

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ МЕТАЛЛОВ

имени М.Н. Михеева

Уральского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

Новикова Оксана Сергеевна

Кинетика $A1 \leftrightarrow B2$ фазовых превращений
в сплавах Cu-Pd вблизи эквиатомного состава

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук
А.Ю. Волков

Екатеринбург - 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	17
1.1 Диаграмма состояния сплавов системы Cu-Pd.....	17
1.2 Влияние фазовых превращений на свойства сплавов Cu-Pd.....	22
1.3 Кривые изотермических превращений порядок \leftrightarrow беспорядок.....	28
1.4 Влияние пластической деформации на кинетику атомного упорядочения в сплавах медь-палладий.....	30
1.5 Влияние предварительной пластической деформации на процессы рекристаллизации в упорядочивающихся сплавах.....	33
1.6 Постановка задачи исследования	36
ГЛАВА 2 Материал и методика эксперимента.....	39
2.1 Материал исследования.....	39
2.2 Методы испытаний.....	41
ГЛАВА 3 Эволюция микроструктуры и механических свойств сплава Cu-47Pd в процессе атомного упорядочения.....	44
3.1 Влияние различных исходных состояний на формирование упорядоченной структуры в сплаве Cu-47Pd.....	45
3.1.1 Фазовый состав образцов сплава Cu-47Pd в различных исходных состояниях.....	45
3.1.2 Электросопротивление закаленных и деформированных образцов сплава Cu-47Pd.....	46
3.1.3 Рентгеноструктурный анализ тонких лент сплава Cu-47Pd после ИПД и изотермического отжига при 400°C.....	48
3.2 Микроструктура тонких лент сплава Cu-47Pd.....	51
3.3 Формирование упорядоченной микроструктуры в тонкой ленте сплава Cu-47Pd.....	55
3.4 Механические свойства ленты сплава Cu-47Pd.....	57
3.5 Диаграммы кинетики изотермического упорядочения сплава Cu-47Pd после закалки.....	58

3.6 Оценка энергии активации атомного упорядочения исходно закаленного сплава Cu-47Pd.....	64
3.7 Построение диаграмм кинетики и расчет энергии активации атомного упорядочения сплава Cu-47Pd после ИПД.....	66
3.8 Заключение к ГЛАВЕ 3.....	71
ГЛАВА 4 Кинетика упорядочения в эквиатомном сплаве CuPd.....	73
4.1 Влияние различных исходных состояний на формирование упорядоченной структуры в сплаве CuPd.....	73
4.1.1 Изменение удельного электросопротивления при нагреве образцов эквиатомного сплава CuPd.....	73
4.1.2 Взаимосвязь удельного электросопротивления и фазового состава образцов эквиатомного сплава CuPd при изотермической выдержке при температуре 350°C.....	76
4.2 Оценка энергии активации атомного упорядочения эквиатомного сплава CuPd после ИПД.....	82
4.3 Структура и свойства эквиатомного сплава CuPd в хорошо упорядоченном состоянии.....	89
4.4 Эволюция микроструктуры эквиатомного сплава после ИПД.....	93
4.5 Заключение к ГЛАВЕ 4.....	97
ГЛАВА 5 Определение температурной границы $A1 \rightarrow (A1+B2)$ фазового превращения в сплаве Cu-55Pd.....	98
5.1 Влияние различных исходных состояний на формирование упорядоченной структуры в сплаве Cu-55Pd.....	98
5.1.1 Изучение превращения беспорядок-порядок в сплаве Cu-55Pd резистометрическим методом.....	98
5.1.2 Изменение удельного электросопротивления и фазового состава образцов сплава Cu-55Pd при изотермической выдержке.....	101
5.2 Дифрактограммы после выдержки при различных температурах	105
5.3 Зависимости электросопротивления и микротвердости образцов сплава после ИПД от продолжительности отжигов.....	107

5.4 Микроструктура образца сплава Cu-55Pd после ИПД и отжига при температуре 500°C в течение двух недель.....	109
5.5 Изменение удельного электросопротивления сплава в двухфазном состоянии от температуры.....	110
5.6 Заключение к ГЛАВЕ 5.....	112
ГЛАВА 6 Разработка материала с широким диапазоном значений удельного электросопротивления на основе сплава Cu-49Pd.....	113
6.1 Принципы создания резистивных сплавов.....	113
6.2 Фазовый состав и физико-механические свойства образцов сплава Cu-49Pd.....	117
6.2.1 Изменение физико-механических свойств образцов сплава Cu-49Pd при постоянном нагреве и в ходе изотермических выдержек.....	118
6.2.2 Структура и свойства образцов сплава Cu-49Pd после ИПД и длительного упорядочения.....	124
6.3 Разработка контактного материала на основе сплава Cu-49Pd.....	128
6.4 Заключение к ГЛАВЕ 6.....	134
ГЛАВА 7 Сопоставление полученных результатов с литературными данными по сплавам Cu-(47-55)Pd.....	136
7.1 Фазовая диаграмма сплавов системы Cu-Pd.....	136
7.2 Концентрационная зависимость электросопротивления сплавов Cu-Pd вблизи эквипомного состава.....	138
7.3 Заключение к ГЛАВЕ 7.....	139
ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ.....	141
ПРИЛОЖЕНИЕ А Расчет среднего размера областей когерентного рассеяния..	143
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Определение степени атомного дальнего порядка по данным рентгеноструктурного анализа.....	146
ПРИЛОЖЕНИЕ В Методика расчета энергии активации атомного упорядочения по данным резистометрии.....	148
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	151

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Упорядоченные по типу В2 сплавы медь-палладий обладают высокими физико-механическими свойствами (к примеру, низким электрическим сопротивлением, высокой коррозионной стойкостью и хорошей пластичностью) и поэтому нашли применение в качестве слаботочных контактов, катализаторов, изделий ювелирной и стоматологической промышленности [1-5]. В системе медь-палладий максимальную температуру $A1 \rightarrow B2$ фазового перехода и наивысшую скорость превращения имеет сплав Cu-40Pd (здесь и далее состав приведен в атомных процентах) [6]. Именно поэтому структура и свойства сплавов медь-палладий вблизи состава Cu-40Pd активно изучались в нашей стране и за рубежом в 80-90-х годах прошлого столетия. Так, на Свердловском заводе ОЦМ Курановым А.А. [7, 8] было установлено, что систему Cu-Pd можно использовать в качестве базовой для разработки низкоомного резистивного сплава; также было показано, что в результате фазового превращения порядок \rightarrow беспорядок при определенных условиях достигается сочетание высоких прочностных и пластических свойств. В Институте физики металлов проводилось изучение структуры и свойств сплавов медь-палладий вблизи состава Cu-40Pd с точки зрения их применения в качестве слаботочных контактов. Сюткиным Н.Н. с сотрудниками [9-12] был предложен способ упрочнения упорядоченных сплавов со сверхструктурой В2, основанный на совмещении реакции прерывистого распада пересыщенного твердого раствора и атомного упорядочения. Волковым А.Ю. [13] рассматривались способы упрочнения упорядоченных сплавов Cu-Pd путем легирования, не приводящего к выделению неупорядоченной фазы. Голиковой Н.Н. [14] предложен способ упрочнения упорядоченных сплавов со сверхструктурой В2 за счет получения ультрамелкозернистой структуры, возникающей при фазовой перекристаллизации сильно деформированных сплавов. Эти результаты впоследствии были использованы при создании ювелирных сплавов на основе палладия.

В Томском государственном архитектурно-строительном университете Клопотовым А.А. подробно изучалась кинетика фазового перехода $A1 \leftrightarrow B2$ в сплаве Cu-39.5Pd [15]; в Алтайском государственном техническом университете группой Старостенкова М.Д. проводилось исследование эволюции дефектных структур в упорядочивающихся сплавах методом компьютерного моделирования [16, 17]. Анализ формирования ближнего порядка в сплаве Cu-40Pd проводился в Тбилисском университете [18, 19]. Также следует упомянуть серию работ, выполненных в Японии по изучению структуры и свойств сплава Cu-40Pd и тройных сплавов Cu-Pd-Ag и Cu-Pd-Au на его основе [20-24].

В настоящее время интерес исследователей постепенно смещается в сторону сплавов с повышенным содержанием палладия, поскольку они отличаются большей коррозионной стойкостью, лучшей электропроводностью и более высокой каталитической способностью, что позволяет использовать их в энергосберегающих технологиях. Сплавы палладий-медь вблизи эквипомного состава являются перспективными материалами для водородной энергетики [25-34], так как практически не проявляют чувствительности к присутствию сероводорода, свойственную для чистого палладия [25], при одновременном снижении стоимости за счет большого содержания меди. Поэтому сплавы палладия вблизи состава Cu-50Pd находят все более широкое применение в «водородной» энергетике в качестве мембран для решения одной из важнейших задач – извлечения газообразного водорода. В соответствии с литературными данными [26], водородопроницаемость сплава Cu-47Pd в интервале температур 300–600°C превышает характеристики значительно более дорогого промышленного сплава на основе Pd-Ag-Au с добавками Pt, Ru, и Al.

Анализ литературных данных указывает на то, что сплавы медь-палладий вблизи эквипомного состава исследованы недостаточно. Так, согласно имеющимся на сегодняшний день экспериментальным результатам, при содержании палладия выше 47 ат.% в сплавах медь-палладий однофазная упорядоченная структура не образуется: в них формируется двухфазное ($A1+B2$) состояние [6]. Однако, из теоретических расчетов [35-36] следует, что при

одинаковом содержании атомов меди и палладия образование однофазного, упорядоченного по типу В2 состояния в сплаве Cu-Pd является энергетически выгодным. Таким образом, для успешного применения сплавов медь-палладий в альтернативной энергетике требуется уточнение области существования однофазного, упорядоченного по типу В2 состояния в сплавах Cu-Pd вблизи эквиатомного состава.

Как следует из литературных данных, скорость $A1 \rightarrow B2$ фазового превращения с увеличением содержания палладия резко снижается. К примеру, для завершения процессов атомного упорядочения в сплаве Cu-40Pd достаточно нескольких минут [37], в сплаве Cu-47Pd для этого требуются часы, а в сплаве Cu-55Pd за 4 месяца непрерывной термообработки (с постепенным снижением температуры отжига) формируется лишь 20% упорядоченной фазы [38]. Как правило, при изучении кинетики превращения беспорядок-порядок сплавы находятся в исходно закаленном состоянии [6]. Также и на практике: мембраны из сплавов системы Cu-Pd для формирования в них упорядоченного состояния подвергаются низкотемпературному отжигу после закалки [39]. В то же время, еще в 1934 г. было установлено, что предварительная деформация значительно ускоряет формирование упорядоченной структуры в сплавах Cu-Pd [40].

К примеру, предварительная деформация образцов сплава Cu-40Pd на 90% позволила при последующем упорядочении получить мелкозернистое состояние с высокими механическими свойствами [12], достижение которых невозможно в исходно закаленном сплаве. Влияние интенсивной пластической деформации (ИПД) на кинетику фазового превращения беспорядок \rightarrow порядок в сплаве Cu-40Pd рассматривалось в [41]. По изменению электросопротивления при нагреве образцов было показано, что использование ИПД еще более ускоряет атомное упорядочение. При нагреве со скоростью 120 град/ч максимум скорости упорядочения закаленного сплава приходится на 340°C, деформация на 75% вызывает снижение этой температуры до 300°C. Применение ИПД приводит к тому, что температура начала упорядочения сплава снижается почти до 200°C, максимальная скорость превращения приходится на 250°C [41].

Влияние предварительной деформации на кинетику формирования упорядоченной структуры в сплаве CuPd эквиатомного состава изучали в [8]. В этой работе проводилось сравнение скорости фазового превращения беспорядок→порядок в образцах сплава Cu-50Pd, находящихся в двух исходных состояниях: закаленном от 700°C и деформированном на 75%. Из полученных результатов следует, что даже такая, относительно невысокая степень деформации существенно ускоряет образование B2-фазы. Информацию по формированию упорядоченной структуры в предварительно деформированных сплавах с еще более высоким содержанием палладия, найти не удалось.

Цель работы и задачи исследования

Целью настоящей работы является изучение влияния интенсивной пластической деформации на кинетику фазовых превращений беспорядок-порядок ($A1 \leftrightarrow B2$) в сплавах Cu-(47-55)ат.%Pd.

Для достижения цели исследования были поставлены следующие задачи:

1. Изучить эволюцию микроструктуры и физико-механических свойств в ходе пластической деформации предварительно закаленных сплавов Cu-(47÷55)ат.%Pd; выявить механизмы релаксации, позволяющие деформировать сплавы на высокие степени без промежуточных отжигов.

2. Исследовать микроструктуру и физико-механические свойства сплавов медь-палладий (в закаленном и предварительно деформированном состояниях) на различных этапах превращения беспорядок-порядок; определить последовательность комбинированной реакции (атомное упорядочение и рекристаллизация) в предварительно деформированных сплавах Cu-(47÷55)ат.%Pd.

3. Изучить кинетику фазового превращения $A1 \rightarrow B2$, провести расчет энергии активации процесса упорядочения на основе резистометрических исследований образцов, находящихся в различных исходных состояниях; оценить влияние ИПД на длительность превращения беспорядок-порядок; определить степень дальнего атомного порядка в образцах, упорядоченных после ИПД.

4. Уточнить температурные границы $A1 \leftrightarrow B2$ фазовых превращений в сплавах Cu-Pd, содержащих от 47 до 55 ат.% палладия, получить однофазное, упорядоченное состояние в эквиатомном сплаве CuPd.

5. Провести сопоставление физико-механических свойств исследованных сплавов с литературными данными. Изучить возможность получения высокопрочного резистивного материала с широким диапазоном значений удельного электросопротивления.

Научная новизна работы

Впервые исследовано формирование микроструктуры, эволюция физико-механических свойств и изменение фазового состава в процессе атомного упорядочения сплавов Cu-(47-55)ат.%Pd, предварительно деформированных на высокие степени (до $\varepsilon \approx 7.5$). Обнаружена высокая пластичность сплавов Cu-Pd вблизи эквиатомного состава; на примере сплава Cu-47ат.%Pd показано, что протекающие в ходе ИПД процессы динамического возврата позволяют деформировать материал на большие степени без промежуточных отжигов. Продемонстрирована возможность получения протяженных тонких лент толщиной до 4.5 мкм из сплава Cu-47ат.%Pd. Исследована микроструктура сплава в различных состояниях, изучена кинетика превращения беспорядок-порядок, показано, что в тонких лентах сплава, упорядоченного после ИПД, формируется однородная зеренная структура с размером зерна ~ 0.7 мкм. Установлена высокая термическая стабильность полученного структурного состояния.

В эквиатомном сплаве медь-палладий получено структурное состояние с высокой степенью дальнего порядка и низким значением удельного электросопротивления. Обнаружено, что температурная граница $(A1+B2) \rightarrow A1$ превращения в сплаве Cu-55ат.%Pd находится на 200°C выше, чем указано на общепринятой фазовой диаграмме. Сделан вывод о том, что границы существования однофазной B2-структуры и двухфазной (A1+B2) области на фазовой диаграмме Cu-Pd должны быть сдвинуты в сторону увеличения содержания палладия. Достигнутые в работе значения удельного электросопротивления образцов исследованных сплавов в упорядоченном

состоянии ниже указанных в литературе. Полученные результаты могут быть использованы на практике: при изготовлении мембранного материала для альтернативной энергетики или резистивного материала с широким диапазоном значений удельного электросопротивления.

Содержание диссертации соответствует пункту 3 «Изучение экспериментального состояния конденсированных веществ (сильное сжатие, ударные воздействия, изменение гравитационных полей, низкие температуры), фазовых переходов в них и их фазовые диаграммы состояния» паспорта специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Практическая значимость работы

Результаты исследования структурно-фазовых превращений $A1 \leftrightarrow B2$ в сплавах $\text{Cu-(47-55)ат.}\% \text{Pd}$ представляют интерес для физики конденсированного состояния и могут быть использованы на практике. Разработан «Способ термомеханической обработки, приводящий к снижению времени формирования равновесного фазового состояния в сплавах медь-палладий, упорядочивающихся по типу $B2$ ». Этот результат оформлен в качестве секрета производства ИФМ УрО РАН. Показано, что эквиатомный сплав в хорошо упорядоченном состоянии имеет низкое электросопротивление, что также может быть использовано в приборостроении. Продемонстрирована возможность получения тонких лент из сплава $\text{Cu-47ат.}\% \text{Pd}$ с помощью ИПД, что позволит сократить энергозатраты и количество операций при изготовлении мембран для альтернативной энергетики по сравнению с существующими технологиями. На примере сплава $\text{Cu-49ат.}\% \text{Pd}$ показана возможность получения широкого диапазона значений удельного электросопротивления при оптимальном соотношении прочности и пластичности, что может быть использовано в приборостроении. На основе этих данных оформлена заявка на патент РФ «Состав и способ получения резистивного материала с широким диапазоном значений удельного электросопротивления из упорядочивающегося сплава Cu-Pd ».

Положения, выносимые на защиту:

1. Обнаружение высокой пластичности сплавов Cu-(47-55)ат.%Pd: процессы динамического возврата позволяют деформировать материал на большие степени ($\epsilon \approx 7.5$) без промежуточных отжигов с образованием неоднородной по объему микроструктуры с высокой плотностью дефектов и отдельными кристаллитами размером меньше 0.1 мкм.

2. Формирование в сплавах вблизи эквиатомного состава рекристаллизованной, упорядоченной по типу B2 структуры с высокой степенью дальнего порядка ($\eta \approx 0.97$) и размером зерна не более 1 мкм в результате отжига после ИПД. В процессе атомного упорядочения предварительно деформированных сплавов реализуется комплексная реакция, когда фазовое превращение и рекристаллизация осуществляются одновременно.

3. Снижение времени формирования упорядоченного состояния в сплаве Cu-47ат.%Pd от 4×10^3 с в закаленном состоянии до 50 с после ИПД ($\epsilon \approx 7.1$). Наличие двух механизмов фазового превращения в различных температурных интервалах упорядочения исходно закаленных сплавов Cu-Pd.

4. Выявление возможности формирования однофазного упорядоченного состояния в сплавах Cu-49ат.%Pd и Cu-50ат.%Pd при температурах ниже 250°C; обнаружение двухфазного (A1+B2) состояния в сплаве Cu-55ат.%Pd при температуре на 200° выше, чем указано на фазовой диаграмме.

5. Достижение значений удельного электросопротивления в сплавах Cu-(47-55)ат.%Pd ниже опубликованных в литературе. Получение в сплаве Cu-49ат.%Pd высокопрочного состояния с широким диапазоном значений удельного электросопротивления.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных в работе результатов обеспечивается их устойчивой воспроизводимостью, использованием аттестованных измерительных приборов и экспериментальных установок, аттестованных методик измерений и методов обработки экспериментальных данных, в том числе, в центре коллективного пользования ИФМ УрО РАН г. Екатеринбург (Россия). В данной

работе было проведено комплексное исследование сплавов: измерение удельного электросопротивления, рентгеноструктурный анализ, просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия, механические испытания на растяжение, измерение микротвердости, что позволило получить результаты, согласующиеся с современными научными представлениями.

Работа выполнялась в Институте физики металлов УрО РАН в соответствии с планом научно-исследовательских работ по теме «Деформация» №01201463327 при финансовой поддержке УрО РАН (проекты 12-У-2-1004 и 14-2-НП-118) и РФФИ (грант 12-02-31491).

Личный вклад автора

Вошедшие в диссертацию результаты получены автором под научным руководством д.т.н. Алексея Юрьевича Волкова.

Автор совместно с научным руководителем участвовал в постановке цели и задач исследования, проводил выбор составов сплавов, выплавку, деформацию исследуемых сплавов и последующие отжиги полученных образцов, а также измерения удельного электросопротивления и механические испытания на растяжение. Автором проведены измерения микротвердости сплавов Cu-(49-55)ат.%Pd. Диссертант совместно с Антоновой О.В. проводила электронно-микроскопические исследования в Центре коллективного пользования ИФМ УрО РАН. Автором лично выполнена обработка полученных экспериментальных данных. Совместно с соавторами были подготовлены публикации, оформлены заявки на регистрацию ноу-хау и патент РФ.

Апробация работы

Материалы диссертации были представлены на следующих конференциях и семинарах: XI Международная научно-техническая школа-семинар молодых ученых-металловедов, Екатеринбург, 2010; XII, XIII, XIV, XV Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества, Екатеринбург, 2011, 2012, 2013, 2014; XIII, XIV Международная научная конференция «Новые технологии и достижения в металлургии и инженерии материалов», г. Ченстохова, Польша, 2012, 2013; II Международная

интерактивная научно-практическая конференция «Инновации в материаловедении и металлургии», Екатеринбург, 2012; Научная сессия ИФМ УрО РАН по итогам 2012 года, Екатеринбург, 2013; XVI, XVII Междисциплинарный международный симпозиум «Упорядочение в минералах и сплавах», г. Туапсе, 2013, 2014; 54 Международная конференция «Актуальные проблемы прочности», Екатеринбург, 2013; XIII Международная конференция «Дислокационная структура и механические свойства металлов и сплавов», Екатеринбург, 2014.

Доклад диссертанта «Атомное упорядочение в сплавах Cu-Pd вблизи эквивалентного состава: формирование структуры и кинетика процесса» на научной сессии ИФМ УрО РАН по итогам 2012 года был признан лучшим в секции «Структура и физико-механические свойства конденсированных сред»; в 2013 году присуждена стипендия Губернатора Свердловской области для аспирантов и студентов; в 2015 году - премия имени академика В.Д. Садовского. Соискатель являлся руководителем проекта РФФИ №12-02-31491-мол_a и проекта УрО РАН № 14-2-НП-118, результаты которых вошли в данную диссертацию.

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 9 статей в журналах, включенных в Перечень ВАК, и 14 тезисов докладов в материалах российских и международных конференций.

Список статей:

1. Кинетика превращения беспорядок→порядок в сплаве Cu-47 ат. % Pd / А.Ю. Волков, В.Р. Бараз, О.С. Новикова, Е.И. Половникова // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2012. – Т.55, N11. – С.17-23.

2. Резистометрическое исследование сплавов на медно-никелевой основе / В.Р. Бараз, А.Ю. Волков, В.А. Стрижак, С.С. Герасимов, М.Ф. Клюкина, О.С. Новикова // Материаловедение. – 2012. – №. – С.29-33.

3. Волков, А.Ю. Формирование упорядоченной структуры в сплаве Cu-49 ат.% Pd / А.Ю. Волков, О.С. Новикова, Б.Д. Антонов // Неорганические материалы. – 2012. –Т.48, N12. – С.1325-1330.

4. Новикова, О.С. Кинетика атомного упорядочения сплава Cu-49 ат. % Pd после интенсивной пластической деформации / О.С. Новикова, А.Ю. Волков // Физика металлов и металловедение. – 2013. – Т.114, N2. – С.179-188.

5. Уточнение температурной границы атомного упорядочения в сплаве Cu-55Pd / А.Ю. Волков, О.С. Новикова, Б.Д. Антонов, В.В. Федоренко // Деформация и разрушение материалов. – 2013. – N9. – С.33-37.

6. Volkov, A.Yu. The kinetics of ordering in an equiatomic CuPd alloy: A resistometric study / A.Yu. Volkov, O.S. Novikova, B.D. Antonov // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – V.581. – P.625-631.

7. Новикова, О.С. Кинетика $A1 \leftrightarrow B2$ фазовых превращений в сплавах Cu-Pd / О.С. Новикова, А.Ю. Волков // Известия РАН. Серия физическая. – 2014. – Т.78, N8. – С.973-976.

8. Novikova, O.S. Determining temperature boundary of the $A1 \rightarrow (A1+B2)$ phase transformation in the copper-55 at.% palladium alloy subjected to severe plastic deformation / O.S. Novikova, A.Yu. Volkov // Johnson Matthey Technology Review. – 2014. – V.58, N4. – P.195-201.

9. Эволюция микроструктуры и механических свойств сплава Cu - 47Pd (ат.%) в процессе атомного упорядочения после интенсивной пластической деформации / О.В. Антонова, О.С. Новикова, Б.Д. Антонов, А.Ю. Волков // Физика металлов и металловедение. – 2015. – 2015. – Т.116, N4. – С.424-436.

Результат интеллектуальной деятельности «Способ термомеханической обработки, приводящий к снижению времени формирования равновесного фазового состояния в сплавах медь-палладий, упорядочивающихся по типу B2» зарегистрирован как секрет производства (ноу-хау) Института физики металлов УрО РАН (Свидетельство № 11 от 19.09.2012 г.).

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, семи глав, выводов по работе, списка цитируемой литературы, состоящего из 119 наименований, и 3 приложений. Общий объем диссертации составляет 163 страницы, в том числе 65 рисунков и 8 таблиц.

Содержание работы

В первой главе сделан обзор литературных данных по теоретическому и экспериментальному исследованию структуры и свойств сплавов системы медь-палладий, упорядочивающихся по типу В2. Представлены расчетные и экспериментальные фазовые диаграммы, рассмотрено изменение свойств сплавов в ходе структурно-фазового превращения $A1 \leftrightarrow B2$, описаны кривые изотермических превращений порядок \leftrightarrow беспорядок в сплавах Cu-(39-48)Pd, рассмотрено влияние пластической деформации на формирование упорядоченной структуры в сплавах с различным типом сверхструктур, приведены различные варианты комбинированной реакции (фазовое превращение+рекристаллизация), протекающей в упорядочивающихся сплавах после предварительной деформации.

Во второй главе описана методика получения исследуемых сплавов и проведения экспериментов.

В третьей главе представлены результаты исследования микроструктуры и физико-механических свойств лент сплава Cu-47Pd толщиной 100 мкм и 4.5 мкм в исходном, сильно деформированном состоянии (истинная степень деформации $\varepsilon \approx 4.4$ и $\varepsilon \approx 7.5$, соответственно), а также после термообработок различной продолжительности.

В четвертой главе приведены результаты изучения влияния ИПД ($\varepsilon \approx 7.1$) на формирование микроструктуры, физико-механических свойств, а также кинетики фазового превращения $A1 \rightarrow B2$ в сплаве Cu-50Pd.

Пятая глава посвящена изучению изменения фазового состава, электрических и механических свойств сплава Cu-55Pd в ходе изотермических отжигов образцов, находящихся в различных исходных состояниях: предварительно закаленном и после ИПД.

В шестой главе приведено изучение структуры и свойств сплава сплава Cu-49ат.%Pd с точки зрения разработки высокопрочного материала с широким диапазоном значений удельного электросопротивления.

В седьмой главе проведено сопоставление полученных экспериментальных результатов с литературными данными: с фазовой диаграммой и

концентрационной зависимостью удельного электросопротивления сплавов медь-палладий.

Основные результаты работы изложены в заключениях в конце каждой главы и обобщены в выводах по работе.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

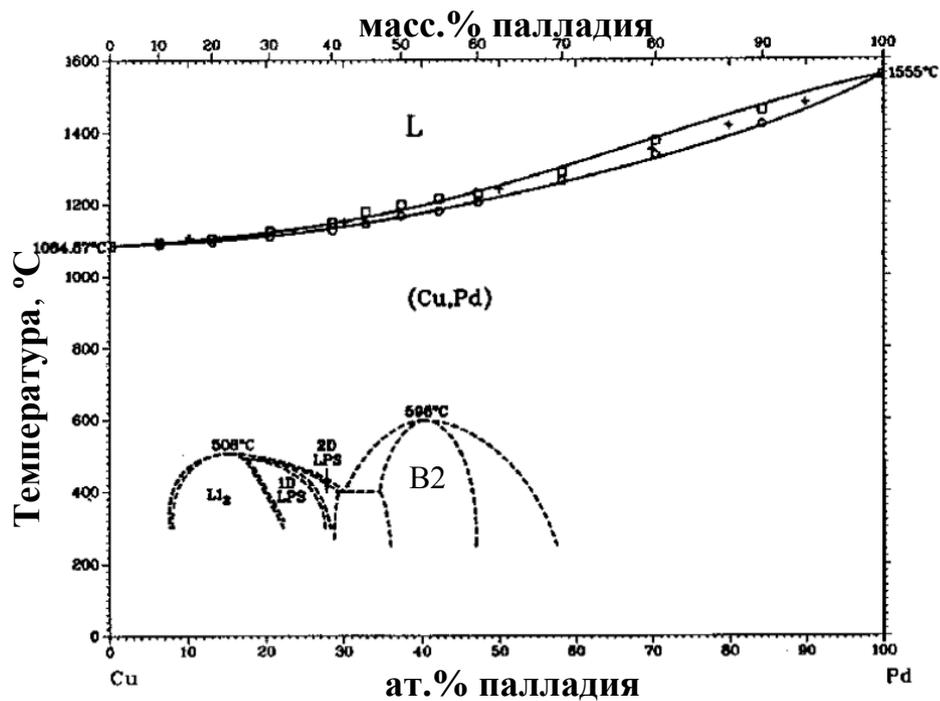
В данной главе выполнен обзор литературных данных по тематике диссертации.

1.1 Диаграмма состояния сплавов системы Cu-Pd

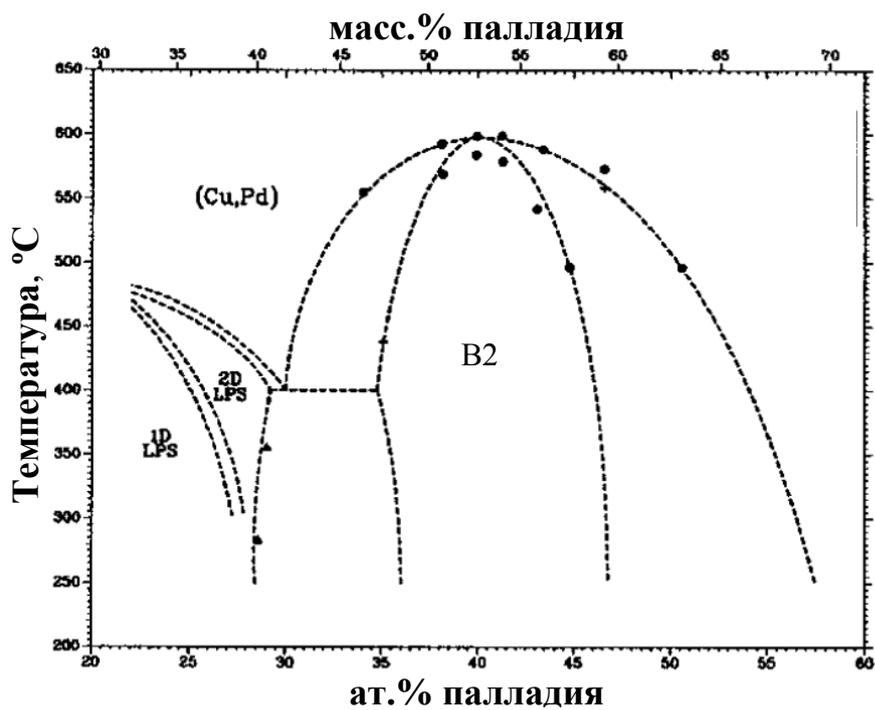
На рисунке 1.1a приведена фазовая диаграмма сплавов системы медь-палладий, построенная в [6]. В этой системе сплавов в зависимости от содержания компонентов наблюдается два типа сверхструктур: $L1_2$ и $B2$. На рисунке 1.1б показан участок диаграммы состояния сплавов Cu-Pd, упорядочивающихся по типу $B2$ [6].

Как следует из участка фазовой диаграммы [6] (рисунок 1.1б), при температурах ниже 600°C в сплавах Cu-Pd, содержащих от 36 до 47 ат.% палладия, происходит перестройка кристаллической решетки с ГЦК разупорядоченной ($A1$) в ОЦК, упорядоченную по типу $B2$. При формировании атомного дальнего порядка изменяются и тип решетки, и ее периоды (рисунок 1.2). Так, например, неупорядоченный твердый раствор Cu-40Pd имеет ГЦК решетку с периодом 0.3737 нм, а упорядоченный – ОЦК решетку с периодом 0.2985 нм (рисунок 1.2б) [42].

Низкотемпературный участок диаграммы состояния системы Cu-Pd, соответствующий условиям стабильности и сосуществования упорядоченной (со структурой типа $B2$) и неупорядоченной ($A1$) фаз, изучен недостаточно [43]. Отсутствие надежной информации о фазовом составе и температурных границах фазового превращения в сплавах Cu-Pd вблизи эквиатомного состава обусловлено медленной кинетикой упорядочения.



а



б

Рисунок 1.1 – Диаграмма состояния сплавов системы Cu-Pd (а) и участок диаграммы состояния сплавов Cu-Pd, упорядочивающихся по типу B2 (б) [6]

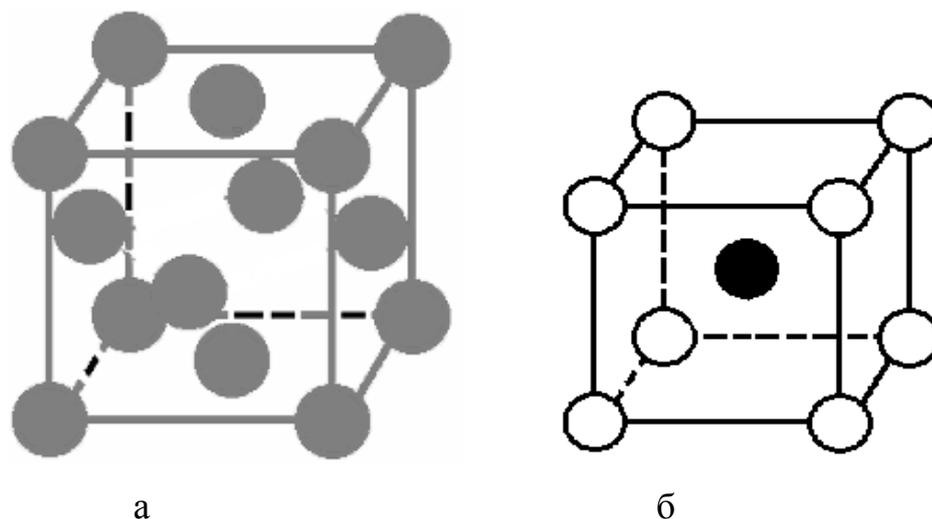


Рисунок 1.2 – Элементарная ячейка кристаллической решетки неупорядоченного сплава (A1-фаза) (а) и сплава Cu-Pd, упорядоченного по типу B2

В сплавах медь-палладий, помимо формирования атомного дальнего порядка, возможно образование ближнего порядка в расположении атомов в элементарной ячейке (локальный атомный порядок). Локальный порядок выражается в том, что количество разнородных атомов среди ближайших соседей больше, чем определяется составом [44]. Ближний порядок наблюдается в сплавах Cu-Pd, закаленных от температуры выше T_c (критической температуры фазового превращения беспорядок \leftrightarrow порядок) [45-48].

Сплавы медь-палладий, содержащие 50 и более ат.% палладия, изучены недостаточно. С увеличением содержания палладия выше 47 ат.% резко снижается скорость фазового превращения и, согласно экспериментальным результатам, не происходит формирования полностью упорядоченной структуры. Из-за низкой скорости упорядочения остается невыясненной кинетика процесса, температурные и концентрационные границы A1 \leftrightarrow B2 превращений.

Согласно построенной на основе экспериментальных данных фазовой диаграмме [6], выше 47 ат.% палладия в сплавах Cu-Pd формируется двухфазное (A1+B2) состояние. Однако, результаты теоретических расчетов [35, 36] указывают на то, что при одинаковом содержании атомов меди и палладия формирование однофазного, упорядоченного по типу B2 состояния в сплаве Cu-

Pd является энергетически выгодным: полная энергия упорядоченных конфигураций меньше, чем энергия неупорядоченного сплава. Из этого следует, процесс упорядочения в эквиатомном сплаве должен происходить при некоторой, достаточно низкой температуре. На рисунке 1.3 приведена зависимость избыточной энергии смешения от состава сплавов. Результаты работ [30, 49] согласуются с данными [35, 36]. В [30, 49] с помощью термодинамического моделирования были построены расчетные фазовые диаграммы сплавов системы Cu-Pd (рисунок 1.4а, б). На рисунке 1.4а [49] дополнительно нанесены экспериментальные данные из [38, 50-53], которые хорошо совпадают с расчетными. На рисунке 1.4б дополнительно приведен состав сплава Cu-47Pd (здесь и далее состав приведен в атомных процентах), который отличается высокой водородопроницаемостью и терпимостью к воздействию сероводорода (H_2S), что важно для использования сплава в качестве мембранного материала.

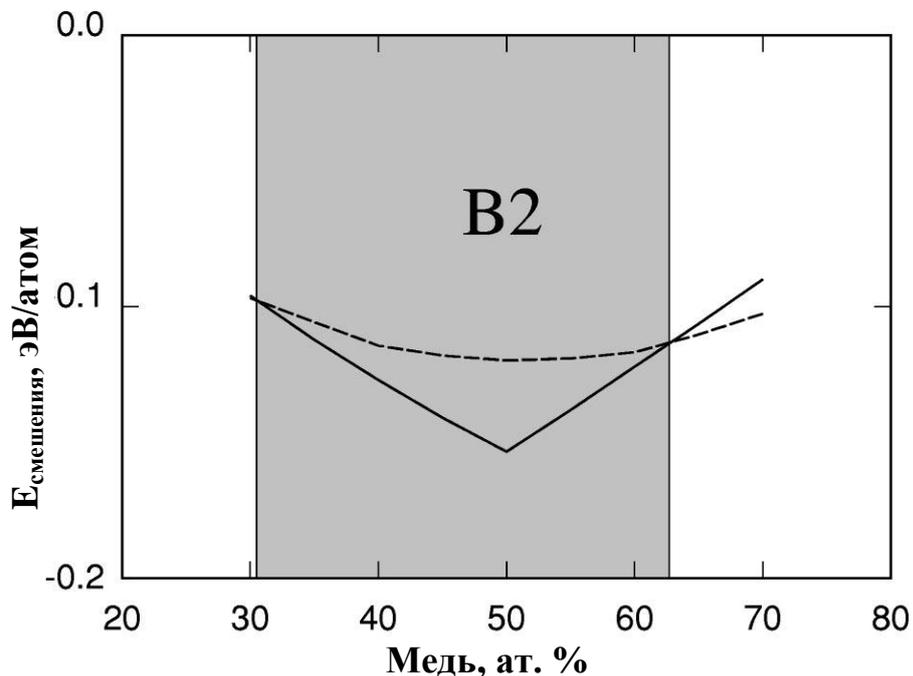
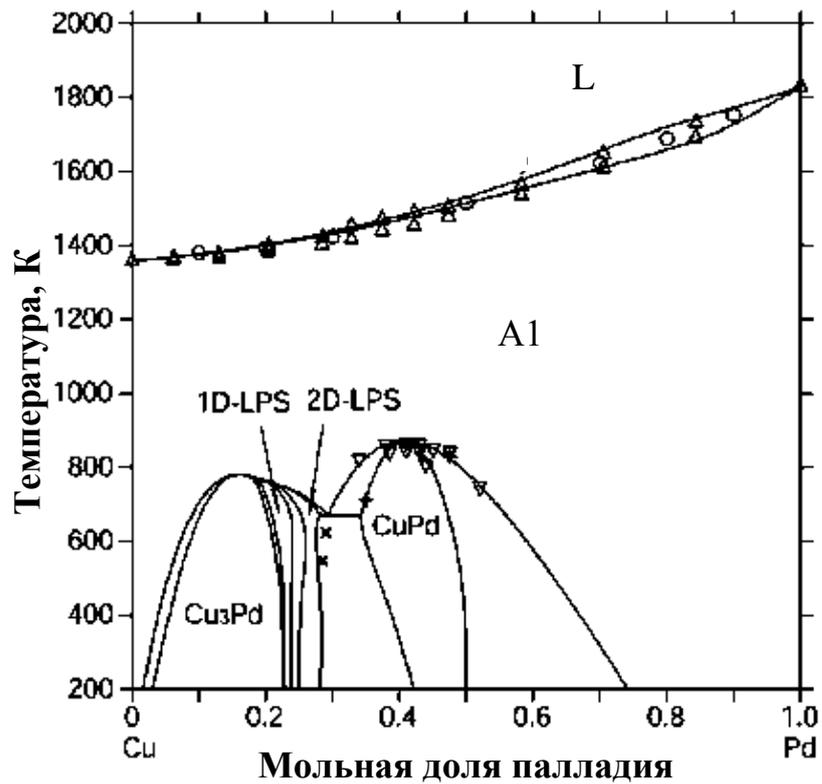
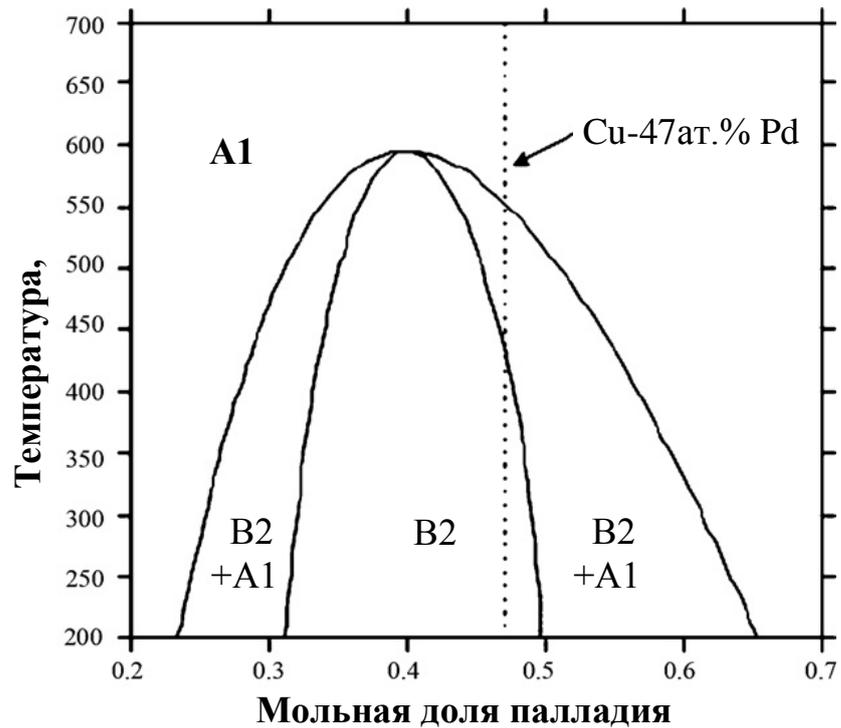


Рисунок 1.3 – Зависимость избыточной энергии смешения при температуре 750К для упорядоченной B2 (сплошная линия) и неупорядоченной (пунктирная линия)

A1 фаз от состава сплавов медь-палладий. Серым цветом выделена область стабильности B2-фазы [36]



а



б

Рисунок 1.4 – Расчетные фазовые диаграммы системы медь-палладий:

а – из работы [49]; б – [30]

Поскольку ранее однофазное, упорядоченное по типу В2 состояние эквивалентного сплава медь-палладий не было зафиксировано экспериментально, представляет интерес изучение микроструктуры, физико-механических свойств и кинетики атомного упорядочения в образцах сплава CuPd после различных обработок.

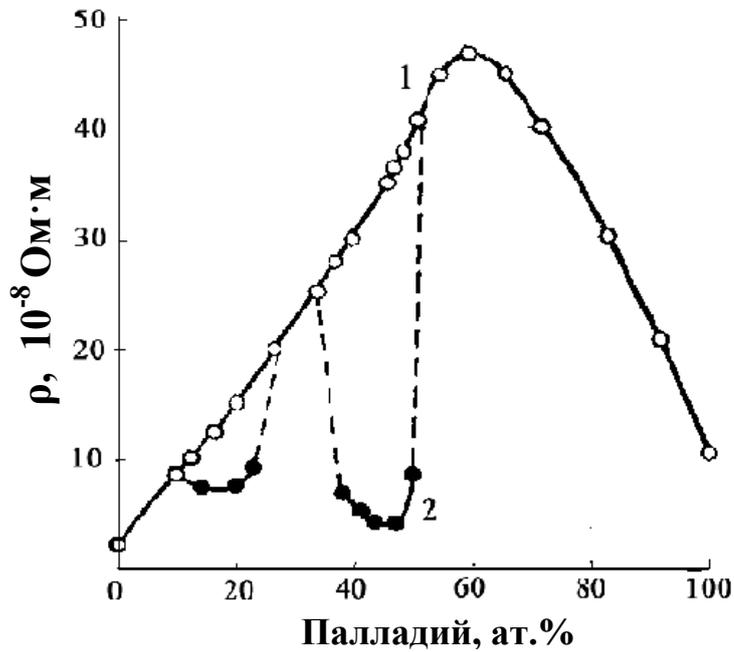
Изучение сплавов Cu-Pd, содержащих 47 и 55 ат.% Pd, необходимо для сравнения кинетики формирования упорядоченной структуры с эквивалентным сплавом, а также для понимания общей картины превращения беспорядок-порядок в сплавах медь-палладий вблизи эквивалентного состава.

1.2 Влияние фазовых превращений на свойства сплавов Cu-Pd

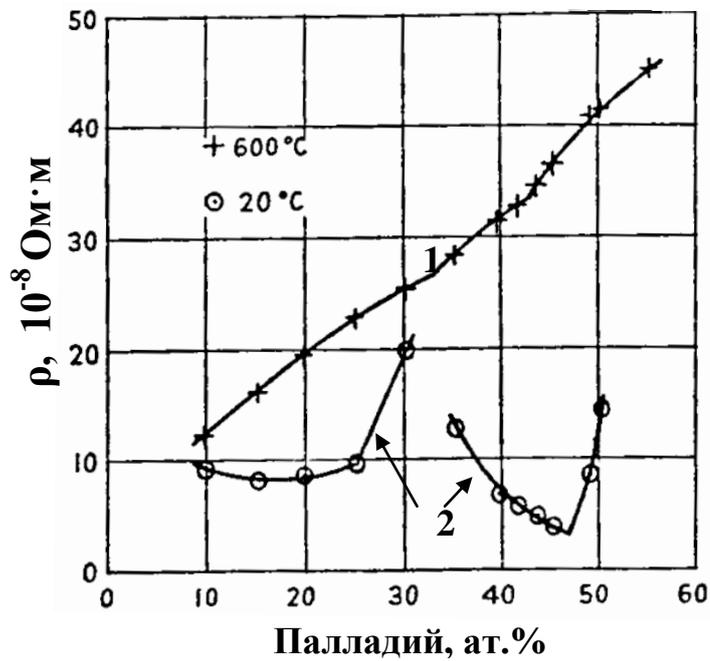
Как следует из фазовой диаграммы, представленной на рисунке 1, при температурах ниже 600°C в сплавах Cu-Pd, содержащих от 36 до 47 ат.% палладия, происходит перестройка кристаллической решетки с ГЦК разупорядоченной (A1) в ОЦК, упорядоченную по типу В2. В ходе этого структурно-фазового превращения резко изменяются все физико-механические свойства сплава. На рисунке 1.5а, б показано изменение удельного электрического сопротивления сплавов системы Cu-Pd от состава в упорядоченном и неупорядоченном состояниях [40, 53].

Основные закономерности, проявляющиеся при исследовании электросопротивления металлов и сплавов, можно качественно понять, учитывая волновые свойства электронов проводимости. Электронная волна проходит без рассеяния через идеальную кристаллическую решетку, которая создает в пространстве потенциал, являющийся периодической функцией координат. Такая идеальная кристаллическая решетка не обладает электросопротивлением. Если же кристаллическая решетка металла или сплава содержит какие-либо искажения, приводящие к нарушению периодичности потенциала, то появляется рассеяние электронных волн, обуславливающее электросопротивление. Существует три основных вида искажений кристаллической решетки, приводящих к появлению электросопротивления: 1) тепловое движение атомов, 2) нарушения периодичности, связанные с беспорядочным чередованием атомов разного сорта

или наличием вакансий (дырок) на узлах кристаллической решетки, а также с наличием внедренных атомов, и 3) статические искажения решетки, связанные со смещением центров колебаний атомов от их правильных положений [54].



а



б

Рисунок 1.5 – Зависимость удельного электросопротивления сплавов системы Cu-Pd в неупорядоченном (1) и упорядоченном (2) состояниях от соотношения компонентов: а - [40]; б - [53]

В бинарных неупорядоченных сплавах А-В типа замещения с неограниченной растворимостью компонентов электросопротивление существенно зависит от состава сплава [54] (см. кривую 1 на рисунке 1.5а,б). В сплавах переходных металлов с непереходными происходит заполнение d-полосы основного (переходного) металла валентными электронами примеси. При составе, когда d-полоса будет заполнена электронами, будет наименьшее число свободных электронов, т.е. наибольшее сопротивление. При дальнейшем легировании появляются избыточные электроны, и сопротивление сплава падает. В сплаве двух переходных металлов происходит заполнение d-полосы того металла, у которого она лежит ниже по энергии [7].

Появление в сплаве дальнего порядка уменьшает степень отклонения потенциала, создаваемого решеткой, от периодичности, что снижает вероятность рассеяния и понижает электросопротивление [54] (см. кривую 2 на рисунке 1.5а,б). Указанный эффект должен быть тем сильнее выражен, чем ближе решетка сплава приближается к состоянию полной упорядоченности. При отклонении состава сплава от стехиометрического, даже в случае максимально возможной степени дальнего порядка, кристаллическая решетка не является идеально периодической и остаточное электросопротивление не может оказаться равным нулю. Поэтому на концентрационных зависимостях электросопротивления в точках, соответствующих стехиометрическому составу, имеются резко выраженные минимумы [54] (см. рисунок 1.5а, б).

Измерение электрического сопротивления является наиболее распространенным методом исследования явлений атомного упорядочения в сплавах [15]. При этом классическим считается представление об уменьшении удельного электросопротивления сплава при образовании в нем дальнего порядка [7]. Однако в некоторых упорядочивающихся сплавах (к примеру, Cu-Mn, Pd-Mn, Ti-Al, Co-Pt [7]) с увеличением степени дальнего порядка наблюдается рост удельного электросопротивления.

Можно видеть, что электросопротивление упорядоченного сплава, содержащего около 47 ат.% палладия, приблизительно в 8 раз меньше, чем у

аналогичного по составу, но находящегося в неупорядоченном состоянии, и примерно в 2 раза меньше сопротивления чистого палладия (рисунок 1.5а, б).

На рисунке 1.6 представлены температурные зависимости изменения микротвердости, удельного электросопротивления, температурной производной удельного электросопротивления и изменения фазового состава в сплаве Cu-41.2Pd [55].

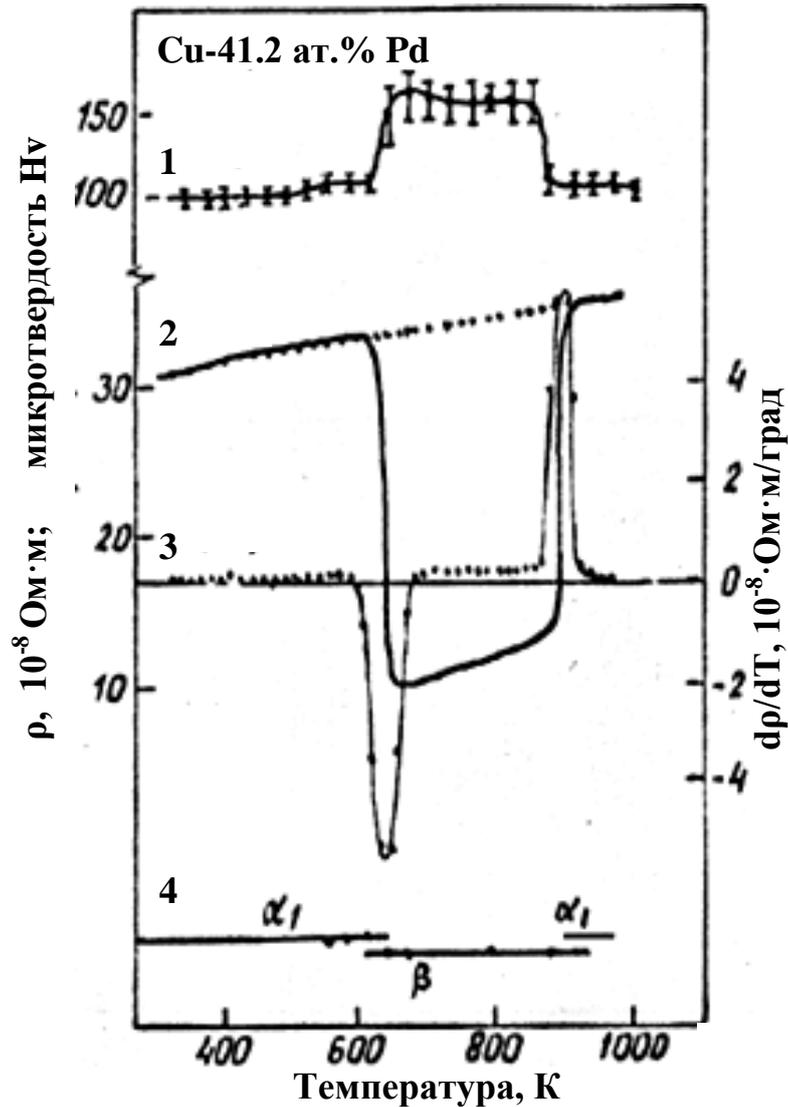


Рисунок 1.6 – Температурные зависимости свойств сплава Cu-41,2Pd, изученные в различных режимах [55]: 1 – изохронная кривая микротвердости; 2 – изменение удельного электросопротивления в процессе непрерывного нагрева; 3 – температурная производная удельного электросопротивления; 4 – схематическое представление фазового превращения

В разупорядоченном состоянии сплав имеет относительно низкую микротвердость (кривая 1 на рисунке 1.6). Нагрев сплава переводит его в упорядоченное состояние, что повышает микротвердость и приводит к уменьшению величины удельного электросопротивления (кривая 2). По графику изменения температурной производной удельного электросопротивления (кривая 3) видно, что в исследуемом сплаве происходит два превращения (беспорядок→порядок, порядок→беспорядок), которым соответствуют два пика на кривой. Кривая 4 дает схематическое представление фазового превращения в сплаве Cu-Pd: материал, имеющий в разупорядоченном состоянии ГЦК решетку, при упорядочении меняет ее на ОЦК решетку, а затем, при дальнейшем повышении температуры, происходит обратный переход ОЦК→ГЦК.

Как показано в [25-27], сплавы медь-палладий в упорядоченном состоянии могут быть использованы в качестве мембран для альтернативной энергетики. К мембранным сплавам предъявляют ряд требований [39]: высокая водородопроницаемость, низкая склонность к дилатации при насыщении водородом, высокие пластичность и прочность, коррозионная стойкость при $T=570-970$ К [56-58]. Из таблицы 1.1 видно, что водородопроницаемость сплавов Pd-40масс.%Cu (Cu-47ат.%Pd) превышает водородопроницаемость многокомпонентного промышленного сплава В1 в интервале температур 300-600°C. Повышенная водородопроницаемость этого сплава связана с высокой подвижностью атомов водорода в В2-фазе (ОЦК). При переходе в разупорядоченное состояние подвижность атомов сильно снижается [25, 59].

На рисунке 1.7 показана зависимость водородопроницаемости сплавов медь-палладий при температуре 400°C от содержания меди [60]. Видно, что добавление меди к палладию приводит сначала к постепенному снижению водородопроницаемости. При достижении состава сплава 53ат.%Cu и 47ат.%Pd наблюдается максимальное значение водородопроницаемости, которая становится сопоставимой с чистым палладием. В [34] отмечали, что при определенных условиях характеристики мембранного материала из сплава, содержащего 47ат.% палладия, превышают показатели для чистого палладия.

Таблица 1.1 – Удельная водородопроницаемость через мембраны толщиной 1 мм из различных сплавов, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{МПа}^{0.5})$ [26]

Сплав палладия (масс.% легирующих элементов)	Температура, °С					
	350	400	450	500	550	600
B1 (15Ag, 3Au, 0.6Pt, 0.6Ru, 0.2Al)	0.85	1.0	1.2	1.33	1.53	1.75
Pd-Cu (40Cu)	1.6	1.7	2.0	2.3	2.9	3.2

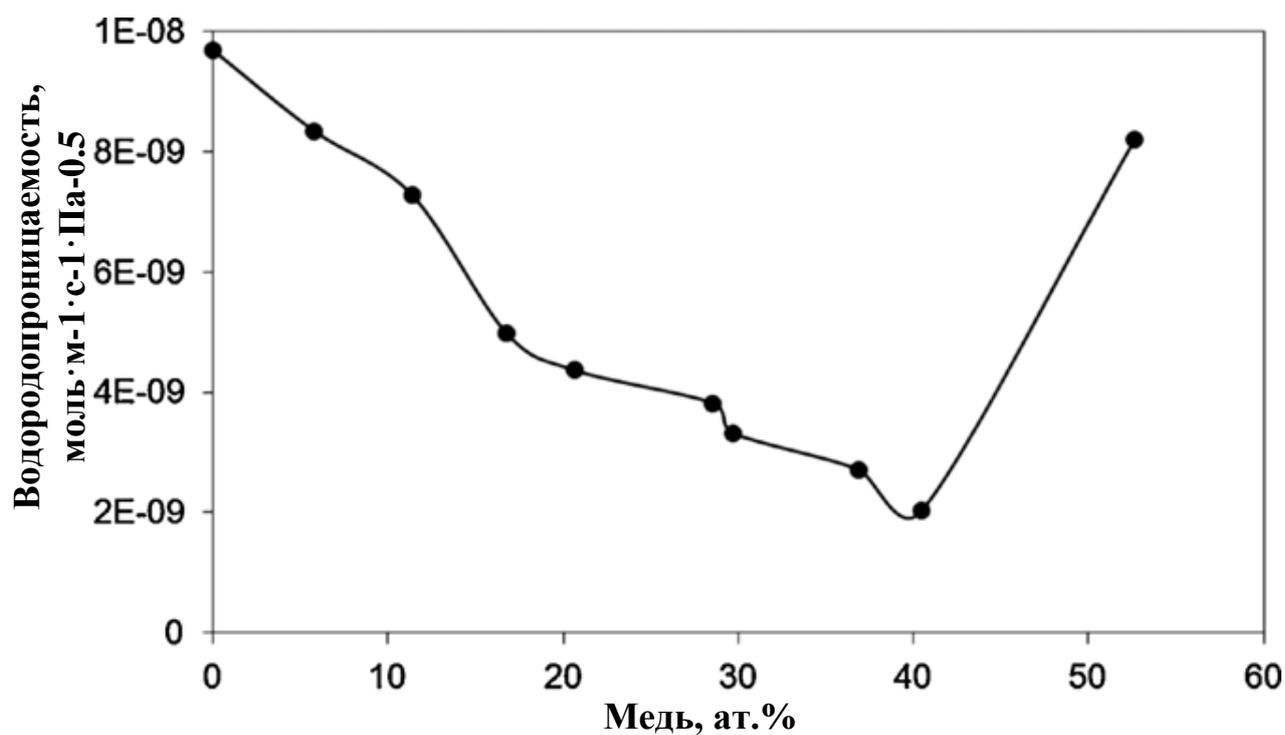


Рисунок 1.7 – Зависимость водородопроницаемости мембран из двойных сплавов Pd-Cu при температуре 400°C от содержания меди.

Толщина мембраны 2.0 ± 0.3 мкм [60]

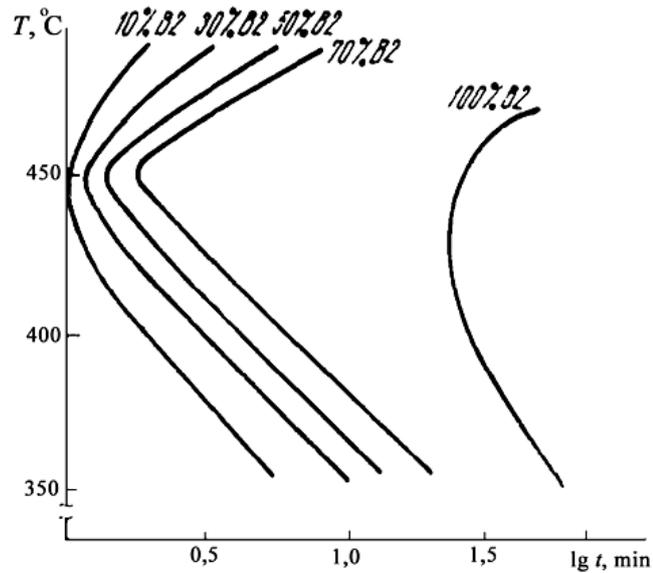
1.3 Кривые изотермических превращений порядок↔беспорядок

Кинетику фазовых переходов порядок→беспорядок и беспорядок→порядок в сплавах медь-палладий можно проследить по диаграммам изотермических превращений.

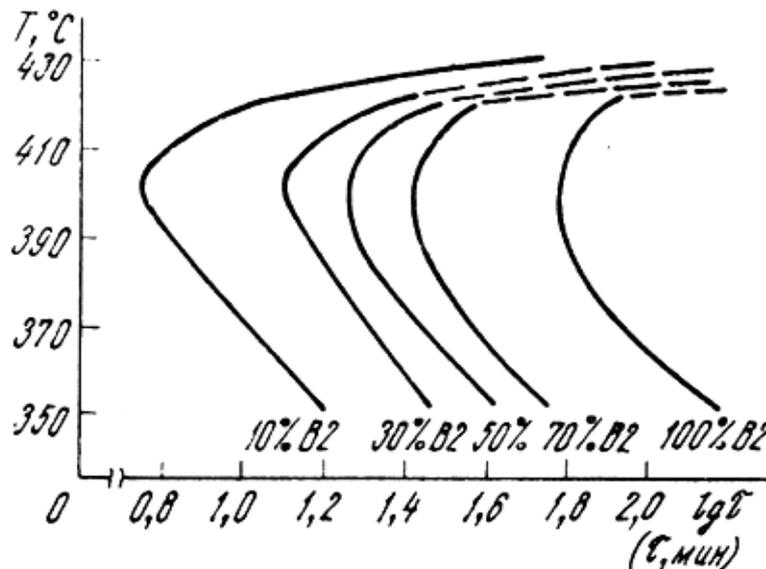
Диаграмма изотермического превращения (С-диаграмма) дает связь между температурой T (в линейном масштабе) и временем t (в логарифмическом масштабе), необходимым для достижения определенной степени превращения. Таким образом, полная диаграмма изотермического превращения состоит из набора кривых зависимости T от $\ln t_y$, где t_y – время, необходимое для достижения степени превращения y . Часто на этой диаграмме приводят только две или три подобные кривые, которые определяют время t_0 и t_1 начала и конца превращения соответственно, а иногда и время превращения на 50% ($t_{1/2}$) [61].

В процессе диффузионных превращений (то есть в которых скорости зарождения и роста новой фазы зависят от температуры) скорость изотермического превращения не является простой функцией температуры. Для очень многих реакций, протекающих при охлаждении, скорость зарождения определяется в основном уравнением больцмановского типа с энергией активации, убывающей с температурой быстрее, чем по линейному закону. Это приводит к быстрому возрастанию скорости зарождения с увеличением переохлаждения (или пересыщения). Напротив, скорость роста прямо пропорциональна температуре и связана с энергией активации, которая почти не зависит от температуры, и поэтому скорость роста убывает с понижением температуры. Эти противоположно действующие факторы приводят к тому, что общая скорость превращения по мере снижения температуры сначала возрастает, а потом падает. Поэтому кривые очень многих диаграмм изотермического превращения имеют С-образный вид. При достаточно низких температурах скорость зарождения может быть столь большой, что уже на ранней стадии превращения произойдет исчерпание мест зарождения, и общая скорость превращения будет определяться только кинетикой роста [61].

На рисунке 1.8 показаны кривые изотермического превращения беспорядок→порядок для сплавов Cu-44Pd и Cu-48Pd, полученные в работе [62]. При сопоставлении экспериментальных данных для этих сплавов видно, что с увеличением содержания в твердом растворе палладия скорость процесса упорядочения несколько уменьшается, а температура, при которой достигается его максимальная скорость, заметно понижается.



а



б

Рисунок 1.8 – Диаграммы кинетики изотермического упорядочения сплавов медь – палладий [62], содержащих: 44 (а), 48 (б) ат.% палладия

В работе [15] изучался фазовый переход порядок-беспорядок: исходно упорядоченный сплав Cu-39Pd выдерживался при высоких температурах разное время, после чего определялось содержание ГЦК фазы в сплаве. Как видно на рисунке 1.9, скорость разупорядочения сплава изменяется немонотонно: существуют два температурных интервала с максимальной скоростью превращения.

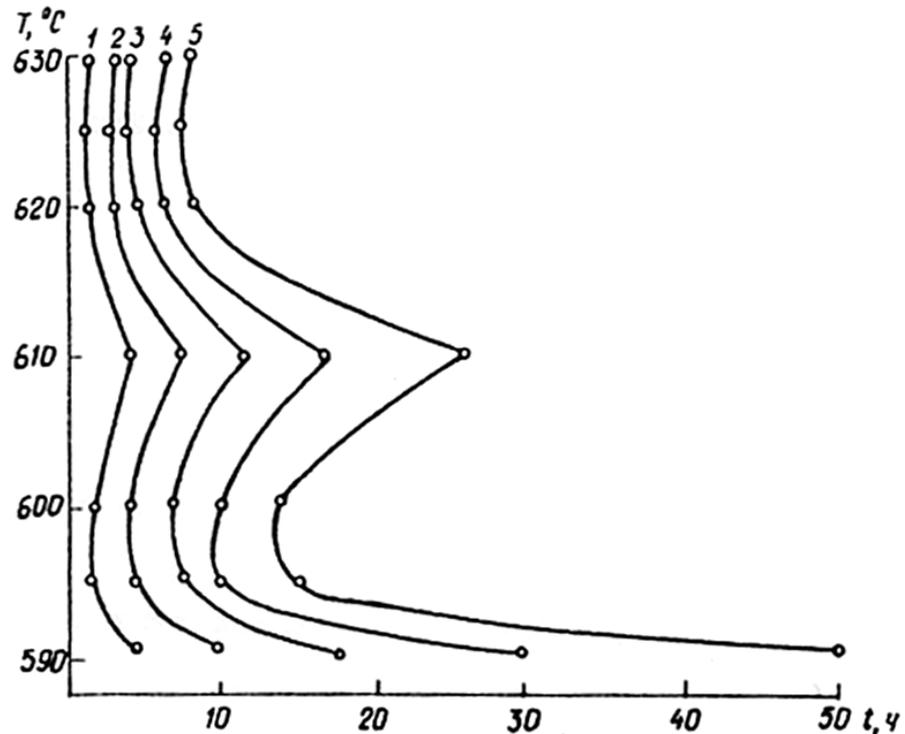


Рисунок 1.9 – Изотермические доли ГЦК фазы, возникающей в процессе превращения порядок→беспорядок в сплаве Cu-39Pd [15]

Цифрами показано отношение объемов $V_{ГЦК}/V$:

1 – 0.2; 2 – 0.4; 3 – 0.6; 4 – 0.8; 5 – 1.0

1.4 Влияние пластической деформации на кинетику атомного упорядочения в сплавах медь-палладий

Предварительная пластическая деформация по-разному влияет на кинетику фазового превращения в упорядочивающихся сплавах [63-66]. В [63, 67, 68] отмечали, что предварительная пластическая деформация существенно повышает

скорость упорядочения в сплавах со сверхструктурой типа $L1_2$, таких как Cu_3Au или Ni_3Fe . Однако при отжиге деформированного сплава $CuAu$ скорость возникновения и роста зародышей новой фазы значительно ниже, чем в закаленном сплаве [69].

Ранее было установлено, что предварительная пластическая деформация ускоряет кинетику $A1 \rightarrow B2$ фазового превращения в сплавах медь-палладий [40]. Это можно видеть из сравнения хода кривых на рисунках 1.10а, б.

Атомное упорядочение сплавов $Cu-Pd$ вызывает снижение их удельного электросопротивления [70, 71], поэтому значение удельного электросопротивления в эксперименте на рисунке 1.10 позволяет сравнить скорости фазовых превращений в них. К примеру, в результате отжига при температуре $400^\circ C$ в течение 1 часа электросопротивление исходно закаленного сплава $Cu-40Pd$ снижается в несколько раз и достигает минимальных значений (кривая 1 на рисунке 1.10). Таким образом, в этом сплаве после указанной термообработки фазовое превращение беспорядок \rightarrow порядок практически завершается. Такой же отжиг исходно закаленного сплава $Cu-45Pd$ приводит лишь к небольшому снижению электросопротивления (кривая 2 на рисунке 1.10а), а электрические свойства закаленных сплавов $Cu-35Pd$ и $Cu-50Pd$ (кривые 3 и 4 на рисунке 1.10а) не изменяются. Следовательно, скорость атомного упорядочения этих сплавов мала.

Электросопротивление предварительно деформированного эквивалентного сплава после термообработки немного снижается (кривая 4 на рисунке 1.10б). Таким образом, в отличие от закаленного состояния, после отжига в течение 1 часа при температуре $400^\circ C$ в деформированном на 75% эквивалентном сплаве $CuPd$ начинают фиксироваться начальные стадии атомного упорядочения.

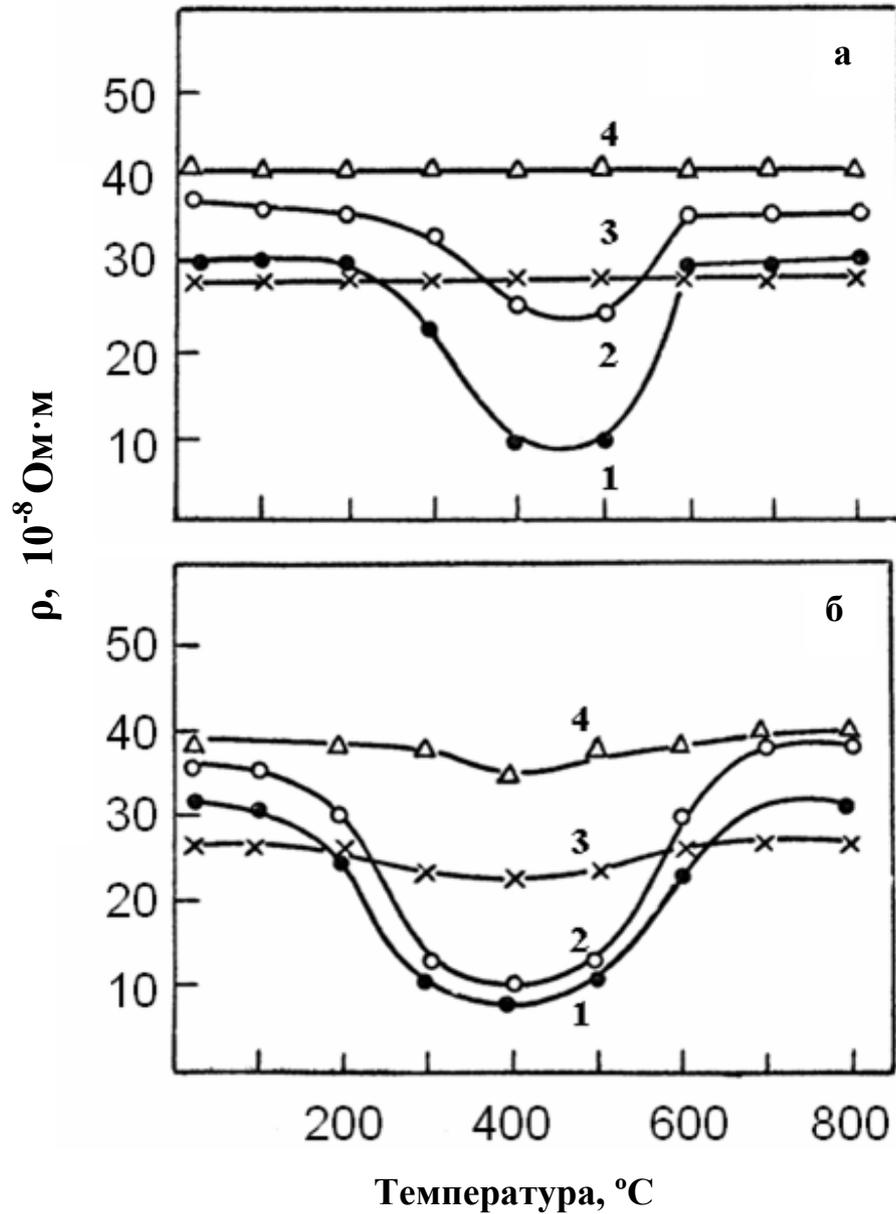


Рисунок 1.10 – Зависимость удельного электросопротивления от температуры отжига сплавов Cu-40Pd (кривая 1), Cu-45Pd (2), Cu-35Pd (3) и Cu-50Pd (4), находящихся в различных исходных состояниях:

а – закаленное состояние (от 800°C);

б – деформированное состояние ($\delta=75\%$).

Время отжига при каждой температуре составляло 1 час [8]

С увеличением степени деформации структурно-фазовые превращения в сплавах Cu-Pd протекают быстрее и начинаются при более низких температурах. Это было показано ранее на примере сплава Cu-40Pd [41]. При нагреве со скоростью 120 град/ч максимум скорости упорядочения закаленного сплава приходится на 340°C, деформация на 75% вызывает снижение этой температуры до 300°C. Применение ИПД приводит к тому, что температура начала упорядочения сплава снижается до 200°C, максимальная скорость превращения приходится на 250°C [41]. В [41] показано, что сплав Cu-40Pd может быть продеформирован кручением под высоким давлением на очень большие степени (до $\varepsilon \approx 7.5$) без признаков разрушения. Влияние ИПД на структуру и свойства сплавов Cu-Pd вблизи эквиатомного состава, а также кинетику атомного упорядочения в этих сплавах не изучено. Использованное ранее максимальное значение степени предварительной деформации сплава Cu-47Pd составляло 95% [72].

1.5 Влияние предварительной пластической деформации на процессы рекристаллизации в упорядочивающихся сплавах

Сильная пластическая деформация создает дислокационную структуру с высокой плотностью дислокаций [63]. В процессе термообработки происходит перераспределение дислокаций, что приводит к понижению дислокационной плотности, возврату и в определенных случаях к рекристаллизации. Ситуация осложняется, если при отжиге происходит фазовое превращение. Используя терминологию Хорнбогена [73], в этом случае протекает комбинированная реакция TR, включающая в себя рекристаллизацию R и фазовое превращение T. Возможны различные варианты TR реакции:

1. R→T (последовательные реакции, R опережает T);
2. T→R (последовательные реакции, T опережает R);
3. (T+R) (одновременные реакции).

Серия статей Гринберг Б.А. с сотрудниками [63-66] заложила основы теории наследования дислокационной структуры при упорядочении исходно деформированного сплава. Согласно этой теории, существенным моментом,

определяющим протекание рекристаллизации, является то, сохраняют ли наследуемые дислокации свою подвижность при упорядочении. Возможное развитие событий при осуществлении комбинированной реакции в той или иной сверхструктуре показано на рисунке 1.11 [64].

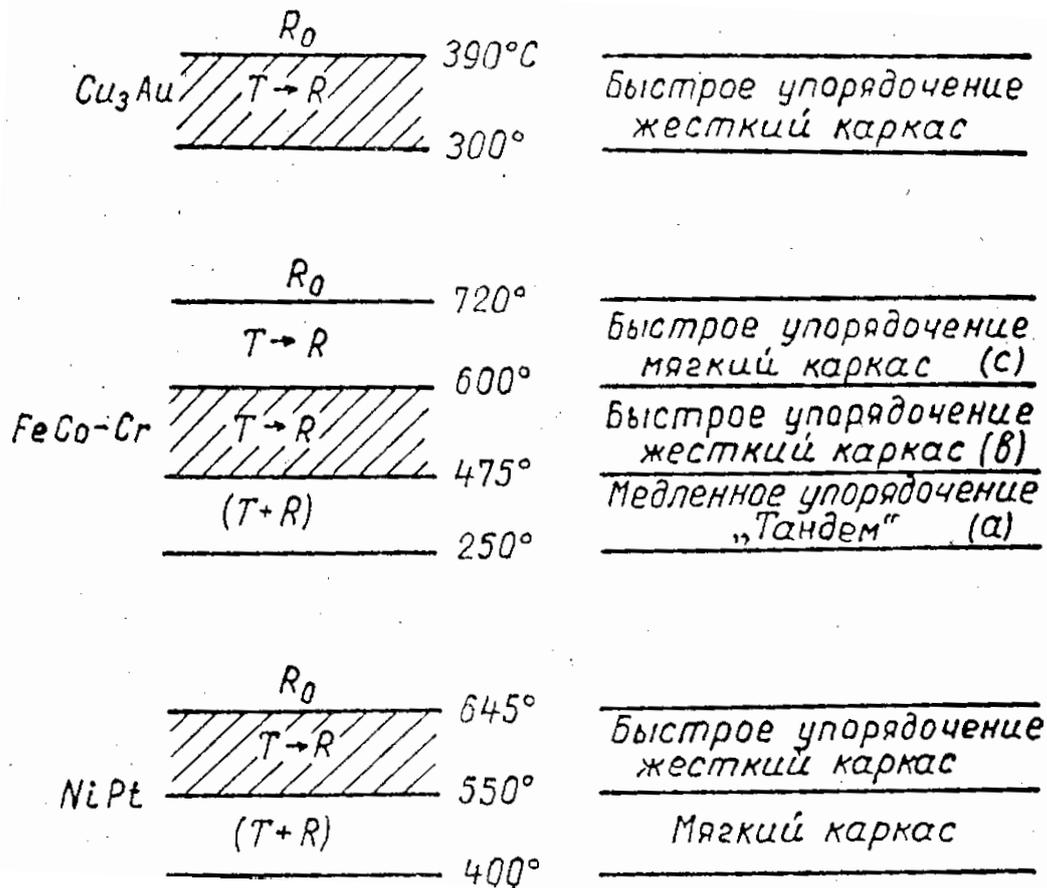


Рисунок 1.11 – Различные варианты комбинированных TR-реакций для сверхструктур $L1_2$, $B2$, $L1_0$ [64]

Сверхрешетка в общем случае имеет векторы трансляции, большие по сравнению с решеткой разупорядоченного сплава. Так, векторы трансляции сверхрешеток $L1_2$ и $B2$ являются удвоенными векторами трансляции решеток разупорядоченного сплава. В слоистых сверхструктурах (типа CuAu или CuPt) векторы трансляции в плоскости слоя остаются теми же, что и до упорядочения, если не учитывать возникающей при этом тетрагональности решетки. Следовательно, векторы Бюргера дислокаций, образующих каркас, не являются в

общем случае векторами трансляции сверхрешетки. Таким образом, изменения, происходящие с наследованным дислокационным каркасом, определяются возможными процессами движения неполных дислокаций. Отсюда следует, что экспериментально обнаруженное замедление рекристаллизации при упорядочении сплавов обусловлено потерей подвижности созданных холодной деформацией дислокаций при отжиге, приводящем к упорядочению. В результате протекания такой комбинированной реакции возможно формирование упорядоченной структуры с высокими механическими свойствами. Это наблюдается, к примеру, в сплавах со сверхструктурой типа $L1_2$, таких как Cu_3Au , Ni_3Fe [63] или Co_3Ti [74].

В случае если упорядочение является медленным, то прежде, чем установится высокое значение степени порядка η и каркас станет жестким, дислокации успевают достичь субповерхностей, созданных холодной деформацией. В результате эти субповерхности превращаются в большеугловые границы, ограничивающие сильно разориентированные микрообъемы, внутри которых формируются зародыши упорядочения. В процессе роста такого зародыша его граница и большеугловая граница образуют «тандем» и далее перемещаются как граница нового упорядоченного зерна. При этом на большеугловую границу действует движущая сила, обусловленная тем, что граница разделяет области не только с высокой и низкой дислокационными плотностями, но также разупорядоченную и упорядоченную фазы. Оценка, проведенная в [64], выявила большую движущую силу рекристаллизации при осуществлении такого «тандема». Кроме того, установлено, что ситуация «тандема» не зависит от типа сверхструктуры.

В [37] показано, что в предварительно деформированном сплаве $Cu-40Pd$ атомное упорядочение и рекристаллизация осуществляются одновременно и взаимно ускоряют друг друга. Это приводит к формированию однородной мелкозернистой микроструктуры с повышенными механическими свойствами.

Можно предположить, что для сплавов $Cu-(47-55)Pd$ характерна комплексная реакция (фазовое превращение+рекристаллизация), как в случае

сплава Cu-40Pd. Однако скорость фазового превращения при увеличении содержания палладия >47 ат.% резко снижается. К примеру, для формирования хорошо упорядоченного состояния в сплаве Cu-40Pd требуется несколько минут [12], а для завершения фазового превращения беспорядок→порядок в сплаве Cu-47Pd необходимы часы [75]. При дальнейшем повышении содержания палладия в сплавах формируется двухфазное (A1+B2) состояние (рисунок 1.1), скорость фазового превращения при этом резко падает и для завершения процесса требуются многие месяцы [21]. Поэтому вопрос о том, какой тип TR-реакции осуществляется в сплавах медь-палладий вблизи эквипотенциального состава в ходе отжига после деформации, остается открытым.

Как было показано выше, подвижность дислокационного каркаса в ходе отжига после предварительной деформации влияет на формируемую микроструктуру и физико-механические свойства. Изучение эволюции дислокационной структуры в сильно деформированных сплавах Cu-Pd вблизи эквипотенциального состава представляет научный и практический интерес.

1.6 Постановка задачи исследования

Сплавы Cu-(47-55)Pd изучены недостаточно из-за резкого снижения скорости фазового превращения с увеличением содержания палладия. Поэтому представляет научный и практический интерес выяснение следующих вопросов:

- происходит ли установление полного атомного дальнего порядка в эквипотенциальном сплаве CuPd. Возможность формирования однофазного, упорядоченного по типу B2 состояния следует из результатов теоретического моделирования, но не согласуется с полученными на настоящий момент экспериментальными данными;

- возможность проведения ИПД в сплавах медь-палладий при комнатной температуре; каково влияние ИПД на кинетику фазового превращения, микроструктуру и физико-механические свойства; позволит ли пластическая деформация на высокие степени ускорить формирование упорядоченной структуры в исследованных сплавах Cu-Pd и получить в них состояние с высокой степенью атомного порядка. Ранее на качественном уровне было установлено, что

пластическая деформация ускоряет формирование упорядоченной структуры в сплавах медь-палладий [7]. Количественная информация о влиянии ИПД на фазовый переход $A1 \rightarrow B2$ отсутствует: не вычислены такие кинетические характеристики, как величина энергии активации атомного упорядочения в сплавах после ИПД, термодинамический параметр n из уравнения Джонсона-Мела-Аврами, значение которого указывает на механизм фазового превращения), не построены S -кривые. Также не проведено сопоставление кинетических характеристик для закаленных и сильно деформированных образцов сплавов Cu-Pd;

- какова роль дислокационного каркаса при фазовом превращении после ИПД. Согласно теоретическим представлениям [73], возможны три варианта протекания комбинированной реакции, включающей фазовое превращение и рекристаллизацию, которые влияют на формируемую микроструктуру и все физико-механические свойства. Поэтому необходимо установить тип TR-реакции, характерной для сплавов медь-палладий вблизи эквИАтомного состава.

- возможность использования сплавов медь-палладий вблизи эквИАтомного состава в приборостроении за счет формирования в них структурного состояния, в котором они обладали бы низким электросопротивлением при оптимальном соотношении прочности и пластичности.

Целью настоящей работы является изучение влияния интенсивной пластической деформации на кинетику фазовых превращений беспорядок-порядок ($A1 \leftrightarrow B2$) в сплавах Cu-(47-55)Pd.

Для достижения цели исследования были поставлены следующие задачи:

1. Изучить эволюцию микроструктуры и физико-механических свойств в ходе пластической деформации предварительно закаленных сплавов Cu-(47÷55)Pd; выявить механизмы релаксации, позволяющие деформировать сплавы на высокие степени без промежуточных отжигов.

2. Исследовать микроструктуру и физико-механические свойства сплавов медь-палладий (в закаленном и предварительно деформированном состояниях) на различных этапах превращения беспорядок-порядок; определить

последовательность комбинированной реакции (атомное упорядочение и рекристаллизация) в предварительно деформированных сплавах Cu-(47÷55)Pd.

3. Изучить кинетику фазового превращения $A1 \rightarrow B2$, провести расчет энергии активации процесса упорядочения на основе резистометрических исследований образцов, находящихся в различных исходных состояниях; оценить влияние ИПД на длительность превращения беспорядок-порядок; определить степень дальнего атомного порядка в образцах, упорядоченных после ИПД.

4. Уточнить температурные границы $A1 \leftrightarrow B2$ фазовых превращений в сплавах Cu-Pd, содержащих от 47 до 55 ат.% палладия, получить однофазное, упорядоченное состояние в эквиатомном сплаве CuPd.

5. Провести сопоставление физико-механических свойств исследованных сплавов с литературными данными. Изучить возможность получения высокопрочного резистивного материала с широким диапазоном значений удельного электросопротивления.

ГЛАВА 2 Материал и методика эксперимента

В работе проведено исследование микроструктуры, фазового состава, физико-механических свойств и кинетики атомного упорядочения в сплавах Cu-Pd вблизи эквиатомного состава. Данные сплавы изучены недостаточно, однако имеют как научный, так и практический интерес, поскольку являются перспективными материалами для водородной энергетики и приборостроения.

Основными методами исследования были выбраны резистометрия, рентгеноструктурный анализ и просвечивающая электронная микроскопия. Кроме того, использовались испытание механических свойств образцов на растяжение, измерение микротвердости, сканирующая электронная микроскопия.

2.1 Материал исследования

Для выполнения работы были выплавлены сплавы следующих составов: Cu-47Pd, Cu-49Pd, Cu-50Pd, Cu-55Pd (здесь и далее состав приведен в атомных процентах). Выплавка сплавов производилась из меди и палладия чистотой 99.98% в вакууме не хуже 10^{-2} Па методом двойного переplava с разливкой в графитовый тигель. Полученные слитки диаметром 8 мм гомогенизировались от трех до пяти часов при температуре 850°C, а затем закаливались в воде. Все термообработки выполнялись в вакуумированных кварцевых или стеклянных ампулах.

Уточнение соотношения компонентов в сплавах проводилось с помощью рентгеновского микроанализатора Superprobe-JCXA-733 (ускоряющее напряжение 25 кВ, ток зонда 50 нА). Погрешность измерения составляла не более 0.4 масс.%. Составы исследованных сплавов приведены в таблице 2.1. Поскольку сплавы такого химического состава не были подробно изучены ранее, в литературных данных [6] приведены значения параметров решеток сплавов только в неупорядоченном состоянии, параметры решеток в упорядоченном состоянии отсутствуют.

Параметры элементарных ячеек A1 и B2 фаз можно рассчитать по формулам [76]:

$$a_{A1} = a_{0A1} + \alpha_{A1}C, \quad (1)$$

$$a_{B2} = a_{0B2} + \alpha_{B2}C, \quad (2)$$

где C-концентрация атомов Pd в ат.%, $a_{0A1}=0.363$ нм, $\alpha_{A1}=0.00027$ нм/ат. %, $a_{0B2}=0.295$ нм, $\alpha_{B2}=0.00022$ нм/ат.%. Формула (1) применима в концентрационном интервале от 10 до 100 ат. % Pd, формула (2) - от 35 до 55 ат. % Pd.

Рассчитанные параметры решетки упорядоченной и неупорядоченной фаз в исследуемых сплавах также приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Состав и рассчитанные по формулам (1) и (2) параметры решетки A1 и B2 фаз исследуемых сплавов Cu-Pd

Номинальный ат.% палладия	ат.% палладия	масс.% палладия	a_{A1} , нм	a_{B2} , нм
47	46.8	59.6	0.3756	0.3053
49	49.4	62.1	0.3763	0.3059
50	50.2	62.8	0.3766	0.3060
55	54.7	66.9	0.3778	0.3070

После гомогенизации слиток был продеформирован при комнатной температуре без промежуточных отжигов от исходного диаметра 8 мм до получения образцов требуемых размеров. Деформация проводилась в два этапа. Сначала осуществлялась прокатка слитка в ручьевых валках до прутка диаметром 3 мм. Затем этот пруток подвергался прокатке или волочению до получения конечных образцов.

В работе использовались образцы в виде проволоки диаметром 0.22 мм для резистометрии, диаметром 1.5 мм – для механических испытаний, пластинок толщиной 0.2 мм для рентгеноструктурного анализа, измерения микротвердости и просвечивающей электронной микроскопии. Кроме того, изучалась

микроструктура и физико-механические свойства лент сплава Cu-47Pd толщиной 100 и 4.5 мкм.

Истинная (логарифмическая) деформация определялась по формуле:

$$\varepsilon = \ln (F_0/F_k), \quad (3)$$

где F_0 and F_k – площадь поперечного сечения образца до и после деформации.

Полученные значения степени истинной (логарифмической) деформации после ИПД: $\varepsilon \approx 7.1$ (для тонкой проволоки) и $\varepsilon \approx 3.8$ (для пластинок). Степень истинной деформации протяженных лент сплава Cu-47Pd толщиной 100 и 4.5 мкм составила $\varepsilon \approx 7.5$ и $\varepsilon \approx 4.4$, соответственно. Для сравнения скорости фазового превращения беспорядок-порядок в экспериментах использовались образцы в различных исходных состояниях: закаленном от температуры выше критической T_c , деформированном на 90% ($\varepsilon \approx 2.3$) и после ИПД. Для получения образцов, деформированных на 90%, часть слитка подвергалась механо-термическому переделу в виде последовательных операций, включающих выдержку в течение 1 часа при температуре 700°C с закалкой в воду и дальнейшую деформацию.

2.2 Методы испытаний

Рентгеноструктурный анализ осуществляли на дифрактометре Rigaku DMAX 2200. Анализ проводился методом непрерывной съемки со скоростью 4°/мин для съемки полной дифрактограммы и со скоростью 1°/мин для выделенных участков. Излучение CuK_α было монохроматизировано графитовым монокристаллом. Проводили рентгеноструктурный анализ образцов исследуемых сплавов после закалки, после деформации на различные степени, а также после изотермических отжигов. Параметр решетки определялся с помощью стандартного программного обеспечения дифрактометра, погрешность составляла 0.00007 нм. Методики расчета среднего размера областей когерентного рассеяния и степени атомного дальнего порядка по данным рентгеноструктурного анализа приведены в Приложениях А и Б, соответственно.

Для измерения удельного электрического сопротивления образцов (ρ) использовался стандартный четырехконтактный метод (величина постоянного

тока: $I=10\text{мА}$). Измерения проводились при нагреве и охлаждении образцов со скоростью 120 град/ч, а также при комнатной температуре после изотермических отжигов различной продолжительности и закалки в воду. Для повышения точности при вычислении удельного электросопротивления диаметр проволоки измеряли с погрешностью ± 1 мкм. При определении длины проводника использовался специальный кондуктор с набором контактных точек, расстояние между которыми (от 120 мм до 150 мм) было измерено с точностью до 0.1 мм. Удельное электросопротивление вычислялось как среднее значение после пяти измерений между различными парами контактов. В результате принятых мер, абсолютная погрешность измерения электросопротивления составила $\pm 0.04 \times 10^{-8}$ Ом · м. Подробное описание аппаратуры и методологические подробности приведены в [77].

Для изучения кинетики реакции беспорядок-порядок использовались результаты измерения удельного электросопротивления образцов на разных стадиях превращения. Методика расчета энергии активации атомного упорядочения и метод построения кинетических кривых приведены в Приложении В.

Исследование микроструктуры осуществляли с помощью просвечивающей электронной микроскопии на приборе JEM 200-CX при ускоряющем напряжении 160 кВ. Гистограммы размеров зерен строились на основе электронно-микроскопических снимков микроструктуры по 300 измерениям. Фольги для электронной микроскопии получали методом электролитической полировки в азотной кислоте HNO_3 . Плотность тока составляла 4 А/см^2 , катодом служила пластина из платины. Электролит во время электрополировки охлаждался холодной водой с тем, чтобы поддерживать его температуру не выше 40°C . Также проводилось изучение микроструктуры с помощью сканирующего электронного микроскопа QUANTA 200.

Механические испытания на растяжение лент сплава Cu-47Pd толщиной 100 мкм проводили на разрывной машине Instron. Длина рабочей части образцов - 20 мм, скорость растяжения - 2 мм/мин.

Механические испытания проволоки диаметром 1.5 мм и длиной рабочей части 30 мм проводили на разрывной машине ZD 10/90. Скорость растяжения составляла 3 мм/мин. Образцы для механических испытаний были изготовлены из слитка путем волочения без промежуточных отжигов (истинная степень деформации $\varepsilon \approx 2.8$). Для каждого структурного состояния испытанию подвергалось не менее пяти образцов.

Эксперименты по измерению микротвердости после отжигов различной длительности проводились стандартным методом на приборе ПМТ-3 при нагрузке 50 г.

Электронно-микроскопические исследования проведены в ЦКП ОЭМ ИФМ УрО РАН, рентгеноструктурный анализ выполнен с использованием оборудования ЦКП «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

ГЛАВА 3 Эволюция микроструктуры и механических свойств сплава Cu-47Pd в процессе атомного упорядочения

Сплав Cu-47Pd находится на границе двухфазной (A1+B2) области на фазовой диаграмме [6], согласно которой при температурах ниже 300°C в этом сплаве фиксируется хорошо упорядоченное состояние (однофазная B2-структура) (см. рисунок 1.1).

Анализ литературных данных показывает, что исследователи обычно изучают кинетику упорядочения сплавов Cu-Pd, разупорядоченных в процессе отжига при высокой температуре [6, 40, 53, 62]. Однако ранее было надежно установлено, что предварительная пластическая деформация сильно влияет на кинетику фазовых превращений в сплавах медь-палладий: с увеличением степени деформации структурно-фазовые превращения протекают быстрее и начинаются при более низких температурах [40]. Однако максимальная степень деформации, использованная ранее в работе [72], не превышала 95%. В [78] проводилась интенсивная деформация сплава Cu-40Pd путем напильничания порошка, однако при таком способе деформирования невозможно оценить достигнутую степень деформации. Возникает интерес изучить влияние ИПД на кинетику фазовых превращений в сплавах Cu-Pd, формирование их структуры и свойств.

В соответствии с литературными данными, оптимальным набором свойств для сепарации водорода из газовых смесей обладают мембраны из сплава Cu-47Pd [25]. Мембраны изготавливаются из фольги толщиной несколько микрометров. В настоящее время для получения таких мембран чаще всего используют метод распыления мишени из сплава на подложку. Ранее [41] было установлено, что сплавы медь-палладий могут быть продеформированы кручением под высоким давлением на очень большие степени (до $\epsilon \approx 7.5$) без каких-либо признаков разрушения. На основе результатов [41] нами было выдвинуто предположение, что процесс получения мембран из сплава Cu-47Pd можно существенно упростить, если использовать ИПД прокаткой исходной заготовки до тонкой ленты. Таким образом, изучение формирования упорядоченной структуры в

сплаве Cu-47Pd после ИПД представляет как научный, так и практический интерес.

3.1 Влияние различных исходных состояний на формирование упорядоченной структуры в сплаве Cu-47Pd

Для работы был взят слиток диаметром 8 мм. После гомогенизации при температуре 850°C в течение пяти часов слиток был продеформирован без промежуточных отжигов от исходного диаметра 8 мм до лент толщиной 100 и 4.5 мкм.

Ниже описаны результаты исследования влияния ИПД и последующих отжигов на формирование структуры и свойств тонких лент сплава Cu-47Pd.

3.1.1 Фазовый состав образцов сплава Cu-47Pd в различных исходных состояниях

В исходном закаленном состоянии (850°C, 5 ч, закалка в воду) дифрактограмма сплава Cu-47Pd соответствует разупорядоченной ГЦК-структуре (рисунок 3.1). Параметр решетки сплава: $a=0.3757$ нм, что близко к литературным данным [43], а также к значению, рассчитанному по формуле (1) (см. главу 2). В результате ИПД параметр решетки несколько увеличивается и в ленте толщиной 4.5 мкм ($\varepsilon \approx 7.5$) достигает: $a=0.3758$ нм. Аналогичный эффект наблюдался ранее и на других сплавах медь-палладий. К примеру, параметр решетки сплава Cu-40Pd после ИПД также увеличивается по сравнению с закаленным состоянием [41]. Можно предположить, что увеличение параметра решетки сплавов медь-палладий после ИПД вызвано формированием нанокристаллического состояния. В этом состоянии на параметр кристаллической решетки оказывает влияние близость границ и их относительно большой объем.

В результате ИПД происходит перераспределение интенсивностей пиков на рентгенограмме. К примеру, после деформации $\varepsilon \approx 4.4$ (лента толщиной 100 мкм) самой интенсивной линией (рентгенограмма 2 на рисунке 3.1) является (220), а не (111), как у исходно закаленного образца (рентгенограмма 1 на рисунке 3.1). Для ленты толщиной 4.5 мкм ($\varepsilon \approx 7.5$) наблюдаются только 4 пика, из которых линия

(220) имеет максимальную интенсивность на фоне трех других слабых отражений (рентгенограмма 3 на рисунке 3.1). Эти результаты указывают, что в образцах формируется текстура прокатки типа латуни $\{110\}\langle 112\rangle$ [79]. Очевидно, что в ленте большей толщины этот эффект выражен слабее. Средний размер областей когерентного рассеяния (d) в деформированных лентах после прокатки на высокие степени оценивали по методу Вильямсона-Холла [80] (см. Приложение А). Согласно проведенным расчетам, в ленте толщиной 100 мкм размер областей когерентного рассеяния составляет $d \approx 64$ нм, а в ленте толщиной 4.5 мкм $d \approx 34$ нм.

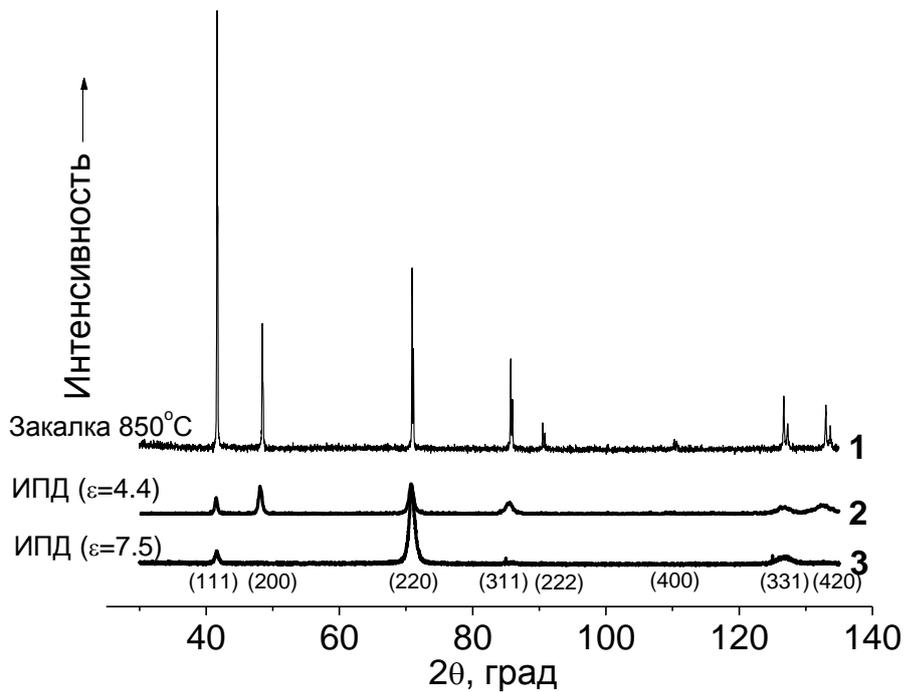


Рисунок 3.1 – Дифрактограммы образцов сплава Cu-47Pd, разупорядоченных различными способами: закалка от 850°C (рентгенограмма 1); деформация $\varepsilon \approx 4.4$ (2) и $\varepsilon \approx 7.5$ (3)

3.1.2 Электросопротивление закаленных и деформированных образцов сплава Cu-47Pd

Различие в скоростях атомного упорядочения образцов сплава Cu-47Pd, находящихся в различных исходных состояниях, наглядно видно при сравнении

температурных зависимостей электросопротивления (рисунок 3.2). Кривая 1 на рисунке 3.2 относится к образцу, закаленному в воду от 850°C. Изучение температурной зависимости электросопротивления закаленного сплава проводилось на проволочных образцах диаметром 0.22 мм. Кривая 2 демонстрирует изменение электросопротивления при нагреве ленты толщиной 4.5 мкм после ИПД ($\epsilon \approx 7.5$). Для того чтобы избежать влияния погрешностей при определении поперечных размеров ленты, текущее значение электросопротивления образцов при каждой температуре (ρ) было нормировано на их электросопротивление при температуре 750°C (ρ_{750}). Как было установлено нами ранее [75], при температуре 750°C происходит полное разупорядочение сплава, поэтому значение электросопротивления при этой температуре не зависит от того, в каком исходном состоянии (закаленном или деформированном) находился образец.

На рисунке 3.2 видно, что в исходном состоянии образцы имеют отличающиеся значения удельного электросопротивления. Причем, закаленный образец (кривая 1) имеет более высокое электросопротивление при комнатной температуре по сравнению с электросопротивлением деформированного образца. В [45] это объясняли формированием ближнего порядка при закалке сплавов медь-палладий и его постепенным разрушением в ходе пластической деформации. Падение электросопротивления в ходе деформации исходно закаленного сплава Cu-40Pd наблюдали также в [41].

Из температурных зависимостей на рисунке 3.2 можно сделать вывод, что ИПД существенно стимулирует протекание превращения беспорядок→порядок. К примеру, в образце сплава после ИПД вызванное атомным упорядочением падение электросопротивления начинается при температуре 240°C и заканчивается при 280°C (кривая 2), т.е. на 100°C ниже по сравнению с закаленным состоянием (1). При температурах выше 450°C кривые на рисунке 3.2 практически совпадают. Из этого можно сделать вывод, что после завершения превращения беспорядок→порядок дальнейшая эволюция структуры при нагреве сплава практически не зависит от его исходного состояния.

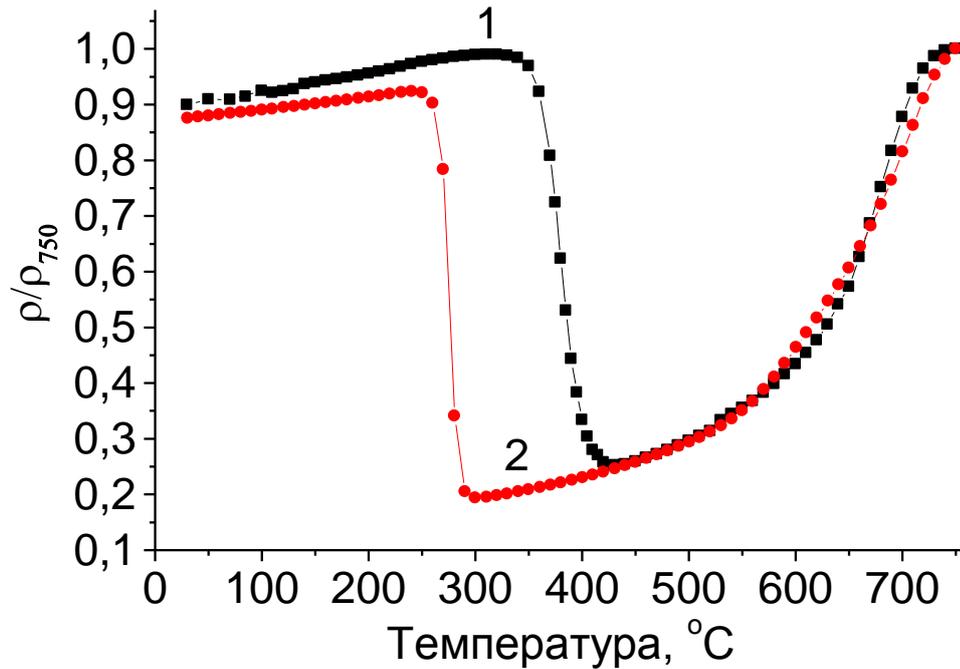


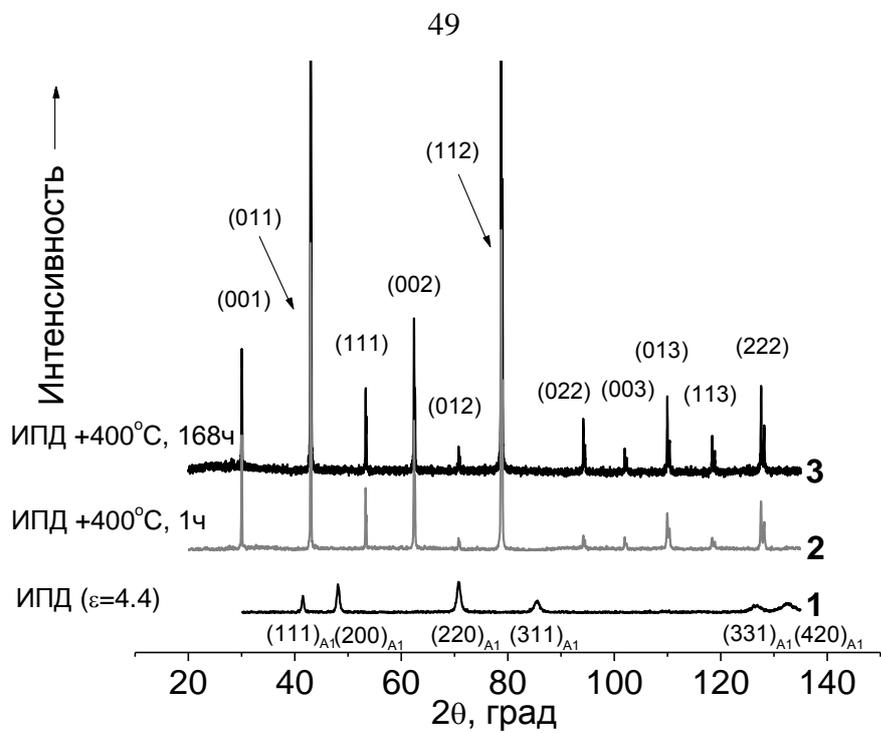
Рисунок 3.2 – Изменение электросопротивления при нагреве со скоростью $120^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ образцов сплава Cu-47Pd:

1 – закаленное состояние (850°C , 5 ч); 2 - ИПД $\varepsilon \approx 7.5$

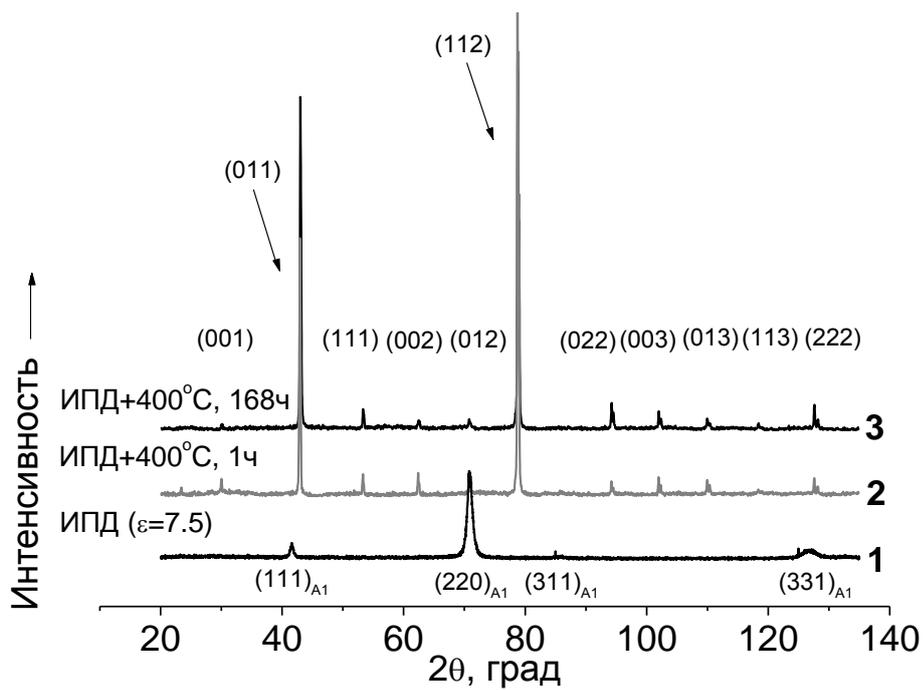
Таким образом, предварительная ИПД сплава Cu-47Pd значительно ускоряет кинетику превращения беспорядок-порядок и снижает температуру начала этой реакции, что может быть использовано на практике.

3.1.3 Рентгеноструктурный анализ тонких лент сплава Cu-47Pd после ИПД и изотермического отжига при 400°C

Ленты после прокатки отжигали при температуре 400°C . На рисунке 3.3а приведены результаты рентгеноструктурного анализа ленты толщиной 100 мкм: в исходном состоянии - после ИПД (рентгенограмма 1) и после отжигов при температуре 400°C в течение 1 часа (2) и 168 часов (3). Рентгенограммы для ленты толщиной 4.5 мкм после аналогичных обработок представлены на рисунке 3.3б.



а



б

Рисунок 3.3 – Дифрактограммы образцов сплава Cu-47Pd после ИПД (рентгенограмма 1) и отжига при температуре 400°C в течение 1 (2) и 168 (3) часов: а – лента толщиной 100 мкм; б – лента толщиной 4.5 мкм

Видно, что после отжига тонких лент при температуре 400°C в течение одного часа весь набор наблюдаемых пиков может быть приписан только упорядоченной В2-фазе. При этом линия (112) является самой интенсивной (рентгенограммы 2 на рисунке 3.3). С увеличением времени термообработки рентгеновские линии становятся более острыми и совершенными, при этом общий вид дифрактограмм изменяется несущественно. Можно отметить постепенное возрастание интенсивности пика (011). К примеру, после отжига фольг при температуре 400°C в течение одной недели (168 часов) интенсивности пиков (011) и (112) становятся практически равными (рентгенограммы 3 на рисунке 3.3).

Среднее значение степени дальнего порядка в ленте толщиной 100 мкм после деформации ($\epsilon \approx 4.4$) и отжига при 400°C в течение одной недели составляет $\eta \approx 0.97$ (методика расчета приведена в Приложении Б). Усредненная степень дальнего порядка в фольге толщиной 4.5 мкм после отжигов при температуре 400°C превышает 1.0, что не имеет физического смысла. Можно предположить, что корректное вычисление значения (η) в данном случае затруднено недостатком рентгеновских отражений в сильно текстурированном материале (рисунок 3.3б).

Следует отметить, что параметр решетки сплава уменьшается с увеличением времени отжига при температуре 400°C. Так, в ленте толщиной 100 мкм после термообработки в течение 1 часа параметр упорядоченной решетки составляет: $a=0.2975$ нм. Отжиг в течение 168 часов приводит к уменьшению этого параметра до: $a=0.2974$ нм. Соответствующее изменение параметра ОЦК решетки в ленте толщиной 4.5 мкм от времени выдержки при температуре 400°C составляет: от $a=0.2974$ нм до $a=0.2973$ нм. Ранее неоднократно отмечалось, что с ростом степени дальнего порядка происходит уменьшение параметра решетки упорядоченных сплавов [81]. Кроме того, после одинаковых термообработок параметр решетки в более тонкой фольге немного меньше. Это еще раз демонстрирует тот факт, что увеличение степени предварительной деформации ускоряет кинетику атомного упорядочения в исследованном сплаве. Из литературных данных [43] следует, что полученный в ходе проведенных

экспериментов минимальный параметр решетки $a=0.2973$ нм соответствует параметру решетки сплава Cu-47Pd, который находится в хорошо упорядоченном равновесном состоянии.

Из представленных результатов можно сделать вывод, что отжиг сплава Cu-47Pd после ИПД при температуре 400°C приводит к полному A1→B2 превращению. Однако полученный результат расходится с общепринятой фазовой диаграммой (рисунок 1.1), на которой исследуемый сплав при температуре 400°C находится в двухфазной (A1+B2) области [6].

3.2 Микроструктура тонких лент сплава Cu-47Pd

Наиболее типичным изображением микроструктуры фольги толщиной 100 мкм является система хаотически распределенных контуров экстинкции (рисунок 3.4а). Такая сложная картина контраста формируется из-за больших внутренних напряжений и высокой плотности дефектов, вызванных деформацией на $\varepsilon \approx 4.4$. Лишь изредка в плоскости фольги можно зафиксировать четкие границы между соседними областями. На рисунке 3.4б приведено темнопольное изображение с участка на рисунке 3.4а в рефлексе $g=\langle 111 \rangle$. На снимке наблюдаются области неправильной формы размером от 40 нм до 150 нм. Контраст в данном случае формируется от нескольких дифрагированных пучков, которые растянуты по азимутальной дуге не менее чем на 5° . Микродифракции с выделенной области диаметром 0.2 мкм имеют преимущественно кольцевое расположение рефлексов, соответствующих набору отражений, характерных для ГЦК решетки (вставка на рисунке 3.4а).

Отметим, что практически на всех электронограммах наблюдается большое количество дополнительных рефлексов. Особенно хорошо они видны в зоне между первичным пучком и кольцами отражений $\langle 111 \rangle$ и $\langle 113 \rangle$. Для объяснения этого эффекта наиболее целесообразно привлечь явление двойной дифракции. Известно, что для решеток кубической сингонии двойное отражение не изменяет дифракционную картину [82]. Однако следует принять во внимание, что в результате большой пластической деформации в образце формируется полосовая структура шириной 40-70 нм с высокой плотностью дефектов (рисунок 3.4в). В

этом случае при взаимодействии сильных отражений возможно появление рефлексов, вызванных двойной дифракцией.

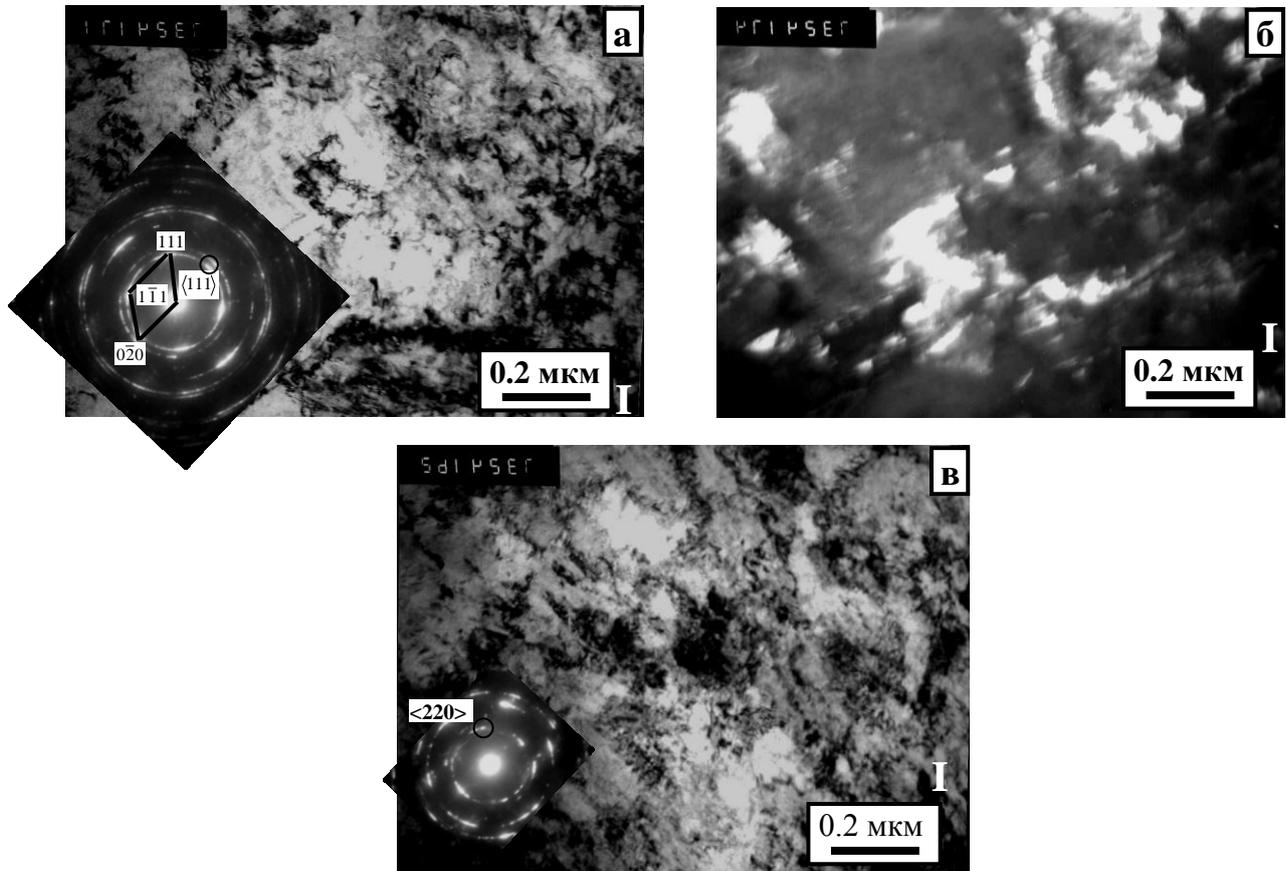


Рисунок 3.4 – Микроструктура ленты сплава Cu-47Pd после ИПД ($\epsilon \approx 4.4$): а, в - светлопольные изображения в плоскости фольги и после ее наклона на 52° ; б – темнопольное изображение микроструктуры (а) в $\mathbf{g} = \langle 111 \rangle$ (рефлекс выделен на микродифракции символом \circ). Символом **I** обозначен участок микроструктуры, общий на всех снимках

В процессе прокатки ленты толщиной 100 мкм до толщины 4.5 мкм ($\epsilon \approx 7.5$) происходит дальнейшее измельчение структурных элементов (рисунок 3.5а). При этом существенно возрастает количество отражений на электронограммах и сильнее проявляются эффекты двойной дифракции (рисунок 3.5б). Одной из причин наблюдаемого эффекта, по-видимому, является обострение текстуры прокатки. На светлопольных снимках наблюдается высокая плотность дефектов,

которые мешают различить отдельные элементы микроструктуры (рисунок 3.5а). Лишь на отдельных участках можно выделить вытянутые или равноосные кристаллиты. Их размеры составляют от 30 до 70 нм, что было определено по темнопольным изображениям микроструктуры (рисунок 3.5в).

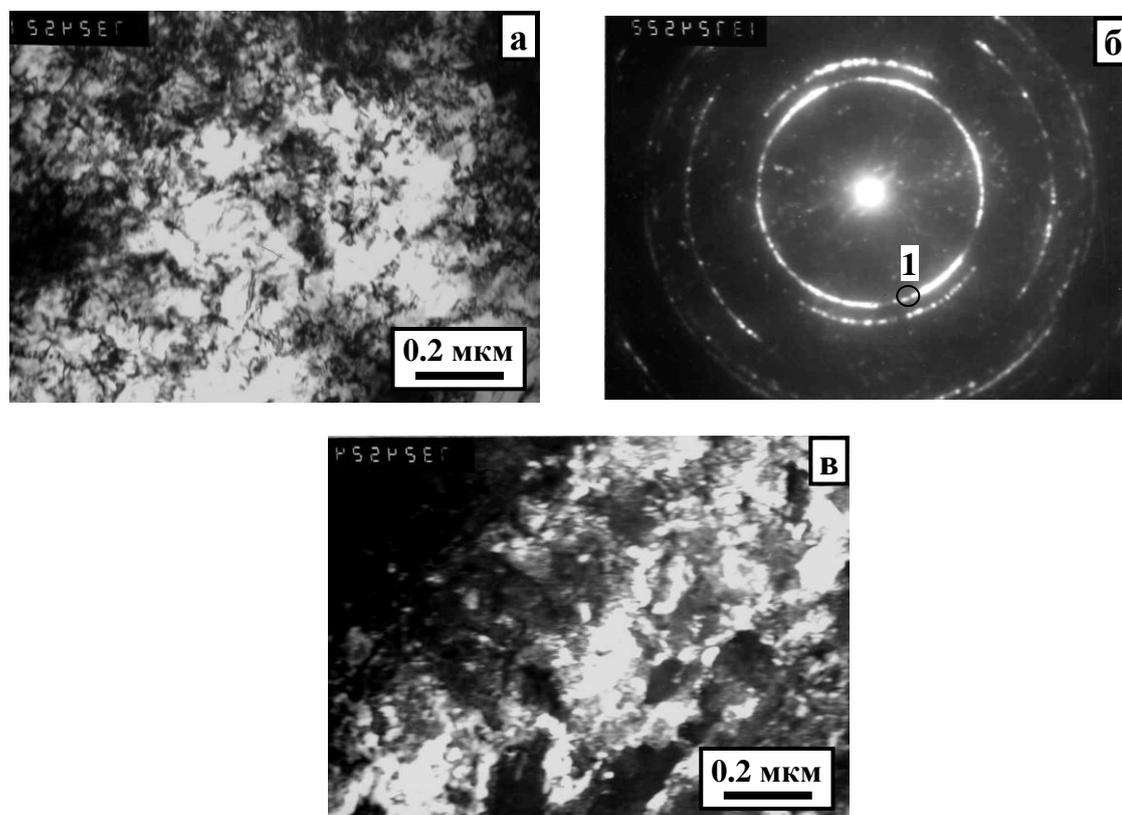


Рисунок 3.5 – Микроструктура ленты сплава Cu-47Pd после ИПД ($\epsilon \approx 7.5$): а - светлопольное изображение в плоскости фольги; б - микродифракция с области 0.5 мкм на рисунке 3.5а; в - темнопольное изображения в рефлексе $\mathbf{g} = \langle 111 \rangle$, обозначенном (1) на рисунке 3.5б

На основе проведенных электронно-микроскопических исследований можно заключить, что формирование равноосных кристаллитов в процессе ИПД происходит в пределах слабо обозначенной lamellarной структуры, которую обычно наблюдают на стадии развитой пластической деформации [41, 83]. При этом сама lamellarная структура образует полосы двух направлений, близких к 90-градусной разориентировке (рисунок 3.5в). Полученные в настоящей работе

результаты позволяют предположить, что при высоких степенях деформации происходит вырождение ламельной структуры за счет повышения разориентировки между отдельными ячейками. Эволюция субструктуры внутри ламелей до состояния отдельных кристаллитов происходит путем последовательной фрагментации полосовой структуры (рисунки 3.4 и 3.5). Статистический анализ полученных электронно-микроскопических снимков показал, что микроструктура фольг не является полностью однородной. Вне зависимости от степени деформации наблюдались области $0.1 \div 0.3$ мкм, которые свободны от дефектов, в том числе и от дислокаций (рисунок 3.6). Отметим, что микродифракции с таких участков имеют практически кольцевое расположение рефлексов, как от ультрамелкозернистого состояния (врезка в нижней части рисунок 3.6). При определенных дифракционных условиях на поверхности таких кристаллитов можно увидеть сложный муаровый контраст [82] (вставка справа на рисунке 3.6). Следует отметить также формирование в микроструктуре протяженных деформационных полос шириной ~ 0.1 мкм, которые как бы пересекают области с однородной микроструктурой. Таким образом, в тонких фольгах сильно деформированного сплава Cu-47Pd обнаружены признаки процессов динамического возврата.

Следует отметить, что сформировавшаяся в результате ИПД структура лент сплава Cu-47Pd может быть представлена как некоторое подобие «слоистой». Ранее к аналогичным выводам пришли в работе [83] при изучении микроструктуры тонких алюминиевых фольг, прокатанных до ультравысоких степеней при комнатной температуре. Было установлено, что такая фольга содержит три слоя с одинаковыми долями высокоугловых границ и ламельной структуры. При этом каждый из слоев отличается типом текстуры и имеет различное пространственное расположение компонентов текстуры прокатки. В нашем случае, в пользу такой интерпретации говорит частое наблюдение областей сложного муарового контраста (рисунок 3.5в, 3.6), который наиболее отчетливо проявляется при небольших углах наклона фольги. При наличии сильных искажений кристаллической решетки этот эффект может быть

обусловлен как взаимным разворотом структурных элементов, так и малыми изменениями периода решетки по толщине прокатанного кристалла.

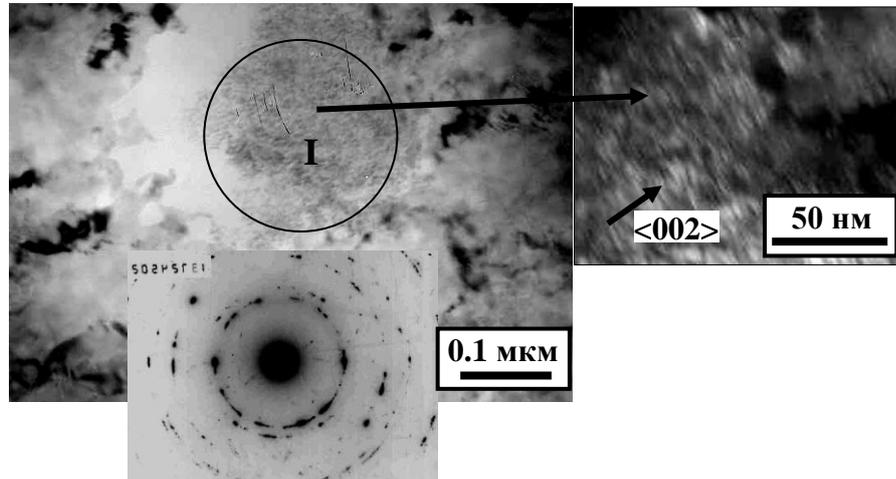


Рисунок 3.6 – Светлопольное изображение микроструктуры деформированной ленты толщиной 4.5 мкм, микродифракция с участка **I** (вставка снизу) и фрагмент темнопольного изображения муара в рефлексе $g=\langle 002 \rangle$ (вставка справа)

3.3 Формирование упорядоченной микроструктуры в тонкой ленте сплава Cu-47Pd

Влияние отжигов при температуре 400°C на микроструктуру сильно деформированного сплава ($\varepsilon \approx 7.5$) продемонстрировано на рисунке 3.7. Уже после термообработки в течение одного часа наблюдаются новые рекристаллизованные зерна (рисунок 3.7а). Средний размер зерен составляет 0.7 мкм (рисунок 3.7б). Анализ микродифракций с такой структуры показал, что все рефлексy принадлежат упорядоченной В2-фазе. Это согласуется с результатами рентгеноструктурного исследования (рисунок 3.1). При увеличении времени отжига в материале протекают процессы вторичной рекристаллизации [84]. К примеру, после термообработки в течение 168 часов в микроструктуре наблюдаются зерна в интервале размеров от 0.3 мкм до 4.3 мкм (рисунок 3.7в). Средний размер зерна составляет 1.6 мкм (рисунок 3.7г). Таким образом, в

результате длительной обработки происходит увеличение размера зерна приблизительно в 2 раза.

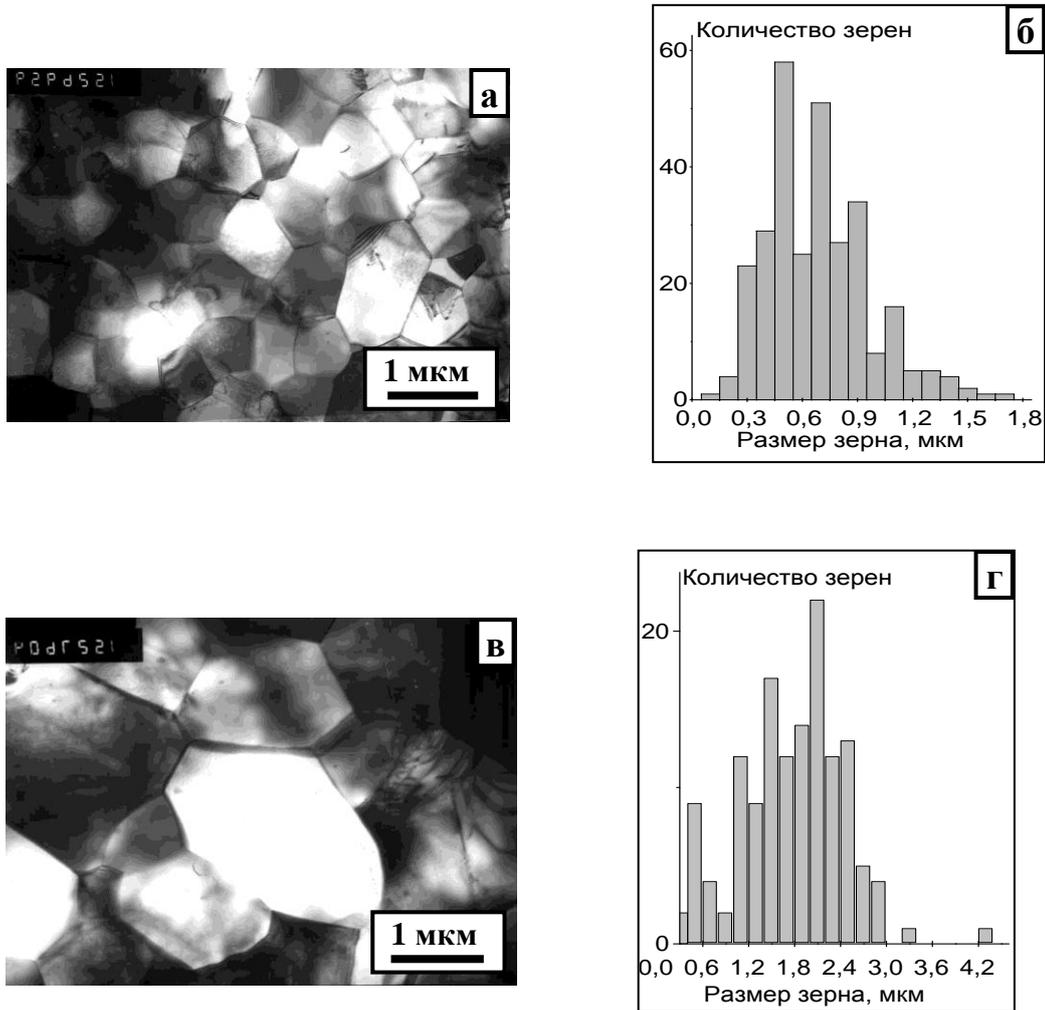


Рисунок 3.7 – Микроструктура (а, в) и гистограмма (б, г) распределения зерен по размеру ленты сплава Cu-47Pd толщиной 4.5 мкм после отжига при температуре 400°C в течение 1 часа (а, б) и 168 часов (в, г)

В работе [85] была изучена микроструктура мембран из сплава Cu-47Pd, полученных методом магнетронного распыления. После упорядочения при температуре 530°C в микроструктуре таких мембран наблюдаются зерна, размер которых распределен в достаточно широком интервале: от 0.1 до 1 мкм, причем наблюдается большое количество как мелких, так и крупных зерен. Таким образом, мы показали, что после ИПД формируется более однородная микроструктура. Отметим, что в мембране, полученной методом магнетронного

распыления, также формируется текстура. Однако иная методика приготовления вызывает появление сильной текстуры $\langle 111 \rangle$.

Еще раз отметим, что на фазовой диаграмме (рисунок 1.1) выбранная температура отжига (400°C) отвечает двухфазному состоянию ($A1+B2$) в исследованном сплаве. Однако по результатам проведенных исследований присутствия неупорядоченной ГЦК-фазы не обнаружено. Необходимо напомнить, что в ходе отжига сильно деформированного сплава Cu-47Pd реализуется комплексная реакция, включающая в себя фазовое превращение и процессы рекристаллизации [86]. Из приведенных выше результатов (рисунок 3.7) следует, что в исследованном сплаве атомное упорядочение и рекристаллизация осуществляются одновременно и взаимно ускоряют друг друга. Аналогичный вывод был сделан ранее по результатам исследования кинетики атомного упорядочения в предварительно деформированном сплаве Cu-40Pd [37].

3.4 Механические свойства ленты сплава Cu-47Pd

Ленточные образцы толщиной 100 мкм подвергались механическим испытаниям на растяжение. На рисунке 3.8 хорошо видно, что после ИПД лента имеет очень низкое значение относительного удлинения $\delta \approx 1\%$ (кривая 1). Отжиг при температуре 400°C в течение одного часа приводит к падению прочностных свойств, при этом пластичность резко возрастает, до $\delta \approx 40\%$ (кривая 2 на рисунке 3.8). Из этих результатов можно сделать вывод, что в материале прошла рекристаллизация. С увеличением продолжительности отжига до 168 часов прочностные свойства продолжают снижаться, относительное удлинение при этом немного увеличивается (кривая 3 на рисунке 3.8). Таким образом, результаты механических испытаний полностью соответствуют эволюции микроструктуры в ходе отжига. Как было показано выше, после отжига в течение 1 часа при температуре 400°C в сплаве происходит рекристаллизация (см. рисунок 3.7а) и формируется однофазное, упорядоченное по типу B2 состояние (рисунок 3.3). При увеличении продолжительности термообработки в сплаве протекают процессы вторичной рекристаллизации (см. рисунок 3.7б).

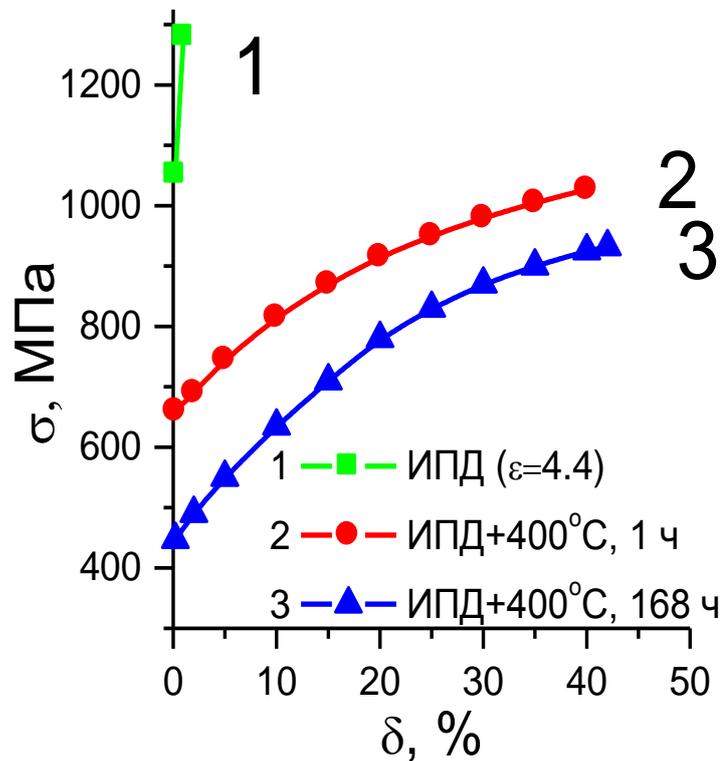


Рисунок 3.8 – Диаграммы растяжения образцов сплава Cu-47Pd после ИПД ($\varepsilon \approx 4.4$) (кривая 1) и отжига при температуре 400°C в течение 1 часа (2) и 168 часов (3)

3.5 Диаграммы кинетики изотермического упорядочения сплава Cu-47Pd после закалки

На рисунке 3.9 представлена температурная зависимость электросопротивления проволочного образца закаленного сплава Cu-47Pd (кривая 1) и соответствующая температурная производная (2), полученные при скорости нагрева 120 град/ч. Кривая 1 на рисунке 3.9 совпадает с кривой 1 на рисунке 3.2 с той разницей, что удельное электросопротивление в первом случае приведено в абсолютных, а не в относительных единицах.

Удельное электросопротивление закаленного от 850°C сплава при комнатной температуре составляет $\rho = 31.30 \times 10^{-8}$ Ом·м, при нагреве оно несколько раз существенно изменяется. Сначала в интервале температур от 270°C до 420°C наблюдается сильное снижение электросопротивления, что вызвано процессами атомного упорядочения. Максимальная скорость фазового превращения

беспорядок→порядок в данных экспериментальных условиях приходится на 365°C , что хорошо видно по минимуму на графике производной $d\rho/dT$ (кривая 2 на рисунке 3.9). При дальнейшем нагреве до 530°C сплав находится в упорядоченном состоянии; электросопротивление образца при этом достаточно низкое, некоторый его рост определяется отличным от нуля значением температурного коэффициента электросопротивления. Дальнейшее повышение температуры (вплоть до окончания эксперимента при 780°C) приводит к постепенному разупорядочению сплава, что выявляется по возрастанию его электросопротивления. Причем, на графике температурной производной электросопротивления хорошо видно, что процесс $B2 \rightarrow A1$ фазового превращения осуществляется как бы в два этапа: сначала наблюдается небольшой максимум при температуре 570°C , а затем второй пик, значительно большей интенсивности при 715°C . Заметим, что, согласно фазовой диаграмме [6], при температурах выше 580°C исследуемый сплав должен находиться в разупорядоченном состоянии.

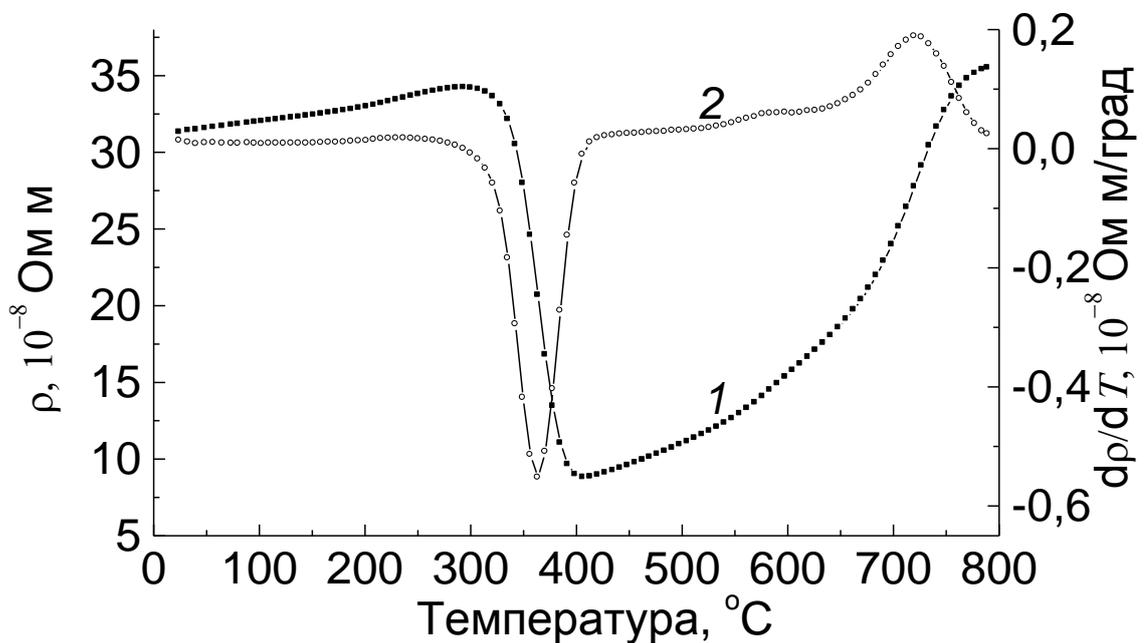


Рисунок 3.9 – Зависимость удельного электросопротивления (1) и соответствующая температурная производная (2) образца закаленного сплава Cu-47Pd при скорости нагрева 120 град/ч

В литературе не раз указывалось на возможность существования нескольких стадий в ходе разупорядочения сплавов медь-палладий [19, 41, 87]. Более того, в работе [87] построены температурно-временные зависимости (С-кривые), описывающие фазовое превращение порядок→беспорядок в сплаве Cu-39.5Pd, на которых имеется два максимума скорости этого процесса в разных температурных интервалах (рисунок 1.9).

Однако при изучении формирования атомного порядка стадийности A1→B2 превращения в сплавах медь-палладий не наблюдалось. К примеру, при построении в [62] диаграмм кинетики изотермического упорядочения в сплавах Cu-Pd (см. рисунок 1.8а, б), каких-либо особенностей не отмечалось. Однако в [62] закалку сплава «на беспорядок» осуществляли охлаждением на воздухе, а термообработки проводились путем помещения вакуумированной ампулы с образцами в муфельную печь.

Как было показано ранее на примере сплава Cu-40Pd [37], в случае, если скорость атомного упорядочения велика, методические неточности при закалке и последующем отжиге могут привести к искажению истинной картины превращения. Действительно, при относительно медленном нагревании процесс упорядочения может охватить заметный объем сплава еще до момента достижения заданной температуры эксперимента, что может стать причиной получения некорректных результатов. Скорость закалки образцов также играет существенную роль: как известно, при охлаждении на воздухе сплавов медь-палладий, в них успевают сформироваться зародыши упорядочения [88]. Таким образом, при высокой скорости упорядочения для построения температурно-временных зависимостей фазовых переходов можно использовать только очень быстрые нагревы (к примеру, в работе [89] было предложено использовать погружение образцов сплава Cu-40Pd в расплав соли).

По указанным выше причинам, в данной работе разупорядоченное состояние в образцах исследуемого сплава фиксировалось путем закалки в воду с обязательным разбитием ампулы (график температурного хода электросопротивления сплава в этом состоянии приведен на рисунке 3.9). Для

построения температурно-временных зависимостей фазового превращения $A1 \rightarrow B2$ проводились измерения зависимости электросопротивления исходно закаленных образцов от времени выдержки в расплаве солей при различных температурах. Для примера на рисунке 3.10 приведена экспериментальная кривая изменения электросопротивления исследуемого сплава, помещенного в соляную ванну при температуре 350°C .

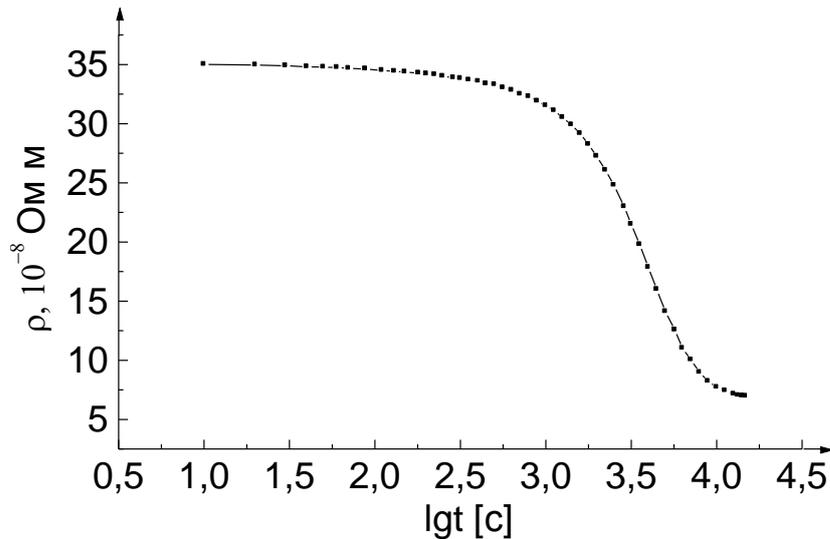


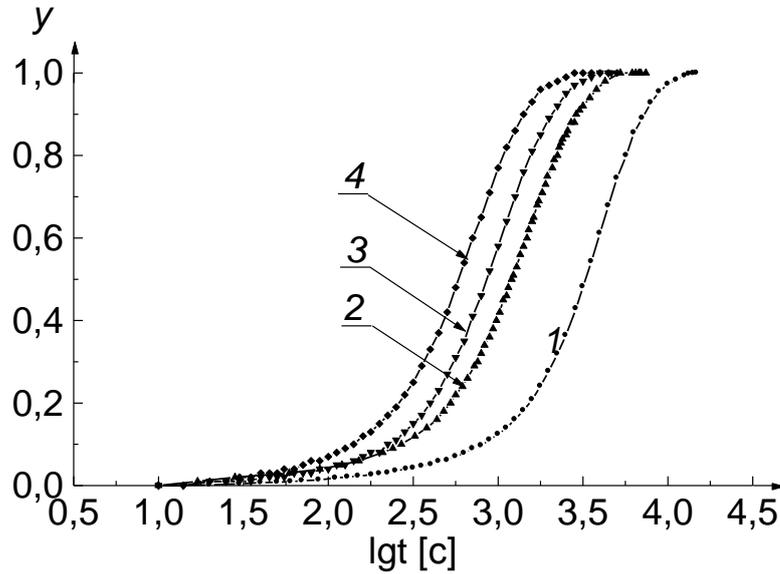
Рисунок 3.10 – Зависимость электросопротивления сплава Cu-47Pd от времени выдержки в соляной ванне при температуре 350°C

Как видно на рисунке 3.10, после некоторого инкубационного периода электросопротивление закаленного образца начинает постепенно снижаться, что означает начало фазового превращения беспорядок \rightarrow порядок. Процесс заканчивается через 4.5 ч, за это время происходит полное упорядочение материала и, как результат, удельное электросопротивление образца выходит на минимальные значения и становится постоянным.

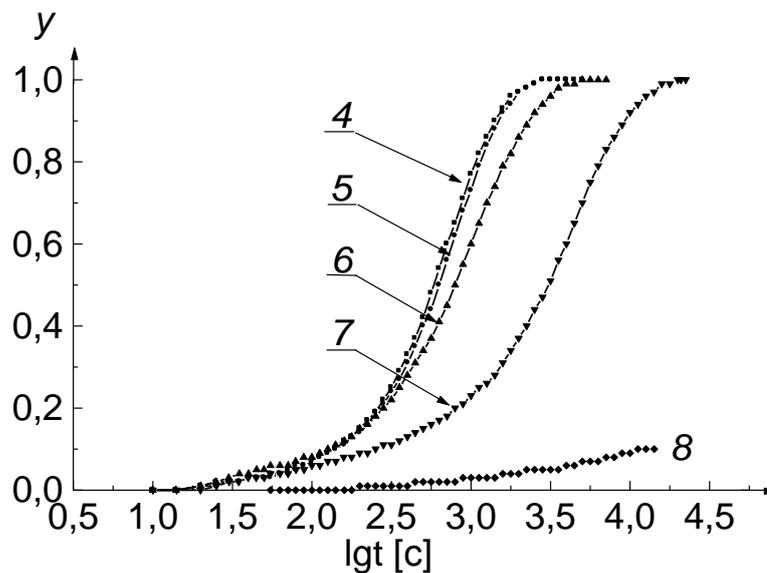
На рисунке 3.11 приведены зависимости доли превращенного объема (y) от логарифма времени выдержки образцов сплава Cu-47Pd в интервале температур от 350 – 475°C . Методика расчета описана в Приложении В.

На рисунке 3.11а видно, что при температуре отжига 350°C скорость превращения минимальна (кривая 1). С повышением температуры обработки процесс перехода из неупорядоченного состояния в упорядоченное завершается с

каждым разом все быстрее. Наиболее высокая скорость реакции наблюдается при температуре 415°C (кривая 4). При дальнейшем повышении температуры скорость упорядочения замедляется (рисунок 3.11б).



а



б

Рисунок 3.11 – Зависимость степени упорядочения от времени выдержки

а - при температурах 350°C (1), 375°C (2), 390°C(3), 415°C(4);

б - при температурах 415°C (4), 430°C (5), 450°C(6), 460°C(7), 475°C(8)

Максимальная температура обработки в данной работе составляла 475°C, однако при этом скорость фазового превращения снижалась настолько, что после выдержки продолжительностью в 5 часов сформировалось менее 15% упорядоченной фазы (кривая 8 на рисунке 3.11б). Из-за ограничений по времени отжига в данной работе не было возможности провести изучение кинетики упорядочения сплава Cu-47Pd при этой и более высоких температурах.

На рисунке 3.12 представлены диаграммы кинетики изотермического упорядочения сплава Cu-47Pd. Графики построены для степеней превращения 20, 40, 60, 80 и 100%.

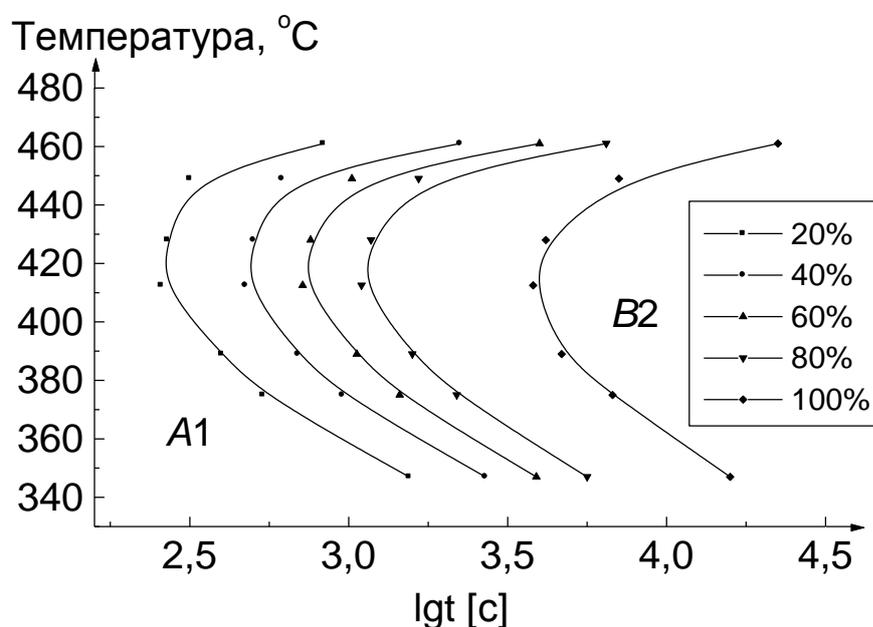


Рисунок 3.12 – Диаграммы кинетики изотермического упорядочения исходно закаленного сплава Cu-47Pd

Поскольку ранее кинетика атомного упорядочения в сплаве Cu-47Pd не изучалась, можно провести сравнение с C-образными кривыми для сплавов Cu-46Pd и Cu-48Pd [62]. Приведенные на рисунке 3.12 результаты отличаются от диаграмм, опубликованных в [62]: формирование полностью упорядоченного состояния в сплавах Cu-46Pd и Cu-48Pd завершается значительно быстрее, а температура максимальной скорости превращения указана ниже полученной нами

в сплаве Cu-47Pd. Причина обнаруженных расхождений была описана выше и заключается в том, что исследованные в [62] сплавы в исходном состоянии содержали некоторое количество зародышей упорядоченной фазы.

3.6 Оценка энергии активации атомного упорядочения исходно закаленного сплава Cu-47Pd

На основе приведенных данных (рисунки 3.11 и 3.12) была проведена оценка энергии активации упорядочения в закаленном сплаве Cu-47Pd.

На рисунке 3.13 приведены графики зависимости $\ln \ln[1/(1-y)]$ от $\ln t$.

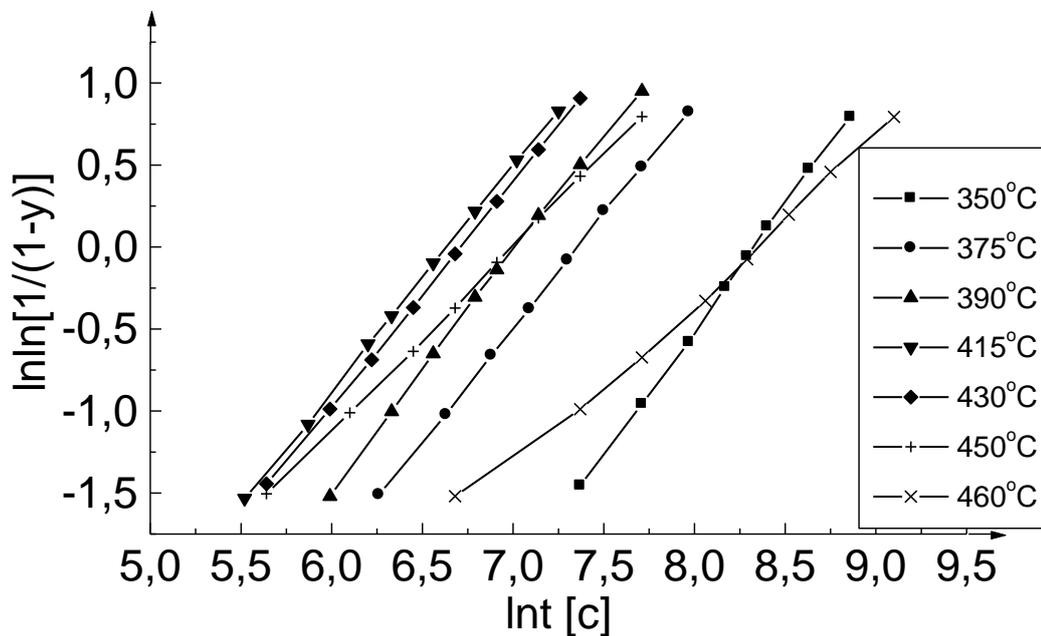


Рисунок 3.13 – График зависимости $\ln \ln[1/(1-y)]$ от $\ln t$

Проведенные с помощью рисунка 3.13 расчеты показали, что в процессе структурно-фазовых превращений значения параметров n и k сильно изменяются с повышением температуры. Известно, что при сохранении механизма превращения значение n должно оставаться постоянным (в таком случае кривые на рисунке 3.13 были бы параллельны) [61]. Как следует из рисунка 3.13, в данном случае параметр $n \approx 1.4$ в области температур 350-430°C и с повышением температуры его значение падает до 1.0 (рисунок 3.14).

В соответствии с [61], параметр n принимает значения около 1.5 при диффузионно-контролируемом росте сфероидов произвольной формы и $n \approx 1$ для длинных цилиндров (стержней), растущих вдоль радиуса. Из полученных данных можно сделать вывод о том, что при повышении температуры в исследуемом сплаве изменяется механизм формирования упорядоченной структуры. К аналогичному заключению пришли ранее в [90] на основании электронно-микроскопических наблюдений. При охлаждении сплава Cu-39.5Pd от температуры выше критической в [90] было зафиксировано выделение упорядоченной фазы в виде двух морфологических составляющих: наблюдались прослойки по границам зерен и пластинчатые выделения внутри зерен. Было сделано предположение о том, что прослойки упорядоченной фазы по границам зерен разупорядоченного твердого раствора образуются в результате ячеистого распада от границ, а пластинчатые выделения внутри зерен возникают с участием объемной диффузии. Это косвенно подтверждается настоящими данными с той разницей, что, как следует из представленных выше результатов, эти два механизма работают в разных температурных интервалах и их скорости сильно отличаются.

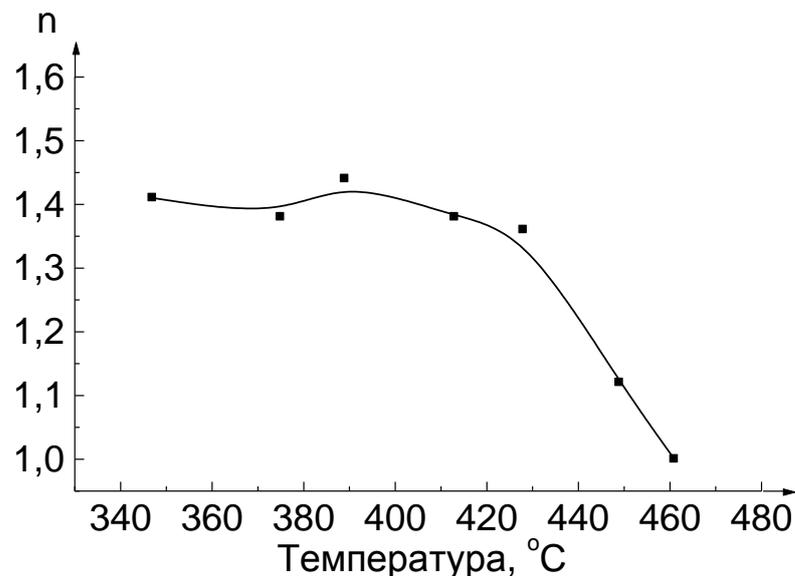


Рисунок 3.14 – График зависимости параметра n от температуры T

Таким образом, процесс упорядочения в закаленном сплаве осуществляется по двум механизмам с разными значениями параметра n . Имеющиеся

экспериментальные результаты позволяют оценить энергию активации только для низкотемпературного механизма превращения ($n \approx 1.4$).

Величина энергии активации, вычисленная по тангенсу угла наклона прямой на рисунке 3.15, оказалась равной $E = 95 \pm 10$ кДж/моль.

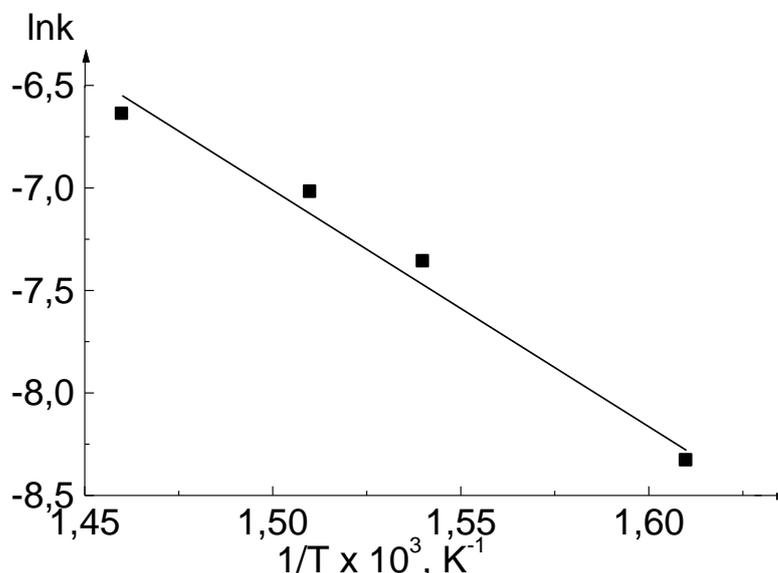


Рисунок 3.15 – График зависимости логарифма константы скорости превращения k от обратной температуры отжига

3.7 Построение диаграмм кинетики и расчет энергии активации атомного упорядочения сплава Cu-47Pd после ИПД

Выше было рассмотрено влияние предварительной закалки на энергию активации и кривые изотермического упорядочения образцов сплава Cu-47Pd. Представляет интерес сравнить кинетические характеристики сплава в различных исходных состояниях. Далее перейдем к оценке энергии активации атомного упорядочения в предварительно деформированных образцах.

На рисунке 3.16 приведены зависимости доли превращенного объема (y) от логарифма времени выдержки исходно деформированных ($\epsilon \approx 7.1$) образцов сплава Cu-47Pd в интервале температур от 280 до 440°C (а) и диаграммы изотермического превращения, построенные для степеней превращения 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 и 1.0 (б). Видно (рисунок 3.16), что на завершающем этапе превращения скорость реакции снижается. Такое поведение характерно для диффузионных

превращений и вызвано истощением мест зарождения новой фазы на поздней стадии превращения [61].

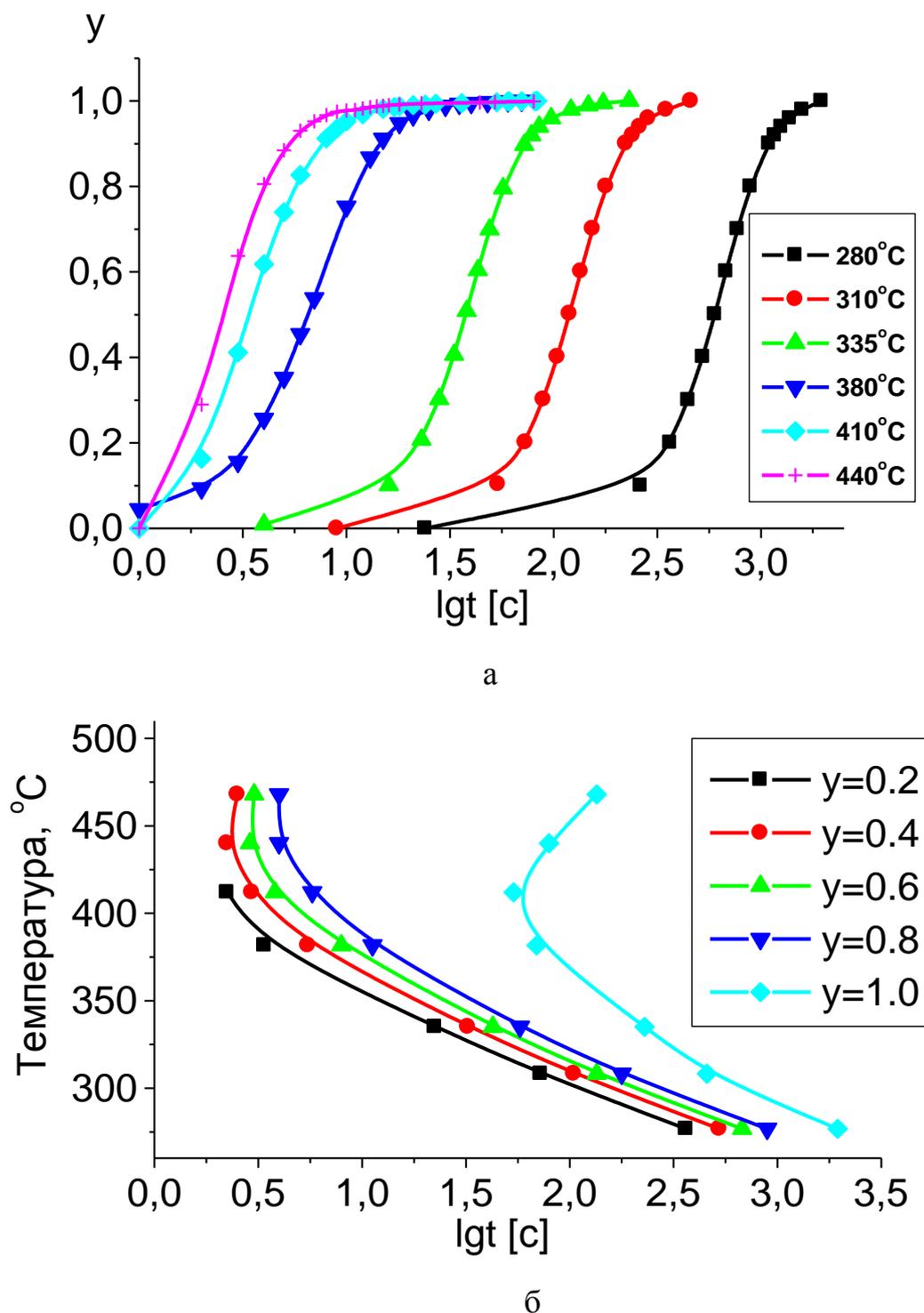


Рисунок 3.16 – Зависимость степени превращения (y) от логарифма времени выдержки при различных температурах (а) и диаграммы кинетики изотермического упорядочения для различных степеней превращения y (б) образцов сплава Cu-47Pd после ИПД ($\epsilon \approx 7.1$)

На графике зависимости $\ln\ln[1/(1-y)]$ от $\ln t$ (рисунок 3.17) на соответствующих кривых приведены вычисленные значения термодинамического параметра n из уравнения Джонсона-Мела-Аврами (методика расчета приведена Приложении В).

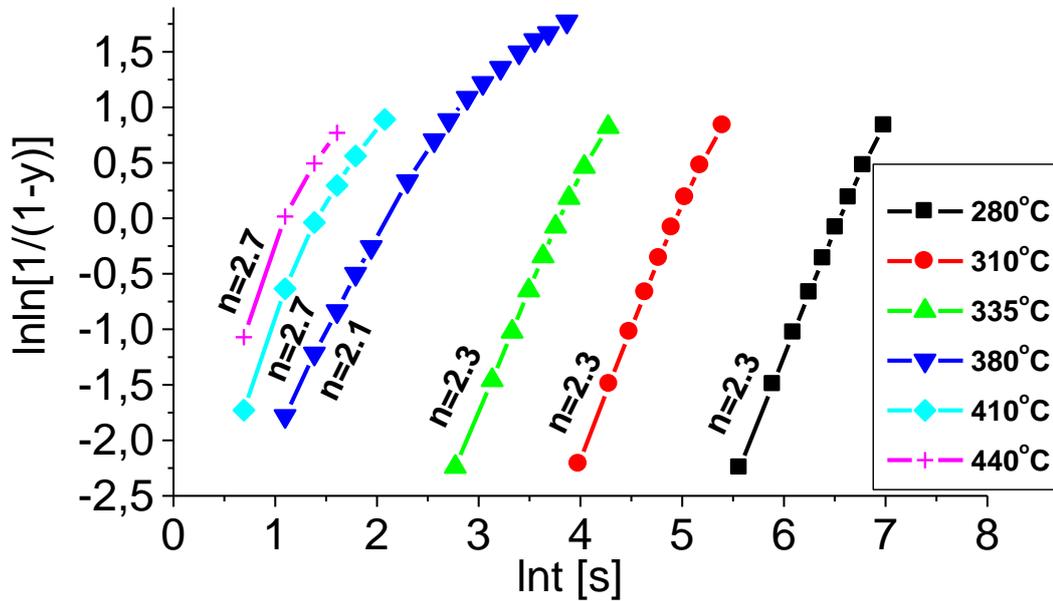


Рисунок 3.17 – Зависимости $\ln\ln[1/(1-y)]$ от $\ln t$, полученные в результате изотермических отжигов исследуемого сплава после ИПД

В соответствии с расчетами по уравнению Аррениуса и рисунку 3.18, энергия активации фазового превращения в сплаве Cu-47Pd после ИПД составляет: $E=110\pm 10$ кДж/моль.

Расчеты энергии активации упорядочения в исходно деформированных сплавах медь-палладий практически не проводились. Лишь в [90] сообщалось, что после деформации на ~30% образцов хорошо упорядоченного сплава Cu-39Pd энергия активации, вычисленная в интервале температур 200-250°C, составила $E \approx 175$ кДж/моль. Поскольку скорость упорядочения сплава Cu-39Pd существенно выше по сравнению со сплавом Cu-47Pd, столь высокое значение энергии активации в [90] по сравнению с величиной, полученной в настоящей работе, требует обсуждения.

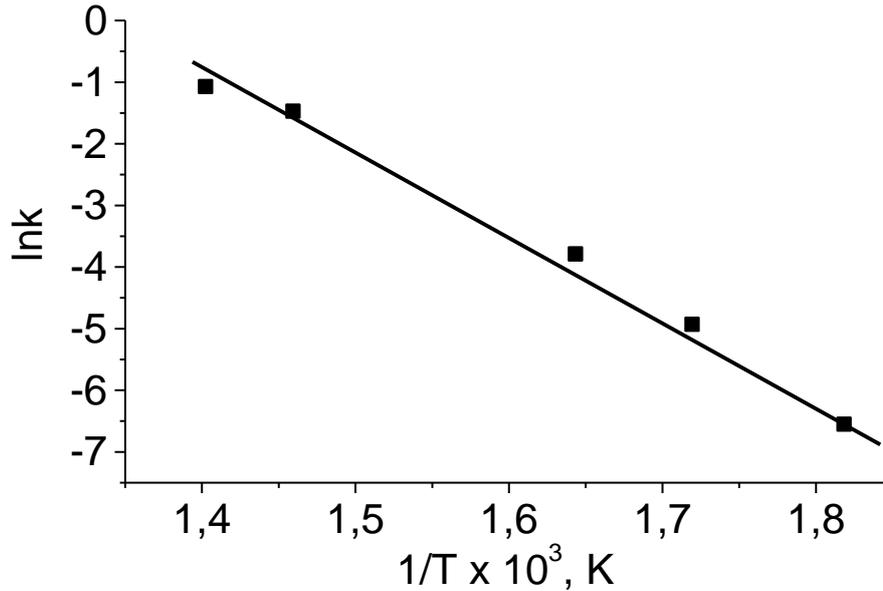


Рисунок 3.18 – График зависимости логарифма константы скорости превращения k от обратной температуры отжига

В [41] было показано, что деформация на 30% упорядоченного сплава Cu-40Pd приводит лишь к небольшому увеличению электросопротивления, вызванному начальными стадиями разупорядочения. Надо еще раз подчеркнуть, что электросопротивление является структурно-чувствительной величиной (см. подраздел 1.2). Так, на электросопротивление деформированных образцов существенное влияние оказывает высокодефектная структура. В процессе отжига сплава после ИПД в сплаве сосуществуют три структурные составляющие, которые вносят вклад в величину электросопротивления: исходная деформированная матрица, зерна упорядоченной фазы и рекристаллизованные зерна разупорядоченной фазы. В работе [90] рассмотрена даже не поздняя стадия фазового превращения, а процессы возврата при низкотемпературном отжиге деформированного упорядоченного сплава Cu-39Pd. Таким образом, в данном случае на электросопротивление материала влияет еще одна структурная составляющая: деформированные кристаллиты упорядоченной фазы.

Энергия активации фазового превращения в сплаве Cu-47Pd после ИПД ($E=110\pm 10$ кДж/моль) сопоставима с величиной энергии активации упорядочения

в предварительно закаленном сплаве ($E=95\pm 10$ кДж/моль). Такой результат оказался неожиданным, поскольку ИПД существенно стимулирует протекание превращения беспорядок-порядок в сплавах медь-палладий, и следовало ожидать более низкого значения энергии активации.

Как правило, исследователи проводят оценку энергии активации упорядочения в исходно закаленных сплавах медь-палладий [22, 62]. Однако и в этом случае имеются структурные особенности материала. Согласно литературным данным [45-48], в сплавах Cu-Pd при закалке от высокой температуры происходит формирование ближнего порядка. Образование концентрационных неоднородностей в объеме материала приводит к тому, что электросопротивление закаленных сплавов медь-палладий выше, чем электросопротивление деформированных образцов (см. рисунок 3.2). Поэтому при деформации исходно закаленного сплава наблюдается аномальная зависимость удельного электросопротивления: с ростом степени деформации происходит снижение удельного электросопротивления [41, 45].

На основе полученных результатов можно заключить, что при изучении кинетики атомного упорядочения с использованием косвенных методов (к примеру, резистометрии) необходимо учитывать влияние различных факторов.

Согласно С-кривым (рисунки 3.12 и 3.16б), время формирования полностью упорядоченного состояния в исходно закаленном образце сплава Cu-47Pd составляет 4×10^3 с. После ИПД на $\epsilon\approx 7.1$ временной интервал фазового превращения снижается до 50 с. Таким образом, предварительная ИПД ускоряет формирование упорядоченной структуры в исследуемом сплаве в 80 раз.

Значения термодинамического параметра n для исходно закаленных ($n\approx 1\div 1.5$) (рисунок 3.14) и для сильно деформированных образцов ($n\approx 2.3\div 2.7$) (рисунок 3.17) также отличаются. Такое различие можно объяснить развитием комплексной реакции (фазовое превращение + рекристаллизация) в предварительно деформированном сплаве.

3.8 Заключение к ГЛАВЕ 3

Установлено, что сплавы Cu-Pd вблизи эквиатомного состава обладают высокими пластическими свойствами за счет протекания в ходе деформации процессов динамического возврата. Путем прокатки без промежуточных отжигов слитка сплава Cu-47Pd получены длинные ленты толщиной в несколько микрометров. Показано, что в результате ИПД формируется ячеистая структура с отдельными кристаллитами (размером $40\div 150$ нм в ленте толщиной 100 мкм и $30\div 70$ нм в ленте толщиной 4.5 мкм) внутри ламелей. Указанные размеры кристаллитов близки к размерам областей когерентного рассеяния, определенным по методу Вильямсона-Холла: (60 и 30 нм, соответственно). Отжиг деформированного сплава приводит к реализации комплексной реакции, когда процессы атомного упорядочения и рекристаллизации протекают одновременно. Обнаружено формирование однофазного, упорядоченного по типу В2 состояния при температуре 400°C , что расходится с фазовой диаграммой. Установлено, что максимальная скорость фазового превращения беспорядок→порядок в сплаве Cu-47Pd приходится на 415°C ; предварительная ИПД снижает время формирования упорядоченной структуры в 80 раз. Расчеты термодинамического параметра n из уравнения Джонсона-Мела-Аврами выявили наличие двух механизмов фазового превращения в исходно закаленном сплаве Cu-47Pd в различных температурных интервалах.

Основные результаты, представленные в этой главе, нашли отражение в публикациях:

1. Кинетика превращения беспорядок→порядок в сплаве Cu-47 ат. % Pd / А.Ю. Волков, В.Р. Бараз, О.С. Новикова, Е.И. Половникова // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2012. – Т.55, N11. – С.17-23.

2. Эволюция микроструктуры и механических свойств сплава Cu - 47Pd (ат. %) в процессе атомного упорядочения после интенсивной пластической деформации / О.В. Антонова, О.С. Новикова, Б.Д. Антонов, А.Ю. Волков // Физика металлов и металловедение. – 2015. – Т.116, N4. – С.424-436.

3. Новикова, О.С. Кинетика $A1 \leftrightarrow B2$ фазовых превращений в сплавах Cu-Pd / О.С. Новикова, А.Ю. Волков // Известия РАН. Серия физическая. – 2014. – Т.78, №8. – С.973-976.

ГЛАВА 4 Кинетика упорядочения в эквиатомном сплаве CuPd

Согласно диаграмме состояния [6], сплав Cu-50Pd при комнатной температуре расположен в двухфазной (A1+B2) области (см. рисунок 1.1). Известны результаты теоретических расчетов, согласно которым переход A1→B2 оказывается энергетически выгодным [35, 36], однако экспериментально однофазное B2-состояние сплава Cu-50Pd не зафиксировано. Решение этой проблемы важно, потому что эквиатомный сплав в упорядоченном состоянии имеет перспективы использования в альтернативной энергетике в качестве мембран [25-34]. В главе 3 на примере сплава Cu-47Pd было показано, что деформация сплавов медь-палладий на высокие степени возможна и приводит к существенному ускорению процессов атомного упорядочения. Влияние ИПД на кинетику формирования упорядоченной структуры в эквиатомном сплаве CuPd ранее не исследовалось.

4.1 Влияние различных исходных состояний на формирование упорядоченной структуры в сплаве CuPd

Вопрос влияния различных исходных состояний на структуру и свойства эквиатомного сплава CuPd был рассмотрен ранее в [7]. Показано, что скорость атомного упорядочения этого сплава мала: при отжиге закаленного от 800°C сплава при различных температурах превращение A1→B2 не происходит. Однако предварительная деформация на 75% приводит к увеличению скорости фазового превращения: после отжига при температуре 400°C в течение одного часа фиксируются начальные стадии атомного упорядочения (рисунок 1.10).

Ниже проведено изучение влияния ИПД и последующих отжигов на формирование микроструктуры и свойств эквиатомного сплава CuPd.

4.1.1 Изменение удельного электросопротивления при нагреве образцов эквиатомного сплава CuPd

На рисунке 4.1 представлены графики температурных зависимостей удельного электросопротивления, полученные при нагреве со скоростью 120 град/ч образцов эквиатомного сплава CuPd, исходное разупорядоченное состояние в которых было получено различными путями. Кривая 1 соответствует

сплаву, закаленному от температуры 700°C , кривая 2 – предварительно деформированному на 90%, кривая 3 – испытывавшему ИПД ($\varepsilon \approx 7.1$).

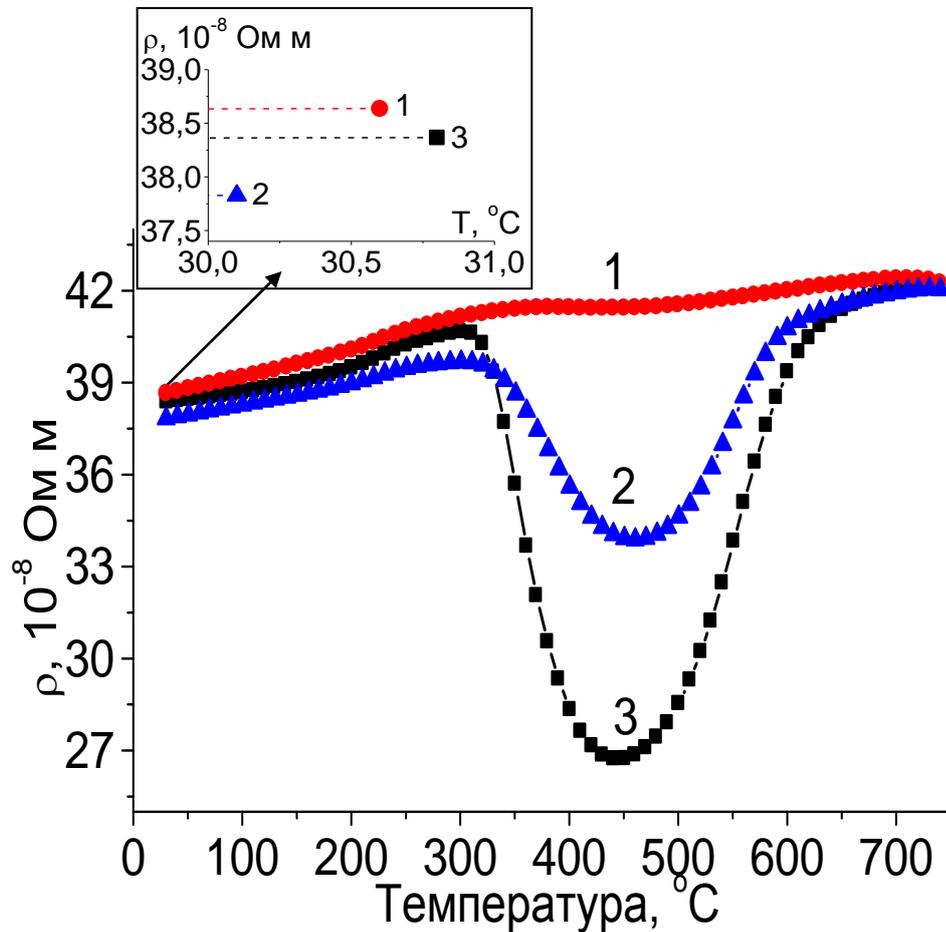


Рисунок 4.1 – Изменение электросопротивления при нагреве со скоростью 120 град/ч образцов сплава CuPd:

1 – закаленное состояние (700°C 1 час, закалка в воду);

2 – деформация: $\delta=90\%$; 3 – деформация: $\varepsilon=7.1$

Видно, что все три образца в исходном состоянии имеют отличающиеся значения удельного электросопротивления (см. вставку на рисунке 4.1). Причем, закаленный образец (кривая 1) имеет самое высокое значение удельного электросопротивления при комнатной температуре $\rho=38.64 \times 10^{-8}$ Ом·м. Пластическая деформация закаленного сплава на 90% приводит к некоторому снижению ρ , вследствие чего кривая 2 на рисунке 4.1 начинается ниже кривой 1

($\rho=37.83 \times 10^{-8}$ Ом·м). Подобное явление уже было зафиксировано ранее: плавное уменьшение удельного электросопротивления в ходе деформации до 90% исходно закаленных образцов сплава Cu-50Pd наблюдали в [45]. В [45] этот эффект связывали с формированием ближнего порядка при закалке сплавов медь-палладий и его постепенным разрушением в ходе пластической деформации. В [41] была построена зависимость удельного электросопротивления от степени пластической деформации закаленного сплава Cu-40Pd. Показано, что минимум наблюдается при деформации в 90%, после чего электросопротивление начинает слабо расти. Наши данные подтверждают эти результаты: после деформации на 90% удельное электросопротивление закаленного сплава Cu-50Pd снижается, а дальнейшее увеличение степени деформации вызывает повышение электросопротивления (до $\rho=38.36 \times 10^{-8}$ Ом·м после ИПД).

Температурные зависимости электросопротивления при нагреве (рисунок 4.1) демонстрируют влияние исходного состояния на кинетику фазовых превращений беспорядок \leftrightarrow порядок в исследуемом сплаве. К примеру, при нагреве закаленного сплава наблюдается практически линейная зависимость (кривая 1 на рисунке 4.1). Отсюда можно заключить, что в данных экспериментальных условиях фазовых превращений в закаленном материале не происходит. Снижение электросопротивления в интервале температур 300-450°C наблюдается только в предварительно деформированных образцах (кривые 2 и 3), причем наиболее сильно этот эффект проявляется в образце после ИПД. Ранее неоднократно было показано, что падение электросопротивления в данном температурном интервале вызвано формированием упорядоченной структуры в сплавах Cu-Pd [8, 40, 53, 62]. Дальнейший нагрев вызывает рост удельного электросопротивления, что связано с протекающими в образцах процессами разупорядочения. При температуре 730°C электросопротивление всех исследованных образцов становится примерно одинаковым по значению вне зависимости от исходного состояния (т.е. состояние материала приближается к равновесному).

4.1.2 Взаимосвязь удельного электросопротивления и фазового состава образцов эквиатомного сплава CuPd при изотермической выдержке при температуре 350°C

На рисунке 4.2 приведены графики зависимости удельного электросопротивления образцов эквиатомного сплава CuPd от продолжительности отжига при температуре 350°C. Измерения электросопротивления проводились при комнатной температуре, после закалки образца в воду; максимальное время термообработки составляло 2.6×10^3 ч (3.5 месяца). Исходные состояния образцов в этом эксперименте: закаленное состояние (700°C 1 час, охлаждение в воде), и после деформации на $\delta=90\%$ и на $\varepsilon \approx 7.1$.

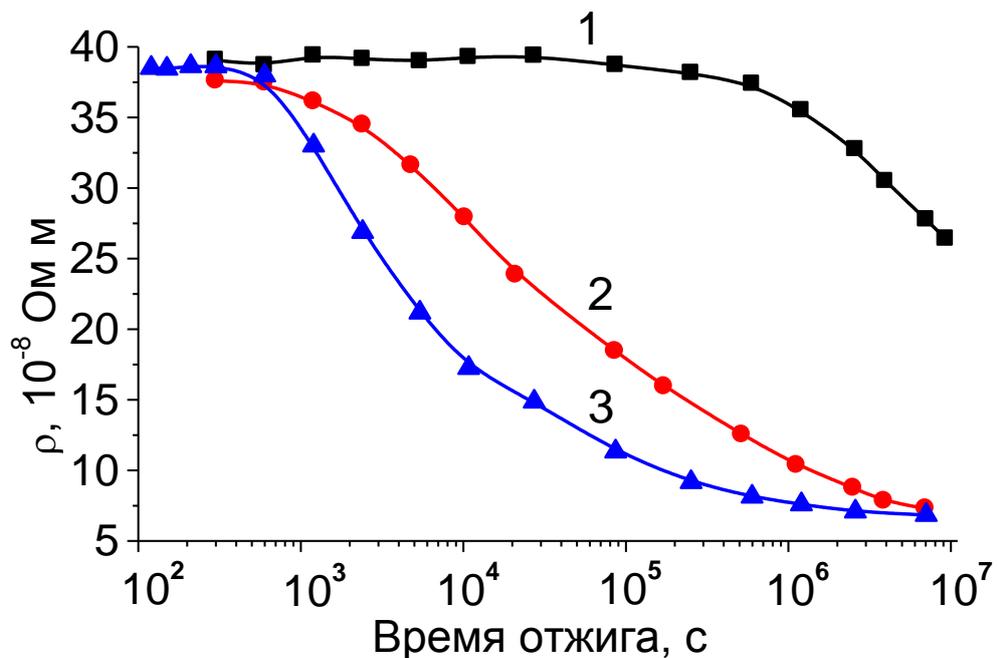


Рисунок 4.2 – Зависимость удельного электросопротивления от времени выдержки при температуре 350°C образцов сплава CuPd, находящихся в различных исходных состояниях: 1 – закаленное состояние (700°C, 1 час, закалка); 2 – деформация: $\delta=90\%$; 3 – деформация: $\varepsilon \approx 7.1$

Видно, что значения удельного электросопротивления всех образцов в исходном состоянии отличаются, что уже отмечалось нами ранее (рисунок 4.1).

Отжиг при температуре 350°C вызывает падение электросопротивления всех исследованных образцов (рисунок 4.2). Электросопротивление закаленного сплава начинает изменяться после длительного инкубационного периода: небольшое снижение наблюдается после выдержки более 24 часов (кривая 1 на рисунке 4.2). По сравнению с закаленным состоянием, сплав, деформированный на 90% (кривая 2), имеет более высокую скорость превращения. Наиболее сильное падение электросопротивления наблюдается в образце, испытывавшем ИПД (кривая 3). После отжига при температуре 350°C продолжительностью 1.1×10^3 ч (1.5 месяца) удельное электросопротивление данного образца принимает значение $\rho = 6.84 \times 10^{-8}$ Ом·м и далее не изменяется. Полученное значение ρ значительно меньше величины, указанной в [40] в качестве минимальной для близкого по составу сплава.

Изменение электросопротивления связано с проходящими в сплаве фазовыми превращениями. Такое сопоставление можно провести путем сравнения резистометрических данных (рисунок 4.2) с результатами рентгеноструктурного анализа (рисунки 4.3 и 4.4).

После закалки от 700°C исследуемый сплав имеет однофазную ГЦК-структуру (A1) (рентгенограмма 1 на рисунке 4.3). По полученным данным, параметр решетки закаленного сплава составляет: $a = 0.3765$ нм, что близко к опубликованному в [6] значению параметра решетки закаленного сплава Cu-49.9Pd: $a = 0.3767$ нм.

Выдержка закаленного сплава при температуре 350°C в течение 334 часов (2 недели) переводит его в двухфазное (A1+B2) состояние (рентгенограмма 2 на рисунке 4.3). Видны острые пики большой интенсивности от фазы A1 и отражения малой интенсивности от B2-фазы. Увеличение времени выдержки до 2.6×10^3 ч (3.5 месяцев) приводит лишь к небольшому росту интенсивности рефлексов B2-фазы (рентгенограмма 3 на рисунке 4.3). Основной объем материала остается разупорядоченным. Параметры решетки разупорядоченной и упорядоченной фаз в этом случае составляют: $a = 0.3766$ нм и $a = 0.2977$ нм, соответственно.

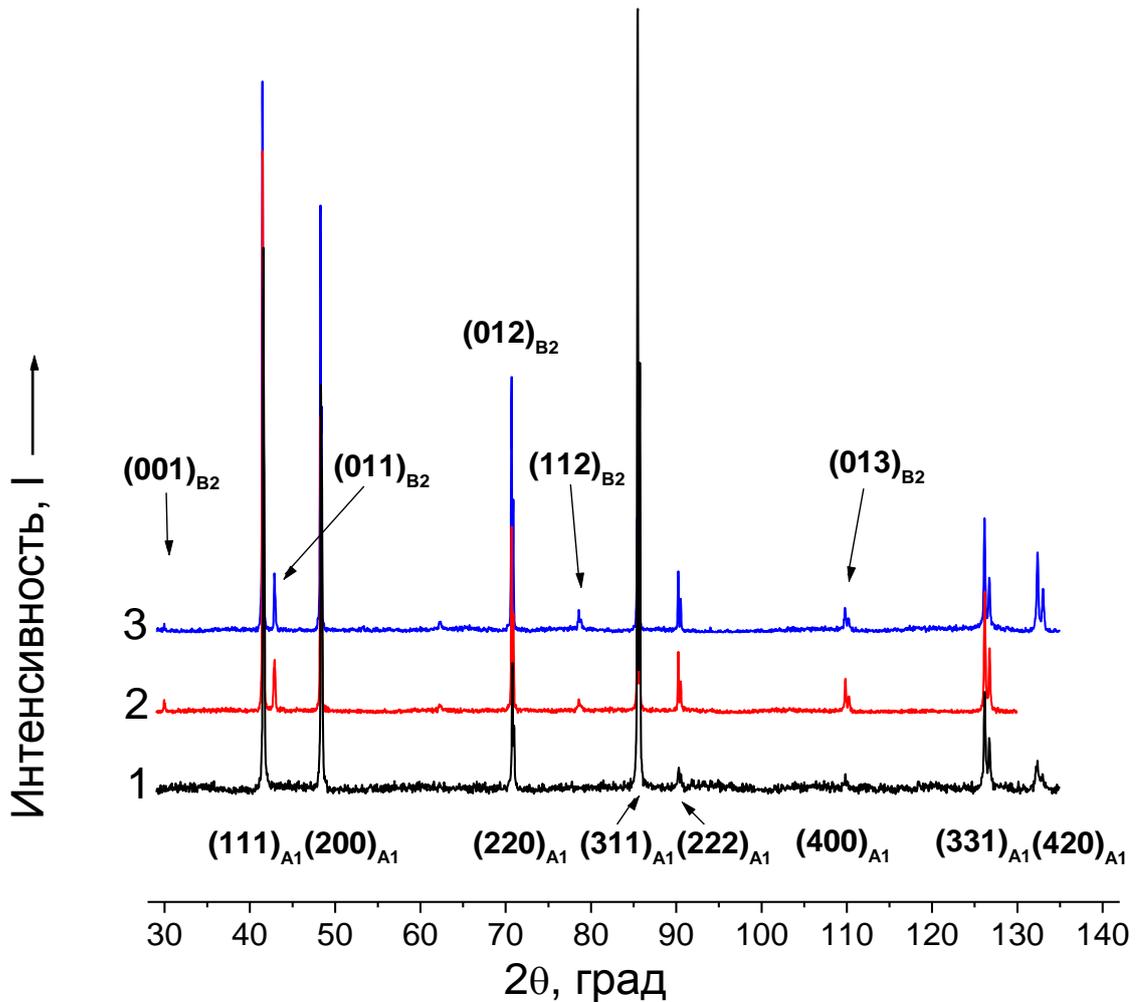


Рисунок 4.3 – Результаты рентгеноструктурного анализа закаленных образцов эквиатомного сплава: 1 – исходное состояние;
 2 – выдержка при температуре 350°C в течение 334 часов;
 3 – выдержка при температуре 350°C в течение 2.6×10^3 ч (3.5 месяцев)

Исследуемый сплав после ИПД, так же как после закалки от 700°C, имеет однофазную ГЦК-структуру (рентгенограмма 1 на рисунке 4.4). Однако рентгенограмма этого образца отличается от закаленного состояния наличием ярко выраженной текстуры: интенсивность пика (220) на порядок больше остальных. Как известно, при холодной прокатке сплавов с гранцентрированной кубической решеткой развивается главная текстура прокатки с плоскостью $\{110\}$, параллельной плоскости прокатки, и направлением $\langle 112 \rangle$, параллельным направлению прокатки [91]. Параметр решетки сплава, претерпевшего ИПД,

$a=0.3770$ нм несколько превышает параметр решетки этого сплава в закаленном состоянии. Литературные данные по параметру решетки сильно деформированного эквиатомного сплава CuPd отсутствуют.

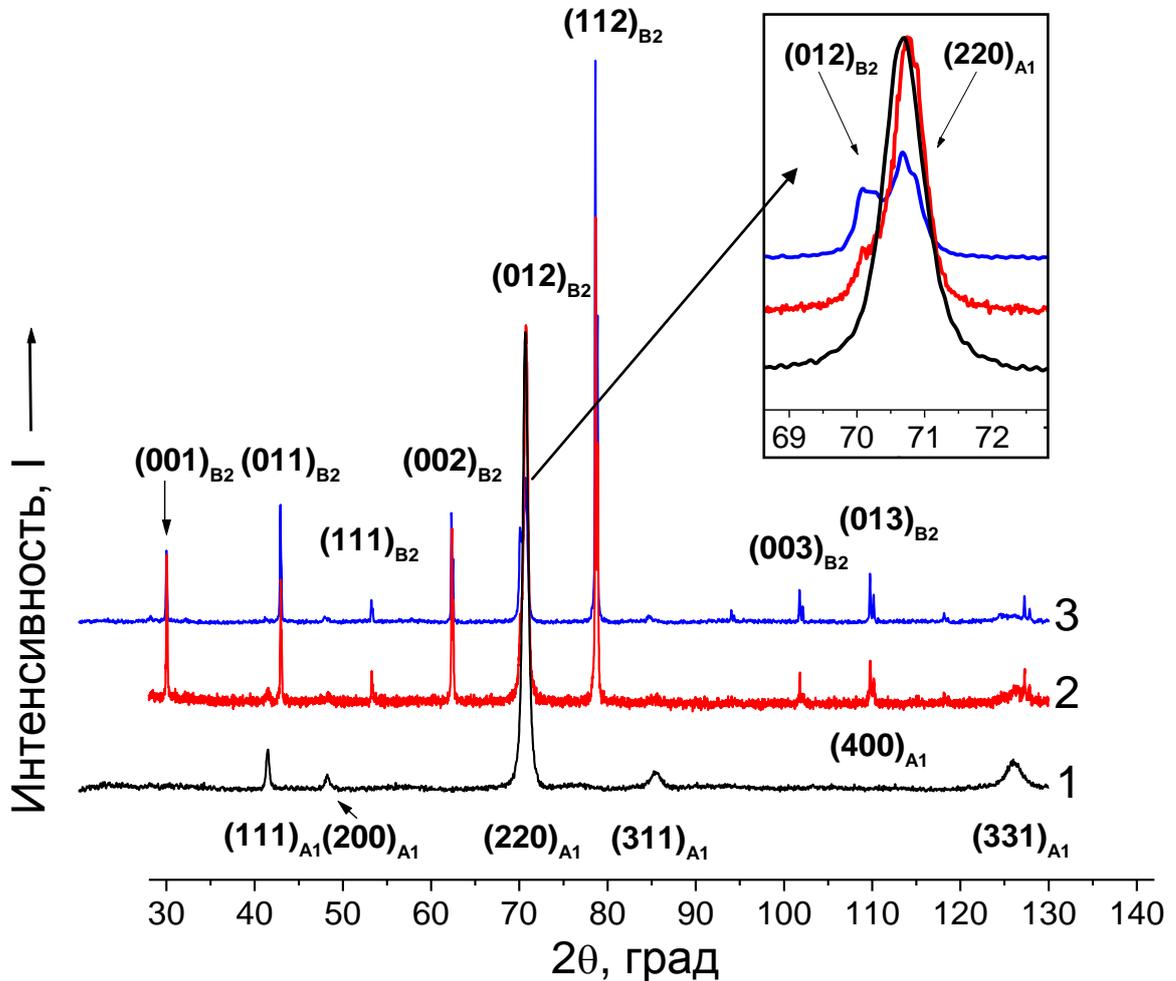


Рисунок 4.4 – Результаты рентгеноструктурного анализа образцов эквиатомного сплава CuPd после ИПД ($\varepsilon \approx 3.8$): 1 – исходное состояние; 2 – ИПД + 350°C 334 часа; 3 – ИПД + 350°C 2.6×10^3 ч (3.5 месяца)

Также следует отметить, что на рентгенограмме образца, подвергнутого деформации $\varepsilon \approx 3.8$, наблюдается четкая система линий ГЦК-структуры с острыми пиками (рентгенограмма 1 на рисунке 4.4). Как правило, сильная пластическая деформация, приводит к заметному уширению пиков, что наблюдали, к примеру, на меди, подвергнутой интенсивной деформации кручением под высоким

давлением и равноканальному угловому прессованию [92]. Микроструктуру деформированного сплава Cu-40Pd изучали в работах [41, 90], в которых показано, что при увеличении степени деформации размер областей когерентного рассеяния постепенно уменьшается до 15-30 нм и далее практически не изменяется. Как следует из проведенной нами по методу Вильямсона-Холла оценки, размер областей когерентного рассеяния в исследуемом сплаве после ИПД составляет ~37 нм (методика расчета, а также график Вильямсона-Холла для эквиатомного сплава CuPd после ИПД ($\epsilon \approx 3.8$) приведены в Приложении А).

После выдержки сплава CuPd, предварительно подвергнутого ИПД ($\epsilon \approx 3.8$), при температуре 350°C в течение 334 часов также наблюдается двухфазное состояние (рентгенограмма 2 на рисунке 4.4). Однако в данном случае в сплаве преобладает упорядоченная фаза: на рентгенограмме обнаруживаются интенсивные линии В2-фазы ($a=0.2977$ нм), на фоне которых наблюдается несколько пиков малой интенсивности от разупорядоченной фазы ($a=0.3767$ нм). После отжига в течение 2.6×10^3 ч (3.5 месяцев) (рентгенограмма 3 на рисунке 4.4) сплав остается двухфазным - (A1+B2). Причем, на рентгенограммах 2 и 3 при $2\theta \approx 71$ град формируется двойной пик, содержащий отклик от обеих фаз (см. вставку на рисунке 4.4). Очевидно, что в данном случае наблюдается текстура рекристаллизации [93]: возникшая после сильной деформации преимущественная ориентировка кристаллитов $(220)_{A1}$ не исчезла при последующем отжиге, а перешла в новую ориентировку $(012)_{B2}$. Можно отметить, что закаленные образцы уже обладают текстурой, которая формируется на стадии приготовления образцов (см. рентгенограмму 1 на рисунке 4.3).

Параметры решетки упорядоченной В2 и разупорядоченной А1 фаз эквиатомного сплава медь-палладий после различных обработок приведены в таблице 4.1. Значения параметра решетки разупорядоченной фазы близки к рассчитанным по формуле (1) (см. главу 2), параметр решетки упорядоченной фазы ниже расчетных значений.

Таблица 4.1 – Параметры решетки упорядоченной В2 и разупорядоченной А1 фаз

№	Обработка	a_{A1} , нм	a_{B2} , нм
1	700°C, 1 ч, охлаждение в воде	0.3765	-
2	Обработка 1 + 350°C, 334 ч, охлаждение в воде	0.3766	0.2977
3	Обработка 1 + 350°C, 2.6×10^3 ч, охлаждение в воде	0.3765	0.2977
4	ИПД ($\epsilon \approx 3.8$)	0.377	-
5	Обработка 4 + 350°C, 334 ч, охлаждение в воде	0.3767	0.2977

Итак, данные рентгеноструктурного анализа на рисунках 4.3 и 4.4 хорошо согласуются с результатами резистометрии (рисунок 4.2). В закаленном сплаве после отжига в течение 2.6×10^3 ч (3.5 месяцев) при температуре 350°C процесс формирования упорядоченной фазы только начинается. Это вызывает небольшое снижение электросопротивления и приводит к появлению рентгеновских отражений малой интенсивности от В2-фазы. В свою очередь, такая же термообработка образца после ИПД приводит к резкому падению электросопротивления, что вызвано быстрым образованием упорядоченной структуры; к концу отжига в сплаве остается лишь небольшое количество разупорядоченной фазы (рентгенограмма 3 на рисунке 4.4).

Полученные результаты подтвердили, что предварительная ИПД значительно ускоряет процесс упорядочения в исследуемом сплаве при последующих термообработках. Это дает основание полагать, что длительный

отжиг эквИАтомного сплава CuPd после ИПД может привести к формированию в нем однофазного упорядоченного состояния.

4.2 Оценка энергии активации атомного упорядочения эквИАтомного сплава CuPd после ИПД

Данные, необходимые для расчета энергии активации упорядочения, были получены на основе измерения удельного электросопротивления при изотермических отжигах. Методика расчета описана в Приложении В.

Доля превращенного объема (y) при переходе разупорядоченного состояния сплава в упорядоченное была рассчитана по формуле (В.1) (см. Приложение В). Следует отметить, что ранее формула (В.1) использовалась для описания кинетики атомного упорядочения только закаленных сплавов Cu-Pd. Как было установлено ранее [12], в этом случае на границах зерен исходной, разупорядоченной фазы возникают и растут зародыши упорядоченной фазы. В предварительно деформированном сплаве фазовое превращение сопровождается еще одной твердотельной реакцией: рекристаллизацией [94]. Кроме того, следует учитывать, что, согласно фазовой диаграмме (рисунок 1.1), формирования полностью упорядоченной структуры в исследуемом сплаве не происходит: в равновесном состоянии наблюдается смесь фаз (A1+B2). Таким образом, в ходе низкотемпературного отжига после ИПД в исследуемом сплаве сосуществуют три структурных составляющих: исходная деформированная матрица, зерна упорядоченной фазы и рекристаллизованные зерна разупорядоченной фазы.

В данной работе предполагается, что снижение электросопротивления в ходе отжига (рисунок 4.2) происходит только из-за процессов атомного упорядочения. Очевидно, что уменьшение удельного электросопротивления сплава в ходе отжига после ИПД также может быть вызвано уменьшением плотности дефектов в структуре. Однако влияние процессов рекристаллизации на электросопротивление сплава в данном случае очень мало. Как показано на рисунках 4.1 и 4.2, значения удельного электросопротивления сплава после ИПД ($\rho=38.36 \times 10^{-8}$ Ом·м) и в рекристаллизованном разупорядоченном состоянии ($\rho=38.64 \times 10^{-8}$ Ом·м) близки. Влиянием других факторов на рассеяние электронов

при комнатной температуре можно пренебречь. К примеру, снижение электросопротивления сплава вследствие уменьшения числа границ различного типа, вызванного длительным отжигом, можно определить только при криогенных температурах, когда отсутствуют тепловые колебания решетки [23].

Таким образом, далее будем считать, что наблюдаемое в ходе отжига падение удельного электросопротивления (см. рисунок 4.2) отражает только один процесс: атомное упорядочение. Отсюда следует, что формула (В.1) позволяет вычислить степень превращения (y) при упорядочении исходно деформированного сплава CuPd. Для описания кинетики другого процесса, протекающего в исследуемом сплаве одновременно с упорядочением: рекристаллизации – требуется привлечение иных методик, к примеру, электронной микроскопии.

На рисунке 4.5 представлены зависимости электросопротивления образцов исследуемого сплава после ИПД от времени выдержки при температурах: 250°C, 275°C, 300°C, 350°C, 400°C, 450°C. Продолжительность отжигов составляла 336 часов (2 недели).

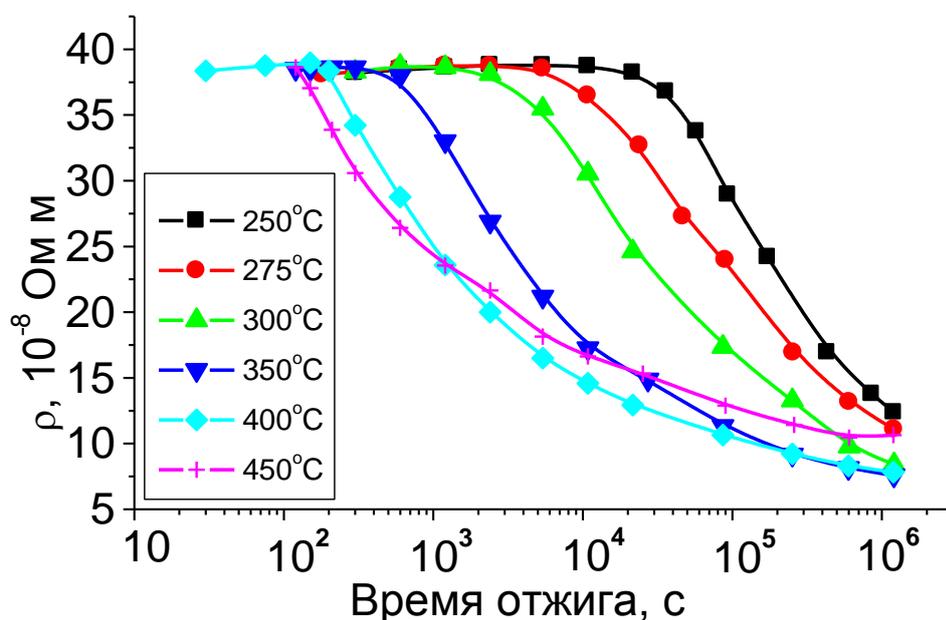


Рисунок 4.5 – Изменение электросопротивления исходно деформированного сплава CuPd от времени отжига при различных температурах

Снижение электросопротивления наблюдается после некоторого инкубационного периода во всем исследованном интервале температур и вызвано фазовым превращением беспорядок→порядок. При температуре 450°C упорядочение проходит достаточно активно: удельное электросопротивление достигает минимального значения через 1 неделю (168 ч) выдержки; при температуре 400°C для этого требуется 2 недели (336 ч). Как следует из рисунка 4.2, для получения равновесного фазового состава при температуре 350°C необходимо 1.5 месяца (1.1×10^3 ч). При дальнейшем снижении температуры скорость фазового превращения становится настолько малой, что достижение состояния равновесия в ходе изотермических экспериментов становится чрезвычайно длительным по времени. Поэтому был проведен поиск методик, использование которых может ускорить формирование равновесного состояния.

Рисунок 4.6 демонстрирует изменение электросопротивления образцов исследуемого сплава от времени выдержки при температуре 275°C. Кривая 1 соответствует образцу после ИПД. Кривые 2 и 3 показывают, что использование определенной последовательности при проведении термомеханической обработки позволяет значительно ускорить процессы упорядочения. Это вызвано предварительным формированием зародышей упорядоченной фазы в деформированной матрице сплава [8], вследствие чего для начала фазового превращения инкубационный период не требуется. Самую высокую объемную долю упорядоченной фазы имеет образец после двойной термомеханической обработки, именно поэтому кривая 3 лежит ниже других. Разработанный способ термомеханической обработки является секретом производства (ноу-хау) Института физики металлов.

На основе этих результатов было получено равновесное фазовое состояние исследуемого сплава при температуре 300°C. Образцы сплава отжигались при температуре 300°C в течение 1.1×10^3 ч (1.5 месяцев) с использованием двойной термомеханической обработки (см. кривую 3, рисунок 4.6). Электросопротивление достигает минимального значения $\rho = 5.94 \times 10^{-8}$ Ом·м и не изменяется после дополнительного отжига при температуре 300°C в течение двух

неделя. Чтобы сформировать равновесное фазовое состояние сплава при температуре 250°C, в образце предварительно было получено равновесное состояние при температуре 300°C, затем он медленно охлаждался от 300°C до 250°C и выдерживался при температуре 250°C в течение двух недель. Электросопротивление сплава после такой обработки снижается до значения $\rho=5.57 \times 10^{-8}$ Ом·м.

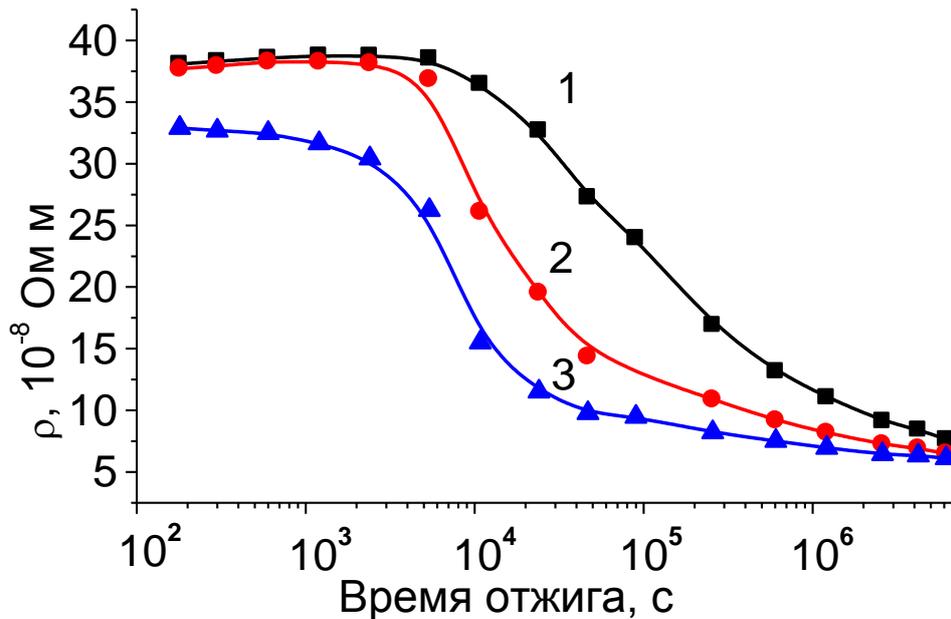


Рисунок 4.6 – Изменение электросопротивления образцов эквиатомного сплава CuPd в ходе изотермического отжига при температуре 275°C: 1 – ИПД ($\epsilon \approx 7.1$); 2 – термомеханическая обработка (ноу-хау ИФМ УрО РАН); 3 – двойная термомеханическая обработка (ноу-хау ИФМ УрО РАН)

Минимальное значение электросопротивления, достигнутое в этом сплаве, составило $\rho=5.48 \times 10^{-8}$ Ом·м. Оно было получено с помощью длительного ступенчатого отжига исследуемого сплава после ИПД, который включал формирование равновесного состояния в результате длительного отжига при температуре 350°C, охлаждение от 350°C до 200°C со скоростью 50 градусов в неделю с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью 20 градусов в сутки.

Как было указано выше, для расчета доли превращенного объема (y) из резистометрических данных требуется знание значений удельного электросопротивления в исходном разупорядоченном (ρ_1 в формуле В.1 в Приложении В) и равновесном состоянии при данной температуре (ρ_2). На рисунке 4.5 можно проследить изменение текущего значения электросопротивления (ρ_t) от времени отжига при различных температурах.

На рисунке 4.7 приведены зависимости доли превращенного объема (y) от логарифма времени выдержки образцов эквиатомного сплава CuPd при различных температурах. Хорошо видно, что на завершающем этапе превращения скорость реакции снижается. К примеру, после обработки при температуре 350°C в течение одного часа доля превращенного объема составляет 50%. Через две недели термообработки превращение близко к завершению: $y=0.94$. Однако для прохождения реакции в оставшемся объеме (чтобы $y=1.0$) требуется выдержка в течение еще одного месяца (~ 720 ч). Такое поведение характерно для диффузионных превращений и вызвано исчерпанием мест зарождения новой фазы на поздней стадии превращения [61]. Более отчетливо снижение скорости фазового превращения можно наблюдать на рисунке 4.6 (кривая 3).

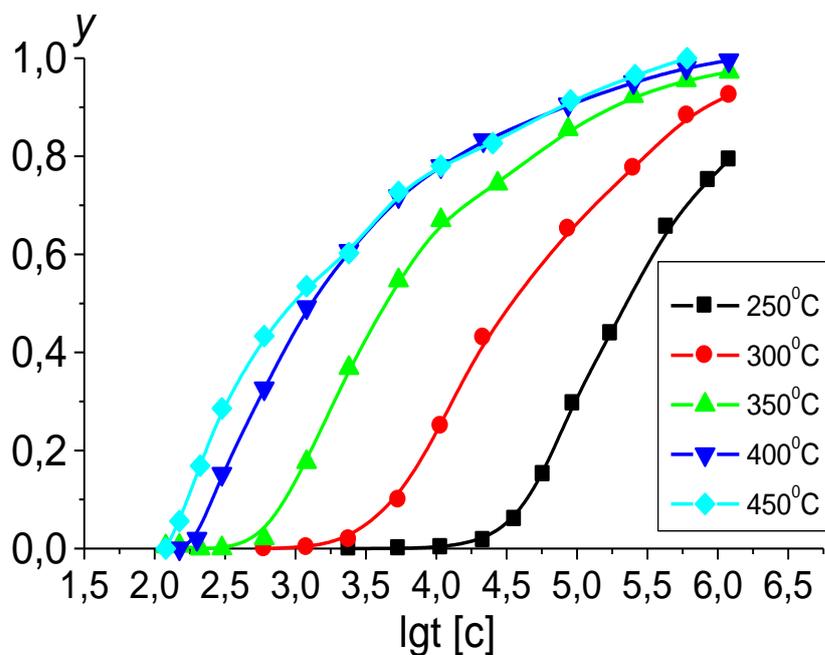


Рисунок 4.7 – Зависимость степени превращения (y) от логарифма времени выдержки образцов сплава CuPd при различных температурах

На рисунке 4.8 приведены диаграммы изотермического превращения сплава CuPd, построенные для степеней превращения 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 и 1.0.

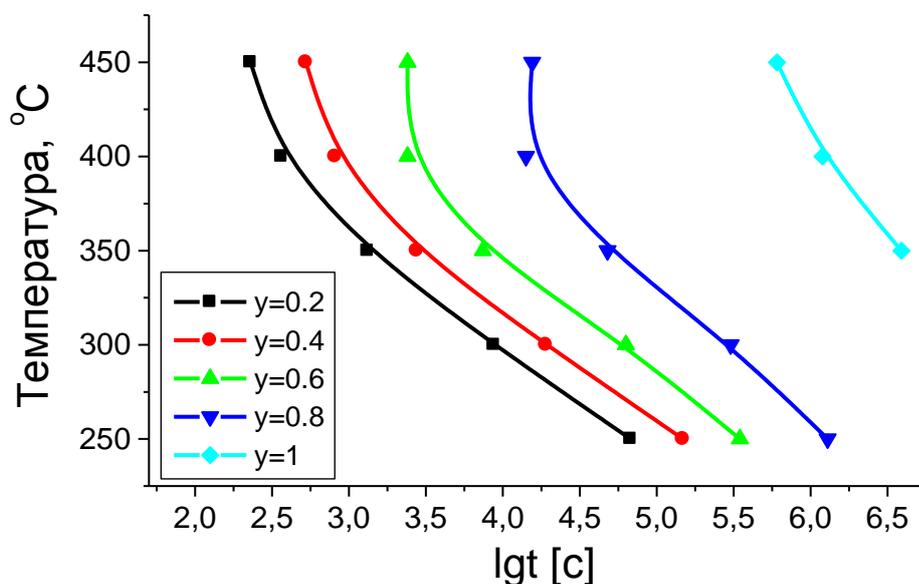


Рисунок 4.8 – Диаграммы кинетики изотермического упорядочения сплава Cu-50Pd после ИПД ($\epsilon \approx 7.1$) для различных степеней превращения

На графике зависимости $\ln \ln[1/(1-y)]$ от $\ln t$ (рисунок 4.9) на соответствующих кривых приведены вычисленные значения параметра n из уравнения Джонсона-Мела-Аврами. В соответствии с полученными результатами, на начальной стадии превращения $n \approx 0.8$ в интервале температур от 250 до 350°C. При более высоких температурах значение этого параметра повышается и достигает $n \approx 2.5$ при 450°C. Согласно [61], изменение значения n отражает смену механизма превращения. Можно предположить, что резкое увеличение n при повышенных температурах вызвано приближением к границе фазового перехода $(A1+B2) \rightarrow A1$ (рисунок 1.1). На конечной стадии превращения параметр $n \approx 0.35$ во всем исследованном интервале температур (рисунок 4.9). В этом случае происходит только рост слоя новой фазы [61], который, вероятно, не зависит от механизма зарождения. Значения термодинамического параметра n для эквиатомного сплава совпадают со значениями для сплава Cu-47Pd (рисунок 3.17) лишь при повышенных температурах (440-450°C). По-видимому, механизм превращения $A1 \rightarrow B2$ в эквиатомном сплаве CuPd при температурах ниже 450°C

отличается от механизма фазового перехода в сплаве Cu-47Pd. Возможно, именно этим объясняется столь большая разница в скоростях упорядочения этих двух близких по составу сплавов.

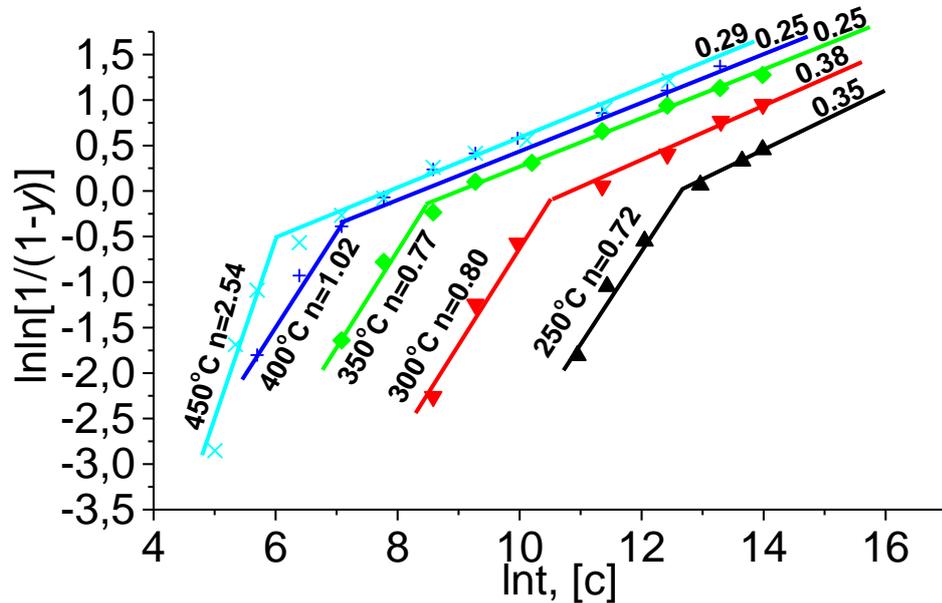


Рисунок 4.9 – Зависимости $\ln\ln[1/(1-y)]$ от $\ln t$, полученные в результате изотермических отжигов исследуемого сплава

В соответствии с расчетами по уравнению Аррениуса (11) и рисунком 4.10, энергия активации фазового превращения в сплаве Cu-50Pd после ИПД составляет: $E=105\pm 10$ кДж/моль, что близко к энергии активации атомного упорядочения сильно деформированного сплава Cu-47Pd.

Ранее энергия активации упорядочения неоднократно определялась для сплавов Cu-Pd, разупорядоченных с помощью закалки [62, 77, 95]. К примеру, в [62] было показано, что энергия активации фазового превращения беспорядок-порядок в исходно закаленных сплавах Cu-Pd с увеличением содержания палладия от 44 до 48 ат.% уменьшается от 99 до 66 кДж/моль. Выполнить подобный расчет для закаленного сплава CuPd не представляется возможным вследствие необходимости проведения чрезвычайно длительных изотермических отжигов.

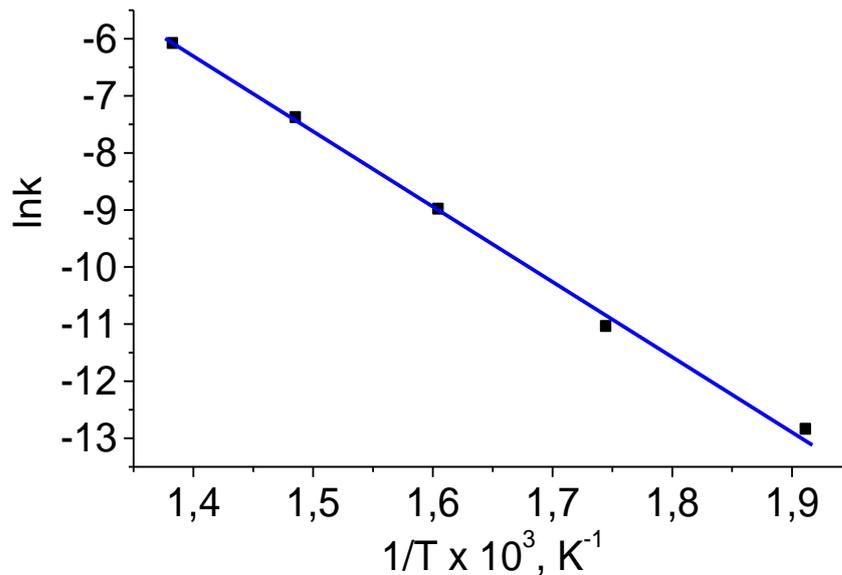


Рисунок 4.10 – График зависимости логарифма константы скорости превращения k от обратной температуры отжига

4.3 Структура и свойства эквиатомного сплава CuPd в хорошо упорядоченном состоянии

Длительный ступенчатый отжиг сплава CuPd после ИПД, включающий охлаждение от 350°C до 200°C со скоростью 50 градусов в неделю с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью 20 градусов в сутки, позволил получить структурное состояние с чрезвычайно низким удельным электросопротивлением: $\rho = 5.48 \times 10^{-8}$ Ом·м. Это существенно ниже указанного в литературе минимального значения удельного электросопротивления для сплава Cu–50.38 ат.% Pd $\rho = 14.4 \times 10^{-8}$ Ом·м [40].

Рентгеновская дифрактограмма образца в полученном структурном состоянии представлена на рисунке 4.11, на ней в явном виде присутствуют линии только В2-фазы. Однако, некоторое превышение над фоном в углах $2\theta \sim 41$ град и $2\theta \sim 47$ град (что соответствует положениям линий (111)_{ГЦК} и (200)_{ГЦК}) указывает на присутствие следов разупорядоченной фазы в материале. Параметр решетки В2-фазы в исследуемом сплаве составляет: $a = 0.2978$ нм, что близко к значению, указанному в [6] для аналогичного по составу сплава медь-палладий: $a = 0.2977$ нм.

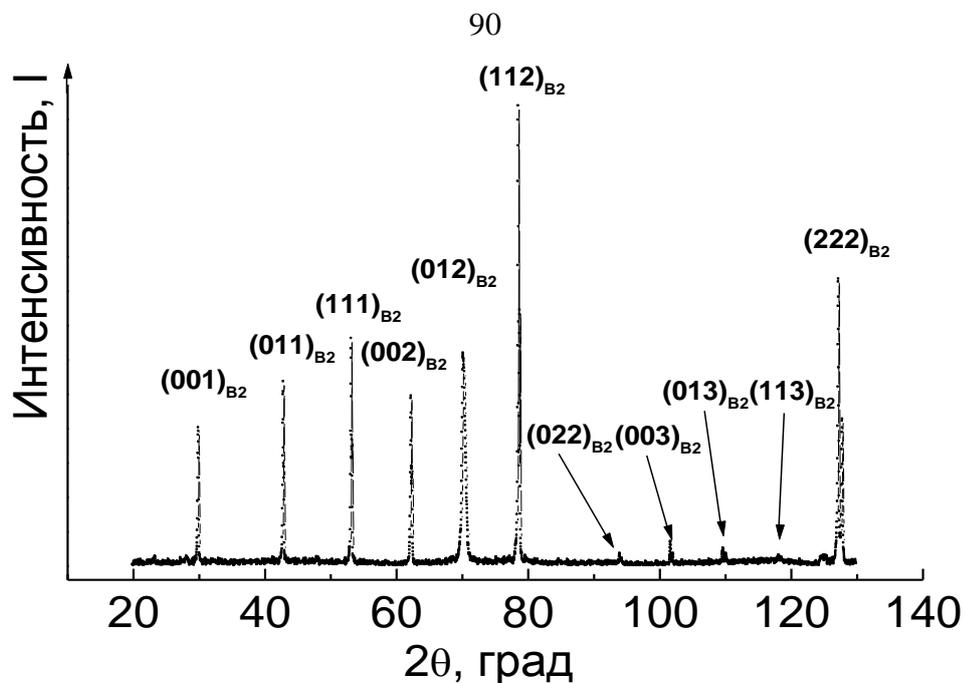


Рисунок 4.11 – Рентгеновская дифрактограмма образца эквиатомного сплава CuPd после ИПД и длительного упорядочения

Степень атомного дальнего порядка η вычислялась по данным рентгеноструктурного анализа (описание методики расчета приведено в Приложении Б). Для определения η были выбраны сверхструктурные линии (001), (113), (003) и структурные – (002), (112), (222).

Как известно [96], степень атомного дальнего порядка η можно определить по рентгенограмме из соотношения площадей под сверхструктурным и структурным дифракционными пиками. Из соотношения I_{001}/I_{002} на рисунке 4.11 следует, что в образце исследуемого сплава после ИПД и длительного упорядочения степень дальнего порядка принимает значение $\eta \sim 1.1$. Полученное значение не имеет физического смысла. Можно предположить, что для сильно текстурированного материала выбранная методика расчета степени дальнего порядка дает большую погрешность.

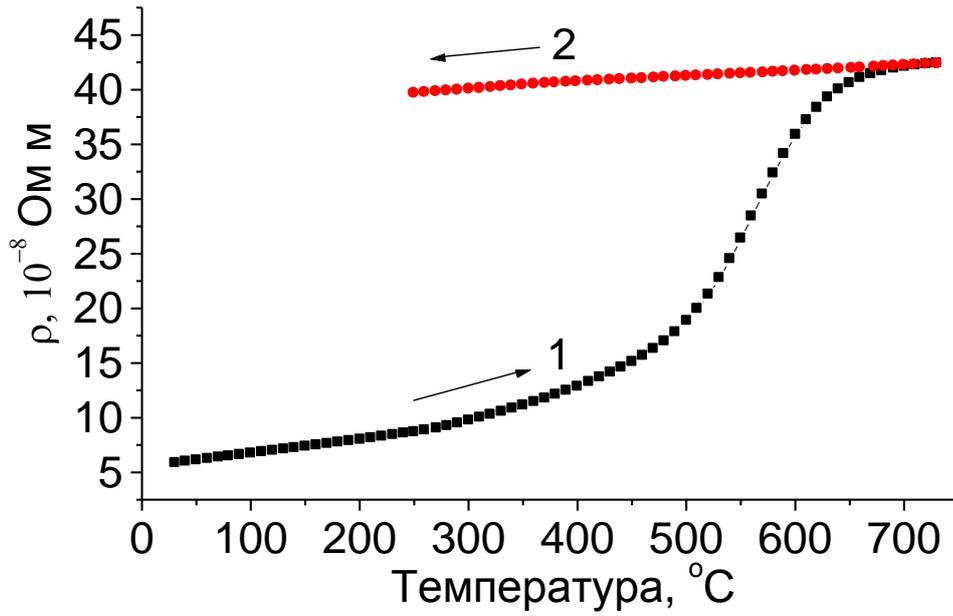
В работе Робертса [97] был предложен метод вычисления η , который можно применять для высоко текстурированных материалов. Для определения степени атомного дальнего порядка в упорядоченном сплаве CuAu, в [97] использовалось значение η , полученное усреднением значений для различных пар сверхструктурного и структурного дифракционных пиков. Значения η ,

полученные в настоящей работе на основе подхода Робертса, приведены в таблице 4.2. Вычисленное среднее значение степени дальнего атомного порядка в образце эквиатомного сплава CuPd после ИПД и длительной обработки составляет $\eta=0.97$. Такая высокая степень дальнего порядка соответствует чрезвычайно низкому значению удельного электросопротивления, ρ , сплава в данном структурном состоянии.

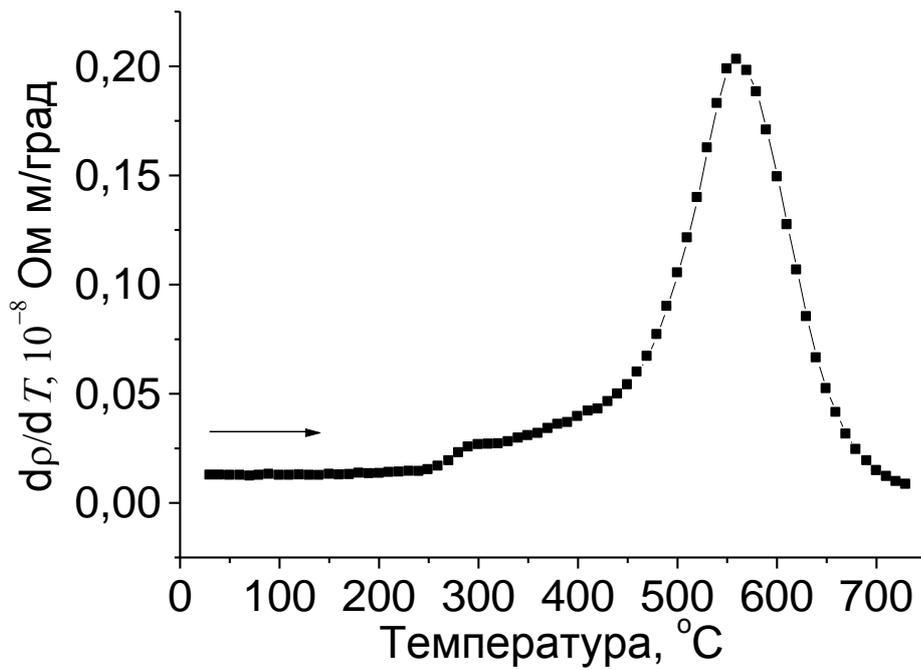
Таблица 4.2 – Значения параметра атомного дальнего порядка эквиатомного сплава CuPd после ИПД и длительного упорядочения

Сравниваемые пары пиков		Степень порядка, η
Сверхструктурные	Структурные	
001	002	1.10
001	112	0.85
113	002	0.92
003	222	0.94
111	222	1.06
		Средняя величина $\eta=0.97$

На рисунке 4.12а представлены температурные зависимости удельного электросопротивления, полученные при нагреве (кривая 1) и охлаждении (2) со скоростью 120 град/ч образца исследуемого сплава после длительного упорядочения. При нагреве до 730°C электросопротивление образца значительно возрастает. Как было показано выше, это соответствует практически полному разупорядочению сплава. При последующем охлаждении этого образца (кривая 2 на рисунке 4.12а) наблюдается линейная зависимость $\rho(T)$, что еще раз наглядно демонстрирует чрезвычайно низкую скорость фазового превращения беспорядок→порядок в материале, разупорядоченном отжигом при высокой температуре (см. также кривую 1 на рисунках 4.1 и 4.2).



а



б

Рисунок 4.12 – Изменение электросопротивления при нагреве (1) и охлаждении (2) со скоростью 120 град/ч (а) и температурная производная электросопротивления при нагреве (б) образца хорошо упорядоченного эквиатомного сплава CuPd

На рисунке 4.12б приведена температурная зависимость производной электросопротивления (dp/dT) при нагреве (соответствует кривой 1 на рисунке 4.12а). На данном графике при температуре около 300°C зафиксировано ступенчатое повышение значения производной электросопротивления, а в районе 600°C наблюдается пик dp/dT большой интенсивности. Расчет температурного коэффициента электросопротивления сплава при нагреве от комнатной температуры до 250°C составляет $\alpha \approx 2.15 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

Из сопоставления результатов на рисунках 4.11 и 4.12 следует, что однофазное упорядоченное состояние в сплаве Cu-50Pd может быть сформировано при температурах ниже 250°C . Ступенька на зависимости dp/dT (рисунок 4.12б) возникает вследствие перехода материала в иное структурное состояние: при нагреве выше 300°C в сплаве формируется двухфазное (A1+B2) состояние. Это также подтверждается данными рентгеноструктурного анализа образца после длительного отжига при температуре 350°C (рисунок 4.4).

Пик большой интенсивности на рисунке 4.12б отвечает процессу разупорядочения материала при нагреве. Максимум этого пика приходится на 550°C , что в целом соответствует границе перехода (A1+B2)→A1 на фазовой диаграмме системы медь-палладий (рисунок 1.1).

4.4 Эволюция микроструктуры эквиатомного сплава после ИПД

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, эквиатомный сплав CuPd после ИПД ($\epsilon \approx 3.8$) имеет однофазную ГЦК-структуру (A1) (см. рентгенограмму 1 на рисунке 4.4).

На рисунке 4.13а приведено типичное изображение микроструктуры после деформации $\epsilon \approx 3.8$. Видно, что на разных участках снимка наблюдается различная морфология. В местах, указанных на рисунке стрелками, видны мелкие кристаллиты размерами ≤ 0.1 мкм. Можно также различить слабые очертания деградированной полосовой структуры, например, в левом углу рисунка 4.13а. На светлопольном изображении не фиксируются отчетливые границы от других структурных элементов. На микродифракции с центрального участка рисунка 4.13а наблюдается близкое к кольцевому расположение рефлексов (рисунок

4.13б), что указывает на высокоугловые разориентировки в выделенном объеме. Система колец соответствует положению рефлексов, характерных для ГЦК решетки (А1-фаза): первое кольцо – отражения от плоскостей типа $\{111\}$, второе – $\{200\}$, третье – $\{220\}$, четвертое – $\{311\}$. На электронограмме видны также рефлексы, которым соответствует межплоскостное расстояние $d=0.326$ нм (один из них отмечен символом \square). Они не принадлежат ни А1 (ГЦК), ни В2-фазе (ОЦК); в настоящей работе их природа не была выяснена. Более подробно проследить детали микроструктуры можно по темнопольным изображениям в группе рефлексов $g=\langle 111 \rangle$, один из которых выделен на микродифракции символом \circ (рисунок 4.13б). Рефлексы с азимутальной разориентировкой $\sim 3^\circ$ формируют контраст на полосе неправильной формы шириной приблизительно 0.35 мкм; также видны очертания полосы, расположенной почти перпендикулярно к первой (рисунок 4.13в). При этом существенное различие в интенсивности контраста указывает на фрагментацию внутри выделенных объемов. Этот эффект отчетливо проступает при большем увеличении (рисунок 4.13г). Следует отметить, что в ходе исследования практически не наблюдалось ни отдельных дислокаций, ни сложных дислокационных конфигураций. Контраст на электронно-микроскопических изображениях имеет много общего с картиной муара (указан стрелкой на рисунке 4.13г). Такое явление может быть вызвано малыми различиями межплоскостного расстояния по толщине фольги [82], которые возникают в результате искажений кристаллической решетки вследствие ИПД [83], а также при концентрационных неоднородностях.

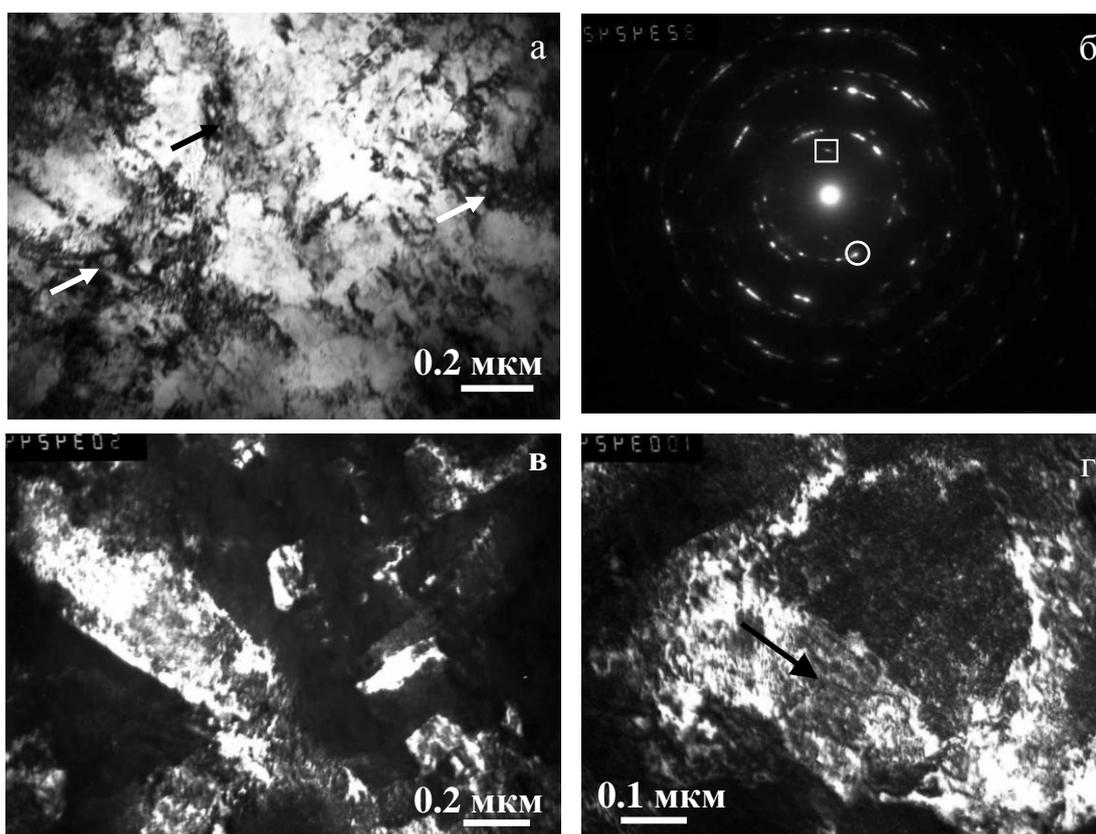


Рисунок 4.13 – Микроструктура эквиатомного сплава CuPd после ИПД ($\epsilon \approx 3.8$):

а – типичное светлопольное изображение; б – микродифракция к (а);

в – темнопольное изображение в группе рефлексов $g = \langle 111 \rangle$;

г – центральный участок (в) при большем увеличении

Согласно данным рентгеноструктурного анализа (рисунок 4.11), на дифрактограмме образца исследуемого сплава после длительного ступенчатого отжига и медленного охлаждения (подробное описание обработки приведено в параграфе 4.3) в явном виде присутствуют линии только В2-фазы.

Электронно-микроскопические исследования подтвердили данные рентгеноструктурного анализа: практически весь объем материала представлен новыми, упорядоченными по типу В2 зернами (рисунок 4.14а). Наблюдается рекристаллизованная структура с размером зерна 0.3-0.35 мкм (рисунок 4.14б). Среди равноосных, однородно распределенных зерен встречаются отдельные участки с укрупненными зернами (рисунок 4.14в), что свидетельствует о протекании процессов вторичной рекристаллизации. Микродифракция с крупного

зерна (рисунок 4.14г) является сечением обратной решетки с осью зоны $[\bar{1}\bar{2}1]$. Следует отметить, что плоскости типа $\{112\}$ имеют максимальную интенсивность на рентгенограмме образца (рисунок 4.11).

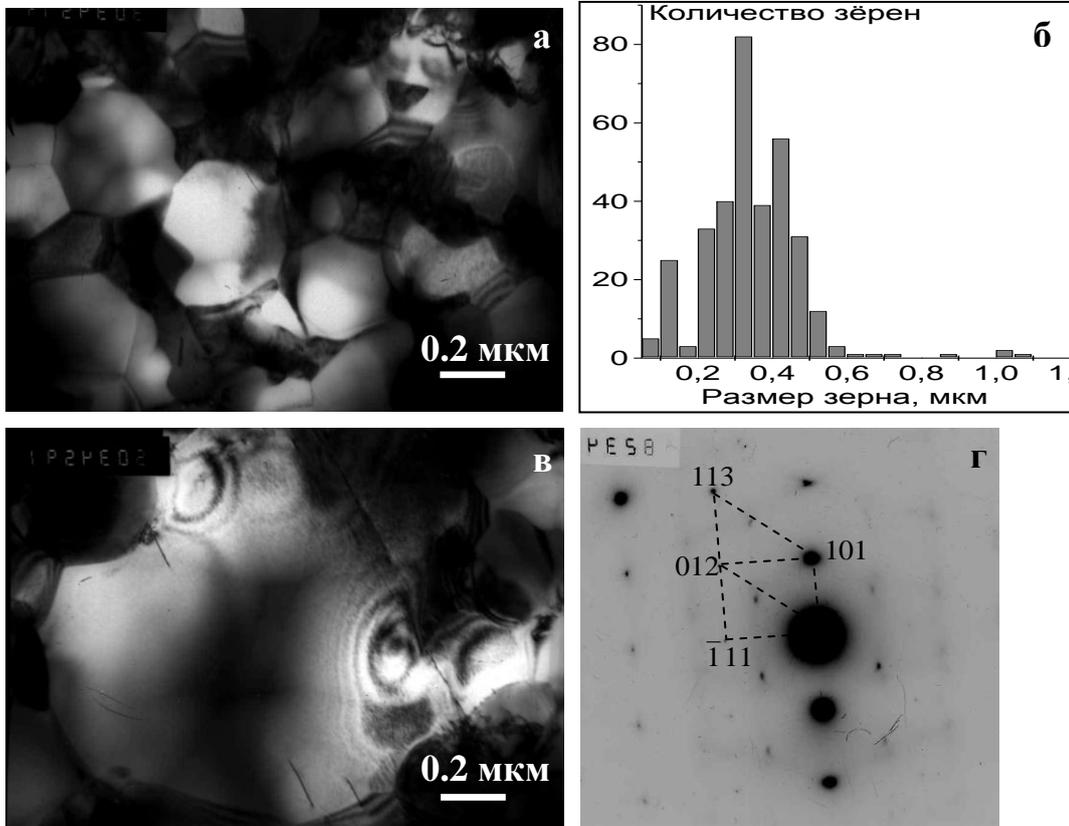


Рисунок 4.14 – Микроструктура сплава CuPd, упорядоченного после ИПД ($\epsilon \approx 3.8$): а – типичное светлопольное изображение, б - гистограмма распределения зерен по размеру (на основе обработки 300 зерен); в – пример развития вторичной рекристаллизации; г - микродифракция к (в)

Анализ полученных результатов позволяет предположить, что при упорядочении сплава CuPd после ИПД скорости конкурирующих процессов (рекристаллизации и фазового превращения $A1 \rightarrow B2$), сопоставимы. Иерархия этих процессов будет исследована в дальнейшем.

4.5 Заключение к ГЛАВЕ 4

Установлена возможность формирования практически однофазного упорядоченного по типу В2 состояния в эквиатомном сплаве медь-палладий после ИПД. В сплаве CuPd после ИПД ($\varepsilon \approx 3.8$) формируется неоднородная по объему микроструктура с высокой плотностью дефектов и отдельными кристаллитами размером меньше 0.1 мкм. В результате длительного отжига сплава после ИПД наблюдается рекристаллизованная, упорядоченная по типу В2 структура со степенью дальнего порядка $\eta \approx 0.97$ и средним размером зерна 0.3-0.35 мкм. Сплав в полученном структурном состоянии имеет чрезвычайно низкое удельное электросопротивление: $\rho = 5.48 \times 10^{-8}$ Ом·м. Полученные результаты показывают, что низкотемпературный участок диаграммы состояния Cu-Pd вблизи эквиатомного состава требует уточнений.

Основные результаты, представленные в этой главе, нашли отражение в публикациях:

1. Volkov, A.Yu. The kinetics of ordering in an equiatomic CuPd alloy: A resistometric study / A.Yu. Volkov, O.S. Novikova, B.D. Antonov // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – V.581. – P.625-631.

2. Новикова, О.С. Кинетика А1 \leftrightarrow В2 фазовых превращений в сплавах Cu-Pd / О.С. Новикова, А.Ю. Волков // *Известия РАН. Серия физическая*. – 2014. – Т.78, N8. – С.973-976.

По результатам проведенного исследования зарегистрировано ноу-хау ИФМ УрО РАН «Способ термомеханической обработки, приводящий к снижению времени формирования равновесного фазового состояния в сплавах медь-палладий, упорядочивающихся по типу В2».

ГЛАВА 5 Определение температурной границы $A1 \rightarrow (A1+B2)$ фазового превращения в сплаве Cu-55Pd

5.1 Влияние различных исходных состояний на формирование упорядоченной структуры в сплаве Cu-55Pd

Кинетика превращения беспорядок \rightarrow порядок в сплавах медь-палладий с содержанием палладия выше эквиатомного изучена далеко недостаточно. К примеру, в обзоре по системе медь-палладий [6] упоминаются лишь три работы, в которых изучались сплавы с содержанием палладия более 50 ат.%. Одной из причин этого является низкая скорость фазового превращения: в [38] указано, что после охлаждения в течение четырех месяцев от 500°C до 250°C в сплаве Cu-55Pd образуется лишь 20% упорядоченной фазы. По этой же причине остаются невыясненными температурные и концентрационные границы фазового перехода беспорядок-порядок в сплавах Cu-Pd с повышенным содержанием палладия.

Эксперименты по изучению сплава Cu-47Pd (глава 3) показали, что предварительная ИПД ускоряет процессы атомного упорядочения в 80 раз по сравнению с закаленным состоянием. В сплаве CuPd после ИПД время формирования упорядоченной структуры также существенно сокращается (глава 4). С целью уточнения фазовой диаграммы сплавов системы медь-палладий с повышенным содержанием палладия, в главе 5 проведено изучение эволюции структуры и свойств сплава Cu-55Pd, подвергнутого предварительной ИПД.

5.1.1 Изучение превращения беспорядок-порядок в сплаве Cu-55Pd резистометрическим методом

На рисунке 5.1 приведены температурные зависимости электрического сопротивления образцов исследуемого сплава, разупорядоченное состояние в которых было получено различными путями: закалкой от 750°C или с помощью ИПД. Нагрев проводился от комнатной температуры до 710°C со скоростью 120 град/ч, охлаждение - со скоростью 240 град/ч.

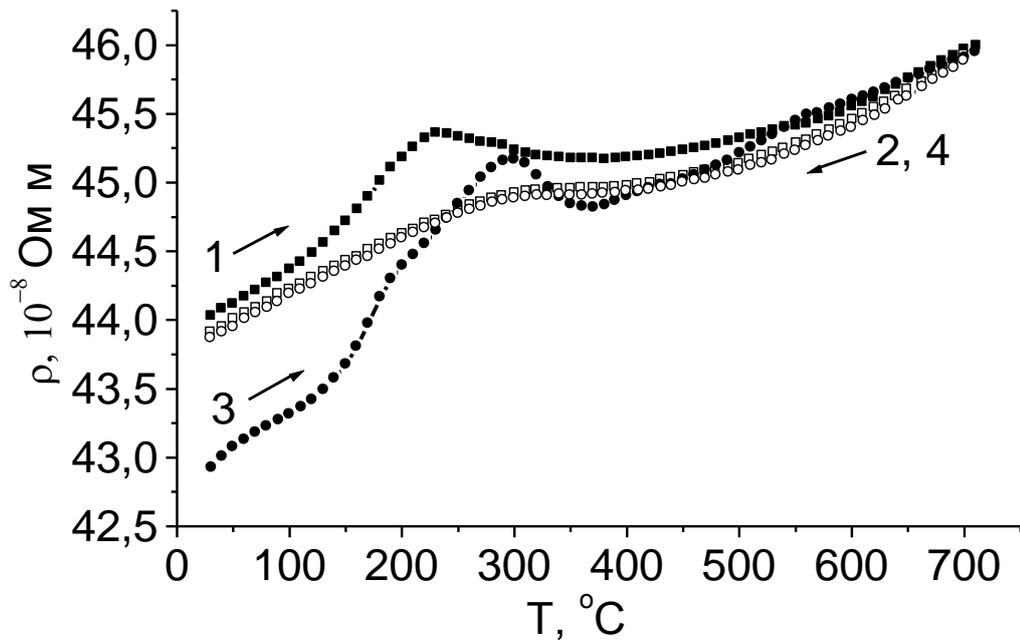


Рисунок 5.1 – Температурные зависимости электросопротивления при нагреве (кривые 1, 3) и охлаждении (2, 4) образцов сплава Cu-55Pd, находящихся в разных исходных состояниях: закаленном от 750°C (кривые 1, 2) и после ИПД (3, 4). Нагрев осуществлялся со скоростью 120 град/ч, охлаждение - со скоростью 240 град/ч

При комнатной температуре сплав в исходном закаленном состоянии (кривая 1 на рисунке 5.1) имеет более высокое электросопротивление ($\rho=44.03 \times 10^{-8}$ Ом·м) по сравнению с $\rho=42.92 \times 10^{-8}$ Ом·м образца после ИПД (кривая 3). Такое различие в проводимости вызвано формированием ближнего порядка при закалке от высокой температуры и неоднократно наблюдалось ранее в сплавах медь-палладий [98, 99]. Как уже было указано, пластическая деформация разрушает ближний порядок [45], что приводит к снижению удельного электросопротивления при деформации закаленного образца. Аналогичные эффекты были описаны выше, при изучении других сплавов Cu-Pd (см. рисунки 3.2, 4.1 и 4.2).

Наличие сильного ближнего порядка в закаленном образце и его отсутствие в исходно деформированном приводит к тому, что температурные зависимости их электросопротивления при нагреве различаются (кривые 1 и 3 на рисунке 5.1). На конечной стадии этого эксперимента величины электросопротивления

исследованных образцов становятся очень близки, поскольку в области высоких температур в сплаве формируется одинаковое структурное состояние вне зависимости от исходной структуры. Поэтому температурные зависимости электросопротивления этих образцов при охлаждении практически совпадают (кривые 2 и 4 на рисунке 3.1).

Результаты эксперимента указывают на то, что скорость фазового превращения беспорядок-порядок в исследуемом сплаве существенно ниже, чем в эквиатомном сплаве CuPd. Действительно, в отличие от закаленного состояния, в сильно деформированном сплаве Cu-50Pd при нагреве со скоростью 120 град/ч происходит значительное снижение удельного электросопротивления в интервале температур 300–500°C, что вызвано формированием упорядоченной фазы (рисунок 4.1) [98]. На рисунке 5.1 видно, что независимо от исходного состояния сплава Cu-55Pd вызванного процессами атомного упорядочения снижения электросопротивления при нагреве не наблюдается.

Полученные температурные зависимости позволяют косвенно определить температурную границу превращения беспорядок-порядок, что было показано в [46] на примере сплавов Cu-15Pd и Cu-18Pd. Как известно, сплавы медь-палладий вблизи стехиометрии Cu_3Pd имеют очень низкую скорость атомного упорядочения [6]. Поэтому температурные зависимости электросопротивления, полученные в [46] при нагреве сплава Cu-15Pd, и приведенные на рисунке 5.1 кривые 1 и 3 качественно близки. Опираясь на результаты работы [46] можно заключить, что граница двухфазной области в сплаве Cu-55Pd должна проходить при более высокой температуре, чем указано на фазовой диаграмме.

Как следует из фазовой диаграммы, температура $A1 \leftrightarrow (A1+B2)$ превращения для исследованного сплава составляет приблизительно 350°C. Поскольку выше указанной температуры сплав Cu-55Pd должен находиться в разупорядоченном состоянии, то при охлаждении в этой области можно ожидать только линейную температурную зависимость электросопротивления. Однако при температуре 500°C наблюдается заметное отклонение от линейности кривых 2 и 4 (рисунок 5.1), что может быть вызвано только структурными перестройками в объеме

материала. Отсюда следует, что в этом температурном интервале начинается формирование ближнего порядка [46]. На основе полученных результатов (рисунок 5.1) можно предположить, что температурная граница $A1 \leftrightarrow (A1+B2)$ превращения для исследованного сплава находится существенно выше указанных на фазовой диаграмме 350°C и составляет приблизительно 500°C .

5.1.2 Изменение удельного электросопротивления и фазового состава образцов сплава Cu-55Pd при изотермической выдержке

На рисунке 5.2 приведены зависимости удельного электросопротивления от продолжительности отжига при температуре 350°C образцов сплава Cu-55Pd. Измерения проводились при комнатной температуре, после закалки образца в воду; максимальное время термообработки составляло 2 недели. Кривая 1 на рисунке 5.2 демонстрирует изменение электросопротивления при отжиге образца после ИПД. Для сравнения на этом же графике приведены результаты экспериментов с образцом исследуемого сплава, разупорядоченное состояние в котором было получено закалкой от 750°C (кривая 2).

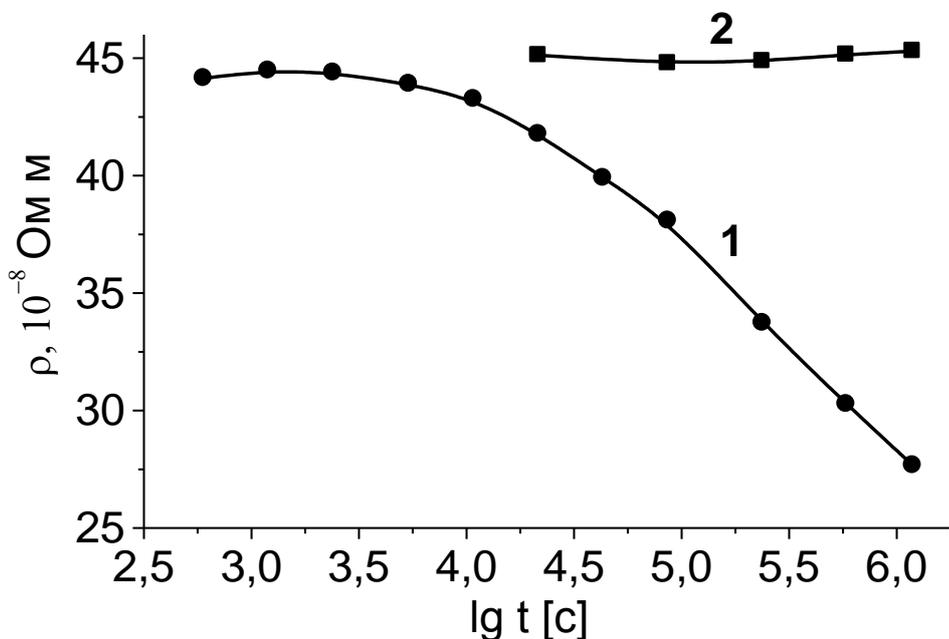


Рисунок 5.2 – Зависимости удельного электросопротивления от времени выдержки при температуре 350°C образцов сплава Cu-55Pd, находящихся в различных исходных состояниях: после ИПД (1) и после закалки от 750°C (2)

На представленных графиках (рисунок 5.2) хорошо видно, что изменение электросопротивления в ходе термообработки фиксируется только в образце, который находился в сильно деформированном состоянии (кривая 1). Снижение удельного электросопротивления начинается после некоторого инкубационного периода и через две недели становится равным: $\rho=27.67 \times 10^{-8}$ Ом·м. В ходе длительных термообработок после ИПД, включающих ступенчатое охлаждение от 350°C до 200°C со скоростью 50 градусов в неделю с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью 20 градусов в сутки, было зафиксировано значение удельного электросопротивления: $\rho=20.07 \times 10^{-8}$ Ом·м. Отметим, что столь низкое значение удельного электросопротивления в этом сплаве достигнуто впервые: указанное в литературе наименьшее значение для близкого по составу сплава Cu-55.31Pd составляет $\rho=43.5 \times 10^{-8}$ Ом·м [40].

Из сравнения рисунков 4.2 и 5.2 следует, что превращение беспорядок→порядок в эквИАтомном сплаве CuPd происходит с более высокой скоростью, чем в сплаве Cu-55Pd. В образце сплава Cu-50Pd (рисунок 4.2), испытывавшем ИПД (кривая 1), практически сразу после начала термообработки начинается падение электросопротивления и через две недели удельное электросопротивление становится равным: $\rho=7.58 \times 10^{-8}$ Ом·м.

Из хода кривой 1 на рисунке 5.2 можно заключить, что выдержки при температуре 350°C в течение 306 ч недостаточно для завершения реакции. Действительно, скорость снижения электросопротивления на конечной стадии эксперимента высока, следовательно, формирование структуры еще не закончилось. Таким образом, электросопротивление исследуемого сплава в равновесном состоянии будет значительно ниже достигнутого.

Исходя из полученных результатов (рисунок 5.2), можно заключить, что после предварительной ИПД процессы атомного упорядочения в исследуемом сплаве при температуре 350°C протекают достаточно активно. Однако этот результат не соответствует общепринятой фазовой диаграмме системы медь-палладий (рисунок 1.1) и фактически подтверждает выводы, сделанные на основе

рисунка 5.1. Для проверки резистометрических данных был использован рентгеноструктурный анализ (рисунки 5.3 и 5.4).

После закалки от 750°C исследуемый сплав имеет однофазную ГЦК-структуру (A1) (дифрактограмма 1 на рисунке 5.3). Параметр решетки закаленного сплава составляет: $a=0.3779$ нм, что близко к опубликованному в [6] значению параметра решетки сплава медь-палладий близкого состава: $a=0.3781$ нм, а также к значению $a=0.3778$ нм, рассчитанному по формуле (1). Выдержка закаленного сплава при температуре 350°C в течение 306 часов практически не влияет на его фазовый состав (кривая 2 на рисунке 5.3). При сравнении дифрактограмм на рисунке 5.3 следует отметить лишь некоторое перераспределение интенсивности пиков. Параметр решетки сплава после указанной обработки не изменяется: $a=0.3779$ нм.

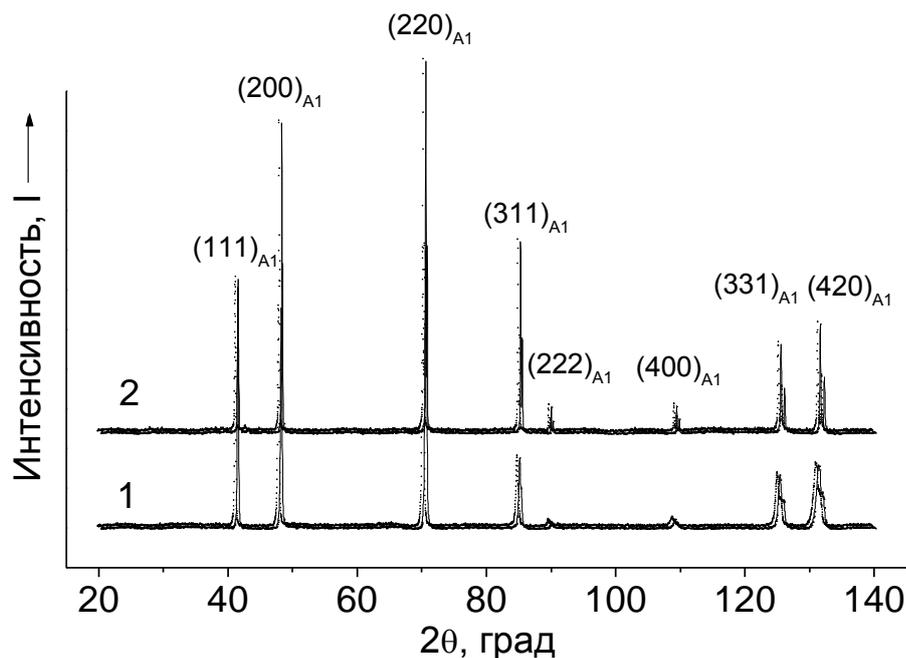


Рисунок 5.3 – Дифрактограммы закаленного сплава Cu-55Pd в исходном состоянии (кривая 1) и после выдержки при температуре 350°C в течение 306 ч (2)

Исследуемый сплав после ИПД, так же как после закалки от 750°C, имеет однофазную ГЦК-структуру (кривая 1 на рисунке 5.4). Параметр решетки сплава,

претерпевшего ИПД, $a=0.3783$ нм. Литературные данные по параметру решетки сильно деформированного сплава Cu-55Pd отсутствуют. Различие параметра решетки сплавов медь-палладий после закалки и ИПД также наблюдалось в сплавах, содержащих 47 и 55 ат.% палладия (параграф 3.1.1 и 4.1.2). Рассчитанный по методу Вильямсона-Холла [80] размер областей когерентного рассеяния в сплаве после ИПД составляет 56 нм. Методика расчета приведена в Приложении А.

После выдержки при температуре 350°C в течение 306 часов в образце сплава Cu-55Pd, предварительно подвергнутом ИПД ($\epsilon \approx 3.8$), наблюдается двухфазное (A_1+B_2) состояние. На рентгенограмме (кривая 2 на рисунке 5.4) на фоне рефлексов разупорядоченной A_1 -фазы ($a=0.3781$ нм) обнаруживаются достаточно интенсивные линии упорядоченной B_2 -фазы ($a=0.2980$ нм). Стоит отметить, что параметры неупорядоченной ($a=0.3781$) и упорядоченной ($a=0.2978$ нм) решетки сплава Cu-55.3Pd, приведенные в [6], не были определены экспериментально, а вычислялись на основе данных [38]).

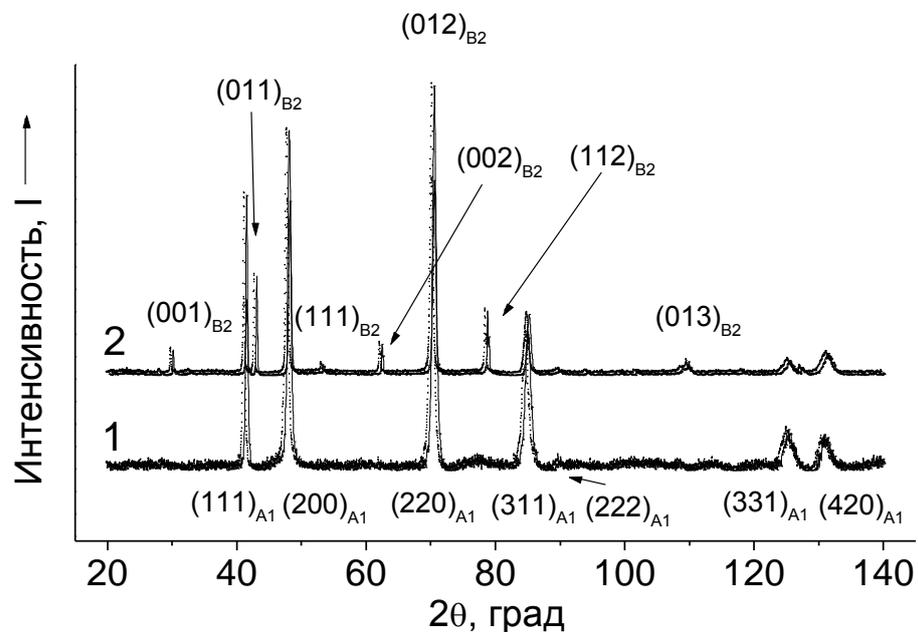


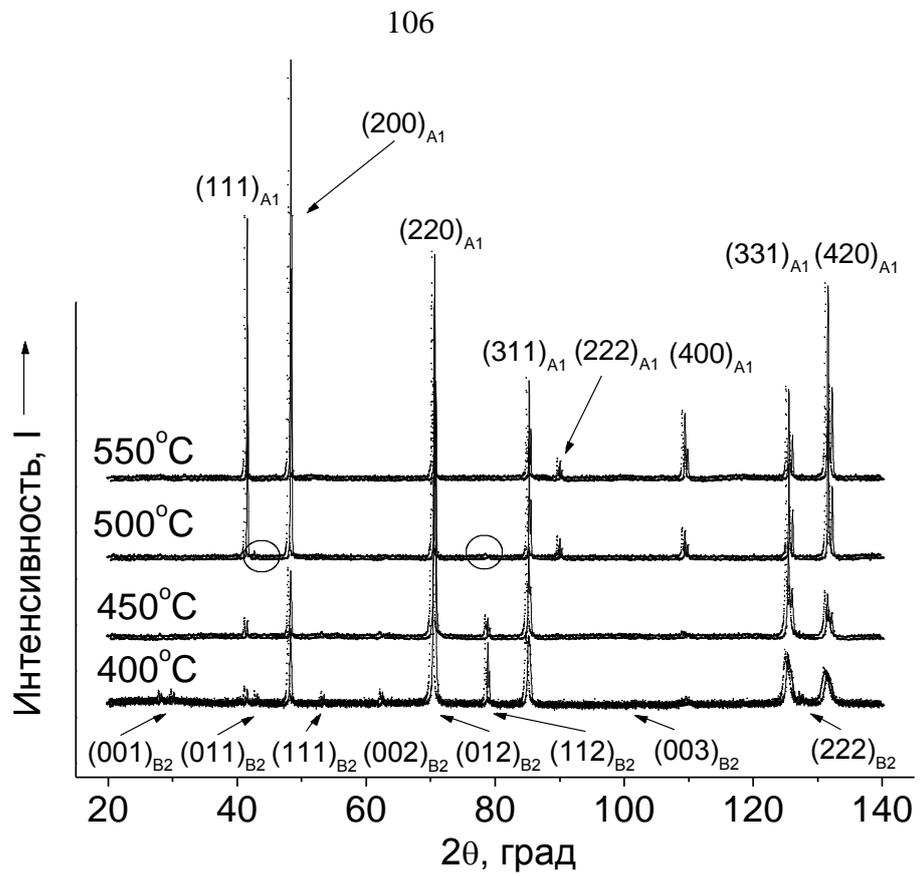
Рисунок 5.4 – Дифрактограммы сплава Cu-55Pd после ИПД (кривая 1) и после выдержки при температуре 350°C в течение 306 ч (2)

5.2 Дифрактограммы после выдержки при различных температурах

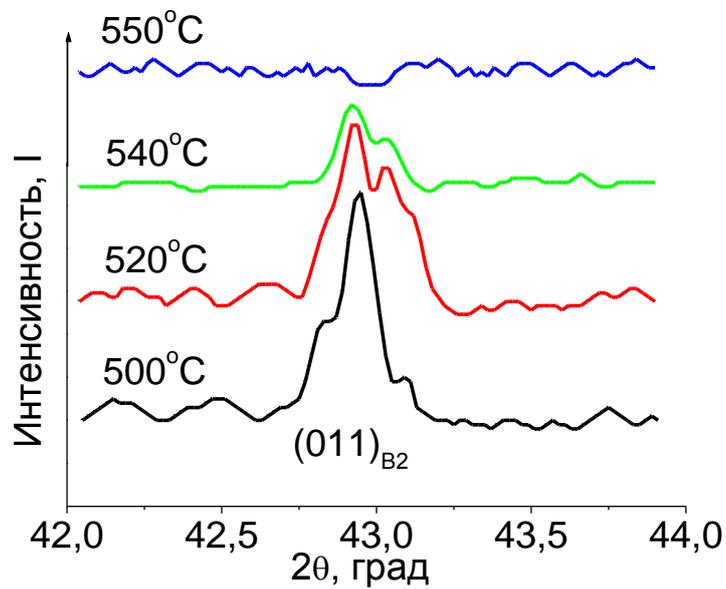
Как уже упоминалось выше, определение температуры перехода $(A1+B2) \rightarrow A1$ ранее проводилось на закаленном сплаве, скорость формирования упорядоченной фазы в котором очень мала. Предварительная ИПД значительно ускоряет фазовое превращение в исследуемом сплаве при последующих термообработках. Это хорошо видно на рисунке 5.2.

Исходя из полученных результатов, нами была предпринята попытка определить температурный интервал, в котором проходит граница между двухфазным $(A1+B2)$ и полностью разупорядоченным $(A1)$ состояниями в исследуемом сплаве. Все последующие эксперименты проводились на образцах после ИПД. Отжиги выполнялись в интервале температур от 350°C до 550°C с шагом в 50° .

Набор рентгеновских дифрактограмм образцов сплава после отжигов в указанном температурном интервале в течение двух недель представлен на рисунке 5.5а. Хорошо видно, что после отжигов при температурах 400°C и 450°C на фоне отражений от ГЦК-матрицы присутствуют четкие рефлекссы В2-фазы. Более того, в образце, отожженном при температуре 500°C , также присутствуют следы упорядоченной структуры. На этой рентгенограмме ясно различимо превышение над фоном в районе углов $2\theta \approx 43^\circ$ и $2\theta \approx 79^\circ$, что соответствует пикам (011) и (112) В2-фазы (отмечены символом \circ). Только после отжига при температуре 550°C упорядоченной фазы в исследуемом сплаве не зафиксировано. На рисунке 5.5б приведены рентгенограммы исследуемого сплава после отжигов в температурном интервале $500\text{-}550^\circ\text{C}$ в течение 336 часов ($2\theta=42\text{-}44^\circ$). Видно, что при температуре 500°C пик от плоскостей типа (011) В2-фазы имеет самую высокую интенсивность. С увеличением температуры отжига интенсивность этого пика снижается и при температуре 550°C пик при $2\theta \approx 43^\circ$ не наблюдается.



а



б

Рисунок 5.5 – Дифрактограммы исследуемого сплава после ИПД и выдержки при различных температурах в течение 336 ч: а – отжиги в температурном интервале 400-550°C;
б - отжиги в температурном интервале 500-550°C

5.3 Зависимости электросопротивления и микротвердости образцов сплава после ИПД от продолжительности отжигов

На рисунке 5.6 приведены зависимости электросопротивления сплава Cu-55Pd от времени выдержки при различных температурах. Видно, что в ходе отжигов при температурах 350-550°C электросопротивление практически всех предварительно деформированных ($\epsilon \approx 3.8$) образцов сплава Cu-55Pd уменьшается. Это однозначно указывает на прохождение в материале процессов атомного упорядочения. Причем, после отжига в течение двух недель при температурах ниже 450°C электросопротивление исследуемого сплава снижается достаточно заметно. Термообработка при температуре 500°C в течение четырех дней приводит к незначительному изменению ρ ; дальнейшее увеличение продолжительности отжига не влияет на величину удельного электросопротивления сплава. В ходе выдержки сплава при температуре 550°C наблюдается некоторое повышение его удельного электросопротивления, что подтверждает результаты, приведенные на рисунке 5.1. В данном случае рост электросопротивления исходно деформированного сплава вызван формированием ближнего порядка в рекристаллизованных зернах в процессе закалки. Полученные резистометрические данные полностью согласуются с результатами рентгеноструктурного анализа (рисунок 5.6).

Как известно, при отжиге предварительно деформированного сплава наряду с атомным упорядочением происходит еще одна твердотельная реакция: рекристаллизация [63-66]. Таким образом, в ходе термообработки в объеме материала одновременно сосуществуют три структурные составляющие: исходная деформированная матрица, рекристаллизованные зерна разупорядоченной фазы и зародыши новой, упорядоченной фазы. По приведенным данным можно судить о температурном интервале фазового превращения (рисунок 5.5) и его кинетике (рисунок 5.6).

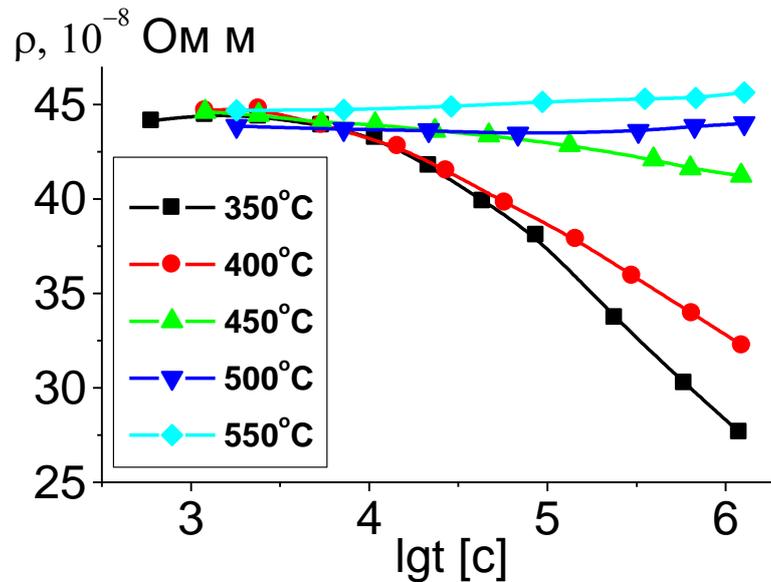


Рисунок 5.6 – Зависимость электросопротивления сплава Cu-55Pd от времени выдержки при различных температурах

График изменения микротвердости в зависимости от температуры обработки позволяет судить о прохождении в исследуемом сплаве процессов рекристаллизации (рисунок 5.7). После отжигов при температурах 250-350°C микротвердость исследуемого сплава становится несколько выше по сравнению с исходным состоянием. Как следует из результатов, представленных на рисунках 5.2 и 5.4, в этом температурном интервале активно развиваются процессы атомного упорядочения. Таким образом, рост прочностных свойств обусловлен возникновением большого количества зародышей упорядоченной фазы в сильно деформированной матрице. Аналогичное явление наблюдалось ранее после низкотемпературных отжигов сильно деформированного сплава Cu-40Pd [12]. Было установлено, что в этом случае в материале формируется мелкозернистая (с размером зерен 2-3 мкм) структура с приблизительно равным по объему количеством упорядоченной и разупорядоченной фаз. Сплав в этом состоянии обладает высокими прочностными свойствами.

В температурном интервале 400-450°C наблюдается значительное снижение микротвердости (рисунок 5.7), что объясняется развитием рекристаллизационных

процессов. Повышение температуры обработки до 550°C сопровождается падением микротвердости до очень низких значений, свойственных рекристаллизованному, разупорядоченному состоянию сплава. В соответствии с рисунком 5.5, при этой температуре в сильно деформированной матрице исследуемого сплава возникают и растут рекристаллизованные зерна только одной, разупорядоченной фазы; формирования упорядоченной фазы не происходит.

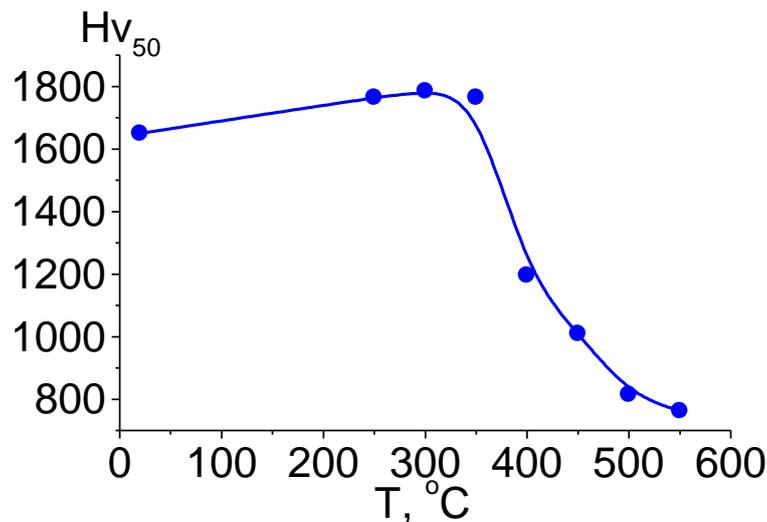


Рисунок 5.7 – Зависимость микротвердости предварительно деформированного сплава Cu-55Pd от температуры двухнедельной выдержки

5.4 Микроструктура образца сплава Cu-55Pd после ИПД и отжига при температуре 500°C в течение двух недель

По данным электронной микроскопии образца сплава Cu-55Pd после ИПД и последующего отжига при температуре 500°C в течение двух недель в ГЦК-матрице наблюдаются выделения В2-фазы (рисунок 5.8). Это согласуется с приведенными выше результатами рентгеноструктурного анализа (рисунок 5.5): после отжига сплава Cu-55Pd, испытавшего ИПД, при температуре 500°C в течение двух недель фиксируется двухфазное (А1+В2) состояние. Выделения упорядоченной фазы имеют округлую или овальную форму размером около 0.2

мкм. На рисунке 5.8б приведена микродифракция от выделения размером 0.5 мкм, которая соответствует В2-фазе. Также стоит отметить, что в микроструктуре наблюдается остаточная дислокационная плотность, вызванная незавершенностью процессов рекристаллизации в сплаве после такой обработки.

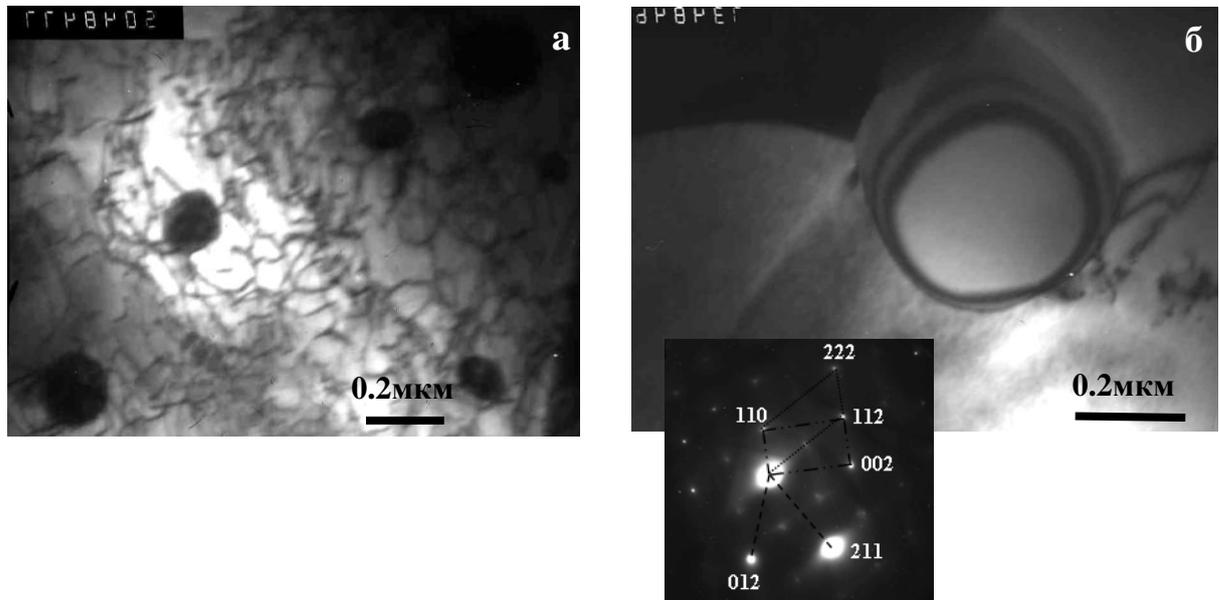


Рисунок 5.8 – Микроструктура сплава Cu-55Pd после ИПД ($\epsilon \approx 3.8$) и отжига при температуре 500°C в течение двух недель:

а – типичное светлопольное изображение;

б – выделение В2-фазы (на вставке - микродифракция от выделения)

Таким образом, электронно-микроскопическое исследование подтвердило наличие В2-фазы после отжига сильно деформированного сплава Cu-55Pd при температуре, выше температурной границы превращения $(A1+B2) \rightarrow A1$.

5.5 Изменение удельного электросопротивления сплава Cu-55Pd в двухфазном состоянии от температуры

В ходе длительных термообработок после ИПД, включающих ступенчатое охлаждение от 350°C до 200°C со скоростью 50 градусов в неделю с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью 20 градусов в сутки, было зафиксировано значение удельного электросопротивления:

$\rho=20.07 \times 10^{-8}$ Ом·м. Отметим, что столь низкое значение удельного электросопротивления в этом сплаве достигнуто впервые. На рисунке 5.9 приведен температурный ход удельного электросопротивления образца сплава Cu-55Pd в полученном структурном состоянии при нагреве и охлаждении.

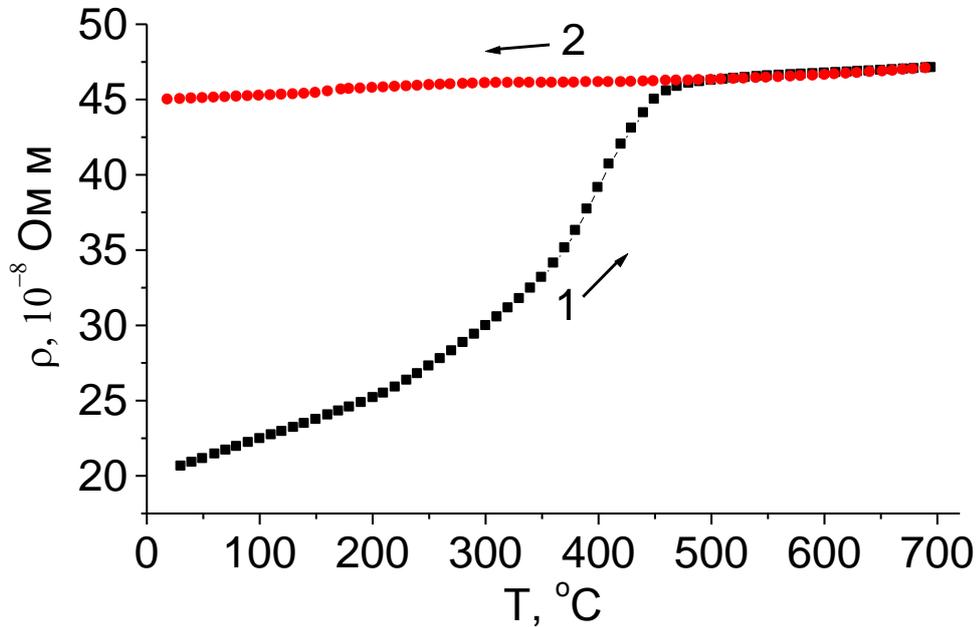


Рисунок 5.9 – Температурные зависимости электросопротивления при нагреве (кривая 1) и охлаждении (2) образца сплава Cu-55Pd после ИПД и длительного отжига. Нагрев осуществлялся со скоростью 120 град/ч, охлаждение - со скоростью 240 град/ч

При нагреве до 700°C электросопротивление образца значительно возрастает. Как было показано выше, это соответствует практически полному разупорядочению сплава. При последующем охлаждении этого образца наблюдается линейная зависимость $\rho(T)$, что еще раз наглядно демонстрирует чрезвычайно низкую скорость фазового превращения беспорядок→порядок в материале, разупорядоченном отжигом при высокой температуре (см. также кривые 2, 4 на рисунке 5.1).

5.6 Заключение к ГЛАВЕ 5

Предварительная ИПД значительно ускоряет фазовое превращение беспорядок→порядок в сплаве Cu-55Pd, однако отжиг в течение 336 ч при температурах ниже 450°C недостаточно для достижения в нем равновесного фазового состава. В ходе длительного ступенчатого отжига исследуемого сплава достигнуто значение электросопротивления $\rho=20.07 \times 10^{-8}$ Ом·м, что много ниже, чем указано в литературных данных. Исследованием установлено, что граница A1→(A1+B2) превращения в сплаве Cu-55Pd находится вблизи температуры 550°C, т.е. расположена приблизительно на 200° выше, чем указано на общепринятой фазовой диаграмме системы медь-палладий. Полученные результаты подтверждают, что участок диаграммы состояния Cu-Pd вблизи эквиатомного состава требует уточнений.

Основные результаты, представленные в этой главе, нашли отражение в публикациях:

1. Уточнение температурной границы атомного упорядочения в сплаве Cu-55Pd / А.Ю. Волков, О.С. Новикова, Б.Д. Антонов, В.В. Федоренко // Деформация и разрушение материалов. – 2013. – №9. – С.33-37.

2. Novikova, O.S. Determining temperature boundary of the A1→(A1+B2) phase transformation in the copper-55 at.% palladium alloy subjected to severe plastic deformation / O.S. Novikova, A.Yu. Volkov // Johnson Matthey Technology Review. – 2014. – V.58, N4. – P.195-201.

ГЛАВА 6 Разработка материала с широким диапазоном значений удельного электросопротивления на основе сплава Cu-49Pd

Ранее уже было отмечено, что полученные результаты могут представлять интерес для практических приложений. Так, в главе 3 было показано, что методика ИПД, апробированная для формирования тонких лент из сплава Cu-47Pd, может быть использована при получении мембранных материалов для альтернативной энергетики. Однако упорядоченные сплавы Cu-Pd имеют высокие электропроводящие свойства и традиционно используются в приборостроении, при производстве материалов для передачи слабых электрических сигналов [100, 101]. В главах 4-5, при изучении сплавов Cu-50Pd и Cu-55Pd в хорошо упорядоченном состоянии были зафиксированы чрезвычайно низкие значения их удельного электросопротивления. Это можно использовать для разработки новых резистивных материалов с набором оптимальных физико-механических свойств. В то же время эти материалы должны быть технологичными при изготовлении и обработке (к примеру, получении проволоки и иных контактных элементов), коррозионностойкими и долговечными в эксплуатации, т.е. должны обладать не только низким электрическим сопротивлением, но также сочетанием достаточной пластичности и высокой прочности [7]. В главе 6 будет рассмотрена возможность формирования оптимального для практики высокопрочного состояния с низким электрическим сопротивлением в сплавах Cu-Pd с содержанием палладия от 47 до 55 ат. %.

6.1 Принципы создания резистивных сплавов

Как правило, повышение прочностных свойств связано с увеличением дефектности структуры материала за счет сильной пластической деформации или выделением дисперсной фазы при легировании. Однако у такого подхода есть и негативный эффект: при этом значительно возрастает электрическое сопротивление и снижается пластичность. Следует также учитывать, что высокодефектная структура является термически нестабильной, что приводит к изменению всех свойств материала при небольшом нагреве или даже в ходе длительного хранения при комнатной температуре. Широко распространенные в

приборостроении резистивные материалы торговых марок Paliney и Elconium представляют собой многокомпонентные сплавы на основе золота, палладия, платины и серебра [102-105]. Эти сплавы используются в сильно деформированном состоянии, которое обеспечивает высокий предел текучести, но недостаточную пластичность и повышенные значения удельного электрического сопротивления (см. таблицу 6.1). Столь высокие значения электросопротивления не являются оптимальными: они на порядок превышают электропроводность чистой меди, приводят к электрическим потерям и появлению шумов при пропускании слабого электрического сигнала.

Таблица 6.1 – Физико-механические свойства сплавов на основе палладия [105]

	Зарубежные сплавы			Результаты исследований ИФМ УрО РАН	
	Paliney 7	Paliney 8	Elconium 43	Pd –Cu	Pd-Cu-Ag
Марка сплава	Paliney 7	Paliney 8	Elconium 43	Pd –Cu	Pd-Cu-Ag
Состав сплава	Pd, Pt, Au, Ag, Cu	Pd, Pt, Ag, Cu	Pd, Ag, Cu, Ni	Pd, Cu	Pd, Ag, Cu
Предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа	1020	1090	730	810	1020
Предел прочности σ_B , МПа	1260	1260	Нет данных	1350	1370
Пластичность δ , %	2	0.5	3	10÷30	18
Удельное электросопротивление ρ , мкОм см	33	25	14	4.5÷10	12.5

Для получения высоких электропроводящих свойств в сплавах на основе золота и палладия используется процесс атомного упорядочения [9, 100]. В ходе фазового превращения типа беспорядок-порядок значительно изменяются все физические свойства, а электросопротивление этих сплавов снижается в разы [40, 53]. Однако сплавы медь-палладий в упорядоченном состоянии имеют низкие прочностные свойства и поэтому в технике не используются (к примеру, предел текучести сплава Cu-40Pd в хорошо упорядоченном состоянии не превышает $\sigma_{0.2} \approx 350 \text{ МПа}$ [70]). На практике сплавы медь-палладий используются в высокопрочном состоянии, которое обеспечивается созданием в материале двухфазной структуры. Одним из способов упрочнения бинарного сплава является формирование в нем структуры «микродуплекс», т.е. смеси равных объемных долей мелких зерен упорядоченной и разупорядоченной фаз [9, 11, 12]. В качестве еще одного способа упрочнения выступает легирование. Так, известен способ повышения прочностных свойств в сплавах палладий-медь за счет легирования серебром [106]. К недостаткам этих способов можно отнести нежелательную чувствительность механических свойств сплавов к повышению температуры. Кроме того, высокие прочностные свойства достигаются только при определенном и весьма строгом сочетании объемных долей фаз. Отклонение от требуемого соотношения (к примеру, при ошибках в выборе температурно-временных условий обработки) вызывает деградацию свойств. Несмотря на описанные выше недостатки, сплавы Pd-Cu-Ag нашли применение на практике, к примеру, в качестве токосъемных пружин датчика положения дроссельной заслонки [101]. Значения физико-механических свойств разработанных в ИФМ УрО РАН контактных сплавов на основе Cu-Pd и Cu-Pd-Ag приведены в таблице 6.1. Известен также способ обработки упорядочивающихся сплавов на основе палладия [107], согласно которому повышение механических свойств происходит за счет образования гидридных фаз. Недостатки этого способа те же, что и способа [106]: при повышении температуры в сплаве происходят превращения, которые приводят к нестабильности физико-механических свойств материала.

Таким образом, все известные способы разработки резистивных материалов в результате их применения позволяют получать материал с дискретным сочетанием уровней прочностных свойств и электропроводности. Изменяя режим обработки, можно получить, к примеру, более высокие прочностные свойства, но при этом электропроводность сплава заметно снизится. Поэтому разработчикам для решения своих задач постоянно приходится выбирать материал среди разных сплавов с ограниченным набором свойств. К примеру, для повышения точности потенциометрических датчиков необходим материал с достаточно высоким удельным электросопротивлением (на уровне $\rho=(15\div 25)\times 10^{-8}$ Ом·м [101]. Чаще всего для этих целей выбирают сплавы в сильно деформированном состоянии. В то же время, для снижения уровня шумов при передаче сигнала в слаботочных электрических контактных парах требуются сплавы с пониженным удельным электросопротивлением: $\rho=(7\div 12)\times 10^{-8}$ Ом·м [100]. Столь низкие значения электросопротивления имеют слаболегированные драгметаллы или сплавы, находящиеся в хорошо упорядоченном состоянии, однако их прочностные свойства не достигают требуемого уровня. Как уже указывалось выше, легирование этих сплавов (как правило, серебром) приводит к повышению прочностных свойств за счет ухудшения электропроводности. Анализ литературных данных и патентных разработок показывает, что на сегодняшний день нет материала, в котором за счет небольшого изменения способа обработки можно было бы получать широкий интервал значений электропроводности с одновременным формированием высокопрочного состояния.

Таким образом, необходимо найти материал и способ его обработки, которые бы позволили получать высокие прочностные свойства с одновременным обеспечением заданного уровня электропроводности. Одним из таких материалов могут быть сплавы Cu-Pd вблизи экваторного состава. Для достижения высоких прочностных свойств в этих сплавах можно использовать предложенный в [108] метод создания особого структурного состояния, в котором микродомены с атомно-упорядоченной структурой встроены в дислокационный каркас, наследованный после сильной предварительной деформации материала. Ранее, в

главе 4 и главе 5 было показано, что структура, в которой упорядоченные микродомены встроены в наследованный дислокационный каркас, является весьма стабильной при длительных низкотемпературных отжигах сплавов Cu-50Pd и Cu-55Pd (см. рисунок 4.14 и рисунок 5.8, соответственно). Кроме того, в зависимости от структурного состояния эти сплавы имеют чрезвычайно широкий набор значений удельного электрического сопротивления. К примеру, в разупорядоченном состоянии удельное электросопротивление сплава Cu-50Pd составляет: $\rho=38.53 \times 10^{-8}$ Ом·м, а в равновесном состоянии, после длительных низкотемпературных отжигов оно падает до: $\rho=5.48 \times 10^{-8}$ Ом·м [98]. Таким образом, сплавы медь-палладий вблизи экваторного состава одновременно демонстрируют исключительную термическую стабильность двухфазной структуры и широкий набор значений удельного электросопротивления в зависимости от соотношения фаз.

6.2 Фазовый состав и физико-механические свойства образцов сплава Cu-49Pd

Выше было показано, что сплавы, содержащие более 47 ат.% и менее 55 ат.% палладия, могут представлять интерес для практики в качестве нового резистивного материала. Для выяснения этого вопроса необходимо выбрать состав сплава и изучить его физико-механические свойства. Очевидно, что в данном случае большое внимание следует уделить и технологичности процесса. К примеру, в экваторном сплаве возможно формирование термически стабильной двухфазной (A1+B2) структуры, которая обеспечит требуемые для резистивного материала механические свойства. В то же время, для получения в сплаве CuPd минимальных значений удельного электросопротивления ($\rho=5.48 \times 10^{-8}$ Ом·м) требуются отжиги продолжительностью в несколько месяцев [98]. Очевидно, что практический интерес к такому результату минимален. Опираясь на полученные результаты [98, 99], можно предположить, что с точки зрения достижения минимальных значений электросопротивления оптимальным является состав от 47 до 50 ат.% палладия. Кроме того, кинетика атомного упорядочения в этих сплавах выше, чем в экваторном, что может сократить длительность

технологического процесса. Принимая во внимание вышеизложенное, для исследования в качестве нового резистивного материала был взят сплав Cu-49Pd.

6.2.1 Изменение физико-механических свойств образцов сплава Cu-49Pd при нагреве и в ходе изотермических выдержек

На рисунке 6.1 представлены графики температурных зависимостей удельного электросопротивления, полученные при нагреве со скоростью 120 град/ч образцов сплава Cu-49Pd, исходное разупорядоченное состояние в которых было получено различными путями. Кривая 1 соответствует сплаву, закаленному от температуры 700°C, кривая 2 – предварительно деформированному на 90%, кривая 3 - испытывшему ИПД ($\epsilon \approx 7.1$). Зависимости удельного электросопротивления образцов сплава Cu-49Pd и эквиатомного сплава CuPd (рисунок 4.1) качественно похожи: близки значения электросопротивления в исходных состояниях, снижение электросопротивления в ходе превращений $A1 \leftrightarrow B2$ фиксируются примерно при одних и тех же температурах, наиболее существенное изменение удельного электросопротивления наблюдается в образцах после ИПД.

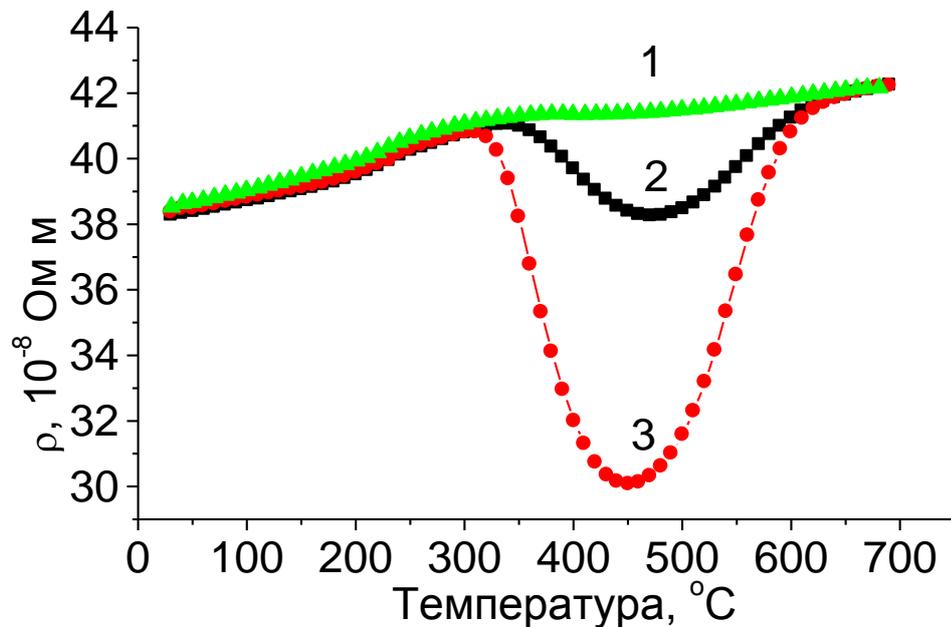


Рисунок 6.1 – Изменение электросопротивления при нагреве со скоростью 120 град/ч образцов сплава Cu-49Pd после обработок: 1 – закаленное состояние (700°C 1 час, закалка в воду); 2 – деформация: $\delta=90\%$; 3 – деформация: $\epsilon \approx 7.1$

Зависимости удельного электросопротивления образцов сплава Cu-49Pd, предварительно деформированных на $\varepsilon \approx 7.1$, от температуры и времени отжига приведены на рисунке 6.2. В исходном состоянии электросопротивление сплава составляет $\rho = 38.36 \times 10^{-8}$ Ом·м. При отжигах в течение 1 часа в интервале температур 20-300°C не происходит существенного изменения удельного электрического сопротивления (кривая 1 на рисунке 6.2). При температуре выше 300°C начинается фазовое превращение $A1 \rightarrow (A1+B2)$, которое приводит к снижению электросопротивления. После 1-часовой выдержки минимальное значение электросопротивления $\rho = 19.38 \times 10^{-8}$ Ом·м фиксируется после отжига при температуре 400°C. Выше 400°C происходит рост удельного электросопротивления, связанный с обратным превращением $(A1+B2) \rightarrow A1$. При увеличении продолжительности отжига (кривые 2-5 на рисунке 6.2) температурный диапазон превращений беспорядок \leftrightarrow порядок смещается в сторону более низких температур, минимальное значение удельного электросопротивления при этом уменьшается (таблица 6.2).

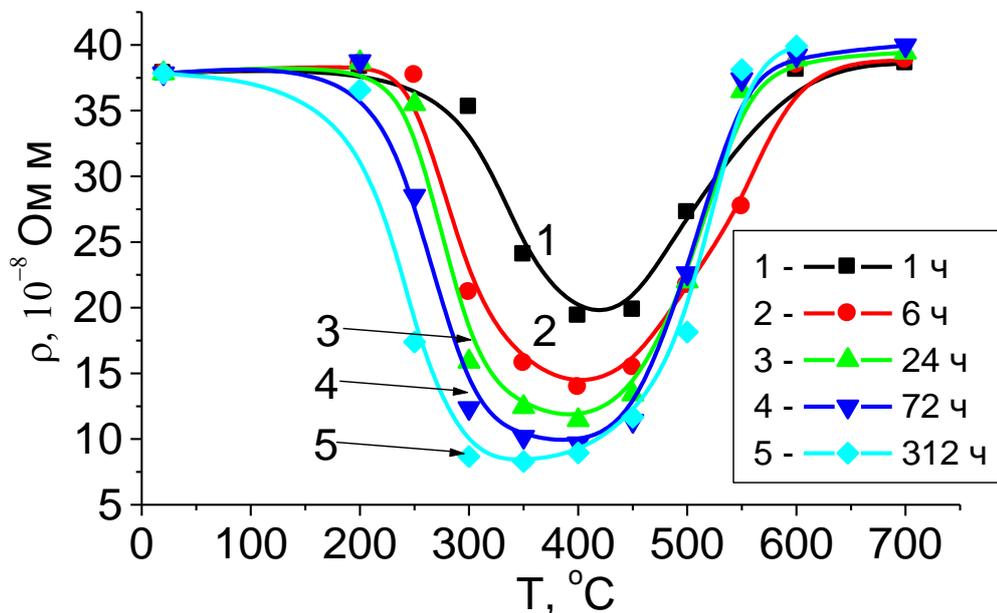


Рисунок 6.2 – Зависимость электросопротивления деформированных ($\varepsilon \approx 7.1$) образцов сплава Cu-49Pd от температуры и времени отжига.

Измерения проводились после закалки образцов в воду

Таблица 6.2 – Минимальные значения электросопротивления образцов сплава Cu-49Pd на рисунке 6.2

Время выдержки, ч	Минимальное электросопротивление, $\rho_{\min}, 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$	Температура минимальных значений $\rho_{\min}, ^\circ\text{C}$
1	19.38	400
6	13.95	400
24	11.44	400
72	9.66	350
312	8.29	350

Зависимость удельного электросопротивления сплава Cu-49Pd после ИПД и отжига в течение 312 часов при различных температурах (кривая 5 на рисунке 6.2) принимает вид, характерный для зависимостей электросопротивления образца при нагреве (см. рисунок 6.1).

При анализе кривых на рисунке 6.2 представляет интерес высокотемпературная область. Видно, что после отжигов в течение 1-6 часов (кривые 1-2 на рисунке 6.2) сплав Cu-49Pd имеет более низкие значения электросопротивления в температурном интервале 500-600°C по сравнению с отжигами большей продолжительности (кривые 3-5 на рисунке 6.2). Здесь необходимо учитывать, что в данном температурном интервале может одновременно протекать несколько реакций: образование упорядоченных микродоменов, разупорядочение упорядоченной фазы и рекристаллизация в исходной высоко дефектной матрице. Можно предположить, что на начальных этапах обработки быстрее всего происходит формирование зародышей упорядоченной фазы в сильно деформированной матрице, в результате чего электросопротивление образца снижается. При более высоких временах выдержки в этих упорядоченных областях развиваются процессы разупорядочения, что закономерно повышает электросопротивление. Для более

детального изучения полученного структурного состояния требуется проведение подробного электронно-микроскопического исследования.

Отметим, что по изменению электросопротивления можно судить только о протекании в исследуемом материале превращений беспорядок \leftrightarrow порядок. Как уже неоднократно отмечалось, при отжиге исходно деформированных сплавов Cu-Pd одновременно с фазовым превращением происходит рекристаллизация, о развитии которой можно судить, к примеру, по изменению микротвердости (рисунок 6.3). В исходном состоянии после ИПД сплав Cu-49Pd обладает достаточно высоким значением микротвердости $H_{v50}=2000\pm 10$ МПа. Небольшой рост микротвердости после непродолжительных отжигов в низкотемпературной области (кривые 1-3 на рисунке 6.3) объясняется формированием дисперсных зародышей упорядоченной фазы. Ранее рост микротвердости в сплавах медь-палладий при упорядочении наблюдали в [8] (см. также рисунок 5.7 в главе 5). При температурах выше 450°C происходит снижение микротвердости, связанное с протеканием процессов рекристаллизации. На кривых 2, 3 наблюдается повышение микротвердости, вызванное формированием зародышей упорядоченной фазы. Наибольший интерес для нас представляет замедление разупрочнения при отжигах большой продолжительности в температурном интервале 300-400°C, что проявляется в виде ступеньки на зависимостях микротвердости (кривые 4 и 5). Можно предположить, что природа ее возникновения вновь связана с одновременным протеканием нескольких твердотельных реакций в исходно деформированном сплаве Cu-49Pd.

Согласно результатам измерения физико-механических свойств предварительно деформированных образцов сплава Cu-49Pd (кривые 4, 5 на рисунках 6.2 и 6.3), наиболее активно процесс упорядочения происходит в температурном интервале 300-400°C. При этих температурах фиксируются минимальные значения удельного электросопротивления и слабое снижение микротвердости.

Наши исследования кинетики фазового превращения беспорядок-порядок, описанные в главах 3-5, обнаружили, что равновесные значения удельного

электросопротивления в сплавах медь-палладий вблизи эквипотенциального состава значительно ниже указанных в литературных источниках [40]. Проведенные микроструктурные исследования этих сплавов выявили высокую термическую стабильность получаемого двухфазного состояния. Однако кинетика формирования структуры была настолько низкой, что для достижения требуемого уровня свойств требовались отжижки продолжительностью до 2.6×10^3 ч (3.5 месяцев). Для уменьшения времени формирования упорядоченной структуры было проведено дополнительное исследование, результаты которого оформлены в виде секрета производства (ноу-хау) Института физики металлов [109].

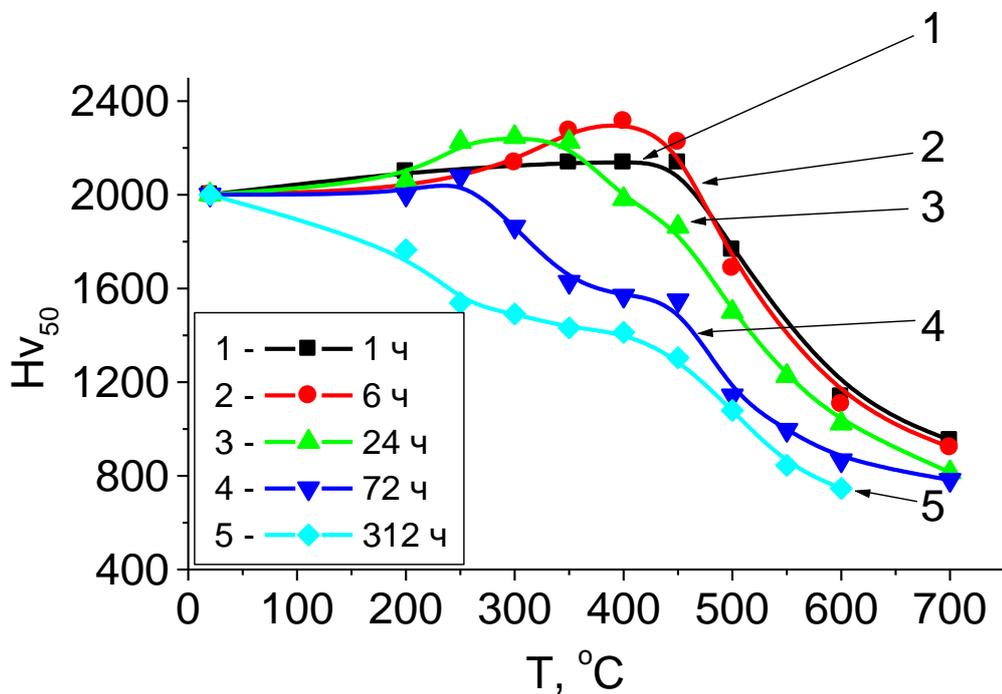


Рисунок 6.3 – Зависимость микротвердости деформированных на $\varepsilon \approx 3.8$ образцов сплава Cu-49Pd от температуры и времени отжига.

Измерения проводились после закалки образцов в воду

Отжижки образцов сплава Cu-49Pd после обработки с использованием секрета производства (ноу-хау) ИФМ УрО РАН) (рисунок 6.4, таблица 6.3), приводят к тому, что при температурах атомного упорядочения фиксируются более низкие значения удельного электросопротивления, чем после отжига исходно деформированных образцов (рисунок 6.2). Это объясняется использованным в «ноу-хау» подходом: к ускорению фазового превращения

приводит наличие зародышей упорядоченной фазы, сформированных в ходе предшествующей термомеханической обработки.

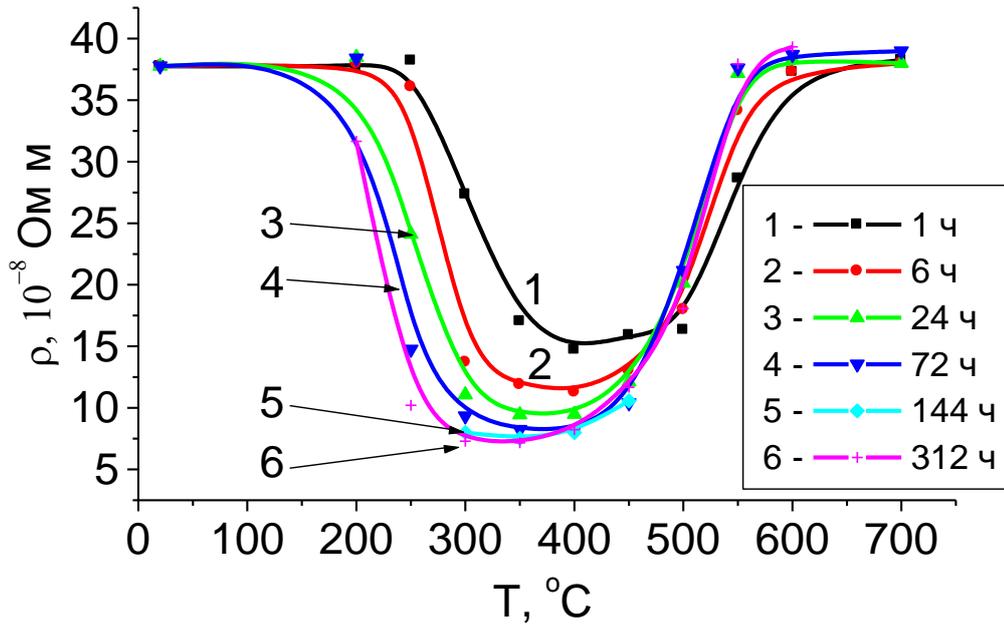


Рисунок 6.4 – Зависимость удельного электросопротивления от температуры и времени отжига образцов сплава Cu-49Pd, обработанных с использованием «ноу-хау».

Таблица 6.3 – Минимальные значения электросопротивления образцов сплава Cu-49Pd на рисунке 6.4

Время выдержки, ч	Минимальное электросопротивление, $\rho_{\min}, 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{ м}$	Температура минимальных значений $\rho_{\min}, ^\circ\text{C}$
1	14.52	400
6	11.27	400
24	9.45	350
72	8.20	350
144	7.51	350
312	7.17	350

Из рисунка 6.4 и таблицы 6.3 хорошо видно, что непродолжительные отжиги (не более 24 часов) позволяют сформировать в сплаве широкий спектр значений удельного электросопротивления. Можно сделать вывод, что с точки зрения электропроводящих характеристик и технологичности их получения, исследуемый сплав может представлять интерес для практического использования.

6.2.2 Структура и свойства образцов сплава Cu-49Pd после ИПД и длительного упорядочения

В ходе экспериментов по измерению удельного электросопротивления сплава Cu-49Pd были получены чрезвычайно низкие значения ($\rho=7.17 \times 10^{-8}$ Ом·м (таблица 6.3) после отжига при температуре 350°C в течение 312 ч). Напомним, что зафиксированное нами в экваторном сплаве минимальное значение составляет: $\rho=5.48 \times 10^{-8}$ Ом·м. В сплаве Cu-47Pd соответствующее значение составляет: $\rho=4.44 \times 10^{-8}$ Ом·м. Очевидно, что удельное электросопротивление хорошо упорядоченного сплава Cu-49Pd должно иметь промежуточное значение между сплавами Cu-47Pd и Cu-50Pd. Поэтому в данной работе была предпринята попытка формирования в сплаве Cu-49Pd равновесного, хорошо упорядоченного состояния с минимальным электросопротивлением.

Термообработка, использованная для формирования в исследуемом сплаве хорошо упорядоченного состояния, аналогична описанной выше для экваторного сплава. Она заключалась в длительном отжиге при температуре 350°C исследуемого сплава после ИПД, охлаждении от 350°C до 200°C со скоростью 50 градусов в неделю с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью 20 градусов в сутки.

Дифрактограммы образцов сплава Cu-49Pd после ИПД и длительного упорядочения приведены на рисунке 6.5. Этот результат аналогичен данным рентгеноструктурного анализа образцов экваторного сплава CuPd (рентгенограмма 1 на рисунке 4.4, рисунок 4.11). После ИПД исследуемый сплав имеет однофазную ГЦК-структуру (A1) (рисунок 6.5a). По полученным данным, параметр решетки сплава после ИПД составляет: $a=0.3768$ нм.

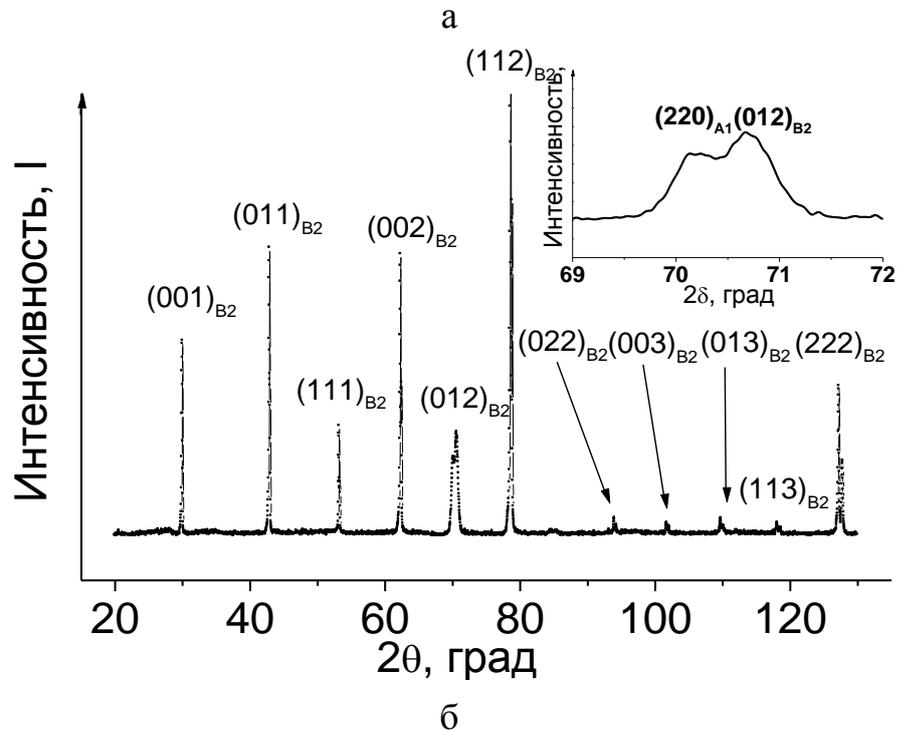
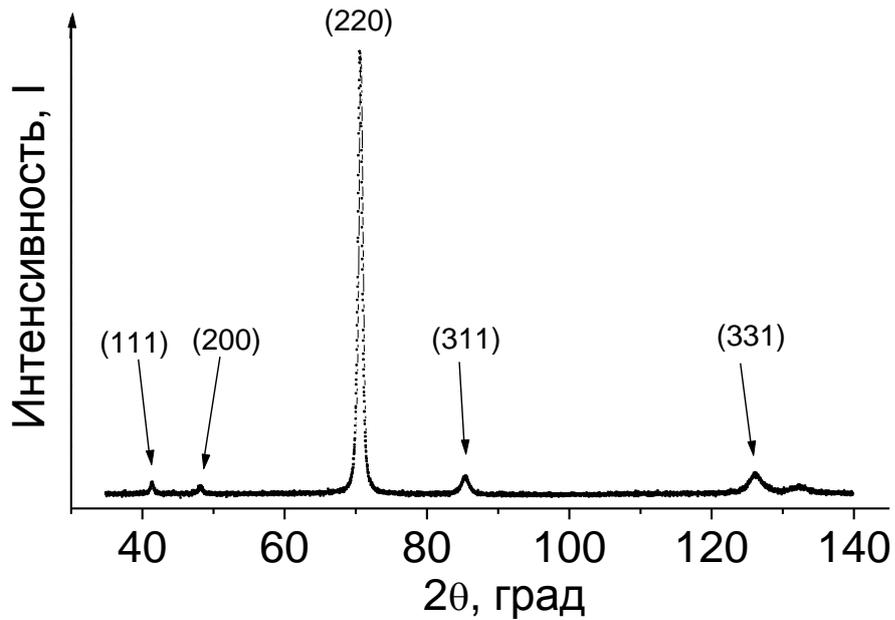


Рисунок 6.5 – Дифрактограммы сплава Cu-49Pd в исходном, сильно деформированном ($\epsilon \approx 3.8$) состоянии (а) и после длительного упорядочения (б)

Рентгенограмма образца сплава Cu-49Pd после длительной упорядочивающей обработки приведена на рисунке 6.5б. Параметр решетки упорядоченного сплава $a=0.2978$ нм совпадает с параметром решетки эквиатомного сплава медь-палладий после аналогичной обработки. Рентгеновская

дифрактограмма образца эквиатомного сплава в максимально упорядоченном состоянии представлена на рисунке 4.11, на ней в явном виде присутствуют линии только В2-фазы. Однако, в сплаве Cu-49Pd некоторое превышение над фоном в углах $2\theta \sim 47$ град, $2\theta \sim 70$ град и $2\theta \sim 84$ град (что соответствует положениям линий $(200)_{\text{ГЦК}}$, $(220)_{\text{ГЦК}}$ и $(311)_{\text{ГЦК}}$) говорит о присутствии следов разупорядоченной фазы в материале (см. врезку на рисунке 6.5б).

На рисунке 6.6 приведен температурный ход удельного электросопротивления сплава Cu-49Pd в максимально упорядоченном состоянии. В целом изменение электросопротивления при нагреве совпадает с соответствующей зависимостью, полученной для эквиатомного сплава (рисунок 4.12). Как и ожидалось, достигнутое в ходе длительного упорядочения удельное электросопротивление сплава Cu-49Pd ($\rho = 4.71 \times 10^{-8}$ Ом · м), действительно имеет промежуточное значение по сравнению со сплавами Cu-47Pd и Cu-50Pd.

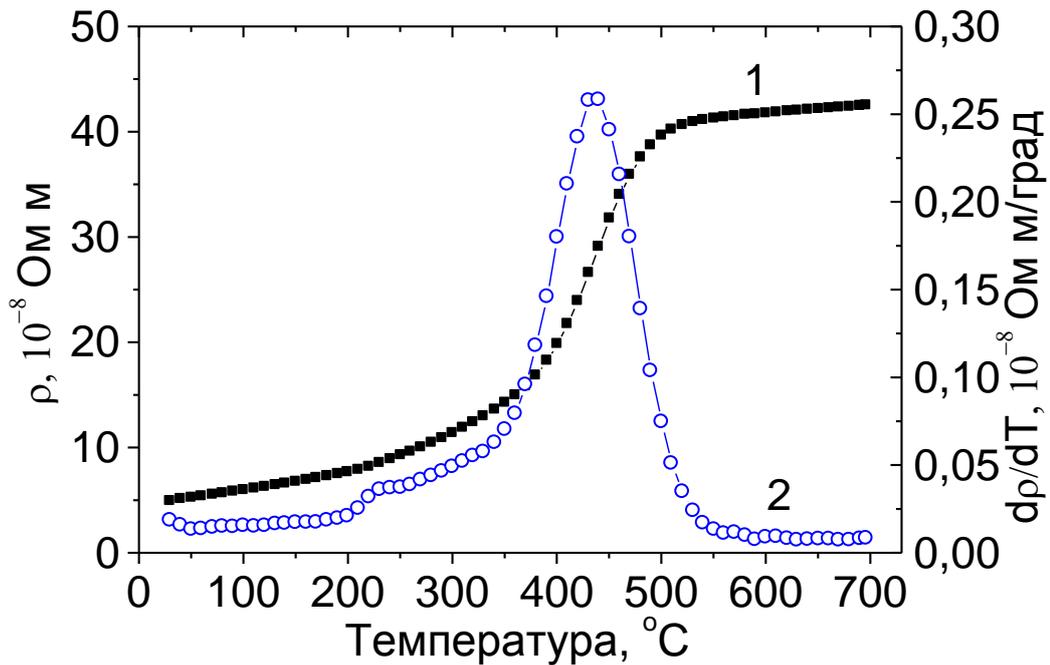


Рисунок 6.6 – Изменение удельного электросопротивления (1) и соответствующая температурная производная (2), полученные при нагреве хорошо упорядоченного сплава Cu-49Pd. Скорость нагрева составляла 120 град/ч

На рисунках 6.7 и 6.8 приведены примеры микроструктур исследуемого сплава, полученных после предварительной ИПД ($\epsilon \approx 3.8$) и длительных отжигов при различных температурах. Как было установлено ранее (рисунки 6.2, 6.3, 6.5б), после отжига в температурном интервале 400-500°C в течение 312 часов исследуемый сплав находится в двухфазном (A1+B2) состоянии. На рисунках 6.7а,б хорошо видно, что сплав в этом структурном состоянии имеет мелкозернистую структуру. К примеру, после длительного отжига при температуре 400°C размер зерна не превышает 2 мкм, т.е. сформировавшаяся структура мельче, чем имеет сплав Cu-40Pd со структурой «микродулекс» (2-3 мкм), находящийся в высокопрочном состоянии [9]. Таким образом, можно ожидать, что после обработки при температуре 400°C прочность исследуемого сплава будет удовлетворять требованиям, предъявляемым к резистивным сплавам. Электросопротивление образца в данном структурном состоянии составляет $\rho = 8.95 \times 10^{-8}$ Ом·м (рисунок 6.2), т.е. достаточно низкое и представляющее интерес для практики.

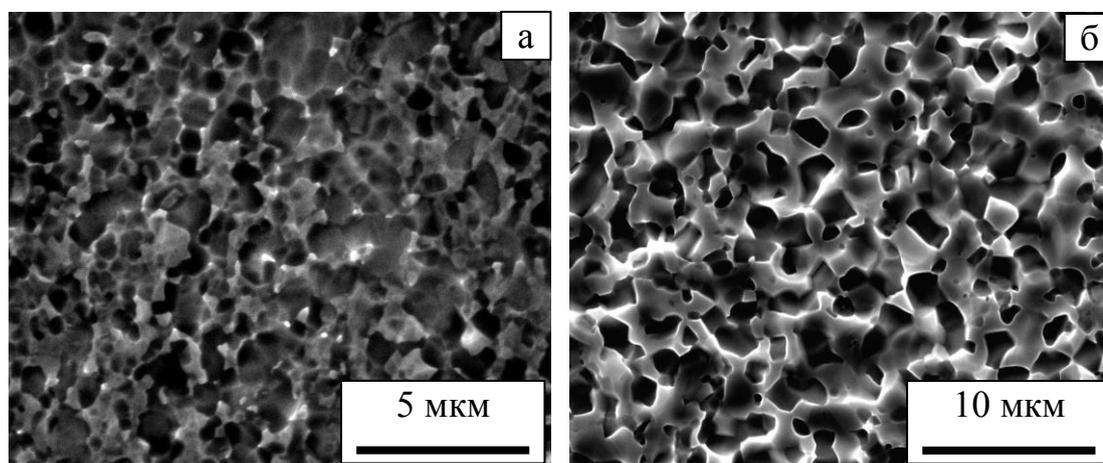


Рисунок 6.7 – Микроструктура образца сплава после обработки:

а - ИПД ($\epsilon \approx 3.8$) +400°C, 312 ч, охлаждение в воде

б - ИПД ($\epsilon \approx 3.8$) +500°C, 312 ч, охлаждение в воде

Рисунок 6.8 иллюстрирует разупорядоченное состояние сплава Cu-49Pd. Сплав в этом структурном состоянии не представляет интереса для применения в

качестве контактного материала, поскольку имеет высокое значение электросопротивления и неудовлетворительный комплекс механических свойств. Стоит отметить, что в микроструктуре образцов, отожженных при температуре 600 (а) и 700°C (б), наблюдаются двойники. Наличие двойниковых границ в микроструктуре сплавов медь-палладий, разупорядоченных закалкой, отмечали также в [12]. Известно, что в упорядоченном состоянии двойники не наблюдались. В то же время возможность их существования не отрицается: в [110] проведено моделирование двойников превращения в В2-структуре. Изучение влияния двойниковых границ на фазовое превращение беспорядок→порядок представляет научный интерес, и подробное микроскопическое исследование этого явления могло бы дополнить картину А1→В2 превращения. Это исследование выходит за рамки данной работы.

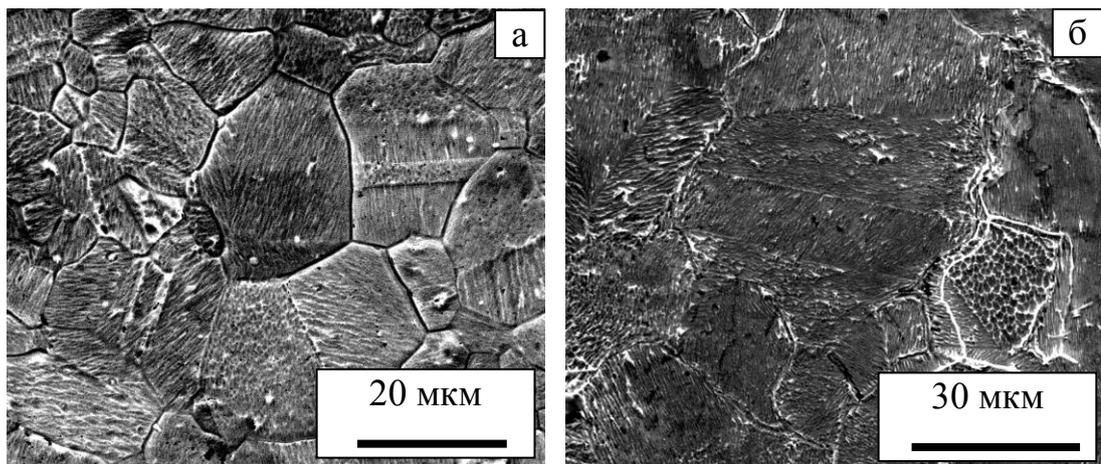


Рисунок 6.8 – Микроструктура образца сплава после обработки:

а - ИПД ($\epsilon \approx 3.8$) +600°C, 312 ч, охлаждение в воде

б - ИПД ($\epsilon \approx 3.8$) +700°C, 72 ч, охлаждение в воде

6.3 Разработка контактного материала на основе сплава Cu-49Pd

Полученные в параграфе 6.2 результаты полностью подтвердили наши предположения о том, что сплав Cu-49Pd может представлять практический интерес в качестве резистивного материала. Действительно, в максимально

упорядоченном состоянии его удельное электросопротивление составляет $\rho=4.71 \times 10^{-8}$ Ом·м, что ниже, чем у чистого палладия. Кроме того, скорость формирования упорядоченной структуры несколько выше, чем у эквиатомного CuPd. Так, после обработки с использованием «ноу-хау» и отжига при температуре 350°C в течение 312 ч (13 суток) в сплаве Cu-49Pd фиксируется удельное электросопротивление $\rho=7.17 \times 10^{-8}$ Ом·м (таблица 6.3). Для достижения такого значения удельного электросопротивления в эквиатомном сплаве требуется проведение отжига после ИПД в течение одного месяца (720 ч) (рисунок 4.2). Измерения микротвердости показывают, что формирование двухфазной структуры не приводит к существенному падению прочностных свойств: на графике (рисунок 6.3) в температурном интервале 300-400°C наблюдается ступенька. Микроструктурные исследования (рисунок 6.7) выявили, что исследуемый сплав после ИПД и длительного отжига при температуре 400°C имеет мелкозернистую микроструктуру с размером зерна не более 2 мкм. Можно ожидать, что снижение температуры конечной обработки до 350°C позволит сформировать еще более мелкое зерно и, соответственно, получить более высокий уровень прочностных свойств. Кроме того, исходя из полученных зависимостей изменения электросопротивления сплава от времени отжига (рисунки 6.2 и 6.4, таблицы 6.2 и 6.3), можно сделать вывод, что скорости фазового превращения при температурах 350°C и 400°C сопоставимы. Поэтому для дальнейших экспериментов в качестве температуры отжига выбрана температура 350°C.

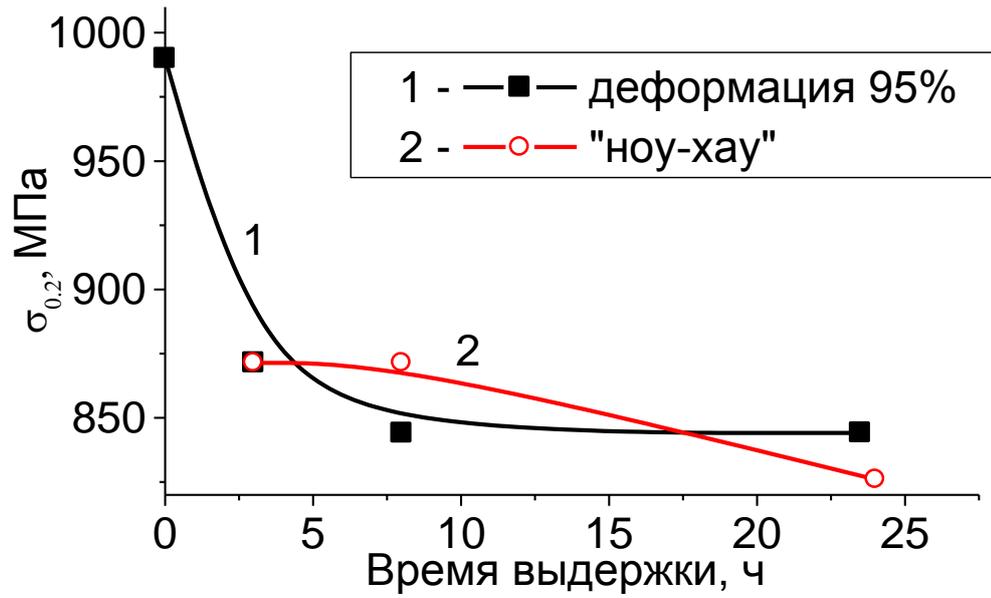
На основе полученных результатов нами была предпринята попытка разработать последовательность термомеханических обработок для формирования структурного состояния, в котором сплав обладал бы низким электросопротивлением при оптимальном соотношении прочности и пластичности. Для повышения технологических свойств разрабатываемого резистивного материала, продолжительность отжигов на всех стадиях обработки не превышает 24 ч.

В ходе экспериментов образцы сплава Cu-49Pd подвергались различным термомеханическим обработкам. Первый режим включал деформацию слитка

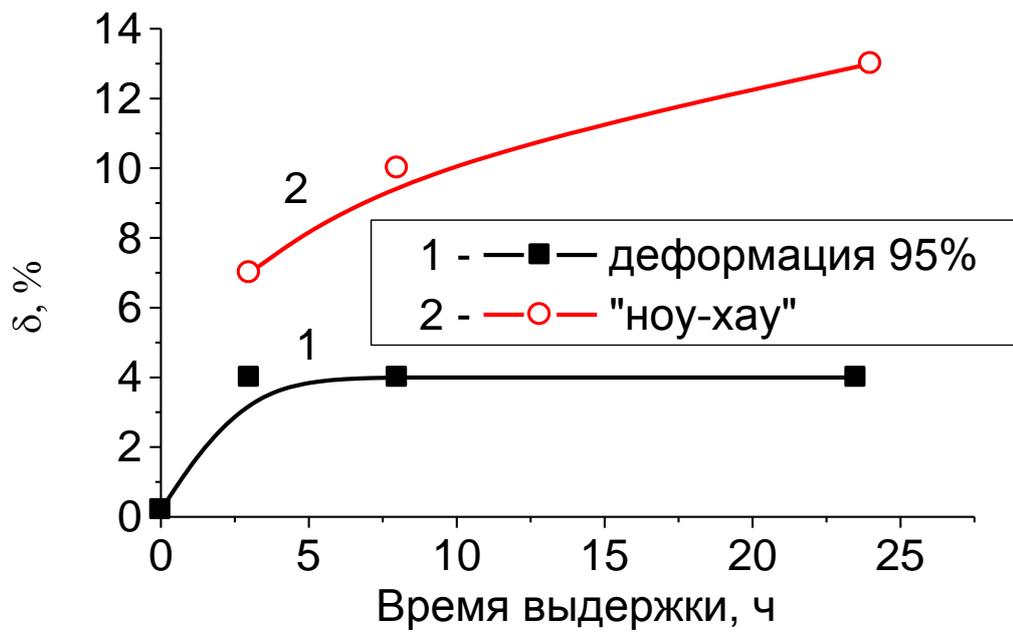
диаметром 6 мм до получения проволоки $\varnothing 1.5$ мм, из которой были сделаны образцы для механических испытаний. Промежуточных термообработок не проводилось. Предварительная степень деформации сплава составила $\sim 95\%$. Таким образом, в ходе первого режима обработки реализуется известный способ повышения скорости формирования структуры за счет использования предварительной ИПД. Обработка по второму режиму проводилась с использованием способа, оформленного как ноу-хау ИФМ УрО РАН. Предварительная степень деформации сплава в этом случае составила $\sim 90\%$. Напомним, что термомеханические обработки с использованием «ноу-хау» существенно ускоряют формирование структуры (см. рисунок 4.6). Для сопоставления механических свойств и электрических характеристик материала, термообработки при получении проволоки $\varnothing 0.22$ мм, которая использовалась для резистометрического исследования, проводились аналогичным образом. После обработки по двум режимам образцы сплава подвергались отжигу при температуре 350°C . Длительность этого заключительного отжига варьировалась: 3, 8 и 24 часа. Скорость охлаждения не влияет на формирование структуры, поэтому эксперимент завершался охлаждением образцов с печью.

На рисунке 6.9 и в таблице 6.4 показано изменение прочностных и пластических свойств образцов, обработанных по двум режимам, после отжигов различной продолжительности при температуре 350°C .

Образец после деформации на 95% имеет достаточно высокий предел текучести: 990 ± 10 МПа (рисунок 6.9а). В процессе трехчасового отжига прочностные свойства этого образца снижаются, но остаются достаточно высокими: $\sigma_{0.2} = 870 \pm 10$ МПа. После обработки в интервале от 8 до 24 часов изменения предела текучести не наблюдается: $\sigma_{0.2} = 845 \pm 10$ МПа. Пределы текучести деформированного образца и образца, обработанного по второму режиму, после отжига в течение трех часов близки. С увеличением времени отжига до 8 часов прочностные свойства образца после обработки с использованием «ноу-хау» не изменяются, отжиг в течение 24 часов приводит к снижению $\sigma_{0.2}$ до значения 825 ± 10 МПа.



а



б

Рисунок 6.9 – Зависимость предела текучести (а) и относительного удлинения (б) образцов сплава Cu-49Pd от времени выдержки при температуре 350°C

Таблица 6.4 – Значения удельного электросопротивления, предела текучести и относительного удлинения образцов сплава Cu-49Pd после различных обработок

Исходное состояние	Время выдержки, ч	Удельное электросопротивление, ρ , 10^{-8} Ом м ($\Delta\rho=\pm 0.04 \cdot 10^{-8}$ Ом м)	Предел текучести, $\sigma_{0.2}$, МПа ($\Delta\sigma_{0.2}=\pm 10$ МПа)	Относительное удлинение, δ , % ($\Delta\delta =\pm 0.5\%$)
Обработка 1	3	27.58	870	4.0
	8	23.45	845	4.0
	24	18.92	845	4.0
Обработка 2	3	11.7	870	7.0
	8	10.33	870	10.0
	24	8.78	825	13.0

На рисунке 6.9б приведены зависимости относительного удлинения от времени отжига. Видно, что образцы, обработанные по второму режиму, имеют более высокие пластические свойства после отжигов при температуре 350°C, чем исходно деформированные.

В то время как в ходе отжига образцов, предварительно обработанных по двум режимам, снижаются прочностные свойства и повышаются пластические, удельное электросопротивление образцов также снижается (рисунок 6.10). Причем, самые низкие значения электросопротивления имеет образец, предварительно обработанный по второму режиму.

Полученные значения физико-механических свойств приведены в таблице 6.4. Наименьшая скорость формирования структуры – у образцов сплава, обработанного по режиму 1. Минимальное полученное значение удельного электросопротивления в этом случае – не ниже $\rho=18.92 \times 10^{-8}$ Ом·м (после отжига в течение 24 часов). Таким образом, термообработка после ИПД вызывает

некоторое снижение электросопротивления, однако, скорость формирования структуры в этом случае явно недостаточна. Однако, совокупность достигнутых прочностных и электропроводящих свойств достаточна для того, чтобы использовать этот режим обработки сплава на практике – при необходимости получения высокопрочного материала с достаточно высоким значением удельного электросопротивления.

Использование «ноу-хау» значительно ускоряет процесс перестройки структуры: через 24 часа термообработки электросопротивление падает до $\rho=(8.78\pm 0.04)\times 10^{-8}$ Ом·м. Предел текучести образца в этом состоянии ($\sigma_{0.2}=825\pm 10$ МПа) несколько ниже, чем исходно деформированного образца, в то время как пластичность сплава значительно выше ($\delta=13.0\pm 0.5\%$).

Подбором температурно-временных условий обработки можно получить и более широкий диапазон значений удельного электросопротивления при сохранении оптимальных значений прочности и пластичности.

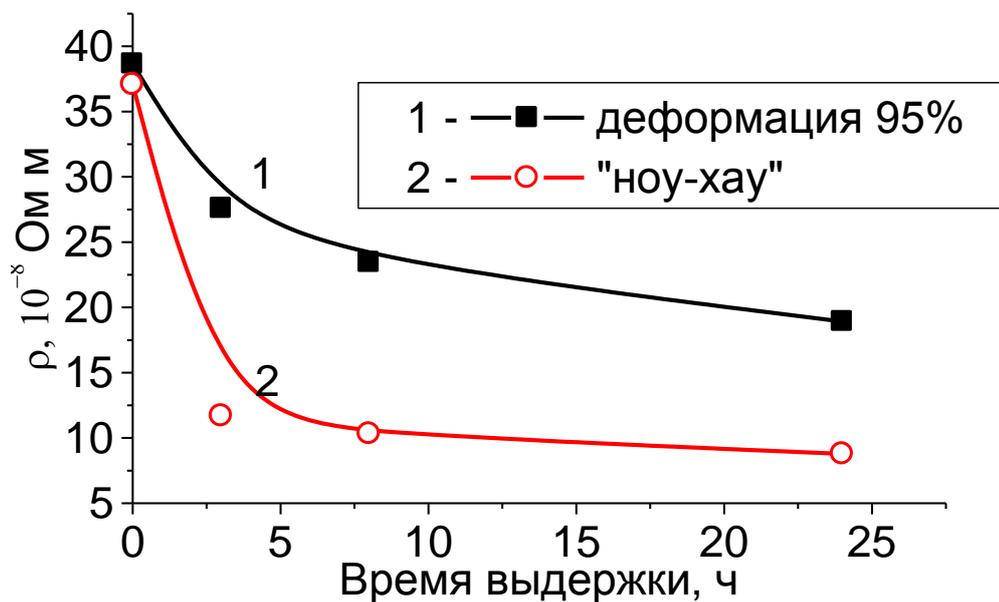


Рисунок 6.10 – Зависимость удельного электросопротивления образцов сплава Cu-49Pd от времени выдержки при температуре 350°C

Таким образом, прочностные свойства исследуемого сплава выше, чем после известных способов обработки упорядочивающихся бинарных сплавов

медь-палладий [106] и по своим значениям приближаются к тройным сплавам Cu-Pd-Ag [104]. Высокие значения механических свойств приводят к повышению износостойкости и надежности передачи электрического сигнала за счет обеспечения возможности работы материала в области упругих напряжений. В свою очередь, широкий диапазон значений электрического сопротивления ($\rho=(8.78\div 38.36)\times 10^{-8}$ Ом·м), который можно получить на одном сплаве за счет небольшого изменения продолжительности обработки, обеспечивает возможность использования сплава для изготовления как слаботочных скользящих контактных пар (с низким электросопротивлением), так и в качестве проволоки для намотки потенциометрических датчиков (где требуется повышенное сопротивление). Кроме того, отсутствие легирующих элементов в материале дополнительно обеспечивает высокую надежность электроконтактирования вследствие высокой коррозионной стойкости бинарного сплава Cu-49Pd.

6.4 Заключение к ГЛАВЕ 6

В сплаве Cu-49Pd в результате длительной термообработки после ИПД удалось сформировать практически однофазное, упорядоченное по типу В2 состояние с чрезвычайно низким удельным электросопротивлением $\rho=4.71\times 10^{-8}$ Ом·м. Обнаружено, что формирование в исследованном сплаве двухфазного состояния приводит к получению высокопрочного состояния и широкого диапазона значений удельного электросопротивления. Показана высокая термическая стабильность двухфазного состояния в исследованном сплаве. Разработан способ обработки данного сплава, который может быть использован для получения резистивных материалов с широким спектром применения: от контактных пар для передачи слабых электрических сигналов до потенциометрических датчиков.

Основные результаты, представленные в этой главе, нашли отражение в публикациях:

1. Волков, А.Ю. Формирование упорядоченной структуры в сплаве Cu-49 ат.% Pd / А.Ю. Волков, О.С. Новикова, Б.Д. Антонов // Неорганические материалы. – 2012. –Т.48, N12. – С.1325-1330.

2. Новикова, О.С. Кинетика атомного упорядочения сплава Cu-49 ат. % Pd после интенсивной пластической деформации / О.С. Новикова, А.Ю. Волков // Физика металлов и металловедение. – 2013. – Т.114, N2. – С.179-188.

По результатам проведенного исследования оформляется заявка на патент РФ «Состав и способ получения резистивного материала с широким диапазоном значений удельного электросопротивления из упорядочивающегося сплава Cu-Pd».

ГЛАВА 7 Сопоставление полученных результатов с литературными данными по сплавам Cu-(47-55)Pd

В главах 3-6 приведены результаты исследования структуры и свойств сплавов Cu-(47-55)Pd, которые сильно отличаются от описанных в литературе: наблюдаются несоответствия температурных границ перехода беспорядок-порядок с общепринятой диаграммой состояния, также зафиксированы очень низкие значения удельного электросопротивления исследуемых сплавов. В данной главе полученные результаты обобщены и сопоставлены с литературными данными.

7.1 Фазовая диаграмма сплавов системы Cu-Pd

Согласно фазовой диаграмме (рисунок 1.1) [6], в эквипотенциальном сплаве медь-палладий не происходит формирования полностью упорядоченной структуры.

В данной работе в результате длительного упорядочения (обработка описана в параграфе 4.3) в сплавах Cu-49Pd и Cu-50Pd впервые было сформировано практически однофазное, упорядоченное по типу B2 состояние, проведен рентгеноструктурный анализ, резистометрическое и электронно-микроскопическое исследование сплавов в полученном структурном состоянии (глава 4).

На фазовой диаграмме системы медь-палладий (рисунок 1.1) [6], температурная граница $A1 \leftrightarrow (A1+B2)$ превращения для сплава Cu-55Pd проведена приблизительно при 350°C (рисунок 1.1). Скорость превращения в этом сплаве очень низкая: ранее было показано [38], что после медленного (в течение четырех месяцев) охлаждения от 500°C до 250°C в сплаве Cu-55Pd образуется лишь 20% упорядоченной фазы. Более того, параметр решетки этого сплава в упорядоченном состоянии экспериментально определен не был, имеющиеся в литературе [6] значения определены расчетным путем. Использование ИПД позволило существенно ускорить фазовое превращение в данном сплаве. Полученные в данной работе результаты (рисунок 5.2) указывают на то, что после предварительной деформации процессы атомного упорядочения в сплаве с 55 ат.% палладия при температуре 350°C протекают достаточно активно, что не

соответствует общепринятой фазовой диаграмме системы медь-палладий. Изучение изменения фазового состава образцов сплава Cu-55Pd в ходе отжигов после ИПД показало, что граница $A1 \rightarrow (A1+B2)$ превращения в сплаве Cu-55Pd находится вблизи температуры 550°C, т.е. расположена приблизительно на 200° выше, чем указано на общепринятой фазовой диаграмме системы медь-палладий.

На рисунке 7.1 приведен участок фазовой диаграммы системы медь-палладий [6], на котором указаны результаты диссертационной работы: температурная граница $A1 \leftrightarrow (A1+B2)$ превращения в сплаве Cu-55Pd, а также точки, при которых зафиксировано однофазное, упорядоченное состояние в сплавах Cu-47Pd и CuPd. Из этих данных следует, что границы существования однофазной B2-структуры и двухфазной (A1+B2) области должны быть сдвинуты в сторону более высокого содержания палладия.

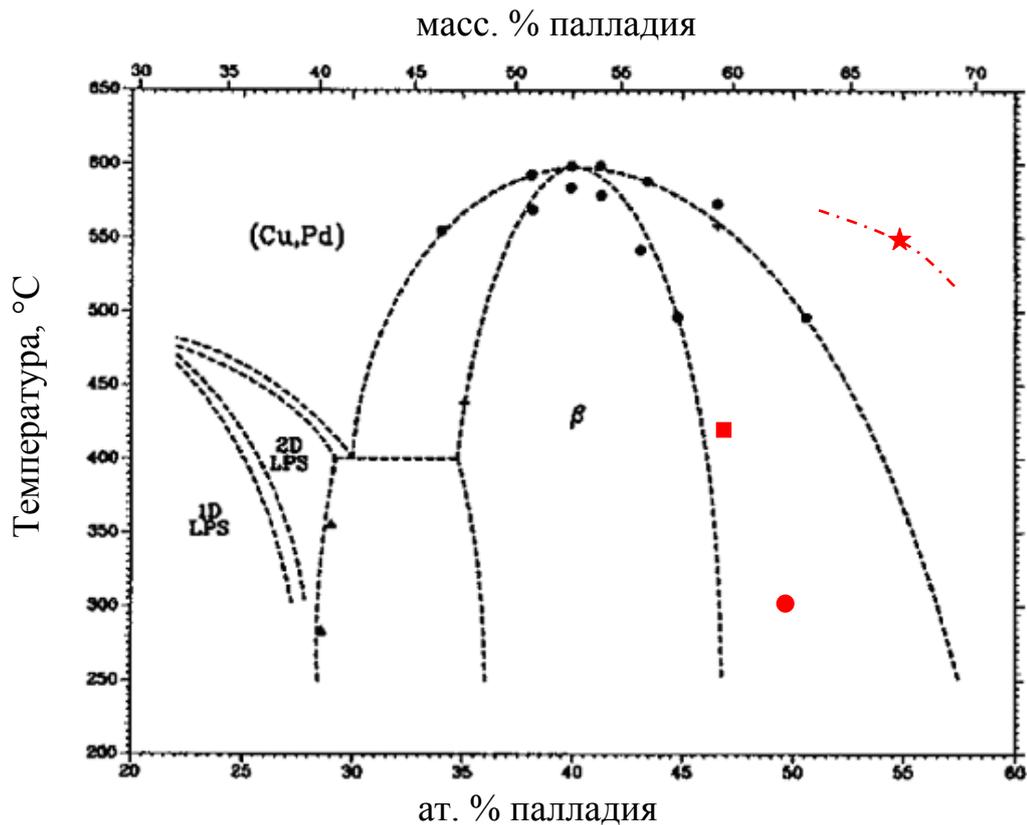


Рисунок 7.1 – Участок фазовой диаграммы системы медь-палладий [6]:

- ★ - температурная граница $A1 \leftrightarrow (A1+B2)$ превращения в сплаве Cu-55Pd,
- , ■ - точки, при которых зафиксировано существование однофазной, упорядоченной по типу B2 структуры в сплавах Cu-47Pd и Cu-50Pd

Таким образом, полученные в работе экспериментальные результаты позволяют дополнить имеющиеся литературные данные. Можно сделать вывод, что фазовая диаграмма сплавов системы медь-палладий нуждается в дальнейшем уточнении.

7.2 Концентрационная зависимость электросопротивления сплавов Cu-Pd вблизи эквиатомного состава

На рисунке 7.2 показана зависимость электросопротивления сплавов Cu-Pd в максимально упорядоченном состоянии от состава. Кривая 1 построена по результатам работы [40], кривая 2 – результаты диссертационной работы.

Как уже упоминалось выше, нам удалось сформировать практически однофазное, упорядоченное по типу В2 состояние в эквиатомном сплаве CuPd. Сплав в этом структурном состоянии обладает очень низким значением удельного электросопротивления при комнатной температуре: $\rho=5.48 \times 10^{-8}$ Ом·м. Формирование такого структурного состояния стало возможным благодаря использованию специальной термомеханической обработки (см. параграф 4.3). Минимальное значение электросопротивления в результате аналогичных длительных упорядочивающих отжигов сплава Cu-49Pd составило $\rho=4.71 \times 10^{-8}$ Ом·м. Достигнутая нами величина удельного электросопротивления сплава Cu-55Pd, полученная в ходе длительных отжигов после ИПД, составляет $\rho=20.07 \times 10^{-8}$ Ом·м, что много ниже литературных данных. Очевидно, что это значение удельного электросопротивления не является минимальным для сплава Cu-55Pd: эксперимент был прерван в тот момент, когда структурное состояние еще не стало равновесным. Электросопротивление сплава Cu-47Pd в хорошо упорядоченном состоянии (режим термообработки: 800°C, 30 мин, охлаждение с печью до 550°C, ступенчатое охлаждение от 550°C до 250°C с выдержкой на каждой ступени примерно 24 ч и охлаждение с печью от температуры 250°C) составляет $\rho=4.44 \times 10^{-8}$ Ом·м. Указанное значение также можно сравнить с литературными данными. В работах 1930-х годов указаны следующие минимальные значения удельного электросопротивления: $\rho=4.0 \times 10^{-8}$ Ом·м [53] и

$\rho=3.1 \times 10^{-8}$ Ом·м [40]. В более поздних работах исследователям ни разу не удавалось достичь столь низкой величины ρ для сплава Cu-47Pd [43, 62, 72].

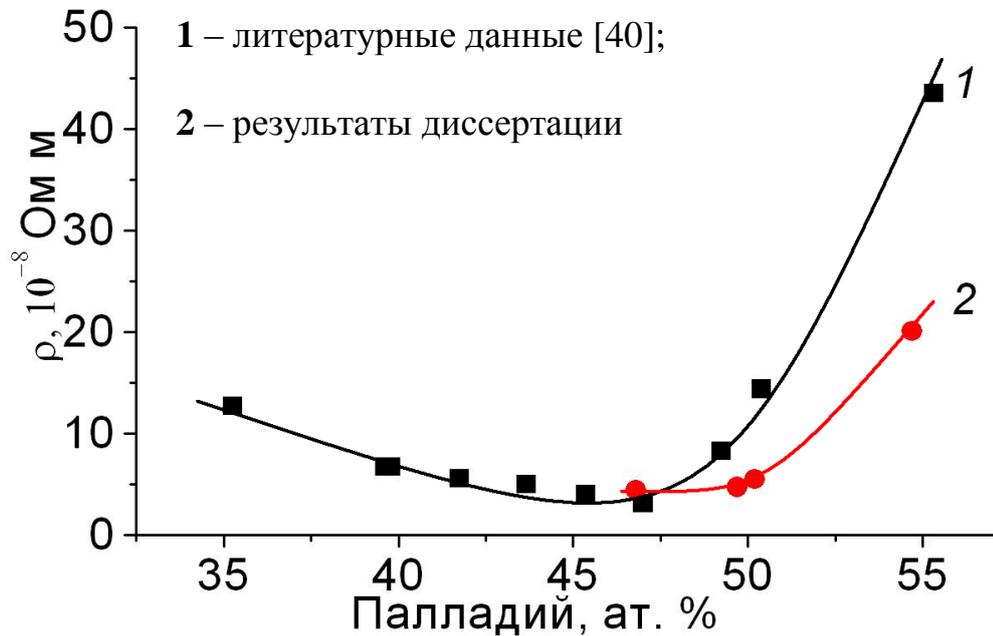


Рисунок 7.2 – Концентрационная зависимость удельного электросопротивления сплавов Cu-Pd в максимально упорядоченном состоянии:

кривая 1 – построена по результатам работы [40];

кривая 2 – результаты диссертации

7.3 Заключение к ГЛАВЕ 7

Показано, что общепринятая фазовая диаграмма медь-палладий нуждается в уточнении: границы существования однофазной B2-структуры и двухфазной (A1+B2) области на фазовой диаграмме Cu-Pd должны быть сдвинуты в сторону более высокого содержания палладия. В сплавах Cu-(47-55)Pd в результате длительной термообработки после ИПД сформировано хорошо упорядоченное по типу B2 состояние. Минимальные значения удельного электросопротивления сплавов в полученных структурных состояниях составляют: $\rho=4.44 \times 10^{-8}$ Ом·м для Cu-47Pd, $\rho=4.71 \times 10^{-8}$ Ом·м для Cu-49Pd, $\rho=5.48 \times 10^{-8}$ Ом·м для Cu-50Pd и $\rho=20.07 \times 10^{-8}$ Ом·м для Cu-55Pd, что ниже литературных данных.

Основные результаты, представленные в этой главе, нашли отражение в публикациях:

1. Новикова, О.С. Кинетика $A1 \leftrightarrow B2$ фазовых превращений в сплавах Cu-Pd / О.С. Новикова, А.Ю. Волков // Известия РАН. Серия физическая. – 2014. – Т.78, №8. – С.973-976.

ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Установлено, что в сплавах Cu-(47-55)ат.%Pd в результате ИПД ($\epsilon \approx 7.5$) образуется неоднородная по объему микроструктура с высокой плотностью дефектов и отдельными кристаллитами размером меньше 0.1 мкм. Показано, что сплав Cu-47ат.%Pd может быть деформирован прокаткой без промежуточных отжигов до получения фольги толщиной 4.5 мкм. Высокая пластичность сплавов Cu-(47-55)ат.%Pd объясняется процессами динамического возврата.

2. Показано, что отжиг после предварительной ИПД позволяет сформировать в сплавах Cu-(47÷50)ат.%Pd рекристаллизованную, упорядоченную по типу В2 структуру с высокой степенью дальнего порядка ($\eta \approx 0.97$) и размером зерна не более 1 мкм. В процессе атомного упорядочения предварительно деформированных сплавов реализуется комплексная реакция, когда фазовое превращение и рекристаллизация осуществляются одновременно.

3. Установлено, что максимальная скорость $A1 \rightarrow B2$ превращения в сплаве Cu-47ат.%Pd соответствует температуре 415°C; формирование упорядоченного состояния в предварительно закаленном сплаве при этой температуре завершается через $\sim 4 \times 10^3$ с, использование пластической деформации ($\epsilon \approx 7.1$) снижает длительность превращения до ~ 50 с. Расчеты термодинамического параметра n из уравнения Джонсона-Мела-Аврами выявили наличие двух механизмов фазового превращения в исходно закаленном сплаве Cu-47ат.%Pd в различных температурных интервалах.

4. Обнаружено формирование однофазного упорядоченного состояния в сплавах Cu-49ат.%Pd и Cu-50ат.%Pd при температурах ниже 250°C; установлено, что граница $A1 \rightarrow (A1+B2)$ превращения в сплаве Cu-55ат.%Pd расположена при температуре 550°C, что на 200° выше, чем указано на фазовой диаграмме.

5. Значения удельного электросопротивления сплавов в упорядоченном состоянии: $\rho = (4.71 \pm 0.04) \times 10^{-8}$ Ом·м (сплав Cu-49ат.%Pd); $\rho = (5.48 \pm 0.04) \times 10^{-8}$ Ом·м (эквивалентный сплав) и $\rho = (20.07 \pm 0.04) \times 10^{-8}$ Ом·м (сплав Cu-55ат.%Pd) ниже опубликованных в литературе. Сплав Cu-49ат.%Pd в двухфазном состоянии имеет широкий диапазон значений удельного электросопротивления

($\rho=(8.78\div 38.36)\times 10^{-8}$ Ом·м), высокую прочность ($\sigma_{0.2}>800$ МПа) и пластичность $\delta\sim 10\%$.

В заключение автор хотел бы выразить благодарность своему научному руководителю, доктору техн. наук Волкову Алексею Юрьевичу, а также кандидату физ.-мат. наук Антоновой Ольге Владимировне за помощь при написании данной работы, кандидату физ.-мат. наук Сорокину Илье Петровичу за полезные замечания и плодотворные обсуждения, кандидату хим. наук Антонову Борису Дмитриевичу, кандидату физ.-мат. наук Федоренко Виктору Васильевичу, Филиппову Юрию Ивановичу и Клюкину Илье Вадимовичу за помощь в проведении экспериментов.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Расчет среднего размера областей когерентного рассеяния

Как известно [93], рентгеноструктурный анализ дает возможность получить данные о размерах кристаллитов поликристаллического образца, поскольку характер и интенсивность рассеяния зависят в известной степени от величины кристаллов.

Пластическая деформация металлов при комнатной температуре существенно изменяет распределение интенсивности дифрагированных рентгеновских лучей. Главным образом изменяется форма линии и величина интегральной интенсивности [80, 92]. Микроискажения кристаллической решетки, а также уменьшение размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) до величин $<0.1\text{ мкм}$ в результате пластического деформирования приводят к уширению линий на рентгенограмме. Анализ угловой зависимости физического уширения позволяет определить средний размер ОКР и величину искажений кристаллической решетки [111, 112]. Расчет указанных величин удобно проводить, используя метод Вильямсона-Холла, который неоднократно применялся ранее для оценки размеров ОКР и величины микроискажений [113-116].

Метод Вильямсона-Холла [80] основан на следующем соотношении:

$$\beta = 2\varepsilon \cdot \operatorname{tg}\theta + \frac{\lambda}{D \cdot \cos\theta}, \quad (\text{A.1})$$

где β - физическое уширение дифракционного максимума; λ - длина волны рентгеновского излучения ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0.1540562 \text{ нм}$); D - размер областей когерентного рассеяния; θ - Брегговский угол; ε - величина микроискажений кристаллической решетки.

На дифрактограммах измеряются угловые координаты (2θ) и полуширины на полувисоте дифракционных максимумов ($FWHM$). Физическое уширение дифракционной линии определяется по формуле [114]:

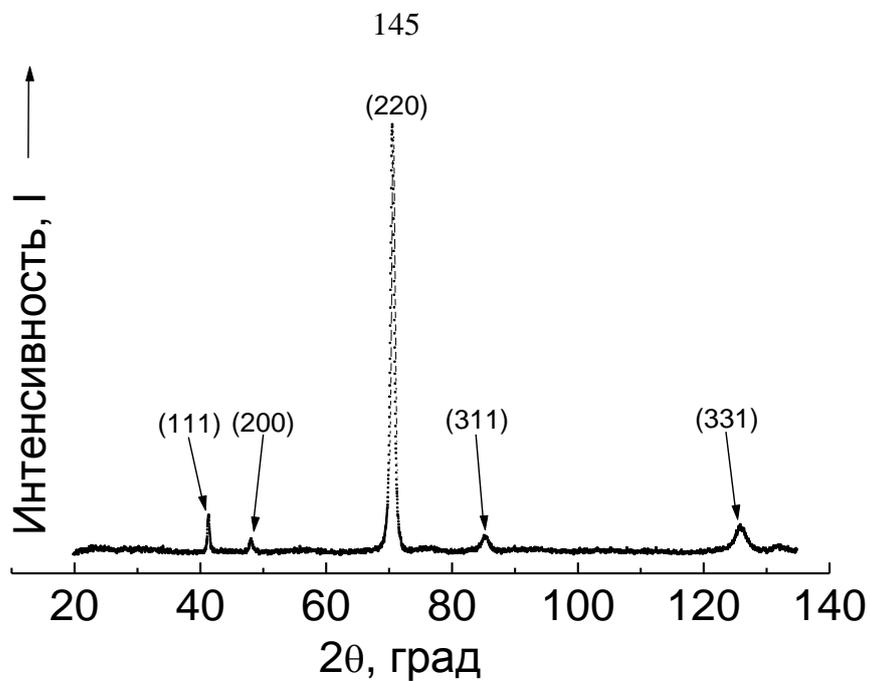
$$\beta = FWHM - b, \quad (\text{A.2})$$

где FWHM - общее уширение дифракционной линии, b - инструментальное уширение.

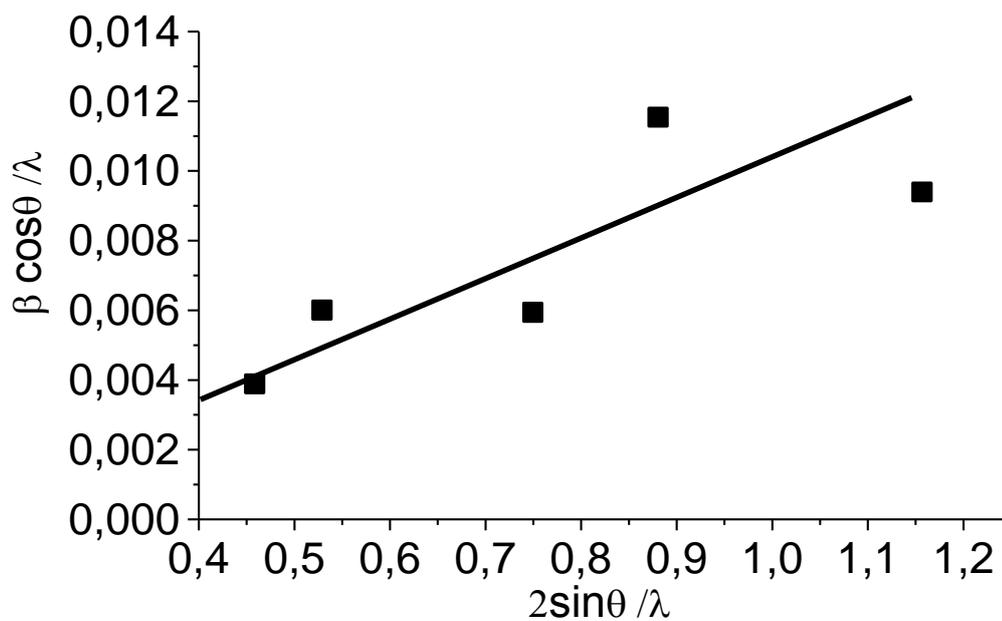
Размер областей когерентного рассеяния D и величина микроискажений ε могут быть определены как пересечение с осью ординат и тангенс угла наклона графика зависимости $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$ от $\left(\frac{2 \sin \theta}{\lambda}\right)$ (график Вильямсона-Холла), соответственно.

На рисунке А.1 в качестве примера приведены рентгенограмма эквИАтомного сплава CuPd после деформации $\varepsilon \approx 3.8$ (а), используемая для расчета, и график Вильямсона-Холла (б), полученный в данной работе.

При расчете областей когерентного рассеяния из рентгенограмм использовались угловые координаты (2θ) и полуширины на полувысоте дифракционных максимумов для плоскостей $\{111\}$, $\{002\}$, $\{220\}$, $\{311\}$, $\{331\}$.



а



б

Рисунок А.1 – Рентгенограмма и полученный из данных рентгеноструктурного анализа график Вильямсона-Холла для эквиатомного сплава CuPd после деформации $\varepsilon \approx 3.8$

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Расчет степени атомного дальнего порядка по данным рентгеноструктурного анализа

Наиболее прямым образом существование сверхструктуры (структуры упорядочивающихся сплавов) в сплаве может быть обнаружено с помощью рентгенографических (а также аналогичных им нейтронографических или электронографических) методов [54]. Если сплав находится в неупорядоченном состоянии, то на рентгенограмме регистрируется такая же система линий, как и в случае чистого металла с той же структурой, которую имеет неупорядоченный сплав. Эти линии называются структурными. Картина изменяется при переходе сплава в упорядоченное состояние. Теперь может оказаться, что параллельные атомные плоскости уже не будут эквивалентными, так как число атомов какого-либо сорта в разных плоскостях будет различным. Поэтому амплитуды излучения, рассеянного от разных плоскостей, будут неодинаковыми по величине и в сумме не будут компенсироваться. Вследствие этого появятся новые линии на рентгенограмме, характерные для упорядоченной фазы (сверхструктуры), которые называются сверхструктурными [54].

В данной работе степень дальнего порядка, η , определяется из соотношений интенсивностей сверхструктурных и структурных рефлексов на рентгенограмме по методике, описанной в [117].

Степень атомного дальнего порядка можно определить по данным рентгеноструктурного анализа, используя формулу [117]:

$$\eta = \sqrt{\frac{\left(\frac{I_{сверхстр}}{I_{стр}} \right)_{\eta < 1}}{\left(\frac{I_{сверхстр}}{I_{стр}} \right)_{\eta = 1}}} \quad (\text{Б.1}),$$

где $\left(\frac{I_{сверхстр}}{I_{стр}}\right)_{\eta<1}$ и $\left(\frac{I_{сверхстр}}{I_{стр}}\right)_{\eta=1}$ – соотношения интегральных

интенсивностей сверхструктурного и структурного пиков при неполном ($\eta<1$) и полном ($\eta=1$) атомном порядке. В неупорядоченном состоянии величина η равна 0.

Соотношения $\left(\frac{I_{сверхстр}}{I_{стр}}\right)_{\eta=1}$ при полном атомном порядке в настоящей работе определялись на основе рентгенограммы, построенной в программе CaRIne Crystallography 3.1.

Интегральная интенсивность линии на рентгенограмме определяется по формуле [97]:

$$I = S \cdot m \cdot (LP) \cdot F^2 \cdot A(\theta) \cdot T(\theta), \quad (\text{Б.2})$$

где S – площадь под пиком; m – множитель повторяемости; LP – поляризационный фактор Лоренца; F^2 – атомный множитель интенсивности; $A(\theta)$ – абсорбционный множитель; $T(\theta)$ – фактор температуры Дебая.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Методика расчета энергии активации атомного упорядочения по данным резистометрии. Построение кинетических кривых

Ранее различными исследователями было показано, что изменение электросопротивления в ходе термообработки сплавов медь-палладий связано с протеканием в них фазового превращения беспорядок \leftrightarrow порядок [1, 6, 8, 53, 62, 118]. Метод вычисления энергии активации, в основе которого лежит обработка данных резистометрии, описан в [22, 62, 119].

Эксперименты по измерению удельного электросопротивления образцов сплава Cu-47Pd проводились путем погружения проволочных образцов в расплав солей $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$). Выбор именно такой экспериментальной методики был сделан из-за высокой скорости упорядочения сплава. В случае, когда скорость атомного упорядочения высока, зародыши упорядоченной фазы могут сформироваться в сплаве до того, как будет достигнута требуемая температура [75]. Таким образом, для сплавов с высокой скоростью упорядочения следует использовать только очень быстрые скорости нагрева. Именно по этой причине исследование кинетики упорядочения сплава Cu-47Pd проводилось путем изотермических отжигов в расплаве солей. Одновременно проводилась запись падения напряжения на образце. Эксперименты выполнялись в интервале температур от 280 до 500°C.

Для вычисления энергии активации необходимо определить долю превращенного объема (y) при переходе разупорядоченного состояния сплава в упорядоченное в зависимости от времени отжига при той или иной температуре, в [22, 62, 119] для этого использовали формулу:

$$y = \frac{\rho_1 - \rho_t}{\rho_1 - \rho_2}, \quad (\text{B.1})$$

где ρ_1 , ρ_2 – удельные электросопротивления разупорядоченного и полностью упорядоченного сплавов соответственно; ρ_t – текущее значение электросопротивления.

Полученные значения y позволяют построить зависимости доли превращенного объема от логарифма времени выдержки образцов при различных температурах, а также диаграммы изотермического превращения, которые дают связь между температурой (в линейном масштабе) и временем (в логарифмическом масштабе), необходимыми для достижения определенной степени превращения [61].

Кривые изотермической реакции обычно трактуют на основе уравнения Джонсона – Мела – Авраами [61]:

$$y = 1 - \exp[-(k \cdot t)^n], \quad (\text{B.2})$$

где n – величина, связанная с механизмом превращения, k – константа скорости превращения при данной температуре, t – время превращения (отжига). Как известно [61], для большинства превращений величина n в широком температурном интервале не зависит от температуры. Так как n определяется геометрическими факторами процесса, то значение этого параметра будет меняться только при их изменении. Напротив, величина k заметно меняется с температурой [61].

Двойное логарифмирование уравнения (B.2) приведет к получению следующего выражения:

$$\ln \ln \left(\frac{1}{1-y} \right) = n \cdot \ln t + n \cdot \ln k. \quad (\text{B.3})$$

Величины n и k могут быть определены как тангенс угла наклона и пересечение с осью ординат графика зависимости $\ln \ln[1/(1-y)]$ от $\ln t$, соответственно. Здесь t – это время отжига.

Энергия активации E определяется из уравнения Аррениуса:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right), \quad (\text{B.4})$$

где A – константа, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Логарифмирование уравнения (B.4) приводит к:

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}. \quad (\text{B.5})$$

Таким образом, график зависимости логарифма константы скорости превращения k от обратной температуры отжига позволяет найти значение энергии активации по тангенсу угла наклона прямой [61].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Савицкий, Е.М. Сплавы палладия / Е.М. Савицкий, В.П. Полякова, М.А. Тылкина. – М.: Наука, 1967. – 215 с.
2. Chakraborty, J. Mechanisms of interdiffusion in Pd–Cu thin film diffusion couples / J. Chakraborty, U. Welzel, E.J. Mittemeijer // *Thin Solid Films*. – 2010. – V.518, P.2010-2020.
3. Order-Induced Selectivity Increase of Cu₆₀Pd₄₀ in the Semi-Hydrogenation of Acetylene / M. Friedrich, S. A. Villaseca, L. Szentmiklósi, D. Teschner, M. Armbrüster // *Materials*. – 2013. – V.6, P.2958-2977.
4. Yang, L. Reverse surface segregation in Cu-Pd bimetallic catalysts at low concentrations of Cu / L. Yang // *Philosophical Magazine A*. – 2000. – V.80, N8. – P.1879-1888.
5. Nanoporous PdCu alloy with enhanced electrocatalytic performance / C. Xu, A. Liu, H. Qiu, Y. Liu // *Electrochemistry Communications*. – 2011. – V.13, P.766-769.
6. Subramanian, P.R. Cu-Pd (Copper-Palladium) / P.R. Subramanian, D.E. Laughlin // *Journal of Phase Equilibria*. – 1991. – V.12, N2. – P.231-243.
7. Куранов, А.А. Разработка резистивных материалов на основе упорядочивающихся сплавов благородных металлов: Дисс. ... д-ра техн. наук: 05.16.01 / Куранов Альберт Александрович. – Свердловск, 1986. – 342 с.
8. Упорядочение и механические свойства сплавов палладий-медь / А.А. Куранов, Ф.Н. Берсенева, Р.А. Сасинова, А.С. Лаптевский // *Физика металлов и металловедение*. – 1983. – Т.56, N3. – С.600-603.
9. Сюткин, Н.Н. Атомная структура и свойства высокопрочных упорядоченных сплавов на основе палладия и платины: Дисс. ... доктора физ.-мат. наук: 01.04.07 / Сюткин Николай Николаевич. – Свердловск, 1984. – 274 с.
10. Полевая ионная микроскопия сплава медь-палладий / Н.Н. Сюткин, В.А. Ивченко, С.И. Норицин, А.Б. Телегин // *Физика металлов и металловедение*. – 1983. – Т.56, N4. – С.728-732.

11. Сюткин, Н.Н. Влияние серебра на электрическое сопротивление сплавов палладий-медь / Н.Н. Сюткин, Р.З. Абдулов, А.Б. Телегин // Физика металлов и металловедение. – 1984. – Т.58, N3. – С.473-479.
12. Телегин, А.Б. Структура и механические свойства упорядоченного сплава медь-палладий / А.Б. Телегин, Н.Н. Сюткин, О.Д. Шашков // Физика металлов и металловедение. – 1981. – Т.52, N3. – С. 627-633.
13. Волков, А.Ю. Структура и свойства упорядоченных сплавов системы Cu-Au-Pd: Дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Волков Алексей Юрьевич. – Екатеринбург, 1994. – 138 с.
14. Голикова, Н.Н. Структура и свойства упорядоченных сплавов на основе палладия: Дисс. ... канд. техн. наук: 05.16.01 / Голикова Наталья Николаевна. – Екатеринбург, 1994. – 138 с.
15. Клопотов, А.А. Влияние деформации на предпереходные состояния и фазовые превращения в сплавах со структурой B₂: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.07 / Клопотов Анатолий Анатольевич. – Томск, 2001. – 467 с.
16. Попов, Л.Е. Релаксация параметра дальнего порядка вблизи вакансий в сплаве со сверхструктурой B₂ / Л.Е. Попов, М.Д. Старостенков, Н.С. Голосов // Известия высших учебных заведений. Физика. – 1969. – N1. – С.125-130.
17. Старостенков, М.Д. Ориентационная анизотропия микроскопических элементов пластической деформации в сплавах сверхструктур B₂ и D0₃ / М.Д. Старостенков, В.В. Романенко, М.А. Баранов // Письма в журнал технической физики. – 1991. – Т.17, N19. – С.69-73.
18. Особенности физических свойств и упорядочение в сплавах Cu-Pd / Ю.И. Белецкий, Т.А. Дзиграшвили, В.В. Кокорин, В.М. Пан, К.В. Чуистов, А.Д. Шевченко // ФММ. – 1978. – Т.45, N6. – С.1200-1204.
19. Санадзе, В.В. Изучение процессов разупорядочения в сплаве Cu-Pd / В.В. Санадзе, М.В. Джибути // Известия высших учебных заведений. Физика. – 1973. – N7. – С.51-56.

20. Shiraishi, T. Low temperature ageing in equiatomic CuAu and Cu-Au-Pd ternary alloys / T. Shiraishi, M. Ohta // *Journal of Materials Science*. – 1989. – V.24, N3. – P.1049-1052.
21. Shiraishi, T. Isothermal Ordering Process and Order-hardening in CuPd Alloys / T. Shiraishi // *Journal of The Japan Society for Dental Apparatus and Materials*. – 1981. – V.58. – P.119-128.
22. Shiraishi, T. Ordering process in CuPd alloys during continuous heating / T. Shiraishi // *Journal of the Japan Institute of Metals*. – 1982. – V.46. – P.245-252.
23. Shiraishi, T. Ordering process and Age-hardening Mechanism of CuPd-AuCu pseudo-binary alloys / T. Shiraishi, M. Ohta, M. Yamane // *Dental Materials Journal*. – 1984. – V.3. – 193-204.
24. Ohta, M. Phase transformation and age-hardening of Au-Cu-Pd ternary alloys / M. Ohta, T. Shiraishi, M. Yamane // *Journal of materials science*. – 1986. – V.21. – P.529-535.
25. Hydrogen permeance of palladium–copper alloy membranes over a wide range of temperatures and pressures / B.H. Howard, R.P. Killmeyer, K.S. Rothenberger, A.V. Cugini, B.D. Morreale, R.M. Enick, F. Bustamante // *Journal of Membrane Science*. – 2004. – V.241. – P.207-221.
26. Сплавы палладия для водородной энергетики / Г.С. Бурханов, Н.Б. Горина, Н.Б. Кольчугина, Н.Р. Рошан // *Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества имени Д.И. Менделеева)*. – 2006. – Т.50, N4. – С.36-40.
27. Palladium-Based Alloy Membranes for Separation of High Purity Hydrogen from Hydrogen-Containing Gas Mixtures/ G.S. Burkhanov, N.B. Gorina, N.B. Kolchugina, N.R. Roshan // *Platinum Metals Review*. – 2011. – V.55, N1. – P.3-12.
28. Calorimetric investigation of order–disorder transition in Cu_{0.6}Pd_{0.4} and Cu_{0.85}Pd_{0.15} alloys / S. C. Parida, N. S. Anand, R. A. Jat, S. G. Kulkarni // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2013. – V.112. – P.173-177.

29. Comparison of the corrosion of Cu₅₀Pd₅₀ and Cu₅₀Pd₄₄M₆ (M = Y, Mg, or Al) hydrogen separation membrane alloys in simulated syngas containing H₂S / B.C. Nielsen, O.N. Dogan, B.H. Howard, E. Nall // *Corrosion Science*. – 2013. – V.76. – P.170-181.
30. Thermodynamic modelling of the Cu–Pd–H system / W. Huang, S. M. Opalka, D. Wang, T. B. Flanagan // *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. – 2007. – V.31. – P.315-329.
31. Kamakoti, P. Density Functional Theory Studies of Hydrogen Diffusion in CuPd Alloys / P. Kamakoti, D. S. Sholl // *Fuel Chemistry Division Preprints*. – 2002. – V.47, N2. – P.818-819.
32. Qin, L. First-principles based modeling of hydrogen permeation through Pd-Cu alloys / L. Qin, C. Jiang // *International journal of hydrogen energy*. – 2012. – V.37. – P.12760-12764.
33. Pomerantz, N. Novel method for producing high H₂ permeability Pd membranes with a thin layer of the sulfur tolerant Pd/Cu fcc phase / N. Pomerantz, Y. H. Ma // *Journal of Membrane Science*. – 2011. – V.370. – P.97-108.
34. Hydrogen interactions with the PdCu ordered B2 alloy / S.M. Opalka, W. Huang, D. Wang, T.B. Flanagan, O.M. Løvvik, S.C. Emerson, Y. She, T.H. Vanderspurt // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2007. – V.446. – P.583-587.
35. Bruno, E. On fcc-B2 transformation in CuPd alloys / E. Bruno, B. Ginatempo // *Europhysics letters*. – 1998. – T.42, N6. – C.649-654.
36. Donato, M.G. Bain transformation in Cu_xPd_{x-1} (x~ 0,5) alloys: an embedded-atom study / M.G. Donato, P. Ballone, P.V. Giaquinta // *Physical Review B*. – 2000. – V.61, N1. – P.24-27.
37. Волков, А.Ю. Кинетика фазовых превращений в сплаве Cu-40Pd после пластической деформации / А.Ю. Волков // *Физика металлов и металловедение*. – 2000. – Т.90, N6. – С.64-71.
38. Jones, F.W. The transformation in the copper-palladium alloys / F.W. Jones, C. Sykes // *Journal of the Institute of Metals*. – 1939. – V.65. – P.419-433.

39. Водородопроницаемость фольги сплавов Pd-Cu, Pd-Ru и Pd-In-Ru, полученной магнетронным распылением / В.М. Иевлев, Н.Р. Рошан, Е.К. Белоногов, С.Б. Куцев, С.В. Канникин, А.А. Максименко, А.И. Донцов, Ю.И. Глазунова // Конденсированные среды и межфазные границы. – Т.14, N4. – С.422-427.
40. Taylor, R. Transformation in the copper-palladium alloys / R. Taylor // Journal of the Institute of Metals. – 1934. – V.54, N1. – P.255-272.
41. Antonova, O.V. Changes of microstructure and electrical resistivity of ordered Cu-40Pd (at.%) alloy under severe deformation / O.V. Antonova, A.Yu. Volkov // Intermetallics. – 2012. – V.21. – P.1-9.
42. Хансен, М. Структуры двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко. – М.: Металлургия, 1962. – 657 с.
43. Влияние температурного и фазового состояния на электрическое сопротивление сплавов Pd, Cu и Pd, Cu, In / А.А. Сенченко, Л.П. Зеленин, И.Н. Сачков, А.Н. Башкатов, А.П. Котов, П.В. Гельд // Физика металлов и металловедение. – 1989. – Т.67, N1. – С.122-128.
44. Столофф, Н.С. Механические свойства упорядочивающихся сплавов / Н.С. Столофф, Р.Г. Дэвис. – М.: Металлургия, 1969. – 113 с.
45. Kim, M.J. The effect of plastic deformation on resistivity and Hall effect of copper-palladium and gold-palladium alloys / M.J. Kim, W.F. Flanagan // Acta Metallurgica. – 1967. – V.15. – P. 735-745.
46. Mitsui, K. Change in electrical resistivity during continuous heating of Cu₃Pd alloys quenched from various temperatures / K. Mitsui // Philosophical Magazine B. – 2001. – V.81, N4. – P.433-449.
47. Rodewald, M. Real-space characterization of short-range order in Cu-Pd alloys / M. Rodewald // Physical review B. – 1997. – V.55. – N21. – P. 14173-14181.
48. Saha, D.K. Short-range order in Cu-Pd alloys / D.K. Saha, K. Koga, K. Oshima // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1992. – V.4. – P.10093-10102.
49. A thermodynamic modeling of the Cu–Pd system / M. Li, Z. Du, C. Guo, C. Li // Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. – 2008. – V.32. – P.439-446.

50. Немилов, В.А. Сплавы палладия с медью / В.А. Немилов, А.А. Рудницкий, Р.С. Полякова // Известия сектора платины и других благородных металлов. – 1949. – Т.24. – С.24-36.
51. Ruer, R. Über die Legierungen des Palladiums mit Kupfer / R. Ruer // Zeitschrift für anorganische Chemie. – 1906. – V.51. – P.223-230.
52. Jaumot, F.E. An isothermal anneal of quenched and cold-worked copper-palladium alloys / F.E. Jaumot, A. Sawatsky // Acta Metallurgica. – 1956. – V.4, N2. – P.118-126.
53. Svensson, B. Magnetische Suszeptibilität und elektrischer Widerstand der Mischkristallreihen PdAg und PdCu / B. Svensson // Annalen der Physik. – 1932. – V.14, N5. – S.699-711.
54. Кривоглаз, М.А. Теория упорядочивающихся сплавов / М.А. Кривоглаз, А.А.Смирнов. – М.: Физматгиз, 1958. – 388 с.
55. Tanaka, S. Ageing Characteristics of Cu-Pd-Ag Alloys / S. Tanaka, Y. Kanzava // Journal of the Japan Institute of Metals. – 1980. – V.44, N.9. – P.973-979.
56. Словецкий, Д.И. Производство чистого водорода / Д.И. Словецкий, Е.М. Чистов, Н.Р. Рошан // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». – 2004. – N1. – С.43-46.
57. Словецкий, Д.И. Мембранная очистка водорода в водородной энергетике / Д.И. Словецкий, Е.М. Чистов // Труды Международного симпозиума по водородной энергетике. – Москва. –2005. – С.175-178.
58. Савицкий, Е.М. Металловедение платиновых металлов / Е.М. Савицкий, В.П. Полякова, Н.Р. Рошан. - М.: Металлургия, 1975. - 278 с.
59. Ordered bcc phases in a Cu-Pd-Mg hydrogen separation membrane alloy / Ö.N. Doğan, R. Hua, X. Song, S. Chen, M.C. Gao // Journal of Alloys and Compounds. – 2012. – V.528. – P.10-15.
60. Development of thin binary and ternary Pd-based alloy membranes for use in hydrogen production / T.A. Peters, T. Kaleta, M. Stange, R. Bredesen // Journal of Membrane Science. – 2011. – V.383. – P.124-134.

61. Кристиан, Дж. Теория превращений в металлах и сплавах / Дж. Кристиан/ Пер. с англ. А.Я. Беленького и Д.Е. Темкина. – М.: Мир, 1978. – т. 1. – 806 с.
62. Кинетика процессов упорядочения и разупорядочения двойных сплавов Cu-Pd / Е.А. Балина, П.В. Гельд, Л.П. Андреева, Л.П. Зеленин // Физика металлов и металловедение. – 1990. – N12. – С. 144-148.
63. Гринберг, Б.А. Наследование дислокационной структуры и рекристаллизация упорядоченных сплавов. I. Сверхструктура $L1_2$ / Б.А. Гринберг, Ю.Н. Горностырев // Физика металлов и металловедение. – 1985. – Т.60, N1. – С.150-160.
64. Гринберг, Б.А. Наследование дислокационной структуры и рекристаллизация упорядоченных сплавов. II. Сверхструктуры $B2$ и $L1_0$ / Б.А. Гринберг, Ю.Н. Горностырев // Физика металлов и металловедение. – 1985. – Т.60, N1. – С.161-170.
65. Greenberg, B.A. Recrystallization features of ordered alloys. Pt.1. Immobilization of dislocation structure / B.A. Greenberg, Yu.N. Gornostirev // Scripta Metallurgica. – 1985. – V.19. – P.1391-1396.
66. Greenberg, B.A. Recrystallization features of ordered alloys. Pt. 2. Superstructures $L1_2$, $B2$ and $L1_0$ / B.A. Greenberg, Yu.N. Gornostirev // Scripta Metallurgica. – 1985. – V.19. – P.1397-1401.
67. Влияние интенсивной пластической деформации на электронные свойства сплава $Cu_{72}Au_{24}Ag_4$ / 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, N1. – С.14-19.
68. Ward, A.L. A diffraction study of the annealing of cold-worked Cu_3Au / A.L. Ward, D.E. Mikkola // Metallurgical Transactions. – 1972. – V.3, N6. – P.1479-1485.
69. Волков, А.Ю. Влияние исходного состояния на формирование структуры и свойств упорядоченного сплава $CuAu$ / А.Ю. Волков, В.А. Казанцев // Физика металлов и металловедение. – 2012. – Т.113, N1. – С. 66-76.
70. Volkov, A.Yu. Improvements to the Microstructure and Physical Properties of Pd-Cu-Ag Alloys / A.Yu. Volkov // Platinum Metals Review. – 2004. – V.48. – P.3-12.

71. Shah, V. Nanometre fcc clusters versus bulk bcc alloy: the structure of Cu-Pd catalysts / V. Shah, L. Yang // *Philosophical Magazine A*. – 1999. – V.79, N8. – P.2025-2049.
72. Волков, А.Ю. Влияние пластической деформации на кинетику фазовых превращений в сплаве Cu-47Pd / А.Ю. Волков, Н.А. Кругликов // *Физика металлов и металловедение*. – 2008. – Т.105, N2. – С.215-224.
73. Hornbogen, E. Combined reactions / E. Hornbogen // *Metallurgical Transactions*. – 1979. – V10A. – P.947-971.
74. Takasugi, T. Recrystallization and grain growth of Co_3Ti / T. Takasugi, O. Izumi // *Acta Metallurgica*. – 1985. – V.33, N1. – P.49-58.
75. Кинетика превращения беспорядок→порядок в сплаве Cu-47 ат. % Pd / А.Ю. Волков, В.Р. Бараз, О.С. Новикова, Е.И. Половникова // *Известия высших учебных заведений. Физика*. – 2012. – Т.55, N11. – С.17-23.
76. Pearson, W.B. A handbook of lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys / W.B. Pearson. – London: Pergamon Press, 1958. – 1044 p.
77. Резистометрическое исследование сплавов на медно-никелевой основе / В.Р. Бараз, А.Ю. Волков, В.А. Стрижак, С.С. Герасимов, М.Ф. Ключкина, О.С. Новикова // *Материаловедение*. – 2012. – N6. – С.29-33.
78. Ahmad, M.J. $a/8110$ faulting in βCuPd in prestrain-induced transformation stage / M.J. Ahmad, G.P. Mohanty // *Scripta Metallurgica*. – 1972. – V.6, N2. – P.131-134.
79. Barrett, C.S. Structure of Metals, third ed., V.2. / C.S. Barrett, T.B. Massalski. – Oxford-New York: Pergamon Press, 1980. – 654 p.
80. Williamson, G.K. X-ray line broadening from fcc aluminium and wolfram / G.K. Williamson, W.H. Hall // *Acta Metallurgica*. – 1953. – V.1. – P.22-31.
81. Гринберг, Б.А. Новые методы упрочнения упорядоченных сплавов / Б.А. Гринберг, В.И. Сюткина. – М.: Металлургия, 1985. – 175 с.
82. Electron microscopy of thin crystals / P. Hirsch, A. Howie, R. Nicholson, D.W. Pashley, M.J. Whelan. – London: Butterworths, 1965. – 549 p.

83. Recovery and recrystallization in commercial purity aluminum cold rolled to an ultrahigh strain / O.V. Mishin, A. Godfrey, D. Juul Jensen, N. Hansen // *Acta Materialia*. – 2013. – V.61. – P.5354-5364.
84. Вторичная рекристаллизация / В.Ю. Новиков. – М.: Металлургия, 1990. – 128 с.
85. Иевлев, В.М. Ориентированная кристаллизация тонких пленок Pd-Cu / В.М. Иевлев, Е.К. Белоногов, А.А. Максименко // *Физика металлов и металловедение*. – 2008. – Т.105, №6. – С.608-613.
86. Optimised Mechanical Properties of Ordered Noble Metal Alloys / B.A. Greenberg, N.A. Kruglikov, L.A. Rodionova, A.Yu. Volkov, L.G. Grokhovskaya, G.M. Gushchin, I.N. Sakhanskaya // *Platinum Metals Review*. – 2003. – V.46, N2. – P.46-58.
87. Клопотов, А.А. Упорядочение атомов и свойства сплавов / А.А. Клопотов, А.С. Тайлашев, Э.В. Козлов. – Киев: Наукова думка, 1989. – 289 с.
88. Ohshima, K. Electron Diffraction Study of Short-Range-Order Diffuse Scattering from Disordered Cu-Pd and Cu-Pt / K. Ohshima, D. Watanabe // *Acta Crystallographica*. – 1973. – V.A29. – P.520-525.
89. Волков, А.Ю. Исследование кинетики упорядочения и разупорядочения в сплаве Cu-40Pd / А.Ю. Волков // *Физика металлов и металловедение*. – 2001. – Т. 92, N3. – С.59-64.
90. Неустойчивость кристаллической решетки сплава CuPd / А.А. Клопотов, А.С. Тайлашев, А.И. Потекаев, Ю.Ф. Иванов, Э.В. Козлов // *Известия высших учебных заведений. Физика*. – 1997. – N3. – С.93-102.
91. Хоникомб, Р. Пластическая деформация металлов / Р. Хоникомб. – М.: Мир, 1972. – 408 с.
92. Андриевский, Р.А. Наноструктурные материалы: Уч. пособие для студ. высш. учеб. заведений / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля – М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 192 с.

93. Рентгенография в физическом металловедении / Ю.А. Багаряцкий, Я.М. Головчинер, В.А. Ильина, Э.З. Каминский, В.М. Кардонский, В.К. Крицкая, Л.И. Лысак, Ю.А. Осипьян, М.Д. Перкас, В.М. Розенберг, Н.А. Сандлер, Н.Т. Травина, Л.М. Утевский; под ред. Ю.А. Багаряцкого. – М.: Metallurgizdat, 1961. – 368 с.
94. Cahn, R.W. Recovery, Strain-Age-Hardening and Recrystallization in Deformed Intermetallics / Cahn R.W. // High Temperature Aluminides and Intermetallics / Ed. S.H. Whang et al. – Warrendale: TMS, 1990. – P.245-270.
95. Tanaka, S. On the Age-Hardening Process of Low Ag Content Cu-Pd-Ag Alloy / S. Tanaka // Journal of the Japan Institute of Metals. – 1980. –V.44. – N9. – P.979-988.
96. Chipman, D. X-Ray measurement of long range order in β -brass / D. Chipman, B.E. Warren // Journal of Applied Physics. – 1950. – V.21, N7. – P.696-697.
97. Roberts, B.W. X-Ray measurement of order in CuAu / B.W. Roberts // Acta Metallurgica. – 1954. – V.2. – P.597-603.
98. Volkov, A.Yu. The kinetics of ordering in an equiatomic CuPd alloy: A resistometric study / A.Yu. Volkov, O.S. Novikova, B.D. Antonov // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – V.581. – P.625-631.
99. Эволюция микроструктуры и механических свойств сплава Cu - 47Pd (ат.%) в процессе атомного упорядочения после интенсивной пластической деформации / О.В. Антонова, О.С. Новикова, Б.Д. Антонов, А.Ю. Волков // Физика металлов и металловедение. – 2015. – Т.116, N4. – С.424-436.
100. Сюткина, В.И. Разработка высокопрочных упорядоченных сплавов на основе золота: Дисс. ... д-ра техн. наук: 05.16.01 / Сюткина Валентина Ивановна. – Свердловск, 1981. – 259 с.
101. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения / М.М. Криштал, И.С. Ясников, В.И. Полуниин, А.М.Филатов, А.Г. Ульяненокв / Под общей редакцией М.М. Криштала. – М.: Техносфера, 2009. – 208 с.

102. Properties of Paliney® 7 [Электронный ресурс].- Режим доступа: <http://www.deringerney.com/precious-metal-alloys/custom-high-performance-alloys/properties-of-paliney-7/>.
103. Properties of Paliney® 8 [Электронный ресурс].- Режим доступа: <http://www.deringerney.com/precious-metal-alloys/custom-high-performance-alloys/properties-of-paliney-8/>.
104. Пат. US 2975246 А США. Switching mechanisms [Электронный ресурс] / Lynch G.J., Golick G.; заявитель и патентообладатель Mucalex Electronics Corporation. заявл. 28.03.1957; опубл. 14.03.1961. – Режим доступа: <http://www.google.com/patents/US2975246>.
105. Сплавы на основе палладия с высокими физико-механическими свойствами и технология их получения / А.Ю. Волков, О.В. Антонова, Е.Г. Волкова, А.М. Пацелов // Перспективные и фундаментальные исследования [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.imp.uran.ru/UserFiles/File/dostizhenia/Volkov.pdf>.
106. А.с. SU 939588 СССР, МПК С 22 F 1/14. Способ обработки сплавов палладий-серебро-медь / Сюткина В.И., Сюткин Н.Н., Телегин А.Б., Шашков О.Д., Куранов А.А., Руденко В.К. // Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки. – 1982. – Т.24. – С.147.
107. А.с. SU 258615 СССР, МПК С 22 F 1/16. Способ обработки сплавов на основе палладия / Федоренко В.П., Шпичиницкий Е.С.; заявитель и патентообладатель Государственный научно-исследовательский и проектный институт сплавов и обработки цветных металлов. – № 1246163/22-1; заявл. 03.06.1968; опубл. 03.12.1969, Бюл. №1. – 12 с.
108. Пат. RU 2217524 С1 Российская Федерация, МПК 7 С 22 F 1/14, С 22 С 5/04. Способ изготовления материалов для слаботочных контактов из упорядочивающегося сплава на основе палладия / Волков А.Ю., Антонова О.В, Волкова Е.Г.; заявитель и патентообладатель ИФМ УрО РАН. – № 2002112783/02; заявл. 15.05.2002; опубл. 27.11.2003, Бюл. № 33. – 12 с.

109. Волков, А.Ю. Способ термомеханической обработки, приводящий к снижению времени формирования равновесного фазового состояния в сплавах медь-палладий, упорядочивающихся по типу В2 / А.Ю. Волков, О.С. Новикова // Секрет производства (ноу-хау) № 11 от 19.09.2012 г., правообладатель: ИФМ УрО РАН.
110. Wang, F.E. Transformation twinning of B2(CsCl)-type structure based on an inhomogeneous shear model / F.E. Wang // Journal of Applied Physics. – 1972. – V.43, N1. – P.92-96.
111. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков, А. Н. Иванов, Л. Н. Расторгуев. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.
112. Вишняков, Я.Д. Современные методы исследования структуры деформированных кристаллов / Я.Д. Вишняков. – М.: Металлургия, 1975. – 478 с.
113. Результаты применения методики Вильямсона-Холла к анализу уширения дифракционных максимумов нелегированного обедненного крупнокристаллического урана после ударноволнового нагружения в диапазоне 20-50ГПа/ А.Е. Шестаков, Е.А. Козлов, И.В. Артамонов, А.Р. Нургалеев, И.В. Подгорнова, Е.А. Шестакова // Сборник тезисов докладов школы-семинара для молодых ученых и аспирантов «Терморентгенография и рентгенография наноматериалов. – Екатеринбург. – 2013. – С.19-22.
114. Альмухаметов, Р.Ф. Исследование структурных превращений в пластически деформированном кобальте / Р.Ф. Альмухаметов, Л.А. Габдрахманова // Физика твердого тела. 2013 – Т.55, N1. – С.7-9.
115. Анизотропия упругих напряжений и особенности дефектной структуры а-ориентированных эпитаксиальных пленок GaN, выращенных на r -границах сапфира / Р.Н. Кютт, М.П. Щеглов, В.В. Ратников, А.Е. Николаев // Физика твердого тела. 2009 – Т.51, N9. – С.1687-1692.

116. Sarkar, A. Effect of heavy ion irradiation on microstructure and electron density distribution of zirconium alloy characterised by X-ray diffraction technique [Электронный ресурс] / A. Sarkar, P. Mukherjee, P. Barat. – Режим доступа: <http://arxiv.org/ftp/cond-mat/papers/0604/0604614.pdf>.
117. Буйнов, Н.Н. Рентгенографическое исследование упорядочения в сплаве AuCu / Н.Н. Буйнов // Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. – 1947. – N1. – С.41-46.
118. Borelius, G. Die Gitterstrukturumwandlungen in metallischen Mischkristallen / G. Borelius, C.H. Johansson, J.O. Linde // Annalen der Physik. – 1928. – V.86, N10. – P.291-318.
119. Wongpreedee, K. Stability of Pt Nanofilaments in Au-matrix Composite / K. Wongpreedee, A. M. Russel // Gold Bulletin. – 2007. – V.40, N3. – P.199-205.