрушения сопоставимого размера. С ростом деформации доля поверхности хрупкого разрушения возрастает. При этом размеры элементов структуры, определенные на изломах, уменьшаются на порядок.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-32-60039 и частично в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема “Давление”, № 122021000032-5).

Получение и обработка материалов производились в ИФМ УрО РАН, г. Екатеринбург. Электронно-микроскопические и рентгеновское исследования проводились на оборудовании ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН, г. Екатеринбург.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Okamoto H., Massalski T.B., Hasebe M., Nishizawa T.* The Au–Co (Gold–Cobalt) system // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1985. V. 6. P. 449–454.
2. *Bauer R., Bischoff E., Mittemeijer E.J.* Natural formation of bcc Co: Initial stage of Co precipitation in super-saturated Au₉₀Co₁₀ // *Phys. Rev. B*. 2010. V. 81. P. 094113.
3. *Hütten A., Bernardi J., Friedrichs S., Thomas G.* Microstructural influence on magnetic properties and giant magnetoresistance of melt-spun gold-cobalt // *Scripta Metal. Mater.* 1995. V. 33. P. 1647–1666.
4. *Park J., Bae S.H., Son I.* Improved contact resistance and solderability of electrodeposited Au–Sn alloy layer with high thermal stability for electronic contacts // *Appl. Surface Sci.* 2021. V. 551. P. 149405.
5. *Gettleman L., Harrison J.D., Brasunas A. de S.* Hypoeutectic Gold–Cobalt Alloys for Dental Castings // *J. Biomed. Mater. Research*. 1972. V. 6. P. 25–32.
6. *Барабаш О.М., Коваль Ю.Н.* Структура и свойства металлов и сплавов. Киев: Наукова думка, 1986. 599 с.
7. *Свойства элементов: Справочное издание / Под ред. М.Е. Дрица.* М.: Металлургия, 1985. 672 с.

8. *Miedema A.R., de Chatel P.F., de Boer F.R.* Cohesion in alloys – fundamentals of a semi-empirical model // *Physica B*. 1980. V. 100. P. 1–28.
9. ASM Handbook Volume 3: Alloy Phase Diagrams. ASM. International. 1992. 512 p.
10. *Bridgman P.W.* Effects of High Shearing Stress Combined with High Hydrostatic Pressure // *Phys. Rev.* 1935. V. 48. P. 825–847.
11. *Glezer A.M., Kozlov E.V., Koneva N.A., Popova N.A., Kurzina I.A.* Plastic deformation of nanostructured materials. CRC Press, Taylor and Francis Group, London, N.Y. 2017. 321 p.
12. *Degtyarev M.V., Chashchukhina T.I., Voronova L.M., Patselov A.M., Pilyugin V.P.* Influence of the relaxation processes on the structure formation in pure metals and alloys under high-pressure torsion // *Acta Mater.* 2007. V. 55. P. 6039–6050.
13. *Shabashov V.A., Lyashkov K.A., Kataeva N.V., Korshunov L.G., Sagaradze V.V., Zamatovskii A.E.* Inversion of nitrogen redistribution in austenitic steel by severe plastic deformation // *Phys. Met. Metal.* 2021. T. 122. № 7. P. 657–664.
14. *Tolmachev T.P., Pilyugin V.P., Ancharov, A.I., Chernyshev E.G., Patselov A.M.* The formation, structure, and properties of the Au–Co alloys produced by severe plastic deformation under pressure // *Phys. Met. Metal.* 2016. V. 117. P. 135–142.
15. *Tolmachev T.P., Pilyugin V.P., Patselov A.M., Antonova O.V., Chernyshev E.G., Ancharov A.I., Degtyarev M.V.* Stages of Mechanical Alloying in Systems with Different Solubility Cu–Zn and Au–Co in the Case of Cold and Low-Temperature Deformation by Torsion Under Pressure // *Rus. Phys. J.* 2018. V. 61. P. 942–948.