ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ ФИЗИКИ МЕТАЛЛОВ ИМЕНИ М.Н. МИХЕЕВА
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ГОХФЕЛЬД НИКОЛАЙ ВИКТОРОВИЧ

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ АТОМНОУПОРЯДОЧИВАЮЩИХСЯ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Cu-Pd И Cu-Au, ПОДВЕРГНУТЫХ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ И ПОСЛЕДУЮЩИМ ОТЖИГАМ

01.04.07 — Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук, профессор
Пушин Владимир Григорьевич

Екатеринбург — 2019

Оглавление

Стр.

Введение 4

1 Обзор литературы 11

1.1 Кристаллоструктурные особенности атомноупорядочивающихся сплавов $L1_2$ 11

1.2 Рентгеновские исследования периодической структуры 14

1.3 Электронно-микроскопическое изучение сплавов с периодической структурой 18

1.4 Механизмы деформации в сплавах со сверхструктурой $L1_2$ 24

1.5 Кинетика образования периодических сверхструктур 30

1.6 Изменение электросопротивления при упорядочении 36

1.7 Создание наноструктурного состояния в металлических сплавах . 40

1.8 Влияние третьего компонента на процессы упорядочения 44

1.9 Особенности лазерной обработки металлов 47

1.10 Постановка задачи 51

2 Материалы и методы исследований 52

2.1 Материалы, их получение и обработка 52

2.2 Методы исследований 59

3 Исходное состояние изучаемых сплавов 64

3.1 Структура сплавов Cu_3Pd и $Cu_{72}Pd_{28}$ 64

3.2 Структура сплава $Cu_{74.5}Pd_{24.5}Fe_{1.0}$ 66

3.3 Структура сплавов $Cu_{72}Au_{24}Ag_4$ и золота 585 пробы 68

3.4 Выводы по главе 3 69

4 Влияние МПД на структуру и свойства сплавов 71

4.1 Влияние МПД на структуру и микротвердость сплава Cu_3Pd при комнатной температуре 71

4.2 Влияние последующих отжигов на сплав Cu_3Pd, после МПД . . . 78

Стр.

4.3 Использование МПД методом многопроходного волочения для получения прочной и пластичной проволоки Cu_3Pd в атомноупорядоченном состоянии 87
4.4 МПД и отжиг нестехиометрического сплава $Cu_{72}Pd_{28}$ 91
4.5 Влияние МПД и последующих отжигов на структуру сплавов $Cu_{72}Au_{24}Ag_4$ и золота 585 пробы 93
4.6 Выводы по главе 4 96

5 Структура и свойства сплава Cu_3Pd после МПД при криогенной температуре и последующих отжигов 98
5.1 Влияние криогенной МПД на структуру и твердость Cu_3Pd . . . 98
5.2 Влияние последующих отжигов на структуру и свойства Cu_3Pd . 100
5.3 Выводы по главе 5 108

6 Влияние атомного упорядочения и зеренной структуры на электрическое сопротивление сплавов 109
6.1 Сплавы Cu_3Pd и $Cu_{72}Pd_{28}$ в исходном состоянии 109
6.2 Сплавы $Cu_{74.5}Pd_{24.5}Fe_{1.0}$ и $Cu_{72}Au_{24}Ag_4$ в исходном состоянии . . 111
6.3 Влияние МПД и УМЗ на структурно-фазовые превращения и температурную зависимость электросопротивления Cu_3Pd 113
6.4 Выводы по главе 6 116

7 Влияние импульсного лазерного воздействия на структуру и свойства сплава Cu_3Pd 117
7.1 Структура и свойства Cu_3Pd после лазерной термообработки . . 118
7.2 Структура и свойства Cu_3Pd после лазерной сварки 122
7.3 Структура и свойства Cu_3Pd после лазерной резки 128
7.4 Выводы по главе 7 130

Заключение 131

Список литературы 133

Введение

Актуальность темы исследования и степень её разработанности. Развитие транспортной, химической, энергетической индустрии, авиакосмической техники, судостроения диктует необходимость разработки и создания новых материалов, способных функционировать в разнообразных условиях. К данным материалам относятся атомноупорядоченные сплавы на основе благородных металлов, обладающих особым свойствам, таким как высокая коррозионная стойкость, низкое электросопротивление, подходящие магнитные и оптические свойства. Вместе с тем, для их практического применения всё более востребованным становится комплексное сочетание необходимых эксплуатационных характеристик, обеспечивающих наряду с достаточными электрорезистивными и электроконтактными свойствами высокие прочность, пластичность, коррозионную стойкость. При этом, несомненно, важными остаются простота химического состава создаваемых или усовершенствуемых материалов, технологичность металлургического процесса и последующих производственных переделов на имеющемся оборудовании.

К числу основных современных методов повышения механических свойств металлических сплавов относятся способы, обеспечивающие наноструктурное упрочнение за счет формирования дислокационной субструктуры, распада пересыщенного твердого раствора с образованием высокодисперсных выделений, доменной субструктуры в атомноупорядочивающихся сплавах и, наконец, измельчения зеренной структуры поликристаллов вплоть до наноразмерного масштаба. Подчас эффективным является совмещение различных механизмов упрочнения в одном металлическом сплаве. Так, в ряде сплавов интенсивная мегапластическая деформация (МПД) может обеспечить образование ультрамелкозернистых структурных состояний с размером зерен-нанокристаллитов от 10 до 100 нм. Однако, если влияние МПД очень подробно изучается в течение последних 20-30 лет на самых разных металлических системах (чистых металлах, модельных и промышленных сплавах), то такие систематические исследования на атомноупорядочивающихся сплавах, особенно специального индустриального назначения, практически отсутствуют.

Целью данной диссертационной работы является установить основные закономерности структурных и фазовых превращений, структурно-морфологических особенностей и свойств атомноупорядочивающихся сплавов на медно-палладиевой и медно-золотой основах, подвергнутых мегапластической деформации и последующим отжигам.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Определить закономерности деформационно-индуцированных структурно-фазовых превращений при мегапластической деформации и особенности изменения электросопротивления и механических свойств атомноупорядочивающихся сплавов Cu_3Pd, $Cu_{72}Pd_{28}$, $Cu_{72}Au_{24}Ag_4$ и золота 585 пробы при различных условиях деформирования.
2. Установить влияние различной температуры деформирования на структурные превращения, механизмы и кинетику упорядочения сплавов при последующих отжигах и их свойства.
3. Выяснить роль легирования железом и серебром в формировании структуры и свойств сплавов Cu_3Pd и Cu_3Au, подвергнутых мегапластической деформации.
4. Выявить особенности высокоэнергетического лазерного воздействия на структуру и свойства сплава Cu_3Pd.

Научную новизну диссертационной работы определяют следующие научные результаты:

1. Впервые показано, что мегапластическая деформация приводит к полному атомному разупорядочению и формированию высокопрочного ультрамелкозернистого состояния в исходно атомноупорядоченных сплавах на основе систем $Cu-Pd$ и $Cu-Au$. Процессы атомного разупорядочения и диспергирования происходят совместно.
2. Обнаружен эффект ускорения процесса атомного упорядочения при отжиге сплавов после предварительной мегапластической деформации, обусловленный совместными механизмами первичной рекристаллизации и одновременного атомного упорядочения посредством деформационно-индуцированного гомогенного и особенно гетерогенного роста атомноупорядоченных кристаллитов-доменов. Установлено, что мегапластическая деформация и последующая термообработка при температурах ниже фазового перехода «порядок-беспорядок»

позволяет получить высокопрочное ультрамелкозернистое и низкоэлектрорезистивное атомноупорядоченное состояний.

3. Установлено, что мегапластическая деформация при криогенной температуре ($T = 77$ К) приводит к более сильному, чем деформация на те же степени при комнатной температуре, упрочнению сплава Cu_3Pd и эффект бóльшего упрочнения сохраняется при последующем низкотемпературном отжиге (особенно при 300 - 400 °С), ответственном за атомное упорядочение ультрамелкозернистого сплава.
4. Определены этапы последовательного развития мегапластической деформации, начиная с умеренных величин ($e = 0{,}5$) до сверхбольших ($e = 7{,}3$), ответственных за формирование субмикро- и нанокристаллических состояний. Обнаружено два новых эффекта: температура фазового перехода «порядок-беспорядок» существенно возросла (от 465 до 535 °С) при отжиге сплава Cu_3Pd в исходном ультрамелкозернистом состоянии; одновременно с этим значительно ускорился процесс атомного упорядочения при изотермической обработке после мегапластической деформации и последующем охлаждении после нагрева выше температуры фазового перехода «порядок-беспорядок».

Теоретическая и практическая значимость. Установленные в работе экспериментальные данные дополняют представления о физике процессов, протекающих при мегапластической деформации атомноупорядочивающихся сплавов. Разработанный деформационно-термический способ, сочетающий мегапластическую деформацию волочением (или прокаткой при комнатной температуре) и отжиг, был апробирован для получения высокопрочного пластичного атомноупорядоченного сплава Cu_3Pd. Достигнуты высокие прочностные ($\sigma_{0.2}$ в пределах $550 \div 750$ МПа; σ_B – $670 \div 1000$ МПа) и пластические (δ в пределах 5-11%) свойства проволок в атомноупорядоченном состоянии. Результаты, полученные при исследовании микроструктуры и свойств сплавов после мегапластической деформации и последующих отжигов, дают возможность рекомендовать их для практического использования с целью эффективного измельчения структуры, повышения прочностных и пластических характеристик атомноупорядоченных низкоомных электрорезистивных и электроконтактных сплавов.

Методология и методы исследования. Методология и основные подходы исследования заключались в необходимости получения высокопрочных,

пластичных низкоомных атомноупорядоченных сплавов систем $Cu - Pd$ и $Cu - Au$ за счет использования мегапластической деформации и отжига на атомное упорядочение. В качестве основных для решения поставленных задач были выбраны методы просвечивающей электронной микроскопии, растровой электронной микроскопии и рентгеновского фазового и структурного анализа, измерения электросопротивления, твердости и механических свойств на растяжение. Данные методы позволяют надежно идентифицировать фазовый и химический состав, тонкую структуру и морфологию исходной фазы, с высокой точностью определять тип и параметры кристаллической решетки, их изменения от температуры, а также получать сведения о электрических, прочностных и пластических свойствах сплавов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Деформационно-индуцированное атомное разупорядочение приводит формирования высокопрочного ультрамелкозернистого состояния в атомноупорядочивающихся сплавах $Cu - Pd$ и $Cu - Au$.
2. Мегапластическая деформация приводит к ускорению процесса атомного упорядочения при последующей термообработке, сохранения высокопрочное ультрамелкодисперсное состояние, в том числе за счет барьерного эффекта торможения дисперсными частицами.
3. Температура фазового перехода «порядок-беспорядок» возрастает в сплаве Cu_3Pd, подвергнутом мегапластической деформации.
4. Сочетание мегапластической деформации волочением (или прокаткой при комнатной температуре) и отжига позволяют получить высокопрочные ($\sigma_{0.2}$ в пределах $550 \div 750$ МПа; σ_B – $670 \div 1000$ МПа) и пластичные (δ в пределах 5-11%) свойства проволок сплава Cu_3Pd в атомноупорядоченном состоянии.
5. Определена схема формирования структуры и свойств сплава Cu_3Pd при импульсном лазерном воздействии.

Достоверность результатов работы обеспечена использованием современного, аттестованного метрологического экспериментального научного оборудования и измерительных приборов, применением взаимодополняющих методов и апробированных методик анализа структуры и физических свойств, устойчивой воспроизводимостью результатов, полученных для образцов разного состава, а также соответствием установленных в работе результатов с

известными данными других авторов по структуре и свойствам сплавов на основе $Cu - Pd$ и $Cu - Au$.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на следующих российских и международных конференциях: VIII Молодежный семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (г. Екатеринбург, 2007), IX Международная научно-техническая конференция «Уральская школа - семинар металловедов - молодых ученых», (г. Екатеринбург, 2008), V Международная конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов» (г. Черноголовка, 2008), XI Международная конференция «Дислокационная структура и механические свойства металлов и сплавов» (г. Екатеринбург, 2008), X Молодёжная школа - семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (г. Екатеринбург, 2009), III Всероссийская конференция по наноматериалам НАНО-2009 (г. Екатеринбург, 2009), XI Всероссийская молодёжная школа - семинар по проблемам физики конденсированного состояния (г. Екатеринбург, 2010), XI Уральская школа - семинар молодых учёных - металловедов и Международная научная школа для молодёжи «Материаловедение и металлофизика лёгких сплавов» (г. Екатеринбург, 2010), 19 Петербургские чтения по проблемам прочности, (г. С. Петербург, 2010), XII Всероссийская молодёжная школа - семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (г. Екатеринбург, 2011), XII Международный семинар «Дислокационная структура и механические свойства металлов и сплавов» (г. Екатеринбург, 2011), 51 Международная конференция «Актуальные проблемы прочности»(г. С. Петербург, 2011), Вторые Московские чтения по проблемам прочности (г. Москва, 2011), 7 Летняя межрегиональная школа физиков (г. Красноярск, 2011), XIII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (г. Екатеринбург, 2012), VII Международная конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов» (г. Черноголовка, 2012), XIV Международная научно - техническая Уральская школа - семинар металловедов - молодых учёных (г. Екатеринбург, 2013), 54 Международная конференция «Актуальные проблемы прочности» (г. Екатеринбург, 2013), XIV Всероссийская школа - семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (г. Екатеринбург, 2013), XIII Международная конференция Дислокационная структура и механические свойства металлов и сплавов (г. Екатеринбург, 2014), XV Всероссийская школа - семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (г. Екатеринбург, 2014),

8 Международная конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов» (г. Черноголовка, 2014), XVI Всероссийская школа–семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (г. Екатеринбург, 2015), XIX Всероссийская школа–семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (г. Екатеринбург, 2018), XX Всероссийская школа–семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (г. Екатеринбург, 2019).

Соответствие диссертации паспорту специальности. Изложенные в диссертации результаты соответствуют пункту 1 «Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и в том числе материалов световодов как в твердом, так и в аморфном состоянии в зависимости от химического, изотропного состава, температуры и давления» и пункту 3 «Изучение экспериментального состояния конденсированных веществ (сильное сжатие, ударные воздействия, изменения гравитационных полей, низкие температуры), фазовых переходов в них и их фазовые диаграммы состояния» паспорта специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Личный вклад. Диссертационная работа выполнялась Н. В. Гохфельдом под научным руководством и при участии профессора, д.ф.-м.н. В. Г. Пушина. Лично автором выполнены пробоподготовка, электро-эрозионная резка, шлифовка, химическое и электро-химическое травление, ионное утонение, полный цикл приготовления фольг для просвечивающей электронной микроскопии, исследования структуры методами просвечивающий электронной микроскопии (ПЭМ), растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеновского фазового и структурного анализа (РФСА), измерения микротвердости, проведение испытаний на разрыв, обработка, анализ и обобщение полученных данных. Анализ методами ПЭМ и РЭМ выполнялся автором совместно с сотрудниками лаборатории цветных сплавов к.ф.-м.н. Л. Н. Буйновой и Н. В. Николаевой на оборудовании ЦКП ИФМ УрО РАН. Исследования механических свойств на растяжение проволоки автором проводились совместно с к.т.н. А. В. Пушиным. Деформирование образцов методом кручения при высоком гидростатическом давлении (КВД) осуществлялось совместно с к.ф.-м.н. В.П. Пилюгиным в лаборатории физики высоких давлений ИФМ УрО РАН. Изучение электросопротивления производилось совместно с д. ф.-м. наук Н. И. Коуровым в лаборатории низких температур ИФМ УрО РАН.

Публикации. Основные результаты по теме диссертации опубликованы в 35 печатных изданиях, 5 из которых изданы в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, 2 в журналах не входящих в перечень ВАК, 28 — в тезисах докладов и материалах международных и российских научных конференций.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, семи глав и заключения. Полный объём диссертации составляет 155 страниц, включая 102 рисунка, 30 формул и 10 таблиц. Список литературы содержит 232 наименования.

Работа выполнена по теме государственного задания «Структура» (№ гос. регистрации 0120463331) при частичном финансировании Госконтрактом №02.513.11.3197; Проектом РФФИ №08-02-00844; Проектом УрО РАН №12-П-2-1060; Проектами УрО РАН №15-9-2-17 и №18-10-2-39.

1 Обзор литературы

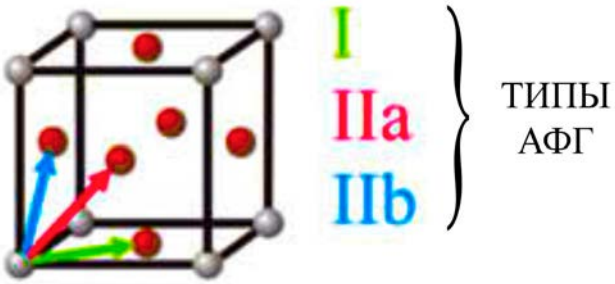
1.1 Кристаллоструктурные особенности атомноупорядочивающихся сплавов $L1_2$

Как известно [1—20], наиболее распространенные методы получения материалов конструкционного и функционального назначения основаны на широком использовании структурных и фазовых превращений в сплавах. Металлические твердые растворы (ТР) типа замещения разделяют на 3 группы: (1) неупорядоченные ТР, в которых атомы компонентов статистически случайно или хаотически занимают узлы кристаллической решетки, (2) растворы с ближним атомным порядком, в которых атомы первого компонента предпочитают в качестве соседних атомы второго компонента, (3) кластерные растворы, в которых, напротив, первый компонент предпочитает в качестве соседей атомы того же типа.

В интерметаллических соединениях первый и другие компоненты занимают упорядоченно строго определенные узлы кристаллической решетки или подрешетки. Сплавы с фазовым переходом «порядок-беспорядок» ведут себя как интерметаллические соединения при низких температурах, но превращаются в неупорядоченные ТР с возможным ближним атомным порядком выше некоторой температуры ниже точки плавления. Эта температура называется критической температурой T_c.

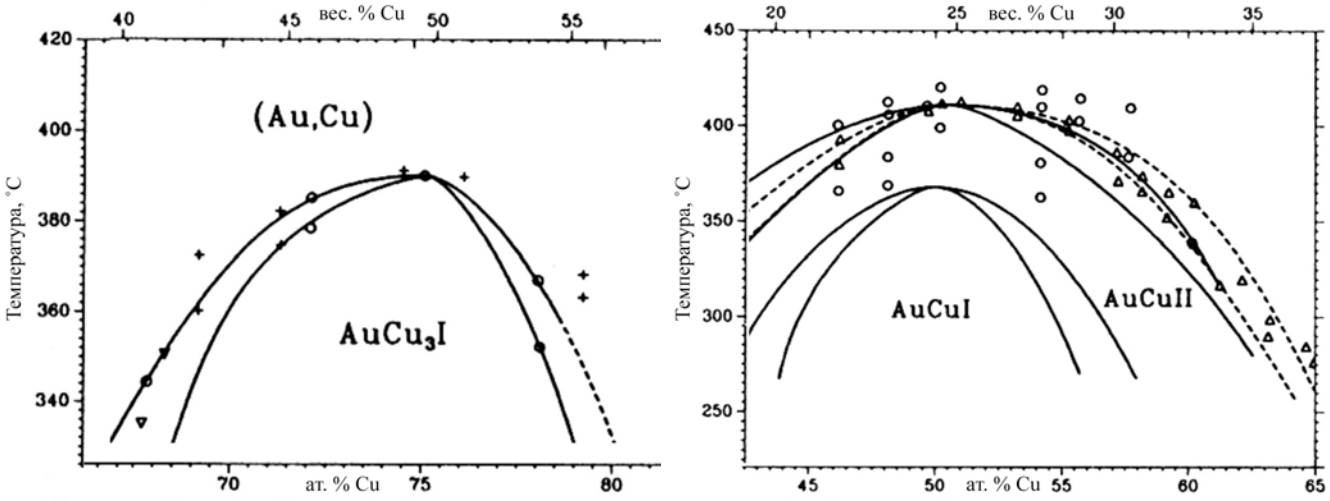
Например, сплавы с составом, близким стехиометрическому составу, соответствующему формуле A_3B, в неупорядоченном состоянии описываются ГЦК решеткой, на всех узлах которой с одинаковой вероятностью, близкой к 100 %, встречаются атомы сорта А или В. Так, в упорядоченном состоянии узлами, законными для атомов А, являются вершины кубических ячеек, а для атомов В - центры граней этих ячеек (рисунок 1.1).

К наиболее полно исследованным сплавам данного типа относятся сплавы системы $Au-Cu$ вблизи состава $AuCu_3$ [9]. Эти сплавы при стехиометрическом составе упорядочиваются при достижении квазиравновесного состояния ниже температуры $T_c \approx 665$ К. При удалении от стехиометрического состава в обе



светлые кружки — атомы A, темные кружки — атомы B

Рисунок 1.1 — Расположение атомов в элементарной ячейке упорядоченного сплава с ГЦК решеткой типа $L1_2$ [6]



а) б)

Рисунок 1.2 — Фрагменты диаграммы фазового состояния $Au - Cu$ [9]

стороны температура упорядочения, как показывает опыт, убывает. Упорядоченная фаза типа $AuCu_3I$ существует в интервале приблизительно от 68 до 79 ат. %Cu (рисунок 1.2а).

Упорядоченные сплавы вблизи состава $AuCu$ с длинным периодом (типа $AuCuII$[9] или в сплавах Cu_3Pd[6]) представляют один из интересных и перспективных классов металлических сплавов (рисунок 1.2б). От обычных упорядоченных систем с простой сверхструктурой они отличаются тем, что в сплавах этого класса упорядоченное расположение атомов периодически или квазипериодически нарушается антифазными границами (АФГ, подробнее в главе 1.3) доменов. Обычно в упорядоченных сплавах АФГ энергетически невыгодны, однако в системах с длиннопериодической структурой (ДПС) АФГ

являются равновесными элементами структуры. На фазовых диаграммах «температура — состав» упорядоченные сплавы с длинным периодом имеют вполне определенные области стабильности [10; 11].

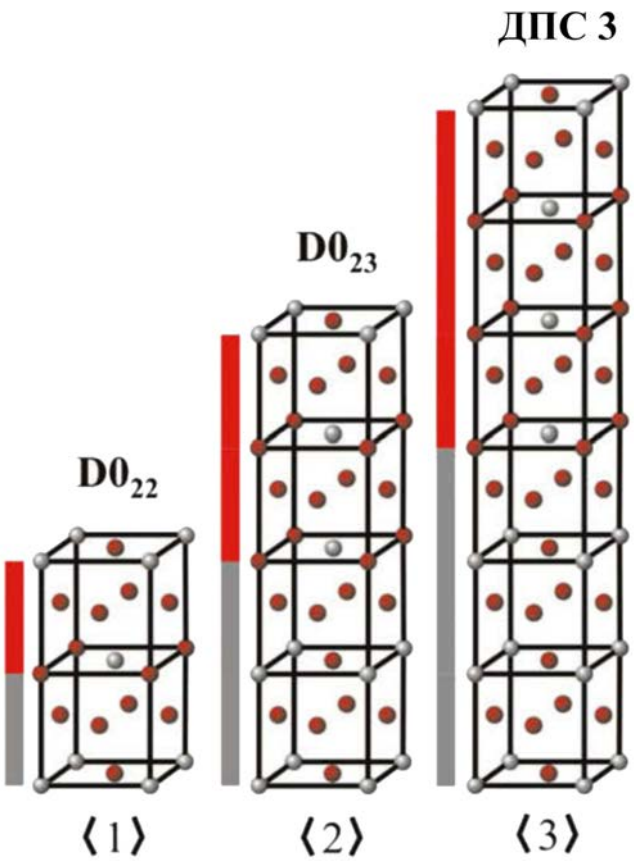
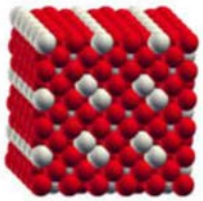
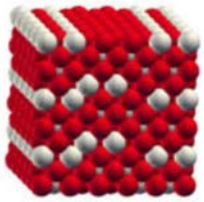
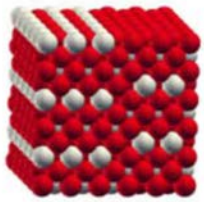
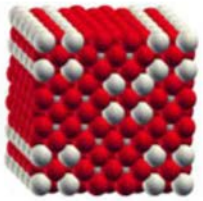
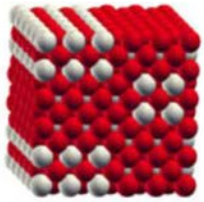
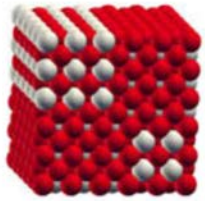


Рисунок 1.3 — Типы одномерных (1-D) ДПС в сплаве A_3B с периодом M = <1>, <2> и <3> [6]

В случае если антифазный сдвиг происходит в направлении (1/2,1/2,0), полученная АФГ имеет тип I, в направлении (1/2,0,1/2) и (0,1/2,1/2) - IIa и IIb соответственно (рисунок 1.1). Это единственный антифазный сдвиг, наблюдаемый в 1-D ДПС. Одномерные ДПС при стехиометрии типа A_3B (из которых должны образовываться 2-D ДПС [13]) строятся путем трансляции элементарных ячеек $L1_2$ в направлении z и введения регулярных (периодических) антифазных сдвигов, построенных с помощью АФГ с малым периодом, например M = 1 или 2, обычно встречаются в сплавах и называются $D0_{22}$ и $D0_{23}$ (рисунок 1.3). Структуры с более высокими периодами называются ДПС или LPS (Long-Period Superstructures) [14].

Структура $CuAuII$ представляет собой равновесную, стабильную фазу [15; 21; 22], период которой не меняется в процессе изотермического отжига. Двумерная ДПС имеет два набора АФГ, по одному в каждом направлении

укладки. Во втором измерении распределение АФГ второго типа нарушено, что и приводит к двум вариантам АФГ типа II, называемым IIa и IIb [23].

Кристаллическая структура			
Название	$\langle 1_x 1_z \rangle$	$\langle 2_x 1_z \rangle$	$\langle 3_x 1_z \rangle$
Кристаллическая структура			
Название	$\langle 2_x 2_z \rangle$	$\langle 3_x 2_z \rangle$	$\langle 3_x 3_z \rangle$

все из них принадлежат типу I+IIa

Рисунок 1.4 — Шесть минимально возможных двумерных 2-D ДПС при $x = 25$ ат. %Pd [6]

Хотя АФГ типа II не наблюдались в 1-D ДПС, они наблюдались в 2-D ДПС. На рисунке 1.4 приведены наиболее интересные 2-D виды ДПС, представленные в исследованиях [24; 25] и [13; 26; 27] при конечных температурах. Следуя номенклатуре, введенной с их первым появлением в литературе [28], мы ссылаемся на структуру с АФГ типа I в одном направлении и типа IIa АФГ в другом ($M_I = M_{IIa} = 1$) как $< 1_x 1_z >$ (см. рисунок 1.4).

Исследование сплавов с 2-D ДПС показало, что она не всегда является суперпозицией 1-D ДПС в двух направлениях [29; 30]. АФГ между двумя доменами может быть образована несколькими способами [21].

1.2 Рентгеновские исследования периодической структуры

Впервые периодическую структуру стали изучать еще в 1925 году на эпитаксиальных пленках [31; 32]. Используя рентгенограммы сплава $Cu - Au$,

авторы установили возникновение упорядоченной фазы, а также изменение электросопротивления в зависимости от состава. В дальнейшем, удалось построить первую диаграмму состояний упорядоченной фазы в системе $Cu - Au$ [33].

В упорядоченном состоянии на рентгенограммах имеется ряд рефлексов, интенсивность которых определяется не только физическими факторами, условиями и геометрией съемки, но и зависит от вероятности заполнения атомами определенного сорта выбранной подрешетки в кристалле, такие рефлексы называются сверхструктурными [34].

Условие существования дифрагированных лучей, определяемое уравнением Брэгга—Вульфа (1.1), позволило идентифицировать как положение сверхструктурных рефлексов на рентгенограммах, так и соответствующие межплоскостные расстояния:

$$2d \sin \theta = n\lambda, \tag{1.1}$$

где d — межплоскостное расстояние; θ — угол отражения, равный половине угла между падающим и дифрагированным пучком; λ — длина волны падающего излучения; n — целое число, характеризующее порядок отражения.

В работе [35] впервые рассчитали степень дальнего порядка (ДП):

$$\eta = \frac{p_j^i - c_j}{1 - \nu_i}, \tag{1.2}$$

где ν_i — относительная концентрация узлов i подрешетки ($\nu = 1/4$ в $L1_2$); p_j^i — вероятность заполнения атомами сорта j узлов i-ой подрешетки; c_j — концентрации атомов сорта j.

Подтверждение упорядоченной структуры в β – латуни с помощью рентгенограмм получили в работе [36]. Буйнов Н.Н. и Комар А. П. [37], основываясь на результатах работы [35], впервые определили степень дальнего порядка по соотношениям интенсивности сверхструктурных линий дебаеграмм к основным в сплаве Cu_3Au. Позднее, в 50-х годах впервые наблюдали электронную дифракцию от антифазных доменов (АФД) [15; 38], а также сверхструктурные рефлексы структуры $CuAuII$ [39] и провели рентгеноспектральный анализ сверхструктур [40]. Образование анифазных доменов энергетически выгодно для системы, так как это связано с понижением симметрии упорядоченной фазы.

Далее в работах [28; 29] была получена концентрационная зависимость длиннопериодической структуры для сплава Cu_3Pd с периодом M=2 и 3, а также температурные зависимости [41]. Особенности изменения межплоскостных расстояний от концентрации рассматривались в работе [42]. В то же время в работе [43] была обнаружена зависимость влияния деформации на периодическую структуру и ее электрическое сопротивление. Эффект падения электрического сопротивления при нагреве наблюдался в работе [44].

В работах [30; 45], посвященных изучению образования и распределения антифазных доменов, показано, что период антифазных доменов является функцией от концентрации Pd (для сплава Cu_3Pd). Также в 1957 году в работе [46], посвященной изучению теплоемкости упорядоченного сплава, было показано, что в упорядоченном состоянии возрастает температура Дебая для сплава Cu_3Au. В теоретической работе [47] авторы рассчитали форму и амплитуду распределения антифазных доменов для нецелочисленных периодов M, установив 6 различных конфигураций распределения и два направления антифазной структуры. Неоднозначности и ограничения методики определения степени дальнего порядка Брэгга—Вильямса, используя функцию Патерсона, были проанализированы в работе [48].

В работах [49—51] с помощью рентгеновского анализа авторы изучали периодические структуры, им удалось измерить период АФГ M, а также наблюдать изменение межплоскостного расстояния при упорядочении. Авторы [52] при определении степени упорядочения периодической структуры доказали, что она увеличивается пропорционально увеличению периода M. С помощью рентгенографических исследований на пленках $AuCu$ фазового перехода от $AuCuI$ к $AuCuII$ выявлено формирование когерентных упорядоченных ламелей, структура которых отлична от матрицы, что сопровождается ростом напряжений и образованием двойников [53]. Рентгенографические исследования в работе [54] показали линейную зависимость степени тетрагональности (соотношение c/a) к параметру эффективного ДП η (рисунок 1.5). В работе [55], используя метод рентгеновской дифракции, были изучены этапы формирования упорядоченной фазы: зародышеобразование, последующий рост сформировавшихся зародышей упорядоченной фазы, вызывающей искажения кубической решетки, и, как следствие, последующую переориентацию доменов.

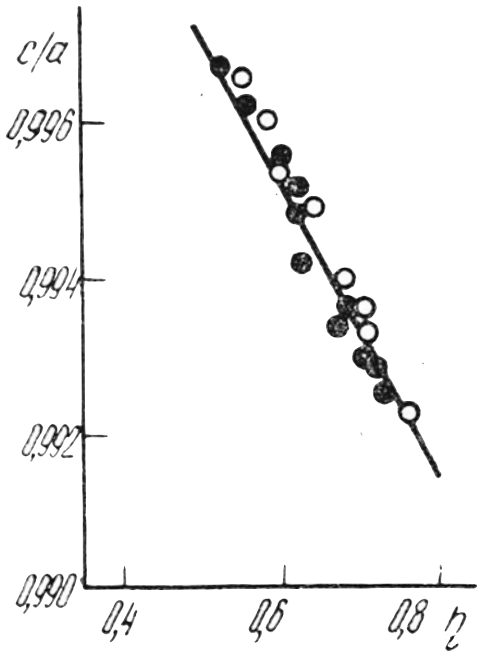


Рисунок 1.5 — Зависимость степени тетрагональности от эффективного параметра ДП [54]

Используя метод рентгеновской дифракции, в работе [56] установлено, что переход от ближнего к дальнему порядку сопровождается увеличением степени дефектности сплава, а в работе [57] показана зависимость объемной доли упорядоченной фазы от температуры и времени отжига.

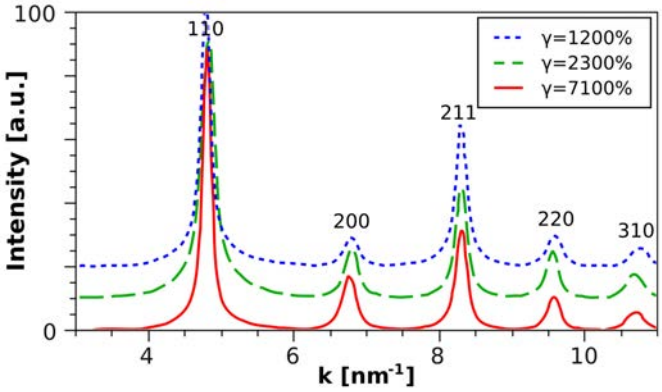
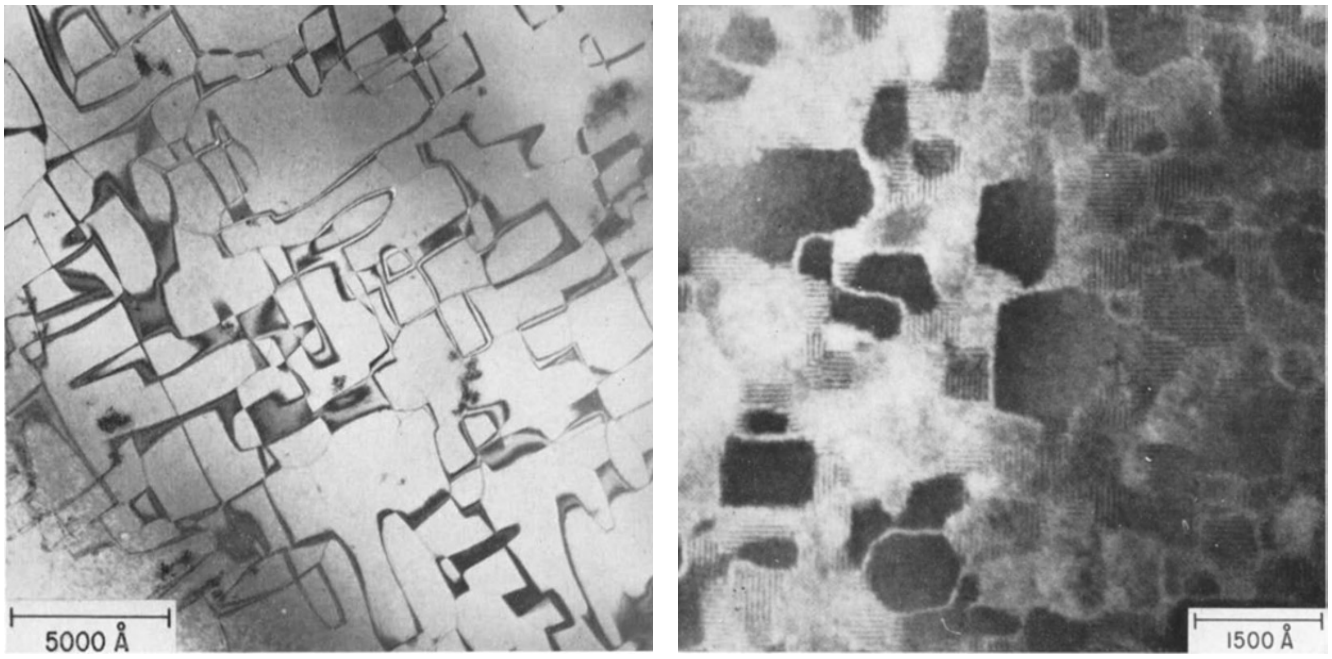


Рисунок 1.6 — Дифракционные профили $FeAl$ нанокристаллических (НК) областей после ИПДК (МПД) на разную величину деформирования [58]

Было показано, что профили кривых рентгеновских спектров, для сплава $FeAl$ в нанокристаллическом состоянии являются практически идентичными и не зависят от величины внесенной деформации и, соответственно, размера зерна (рисунок 1.6) [58].

1.3 Электронно-микроскопическое изучение сплавов с периодической структурой

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) является одним из основных методов изучения сплавов с периодическими границами. Данный метод позволяет определить наличие периодической структуры по появлению расщепления сверхструктурных рефлексов на дифракционной картине и по изображениям самих периодических структур.



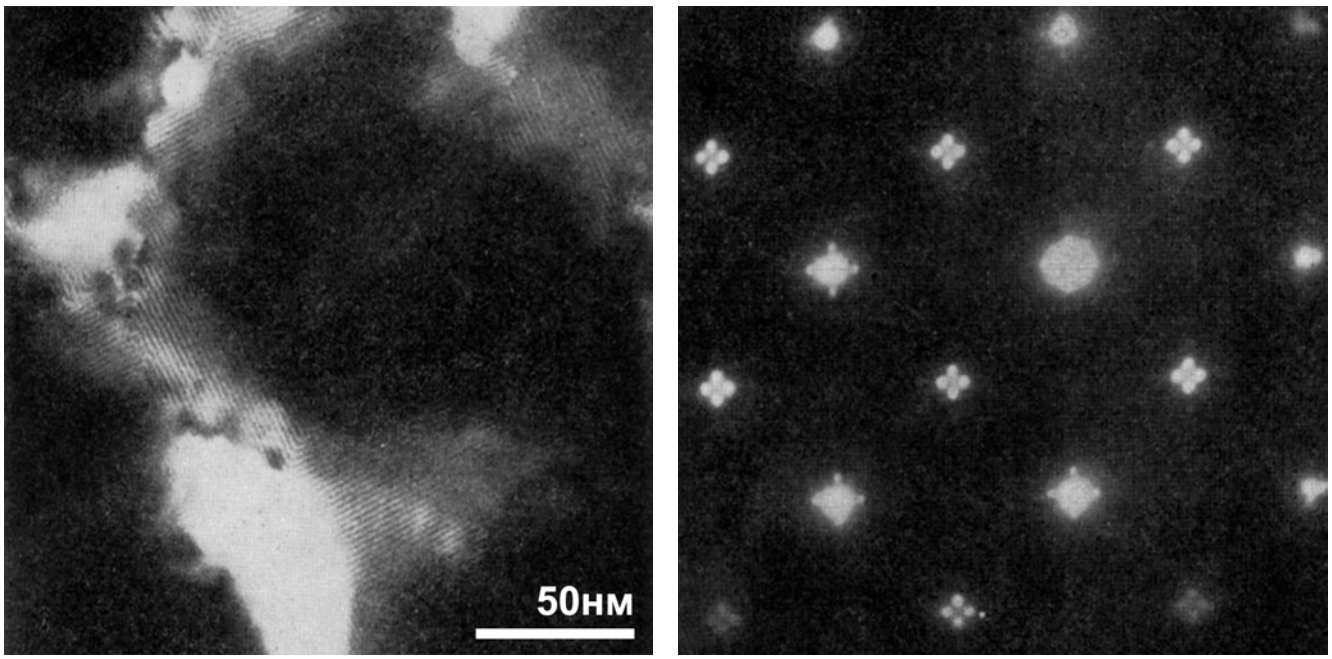
а) б)

Рисунок 1.7 — а) Термические АФГ; б) антифазные домены (АФД) в сплаве Cu_3Au [59]

Впервые в работах [22; 59] наблюдались электронномикроскопически термические антифазные границы (АФГ) и антифазные домены (АФД) в атомноупорядочивающемся сплаве Cu_3Au в начале 1960-х (рисунок 1.7). АФГ можно наблюдать в результате появления дополнительного дифракционного контраста в виде темных линий или в виде пар полос.

В то же время изучением диннопериодической атомноупорядоченной структуры $AuCuII$ (рисунок 1.8) занимались авторы работ [21; 23; 60; 61].

В работах [62; 63] было впервые показано, что для формирования изображения «прямого разрешения» антифазных доменов необходимо использовать как минимум три сверхструктурных пучка (рисунок 1.9).



а) б)

Рисунок 1.8 — Антифазная доменная структура в сплаве $AuCuII$ а) соответствующая электронограмма б) [21]

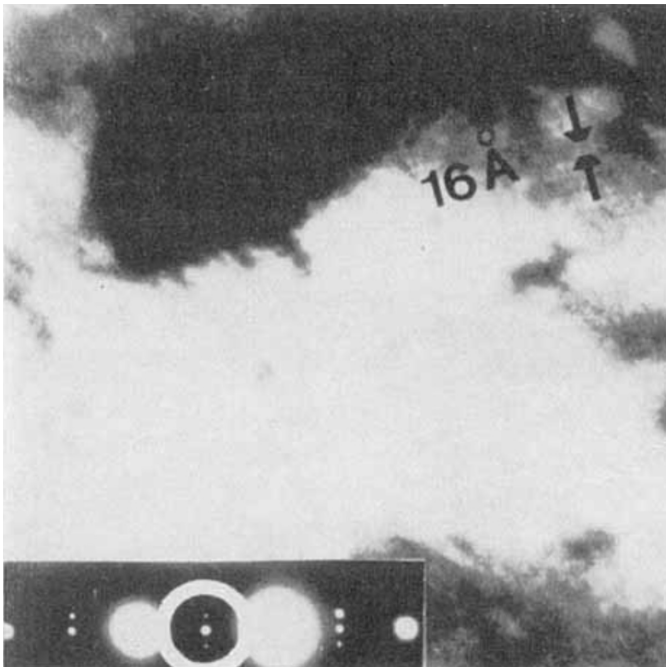


Рисунок 1.9 — Схема интерференции антифазного домена в Ag_3Mg [62]

Также, как и в случае $AuCuII$, авторы [64] показали, что период АФГ в Ag_3Mg остается постоянным как на темнопольном, так и на светлопольном изображениях (рисунок 1.10).

В работе [65] изучали периодические структуры на пленках атомно-упорядочивающихся сплавов $Cu - Pd$ и впервые было показано поэтапное

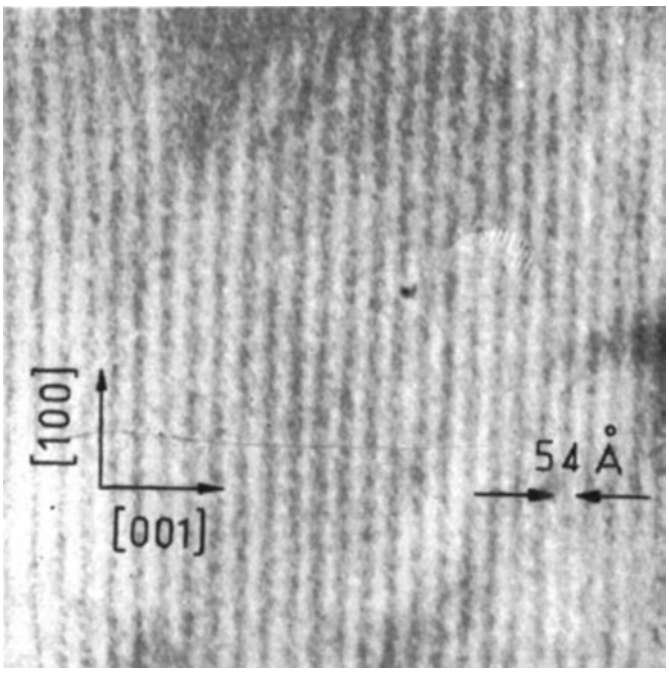


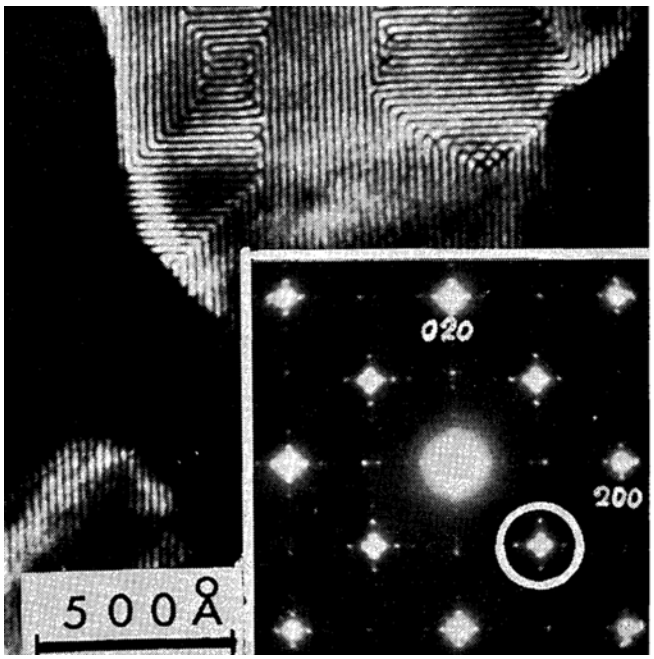
Рисунок 1.10 — Темнопольное изображение АФГ в Ag_3Mg[64]

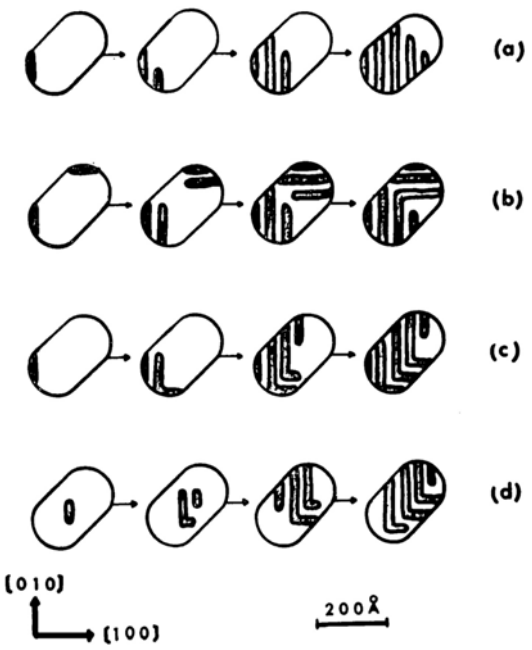
упорядочение длиннопериодической структуры от ближнего к дальнему порядку, как в зависимости от содержания Pd меняется дифракционная картина и перераспределяются (расщепляются) сверхструктурные рефлексы.

В работе [66] была рассмотрена ситуация образования структуры с дальним порядком, когда подрешетки в разных частях кристалла не совпадают, в этом случае образуются АФД.

Авторы цикла теоретических работ по изучению одномерных антифазных доменных структур [67—69] улучшили модель для нецелочисленных АФГ путем разупорядочения структуры, состоящих из двух видов АФГ с периодом M и M+1 и вывели соответствующую шаговую функцию. Наглядно показана схема роста фазы $AuCuI$ из фазы $AuCuII$ в работе [70] (рисунок 1.11).

Наличие в сплаве С-доменов улучшает механические свойства, а измельчение их размеров повышает предел текучести и понижает текущее сопротивление деформированию [71] (рисунок 1.12). При измельчении С - доменов происходит изменение механизма пластической деформации [72]. Сплав в этом случае деформируется только с помощью парных дислокаций, 8-кратные дислокации уже не наблюдаются [73]. Кроме того, в сплаве происходит интенсивное двойникование, которое проявляется по зубчатому характеру диаграмм сжатия и наличию разориентированных областей, наблюдаемых рентгенографически по методу Брэгга-Баррета [74].





а) б)

Рисунок 1.11 — Антифазная доменная структура в сплаве $AuCuII$ а) и схема превращения $AuCuI$ в $AuCuII$ б) [70]

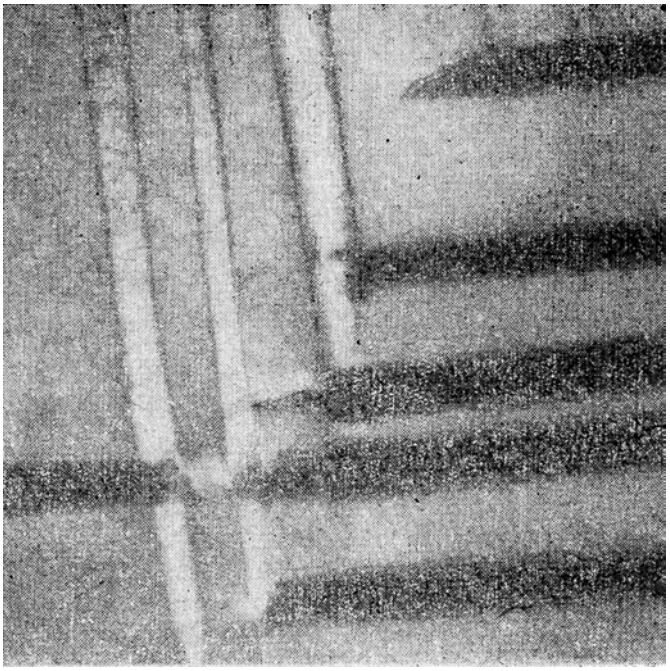


Рисунок 1.12 — Структура С-доменов в медно-палладиевом упорядочееном сплаве [71]

В работе [75] отмечали высокую термическую стабильность периодических структур, что имеет важное значение с точки зрения конструкционных свойств атомноупорядочивающихся сплавов.

На примере дифракционных картин авторы работы [76] разработали и доказали теорию, которая позволяет объяснить начальную стадию упорядочения и переход от ближнего порядка к дальнему.

В работе [77], по-видимому, впервые опубликовано прямое разрешение атомноупорядоченной структуры (рисунок 1.13). Также авторы показали, что переход «порядок-беспорядок» происходит по двум механизмам (гетеро- и гомогенному): создание на АФГ упорядоченной фазы и механизм зарождения и роста разупорядоченной фазы внутри упорядоченных доменов.

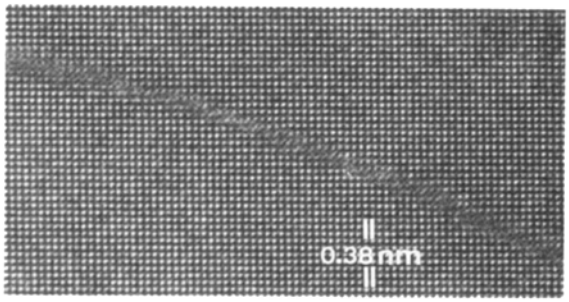


Рисунок 1.13 — Прямое разрешение идеальной АФГ в упорядоченном сплаве $Co - Pt$ со структурой $L1_2$ [77]

Экспериментально было обнаружено две группы длиннопериодического состояния: в первой группе стабилизация атомного упорядочения определяется релаксационными процессами, а во второй определяющую роль играет конкурирующее взаимодействие в разных координационных сферах [78].

Также начальная стадия упорядочения изучалась в работе [79], где авторам удалось определить точные условия формирования ближнего порядка для сплавов $Cu - Pd$.

Авторы [80] впервые установили наличие локализованных антифазных сдвигов, построили температурную зависимость среднего размера антифазных доменов и объяснили природу АФГ в одномерной периодической сверхструктуре, разделив их на «волнообразные» и «диффузные». Благодаря Фурье преобразованиям они очень четко показали формирование АФГ с помощью ПЭМ. Самую четкую АФГ удалось получить для сплава с 25,2 ат. %Pd (рисунок 1.14), что нашло согласование в работах [26; 27].

Для получения непосредственного изображения периодических границ в сплаве необходимо, чтобы удовлетворялись два условия: достаточно высокое

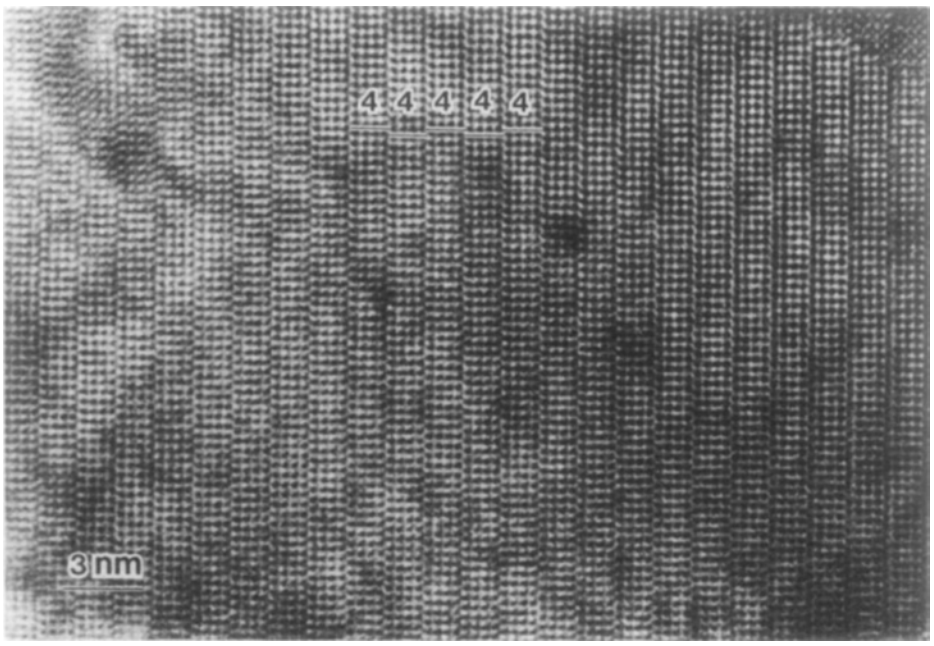


Рисунок 1.14 — Прямое разрешение 1-D ДПС 4 в сплаве $Cu - Pd$ (25,2 ат. %Pd), отожженном при 424 °C [80]

разрешение ПЭМ и высокая степень контроля кристаллографической ориентировки образцов. Второе условие выполняется при наличии специального гониометрического столика, однако его установка на большинстве современных микроскопов влечет за собой снижение разрешающей способности. В связи с этим такие исследования раньше обычно проводились с помощью электронных микроскопов на специально приготовленных эпитаксиальных пленках, имеющих необходимую ориентировку кристаллографических осей относительно поверхности пленки, что исключает необходимость применения гониометрического столика.

В работе [81] представили доказательства, что размер антифазных доменов подчиняется логарифмическому закону от температуры.

В работе [82] показана эволюция структуры атомноупорядочивающихся сплавов с решеткой типа $L1_2$ под воздействием МПД и этапы разрушения длиннопериодической структуры в результате действия МПД.

В работе [83] исследовали зависимость степени упорядочения, размера антифазных доменов, а также влияние температуры и времени отжига на эти параметры. Оказалось,что чем больше микродеформации кристаллической решетки, тем меньше степень упорядочения, а при максимальной степени упорядочения - искажения близки к нулю. Можно сделать вывод, что создание

дальнего атомного порядка возможно лишь в случае маленького размера антифазных доменов.

1.4 Механизмы деформации в сплавах со сверхструктурой $L1_2$

Большое число работ было посвящено изучению дислокаций в атомномно-упорядочивающихся сплавах [84—86] и исследованию влияния деформации на механические свойства периодической структуры [87].

Деформационное воздействие в широком диапазоне температур приводит к генерации деформационных антифазных границ, способствует уменьшению средних размеров антифазных доменов и, соответственно, ведет к увеличению плотности антифазных границ, что стимулирует возникновение дополнительных вкладов в сопротивление деформированию [88]. Этапы деформирования, изменение микроструктуры и размера зерен также подробно изучены в работах [89; 90]. В работах [91; 92] было показано, что процессы деформации могут положительно влиять на упорядочение в сплаве, задерживая рекристаллизацию, давая возможность пройти атомному упорядочению. Особенность упорядочивающихся систем заключается в том, что пластическая деформация здесь связывается со сверхдислокациями [93; 94]. В общем случае сверхдислокация представляет комплекс, содержащий одиночные расщепленные дислокации, полосы АФГ, дефекты упаковки (ДУ) различных типов [95].

В работе [95] представлена идеальная схема деформации, основанная на предположении, что и периодическая антифазная доменная структура идеальна. Лишь в этом случае структура кристалла восстанавливается при прохождении дислокационного комплекса. Однако, анализ литературных данных показывает, что периодическая доменная структура никогда не бывает идеальной. Период практически у всех таких сплавов при точном измерении оказывается либо не целочисленным, либо нечетным, что свидетельствует о смешивании доменов разного размера. Для сплава Cu_3Pd имеющего период 7 параметров, чередование атомных границ, согласно работе [96] может быть представлено как 34343343434434 ... Во всех сплавах с периодической структурой, помимо периодических, имеются термические границы, которые

в отличие от периодических границ располагаются произвольно, а также и границы С-доменов. Наличие всех перечисленных элементов структуры осложняет пластическую деформацию таких сплавов и делает невыполнимой идеальную схему деформации, что подробно описано в работе [97]. На рисунке 1.15 [98] показано, к каким изменениям идеальной схемы деформации приведет наличие всего лишь одной «лишней» границы термического домена. Она расположена в кубической плоскости на половине расстояния между третьей и четвертой периодическими границами (рисунок 1.15а). На рисунке 1.15л видно, что после прохождения комплекса, состоящего из 2Р дислокаций, восстановление структуры уже не происходит: в плоскости скольжения остается участок антифазной поверхности, протяженность которого равна суммарному вектору сдвига.

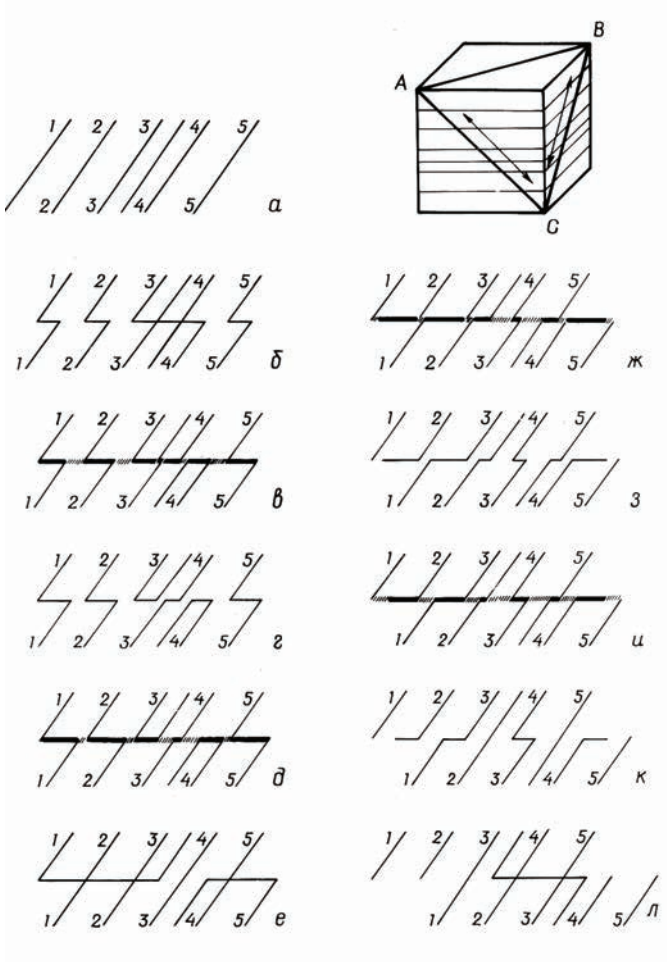


Рисунок 1.15 — Схема нарушения дальнего порядка в плоскости скольжения при наличии «лишней», антифазной доменной границы между границами 3 и 4 периодической структуры [98]

Очевидно, что введение в структуру не одной, а многих «лишних», границ либо смешивание доменов равного размера приведет к образованию при

деформации многочисленных участков антифазной поверхности. В результате дальний порядок в действующей плоскости скольжения будет нарушен. При этом микроскопические участки антифазной поверхности чередуются с участками, в которых дальний порядок сохранен. Такие дефектные плоскости были названы плоскостями с нарушенным дальним порядком [99; 100]. Плоскости с нарушенным дальним порядком продолжают существовать и после прохождения любого числа дислокаций. Образованием на начальных стадиях деформации особых дефектов, плоскостей с нарушенным дальним порядком, можно объяснить все экспериментально установленные факты. Дислокации, за исключением самых первых, вынуждены двигаться в плоскостях с нарушенным дальним порядком. При этом одиночные дислокации уже не оставляют за собой высокоэнергетический дефект и потому движение парных или других комплексных дислокаций теперь не имеет преимуществ, то есть стимул для объединения дислокаций в парные или комплексные дислокации исчезает. По этой причине в деформированных сплавах с периодической упорядоченной структурой электронномикроскопически наблюдаются в основном одиночные дислокации [101]. Становится понятным и отсутствие существенного различия в дислокационной структуре сплавов с разными величинами периода для слоистой и столбчатой структур: быстрое нарушение дальнего порядка в плоскостях скольжения должно происходить в любом сплаве, имеющем достаточно большую плотность АФГ, в том числе в периодичности. Размер участков, из которых состоит плоскость с нарушенным дальним порядком, должен быть тем большим, чем больше дислокаций и нарушений в рассматриваемой плоскости скольжения. Однако нарушение дальнего порядка все же, вероятно, не происходит до полного разупорядочения по следующей причине. После того как дальний порядок в плоскости скольжения был нарушен, но сохранились еще участки с правильными связями (характерными для упорядоченного состояния), стало одинаково трудно двигаться как одиночным, так и парным дислокациям. Для дальнейшего движения дислокаций в этой плоскости потребовалось бы значительное повышение напряжения, поэтому становится выгодным вступление в действие другой плоскости скольжения, и такой процесс повторяется неоднократно. Равномерное распределение дислокаций в фольге наблюдалось элоктронномикроскопически в работе [100]. Понятна и причина, по которой в деформированных медно-палладиевых сплавах с периодической структурой даже при больших значениях величины

истинной деформации наблюдаются необычайно тонкие и равномерно распределенные следы скольжения [102].

При расщеплении дислокаций Шокли, скользящих в плоскости с нарушенным дальним порядком, в которой число правильных и неправильных связей атомов примерно одинаково, АФГ уже возникать не будет. Если энергия дефекта упаковки сплава низка, то дислокации теперь могут расщепляться на частичные дислокации Шокли, но с обычной реакцией. Авторы [103] пришли к заключению, что это условие не является необходимым, и показали возможность и энергетическую выгодность спонтанного расщепления дислокаций на частичные в плоскостях с нарушенным дальним порядком. Для этого нужно лишь, чтобы выполнялось простое условие (1.3):

$$\alpha < \frac{1}{3}\zeta, \tag{1.3}$$

где α - энергия АФГ в плоскости скольжения, ζ - энергия дефекта упаковки упорядоченного сплава. Поэтому авторы [103] указывают, что наблюдение протяженных дефектов упаковки в сплаве с периодической антифазной доменной структурой еще не дает основания для заключения о низкой энергии дефекта упаковки в исследуемом сплаве. Известно, что для развития процесса двойникования очень существенно, чтобы сплав имел низкую энергию дефекта упаковки [104]. Тогда при действии так называемого полюсного механизма [104] двойникующиеся (частичные) дислокации должны двигаться подряд по каждой из параллельных плоскостей скольжений, оставляя за собой дефекты упаковки. В исследуемых медно-палладиевых сплавах такие частичные дислокации, как мы видели, могут двигаться лишь в плоскостях с нарушенным дальним порядком. Хотя эти плоскости и расположены близко друг от друга, однако они не образуются подряд в каждой плоскости скольжения, принадлежащей пачке параллельных плоскостей. Поэтому полюсный механизм двойникования не работает, и в медно-палладиевых сплавах часто встречаются протяженные дефекты упаковки, но никогда не наблюдаются микродвойники. Плоскости с нарушенным дальним порядком могут давать в некоторых случаях дифракционный полосчатый контраст на электронномикроскопическом изображении, анализ которого свидетельствует о том, что он обусловлен нарушенным дальним порядком:

1. Плоскостями залегания дефектов, вызывающих полосчатый контраст, являются плоскости типа {111}, то есть те, в которых должны возникать при деформации плоскости с нарушенным дальним порядком.
2. Полосчатый контраст наблюдается лишь только в том случае, если фольги сплавов с периодическими границами были деформированы.
3. Полосчатый контраст не обнаруживается в любом сплаве, если в нем закалкой зафиксировано неупорядоченное состояние.
4. Если образцы сплава, в котором наблюдается обсуждаемый контраст, кратковременно нагреть до высокой температуры T, но такой, что $T < T_c$, то контраст исчезает. Это объясняется диффузионным восстановлением порядка в плоскостях скольжения, которое условно можно назвать «залечиванием», плоскостей с нарушенным дальним порядком. Более того, замечено ослабление полосчатого контраста вплоть до его исчезновения и при многолетнем хранении деформированных фольг (при комнатной температуре).

Общим для сплавов $Cu - Pd$ и $Cu - Au$ является то, что при упорядочении у них изменяются параметры решетки. Более того, у них изменяется элементарная ячейка, сначала она становится тетрагональной, а потом орторомбической [105]. В сплаве Cu_3Au (31,6 ат. %Au) параметр кристаллической решетки при упорядочении изменяется очень мало, разница составляет всего несколько тысячных ангстрема [106]. При таком различии в параметрах упорядоченной и неупорядоченной фаз возникновение дефекта в виде плоскости с нарушенным дальним порядком не приводит к существенному смещению одной части кристалла по отношению к другой. Но известно [107], что если значения скалярного произведения $\overrightarrow{g}\overrightarrow{R}$, хотя и отличны от нуля, но невелики, дефект может не давать контраста на изображении. Следовательно, механизм пластической деформации реальных сплавов с периодической антифазной структурой определяется образованием уже на начальных стадиях деформации особых дефектов - плоскостей с нарушенным дальним порядком. Поэтому деформация сплавов проходит равномерно по многим плоскостям скольжения и осуществляется не только парными, но и расщепленными и одиночными дислокациями. Становится возможным расщепление дислокаций на частичные Шокли с возникновением протяженных дефектов упаковки. В работе [108] была предложена модель деформационного упрочнения сплавов со сверхструктурой $L1_2$ и показано, что участки с нарушенным атомным порядком создают благоприятные

условия для аннигиляции дислокаций, препятствуя деформационному упрочнению.

Авторы [109—113] показали наличие деформационного фазового перехода порядок-беспорядок. Наблюдая за изменением области когерентного рассеяния (ОКР) на каждом этапе деформирования было обнаружено измельчение ОКР на начальных стадиях деформации. Также в работе наблюдали процесс генерации АФГ и измельчения АФД под действием пластической деформации и понижение параметра дальнего порядка (ПДП) (рисунок 1.16).

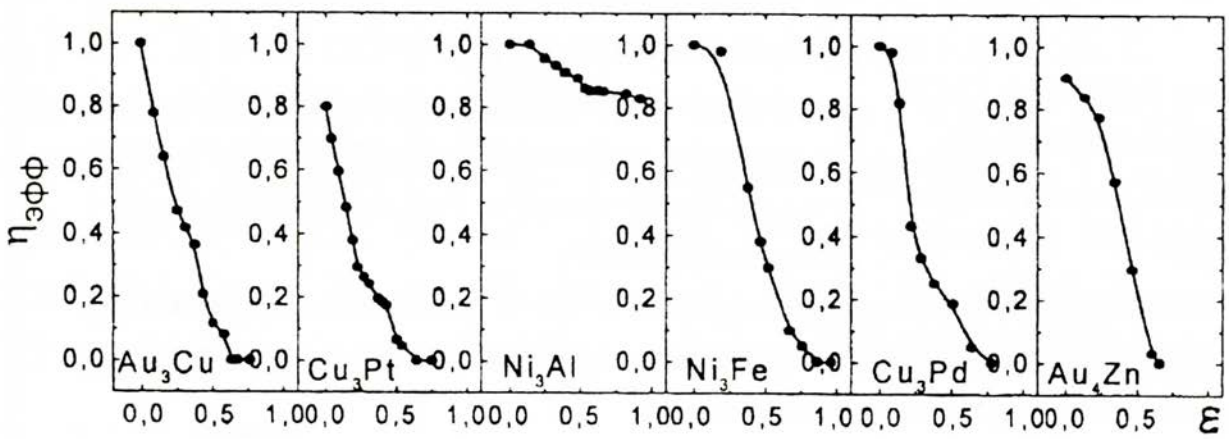


Рисунок 1.16 — Зависимость эффективного параметра дальнего порядка (ДП) η от степени деформации ε [109]

Подробно генерацию АФГ в процессе деформационного упрочнения сплавов со сверхструктурой $L1_2$ изучали в работах [114—116]. Было показано, что наибольший вклад в сопротивление деформированию связан с генерацией трубок АФГ. В работе [117] показано, что для $L1_2$ упорядочивающихся сплавов деформация начинается локально между плоскостями скольжения и связана с деформационной генерацией АФГ. Данный вывод подтверждает результаты, полученные в работе [118], где на начальных этапах деформации удалось зафиксировать атомное упорядочение (расщепление сверхструктурных пиков на рентгенограмме).

Особое значение имеют процессы динамической и постдинамической рекристаллизации, происходящие как при деформации при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота. Так, в работе [119] была подробно показана схема формирования высокоугловых границ при деформировании (рисунок 1.17).

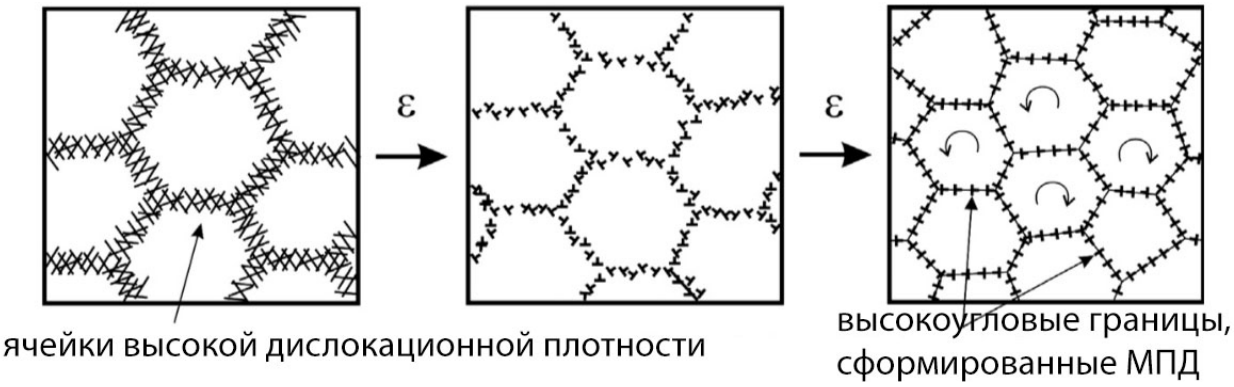


Рисунок 1.17 — Схема образования высокоугловых границ при МПД[119]

1.5 Кинетика образования периодических сверхструктур

Впервые принципы образования длиннопериодических сверхструктур были изложены в модели пространственной корреляции электронов, описанной в работах [120—124], где основной идеей является энергетическая выгода создания АФГ при искажениях решетки, т.е. непосредственная связь концентрации валентных электронов (e/a) и плотности АФГ.

В электронной теории, предложенной авторами [23; 125; 126] основным принципом также является понижение энергии систем. Энергия электронной системы сплава понижается, если поверхность Ферми приходит в соприкосновение с границами зоны Бриллюена [127]. Поскольку появление в сплаве периодических границ сопровождается делением зоны Бриллюена, поверхность Ферми может прийти в соприкосновение с границами зоны [128]. Однако структура сплава с периодическими границами будет стабильна только в том случае, если благодаря соприкосновению поверхности Ферми с границами зоны Бриллюена энергия сплава уменьшается настолько, что это будет с избытком компенсировать ту дополнительную энергию, которая требуется для создания большого числа периодических АФГ [129; 130]. Таким образом, контролируя эти два энергетических параметра, можно подавлять или создавать структуру с АФГ, а также изменять размер периода M. Зависимость концентрации валентных электронов от плотности АФГ можно определить как (1.4):

$$\frac{e}{a} = \frac{\pi}{12}\frac{1}{t^3}\left(2 \pm \frac{1}{M} + \frac{1}{4M^2}\right)^{3/2}, \tag{1.4}$$

где t - коэффициент отношения радиуса поверхности Ферми к радиусу Ферми свободных электронов ($\approx$ 0,95) [23].

В работах [131—133], основанных на теории расчета электронной структуры металлов, показана стабильность состава периода антифазности M в целочисленных значениях в различных сплавах (рисунок 1.18).

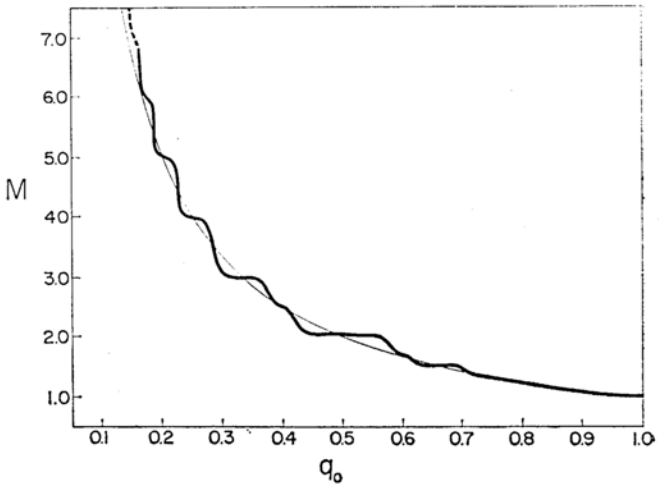


Рисунок 1.18 — График отношения периода антифазности к концентрации валентных электронов [132]

Торможение процесса рекристаллизации при упорядочении было описано в работе [91], что позволяло сохранить низкое электросопротивление и высокие прочностные свойства. В работе [134] показана температурная зависимость степени ДП (рисунок 1.19).

В теоретической работе [137] авторы представили модели обменного и вакансионного механизмов диффузии кинетики упорядочения бинарных ГЦК сплавов и показали, что максимальная скорость упорядочения достигается при условии равенства парных связей сплавов.

Изучая термодинамику процесса упорядочения, авторы работы [138] показали, что $AuCuI$, $AuCuII$ являются упорядоченными фазами Гиббсона.

Каждой температуре соответствует определенное равновесное значение параметров, характеризующих дальний и ближний порядок. Однако эти значения устанавливаются не мгновенно, а в течение некоторого времени в результате процессов перераспределения атомов на узлах кристаллической решетки. Поэтому какая-нибудь физическая величина Q, зависящая от упорядоченности сплава, будет принимать равновесное значение Q_p, соответствующее данной

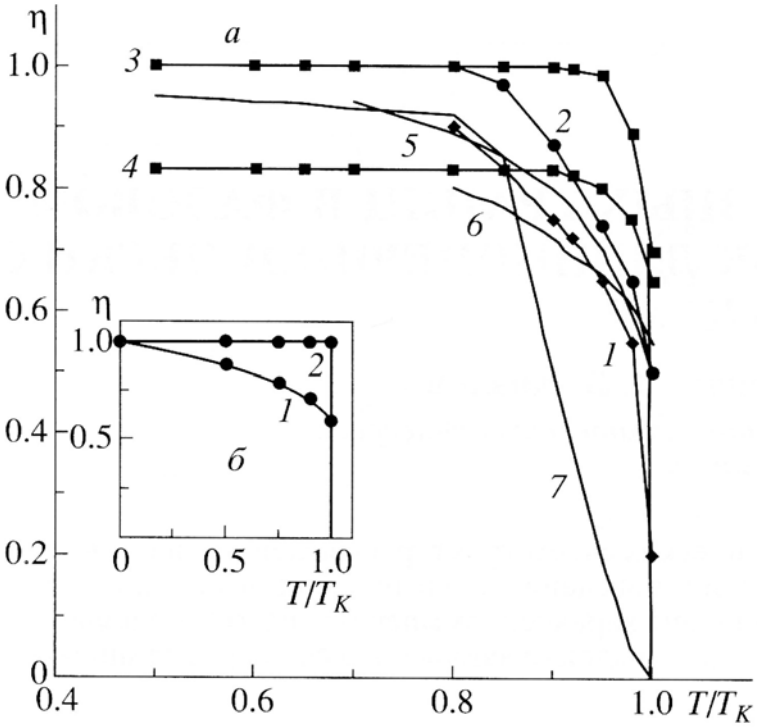


Рисунок 1.19 — Температурная зависимость параметра ДП $\eta(T/T_K)$: а - экспериментальные результаты для сплавов: Au_3Cu (1); Au_4Zn (2); $Au_3Cd(\eta_{001})$ (3); $Au_3Cd(\eta_{101/4})$ (4); Ag_3Mg [52] (5); Cu_3Pd [54] (6); Cu_3Pt [135] (7); б - результаты статистических теорий атомного упорядочения [136], основанная на моделях с постоянной энергией упорядочения: 1 - модель, не учитывающая корреляционные эффекты, 2 - модель, включающая корреляционные эффекты [134]

температуре, не сразу, но после бесконечно длительного отжига при этой температуре.

Внутри антифазного домена состояние дальнего порядка описывается параметром s, эквивалентным параметру Брэгга–Вильямса [35], а на плоскости вблизи АФГ параметром s_p [52]:

$$s_p = p_j^1 - p_j^2, \tag{1.5}$$

где p_j^1 и p_j^2 — вероятности нахождения атома сорта j на узлах 1 и 2 подрешетки.

В работе [139] авторы установили, что параметр ДП S имеет линейную зависимость от времени отжига.

Теория доменных стенок, предложенная авторами [140—142], показывает прямую зависимость энергии антифазных доменов от химических потенциалов элементов A и B в бинарном сплаве.

В работе [143], показали, что кинетика роста АФД подчиняется уравнению роста зерен, кроме того, степень упорядочения сильно зависит от энергии деформации сплава.

В ряде случаев скорость достижения величиной Q равновесного значения Q_p может быть охарактеризована некоторым временем релаксации τ. Если скорость изменения Q от времени — пропорциональна отклонению этой величины от равновесного значения [1; 2]:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{1}{\tau}(Q_p - Q), \tag{1.6}$$

то величина τ является временем релаксации. Действительно, из формулы 1.6 следует:

$$Q = Q_p - (Q_p - Q_0)e^{\frac{t}{\tau}}, \tag{1.7}$$

где Q_0 — начальное значение Q, т. е. за время $t = \tau$ отклонение величины Q от равновесного значения Q_p уменьшится в e раз.

В работе [144] было показано сильное влияние электронного распределения на термодинамические свойства, связанные с фазовым переходом.

Наиболее подробно изучена кинетика упорядочения в сплаве Cu_3Au, где переход порядок — беспорядок является фазовым переходом первого рода. Сплавы Cu_3Au и Cu_3Pd стехиометрически одинаковы. Если такой сплав после длительного отжига при температуре, бо́льшей, чем температура упорядочения T_0 (т. е. находящийся в неупорядоченном состоянии), быстро охладить до температуры $T < T_0$, то процесс установления равновесного состояния с дальним порядком будет происходить в две стадии. Сначала в отдельных точках кристалла (где ближний порядок был наибольшим) образуются и вырастают до соприкосновения центры новой упорядоченной фазы, в которых на этой первой стадии устанавливается близкая к равновесной степень дальнего порядка. Поскольку все узлы кристаллической решетки в неупорядоченном состоянии были эквивалентны, то в различных возникших упорядоченных областях, называемых доменами, распределение атомов меди и золота по узлам исходной гранецентрированной кубической решетки может оказаться различным. Вторым, более медленно протекающим в процессе установления равновесного упорядоченного состояния в сплаве, является рост одних доменов за счет других и переход в результате этого сплава в состояние с однородным упорядочением.

В соответствии с наличием таких двух стадий установления порядка процесс упорядочения можно приближенно характеризовать двумя различными временами релаксации. При быстром нагревании ранее упорядоченного сплава до температуры, бо́льшей, чем температура упорядочения, и изотермической выдержке при этой температуре процесс разупорядочения имеет лишь одну стадию. Действительно, в этом случае даже сплав, имевший до нагревания доменную структуру, после исчезновения порядка в каждом домене становится однородным (неупорядоченным), и для достижения равновесия уже не нужен никакой процесс объединения различных областей. Переход сплава в упорядоченное состояние, как уже отмечалось, связан с диффузионными процессами перераспределения атомов на узлах кристаллической решетки [129]. Эти процессы характеризуются определенными энергиями активации и при низких температурах становятся чрезвычайно медленными. При повышении температуры изотермической выдержки время релаксации сначала быстро убывает. Однако при приближении этой температуры к температуре упорядочения, кроме скорости диффузии, становится существенным другой фактор, связанный с тем, что процесс упорядочения замедляется при уменьшении разности свободных энергий упорядоченной и неупорядоченной фаз, соответствующих данной температуре. При температурах, близких к упорядочению, эта разность очень мала, и потому, несмотря на значительную скорость диффузии, упорядочение происходит медленно, т. е. время релаксации опять достигает больших значений. Понижение температуры в этой области температур ускоряет процесс упорядочения. Таким образом, время релаксации будет убывать при отклонении в любую сторону от температуры упорядочения. Следовательно, на кривых температурной зависимости времен релаксации для различных величин имеется минимум. Следует отметить, что если процесс релаксации происходит в течение значительного времени, то температурные зависимости различных свойств сплава, измеренные соответственно во время нагревания или охлаждения образца, будут отличаться, т. е. должны получаться кривые типа гистерезисных. При уменьшении скорости нагрева и охлаждения гистерезисные явления должны проявляться в меньшей степени.

На рисунке 1.20 изображен график зависимости значений времен релаксации первой стадии процесса в широком интервале температур. В соответствии со сказанным выше эта кривая имеет минимум. Минимальное значение времени релаксации ($\sim$ 0,6 мин) лежит при температуре, приблизительно на 20°

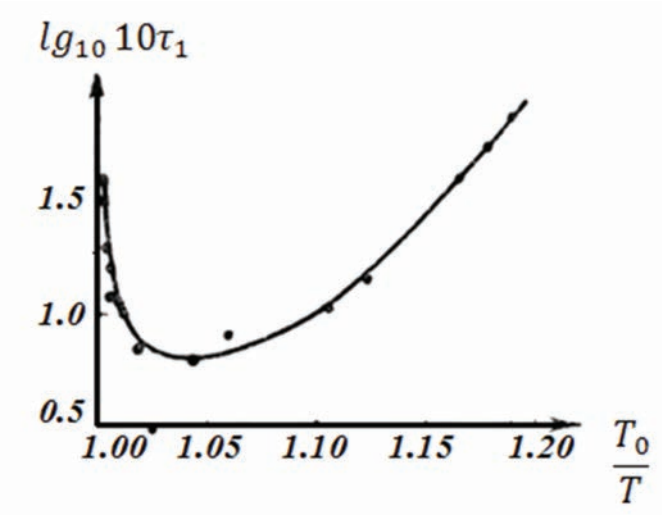


Рисунок 1.20 — Температурная зависимость времени релаксации τ_1 (в мин) первой стадии упорядочения сплава Cu_3Au [1]

меньшей температуры упорядочения. Наличием доменной структуры в упорядоченном сплаве можно было также объяснить то, что время приведения сплава из неупорядоченного состояния в равновесное упорядоченное ($\sim$ 70 ч) было значительно больше времени приведения сплава в неупорядоченное состояние из упорядоченного ($\sim$ 15 мин), ибо в последнем случае, как уже указывалось, отсутствует вторая, медленно протекающая стадия процесса. Образующиеся на первой стадии упорядочения области упорядоченной фазы чрезвычайно малы и не оказывают заметного влияния на электросопротивление сплава, а также не вызывают появления сверхструктурных линий. Протекание процесса упорядочения на этой стадии, тем не менее, может быть исследовано при изучении теплоемкости сплава, которая чувствительна к перераспределению атомов в небольших объемах, имеющих линейные размеры порядка нескольких атомных расстояний. Сильная температурная зависимость скорости процесса релаксации связана с тем, что изменение степени дальнего порядка, обусловливающее величину электросопротивления, происходит с помощью диффузионного механизма. Вследствие этого скорость изменения степени порядка тем больше, чем выше концентрация вакансий на узлах кристаллической решетки сплава (дырок) и их подвижность, которые, как известно, быстро возрастают при увеличении температуры. Наблюдаемое значительное уменьшение электросопротивления связано с возникновением при этих температурах большого числа равновесных вакансий на узлах решетки. При повышении температуры равновесное значение η убывает, вследствие чего сопротивление, пройдя через

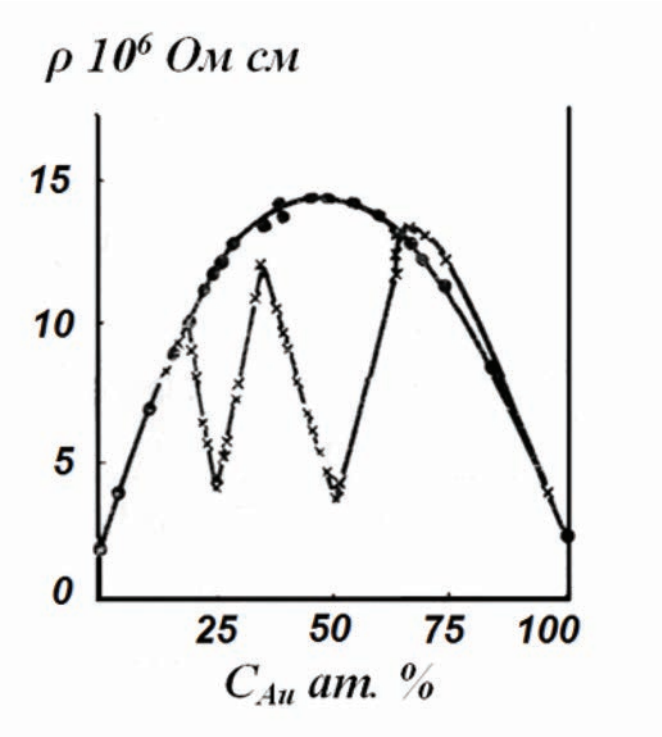
минимум, снова начинает возрастать. Исследуя кинетику упорядочения в сплаве Cu_3Au при низких температурах, можно было установить, что энергия активации для движения вакансий в этом сплаве приближенно равна 0,9 эВ [1]. Энергия образования дырок в упорядоченном сплаве Cu_3Au согласно [1] приближенно равна 1 эВ. Чем выше температура отжига, тем быстрее происходит процесс упорядочения при температурах, ниже температуры Кюри. Времена релаксации могут чрезвычайно сильно изменяться при переходе от одного упорядочивающегося сплава к другому.

1.6 Изменение электросопротивления при упорядочении

Влиянию упорядочения сплава Cu_3Pd на электросопротивление, а также зависимость электросопротивления от структуры и фазового состояния сплава посвящен ряд работ [145—149].

Зная волновые свойства электронов проводимости, возможно предсказать изменение сопротивления при упорядочении. Так, если кристаллическая решетка металла или сплава содержит какие-либо искажения, приводящие к нарушению периодичности потенциала, то появляется рассеяние электронных волн, обуславливающее увеличение электросопротивления.

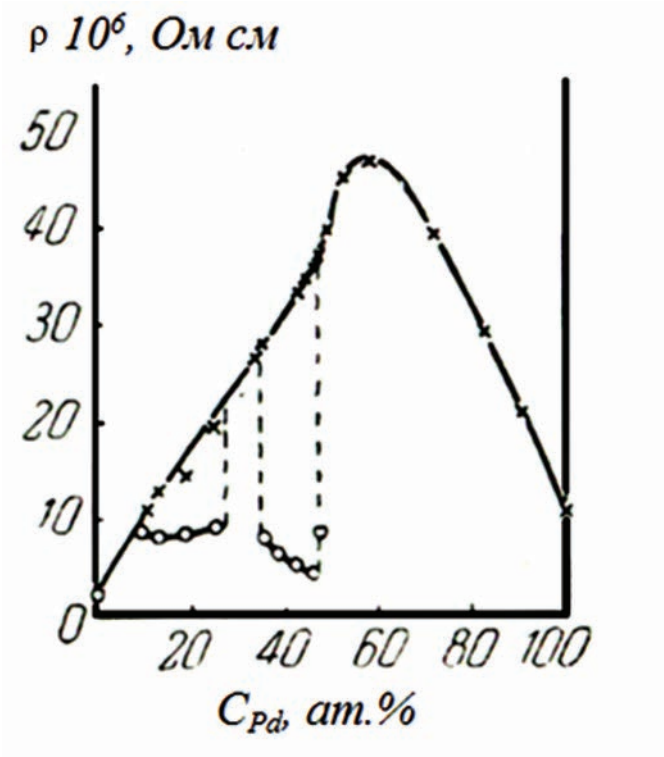
При концентрациях, соответствующих переходу от неупорядоченной к упорядоченной фазе, для сплавов, отожженных при одинаковой температуре, на кривой $\rho_0(c_A)$ должны наблюдаться характерные особенности. Поскольку при фазовых переходах второго рода степень дальнего порядка изменяется непрерывно с температурой, она должна изменяться также и с составом сплавов, отожженных при одной и той же температуре. Поэтому электросопротивление также в этом случае должно изменяться непрерывно, но при концентрациях $c_A = c_0$ кривая зависимости электросопротивления от состава должна иметь изломы. Если фазовый переход порядок - беспорядок является фазовым переходом первого рода, то степень дальнего порядка изменяется скачком и при переходе в упорядоченное состояние при концентрациях $c_A = c_0$, электросопротивление сплава должно скачкообразно уменьшаться [1]. Такого типа разрывы на кривых $\rho_0(c_A)$ для сплавов $Au-Cu$ действительно наблюдаются экспериментально; они заметны на кривых, изображенных на рисунке 1.21.



крестики - упорядоченный сплав, кружки - неупорядоченный сплав

Рисунок 1.21 — Зависимость электросопротивления сплавов $Cu - Au$ от концентрации золота [1]

Дополнительные особенности концентрационной зависимости остаточного электросопротивления сплава появляются, если энергетический спектр электронов существенно изменяется при изменении состава сплава в некотором интервале концентраций. Такое изменение энергетического спектра встречается, например, в сплавах переходных металлов с непереходными. В этом случае (пользуясь терминами одноэлектронного приближения) в определенном интервале концентраций в сплавах имеется незаполненная d-полоса энергетического спектра электронов со значительно более высокой плотностью электронных уровней, чем в s-полосе. Вероятность рассеяния s-электронов на неоднородностях кристаллической решетки значительно возрастает из-за того, что появляется возможность переходов не только на s-уровни, но и на незаполненные d-уровни. В соответствии с этим, число квантовых переходов электронов проводимости в единицу времени, обусловливающее величину удельного электросопротивления, становится больше. В результате остаточное электросопротивление сплавов в интервале концентраций, соответствующем незаполненным d-уровням, значительно возрастает. При упорядочении сплавов рассматриваемого типа остаточное электросопротивление, как и в случае непереходных металлов, резко уменьшается, как показано на рисунке 1.22. Здесь



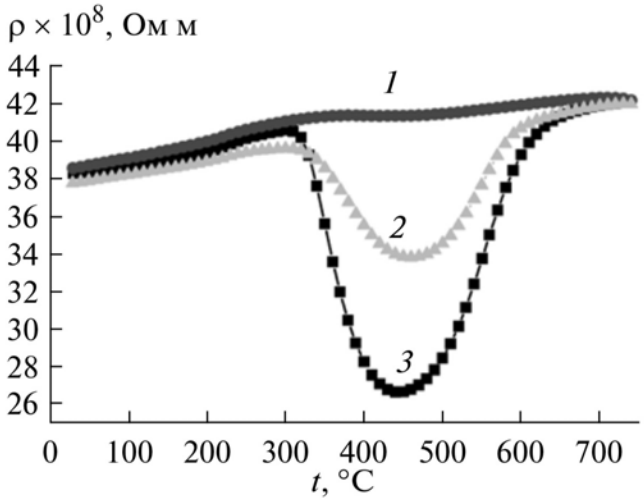
крестики — сплавы, быстро охлажденные от температуры, лежащей выше температуры упорядочения; кружки — отпущенные сплавы

Рисунок 1.22 — Зависимость электросопротивления сплавов $Cu - Pd$ от концентрации палладия [1]

важно отметить, что в целом сплавы типа A_3B могут существенно отличаться еще по T_c и по кинетике атомного упорядочения, например, быстрой в сплаве Cu_3Au, но медленной в Cu_3Pd.

При повышении температуры, как уже указывалось, возникают дополнительные искажения кристаллической решетки сплава, связанные с тепловыми колебаниями. Поэтому, даже если при изменении температуры распределение атомов на узлах кристаллической решетки сплава не меняется, электросопротивление возрастает с повышением температуры [1].

Температурные зависимости электросопротивления демонстрируют влияние исходного состояния на кинетику фазовых превращений беспорядок - порядок [150] (рисунок 1.23). При нагреве закаленного сплава со скоростью 120 °C/ч от комнатной температуры наблюдается практически линейная зависимость (кривая 1). Отсюда можно заключить, что в данных экспериментальных условиях каких-либо превращений в закаленном материале не происходит. Снижение электросопротивления в интервале температур 300–450 °C наблюдается только в предварительно деформированных образцах (кривые 2, 3), причем



1-закалка 700 °C, 1 ч, 2-деформация $\delta = 90\%$, 3-деформация $\varepsilon = 7.1$

Рисунок 1.23 — Изменение электросопротивления при нагреве со скоростью 120 °C/ч образцов сплава $Cu - 49Pd$ [150]

наиболее сильно этот эффект проявляется в образце после МПД. 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 вне зависимости от исходного состояния (т.е. состояние материала приближается к равновесному).

Изучая влияние фазового перехода порядок-беспорядок на изменение коэффициента теплового сопротивления, авторы [12] доказали, что переход от разупорядоченного состояния к дальнему порядку и наоборот осуществляется через структуру с ближним атомным порядком (рисунок 1.24). Также на рисунке 1.24 показано, как меняется сопротивление и фазовые превращения в зависимости от скорости нагрева, видно, что минимальная скорость позволяет получить более низкое сопротивление, а значит и более высокую степень дальнего порядка.

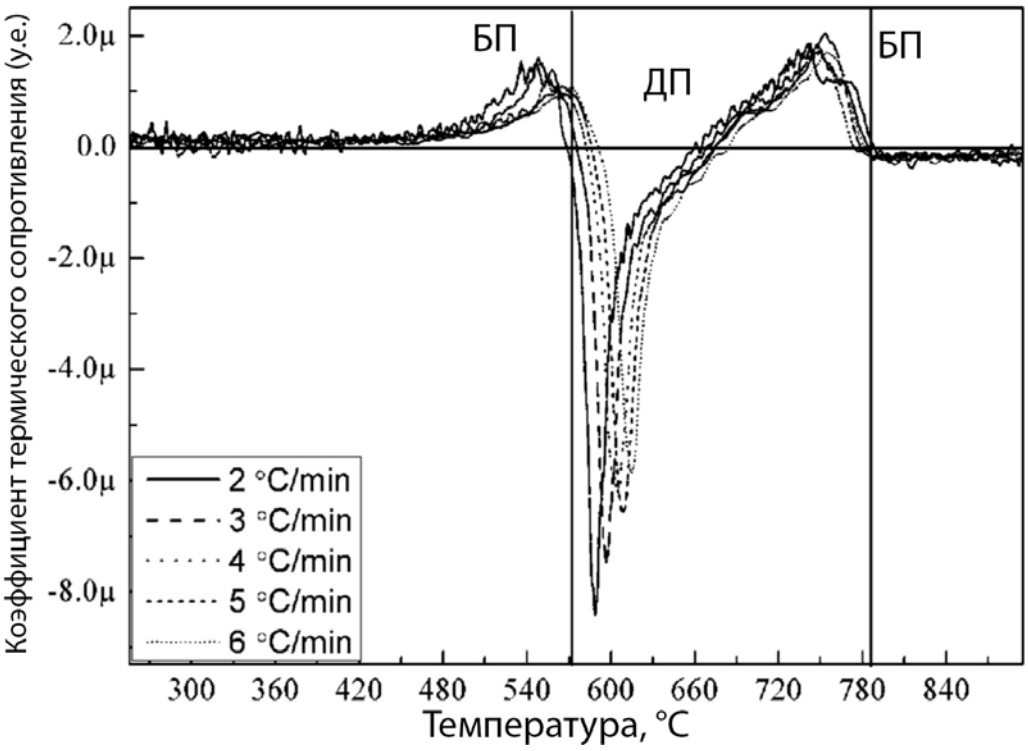


Рисунок 1.24 — Коэффициент теплового удельного сопротивления нанесен на график зависимости от температуры для различных скоростей нагрева образцов сплава $Ni_2(Cr_{0.5}Mo_{0.5})$, закаленного от 1423 K [12]

1.7 Создание наноструктурного состояния в металлических сплавах

Металлы и сплавы, имеющие наноразмерные структурные элементы, слабо устойчивы к внешним воздействиям (температура, нагрузка, изменение состава, легирование и т.п.) [151]. Кроме этого, атомноупорядоченные сплавы в наноструктурном состоянии обладают хорошими магнитными свойствами, что описано в работах [118; 152]. МПД относится к числу основных методов, обеспечивающих достижение в материалах больших накопленных деформаций со значениями величины истинной логарифмической деформации, равными 10 и более, без разрушения образцов. К МПД относятся кручение под высоким давлением (КВД) и равноканальное угловое (РКУ) прессование [153—156]. При деформации кручением под высоким давлением полученные образцы имеют форму дисков, диаметром (10 - 20) мм и толщиной (0,2 - 1,5) мм, зажатых бойками с двух сторон [154]. Вращение одного из бойков за счет сил трения

обеспечивает сдвиговую деформацию образца бойками под действием приложенного давления в несколько ГПа. Поэтому, несмотря на большие величины истинной деформации, образец не разрушается. Как показывают исследования [157; 158], в ходе реализации данной схемы интенсивной пластической деформации не только на периферии дисков, но и в их центральной части после нескольких оборотов структура резко измельчается и становится практически однородной по радиусу образцов. Это подтверждает и сближение значений микротвердости в разных точках образцов.

Достаточно перспективным способом деформационного формирования субмикро- и наноструктур в массивных образцах является всесторонняя abc-ковка или прессование, когда операции деформации на сжатие повторяются многократно с последовательной сменой оси прилагаемого деформирующего усилия [159]. Это также позволяет сохранить объемность, форму и размеры заготовки, обеспечив ее интенсивную горячую деформацию, которая обычно сопровождается динамическими процессами возврата, полигонизации и рекристаллизации, способствующими деформированию даже в достаточно хрупких материалах и при сравнительно небольших удельных нагрузках на инструмент.

Систематизируя известные данные, можно твердо заключить, что исследованные при разных схемах механических испытаний (растяжение, сжатие, изгиб, кручение) наноструктурные металлы, их сплавы, соединения и композиты демонстрируют значительно более высокие (в несколько раз) значения предела прочности и текучести. Однако в ряде случаев они имеют заметно менее выраженное деформационное упрочнение на стадии пластической деформации при испытаниях и, как следствие, меньший прирост упрочнения и меньшую пластичность.

Данные обстоятельства, как и нарушения выполнения соотношения Холла—Петча [160] (1.8) обусловлены, очевидно, включением в наноструктурных материалах новых механизмов деформации на основе зернограничного некристаллографического сдвига или ротационного проскальзывания, уже при относительно низких или даже при любых температурах конкурирующих с действием стандартного кристаллографического внутризеренного дислокационного скольжения и двойникования или их сменяющих и игнорирующих [153—156].

$$\sigma_T = \sigma_0 + \frac{K}{\sqrt{< d >}} \tag{1.8}$$

где σ_T - величина предела текучести, σ_0 - предел макроупругости, K - коэффициент зернограничного упрочнения, $< d >$ - средний размер зерна.

Особую роль состояния границ нанозерен подтверждают эксперименты с такими кратковременными низкотемпературными отжигами, в результате которых средний размер нанозерен практически не растет, но происходит некоторый возврат дефектной структуры и повышение ее совершенства, и, прежде всего, на границах зерен. После таких обработок механическое деформационное поведение наноструктурных материалов радикально изменяется: достигается высокий предел текучести, фиксируется существенно большее относительное удлинение. Следует отметить, что многие наноструктурные материалы, кроме того, проявляют высокотемпературную сверхпластичность (до 1000 %) в результате зернограничного проскальзывания при более высоких скоростях деформации и меньших температурах, чем обычные поликристаллические сплавы тех же составов в режиме сверхпластичности. В работе [153] показано повышение характеристик циклического нагружения и износостойкости материалов в наноструктурном состоянии.

В работе [161] показали, что пики рентгеновских спектров начинаются сглаживаться с уменьшением размера зерна до НК состояния.

Типичная структура равноосных зерен в наноструктурном состоянии полученных с помощью МПД методом КВД представлена на рисунке 1.25 [157].

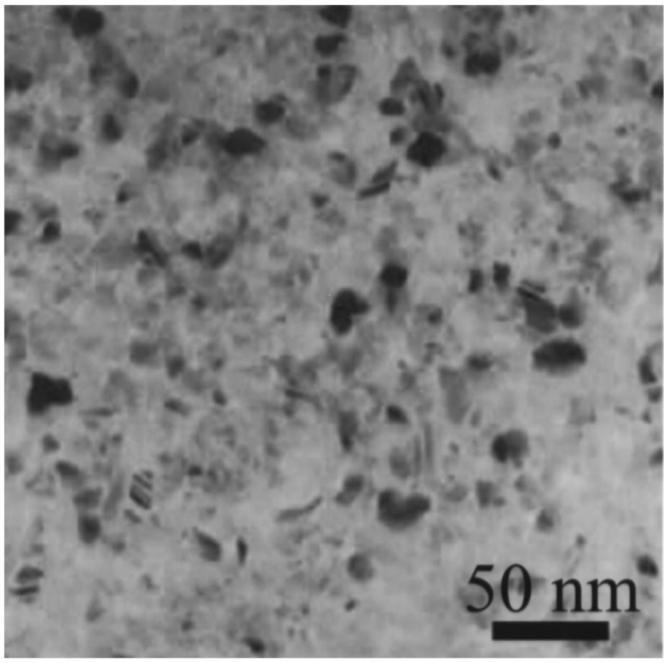
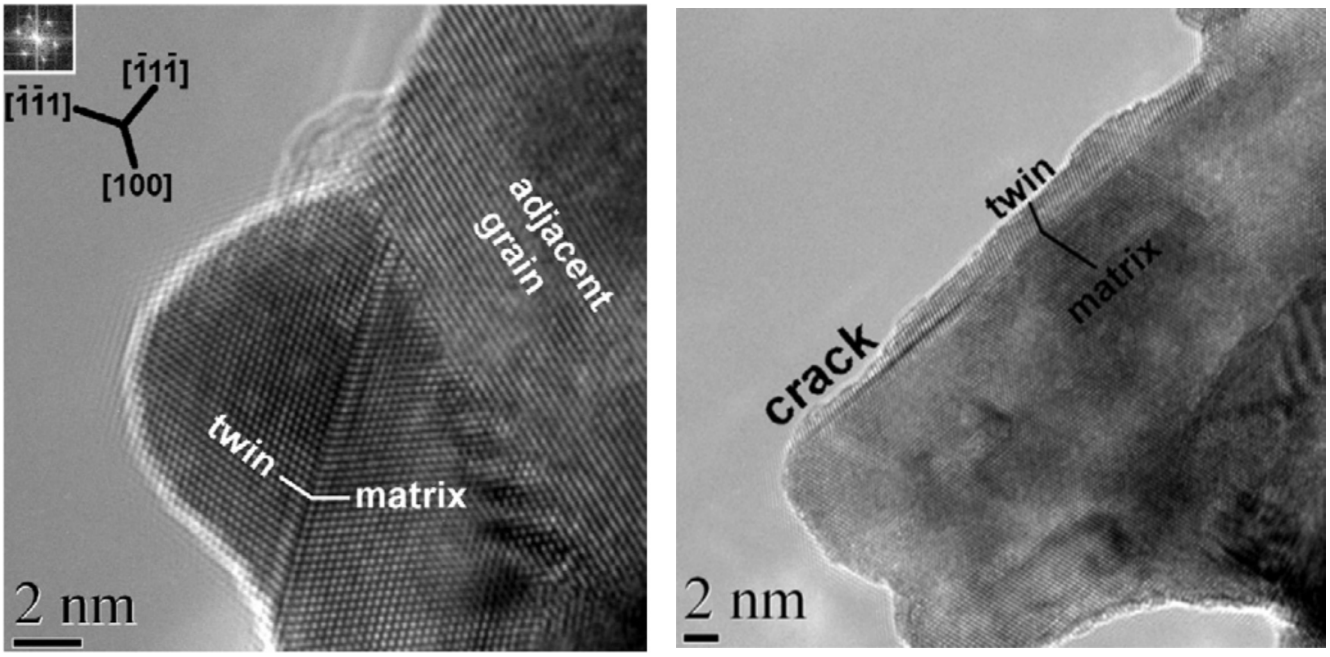


Рисунок 1.25 — Светлопольное ПЭМ изображение равноосных нанокристаллических зерен меди [157]

Деформация на высокие величины при растяжении приводит к межкристаллитному разрушению независимо от размера зерна (в диапазоне от 10 до 65 нм) (рисунок 1.26) [162]. На электронномикроскопическом изображении прямого атомного разрешения видно, что зарождение и распространение трещины происходит по двойниковой границе (рисунок 1.26б).



а) б)

Рисунок 1.26 — Светлопольное ПЭМ изображение межкристаллитного разрушения зерна в процессе деформации в НК состоянии [162]

В работе [163] показано, что при экстремальных воздействиях МПД методом КВД (более 80 оборотов) нарушается выполнение уравнения для деформации сдвигом γ (1.9):

$$\gamma = \frac{2\pi RN}{h}, \tag{1.9}$$

где R - радиус деформированного диска, N - количество оборотов, h - толщина деформированного диска. Также авторы [163] показали возникновение градиента деформации, образование трещин и разрушение образца при экстремальных воздействиях.

Для определения количественных параметров размера зерен-кристаллитов и упругих микроискажений кристаллической решетки сплава в НК состоянии после МПД применяют анализ физического профиля рентгеновских

пиков [164]. Так, авторы работы [165], используя уравнение Шеррера и Вильсона (1.10), рассчитали размер кристаллитов после ИПДК в зависимости от числа оборотов.

$$\beta_\tau = \frac{\pi}{D_{hkl}} + \sqrt{< \varepsilon_{hkl}^2 >}\tau, \tag{1.10}$$

где $\beta_\tau = \beta_p \pi \cos\frac{\Theta}{\lambda}$ (β_p - интегральная ширина физического профиля пика), D_{hkl} - размер кристаллитов, $\sqrt{< \varepsilon_{hkl}^2 >}$ - упругие микроискажения решетки, $\tau = 4\pi \sin\frac{\Theta}{\lambda}$ - вектор рассеяния.

Интегральная ширина и полуширина связаны между собой, но разным образом для разных профильных функций, в случае рентгеновской спектроскопии используется аппроксимирующая функция Лоренца, определяемая по формуле 1.11:

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi}\frac{w}{4(x - x_c)^2 + w^2}, \tag{1.11}$$

где w - полуширина пика, $y_c = y_0 + \frac{2A}{w\pi}$ согласно рисунок 1.27.

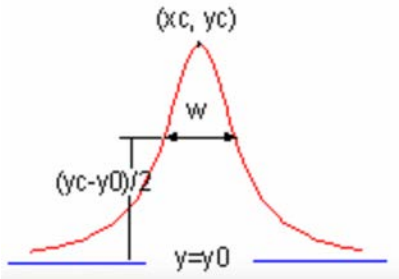


Рисунок 1.27 — Схема функции Лоренца [166]

Вместе с тем, если влияние МПД очень подробно изучено на многих металлах и модельных сплавах, такие исследования на атомноупорядочивающихся сплавах практически отсутствуют.

1.8 Влияние третьего компонента на процессы упорядочения

Подробно диаграммы состояния сплавов с добавкой третьего компонента исследованы в работе [167]. Термическая обработка дает возможность широкого изменения физических свойств, среди которых упрочнение занимает главное место. Фактически все такие обработки основаны на изменениях свойств

при различных фазовых превращениях: мартенситном, распаде пересыщенного твердого раствора (дисперсионном твердении) и атомном упорядочении.

В работе [168] впервые было показано, что эти два вида упрочнения не исключают друг друга, а могут дополнять, если создавать стареющие сплавы с упорядоченной матрицей. Однако два фазовых превращения, протекающие в едином кристалле, должны влиять друг на друга. Прежде всего, необходимо понять, как меняется растворимость добавки третьего компонента при атомном упорядочении двух основных, поскольку от разности между предельной растворимостью и растворимостью при данной температуре (возможного пересыщения) зависят объемная доля выделяющейся фазы, кинетика распада и т.д.

На растворимость влияют как внешние факторы (температура, давление), так и внутренние [169]. К последним относится в числе прочих и атомный порядок. В работе [170] авторы полагают, что атомное упорядочение способствует восстановлению периодичности решетки, нарушаемой примесными атомами, а поэтому явление упорядочения и хорошая растворимость обычно должны сопутствовать друг другу. В работе [171] автор теоретически предсказал увеличение растворимости примеси внедрения при упорядочении ГЦК- и ОЦК-сплавов, к такому же выводу пришли авторы работы [170]. В дальнейшем качественно это было подтверждено экспериментально [172].

Согласно теоретическим расчетам в работе [169], растворимость примеси замещения C в двухкомпонентной A-B матрице с ГПУ- и ОЦК-решетками должна при упорядочении увеличиваться. В работе [173] авторы, на основе приближения Горского-Брэгга-Вильямса рассчитали область разрыва растворимости в тройных твердых растворах замещения. Ими было показано, что если учитывать атомное упорядочение, то граница этой области существенно сместится в сторону более высоких температур. Следовательно, можно ожидать уменьшения растворимости добавок замещения в таких твердых растворах.

В экспериментальной работе [174] изучали фазовые превращения в сплаве Cu_3Au, легированном индием. В этой работе, как и в [173], не ставилась задача изучения растворимости. Но результаты свидетельствовали о том, что при упорядочении матрицы растворимость индия снижается: тройной неупорядоченный твердый раствор при понижении температуры расслаивается на упорядоченный, обедненный индием, и неупорядоченный раствор, обогащенный индием. В тройных твердых растворах замещения при атомном упорядочении двух компонентов растворимость третьего уменьшается [175]. Для первичных

бинарных твердых растворов известны три правила Юм-Розери [176], которые не всегда строго выполняются. Скорее всего и сформулированное выше правило для тройных твердых растворов также имеет исключения и границы применимости, которые пока не установлены. Для этого необходимы дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования. В стареющих трехкомпонентных и более сложных сплавах возможны несколько вариантов комплексных превращений. Если температура термообработки закаленного сплава ниже как критической температуры упорядочения T_c, так и температурной границы гомогенности твердого раствора, то комплексная реакция начинается с возникновения зародышей упорядоченной фазы. Благодаря уменьшению растворимости при упорядочении рост зародышей сопровождается, как и в случае расслоения, диффузионным оттоком из них выделяющегося компонента, и это ускоряет процесс выделения, поскольку увеличивается пересыщение в неупорядоченных участках матрицы. В результате, в зависимости от температуры и времени обработки, образуется структура, состоящая из упорядоченных доменов, разделенных сегрегациями выделяющегося компонента или частицами распада. Такой процесс происходит, например, в некоторых сплавах системы золото-медь-серебро [176—178] и является комплексной непрерывной реакцией «упорядочение–распад». В ней ведущим превращением, определяющим тип реакции (прерывистая или непрерывная), является атомное упорядочение. В работе [179] экспериментально показано, что в сплаве $Cu - Pd$, дополнительно легированном серебром, распад и упорядочение могут происходить совместно, в единой ячейке. В этом сплаве при температуре выше T_c также происходит прерывистое выделение серебра. Однако позднее было установлено, что и в сплавах $Ni_2V - Cu$ [180], а также $Cu - Pd - Co$ [181], в которых выше T_c наблюдается лишь непрерывный распад, ниже этой температуры происходит такое же совместное прерывистое фазовое превращение, которое можно назвать комплексной прерывистой реакцией «упорядочение–распад», [179—182]. Прерывистый распад в сплавах очень часто приводит к снижению их прочностных характеристик по сравнению с характеристиками тех же сплавов в состоянии пересыщенного твердого раствора. В этих случаях возникает проблема подавления прерывистого распада. Однако сделать это бывает весьма трудно и универсальных способов не существует. Так, внесение большого количества дефектов облучением и пластической деформацией только в отдельных случаях подавляет прерывистый распад, а часто лишь ускоряет его. Таким

образом, существует класс трехкомпонентных (и более сложных многокомпонентных) сплавов, в которых могут происходить совместно два фазовых превращения: распад пересыщенного твердого раствора и атомное упорядочение основного (матричного) твердого раствора. Эти фазовые превращения, протекающие в едином кристалле, влияют друг на друга. Характер влияния определяется рядом факторов. Одним из них является изменение растворимости выделяющегося компонента при атомном упорядочении основного твердого раствора. Пока установлено лишь уменьшение растворимости этих компонентов в тройных твердых растворах замещения в результате их упорядочения. Другой важный фактор - изменение температуры атомного упорядочения T_c твердого раствора вследствие введения в него выделяющихся в последующих обработках компонентов. Эти два фактора, а также выбранная температура обработки в основном и определяют тип комплексного фазового превращения. Обычно ведущим превращением в комплексных реакциях является упорядочение. Поэтому возможно изменение механизма распада (в составе комплексной реакции) пересыщенного твердого раствора под влиянием атомного упорядочения. В некоторых случаях использование этого эффекта позволяет повышать прочностные свойства сплавов.

1.9 Особенности лазерной обработки металлов

К одному из современных, технологичных, высокоскоростных и высокоэнергетических способов воздействия на металлы относятся лазерные технологии, обеспечивающие сварку, резку, термообработку [183; 184]. Их использование для атомноупорядоченных сплавов, применяемых в качестве электроконтактных и электропроводящих материалов в высокоответственных изделиях специального назначения, безусловно, оправданно и целесообразно, а в ряде случаем просто незаменимо. Поэтому в данном разделе рассмотрим кратко основные особенности лазерного воздействия на металлические материалы. Плотность мощности лазерного луча имеет распределение, эквивалентное электронному лучу и заметно превышает мощность дуговой или плазменной сварки (рисунок 1.28), что позволяет формировать глубокую и узкую область проплавления.

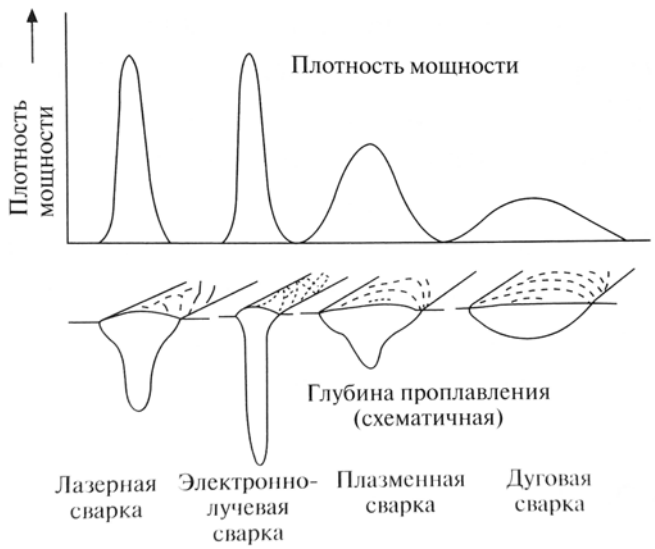


Рисунок 1.28 — Распределение мощности и геометрии сварных швов [185]

В сечении лазерного луча плотность мощности подчиняется распределению Гаусса (1.12):

$$d = \frac{4\lambda f}{\pi D}, \tag{1.12}$$

где d – диаметр гауссова пучка, λ – длина волны излучения, f– фокусное расстояние, D – диаметр пучка на линзе, преобразующей гауссовый пучок.

Преимущество волоконных и дисковых лазеров заключается в способности излучения распространяться по волокну с высокими уровнем надежности и КПД, что позволяет сформировать пучок излучения высокого качества.

Важной характеристикой качества лазерного луча является параметр BPP (Beam Parameter Product), являющийся произведением угла расходимости луча и его радиуса в самой узкой точке, который возрастает с увеличением мощности луча (рисунок 1.29) [186]. Так, при высоких мощностях можно получить лазерный луч высокого качества.

Как видно из графика (рисунок 1.29), преимущество волоконных и дисковых лазеров очевидно, однако не стоит забывать об относительно низкой стоимости газовых лазеров.

Лазерная сварка осуществляется двумя основными режимами: с образованием канала проплавления и в режиме проводимости [187; 188].

В основе формирования канала проплавления, лежит явление реактивного давления отдачи паров, которое вызывает выталкивание жидкого металла, образующегося в процессе нагрева поверхности лазерным фокальным пятном, и

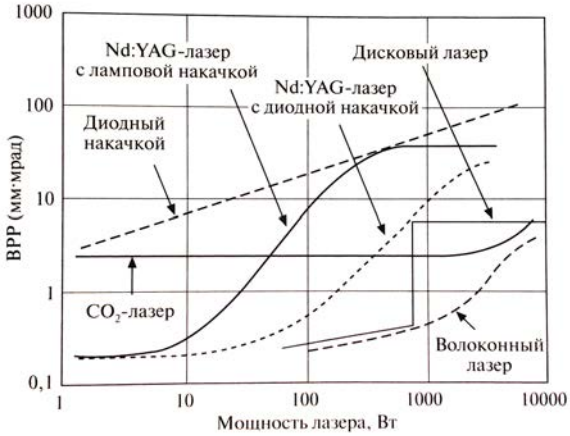
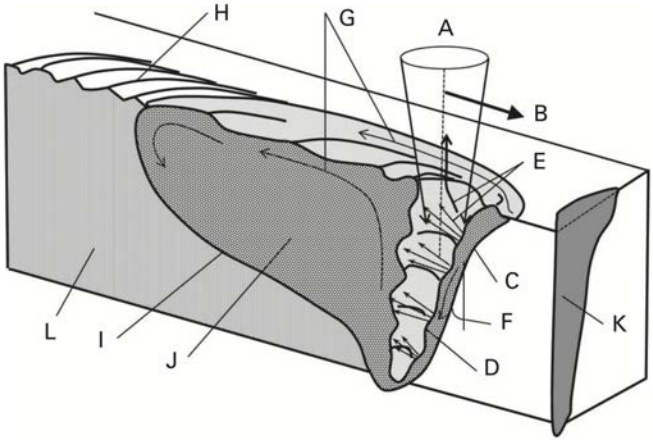


Рисунок 1.29 — График зависимости параметра BPP от мощности лазера [186]

обеспечивает дальнейшее проникновение лазерного луча внутрь материала (рисунок 1.30) [189]. При этом геометрия определяется передней (KFW-Keyhole Fromt Wall) и задней (KRW -Keyhole Rear Wall) стенками проплавления и соответствующими углами их наклона относительно направления сварки.



A-лазерный пучок; B-направление сварки; C-передний фронт; D-горы; E-струя пара; F-наклон передней стенки канала; G-поток расплава; H-V-образная структура; I-фронт кристаллизации; J-сварочная ванна; K-поперечное сечение сварного шва; L-перекристаллизационная часть

Рисунок 1.30 — Общая схема лазерной сварки [189]

К преимуществам режима канала проплавления можно отнести малый теплопровод и как следствие низкие искажения, формирование глубоких швов с большим соотношением сторон, высокая производительность. Недостатки - нестабильности процесса, высокие уровни пористости, большое количество брызг, потеря легирующих элементов, ухудшение механических свойств, высокие требования к качеству луча.

В случае если плотность мощности, подаваемой в зону сварки, ниже 10^6 Вт/см^2(в зависимости от материала), что недостаточно, чтобы вызвать кипение, в сварном шве реализуется режим проводимости [190; 191]. Достоинства режима проводимости заключаются в отсутствии процесса испарения, а значит и дефектов (пористости, подрезов в сварных швах, трещин), отсутствии брызг в процессе сварки, стабильности процесса с контролем теплоотвода, хорошей способности к заполнению зазора из-за использования больших пучков, низких требованиях к качеству луча. К недостаткам можно отнести низкий коэффициент передачи мощности, низкую скорость, высокий уровень теплоотвода, который вызывает более высокие искажения [192]. В случае, когда плотность мощности, подаваемой в зону сварки, значительно превышает интенсивность, необходимую для формирования парогазового канала, реализуется режим «сверления» (рисунок 1.31) [193].

Рисунок 1.31 — Оптические фотографии зон воздействия импульса 5 мс при различной мощности, демонстрирующие различные режимы: а) проводимости 7 мДж; б)парогазового канала 7,5 мДж; в,г) сверления при 8 и 8,5 мДж соответственно [193]

Несмотря на высокую эффективность лазерных технологий в промышленности, металловедческие аспекты их разнообразных воздействий изучены далеко не достаточно [185—193].

1.10 Постановка задачи

Анализ имеющихся литературных данных показывает, что к моменту постановки выполнения диссертационной работы практически отсутствовали исследования по влиянию МПД и отжигов на структурно-фазовые превращения и свойства низкорезистивных и электроконтактных атомноупорядоченных сплавов систем Cu_3Pd и Cu_3Au с целью получения на их основе материалов с улучшенными механическими, электрическими и другими, необходимыми в промышленности, характеристиками. А также полностью отсутствуют какие-либо сведения о применении лазерного воздействия к ним.

Поэтому для достижения данной цели в работе были поставлены и решены следующие задачи исследования:

1. Систематический анализ структурных особенностей и свойств атомно-упорядоченных медно-палладиевых и медно-золотых сплавов, подвергнутых МПД, на отдельных этапах деформирования при комнатной и криогенной температурах.
2. Установление влияния МПД при различных температурах на механизмы, кинетику упорядочения сплавов при последующих отжигах и их свойства.
3. Изучение влияния легирования третьим компонентом на структуру и свойства сплавов Cu_3Pd и Cu_3Au, подвергнутых МПД.
4. Выявление особенностей высокоэнергетического лазерного воздействия на структуру и свойства на примере сплава Cu_3Pd.

2 Материалы и методы исследований

2.1 Материалы, их получение и обработка

Материалы. В работе в качестве объектов для исследования были выбраны модельные атомноупорядочивающиеся сплавы $Cu_{75}Pd_{25}$ (25 ат. %Pd), $Cu_{72}Pd_{28}$ (28 ат. %Pd), Cu_3Au + 4 %Ag, $Cu_{74.5}Pd_{24.5}Fe_{1.0}$ и промышленный сплав 585 пробы, химический состав которых представлен в таблице 2.1 по данным РЭМ.

Таблица 2.1 — Химический состав образцов в исходном состоянии

Сплав	Cu, ат. %	Pd, ат. %	Au, ат. %	Ag, ат. %	Fe, ат. %
Cu_3Pd	75,7	24,3	–	–	–
$Cu_{72}Pd_{28}$	71,8	28,2	–	–	–
$Cu_{74.5}Pd_{24.5}Fe_{1.0}$	74,6	24,4	–	–	1,0
$Cu_{72}Au_{24}Ag_4$	70,5	–	25,7	3,8	–
585 проба	57,5	–	33,8	8,7	–

Как видно из диаграммы состояния (рисунок 2.1), при содержании 25-28 ат.% Pd сплавы могут иметь одномерную (1D LPS) или двумерную (2D LPS) ДПС, чем и обусловлен выбор данных сплавов.

Сплав Cu_3Au является классическим сплавом, испытывающим атомное упорядочение при содержании Au около 25 ат.% [9].

Сплав $Cu_{72}Au_{24}Ag_4$, в атомноупорядоченном состоянии имеющий сверхструктуру типа $L1_2$, был выбран, поскольку в нем впервые были совмещены два вида фазовых превращений: упорядочение и старение [168], также по своему химическому составу он максимально приближен к сплаву 585 пробы, широко используемому в ювелирной промышленности, хотя вместе с тем химический состав сплава 585 пробы довольно сильно отличается от стехиометрического состава A_3B.

Влиянию легирования железом посвящено ряд работ, например, [195], но в ней добавки Fe составляет 4-8%. При этом наблюдалось существенное изменение доменной структуры и температуры упорядочения T_c, в то же время добавка 1% Fe, согласно работе [196], оказывает заметное влияние на температурную

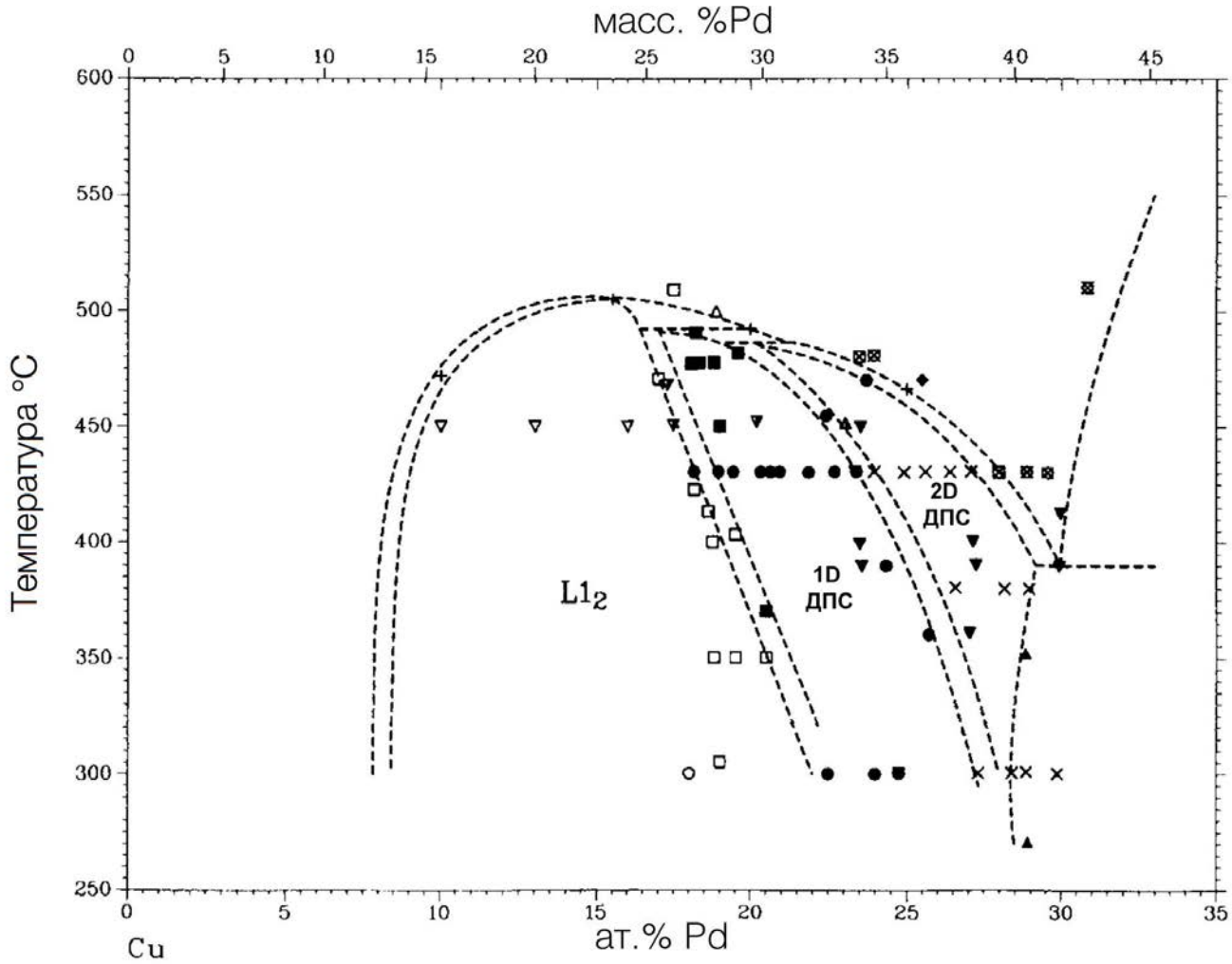


Рисунок 2.1 — Фрагмент диаграммы фазовых равновесий системы $Cu - Pd$ [194]

зависимость электросопротивления при низких температурах. Согласно этой работе примесь может приводить к повышению фазовой однородности в сплаве, кроме того, должна увеличиваться и T_c. Поэтому наличие малой добавки 1% Fe может изменять как свойства, так и структуру сплава.

Слитки сплавов изготавливали электродуговой вакуумной плавкой (при 10^{-4} мм рт. ст.) из меди, золота и серебра чистотой 99,99 % и палладия 99,98 % в форме цилиндров диаметром 8 мм и длиной до 50 мм. Аттестацию химического состава на шлифах проводили на растровом электронном микроскопе Quanta-200 Pegasus, оборудованном рентгеновским энергодиперсионным анализатором фирмы EDAX и системой EBSD (ДОРЭ) для структурного и текстурного анализа. Рекристаллизационный отжиг проводили в вакууме при температуре 640 °C в течение 3 ч. Разупорядоченное состояние фиксировали

закалкой в воде от 640 °C. Для получения полностью упорядоченного состояния образцы сплава Cu_3Pd охлаждали в интервале температур 470-270 °C со скоростью 2 град/сутки (степень тетрагональности при этом составила 0,986). В остальных случаях использовали режимы изотермических отжигов.

Пробоподготовка. Из части выплавленных слитков с помощью электроискрового станка изготавливали образцы в виде пластин или дисков, из части слитков были получены проволочные образцы (диаметром 0,3 и 0,15 мм) путем многократного волочения исходных прутков диаметром 1,8 мм. Заготовки разрезали на электроискровом станке. Шлифовку образцов производили на шлифовально-полировальном станке Buehler MetaSery 250 с полуавтоматической насадкой Vector LC 250 [197] вначале на шлифовальной бумаге, а затем на сукне. Для дальнейшей подготовки к исследованию методом просвечивающей электронной микроскопии вырезали диска диаметром 3 мм. Утонение фольг проводили электролитическим способом, исходная толщина фольг равнялась 200 мкм. Фольга для просмотра вырезалась специальным устройством в виде диска с центром на 1/2 радиуса исходного диска, подвергнутого КВД. Для электрополировки медно-золотых сплавов применяли электролит следующего состава: 400 мл ортофосфорной кислоты, 50 граммов тиомочевины и 3 мл серной кислоты на литр водного раствора. Плотность тока 3-5 А/см^2. Температуру электролита в процессе полировки поддерживали не выше 30 °C. Катодом служила пластина из нержавеющей стали. Электрополировку медно-палладиевых сплавов проводили в концентрированной азотной кислоте при плотности тока 2-4 А/см^2. Ионное травление проводили на установке Ion mil 1010 [198], при напряжении 6 кВ, силе тока – 8 мА, а угол падения ионного пучка варьировали в диапазоне 10-15 град. Вышлифовывание лунок для осуществления ионного травления производили на устройстве Model 200 Dimpling Grinder [199]. При этом нагрузка составляла 40 гр, а размер зерна алмазной шлифовальной пасты варьировали от 1 до 6 мкм. Перед проведением исследования методом дифракции обратно-рассеянных электронов (ДОРЭ) образцы дополнительно подвергали электрополировке в азотной кислоте HNO_3 (напряжение $U = 20 - 30$ В, ток $I = 5$ А). Время варьировали в пределах 0,5-1 с, промывку образцов проводили в воде.

Кручение под высоким давлением (КВД)[1]. КВД осуществлялось с помощью наковален Бриджмена [200]. Для деформации использовали схему с открытыми бойками с полостью [90; 201]. Образцы для КВД вырезали на электроэрозионном станке и после резки и механической полировки они представляли собой диски толщиной около 400 мкм. Квазигидростатическое давление создавалось на наковальнях с диаметром рабочей части 6 мм. В таких наковальнях заложен принцип массивной поддержки сильно нагруженной рабочей части пуансона материалом, не имеющим непосредственного контакта с ячейкой высокого давления. В результате небольшая рабочая площадь усеченного конического пуансона может выдерживать большие давления. Используемая в настоящей работе установка (рисунок 2.2) для деформирования КВД состояла из блока наковален, двухколонного гидравлического пресса усилием до 103 кН, испытательной крутильной машины КМ-50-1, станции высокого давления УНГР-2500. Для деформации использовали пары наковален, одна из наковален (верхняя) была в закрепленном неподвижном состоянии, а нижняя через подшипник помещалась на шток пресса и могла приводиться во вращение. Наковальню центрировали стальным кольцом, которое вращалось вместе с подвижной наковальней.

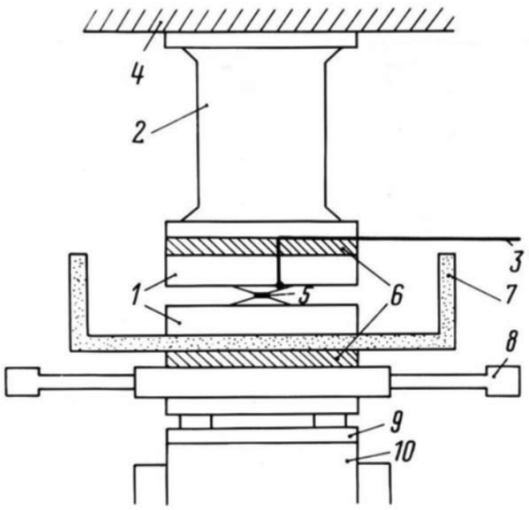
Среднее давление, необходимое для исключения проскальзывания, определялось по заранее построенным номограммам в соответствии с соотношением (2.1).

$$P = \frac{F}{S}, \tag{2.1}$$

где F– нагрузка пресса, S– рабочая площадь пуансонов. Считается, что достаточным условием для исключения проскальзывания образцов при вращении наковален и реализации режима пластического течения является условие превышения средним давлением микротвердости деформируемых материалов. Скорость вращения наковален составляла 0,3 (об/мин).

Для деформации материалов при криогенной температуре наковальни изолировали от остальных деталей прокладками из оргстекла и текстолита и охлаждали в ванне, наполненной жидким азотом. При этом обе наковальни

[1]Деформирование образцов методом КВД осуществлялось на оборудовании лаборатории физики высоких давлений ИФМ УрО РАН автором совместно с заведующим этой лабораторией канд. физ.-мат. наук В.П. Пилюгиным



1 – наковальни(верхняя– неподвижная, нижняя- подвижная); 2 – упругий элемент, работающий на скручивание; 3 – термопара для контроля температуры; 4 – траверса пресса; 5 – образец; 6 – теплоизолирующие прокладки; 7 – ванна для жидкого азота; 8 – шестерня для передачи момента вращения; 9 – упорный подшипник; 10 – шток пресса

Рисунок 2.2 — Основной узел установки для деформации материалов методом КВД, подготовленный для деформирования в ванне с жидким азотом [202]

и, соответственно, образец в процессе деформирования находились в жидком азоте. До начала деформирования делали выдержку 30 мин для полного охлаждения. Перед началом деформирования производился контроль температуры медь-константановой термопарой, подведенной непосредственно к образцу в стык наковален. Температура перед деформированием составляла 78-80 К. После действия высокого давления и деформирования поворотом наковален на заданный угол образцы принимали форму двояковогнутой линзы с минимальной толщиной в центральной части 0,09-0,4 мм. Также имело место выдавливание материала образцов, поэтому края дисков обрезали перед дальнейшими исследованиями. При деформировании КВД в зависимости от изучаемого материала, условий деформирования и типа наковален использовалось давление от 4 до 10 ГПа, а вращение наковален проводилось от 1/8 до 15 оборотов.

Для расчета величины деформации при КВД используются различные соотношения, и применение разных подходов к расчету деформации приводит к различным результатам [89; 154]. При КВД реализуется сдвиговая деформация

в результате изменения угла поворота нижнего бойка, θ. В этом случае деформация сдвигом при кручении, γ, обычно рассчитывается по формуле (2.2) [203]:

$$\gamma = \frac{\theta}{h} R, \tag{2.2}$$

где R и h – расстояние от центра образца и толщина образца, соответственно; θ - угол поворота наковальни в радианах. Число оборотов N связано с углом поворота следующим соотношением: $\theta = 2\pi N$. Для сопоставления величины сдвиговой деформации при кручении с величиной деформации при других схемах деформирования ее преобразовывают в так называемую эквивалентную деформацию $\varepsilon_{\text{экв}}$ по формуле (2.3) [159]:

$$\varepsilon_{\text{экв}} = \frac{\gamma}{\sqrt{3}}. \tag{2.3}$$

Для характеристики больших деформаций используются истинные или логарифмические деформации. Логарифмические деформации получают интегрированием малых равномерных деформаций по пути деформирования. Считается, что эта мера деформации имеет безусловные преимущества. В работе [201] для расчета истиной логарифмической величины деформации e при кручении под высоким давлением было предложено следующее выражение [203]:

$$e = \ln \frac{\theta R}{h}. \tag{2.4}$$

В дальнейшем это соотношение было модифицировано. Дело в том, что при кручении под высоким давлением, особенно при использовании открытых бойков, деформация сдвига складывается с деформацией осадки. Поэтому в работе [203] было предложено при расчете истинной деформации складывать истинную деформацию сдвига $e_{\text{сд}}$ и истинную деформацию осадки $e_{\text{ос}}$:

$$e = e_{\text{сд}} + e_{\text{ос}}. \tag{2.5}$$

Эти составляющие истинной деформации рассчитываются по следующим выражениям:

$$e_{\text{сд}} = \ln \sqrt{1 + \left(\frac{\theta R}{h_k}\right)^2}, \tag{2.6}$$

$$e_{\text{ос}} = \ln \frac{h_0}{h_k}, \tag{2.7}$$

где h_0 и h_k – начальная и конечная высота образца.

Следует отметить, что имеются данные [92; 157; 158], свидетельствующие об определенном несоответствии между величиной деформации, рассчитанной по вышеприведенным формулам, и изменениями структуры. То есть, величины деформации, рассчитанные по предложенным методикам, лишь приблизительно равны реальным величинам деформации. Кроме того, формирование структуры при КВД происходит не только под действием внешних, но и внутренних напряжений, и в многочисленных экспериментах показано, что при КВД существует возможность формирования однородной структуры по радиусу образца, хотя, следуя расчетам, в центре образца не должно происходить значительных изменений [204].

Термообработка сплавов. Отжиг, в том числе после деформации при комнатной температуре и в жидком азоте, осуществляли в ампулах Пирекса, предварительно откаченных до 10^{-5} мм рт. ст., в электропечи ПМ-1,0-7. Режимы отжига были выбраны, чтобы получить атомное упорядочение и одновременно сохранить нано- (НК) и субмикрокристаллическую (СМК) ультрамелкозернистую (УМЗ) структуру образцов: 350, 400, 450 и 500 °С.

Импульсное лазерное воздействие. Обработка лазером осуществлялась на роботизированной лазерной установке KUKA KR 120 HR с установленной головкой IPG и волоконным твердотельным иттербиевым лазером мощностью до 10 кВт. Виды и характеристики лазерной обработки указаны в таблице 2.2.

Таблица 2.2 — Режимы обработки ИЛВ сплава Cu_3Pd

Вид обработки	Диаметр образца, мм	Толщина образца, мм	Мощность, кВт	Время, мс	Скорость, м/мин
Термоупрочнение	8	0,45	1	100	–
Термоупрочнение	8	0,45	1	500	–
Сварка	8	0,9	2	100	–
Сварка	8	1,35	4	100	–
Резка	8	0,45	2	–	2
Резка	8	1,35	4	–	2

В качестве режущего газа использовали инертный газ аргон, давление газа составляло 6 бар, диаметр дюзы 1,4 мм, расстояние от поверхности 1,2 мм.

2.2 Методы исследований

Растровая электронная микроскопия (РЭМ). РЭМ на отражение выполняли на микроскопе Quanta 200 Pegasus, с ускоряющим напряжением до 30 кВ, увеличением: 50 - 100000, разрешением 5 нм. Получали изображения структуры в обратнорассеянных и вторичных электронах. Химический состав образцов на всех этапах исследования контролировался рентгеновским энергодисперсионным спектрометром EDAX с латеральной локальностью до 0,5-1,0 мкм (диаметр электронного зонда) и разрешением 160 эВ, который позволяет проводить химический элементный микроанализ.

Дифракция обратнорассеянных электронов (ориентационный структурный ДОРЭ анализ). Данный метод основан на том, что в однофазных материалах энергия и интенсивность обратно рассеянных электронов зависят от ориентации кристаллитов по отношению к падающему электронному пучку [205; 206]. Поскольку рельеф поверхности также вносит вклад в контраст получаемых изображений, поверхность должна быть идеально гладкой и ровной. Поэтому шлифы для этих исследований готовились с особой тщательностью; их шлифовали и полировали механически, а затем подвергали электрополировке. На основании анализа полученных линий Кикучи программно-аппаратным комплексом РЭМ изображения автоматически формировались с помощью специальной методики, заложенной в программе прибора (Orientation Imaging Microscopy Data Analysis). Из большого количества имеющихся в этой программе процедур очистки данных мы применяли процедуру растяжения зерен (Grain Dilation) с углом подгонки 5° и минимальным размером зерна 2 пикселя. Размер шага при съемке варьировали от 1 мкм до 0,01 мкм в зависимости от увеличения, которое, в свою очередь, изменяли в зависимости от дисперсности изучаемой структуры.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). ПЭМ выполняли на трех просвечивающих микроскопах - JEM-200 CX (максимальное ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешающая способность 0,14 нм (по линиям) и 0,35 нм

(по точкам), режимы увеличения: от 100 до 450000 (держатель образцов оснащен гониометрической головкой, которая обеспечивает наклон образцов на ± 60°), Tecnai G^2 30 и и Philips CM-30 (гониометр обеспечивает наклон образцов на ± 35°), схожих по своим характеристикам (максимальное ускоряющее напряжение 300 кВ, разрешающая способность 0,14 нм (по линиям) и 0,20 нм (по точкам, увеличение - до 1 млн. крат). Электронномикроскопические исследования на просвет проводили в режимах светлого и темного полей, при этом, темнопольные изображения были сняты в структурных рефлексах типа 111, 200 и сверхструктурных 100 [207]. Для идентификации фаз применяли метод микродифракции от выбранного участка с использованием различных селекторных диафрагм [208].

Анализ распределения размера зерен. Полученные электронно-микроскопические темнопольные изображения структуры обрабатывались с помощью компьютеризированной системы анализа изображении «SIAMS-600» [209] для каждого угла наклона таким образом, чтобы получить полную картину и построить гистограммы распределения зерен по размерам.

Рентгенодифрактометрический фазовый и структурный анализ(РФСА). РФСА проводили на дифрактометрах ДРОН-3М и ДРОН-4, используя излучение Cu K_a, монохроматизированное графитовым монокристаллом. Выбор излучения обусловлен большой мощностью трубки с медным анодом, незначительной величиной фона при длине волны, обеспечивающей возможность регистрации как мало-, так и высокоугловых сверхструктурных и структурных рефлексов. Применяли режим работы аппарата: 40 кВ, 30 мА. Регистрацию данных выполняли при прецизионном сканировании с шагом 0,02° в автоматическом режиме путем ввода данных в компьютер. Программное обеспечение компьютера позволило с высокой точностью определить значения максимальной и интегральной интенсивностей брэгговских отражений, их относительное уширение, идентифицировать фазы, рассчитать параметры решеток в исходном состоянии, на каждом этапе деформации и образующихся фаз (± 0,005 нм), выявить атомноупорядоченную фазу [118], установить температуры фазовых превращений (по появлению линий новых фаз). Идентификацию фаз (фазовый анализ) проводили путем расчета экспериментально полученных рентгеновских пиков на рентгенограммах и сравнения их с данными таблиц ASTM [210].

Кроме этого, метод рентгеноструктурных исследований хорошо себя зарекомендовал для построения изотермических диаграмм кинетики процессов упорядочения и разупорядочения [211].

Испытания на микротвердость. В зависимости от величины нагрузки, действующей на индентор, различают макротвердость, определяемую при нагрузке свыше 49 Н[1] (5 кг), микротвердость, определяемую при нагрузках от 0,049 Н (5 г) до 4,9 Н (500 г), и нанотвердость, определяемую при нагрузках ниже 49 мН. Соответственно, размер отпечатка будет варьироваться. Это позволяет выбирать нужный метод в зависимости от поставленной задачи, и дает возможность определить твердость отдельных зерен или структурных составляющих материала. Поэтому определение микротвердости является важным методом физико-химического анализа материалов [212]. Механические испытания проводили на приборе Nanotest трёхгранным индентором Берковича [213]. Нагрузка составляла 5, 10, 20, 50 (мН), скорость нагружения составляла, соответственно, 0.25, 0.5, 1, 2.5, 5 (мН/с), а выдержка при максимальной нагрузке 30 с.

Кроме этого, исследование микротвердости проводили на приборе ПМТ-3 [214] от центра к периферии в 3 направлениях, с шагом 500 мкм, нагрузка составляла 30, 40 и 50 г., время выдержки 10 сек.

Значение микротвердости рассчитывали в МПа по формуле (2.8):

$$H = \frac{1{,}854 \cdot 10^6 \cdot P}{d^2}, \tag{2.8}$$

где P – нагрузка, D – диагональ отпечатка. Каждое значение D рассчитывали как среднее по всем отпечаткам. Если отпечаток имел несовпадение по размеру диагонали, то принималось среднее значение между измеренными диагоналями отпечатка. Погрешность измерения микротвердости, не обусловленная неоднородностью свойств материала составляла в среднем 2-3 % и не была выше 5 % при доверительной вероятности 0,95.

Измерения электросопротивления и термоЭДС[1]. Электросопротивление измеряли четырехконтактным способом с коммутацией направления постоянного тока через образец [215] при комнатной температуре. Потенциометром типа Р-348 (чувствительностью 0,01 мкВ, классом точности 0,002) или цифровым

[1] 1 Н = 1 кг м/с^2, 1 мН = 1 г м/с^2

[1] Измерения были выполнены в рамках совместной работы в лаборатории низких температур гл.н.с., д.ф.-м.н. Н.И.Коуровым

вольтметром, аналогичного класса точности, на контактах 1 и 2 (рисунок 2.3) измерялось падение напряжения U на образце при протекании через него постоянного тока.

При этом образец находился в изотермических условиях, при отсутствии внешнего магнитного поля. Электросопротивление вычислялось по формуле (2.9) [215]:

$$R = \frac{U}{I}, \tag{2.9}$$

с погрешностью не более 0.01 %. Удельное сопротивление определялось по формуле (2.10) [215]:

$$\rho = R\frac{ab}{d}, \tag{2.10}$$

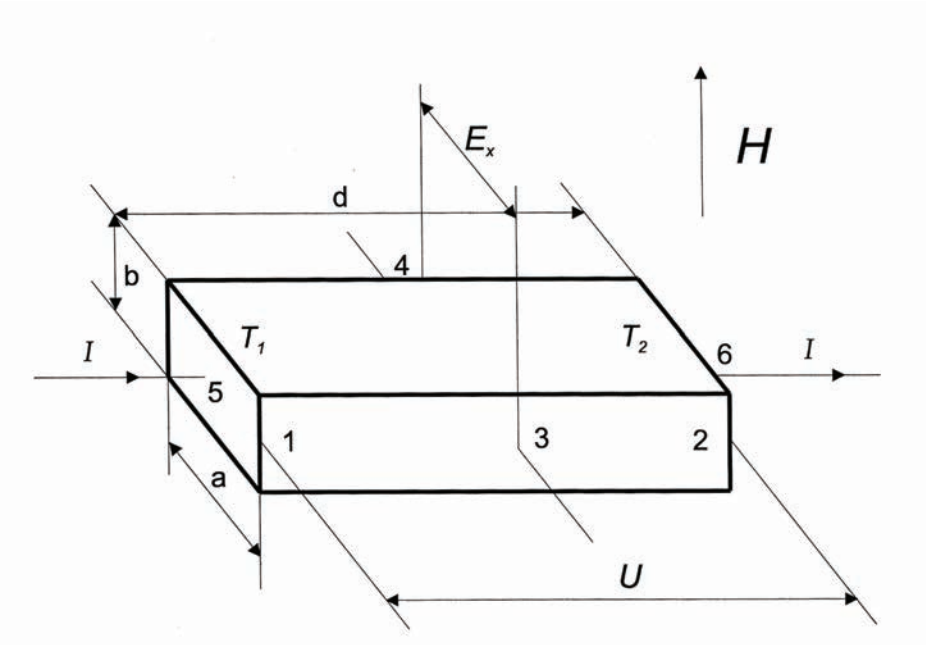
где a, b и d — ширина, толщина и длина образца соответственно. Погрешность определения удельного сопротивления в основном определялась точностью измерения геометрических размеров образца и не превышала 10 %. Температура образца изменялась от 250 K до 1000 K с помощью специального устройства, состоящего из нагревательной системы и регулятора температуры. Измерение температуры осуществлялось в зависимости от температурного интервала различными термопарами и термодатчиками с погрешностью не более 0,1 K.

Измерения абсолютной дифференциальной термоЭДС S производили потенциометрическим методом с погрешностью менее 5 % [216]. Разность температур на концах исследованных образцов не превышала 0,1 T (T - средняя температура образца).

Суть дифференциального метода заключается в том, что на образце, находящемся в вакууме (порядка $5{\cdot}10^{-2}$ Па), создается градиент температур с помощью дополнительной печки на одном из его концов. Измеряется разность температур $\Delta T = T_1 - T_2$ в местах касания к образцу контактов 1 и 2 (рисунок 2.3) и возникающая ЭДС U. Суммарная термоЭДС измерительной системы с образцом вычисляется по формуле (2.11) [215]:

$$S_0 = \frac{U}{\Delta T} \tag{2.11}$$

Экспериментальная установка градуировалась с помощью свинца марки СООО и платины чистотой 99,9997 % во всем рассматриваемом интервале температур. В результате градуировки определялась температурная зависимость



1 - 6 - измерительные контакты; a, b, d - геометрические размеры образца; U - напряжение; E_x - ЭДС Холла; I - ток; H - внешнее магнитное поле; T_1 и T_2 - температура в местах касания контактов 1 и 2

Рисунок 2.3 — Обобщенная схема измерения кинетических свойств[215]

термоЭДС измерительной установки S_y. Абсолютная дифференциальная термоЭДС образца вычислялась по формуле (2.12):

$$S = S_0 - S_y \tag{2.12}$$

Температура на разных концах образца измерялась двумя одинаковыми термопарами медь-константан, один из концов которых припаивался непосредственно к образцу. Провода термопар служили одновременно в качестве электроконтактов для измерения напряжения U. Погрешность измерения термоЭДС в основном зависит от точности определения температуры и составляет меньше 1 % при комнатной температуре и около 10 % в области низких температур (T < 100 K). Для устранения ложной термоЭДС градиент температур на образце не превышал 0,1 T, где T — средняя температура образца, задаваемая специальным терморегулирующим устройством.

Испытания на растяжение. Растяжение образцов из проволоки на разрыв осуществляли на испытательной машине Instron 3345, с допустимой нагрузкой до 5 кН, при этом точность измерения деформации и нагрузки составляла ±0,5 % от измеряемого значения.

3 Исходное состояние изучаемых сплавов

3.1 Структура сплавов Cu_3Pd и $Cu_{72}Pd_{28}$

Изучение с помощью исходного состояния образцов сплава $Cu_{75}Pd_{25}$ после рекристаллизационного отжига и упорядочения РЭМ показало, что размер зерен сплава составил 40–110 мкм (средний размер 80 мкм). Обнаружены также двойники отжига (рисунок 3.1).

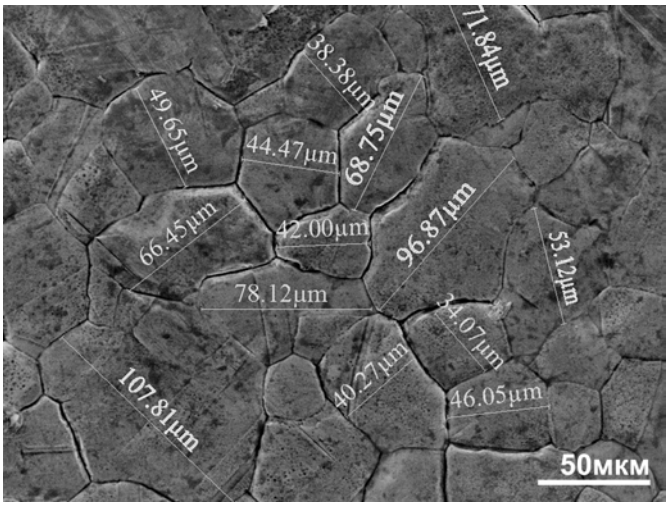
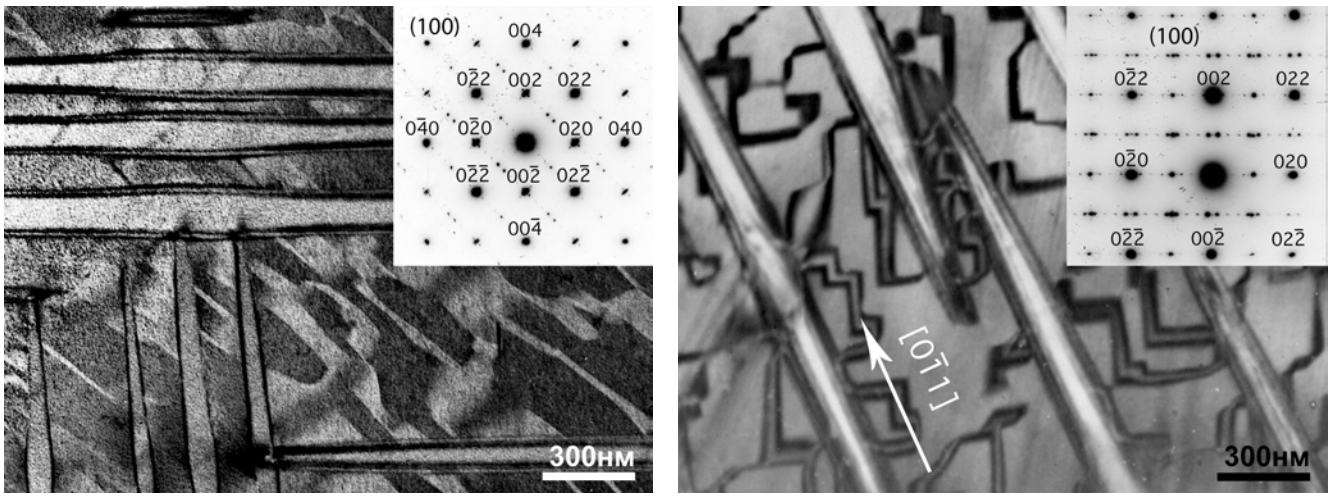


Рисунок 3.1 — Микроструктура сплава $Cu_{75}Pd_{25}$ в исходном атомноупорядоченном состоянии

Исследование методом ПЭМ показало наличие в теле зерна дефектов в виде АФГ с габитусами по плоскости куба типа {100}, разделяющих термические домены (рисунок 3.2). Сплав Cu_3Pd имеет длиннопериодную слоистую структуру, о чем свидетельствовало наличие С-доменов (рисунок 3.2а) и соответствующее расщепление сверструктурных рефлексов [217; 218] на микроэлектронограммах (рисунок 3.2б). С-домены оказались достаточно крупными, имели форму пластин, габитус которых параллелен плоскости {110}. Кроме того, структура сплава Cu_3Pd характеризуется слоистым типом длиннопериодной сверхструктуры (ДПСС), что следует из анализа сателлитных экстра-рефлексов на электронограмме (рисунок 3.2б).

Химический состав сплава был аттестован с помощью СЭМ в режиме фазового анализа (рисунок 3.3).



а) б)

Рисунок 3.2 — Светлопольные ПЭМ изображения (а, б) и соответствующие микроэлектронограммы (на вставках) (ось зоны [001]) доменной структуры сплава Cu_3Pd в исходном атомноупорядоченном состоянии

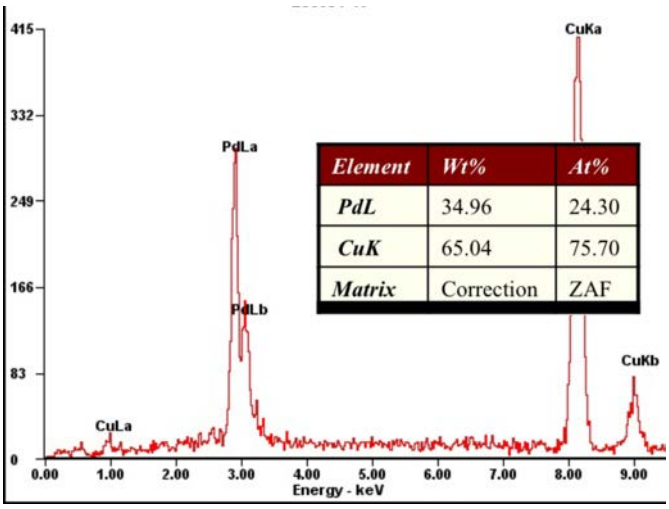
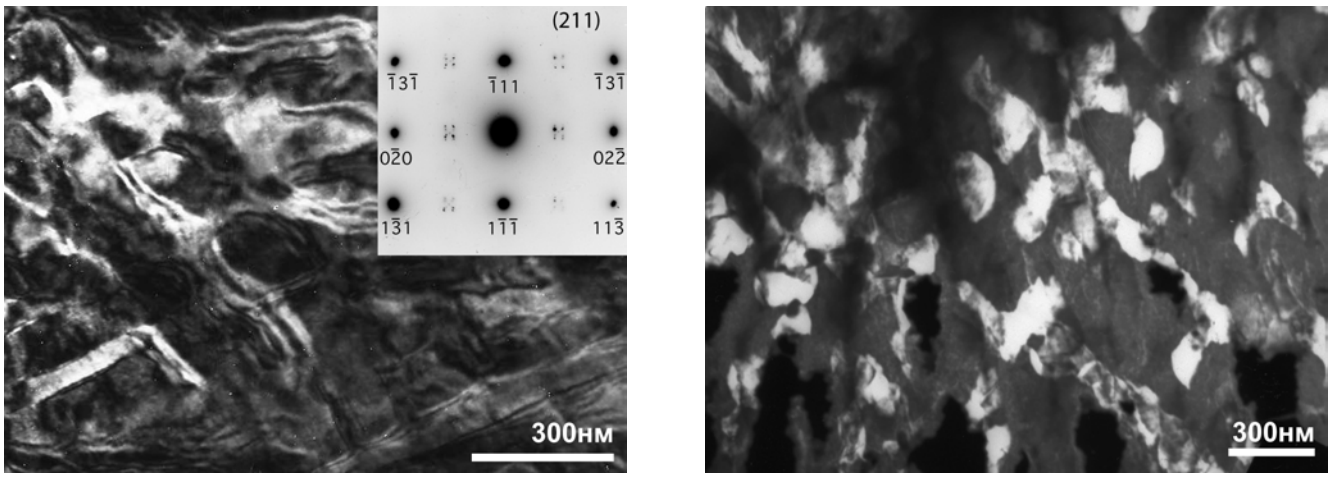


Рисунок 3.3 — Спектр характеристического излучения и химический состав сплава Cu_3Pd в исходном состоянии

В нестехиометрическом сплаве $Cu_{72}Pd_{28}$ исходная тетрагональная сверхструктура характеризуется меньшими размерами С-доменов и морфологией лабиринтного типа, несколько отличающейся от пакетной, типичной для иерархии С-доменов в сплаве Cu_3Pd (см. рисунок 3.4). О появлении в сплаве $Cu_{72}Pd_{28}$ длиннопериодной столбчатой сверхструктуры свидетельствовали определенные расщепления на месте сверхструктурных рефлексов типа 100 $L1_2$ на микроэлектронограммах. Расщепленные четверки экстра-рефлексов были ориентированы под 45° к направлениям типа $< 100 >$ и отвечают длиннопериодической (с учетверенным периодом **b** вдоль одной из осей) сверхструктуре с габитусом $\{100\}$.



а) б)

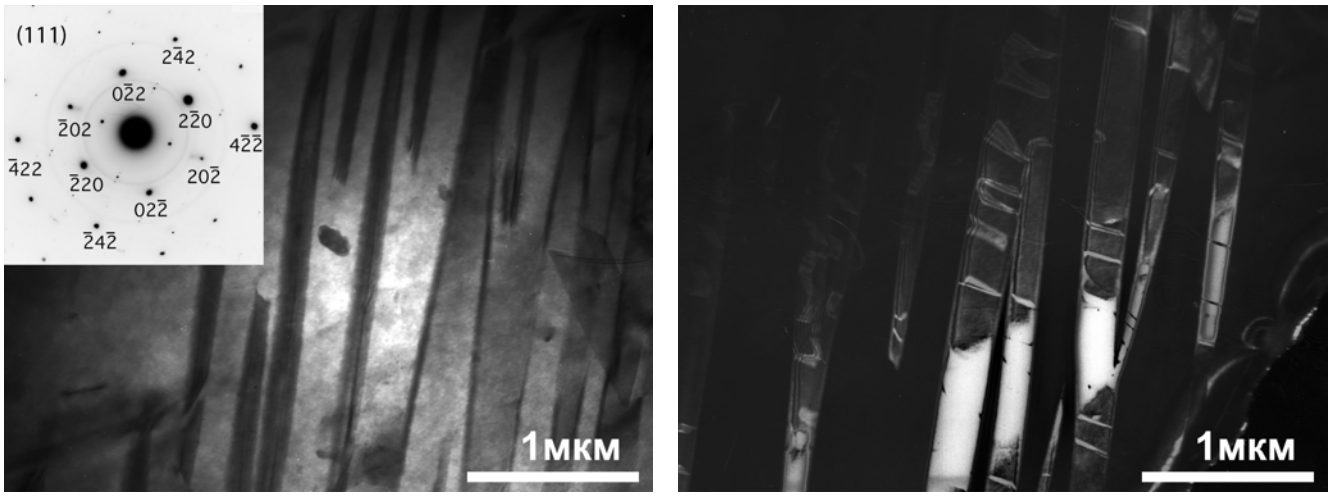
Рисунок 3.4 — Темнопольные ПЭМ изображения С-доменов и антифазных доменов в атомноупорядоченном сплаве $Cu_{72}Pd_{28}$ (на вставке электронограмма с осью зоны [112])

Микроструктура поликристаллического атомноупорядоченного слава Cu_3Pd в пределах зерен – кристаллитов имеет трехуровневую иерархию: нано- (в виде длиннопериодных нанодоменов, средний период которых составил 3,9 a_{L1_2}, что хорошо согласуется с данными, приведенными в работах [29; 71], где a_{L1_2} - период трансляции кубической структуры $L1_2$), мезо- или субмикро- (в виде термических доменов, размеры которых варьируют в пределах нескольких сотен и тысячи нанометров) и микро- (в виде пакетов пластинчатых двойниково-ориентированных тетрагонально искаженных С-доменов, размер которых изменялся по длине в широких пределах от 1 до 10 мкм, а по толщине – в пределах от 0,1 до 0,5 мкм). Результаты наших исследований по изучению исходной структуры упорядоченного бинарного сплава Cu_3Pd приводятся в работах [145; 218].

3.2 Структура сплава $Cu_{74.5}Pd_{24.5}Fe_{1.0}$

Легирование железом привело к некоторому изменению структуры сплава. В сплаве $Cu_{74.5}Pd_{24.5}Fe_{1.0}$ после той же термической обработки на упорядочение, что и для чистого Cu_3Pd, как показали результаты измерений по микродифракционным картинам электронов, средний период длиннопериодной

нанодоменной субструктуры увеличивается до 4,1 a_{L1_2}. Было обнаружено также, напротив, измельчение термических доменов до 50-450 нм и С–доменов – в длину до 0,5-3,0 мкм, в толщиной до 50-100 нм. В целом разброс по размерам и С–доменной структуры, и термических доменов сдвигается к меньшим величинам.

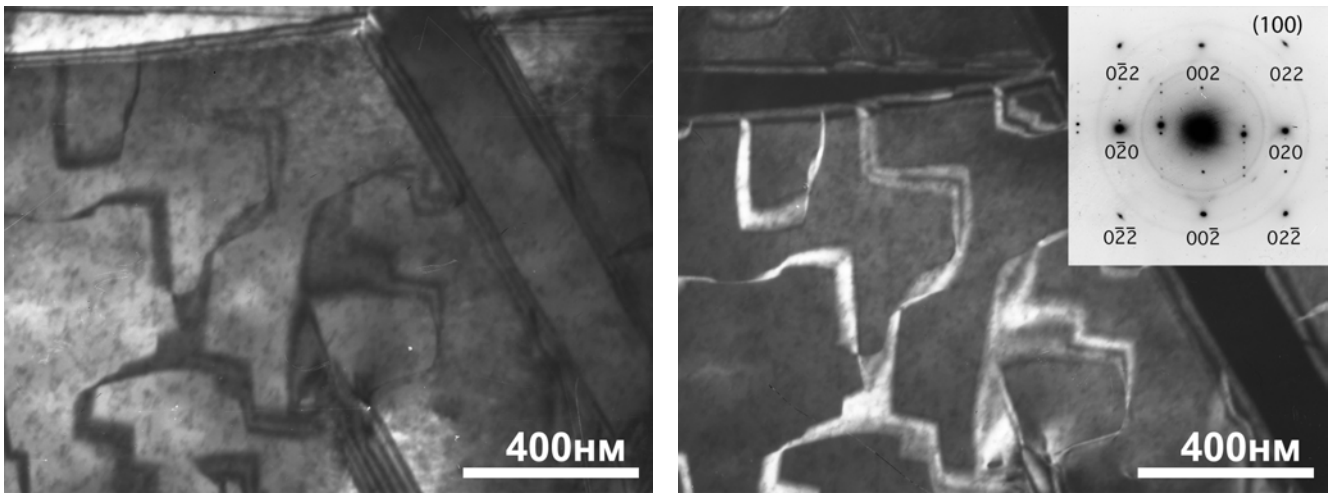


а) б)

Рисунок 3.5 — Темнопольные ПЭМ изображения и микродифракция С – доменов (на вставках) в сплаве $Cu_{74.5}Pd_{24.5}Fe_{1.0}$; б) снимок в сверхструктурном рефлексе $1\bar{1}0$; электронограмма с осью зоны [110]

В данном разделе приведены типичные микроструктуры сплава с 1 ат. %Fe. На рисунке 3.5 представлены примеры светло- и темнопольных электронно-микроскопических изображений пакетов пластинчатых тетрагонально искаженных С–доменов, которые имеют близкие к плоскостям {110} $L1_2$ двойниковые границы. Рисунок 3.5а соответствует светлопольному изображению С–доменов, рисунок 3.5б получен в сверхструктурном рефлексе $1\bar{1}0$ С – доменов. Рисунки 3.5 и 3.6 иллюстрируют также морфологию термических антифазных доменов, находящихся внутри С – доменов и имеющих лабиринтно – подобное расположение АФГ с их предпочтительным расположением по плоскостям куба {100}, как и в стехиометрическом сплаве Cu_3Pd. Расщепление рефлексов на микроэлектронограммах указывает на наличие длиннопериодных нанодоменов сверхструктуры слоистого типа и, как уже отмечалось, позволяет определить их средний период.

Таким образом, легирование 1 ат. %Fe привело к некоторой дестабилизации сверхструктуры $L1_2$ в сплаве Cu_3Pd: увеличению (на 5 %) среднего периода



а) б)

Рисунок 3.6 — Светло- (а) и темнопольные (б) ПЭМ изображения и микродифакция с термических доменов сплава $Cu_{74.5}Pd_{24.5}Fe_{1.0}$; б) снимок в сверхструктурном рефлексе; на вставке электронограмма с осью зоны [100]

нанодоменной периодической субструктуры, уменьшению размеров термических и С – доменов. Это, прежде всего, обусловлено некоторым уменьшением в тройном сплаве степени атомного порядка вследствие образования атомами Fe твердого раствора замещения в сверхструктуре – Cu_3Pd. Однако, выявленные структурно – морфологические особенности тройного сплава указывают также на увеличение дефектности сплава (большей протяженности АФГ и границ С – доменов в результате измельчения субструктуры) и, как следствие, уменьшение интегральной степени упорядочения сплава.

3.3 Структура сплавов $Cu_{72}Au_{24}Ag_4$ и золота 585 пробы

По данным изучения сплава $Cu_{72}Au_{24}Ag_4$ после рекристаллизационного отжига с помощью РЭМ размер зерен сплава составил в исходном состоянии 30–70 мкм (средний размер 50 мкм) (рисунок 3.7), в отличие от ювелирного сплава 585 пробы, где размер зерен превышал 300 мкм (рисунок 3.8).

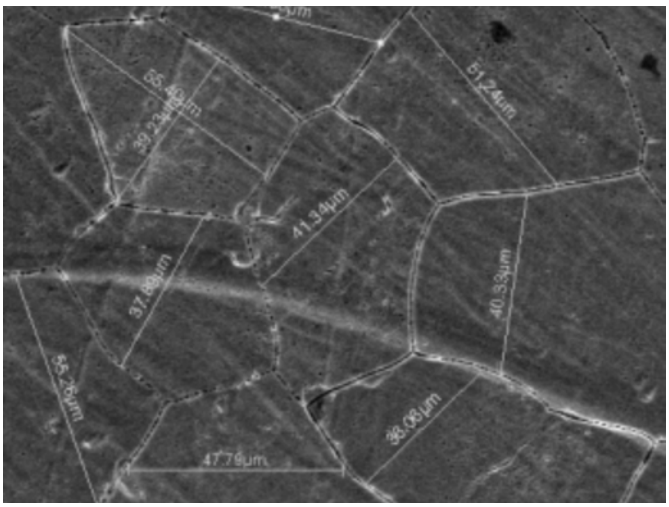


Рисунок 3.7 — Микроструктура сплава $Cu_{72}Au_{24}Ag_4$ в исходном состоянии, полученная РЭМ

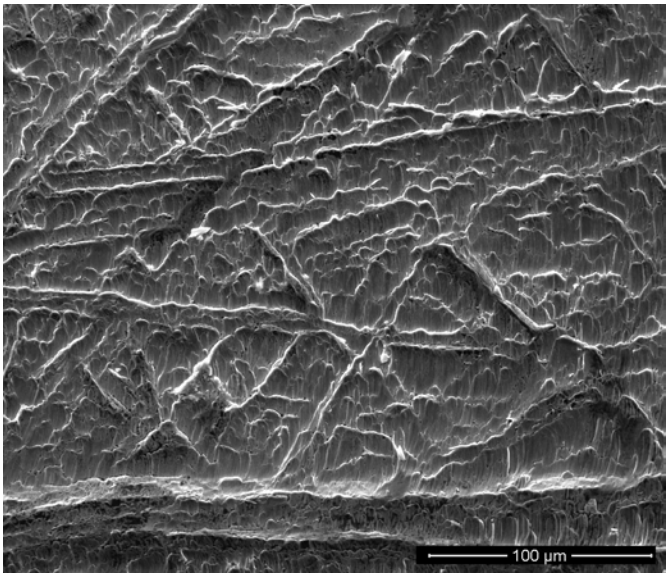


Рисунок 3.8 — Микроструктура сплава 585 пробы в исходном состоянии, полученная РЭМ

3.4 Выводы по главе 3

Изучение сплавов в исходном состоянии позволило определить некоторые закономерности и особенности формирования в них атомноупорядочивающейся структуры, что заложило основы и важно для дальнейшего сравнительного анализа в данных сплавах состояний после термомеханических и других воздействий. Выявлено наличие в атомноупорядоченных сплавах развитой доменной субструктуры в пределах зерен: антифазных термических доменов с габитусом

{100}, тетрагональных С-доменов с габитусом {110} и доменов ДПСС слоистого или столбчатого типа с габитусом {100} (в зависимости от химического состава сплавов). Установлено, что размеры зерна сплавов также зависят от исходной термообработки, варьируя в основном в пределах 50-100 мкм в модельных сплавах $Cu - Pd$ и $Cu - Au$, тогда как в промышленном ювелирном сплаве 585 пробы средний размер зерен превысил 300 мкм.

Основные результаты данной главы опубликованы в статьях [219—221].

4 Влияние МПД на структуру и свойства сплавов

4.1 Влияние МПД на структуру и микротвердость сплава Cu_3Pd при комнатной температуре

В сплаве $Cu_{75}Pd_{25}$ на этапе деформирования ($n = 1/8; e = 0{,}9$) атомное упорядочение еще сохраняется, что можно видеть по сохранению сверхструктурных рефлексов на микроэлектронограммах (вставки на рисунках 4.1а, 4.1б) и по наличию в дислокационной субструктуре парных сверхдислокаций.

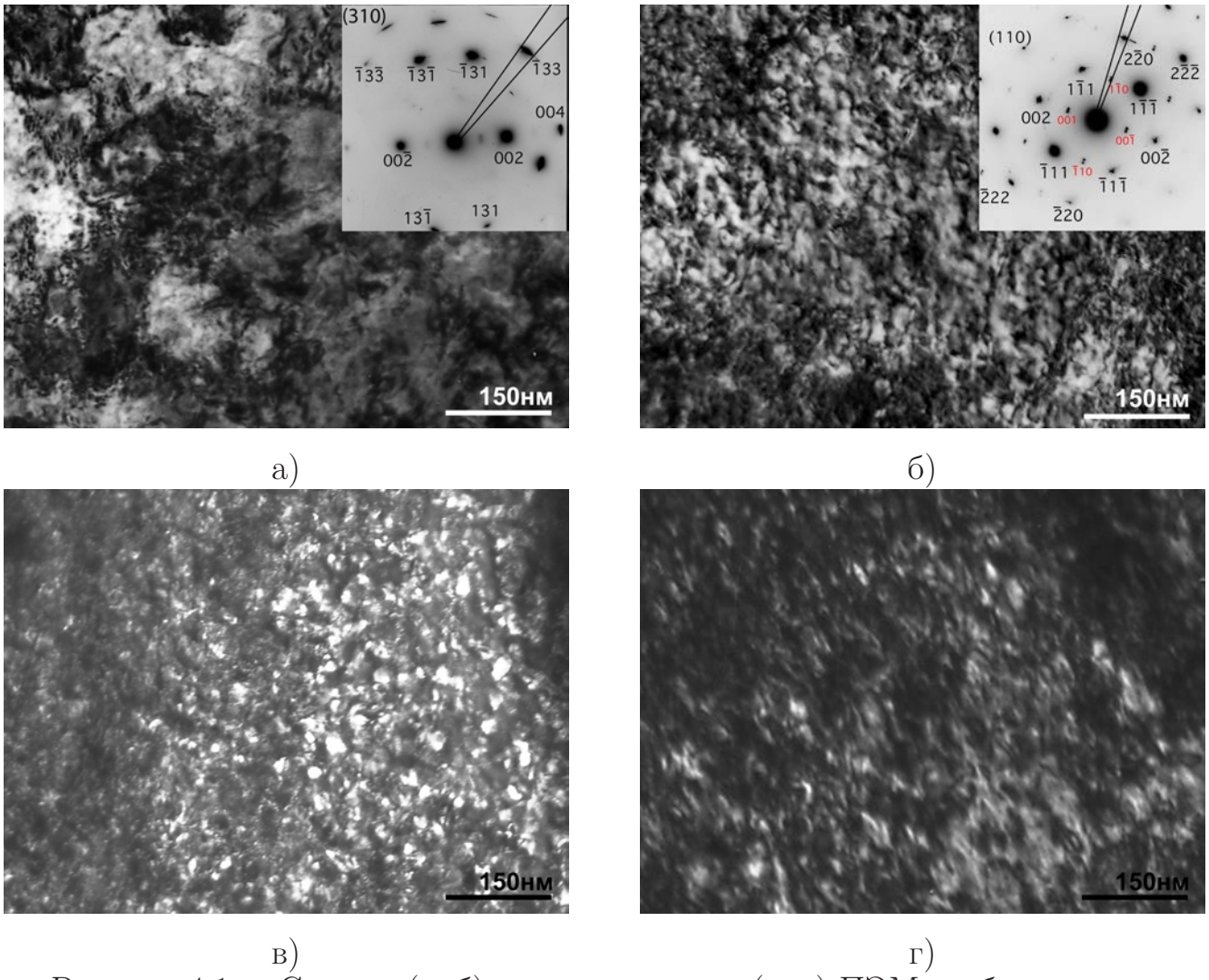


Рисунок 4.1 — Светло- (а, б) и темнопольные (в, г) ПЭМ изображения и соответствующие микроэлектронограммы на вставках с осью зон (а[310], б[110]) сплава Cu_3Pd после МПД ($n = 1/8$, $e = 0{,}9$)

Однако конкретно определить дислокации какого типа ответственны за деформацию невозможно из-за их большой плотности. Скопление большого числа дислокаций приводит к образованию равномерно распределенной сетчатой (рисунок 4.1б) либо клубочной ячеистой субструктуры (рисунок 4.1а). В этом случае в сплаве в темном поле в сверхструктурном рефлексе видны высокодисперсные нанодомены (рисунки 4.1в, 4.1г). Сравнение темнопольных и светлопольных изображений и сопоставление их с соответствующими им микроэлектронограммами показывает, что в зернах при этом происходит перераспределение дислокаций с образованием блоков с малоугловой разориентировкой, обладающих повышенной (в несколько градусов) кривизной (рисунок 4.1, показано азимутальное расщепление рефлексов по кольцам).

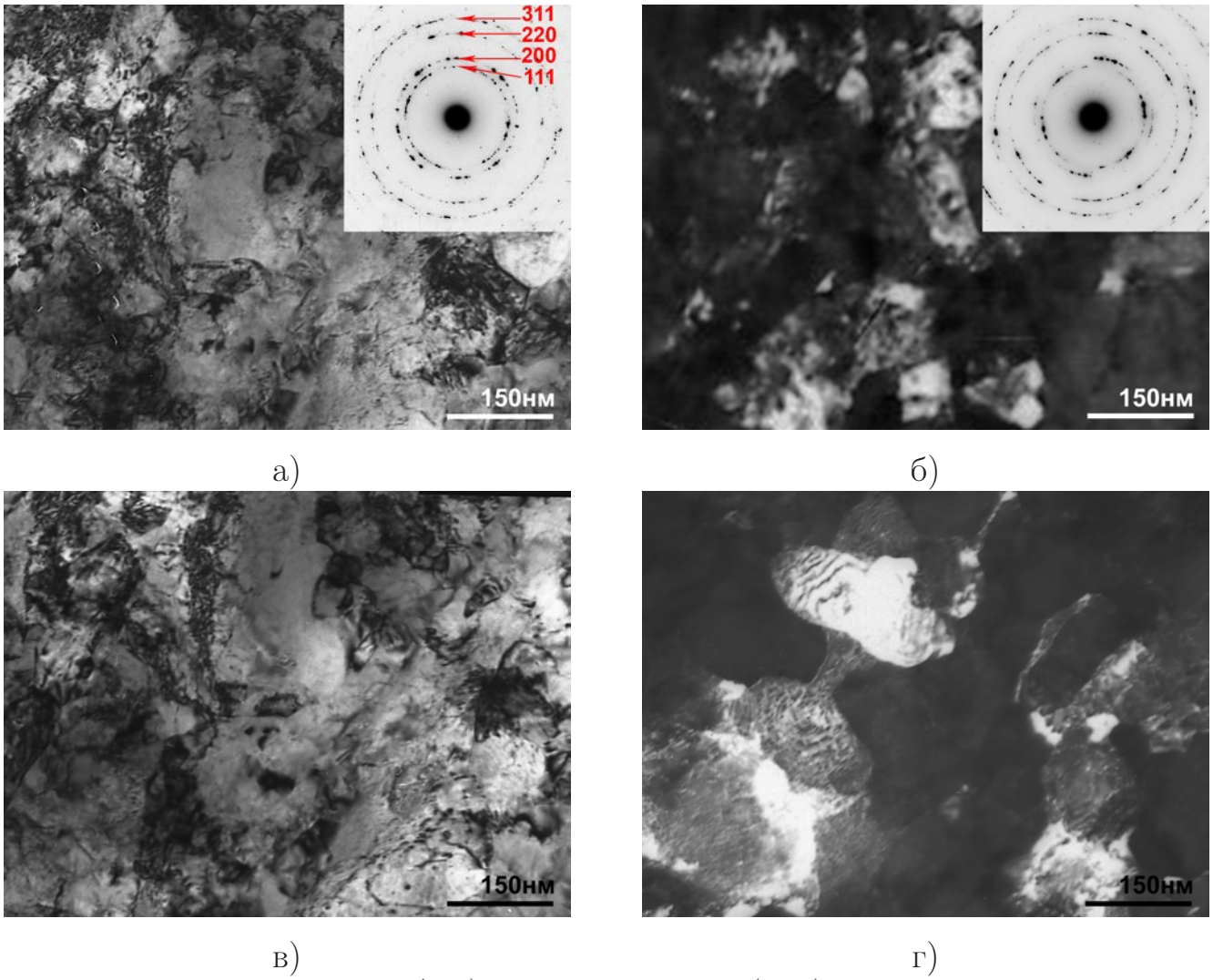
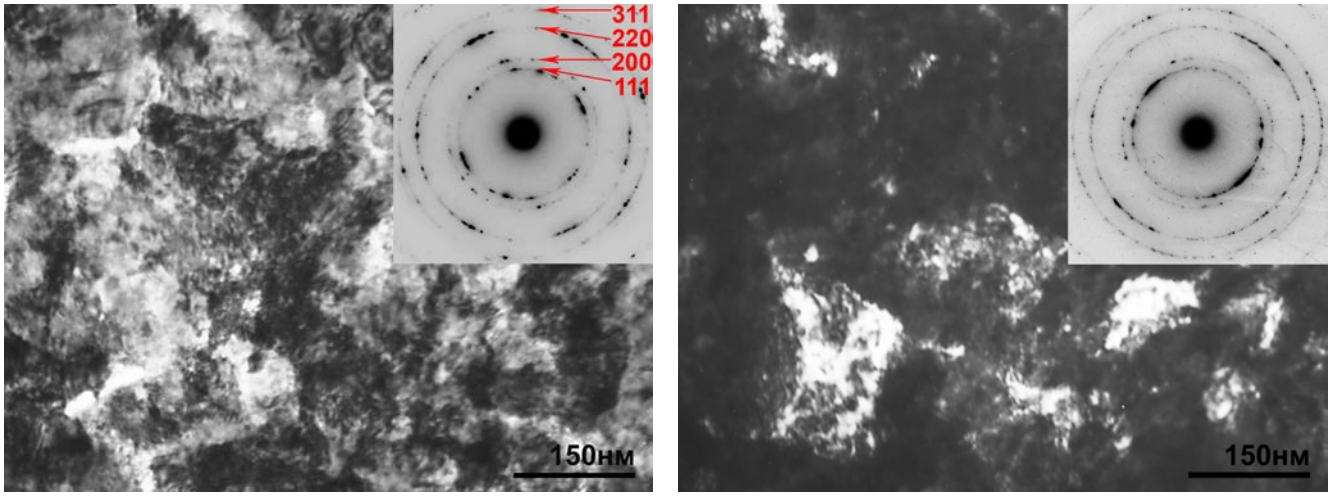


Рисунок 4.2 — Светло- (а,в) и темнопольные (б, г) ПЭМ изображения и соответствующие кольцевые микроэлектронограммы (на вставках) сплава Cu_3Pd после МПД ($n = 1/3$, $e = 2{,}1$)

Таким образом, при умеренной пластической деформации нанодиспергируется внутризеренная субструктура с образованием нанодоменов, атомноупорядоченных по типу $L1_2$. Об отсутствии фрагментации крупных зерен на более мелкие свидетельствует и монокристальный тип микроэлектронограмм. На микроэлектронограммах наблюдались лишь отдельные точечные рефлексы, имеющие тенденцию к азимутальному размытию.

После увеличения числа оборотов до $n = 1/3$ и $n = 1$ ($e = 2{,}1$ и $3{,}3$ соответственно) происходит радикальное измельчение уже зеренной структуры (рисунки 4.2, 4.3). Все это приводит к выраженному распределению рефлексов на микроэлектронограммах по дебаевским окружностям. В этом случае, по мере увеличения величины МПД атомноупорядоченный сплав испытывает все большую субмикро- и нанокристаллическую деформационно индуцированную фрагментацию зеренной структуры, что особенно выявляется после МПД $n = 5$ ($e = 5{,}2$). На рисунок 4.4 приведена микроструктура сплава после МПД $n = 5$, ($e = 5{,}2$). Из анализа светло- (рисунки 4.4а, 4.4в) и темнопольных (рисунки 4.4б, 4.4г) ПЭМ изображений следует, что чем более интенсивная задавалась деформация, тем сильнее измельчалось зерно и более плотными и однородными (вплоть до сплошных) становились кольца рефлексов на микроэлектронограммах.



а) б)

Рисунок 4.3 — Светло- (а) и темнопольные (б) ПЭМ изображения и соответствующие микроэлектронограммы (на вставках) сплава Cu_3Pd после МПД ($n = 1$, $e = 3{,}3$)

Максимальное измельчение зерен и их более высокая УМЗ однородность по размерам достигается при $n = 10 - 15$ оборотов, т.е. когда деформация $e =$

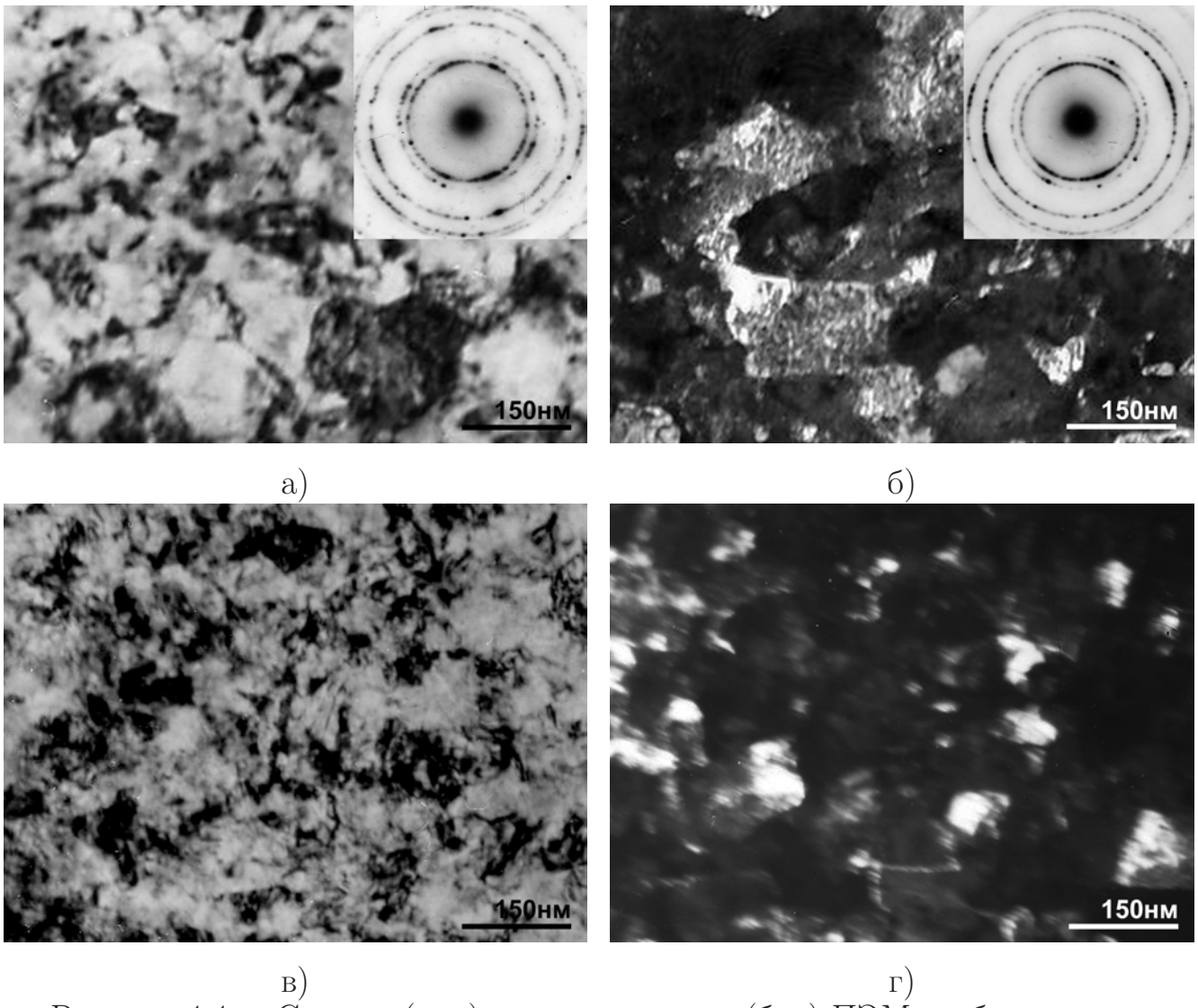
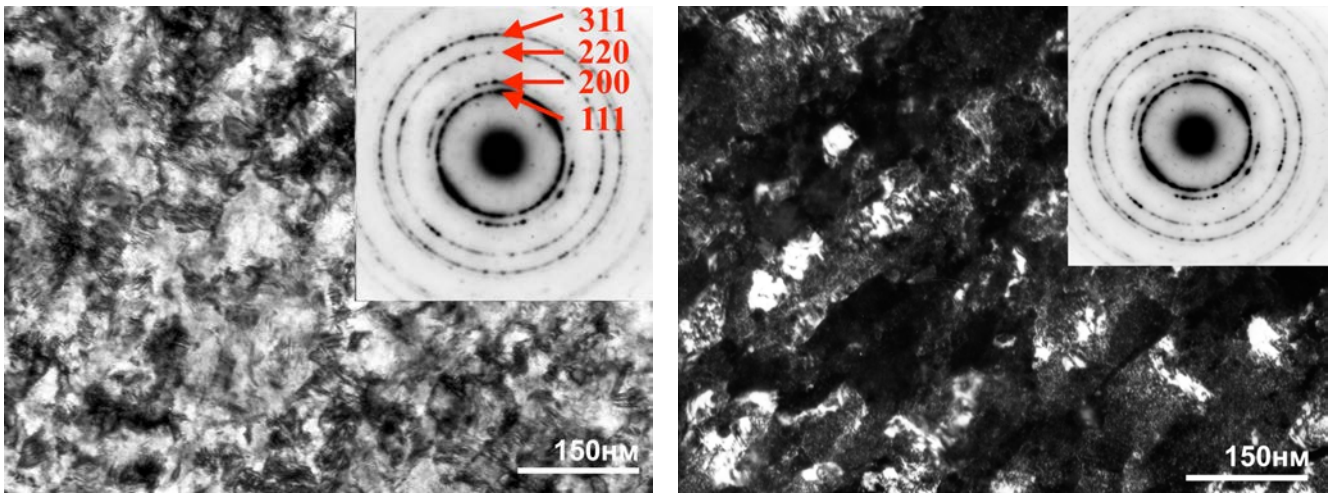


Рисунок 4.4 — Светло- (а, в) и темнопольные (б, г) ПЭМ изображения и соответствующие микроэлектронограммы (на вставках) сплава Cu_3Pd после МПД ($n = 5$, $e = 5{,}2$)

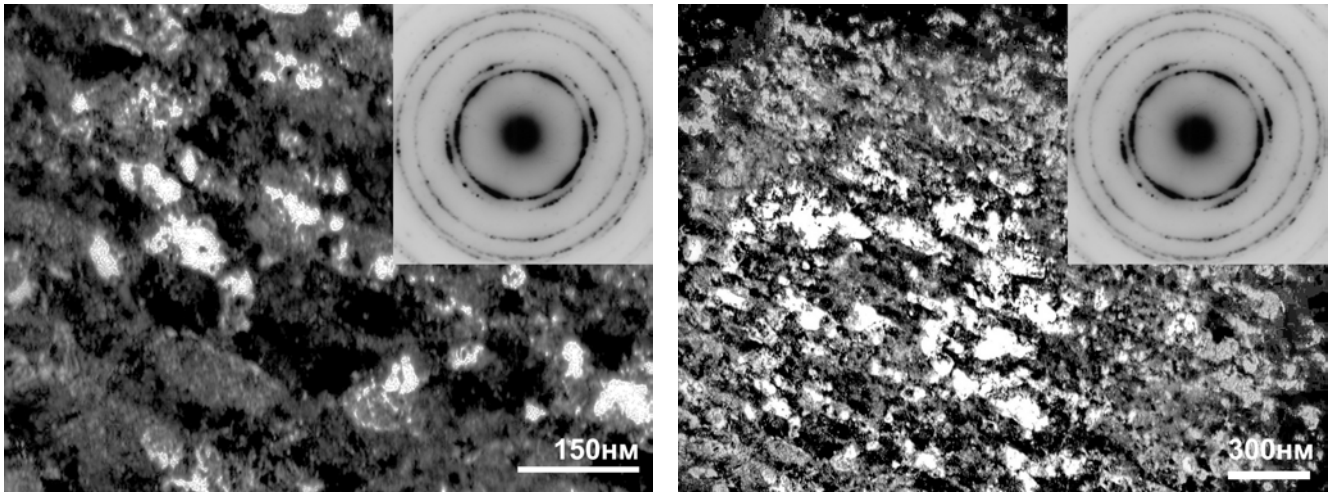
6,7 – 7,3 (рисунки 4.5, 4.6). В этом случае большинство зерен после МПД имели размер от нескольких до десятков нанометров. Сверхструктурные рефлексы на микроэлектронограммах после сильной МПД не наблюдались, доказывая наличие одновременно происходящего тотального атомного разупорядочения сплава. Однако, на микроэлектронограммах при этом между центральным пятном и ближайшим брэгговским кольцом рефлексов типа {111} ГЦК видны слабые диффузные гало от ближнего атомного порядка вблизи сверхструктурного положения типа {100} ГЦК (см. рисунки 4.4-4.6).



а) б)

Рисунок 4.5 — Светло- (а и темнопольные (б) ПЭМ изображения и соответствующая микроэлектронограмма (на вставке) сплава Cu_3Pd после МПД ($n = 10$, $e = 6{,}7$)

Из рисунков 4.5 и 4.6 видно, что УМЗ структура имеет тенденцию к формированию полосовой морфологии в определенных направлениях. Можно полагать, что тенденция к текстурированию зерен очень высока вследствие сдвигового ротационного некристаллографического механизма МПД при КВД.

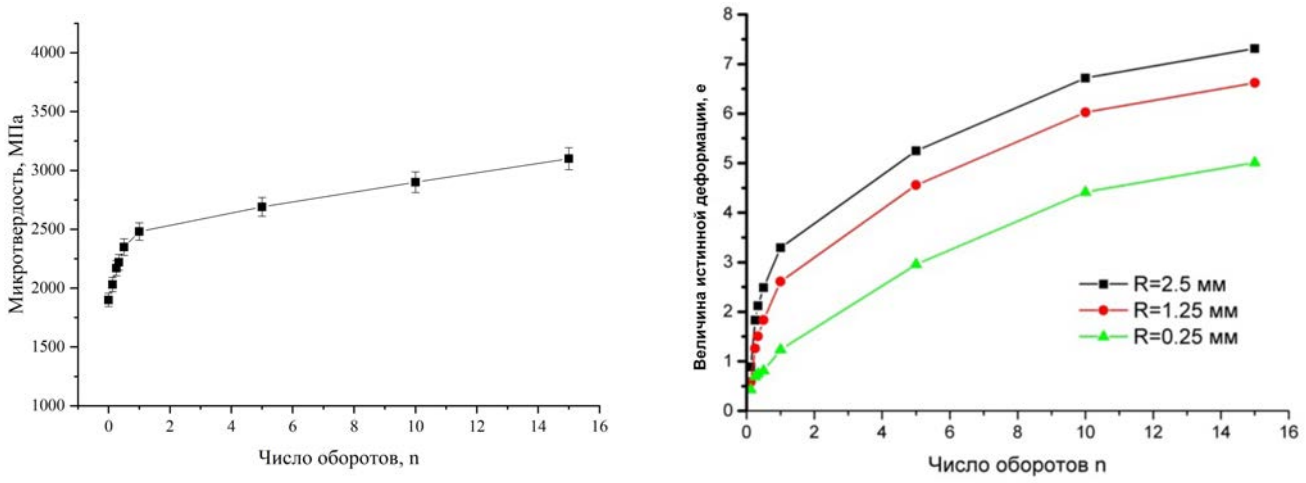


а) б)

Рисунок 4.6 — Светло- (а) и темнопольные (б) ПЭМ изображения и соответствующие микроэлектронограммы (на вставках) сплава Cu_3Pd после МПД ($n = 15$, $e = 7{,}3$)

Величина микротвердости сплава согласуется с плотностью дислокаций и размером УМЗ. На рисунке 4.7а показано, что микротвердость с ростом числа оборотов быстро достигает своего насыщения, что отмечалось также в работах [158; 204; 222]. Уже после 5 оборотов микротвердость меняется незначительно и

это говорит о том, что сплав находится в критическом, максимально напряженном метастабильном состоянии и готов к фазовым и структурным переходам, таким как атомное упорядочение или рекристаллизация.



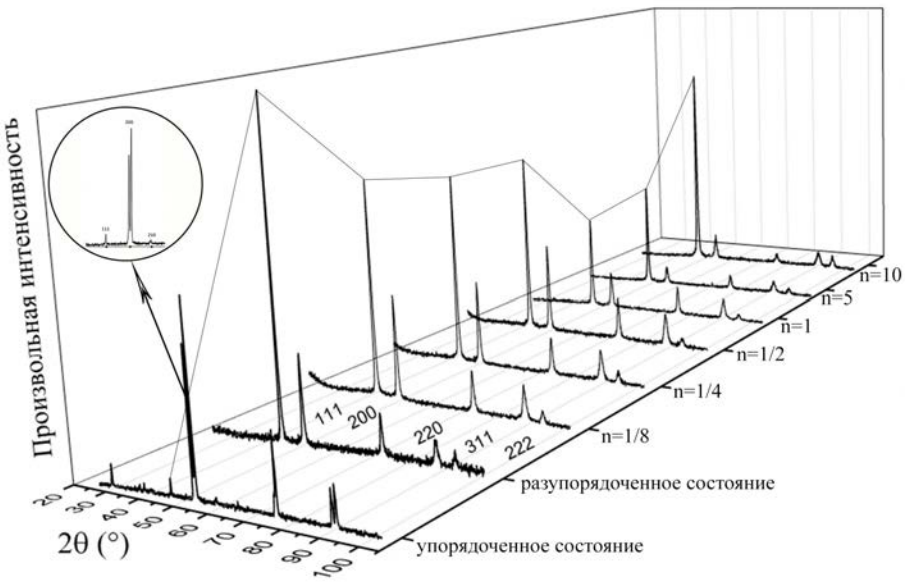
а) б)

Рисунок 4.7 — Зависимость микротвердости (а) и истинной деформации e (б) от числа оборотов при МПД для сплава $Cu_{75}Pd_{25}$

Экспериментальные кривые микротвердости хорошо согласуются с расчетными значениями величины деформации (рисунок 4.7б). Также из графика на рисунке 4.7б видно, что с числом оборотов величина деформации изменяется в зависимости от расстояния до центра образца.

Данные РФСА показывают динамику изменения структуры сплава при измельчении зерен в процессе МПД (рисунок 4.8). Видно, что вначале при умеренно больших значениях величины деформации ($n = 1/8$ оборота) прослеживается уменьшение интенсивности всех пиков и их уширение (рисунок 4.9), что объясняется формированием субзеренной дефектности и измельчением зеренно-субзеренной структуры. Об уширении дифракционных отражений по мере увеличения угла дифракции 2Θ свидетельствуют их зависимости, построенные для различных значений числа оборотов n (рисунок 4.9).

После МПД на $n = 5$ и 10 оборотов (рисунки 4.8ж, 4.8з) пики 111 и 222 сплава вновь заметно вырастают на фоне ослабевающих пиков 200 и 220, по сравнению с МПД при $n = 1$ оборот (рисунок 4.8е), что является очевидным признаком усиления текстуры типа {111}<110>. Подобный эффект также наблюдался методом ПЭМ (рисунки 4.5, 4.6), когда зерна выстраивались вдоль определенных направлений полос деформации, и методом микродифракции электронов, когда не образовывались дебаевские кольца рефлексов типа 200



(а) - упоряд. сост.; (б) - разуп. сост.; (в) - $n = 1/8$; (г) - $n = 1/4$; (д) - $n = 1/3$; (е) - $n = 1$; (ж) - $n = 5$; (з) - $n = 10$ оборотов

Рисунок 4.8 — Рентгеновские дифрактограммы сплава $Cu_{75}Pd_{25}$, деформированного на различные величины

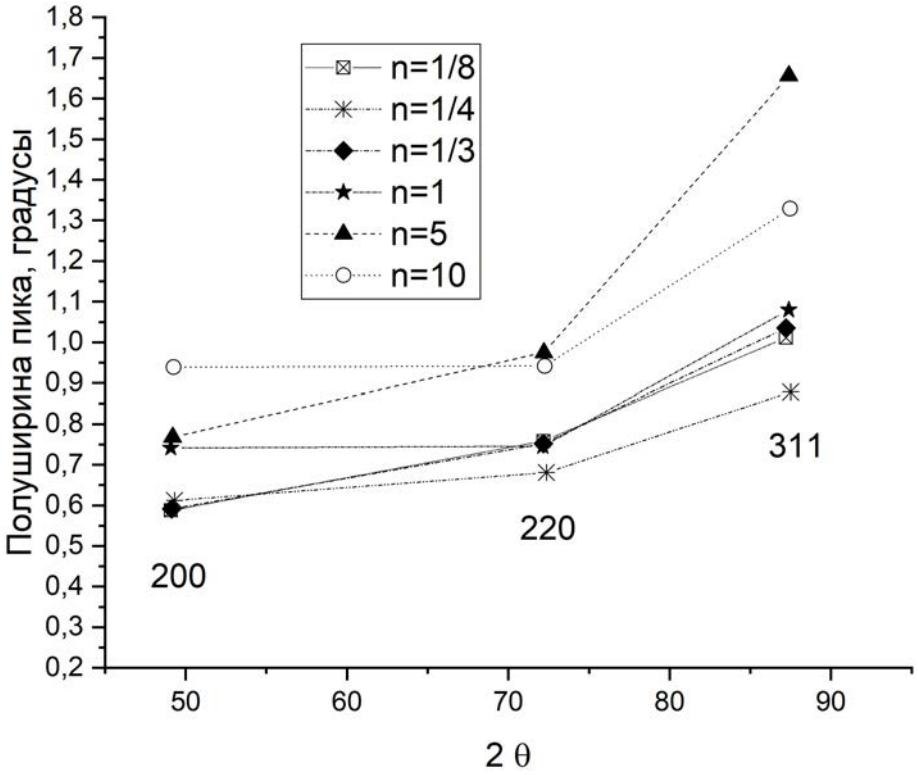


Рисунок 4.9 — Зависимость полуширины рентгеновских пиков для сплава $Cu_{75}Pd_{25}$ от числа оборотов и величины деформации

на электронограммах. Важно, что данные РФСА хорошо согласуются с данными ПЭМ.

4.2 Влияние последующих отжигов на сплав Cu_3Pd, после МПД

Для достижения поставленной в настоящей работе задачи после МПД были проведены изотермические изохронные (в течение 1 ч) отжиги. В таблице 4.1 приведены использованные режимы изотермических термообработок и соответствующие им значения микротвердости.

Таблица 4.1 — Зависимость микротвердости МПД ($n = 15$) сплава $Cu_{75}Pd_{25}$ от режима термообработки

Термообработка	Микротвердость HV, МПа
уп. 300 °C, 1 ч	2390
уп. 400 °C, 1 ч	2170
уп. 450 °C, 1 ч	2490
разуп. 500 °C, 1 ч	1840

После отжига при 300 °C нанозерна имели, как правило, равноосную форму и малые размеры. В основном нанозерна были почти все такие же мелкие, как и после МПД при $n = 15$, и имели равноосную форму. Из снимков (рисунки 4.10а, 4.10в) можно видеть, что низкотемпературный отжиг при 300 °C приводил к росту только отдельных зерен. Более крупные нанозерна имели ограненную форму и тенденцию располагаться в виде скоплений с близкими ориентировками, что следует из темнопольных изображений (рисунок 4.10в).

Плотность рефлексов и сплошность кругов на микроэлектронограммах после отжига 300 °C 1 ч мало отличается от таковой после МПД при $n = 15$. Микроэлектронограммы при этом представляют почти сплошные кольца рефлексов. Судя по размеру и форме зерен какого-либо их существенного изменения не прошло, однако, вместе с тем, на микроэлектронограммах рефлексы типа 200 (во втором кольце) перераспределялись вдоль кольца, свидетельствуя о зарождении и росте нанозерен данной ориентации, перпендикулярной плоскости (поверхности) дефектов.

Именно это обстоятельство, как и огранка нанозерен, указывает на начало процесса рекристаллизации. Отчетливо процесс первичной рекристаллизации после МПД, заключающийся в основном в зарождении и подрастании нанозерен всех ориентаций, наблюдается после отжига 400 °C и 450 °C. При 500

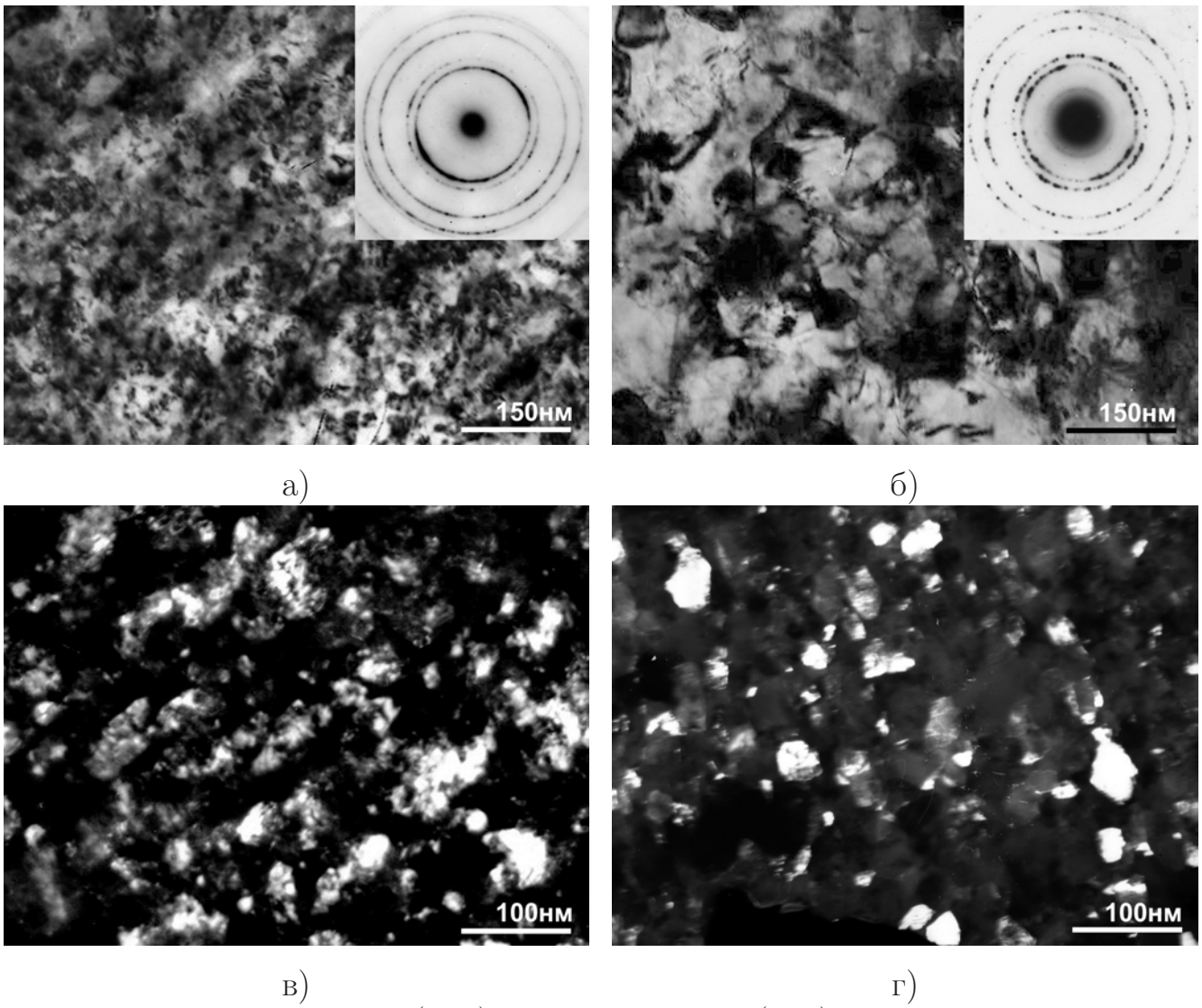
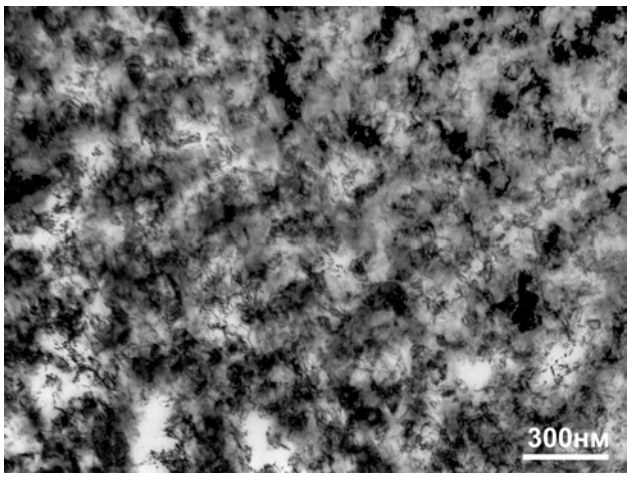


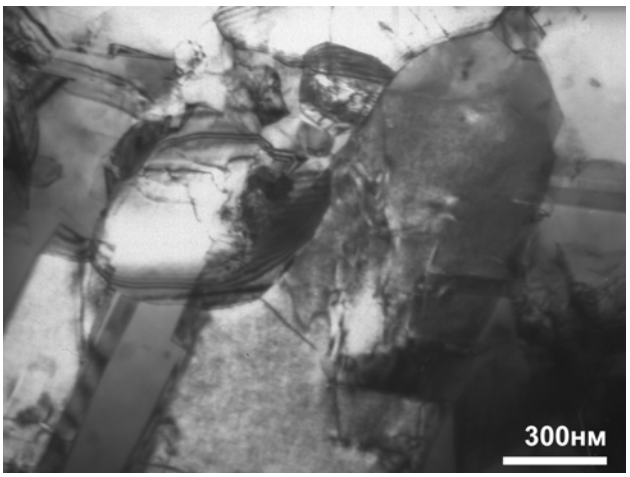
Рисунок 4.10 — Светло- (а, б) и темнопольные (в, г) ПЭМ изображения и соответствующие микроэлектронограммы (на вставках) сплава Cu_3Pd после МПД ($P = 6$ ГПа, $n = 15$, $e = 7{,}3$) и последующего отжига при 300 °C, 1 ч (а, в) или 400 °C, 1 ч (б, г)

°C он идет наиболее интенсивно (сравни рисунки 4.10, 4.11, 4.12). Повышение температуры отжига до 400 °C и 450 °C сопровождается трансформацией распределения отражений на микроэлектронограммах: кольца составлены уже из отдельных структурных и сверхструктурных рефлексов. Для достижения более однородной субмикронной мелкозернистой(МЗ) структуры и анализа типа упорядочения при 400 °C и 450 °C выдержка была увеличена до суток (рисунок 4.11б, 4.11г, 4.11е).

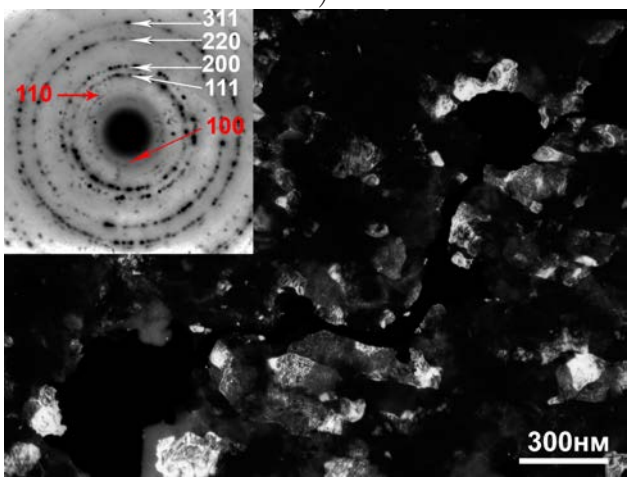
Изучение структуры данных образцов показало, что атомный порядок был восстановлен в УМЗ-сплаве при температурах отжига, начиная от 400 °C



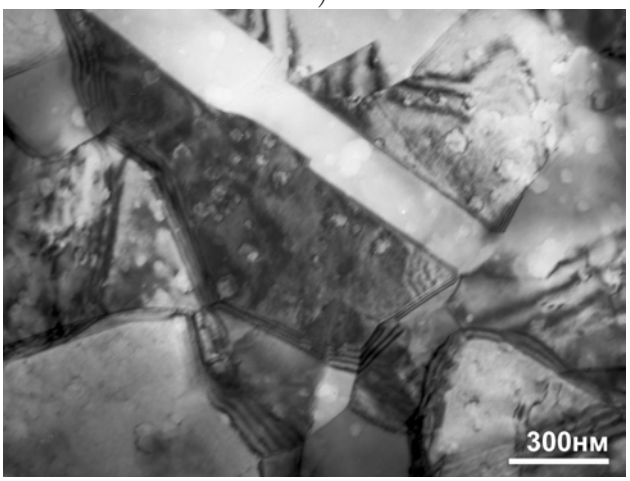
а)



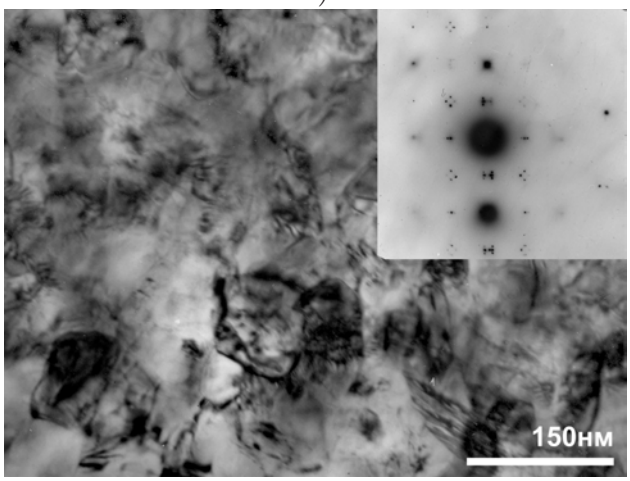
б)



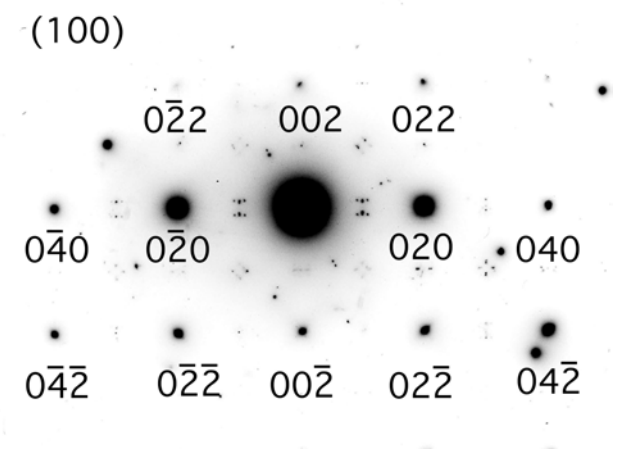
в)



г)



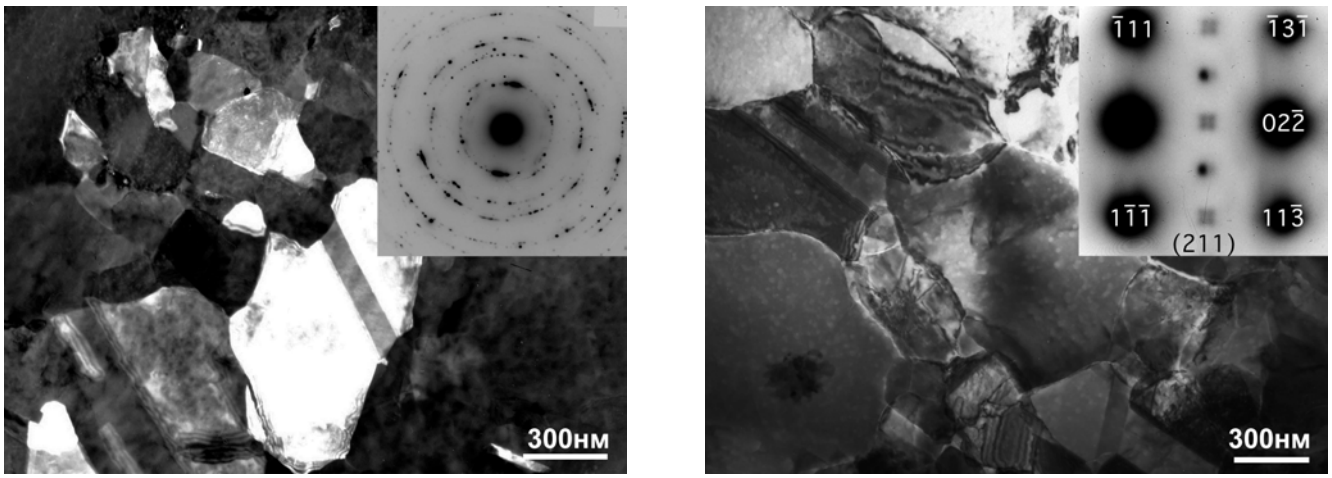
д)



е)

Рисунок 4.11 — Светло- (а, б, г, д) и темнопольное (в) ПЭМ изображения и соответствующие микроэлектронограммы сплава Cu_3Pd, после МПД ($P = 6$ ГПа, $n = 15$, $e = 7{,}3$) и последующего отжига , 450 °C 1 ч (а, в, д) и 450 °C 24 ч (б, г, е)

уже в течение 1 часа (рисунок 4.10в), на микроэлектронограммах видны кольцевые сверхструктурные рефлексы типа 100 (рисунок 4.10б, 4.11в) или точечные (рисунки 4.11б, 4.11д, 4.11е; 4.12). Видимые на микроэлектронограммах сателлитные рефлексы характерны для столбчатых периодических сверхструктур. Аналогичные сателлитные рефлексы упорядоченного состояния наблюдались нами и на фоне колец дифракционных отражений, отвечающих высокодисперсному состоянию после отжига при температурах (400-450 °C). Кроме того, на микроэлектронограммах образцов после обработки 450 °C 24 ч еще были видны шестерки сателлитов характерной формы (рисунок 4.11е). Наличие групп из 4 и 6 экстра – рефлексов свидетельствует о том, что упорядочение после МПД происходит путем формирования столбчатой сверхструктуры, т.е. с одновременным расположением периодических границ по двум кубическим направлениям. Отметим, что данные о возможности наблюдения сложных сателлитов, свойственных именно столбчатой структуре, в сплаве с 25 ат. %Pd ранее описывались [27]. Однако среди этих сведений много противоречий. Возможно, это связано с тем, что большинство исследований, проводимых ранее, выполнялось не на массивных образцах, а на напыленных тонких пленках.



а) б)

Рисунок 4.12 — Темно- (а) и светлопольное (б) ПЭМ изображения и соответствующие микроэлектронограммы (на вставках) сплава Cu_3Pd, после МПД ($P = 6$ ГПа, $n = 15$, $e = 7{,}3$) и последующего отжига 500 °C 0,5 ч (а) и 1 ч (б)

Термообработка сплава Cu_3Pd после МПД при 500 °C выполнялась выше температуры упорядочения в течение 0,5 и 1 ч. В результате такой термообработки в сплаве формируются крупно- и разнозернистая структура

рекристаллизованных субмикро- и микрокристаллических УМЗ зерен (рисунки 4.12, 4.13). При этом резко снизилась плотность дислокаций в теле крупных зерен. В более крупных зернах, сформировавшихся, по-видимому, в процессе собирательной рекристаллизации при аномальном росте отдельных зерен, на микродифракционных картинах можно было наблюдать отчетливое расщепление диффузных сверхструктурных рефлексов в основном на 4 рефлекса, характерное для сплавов с периодическими АФГ (вставка рисунок 4.12б). Кроме того,аномальный рост зерен наблюдался уже после термообработки при 500 °С 1 ч (рисунки 4.12а, 4.13). В данном случае кинетика атомного упорядочения в УМЗ сплаве Cu_3Pd настолько ускорялась, что уже в процессе закалки от 500 °С произошло формирование доменов сверхструктуры.

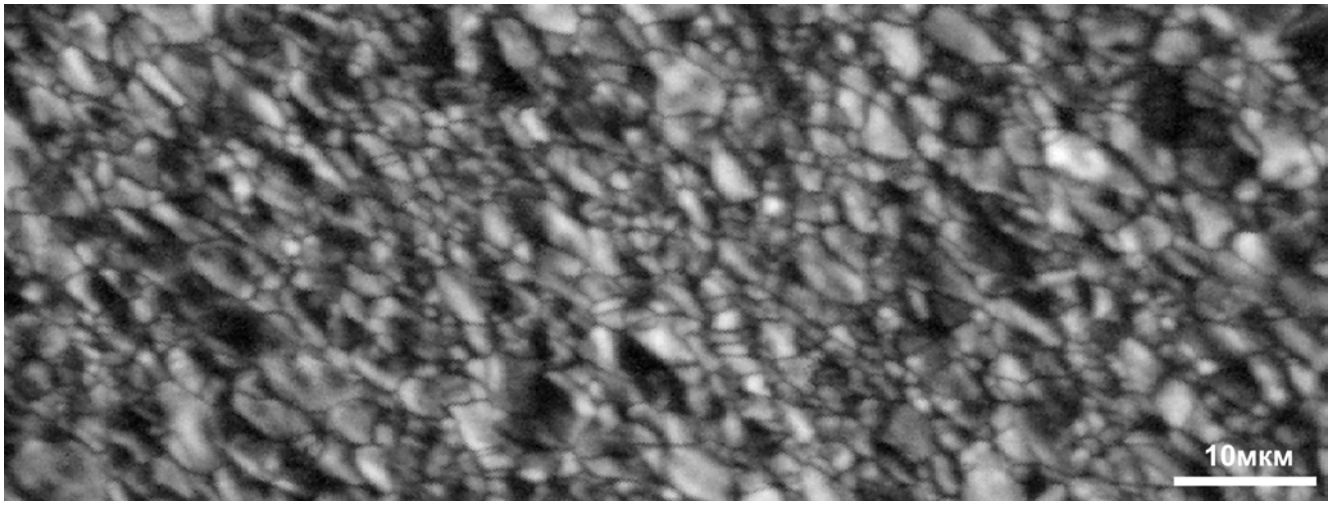


Рисунок 4.13 — Микроструктура сплава Cu_3Pd после МПД ($n = 15$) и отжига при 500 °С, 1 ч, полученная методом РЭМ в режиме сканирования во вторичных обратно рассеянных электронах

По результатам ДОРЭ-анализа (рисунок 4.13) на том же образце распределение идентифицируемых зерен варьирует от 300 нм до 4000 нм (измерения проводились автоматически с шагом 0,2 мкм при угле разориентировки зерен, превышающем 2°). Обобщенный по обоим распределениям средний размер элементов зеренно-субзеренной структуры составил 1 мкм. После отжига при более низких температурах (300 °С, 400 °С, 450 °С) метод ДОРЭ не выявил элементов зеренно-субзеренной структуры, поэтому для построения гистограмм и вычисления средних размеров зерен (субзерен) была использована только электронно-микроскопическая методика на просвет.

Как известно, в массивных образцах, согласно работе [71], слоистая структура сменяется на столбчатую при увеличении Pd от 25 до 26,5 ат. %, когда

упорядочение осуществлялось от температуры 500 °C вплоть до 270 °C со скоростью 2 град/сутки. Согласно другой работе [29], выполненной на пленках, столбчатая структура может наблюдаться и в сплаве с 25 ат. %Pd, но только при 420 °C или 460 °C, т.е. в области высоких температур. К такому же выводу пришли и авторы, исследовавшие сплав Cu_3Pd в работе [223]. По данным [218], столбчатую структуру можно было наблюдать при меньшем, чем 25 ат. % содержании Pd в сплаве. Существуют еще ряд работ на пленках, трактующих сложные группы экстра-рефлексов в сплаве Cu_3Pd с 25 ат. %, как результат дифракции от периодической слоистой структуры, но вследствие двойной дифракции, или как рефлексы от доменов с разной ориентацией, из-за измельчения доменов. По-видимому, более точный ответ о природе данных сателлитов могли бы дать дополнительные эксперименты, например, при прямом атомном разрешении периодической сверхструктуры в электронном микроскопе. Отметим, что в нашей работе при отжиге со сравнительно малой выдержкой (до суток) после МПД в сплаве Cu_3Pd С – домены успевают вырасти в длину в отдельных зернах до (1 – 1,5) мкм и шириной (100-150) нм (рисунок 4.11).

Данные по исследованию структуры хорошо согласуются с измерениями микротвердости HV сплава Cu_3Pd (25 ат. %Pd). В таблице 4.2[1] представлены результаты измерения микротвердости в зависимости от термообработки.

Так, микротвердость меняется от 1900 МПа в состоянии полного атомного порядка до 3100 МПа после МПД (после 15 оборотов), в процессе которого имеет место формирование наноструктурного состояния и атомное разупорядочение. Последующие отжиги при температуре 300, 400, 450 и 500 °C немонотонно уменьшают величину микротвердости. Подъем микротвердости до 2720 МПа и 2710 МПа соответствует высокодисперсному, очевидно, максимально атомно-упорядоченному УМЗ состоянию, возникающему после отжига при 450 °C в течение 0,5 и 1 ч. При увеличении времени выдержки при 400 °C и 450 °C до 24 часов микротвердость снижается до 2030 МПа и 2160 МПа соответственно. Минимальная микротвердость после разупорядочивающего отжига при 500 °C, 0,5-1,0 часа составила 1800-1900 МПа, как в состоянии полного атомного порядка в исходном грубозернистом сплаве, отражая влияние УМЗ структуры.

Здесь важно отметить, что был обнаружен эффект сильного ускорения атомного упорядочения в УМЗ-сплаве Cu_3Pd, подвергнутом МПД. В данном

[1]Данные приведены для сплавов $Cu_{75}Pd_{25}$ и $Cu_{72}Pd_{28}$ после КВД при давлении 8 и 4 ГПа, соответственно.

Таблица 4.2 — Микротвердость сплава $Cu_{75}Pd_{25}$ после обработки по различным режимам

Сплав	Число оборотов n	Режим термообработки	Микротв. HV, МПа
$Cu_{75}Pd_{25}$	0	–	1900
$Cu_{75}Pd_{25}$	5	–	2340
$Cu_{75}Pd_{25}$	10	–	2900
$Cu_{75}Pd_{25}$	15	–	3100
$Cu_{75}Pd_{25}$	15	300 °C, 1 ч	2390
$Cu_{75}Pd_{25}$	15	400 °C, 1 ч	2170
$Cu_{75}Pd_{25}$	15	400 °C, 24 ч	2030
$Cu_{75}Pd_{25}$	15	450 °C, 0,5 ч	2520
$Cu_{75}Pd_{25}$	15	450 °C, 1 ч	2060
$Cu_{75}Pd_{25}$	15	450 °C, 24 ч	2050
$Cu_{75}Pd_{25}$	15	500 °C, 0,5 ч	1900
$Cu_{75}Pd_{25}$	15	500 °C, 1 ч	1840

сплаве вблизи состава Cu_3Pd высокая степень дальнего атомного порядка устанавливается чрезвычайно медленно (после отжига в интервале температур 470-270 °C со скоростью 2 град/сутки в течение 4-х месяцев) [42; 71]. Причины этого не ясны, но допускается их связь со сложным доменным строением сплавов, затрудняющим диффузионную активацию процесса. В таком случае МПД, обеспечивая высокую дефектность при достижении ближнего атомного порядка, становится мощным катализатором как гомо-, так и в особенности, гетерогенного механизма упорядочения, а как следствие, ускорения его кинетики.

С целью получения статистически достоверных количественных данных размеры элементов зеренно-субзеренной структуры были измерены двумя методами (по электронно-микроскопическим изображениям на просвет и в режиме сканирования на отражение, ДОРЭ [206; 224]). На рисунках 4.14, 4.15 построены гистограммы их распределения для сплава Cu_3Pd после МПД и отжигов. Так, в случае отжига при 500 °C, 1 ч, по данным ПЭМ, зерна имели размер от 20 до 300 нм (рисунок 4.14г).

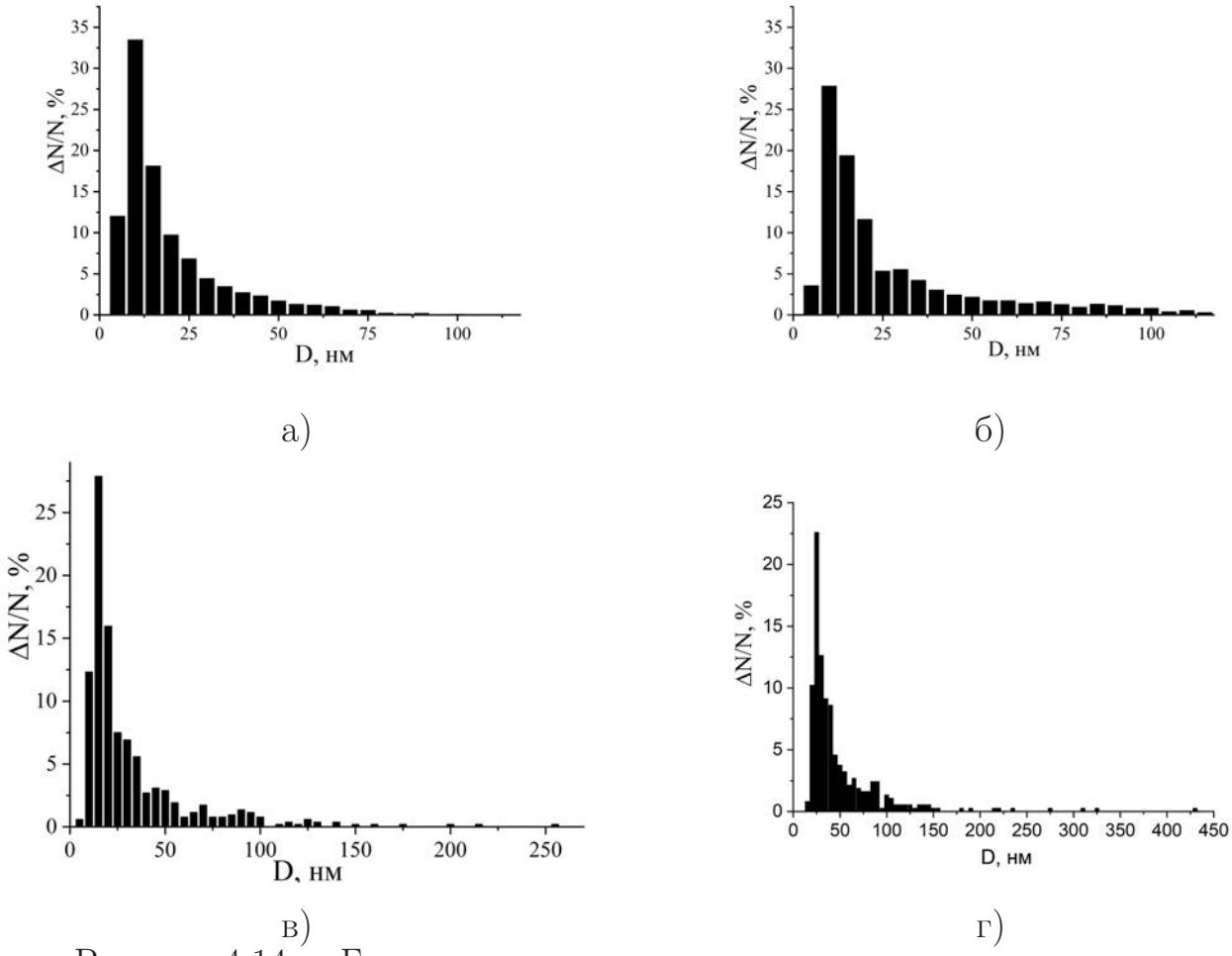


Рисунок 4.14 — Гистограммы распределения по размерам элементов зеренно-субзеренной структуры в сплаве Cu_3Pd после МПД ($n = 15$) и изохронного отжига (1 ч) при 300(а), 400(б), 450(в) и 500 °С(г), построенные по изображениям ПЭМ

На рисунке 4.16 построена температурная зависимость их среднего размера для одночасовых изотермических отжигов в интервале 300-500 °С. Аномально быстрый рост и бимодальность распределения зерен по размерам при 500 °С (рисунок 4.15), по нашему мнению, могут быть объяснены только тем, что при температуре отжига выше T_c, близкой к 465 °С, в разупорядоченном состоянии процессы рекристаллизации и роста зерен существенно ускоряются.

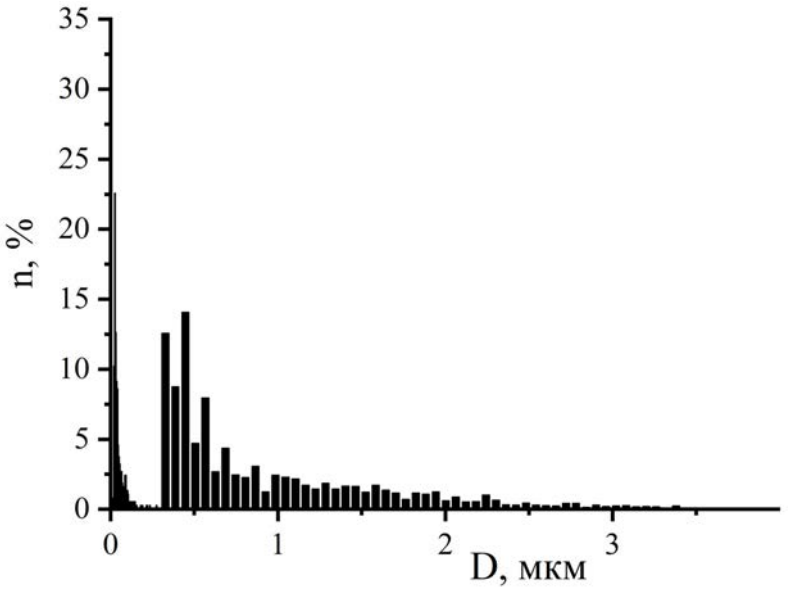


Рисунок 4.15 — Гистограмма распределения по размерам элементов зеренно-субзеренной структуры в сплаве Cu_3Pd после МПД ($n = 15$) и изохронного отжига 500 °C, построенная по данным ПЭМ+РЭМ

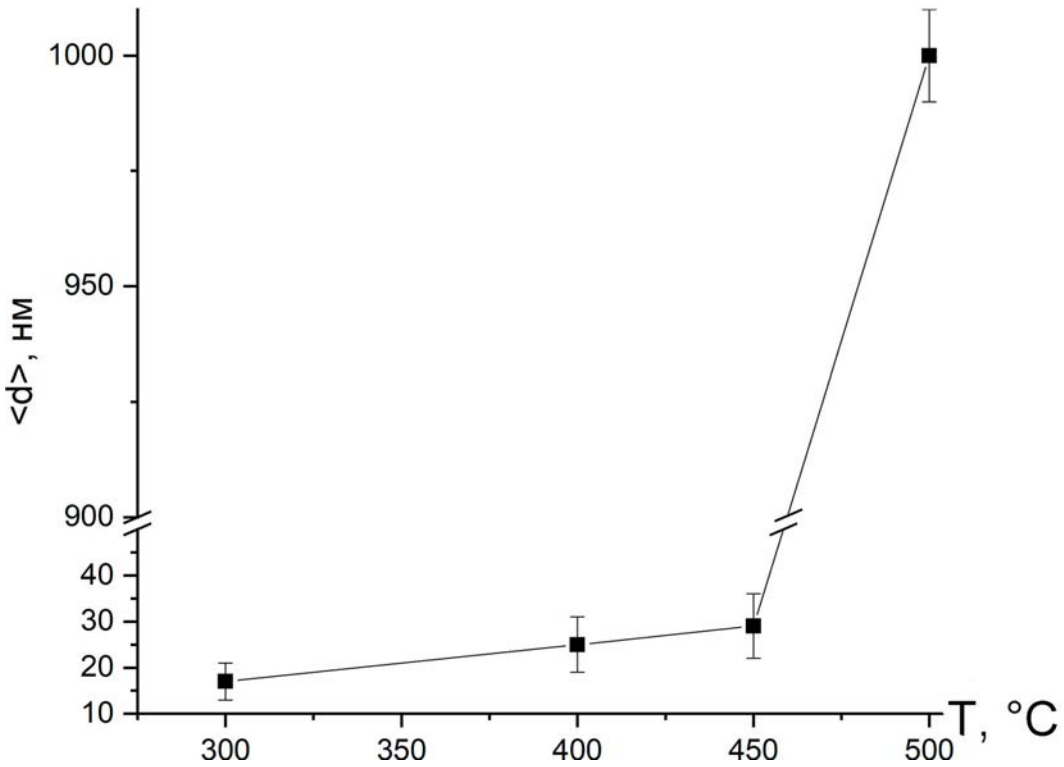


Рисунок 4.16 — Температурная зависимость среднего размера зерен сплава Cu_3Pd после МПД ($n = 15$) и последующего изотермического изохорного (в течение 1 ч) отжига (для каждого приведенного размера отмечено среднеквадратичное отклонение $\sigma(\nu)$)

4.3 Использование МПД методом многопроходного волочения для получения прочной и пластичной проволоки Cu_3Pd в атомноупорядоченном состоянии

Волочение проволоки основано на последовательном деформировании одной проволочной заготовки через несколько волок, обеспечивающих постепенное уменьшение диаметра проволоки по мере ее перемещения от первой к последней волоке. Деформация проволоки в одной волоке составляет один проход волочения. Маршрут волочения металлической проволоки представляет собой последовательность диаметров волок, формирующих диаметр проволоки по проходам волочения. Расчет обжатий при волочении проволоки обоснован выполнением основного условия волочения: предел текучести проволоки на выходе из волоки должен быть ниже усилия волочения, прикладываемого к проволоке на выходе из волоки от тянущего устройства. Величина обжатий по переходам волочения должна быть согласована с кинематическими особенностями волочильного стана.

Допуская, что при волочении не происходит изменения объема материала, относительное удлинение δ и относительное сужение ψ как за один проход, так после завершения процесса можно рассчитать по формулам (4.1), соответственно, что позволяет вычислить величину относительной деформации обжатием ψ и истинной деформации e (4.2) для проволоки в зависимости от режима волочения (см. таблицу 4.3).

$$\delta = \frac{l_k - l_0}{l_0} \cdot 100\%, \psi = \frac{F_0 - F_k}{F_0} \cdot 100\%, \tag{4.1}$$

где l_0 и l_k – начальная и конечная длина проволоки, F_0 и F_k – площадь поперечного сечения проволоки до и после прохода волочения.

Значения истинной деформации определяются по формулам:

$$e = \ln\frac{l_k}{l_0} = \ln\frac{F_0}{F_k} = \ln\frac{Ø_0^2}{Ø_k^2} = \ln\frac{1}{1-\psi} = \ln(1+\delta) \tag{4.2}$$

В среднем δ и ψ за один проход через валки составил $\sim$ 1 % ($\pm$0,1). Образцы для механических испытаний на растяжение были дополнительно подвергнуты отжигу. Результаты испытаний представлены для толстой ($Ø_0 =$

1,8$mm, Ø_k$ = 0,3mm) тонкой ($Ø_0$ = 1,8$mm, Ø_k$ = 0,15mm) проволоки на рисунках 4.17, 4.18.

Таблица 4.3 — Параметры деформации волочением сплава Cu_3Pd при комнатной температуре

№ образца	1	2
Øисх., мм	1.80	1.80
Øкон., мм	0.30	0.15
Отн. суж.ψ, %	97.20	99.30
Ст. ист. деф. e	3.50	5.00

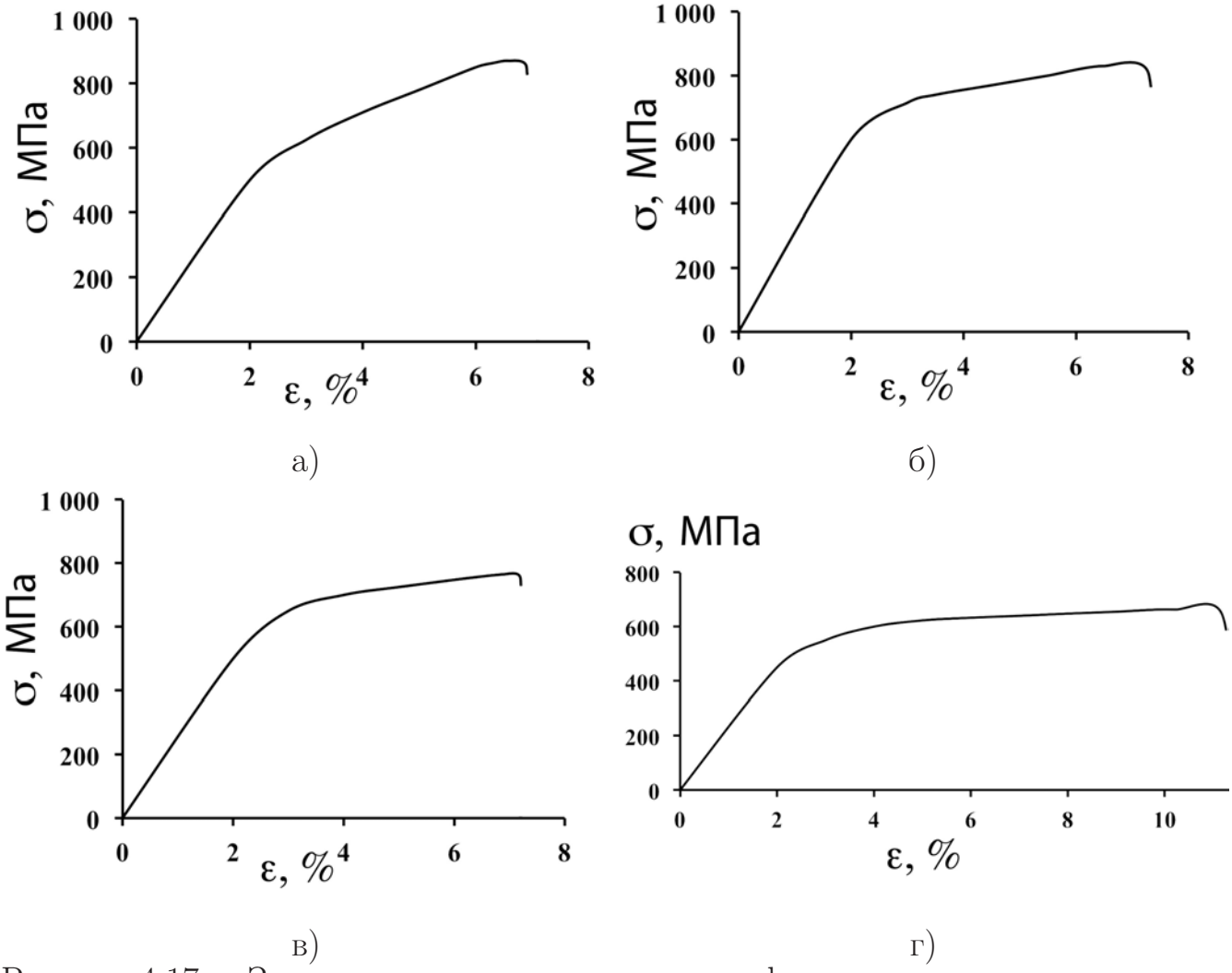


Рисунок 4.17 — Зависимость «напряжение σ – деформация ε» при испытаниях на растяжение сплава Cu_3Pd, подвергнутого волочению (e = 3.5) после отжига при температуре 300(а), 400(б), 450(в) и 500 °С(г) в течение 1 ч

Условное напряжение на инженерных кривых деформации определяется как:

$$\sigma = \frac{P}{F_0} = \frac{4P}{\pi \varnothing_0^2}, \tag{4.3}$$

где P - усилие испытательной машины.

Истинное напряжение

$$S = \frac{4P}{\pi \varnothing_i^2}, \tag{4.4}$$

где текущий диаметр образца

$$\varnothing_i = \varnothing_0 \sqrt{\frac{l_0}{l_0 + \Delta l}}, \tag{4.5}$$

а Δl - текущий прирост удлинения.

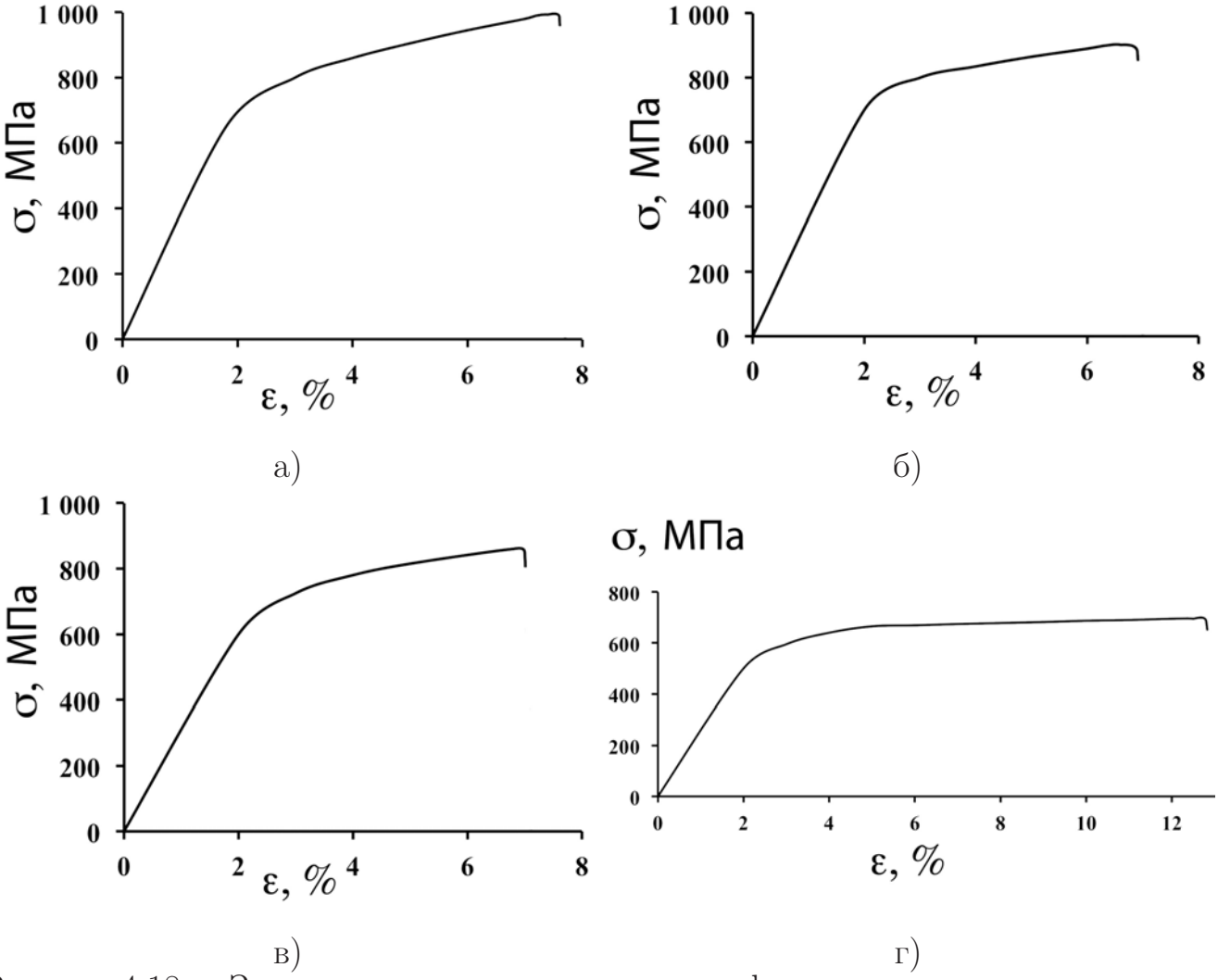


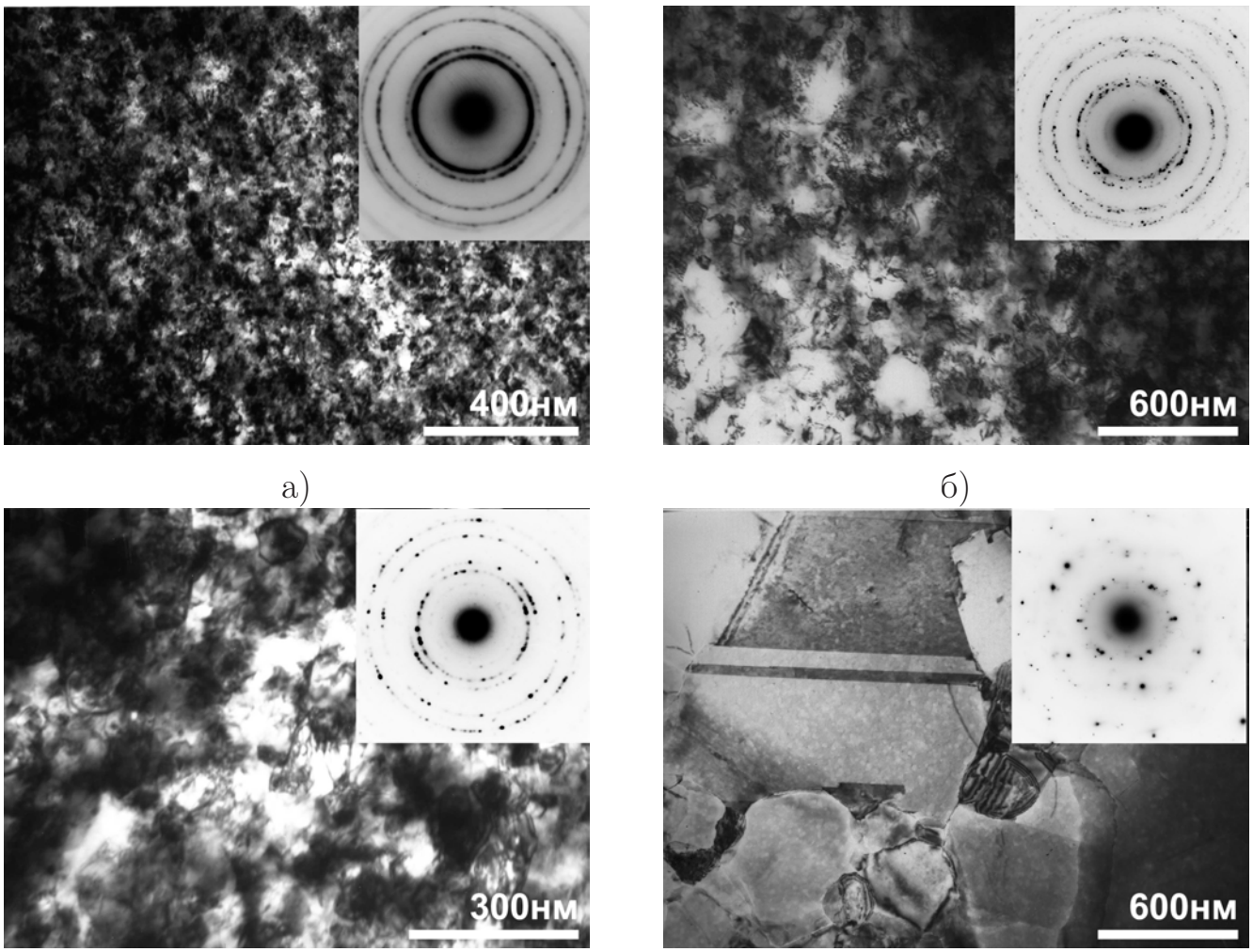
Рисунок 4.18 — Зависимость «напряжение σ – деформация ε» при испытаниях на растяжение сплава Cu_3Pd, подвергнутого волочению ($e = 5$) после отжига при температуре 300(а), 400(б), 450(в) и 500 °С(г) в течение 1 ч

Сравнивая полученные результаты, можно увидеть, что после многопроходного волочения на большие деформации (e=3.5 и 5.0) и отжигов сплав Cu_3Pd обладает высокими прочностными и удовлетворительными пластическими характеристиками (таблица 4.4).

Таблица 4.4 — Механические свойства сплава Cu_3Pd после деформации волочением при комнатной температуре

№ образца	1($e = 3.5$)				2($e = 5.0$)			
Температура, °C	300.0	400.0	450.0	500.0	300.0	400.0	450.0	500.0
$\sigma_{0.2}$, МПа	550.0	630.0	550.0	450.0	700.0	730.0	650.0	530.0
σ_B, МПа	870.0	850.0	770.0	670.0	1000.0	900.0	870.0	700.0
δ, %	5.0	5.5	5.5	9.5	5.5	5.0	5.0	11.0

Микроструктура, исследованная с помощью ПЭМ, проволоки после волочения и последующих рекристаллизационных отжигов при 300, 400, 450 и 500 °C в течение 1 ч была схожа со структурой, полученной на образцах после КВД и аналогичных отжигов (рисунок 4.19).После отжига при 300 °C структура сильно измельчена, отжиг при 400 °C приводит к некоторому увеличению размера нанозерен, особенно заметному после отжига при 450 и 500 °C, что согласуется с данными механических испытаний.



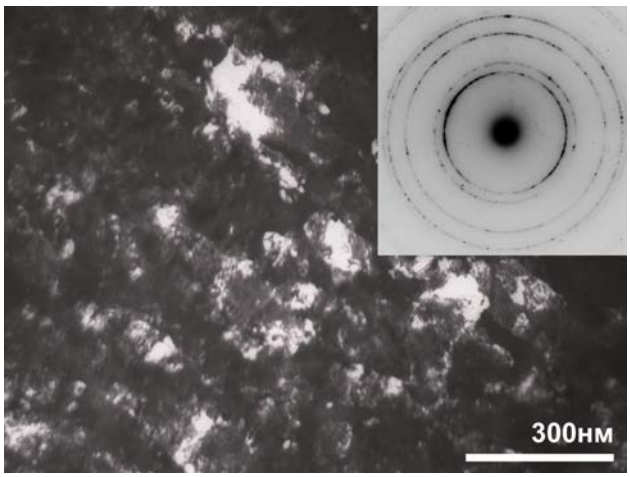
а) б) в) г)

Рисунок 4.19 — Микроструктура проволоки после одночасового отжига при 300(а), 400(б), 450(в) и 500 °С(г) и соответствующие электронограммы на вставках

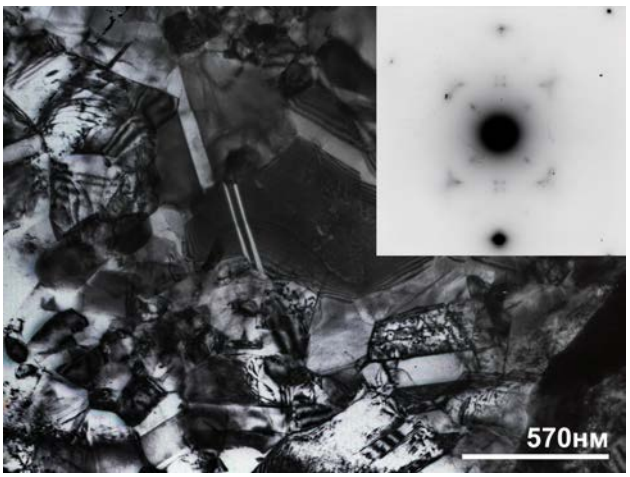
Важно отметить, что отжиг при температуре ниже T_c обеспечивает не только сохранение высокопрочного состояния, но и атомное упорядочение в сплаве, что следует из анализа дифракционных данных (см. рисунок 4.19).

4.4 МПД и отжиг нестехиометрического сплава $Cu_{72}Pd_{28}$

Аналогичные установленным для сплава Cu_3Pd микроструктурные процессы деформационно-индуцированного измельчения зерен при МПД наблюдались в атомноупорядочивающемся нестехиометрическом медно-палладиевом сплаве $Cu_{72}Pd_{28}$. МПД при 10-15 оборотах привело к максимальному измель-



а)



б)

Рисунок 4.20 — Темнопольные ПЭМ изображения сплава $Cu_{72}Pd_{28}$ после МПД ($n = 15$)(а) и последующего отжига при 450 °С, 1 ч(б)

чению зеренно-субзеренной структуры в сплаве $Cu_{72}Pd_{28}$ (рисунок 4.20а). При этом после отжига на 450 °С микроэлектронограммах наблюдалось наличие структурных рефлексов (рисунок 4.20б). При РФСА и на микроэлектронограммах сверхструктурные отражения не обнаруживались за исключением диффузных эффектов и, следовательно, дальний атомный порядок в сплавах после МПД практически полностью исчезает. Большинство кристаллитов зеренно-субзеренной структуры имели размеры от нескольких единиц до нескольких десятков нанометров.

Подбором низкотемпературных режимов термообработки после МПД удается сохранить наноструктурное состояние, восстановив в сплавах дальний атомный порядок. Если в исходном состоянии размер зерна в исследуемых сплавах составлял 40-100 мкм, то после МПД и последующих низкотемпературных отжигов средний размер зерна удалось получить ниже 100 нанометров, то есть меньше на три порядка. Это и позволило значительно увеличить, по данным микротвердости, прочностные характеристики сплавов (см. таблицу 4.5).

Таким образом, в сплавах системы $Cu - Pd$, содержащих 28 ат. %Pd, с использованием КВД и последующих отжигов также формируется нано- и субмикрокристаллическая структура. Отжиги при 450 °С (от 0,5 до 24 ч) после КВД обеспечивают в сплаве восстановление дальнего атомного порядка, о чем можно судить по хорошо развитой С-доменной структуре и наличию сверхструктурных рефлексов на микроэлектронограммах (см. вставку на рисунок 4.20б).

Таблица 4.5 — Микротвердость сплава $Cu_{72}Pd_{28}$ после обработки по различным режимам

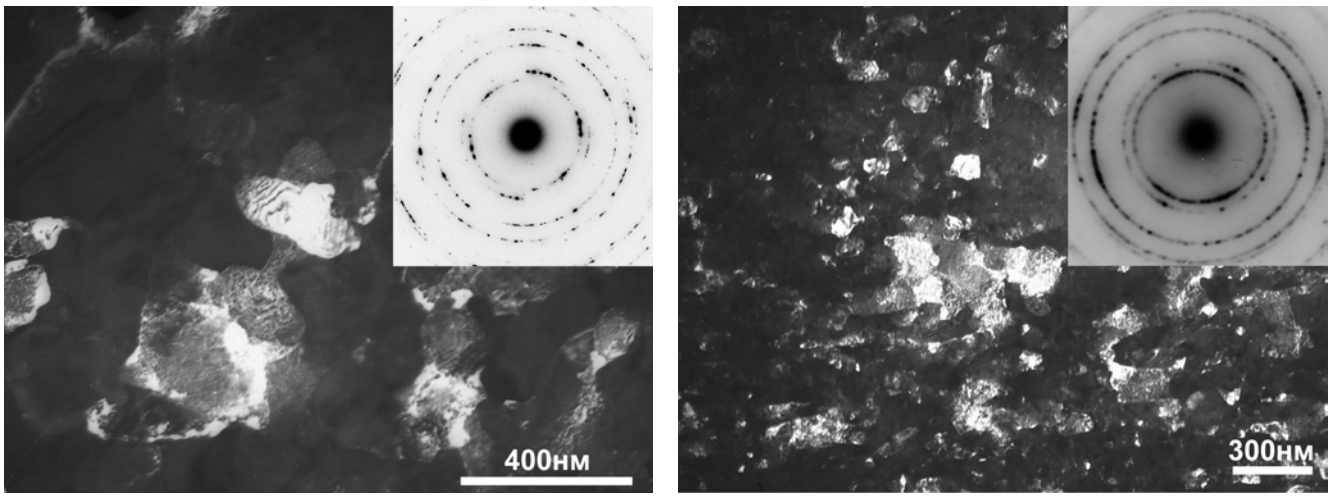
Сплав	Число оборотов n	Режим термообработки	Микротв. HV, МПа
$Cu_{72}Pd_{28}$	0	–	1260
$Cu_{72}Pd_{28}$	15	–	2920
$Cu_{72}Pd_{28}$	15	400 °C, 1 ч	2600
$Cu_{72}Pd_{28}$	15	450 °C, 1 ч	1990
$Cu_{72}Pd_{28}$	15	500 °C, 1 ч	2140

4.5 Влияние МПД и последующих отжигов на структуру сплавов $Cu_{72}Au_{24}Ag_4$ и золота 585 пробы

При умеренных значениях величины деформации измельчение зерен в сплаве $Cu_{72}Au_{24}Ag_4$ практически не наблюдалось: происходило накопление дислокаций и образование сетчатой или клубковой дислокационной субструктуры. Процесс фрагментации зерен идентифицируется после МПД ($n = 1/2$). Об этом также свидетельствовало появление на микроэлектронограммах тенденции к расположению рефлексов по кольцам (рисунок 4.21а). Однако измельчение идет еще очень неоднородно. Это состояние сохраняется и после МПД на $n = 1$ оборот, хотя склонность к более выраженной сплошности колец усиливается.

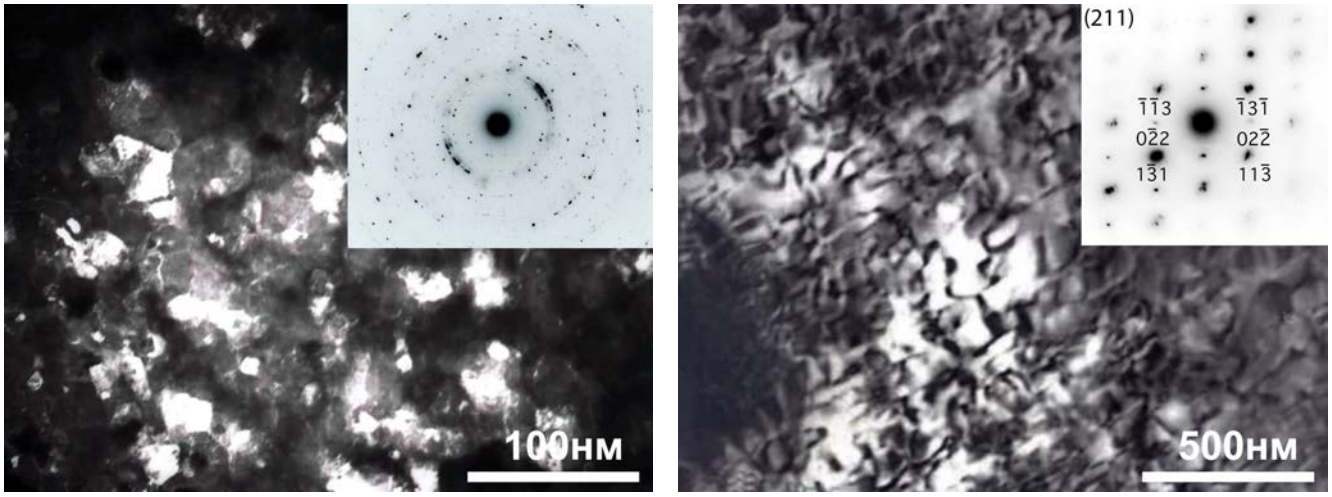
Увеличение числа оборотов при МПД до $n = 5$ оборотов привело к резкому измельчению зерна. Увеличение плотности колец на электронограммах служит четким подтверждением процесса измельчения и указывает на преобладание большеугловых разориентаций между нанозернами-кристаллитами (рисунок 4.21б). Отсутствие сверхструктурных отражений свидетельствует об отсутствии дальнего порядка. Изучение микроструктуры сплава $Cu_{72}Au_{24}Ag_4$ показало, что после МПД зерна имеют размер от нескольких нанометров до нескольких десятков нанометров (рисунок 4.21б).

Последующий нагрев пластически деформированных образцов приводит к укрупнению нанозерен. Для восстановления дальнего атомного порядка в МПД сплаве $Cu_{72}Au_{24}Ag_4$ был выбран ступенчатый отжиг по схеме 350 °C – 10 ч + 370 °C – 10 ч (рисунок 4.22а). Для сравнения на крупнозернистом сплаве



а) б)

Рисунок 4.21 — ПЭМ изображения микроструктуры сплава $Cu_{72}Au_{24}Ag_4$ после деформации при $P = 6$ ГПа, $n = 1/2$(а), $n = 5$ (б) и соответствующие микроэлектронограммы на вставках

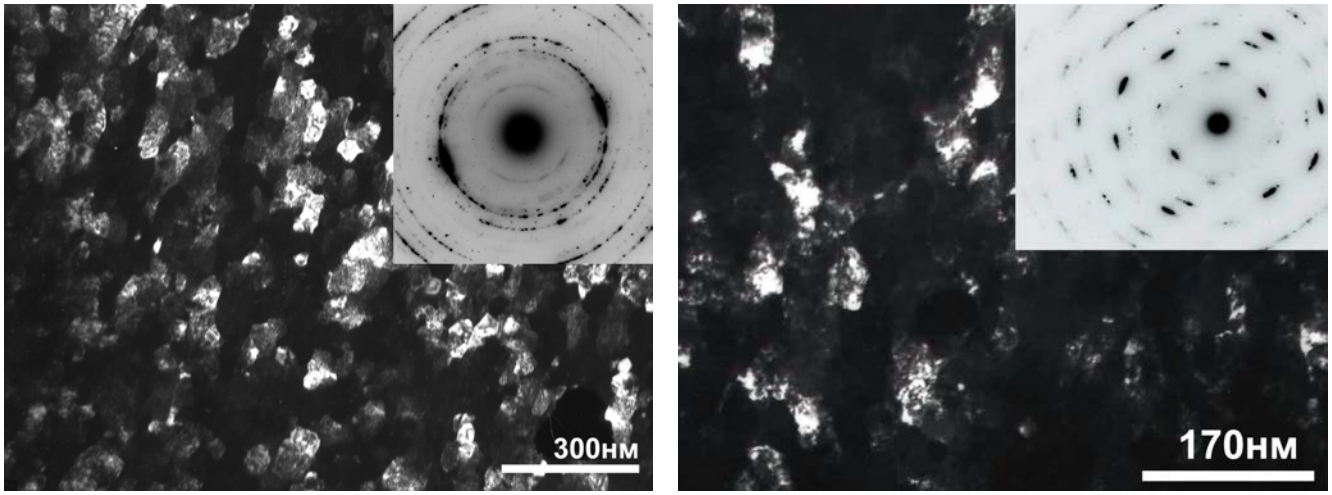


а) б)

Рисунок 4.22 — ПЭМ изображения микроструктуры сплава $Cu_{72}Au_{24}Ag_4$ после деформации при $P = 6$ ГПа, $n = 5$ и отжига 350 °C – 10 ч + 370 °C – 10 ч (а) или упорядочения от 430 °C до 200 °C со скоростью 10° в сутки в течение 23 суток (б) и соответствующие микроэлектронограммы (на вставках)

$Cu_{72}Au_{24}Ag_4$, предварительно обработанном на беспорядок, задавали классический режим упорядочения на полный атомный порядок: охлаждение от 430 до 200 °C со скоростью 10° в сут (рисунок 4.22б), в результате чего удалось наблюдать начало упорядочения, разрастание структуры термических доменов и расщепление сверхструктурных рефлексов, что также является подтверждением процесса упорядочения.

При МПД в сплаве 585 пробы наблюдается подобная картина, что и для сплава $Cu_{72}Au_{24}Ag_4$: высокая дисперсность наноструктурных зерен. Сплошные кольца на электронограммах также свидетельствовали об измельчении зерен. На сплаве 585 пробы также из состояния поставки задавалась следующая обработка: МПД проводили при $P = 6$ ГПа, $n = 5$; для создания зерен нужного размера применяли следующий режим ступенчатой термообработки: 300 °С – 1 ч + 290 °С – 1 ч + 280 °С – 1 ч + 270 °С – 1 ч. После чего большинство зерен в сплаве 585 пробы имели размер от 10 до 60 нм (рисунок 4.23а). Высокая однородность зеренно-субзеренной наноструктуры и явно



а) б)

Рисунок 4.23 — Микроструктура сплава 585 пробы после деформации при P=6 ГПа, n=5 и ступенчатого отжига (а) (300 °С – 1 ч + 290 °С – 1 ч + 280 °С – 1 ч+ 270 °С – 1 ч) или после отжига 250 °С – 4 ч (б) и соответствующие микроэлектронограммы (на вставках)

выраженный кольцевой характер рефлексов на микроэлектронограммах свидетельствовали о значительном однородном измельчении зерна, а наличие на них после дополнительного низкотемпературного отжига кольцевых распределений сверхструктурных отражений доказывает их атомное упорядочение (рисунок 4.23а). При этом термостабильность наноструктуры сохраняется вплоть до T_c [223]. При изотермическом отжиге сплава при 250 °С – 4 ч в процессе рекристаллизации также образовывались нанозерна размером менее 100 нм. На электронограммах рефлексы отдельных крупных зерен образовывали точечные сетки двойникового типа по системе $\{111\} < 11\overline{2} >$ (рисунок 4.23б). Как известно [168], в нами изученных сплавах системы Cu-Au-Ag наряду с атомным упорядочением возможно выделение обогащенных серебром частиц

(в частности на АФГ). Можно полагать, что в процессе отжига образование нанодисперсных выделений на основе Ag будет оказывать барьерное действие на рост нанозерен.

Как видно из таблицы 4.6, приведенный модуль упругости сплавов зависит от термомеханической обработки, сохраняя высокие значения. Нагрузку варьировали от 5 до 100 мН для того, чтобы оценить как меняются его значения в зависимости от глубины проникновения индентора.

Таблица 4.6 — Значения приведенного модуля упругости сплавов CuPd (ГПа)

Изучаемый сплав	Нагрузка (мН)				
	5	10	20	50	100
$Cu_{72}Au_{24}Ag_4$ (упоряд.)	134,44	171,39	155,38	147,85	129,79
$Cu_{72}Au_{24}Ag_4$ (разупор. стареющий)	115,13	108,57	108,42	122,26	117,06
585 проба (исх.)	135,30	131,73	133,38	148,27	151,71

4.6 Выводы по главе 4

1. В результате выполненных исследований были получены в наноструктурном ультрамелкозернистом состоянии модельные низкоомные атомноупорядоченные сплавы на основе Cu_3Pd, Cu_3Au и промышленный сплав 585 пробы, используя МПД и последующий отжиг.
2. МПД методом КВД или волочением наряду с тотальным атомным разупорядочением обеспечивает формирование высокопрочного наноструктурного ультрамелкозернистого состояния в данных сплавах. Процессы атомного разупорядочения и наноструктурирования происходят совместно.
3. Последующая термообработка сплавов в виде различных отжигов при температурах ниже T_c, протекающая в течение 0,5; 1 ч и более, сохранив ультрамелкозернистость и, как следствие, повышенные прочностные свойства, обеспечила вследствие повышенной дефектности ускоренное атомное упорядочение сплавов, а в сплавах Cu_3Pd привела к формированию столбчатой длиннопериодической структуры вместо слоистой.

4. В УМЗ сплавах на основе золота, модельном $Cu_{72}Au_{24}Ag_4$ и промышленном 585 пробы, способных испытывать распад с дисперсионным твердением, последующий отжиг также обеспечил их атомное упорядочение, а следовательно, существенное улучшение механических и электрических свойств. Кроме того, сделан вывод, что при отжиге после МПД реализуется эффект торможения роста нанозерен за счет барьерного действия нанодисперсных выделений, обогащенных серебром.
5. На примере сплава Cu_3Pd установлены этапы последовательного развития МПД, начиная с умеренных значениях величины деформации до сверхбольших ($e = 7{,}3$), ответственных за формирование субмикро- и нанокристаллических состояний. Обнаружен эффект ускорения кинетики атомного упорядочения сплава после предварительной МПД за счет комплексной реакции первичной рекристаллизации и атомного упорядочения по механизмам гомогенного и, особенно, деформационно-индуцированного гетерогенного роста доменов.
6. Разработанный деформационно-термический способ, сочетающий МПД волочением (или прокаткой при комнатной температуре) и отжиг, был апробирован для получения высокопрочной пластичной проволоки атомноупорядоченного сплава Cu_3Pd. Достигнуты высокие прочностные ($\sigma_{0.2}$ в пределах $550 \div 750$ МПа; σ_B – $670 \div 1000$ МПа) и пластические (δ в пределах 5-11 %) свойства атомноупорядоченной проволоки. Данный способ может быть эффективно использован для получения высокопрочных наноструктурных низкорезистивных и электроконтактных ультрамелкозернистых материалов.

Основные результаты данной главы опубликованы в статьях [219; 220; 225].

5 Структура и свойства сплава Cu_3Pd после МПД при криогенной температуре и последующих отжигов

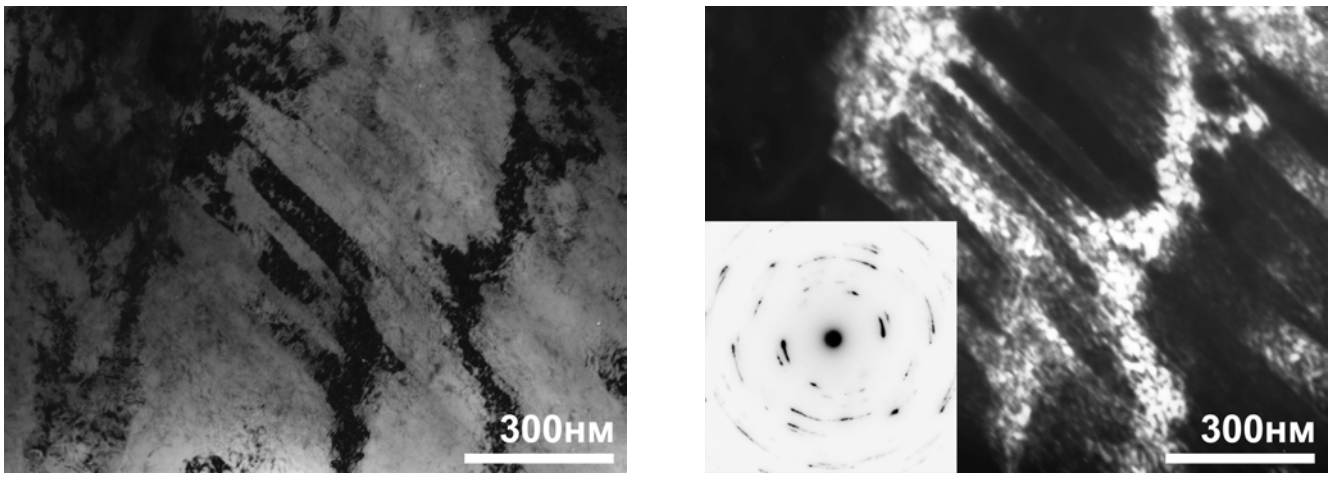
Ранее нами было показано, что наряду с созданием высокопрочной ультрамелкозернистой структуры можно влиять на кинетику атомного упорядочения путем предварительной МПД и последующего отжига сплава. Кроме того, очень важно точно подобрать температуру и время выдержки для создания максимально выгодных условий протекания процесса атомного упорядочения.

Можно было полагать, что понижение температуры МПД должно подавить процессы динамического возврата и рекристаллизации и, тем самым сохранив высокую плотность дислокаций, активизировать механическое двойникование как механизм дополнительной пластической деформации и измельчения структуры изучаемых сплавов. Это может позволить повысить эффективность механо-деформационной криогенной МПД по сравнению с МПД при комнатной температуре, а значит и повлияет на структуру, физико-механические свойства, степень и кинетику их атомного упорядочения.

5.1 Влияние криогенной МПД на структуру и твердость Cu_3Pd

Было обнаружено, что в процессе криодеформации методом КВД при умеренных величинах истинной деформации $e = 1{,}7$ ($n = 0{,}5$ оборотов), наряду с образованием ячеистой дислокационной субструктуры формируются деформационные двойники и микрополосы, как показано на рисунках 5.1а, 5.1б. Вместе с тем, заметного измельчения зеренной структуры сплава не было установлено. Поэтому в соответствии с результатами главы 4 для обеспечения данных механизмов фрагментации структуры сплава было выполнено КВД на 5 и 10 оборотов.

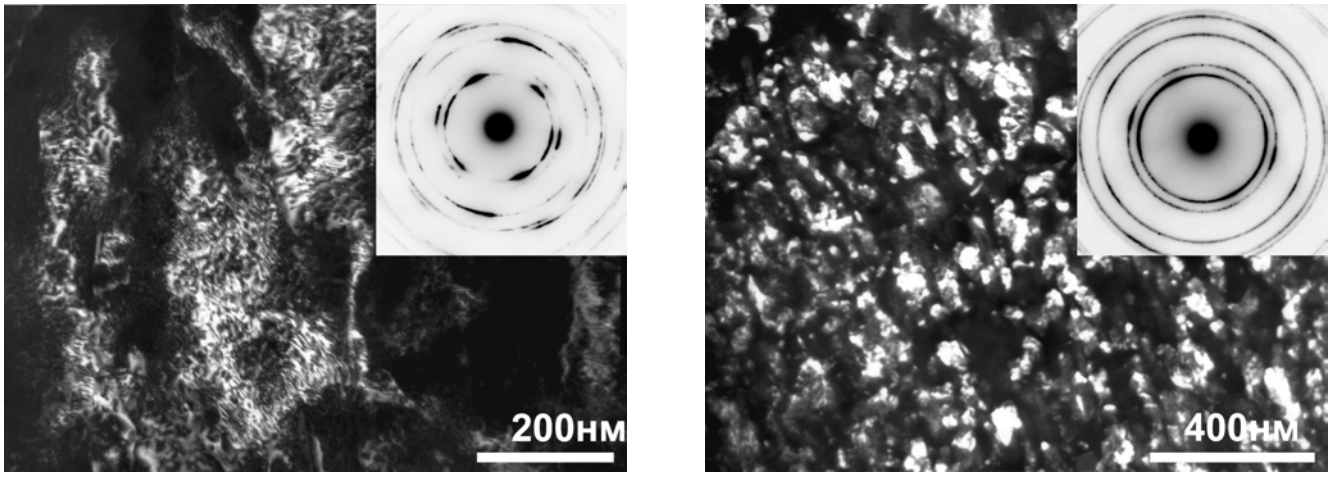
Действительно, после 5 оборотов наблюдалось сильное измельчение зерен,при этом на электронограммах рефлексы начинают распределяться по кольцам (рисунок 5.2а). С возрастанием оборотов до $n = 10$ происходило однородное измельчение зерен уже до наноструктурного состояния, средний размер зерна близок 50 нм (рисунок 5.2б). При этом электронограммы имели



а) б)

Рисунок 5.1 — Светло- (а) и темнопольные (б) ПЭМ изображения и соответствующая микроэлектронограмма (на вставке) сплава Cu_3Pd после криогенной МПД на $n = 0{,}5$ оборотов

завершенный кольцевой вид, что также говорит о сильном измельчении зерен. Максимальная величина истинной деформации $e = 7{,}3$ была достигнута при $n = 10$ оборотов . Из рисунка 5.2б видно, что степень нанофрагментации при одинаковых условиях при криогенной или комнатной температурах качественно аналогичны.



а) б)

Рисунок 5.2 — Темнопольные ПЭМ изображения структуры и соответствующие им микроэлектронограммы (на вставках) сплава Cu_3Pd, подвергнутого МПД на $n = 5$ оборотов (а) и $n = 10$ (б) при температуре кипения жидкого азота

В целом, по-видимому, криоМПД протекает качественно аналогично МПД при комнатной температуре, за исключением выявленных различий в степени диспергирования (см. рисунки 4.5 и 5.2) и накопленного упрочнения сплава, что

следует из данных по микротвердости (см. таблицу 5.1). Это можно объяснить ожидаемым выполнением механизма криодвойникованием и, с другой стороны, торможением аннигиляционных процессов при формировании дефектной деформационной субструктуры.

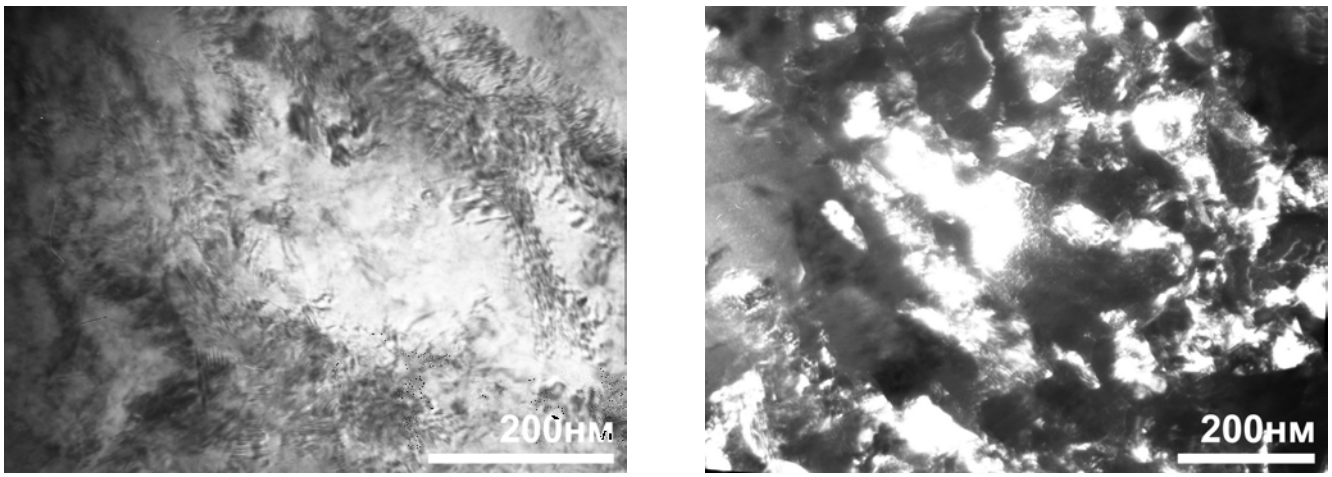
Таблица 5.1 — Усредненные значения микротвердости сплава $Cu_{75}Pd_{25}$ от режима термомеханической обработки ($P = 6$ ГПа, время отжига 1 ч)

Обработка	Микротвердость HV, МПа
–	1314
крио МПД $n = 1/8$	2569
крио МПД $n = 1/4$	2971
крио МПД $n = 1/2$	3001
крио МПД $n = 1$	3040
крио МПД $n = 5$	4384
крио МПД $n = 10$	4707
крио МПД $n = 5$ + 350 °C	4207
крио МПД $n = 5$ + 400 °C	3217
крио МПД $n = 5$ + 450 °C	2500
крио МПД $n = 5$ + 500 °C	2275

5.2 Влияние последующих отжигов на структуру и свойства Cu_3Pd

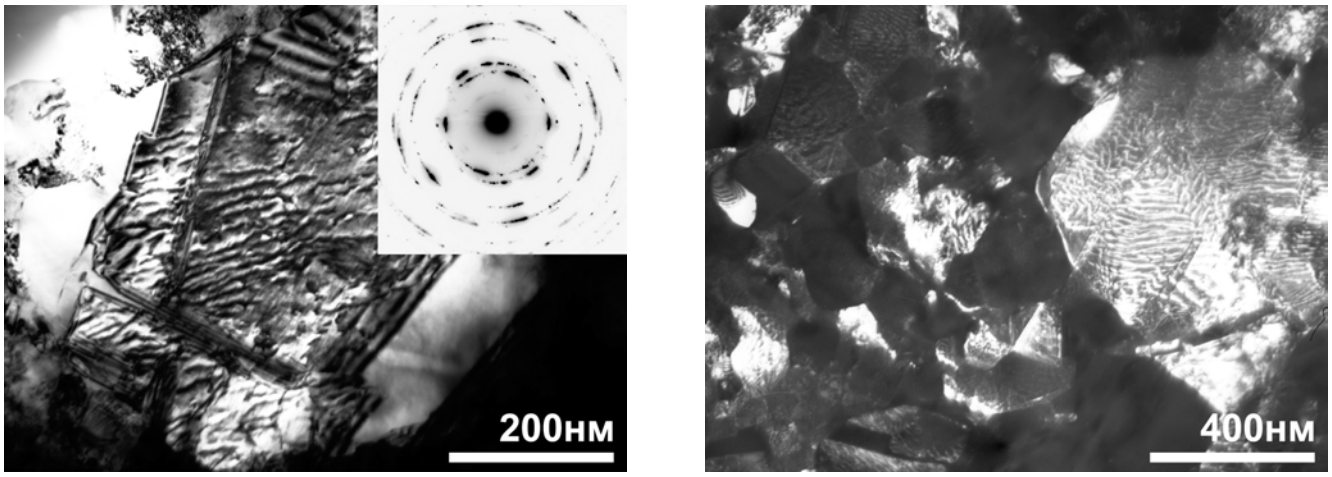
Для обеспечения релевантного сравнения были выбраны режимы отжига, аналогичные исследованным режимам при комнатной температуре. В таблице 5.1 приведены использованные в настоящей работе режимы изотермических термообработок и соответствующие им значения микротвердости.

Отжига при 350 °C сплава, подвергнутого криоМПД, активизировал процессы первичной рекристаллизации, которые наступают заметно быстрее, чем для комнатной температуры, однако данный режим не обеспечил заметный рост зерен, как видно из рисунка 5.3 все еще сохраняется текстура и определенная ориентация зерен.



а) б)

Рисунок 5.3 — Светло и темнопольные ПЭМ изображения структуры (а, б) сплава Cu_3Pd, криоМПД на $n = 10$ и последующего отжига на 350 °C, 1 ч

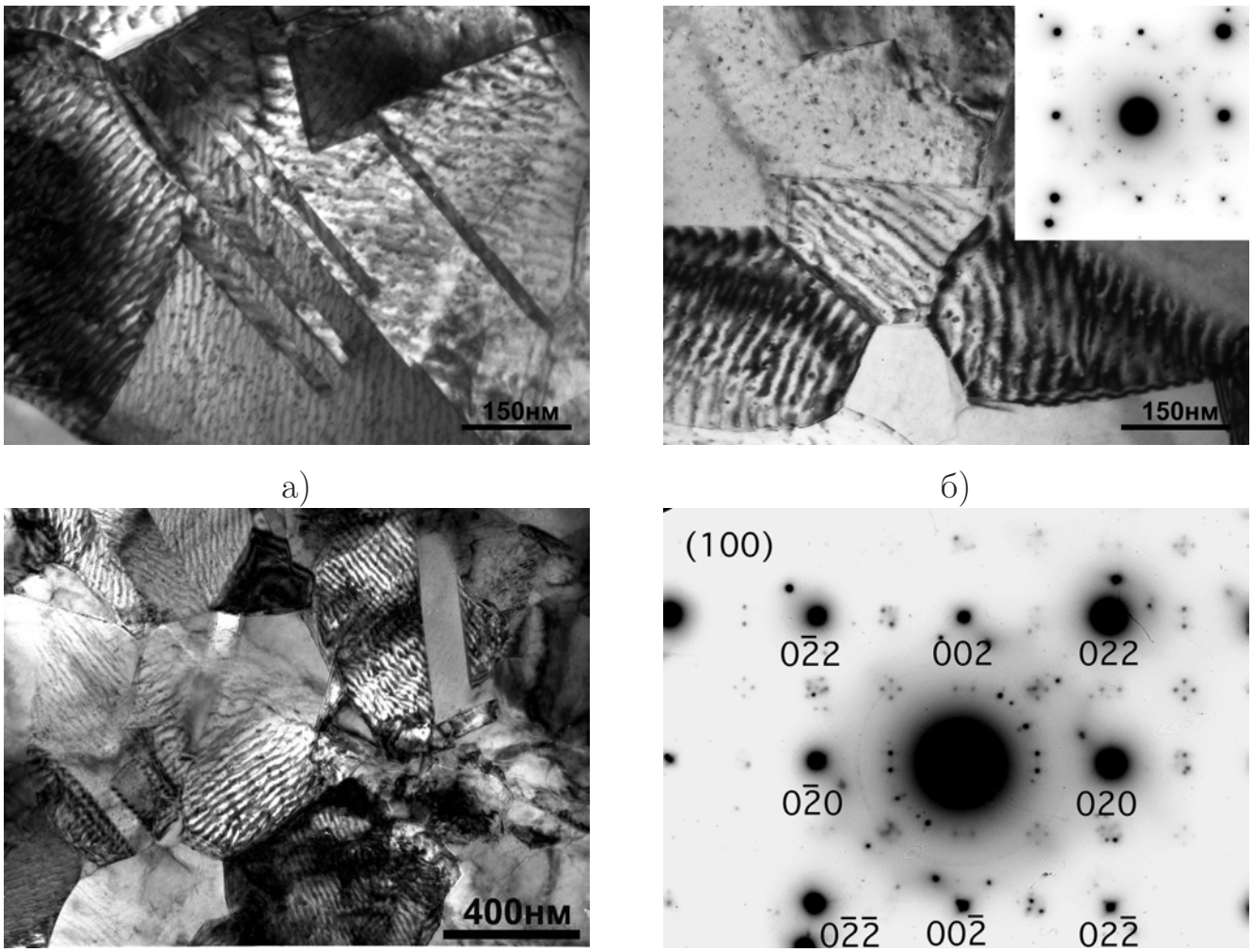


а) б)

Рисунок 5.4 — Светло- и темнопольные ПЭМ изображения структуры (а, б) и соответствующая им микроэлектронограмма (на вставке) сплава Cu_3Pd, после криоМПД на $n = 10$ и последующего отжига 400 °C, 1 ч

После отжига при 400-450 °C сплава, подвергнутого МПД, наблюдается полосчатый контраст, связанный с появлением антифазных доменов, наличие сверхструктурных рефлексов на электронограммах свидетельствует об атомном упорядочении (см. рисунки 5.4, 5.5).

Из анализа типичных изображений микроструктуры и микроэлектронограмм, приведенных на рисунках 5.4, 5.5, следует также, что формирование ультрамелко- и мелкозернистой структуры в процессе отжига происходит в сплаве, подвергнутом криогенной МПД на те же величины, при более низкой температуре и в течение меньшего времени, чем при комнатной температуре.

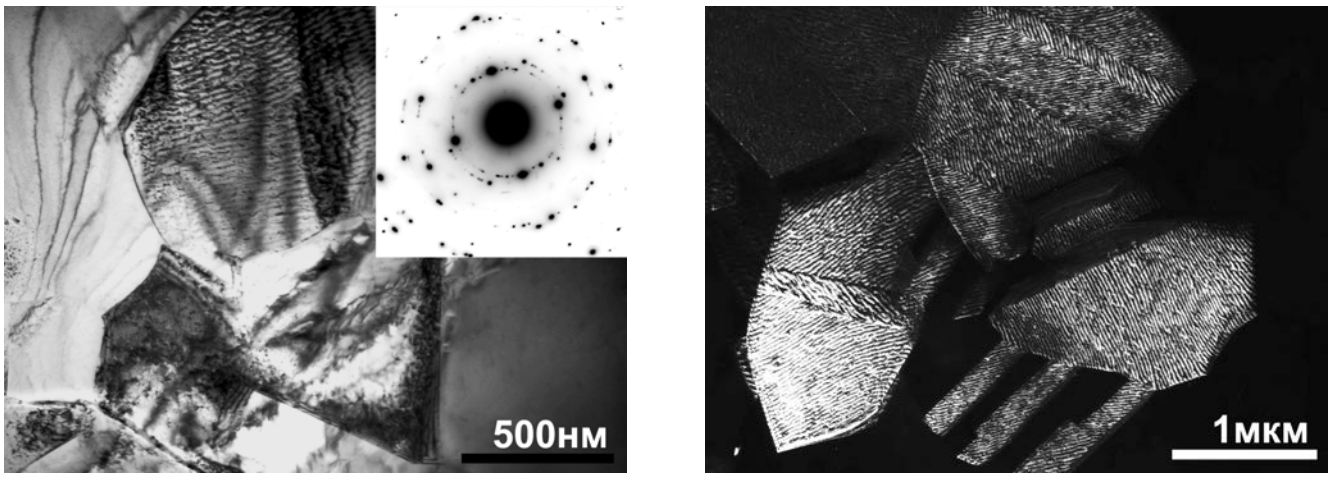


а) б) в) г)

Рисунок 5.5 — Светлопольные ПЭМ изображения (а-в) структуры и соответствующие им микроэлектронограммы (б, г) сплава Cu_3Pd после криогенной МПД на $n = 5$ оборотов и последующего отжига при 450 °C в течение 1 ч

Атомноупорядоченная структура сплава, представленная на рисунке 5.5, сформировалась после отжига на 450 °C уже после 1 ч выдержки, тогда как для сплава, продеформированного при комнатной температуре, подобная ультрамелкозернистая атомноупорядоченная структура возникла лишь после отжига 24 ч при той же температуре 450 °C (см. рисунок 4.11). Неупорядоченная структура сплава после отжига 500 °C, 1 ч приведена на рисунке 5.6.

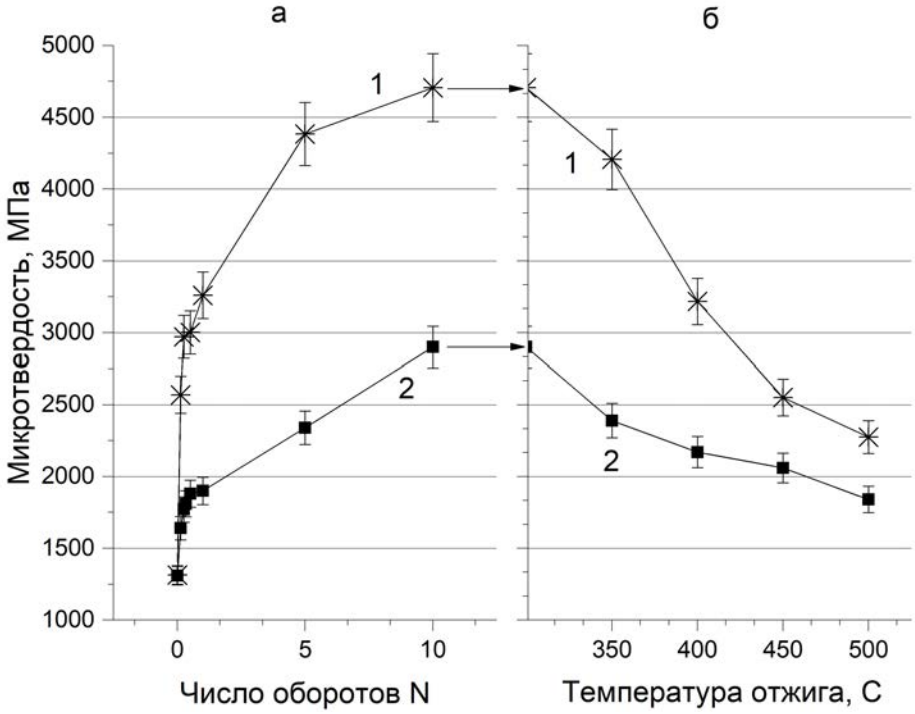
Измерение микротвердости проводили от центра в трех направлениях по радиусу. На рисунке 5.7 представлена зависимость микротвердости сплавов после криодеформации (кривая 1) и МПД при комнатной температуре (кривая 2) от числа оборотов и температуры отжига. Обнаружено, что микротвердость после криогенной МПД примерно в 1,5 раза (на 1000-1500 МПа) больше, чем



а) б)

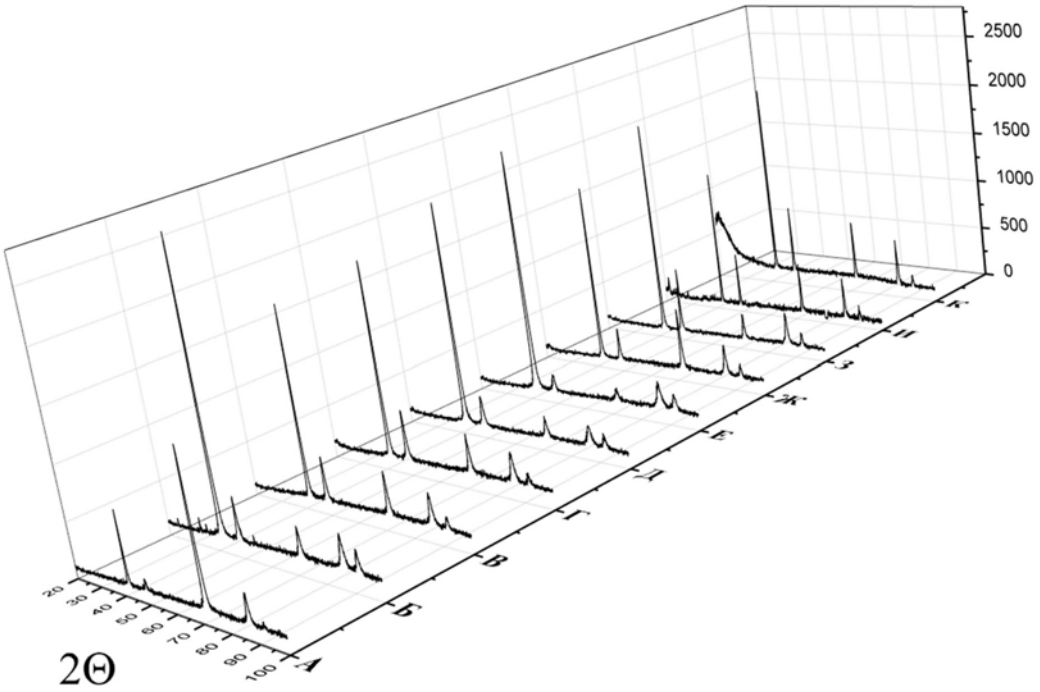
Рисунок 5.6 — ПЭМ изображения структуры и соответствующая микроэлектронограмма разупорядоченного сплава Cu_3Pd после криоМПД на $n = 5$ оборотов и последующего отжига при 500 °C в течение 1 ч

после МПД при комнатной температуре. Вместе с тем, значения микротвердости сплава, подвергнутого МПД при жидком азоте или комнатной температуре, после последующих отжигов сближаются по мере увеличения температуры отжига, оставаясь на достаточно высоком уровне.



1 – криодеформация, 2 – деформация при КТ

Рисунок 5.7 — Микротвердость сплава Cu_3Pd после различных условий МПД (а) и последующего отжига (б)



(А) – $n = 1/8$; (Б) – $n = 1/4$; (В) – $n = 1/2$; (Г) – $n = 1$; (Д) – $n = 5$; (Е) – $n = 10$; (Ж) – $n = 5 + 350$ °С 1 ч; (З) – $n = 5 + 400$ °С 1 ч; (И) – $n = 5 + 450$ °С 1 ч; (К) – $n = 5 + 500$ °С 1 ч;

Рисунок 5.8 — Рентгеновские дифрактограммы сплава Cu_3Pd после криодеформации и последующих отжигов на различные величины

Данные РСФА показывают динамику изменения структуры сплава и измельчения зерен при деформации. Видно (рисунок 5.8), что при умеренных значениях величины истинной деформации (до 1/2 оборота) интенсивность и уширение пиков несколько изменяются, а начиная с $n = 1$ оборот прослеживается более заметное уменьшение интенсивности пиков и возрастание их уширения (рисунок 5.9), что объясняется нарастанием искажений кристаллической решетки и измельчением зеренно-субзеренной структуры. После отжига при Т = 350 - 500 °С происходит прогрессивное снижение эффекта уширения Брэгговских линий и, напротив, рост их максимальной (пиковой) интенсивности (рисунок 5.10). Важно, что данные РСФА согласуются с данными ПЭМ, а также имеют подобный характер с поведением сплава после МПД при комнатной температуре.

В МПД сплавах при определенной температуре начинается аномальный рост зерен (рисунки 5.11, 5.12). Видно, что после криоМПД и последующего

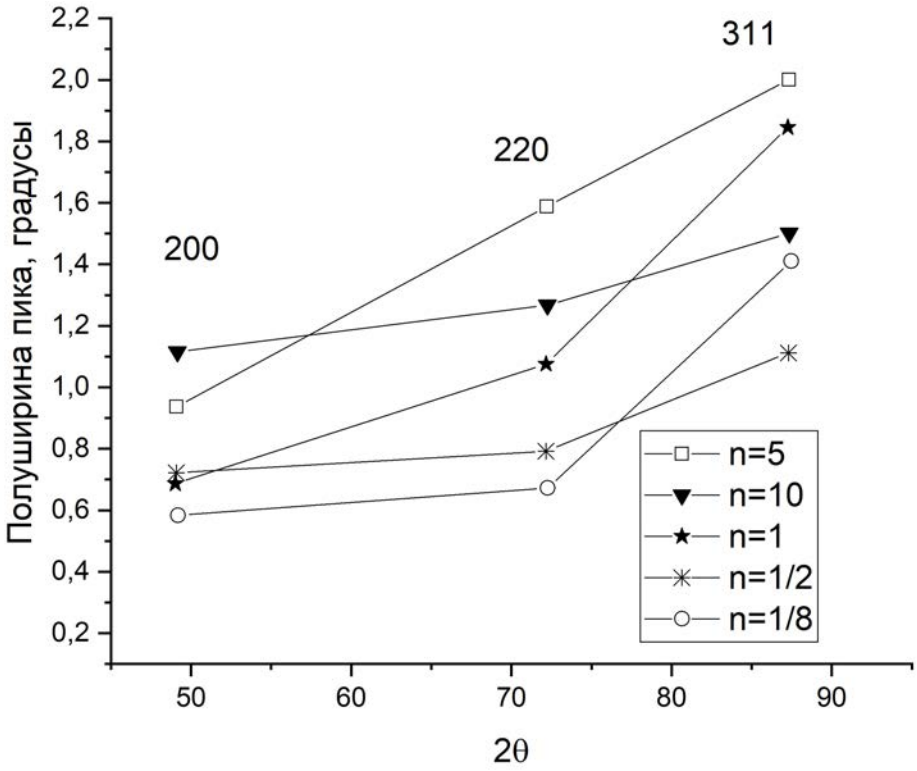


Рисунок 5.9 — Зависимость полуширины рентгеновских пиков для сплава $Cu_{75}Pd_{25}$ от числа оборотов и величины криодеформации

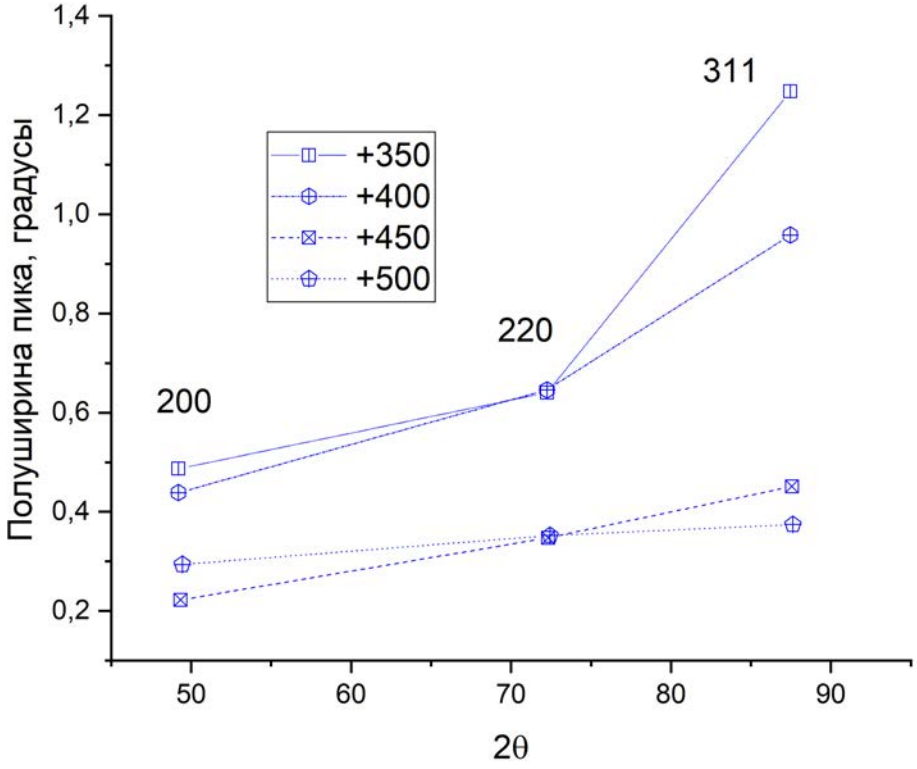
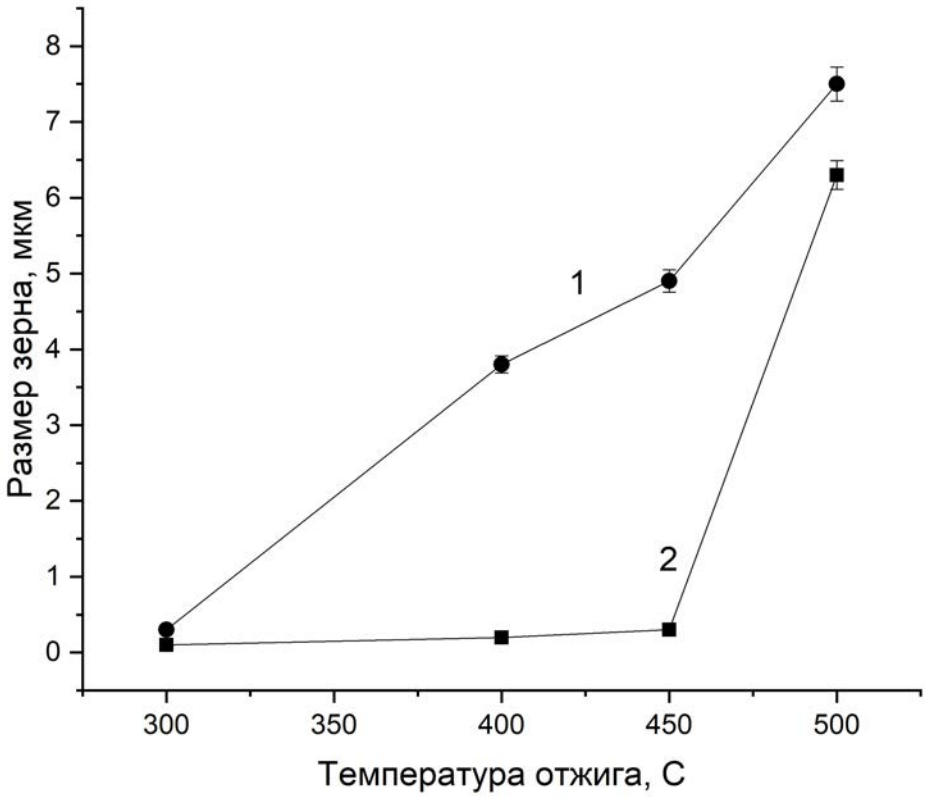


Рисунок 5.10 — Зависимость полуширины рентгеновских пиков для сплава $Cu_{75}Pd_{25}$ от температуры изохронных отжигов



1 – криодеформация, 2 – деформация при КТ

Рисунок 5.11 — Температурная зависимость максимального размера зерен после МПД при разных температурах и последующего изотермического отжига в течение 1 ч

изотермического отжига рекристаллизация начинается при существенно меньших температурах (выше 300 °C), чем после МПД при комнатной температуре (выше 450 °C).

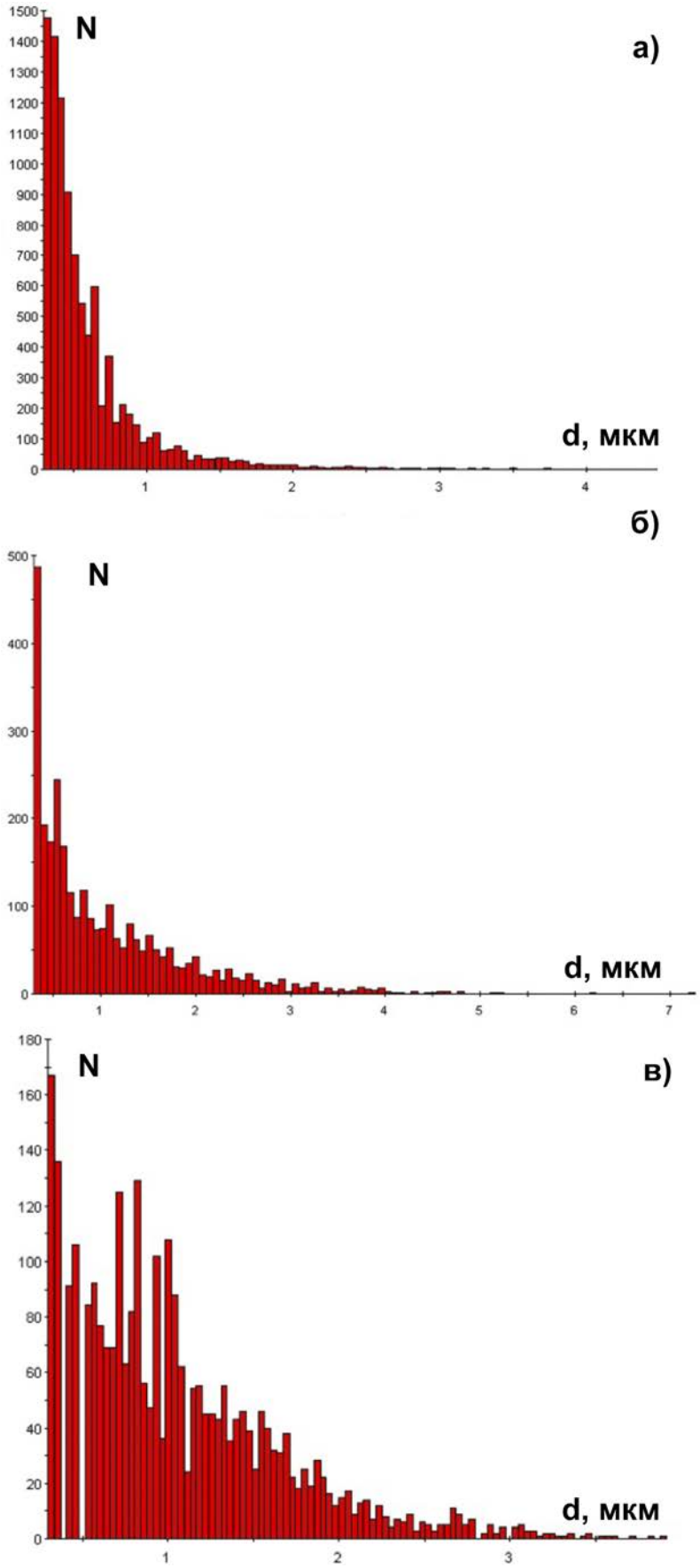


Рисунок 5.12 — Гистограммы распределения зерен для сплава Cu_3Pd после деформации и отжига на $n = 5$ и отжига 400 °C 1 ч (а), 450 °C 1 ч (б), 500 °C 1 ч (в)

5.3 Выводы по главе 5

1. Использование криоМПД обеспечивает более сильное, чем МПД на те же величины при комнатной температуре, упрочнение сплава Cu_3Pd.
2. Эффект бóльшого упрочнения сохраняется и после применения низкотемпературного отжига (особенно при 300 - 400 °C) на атомное упорядочение УМЗ сплава.
3. Обнаружен эффект существенного ускорения кинетики рекристаллизационного роста атомноупорядоченных зерен и, следовательно, эффективной диффузии при отжиге сплава Cu_3Pd после криоМПД по сравнению даже с МПД при комнатной температуре при условии сохранения в сплаве УМЗ структуры. Кратковременный низкотемпературной отжиг позволяет получить атомноупорядоченное состояние, при этом не увеличив в значительной степени размер зерна и сохранив электросопротивление на низком уровне.
4. Данный криодеформационно-термический способ при определенных оптимальных условиях может быть эффективно использован для получения высокопрочных наноструктурных низкорезистивных и электроконтактных сплавов системы $Cu - Pd$ и $Cu - Au$.

Основные результаты данной главы опубликованы в статье [226].

6 Влияние атомного упорядочения и зеренной структуры на электрическое сопротивление сплавов

6.1 Сплавы Cu_3Pd и $Cu_{72}Pd_{28}$ в исходном состоянии

Параллельно с изучением микроструктуры, фазовых превращений и дюрометрических свойств производились измерения электросопротивления ρ(T) изучаемых сплавов. Было установлено, что низкие значения электросопротивления, соответствующие исходному предельно атомноупорядоченному состоянию сплавов, определяются их химическим составом. Результаты измерений электросопротивления ρ(T) исходных атомноупорядоченных сплавов Cu_3Pd и $Cu_{72}Pd_{28}$ представлены на рисунках 6.1, 6.2.

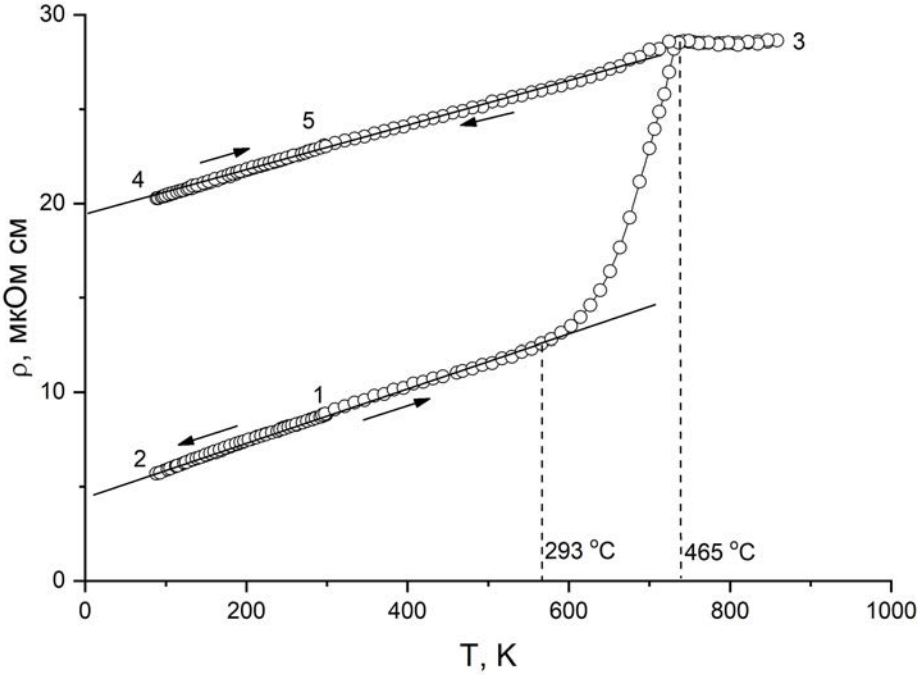


Рисунок 6.1 — Температурная зависимость электросопротивления ρ(T) сплава $Cu_{75}Pd_{25}$ (стрелками и цифрами показана последовательность изменения температуры)

Можно видеть, что при нагреве выше 600 K в течение выполнения измерений ρ(T) со скоростью 5-10 K/мин начинается процесс атомного разупорядочения сплавов, сопровождаемый прогрессирующим нелинейным повышением

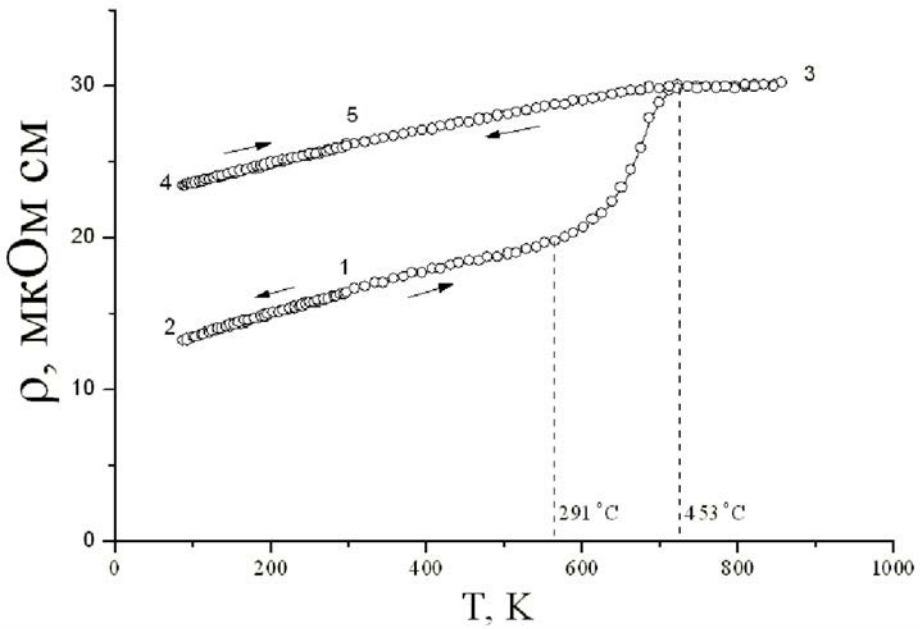


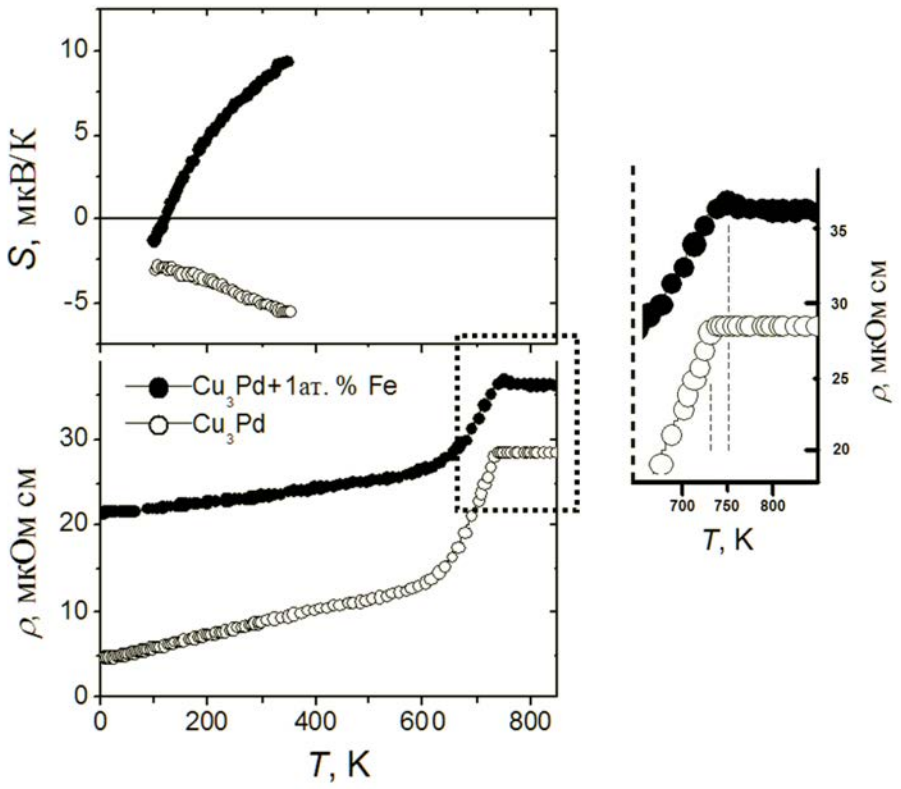
Рисунок 6.2 — Температурная зависимость электросопротивления ρ(T) сплава $Cu_{72}Pd_{28}$ (стрелками и цифрами показана последовательность изменения температуры)

величины электросопротивления, которое завершается при достижении температуры Курнакова T_c.

Если температуры начала процесса атомного разупорядочения для обоих сплавов практически совпадают (566 и 564 K, соответственно), то величина T_c значительно (почти на 10 K) выше для стехиометрического сплава $Cu_3Pd(Cu_{75}Pd_{25})$ (738 и 726 K, соответственно). После завершения процесса атомного разупорядочения при нагреве вплоть до 900 K измерения ρ(T) выполнялись уже при охлаждении сплава (см. рисунки 6.1, 6.2). В этом случае ρ(T) практически линейно снижается ниже T_c, указывая на развитие атомного упорядочения (поскольку ниже T_c наклон линейной зависимости ρ(T) изменился). Вместе с тем, очень вялая кинетика (очень низкая скорость) атомного упорядочения в сплавах системы Cu-Pd не обеспечивает в течение цикла измерения ρ(T) установления в сплавах предельного дальнего атомного порядка, возможного только за счет специальных термообработок. Это проявляется в существенном различии (практически втрое-вдвое) значений ρ(T) на восходящих и нисходящих кривых ρ(T) на рисунках 6.1, 6.2, отмеченном во всем интервале температур вплоть до критических. Еще можно отметить, что выше T_c оба сплава в разупорядоченном состоянии характеризуются близкими значениями электросопротивления (29-30 мк·Ом·см).

6.2 Сплавы $Cu_{74.5}Pd_{24.5}Fe_{1.0}$ и $Cu_{72}Au_{24}Ag_4$ в исходном состоянии

Рисунок 6.3 иллюстрирует влияние на электросопротивление ρ(T) и термоэдс S(T) однопроцентного легирования железом сплава Cu_3Pd в предельно упорядоченном состоянии. При добавлении 1 ат. %Fe, электросопротивление сплава Cu_3Pd, как и в случае нестехиометрического сплава $Cu_{72}Au_{24}Ag_4$ (рисунок 6.3), достаточно сильно возрастает. Следует отметить, что значительное увеличение остаточного (при T ∼ 0 K) сопротивления ρ_0 (более чем в четыре раза) частично компенсируется менее сильным возрастанием фононной составляющей ρ_{ph}(T). В данном случае об этом свидетельствует уменьшение наклона зависимости ρ(T) в интервале температур 100 ⩾ T ⩾ 600 K при переходе от двойного сплава Cu_3Pd к тройному сплаву $Cu_{74.5}Pd_{24.5}Fe_{1.0}$ (как и в случае сплава $Cu_{72}Pd_{28}$). Вместе с тем, электросопротивление легированного 1 ат. % Fe сплава в разупорядоченном состоянии (выше T_c) превышает 37 мк·Ом·см.



на вставке приведен участок кривых вблизи T_c

Рисунок 6.3 — Температурные зависимости электросопротивления ρ и термоэдс S предельно упорядоченных сплавов Cu_3Pd (○) и $Cu_{74.5}Pd_{24.5}Fe_{1.0}$ (●)

Отметим, что скорость нагрева образцов при измерении их электрических свойств составляла (5-10)К/мин. Удивительно, что температура T_c сплава Cu_3Pd+1 %Fe при этом возросла примерно на 10 К (см. вставку на рисунке 6.3). Хотя соответствующая величина прироста ρ(T) в окрестности температуры упорядочения $T \geqslant T_c = 738$ К при добавлении железа в сплав Cu_3Pd сравнительно уменьшилась, в целом повышение значения ρ(T) при добавлении Fe на кривой электросопротивления во всем интервале температур может указывать на замедление кинетики и снижение степени упорядочения в тройном сплаве. Об этом же может свидетельствовать наблюдаемое уменьшение размера C –доменов и антифазных термических доменов.

В рамках двухзонного (s-d)-приближения (как правило, справедливого для сплавов переходных металлов) результаты измерений ρ(T) можно рассматривать как указание на резкое возрастание плотности электронных состояний (ПЭС) на уровне Ферми E_F в d-зоне при добавлении железа в сплав Cu_3Pd, так как в этом случае все составляющие электросопротивления, в основном, определяются величиной n_d, согласно выражению [65; 227; 228]:

$$\rho = \rho(E_F)1 - (\pi^2/6)(k^B T)^2[3(n_d^{'}/n_d)^2 - n_d^{''}/n_d)]_{E_F} \qquad (6.1)$$

Здесь $\rho(E_F) \sim n_d$, а величины n_d, $n_d^{'}$ и $n_d^{''}$ - плотность состояний, первая и вторая производные функции ПЭС d-зоны в точке $= E_F$, соответственно, k_B – постоянная Больцмана.

Изменения электронной зонной структуры при добавлении железа в сплав Cu_3Pd сказываются и на поведении термоэдс. Из рисунка 6.3 видно, что в исследованном интервале (90 < T< 350 К) термоэдс упорядоченного сплава Cu_3Pd имеет достаточно большие для металлов значения. При добавлении железа в сплав Cu_3Pd наблюдается изменение знака наклона кривой S(T) и абсолютных значений термоэдс. Согласно двухзонному приближению Мотта [227],

$$S_d = -(\pi^2 k_B^2 T/3e)(\partial \ln \rho/\partial E)_{E_F} = -(\pi^2 k_B^2 T/3e)(3/2E_F - n_d^{'}/n_d)_{E_F} \qquad (6.2)$$

Так как в выражении 6.2 основным является второй член, то результаты измерений S(T) можно трактовать, как указание на существенную перестройку электронной зонной структуры вблизи E_F, сопровождаемую, скорее всего, даже сменой знака $n_d^{'}$. При этом отрицательный знак термоэдс и рост ее абсолютных

значений с увеличением температуры для упорядоченного сплава Cu_3Pd свидетельствует, что E_F лежит на правом склоне зависимости n(E) . Данный вывод согласуется с результатами зонных расчетов [229; 230]. Следует отметить, что термоэдс упорядочивающихся сплавов Cu_3Pd ведет себя подобно тому, как это наблюдается в близком по структурным особенностям сплаве Cu_3Au [148].

Аналогичное поведение изменения электросопротивления наблюдается при нагреве атомноупорядоченного сплава $Cu_{72}Au_{24}Ag_4$ (рисунок 6.4). Видно, что атомное разупорядочение происходит в интервале температур 565-645 K (272-372 °C). Но T_c при этом почти на 100 K ниже.

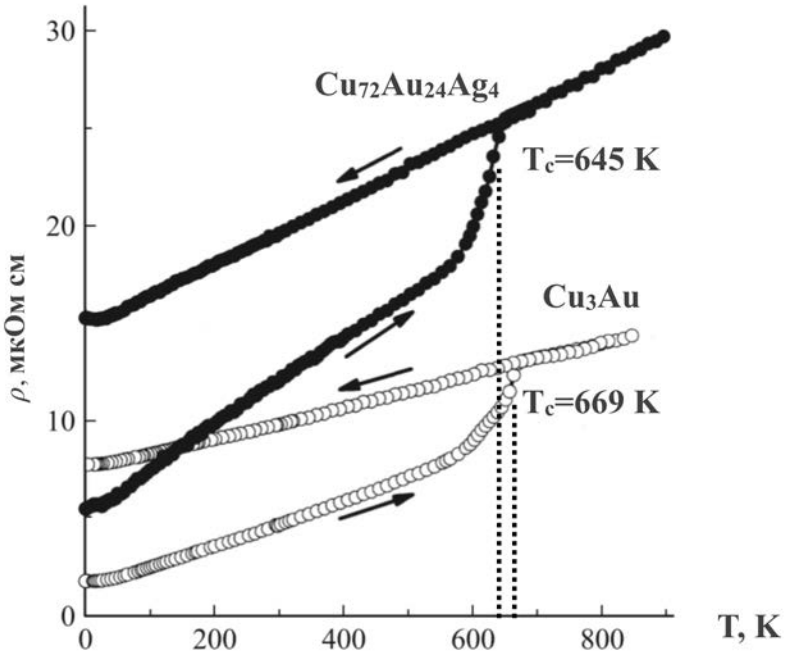


Рисунок 6.4 — Температурная зависимость электросопротивления ρ(T) сплава $Cu_{72}Au_{24}Ag_4$ и Cu_3Au (стрелками и цифрами показана последовательность изменения температуры)

6.3 Влияние МПД и УМЗ на структурно-фазовые превращения и температурную зависимость электросопротивления Cu_3Pd

Температурную зависимость ρ(T) определяли и на исходном предельно упорядоченном сплаве Cu_3Pd, подвергнутом затем при комнатной температуре КВД на 5 оборотов. При охлаждении от комнатной до температуры кипения жидкого азота ρ(T) имеет практически линейный ход (рисунок 6.5, точки 1-2).

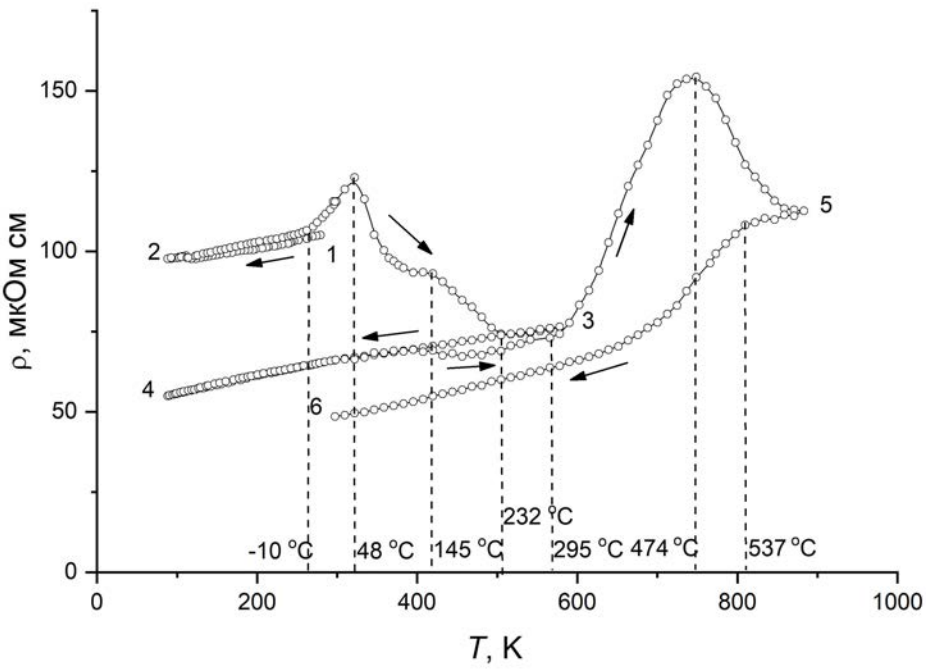


Рисунок 6.5 — Температурная зависимость электросопротивления атомноупорядоченного сплава $Cu_{75}Pd_{25}$ деформированного КВД на $n = 10$ (стрелками и цифрами показана последовательность изменения температуры)

Изменение ρ(T) при нагреве от температуры жидкого азота имеет сложный характер. Нагрев от -10 до 50 °C сопровождается интенсивным увеличением электросопротивления, обусловленным, очевидно, образованием в разупорядоченном наноструктурированном сплаве кластеров–зародышей упорядоченной фазы критического наноразмера. Затем при дальнейшем протекании процесса атомного упорядочения при комплексной реакции одновременно с рекристаллизацией, росте упорядоченных зерен - нанодоменов, релаксации напряжений и аннигиляции структурных дефектов происходит снижение хода ρ(T) в две стадии (до 145 °C и до 230 °C).

Слабое монотонное увеличение ρ(T) в интервале температур 230–295 °C сменяется прогрессирующим ростом вследствие процесса атомного разупорядочения вплоть до его завершения (295–475 °C). Последующий спад электросопротивления в условиях вторичной и собирательной рекристаллизации в разупорядоченном состоянии (при нагреве до 600 °C и при последующем охлаждении) продолжается вплоть до 810 K (537 °C). Данную температуру, по-видимому, можно считать точкой T_c начала атомного упорядочения сплава в сформировавшемся УМЗ-состоянии. Ниже точки 5 отчетливо выделяется три стадии уменьшения ρ(T): от 600 до 537 °C, от 537 до 300 °C, от 300 °C

до комнатной температуры (точка 6). Вторую стадию следует связать с атомным упорядочением. Обращает на себя внимание рост температуры T_c от 738 К до 810 К в УМЗ сплаве. Это, очевидно, может быть обусловлено изменением механизма зарождения и ускорением кинетики атомного упорядочения в УМЗ сплаве Cu_3Pd, обладающем большой протяженностью межзеренных границ повышенной дефектности. В таком случае они становятся местами для гетерогенного зарождения доменов упорядоченной фазы, а при дальнейшем охлаждении ниже соответствующей температуры T_c включается обычный гомогенный механизм зарождения атомноупорядоченной фазы.

Для сравнения на рисунке 6.6 представлена температурная зависимость ρ(T) сплава Cu_3Pd после криоМПД КВД на 5 оборотов. Качественно она подобна данным на рисунках 6.1–6.4 и отличается от зависимости ρ(T) на рисунке 6.5. Объяснить наблюдаемые отличия можно, полагая, что, во-первых, криодеформация не приводит к тотальному атомному разупорядочению, а при нагреве происходит процесс термического разупорядочения в интервале (500–750 К), где 750 К является температурой T_c.

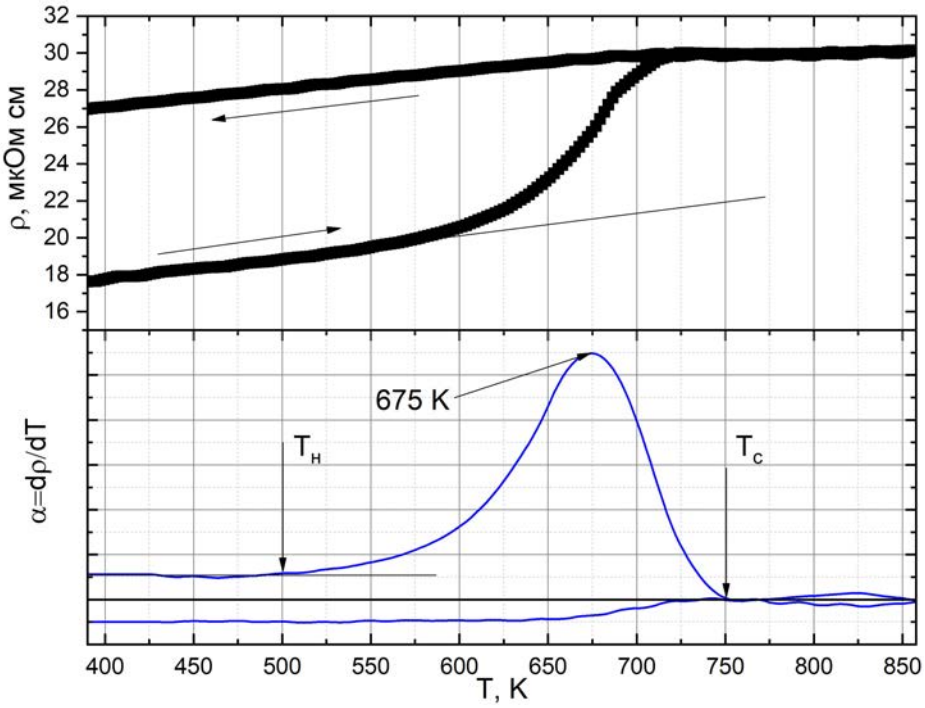


Рисунок 6.6 — Температурная зависимость электросопротивления для сплава Cu_3Pd после крио МПД КВД на $n = 5$ оборотов

6.4 Выводы по главе 6

1. Для изученных в работе сплавов были определены критические температуры T_c. Исследования показывают, что при отклонении от стехиометрии или однопроцентном легировании железом в предельно упорядоченном сплаве на основе Cu_3Pd происходят изменения кристаллической структуры, сопровождаемые значительными изменениями электронных свойств. Наряду с уменьшением степени атомного упорядочения в сверхструктуре $L1_2$ – Cu_3Pd возрастает дефектность за счет измельчения термических антифазных и С - доменов и их большей протяженности, что вносит дополнительный вклад в уменьшение интегральной степени дальнего порядка сплава.
2. Кроме того, при анализе полученных данных обнаружено два важных эффекта: температура T_c существенно возросла (с 465 до 535 °C) при отжиге сплава Cu_3Pd в исходном наноструктурном ультрамелкозернистом состоянии; одновременно с этим существенно ускорилась кинетика атомного упорядочения как при изотермической обработке после МПД, так и при последующем охлаждении после нагрева выше температуры T_c.
3. В согласии с проведенными микроструктурными исследованиями в данных сплавах с замедленной кинетикой атомного упорядочения при отжиге в обычном микроструктурном состоянии МПД приводит к тотальному атомному разупорядочению, высокой дефектности и формированию тотального наноструктурного УМЗ состояния. При последующей отжиге атомное упорядочение проходит уже по комплексной реакции одновременно с рекристаллизацией при участии доминирующих механизмов гетерогенного и гомогенного зарождения в условиях ускоренной диффузии атомов и кинетики роста атомноупорядоченных доменов.

Основные результаты данной главы опубликованы в статьях [225; 231; 232].

7 Влияние импульсного лазерного воздействия на структуру и свойства сплава Cu_3Pd

При использовании низкоомных электрорезистивных и электроконтактных сплавов важное научно-практическое значение имеют вопросы надежности и эффективности соединений электрических проводников, особенно в случае миниатюрности их конструкций. К одной из высокоэффективных современных технологий, способных решать различные задачи, и в том числе обеспечение надежных соединений, относится импульсное лазерное воздействие.

Для определения всего спектра воздействий на изучаемые сплавы посредством лазерной обработки были выбраны режимы термообработки лазером, лазерной сварки, а также резки. Для анализа влияния лазерного воздействия на структуру и свойства атомноупорядоченных сплавов на медной основе нами был использован наиболее подробно исследованный сплав стехиометрического состава Cu_3Pd.

Импульсное термическое лазерное воздействие (ИЛВ) осуществлялось на дисковых образцах в исходном неупорядоченном закаленном состоянии, кроме того, выполнялась лазерная сварка образцов данного сплава. В зависимости от мощности и длительности импульса области лазерного воздействия на заготовках сплава имели различный внешний вид (рисунок 7.1).

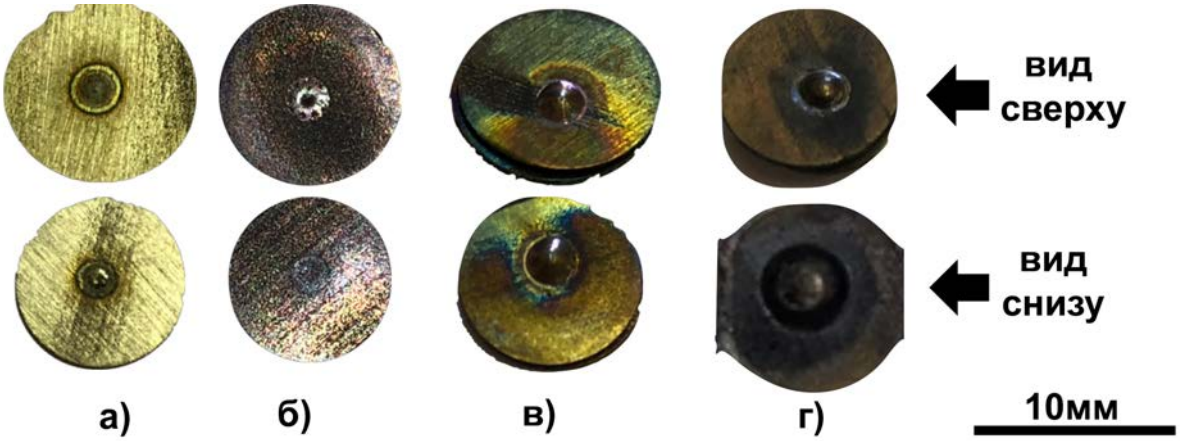


Рисунок 7.1 — Внешний вид области импульсного лазерного воздействия различной формы в зависимости от его режима: а) 1000 Вт; 0,1 с; б) 1000 Вт; 0,5 с; в) 2000 Вт; 0,1 с; г) 4000 Вт; 0,1 с

Термообработка традиционно применяется для повышения механических свойств путем нагрева приповерхностного слоя (термоупрочнение). В данном

случае повышение твердости можно было получить, например, за счет атомного упорядочения приповерхностного слоя неупорядоченного сплава Cu_3Pd, а также за счет улучшения зеренной микроструктуры сплава.

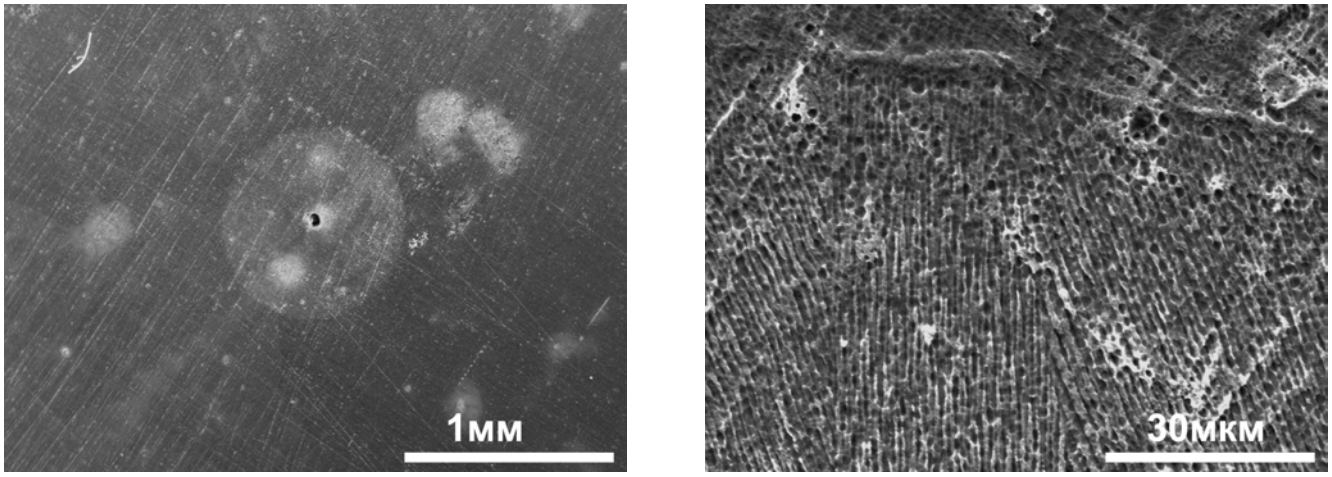
Наиболее технологичным способом в условиях производства является режим термоупрочнения, не требующий дополнительной механической обработки, а это значит, что нельзя выходить за пределы температуры плавления,что можно достичь лишь правильным подбором режима.

Импульсная лазерная сварка производилась также по различным режимам, при этом сваривали либо два плоских образца, либо три (рисунок 7.2).

Рисунок 7.2 — Внешний вид сбоку образцов после лазерной сварки: а) 2 образца в режиме сварки 2000 Вт; 0,1 с; б) 3 образца при сварке 4000 Вт; 0,1 с

7.1 Структура и свойства Cu_3Pd после лазерной термообработки

В исследованиях методом РЭМ границу зоны термического воздействия

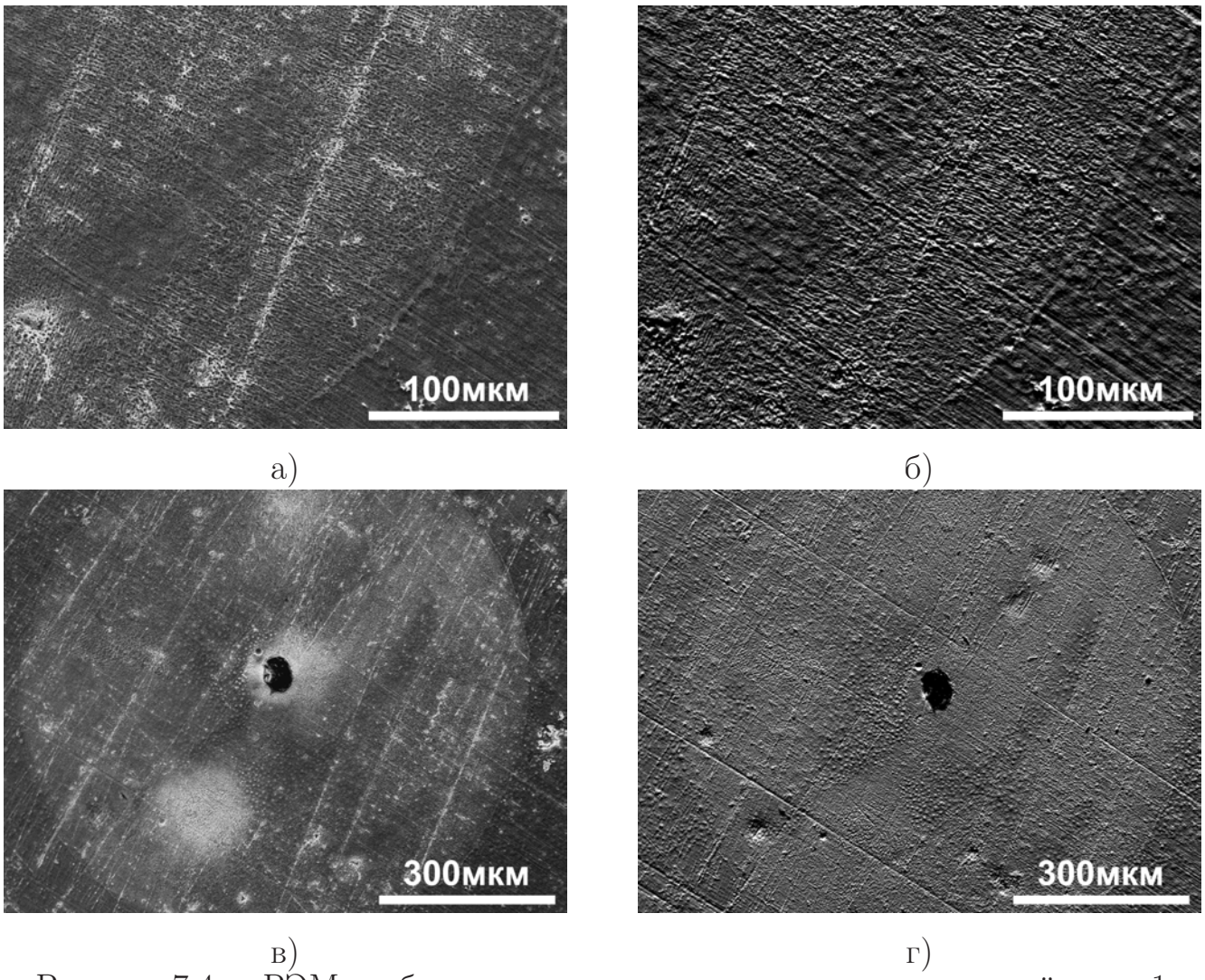


а) б)

Рисунок 7.3 — РЭМ изображения структур после лазерного воздействия 1 кВт; 0,1 с во вторичных (а) и обратно рассеянных электронах (б)

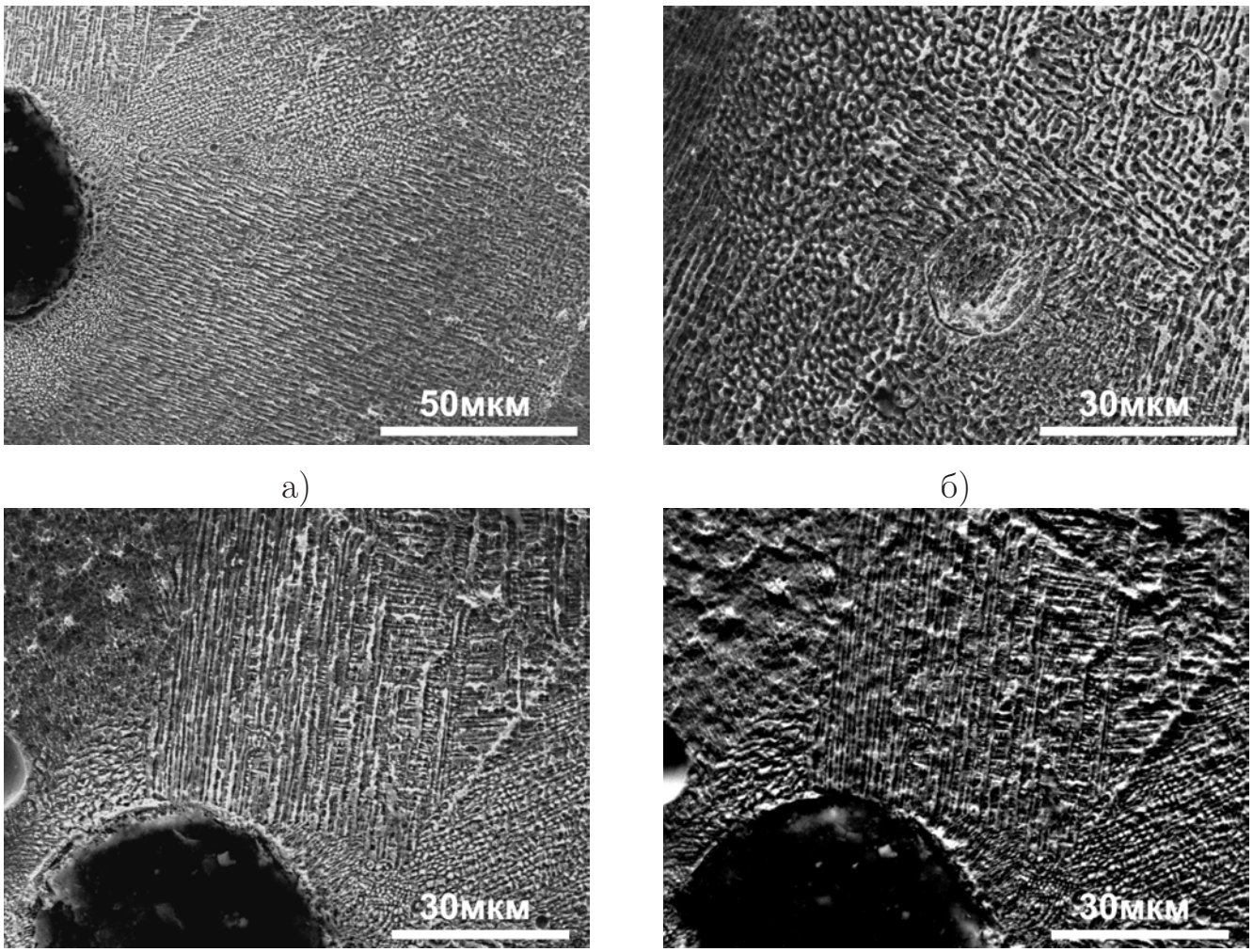
лазера было отчетливо видно уже при мощности 1 кВт и выдержки импульса 100 мс (рисунки 7.3, 7.4). В режиме обратно рассеянных электронов (BSE) удается различить не только текстуру, но и увидеть рельеф поверхности (рисунок 7.4б, 7.4г).

При более детальном рассмотрении была обнаружена дендритная ячеистая субструктура сплава, испытавшего плавление и последующее быстрое затвердевание (рисунок 7.5). Таким образом, в этом случае успевает частично пройти процесс химической ликвации по ячеистому типу с образованием внутри зерен полосовой субструктуры при флуктуациях элементного состава по Cu и Pd в пределах менее ± 1 ат. %.



а) б) в) г)

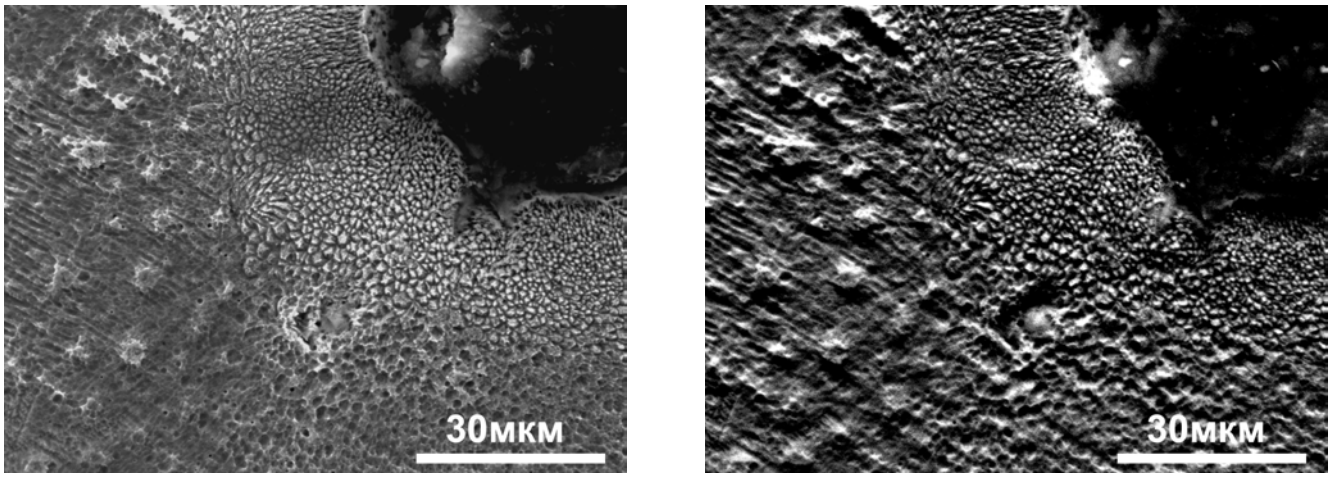
Рисунок 7.4 — РЭМ изображения структур после лазерного воздействия 1 кВт; 0.1 с во вторичных (а, в) и обратно рассеянных электронах (б, г)



а) б)

в) г)

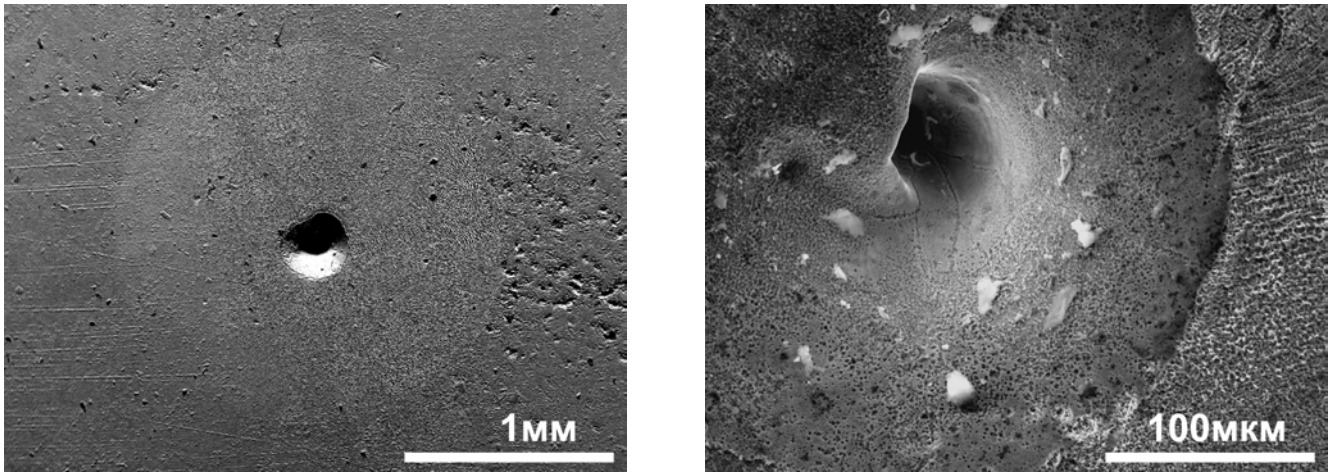
Рисунок 7.5 — РЭМ изображения структур после лазерного воздействия 1 кВт; 0,1 с во вторичных (а, в) и обратно рассеянных электронах (б, г)



а) б)

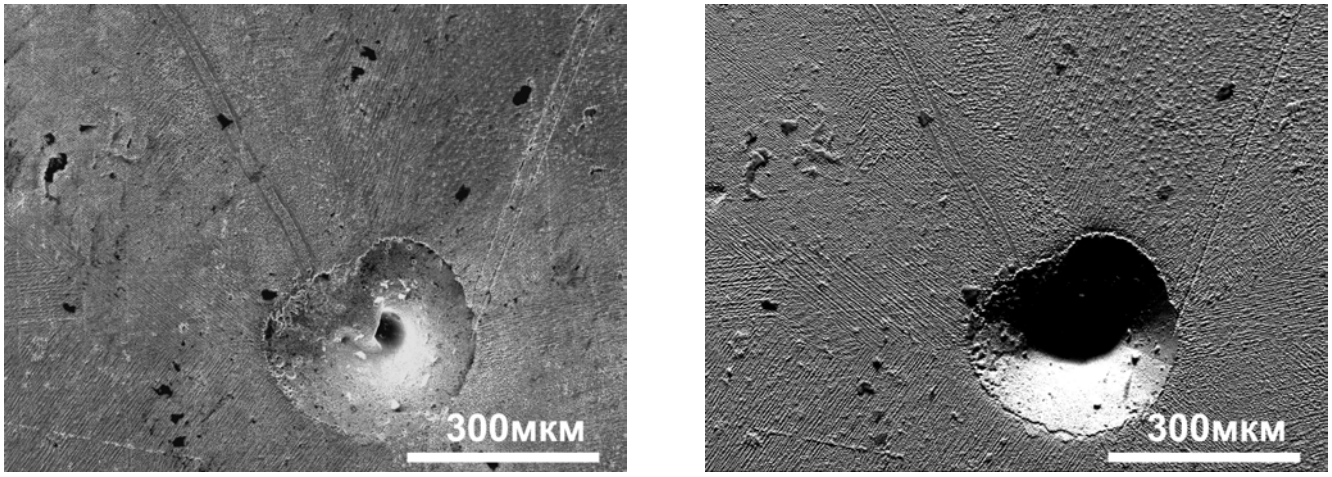
Рисунок 7.6 — РЭМ изображения структур после лазерного воздействия 1 кВт и 0,1 с во вторичных (а) и обратно рассеянных электронах (б)

Вблизи канала проплавления, сформировавшегося в результате действия сфокусированного лазерного луча, может образовываться ультрамелкозернистая наноглобулярная структура (см. рисунок 7.6), уже за которой следует дендритная ячеистая субструктура с двойниками отжига и текстурой, в более крупных зернах.



а) б)

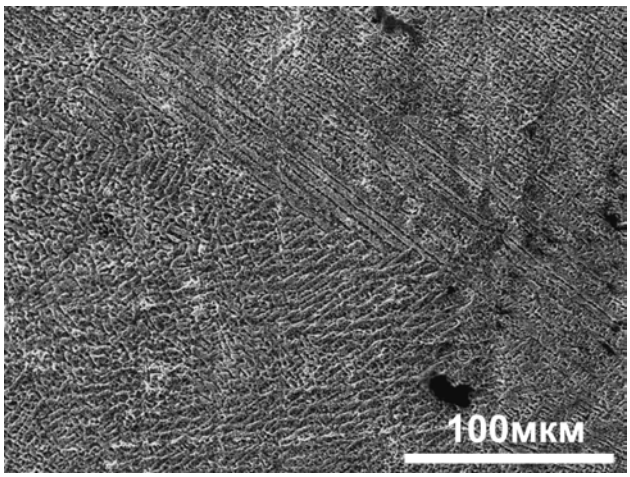
Рисунок 7.7 — РЭМ изображения структур сплава после лазерного воздействия 1 кВт; 0,5 с

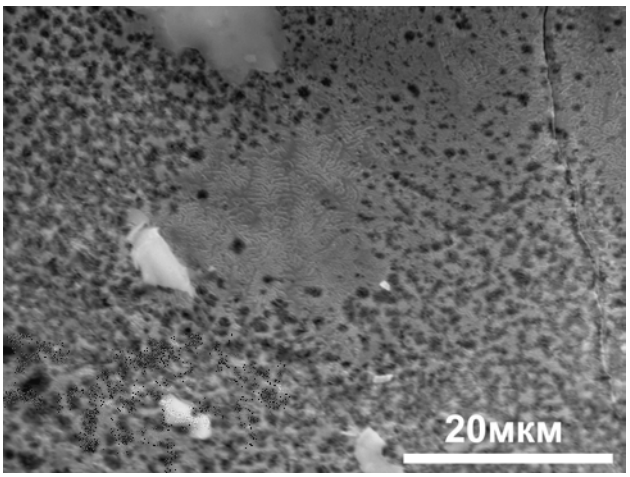


а) б)

Рисунок 7.8 — РЭМ изображения структур после лазерного воздействия 1 кВт; 0,5 с во вторичных (а) и обратно рассеянных электронах (б)

Увеличение выдержки импульса до 500 мс привело к тому, что площадь лазерного воздействия увеличилась примерно в 4 раза по сравнению с выдержкой 100 мс (рисунок 7.7а). В этой области материал полностью расплавился и перекристаллизовался. Очевидно, что в области воронки имел место процесс кипения и испарения сплава. Диаметр воронки кипения также соизмеримо увеличился, появился ярко выраженный центр или кратер (рисунок 7.8).





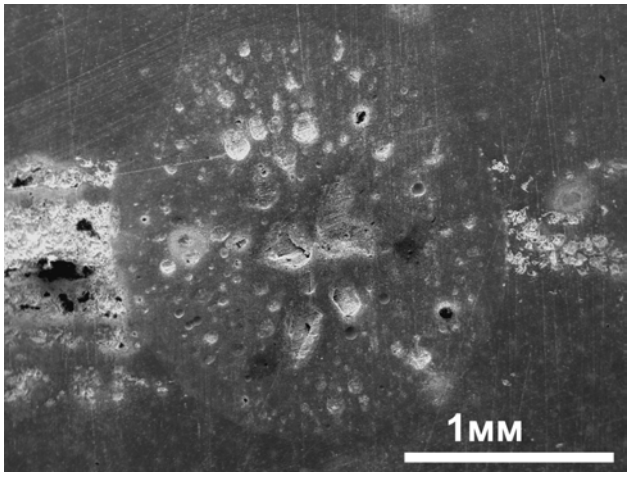
а) б)

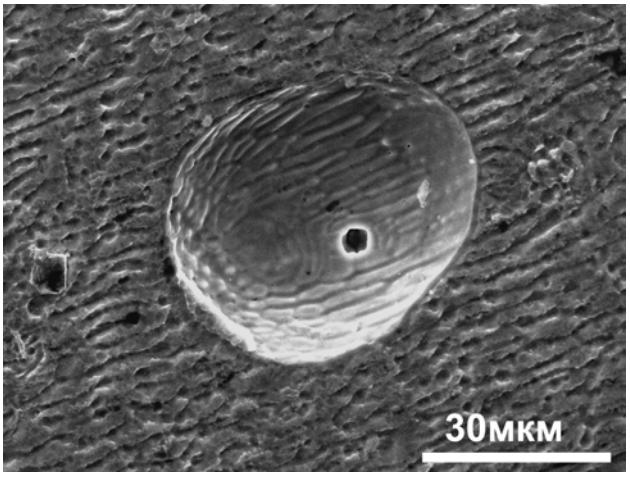
Рисунок 7.9 — РЭМ изображения структур сплава после лазерного воздействия 1 кВт; 0,5 с

Ликвационная текстура сплава внутри воронки и в соседних зонах поверхностного плавления лазером сильно различаются (сравни рисунок 7.9), видны также следы в виде пор от электрохимического травления (рисунок 7.9б).

7.2 Структура и свойства Cu_3Pd после лазерной сварки

По результатам предварительных исследований для обеспечения необходимого проплавления при сварке двух дисков была выбрана мощность, которая составила 2 кВт, и время выдержки 100 мс. Данный режим обеспечил полное

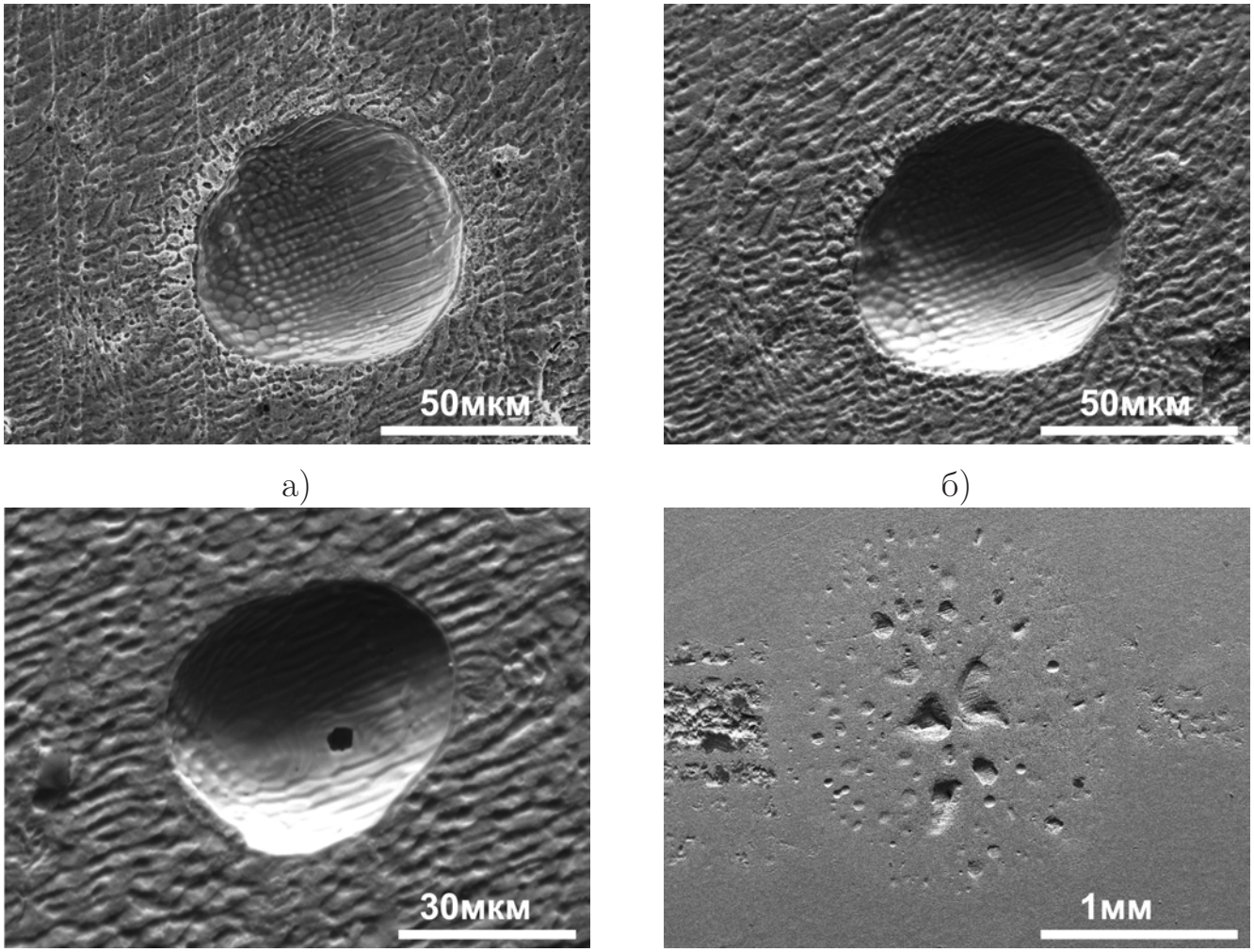




а) б)

Рисунок 7.10 — РЭМ изображения структур сплава после лазерной сварки 2 кВт; 0,1 с во вторичных (а) и обратно рассеянных электронах (б)

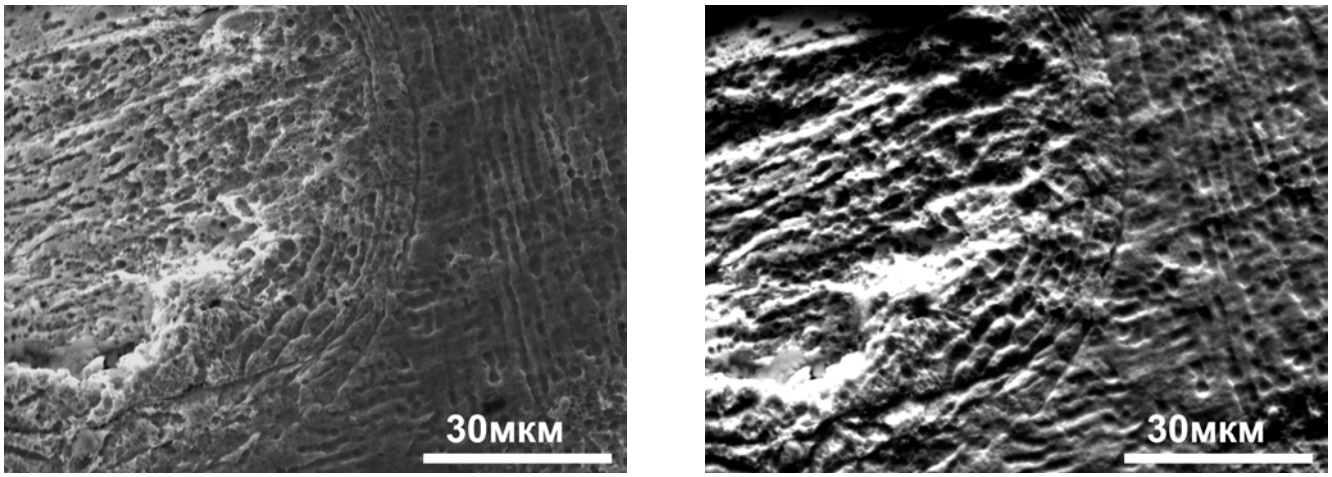
сплавление двух дисков. Площадь видимого воздействия (изменения структу-



а) б)

в) г)

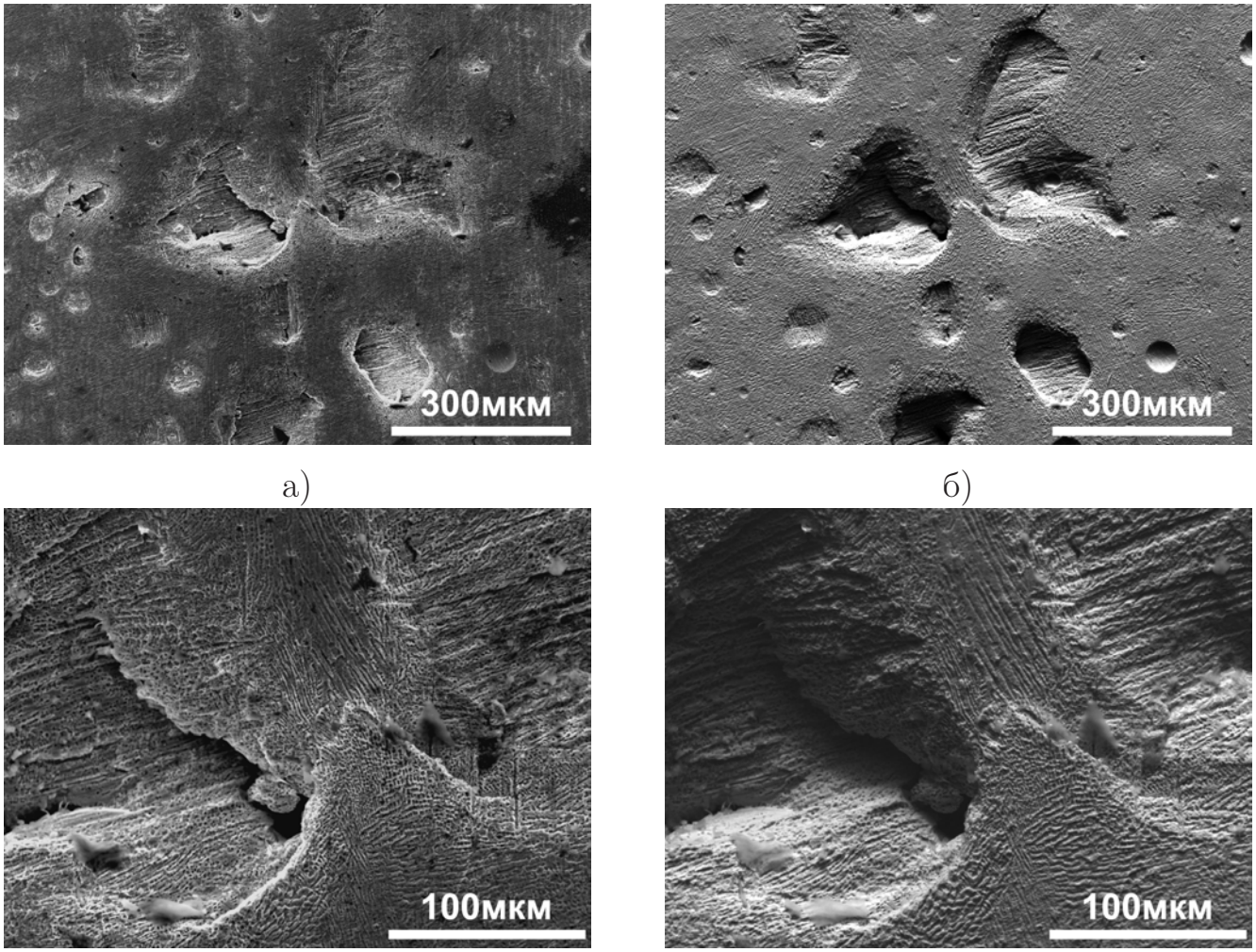
Рисунок 7.11 — РЭМ изображения структур сплава после лазерной сварки 2 кВт; 0,1 с во вторичных (а, в) и обратно рассеянных электронах (б, г)



а) б)

Рисунок 7.12 — РЭМ изображения после лазерной сварки 2 кВ; 0,1 с во вторичных (а) и обратно рассеянных электронах (б)

ры сплава) осталась практически неизменной по сравнению с режимом 1 кВт, 500 мс, однако появилось большое количество дефектов (рисунок 7.10а).



а) б)

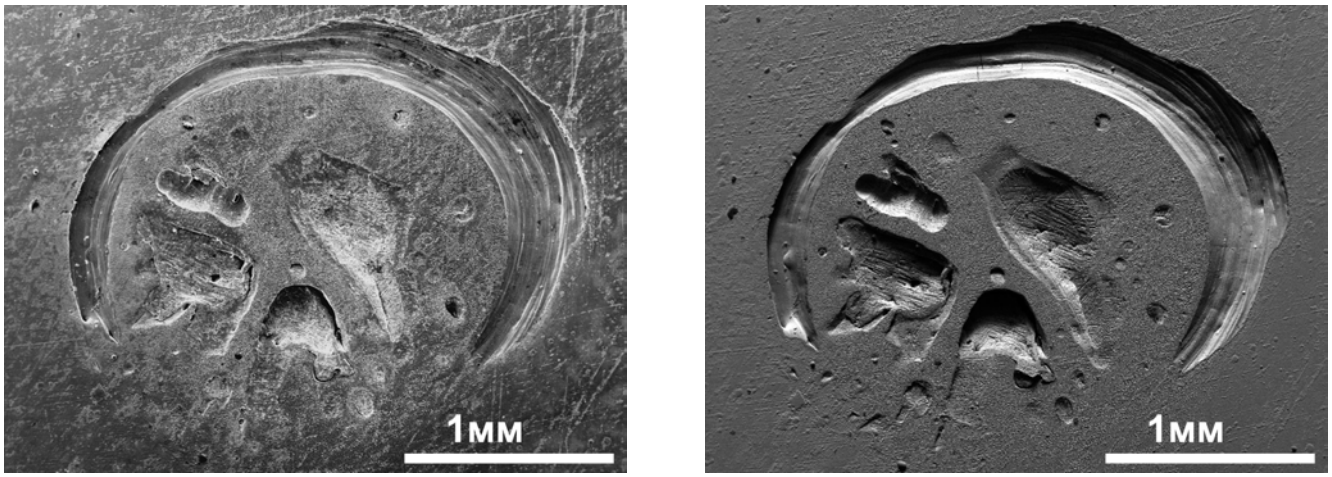
в) г)

Рисунок 7.13 — РЭМ изображения структур сплава после лазерной сварки 2 кВ; 0,1 с во вторичных (а) и обратно рассеянных электронах (б)

Дефекты имели овальную форму, размером от 20 до 200 мкм, в некоторых случаях полую (рисунки 7.10, 7.11, 7.12), вероятнее всего это связано с началом процесса кипения сплава. Зона плавления при лазерном воздействии приобрела после затвердевания текстуру ликвационной природы. Видно, что контраст различается внутри и вне овалов.

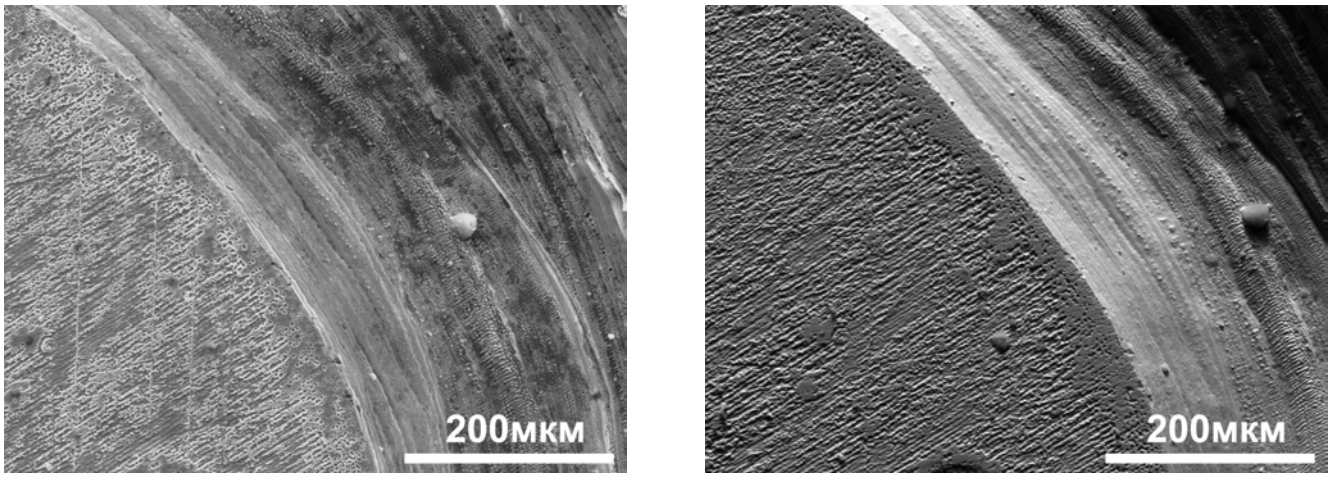
Отсутствие ярко выраженной воронки, как для предыдущих обработок, связано с тем, что расплавление металла произошло по всей более широкой площади(рисунок 7.13). Вместо воронки в центре наблюдаются полости, возможно являющиеся результатом неравномерного заполнения воронки жидким металлом.

Сварка трех дисков осуществлялась при мощности 4 кВт в течение 100 мс. На образце наблюдались следы обширного кипения материала, образование объемной границы раздела, при этом размер зон лазерного воздействия возрос относительно не сильно и составил около 4 мм в диаметре (рисунок 7.14). Внутри дефектов и пор также наблюдалась дендритная структура (рисунок 7.15).



а) б)

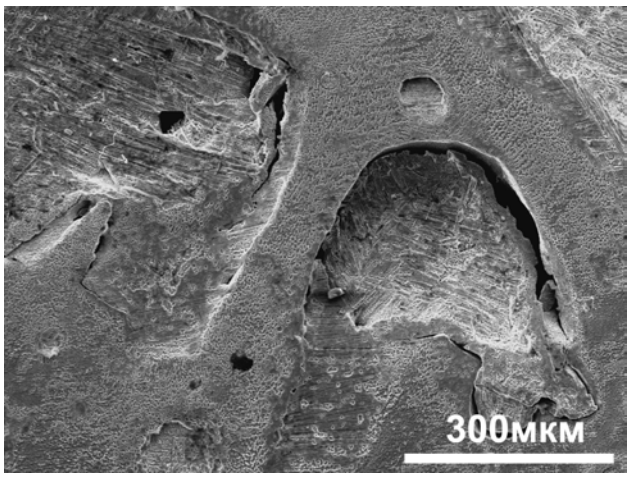
Рисунок 7.14 — РЭМ изображения структур сплава после лазерного воздействия 4 кВ; 0,1 с во вторичных (а) и обратно рассеянных электронах (б)



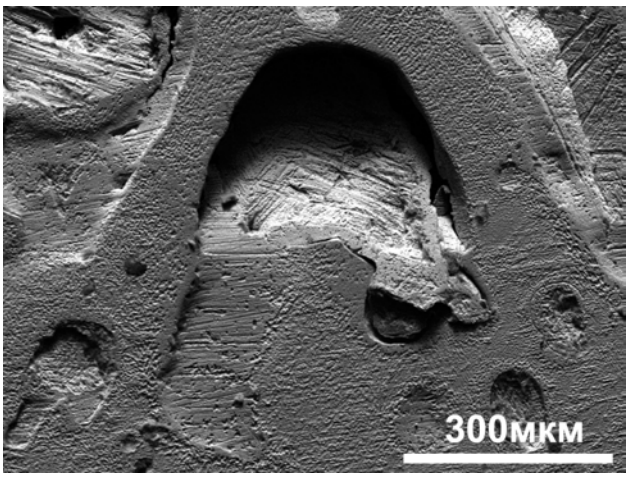
а) б)

Рисунок 7.15 — РЭМ изображения структур сплава после лазерного воздействия 4 кВ; 0,1 с во вторичных (а) и обратно рассеянных электронах (б)

Интенсивный процесс кипения сплава являлся причиной образования паров и, как следствие, дефектов внутри среза. Данный режим является, очевидно, сильно избыточным по энерговложению. В центре, как и ожидалось, подобно обработке на 2 кВт, отсутствует кратер, вместо него имеет место обширная полость, перекрытая стекшим сплавом (рисунок 7.16).



а)



б)

Рисунок 7.16 — РЭМ изображения структур сплава после лазерного воздействия 4 кВ; 0,1 с во вторичных (а) и обратно рассеянных электронах (б)

Значения микротвердости измерялись для всех образцов. В зоне термического воздействия (вне круга) микротвердость для всех режимов термообработки и сварки была одинаковая (см. таблицу 7.1), однако в зоне дендритной структуры различалась, но сохранялась примерно одинаковой внутри всей зоны. Режимом на максимальную микротвердость оказался импульс на 100 мс при мощности 4 кВт, именно в этом случае достигается максимальный градиент по температуре, что обеспечивает быструю закалку.

Таблица 7.1 — Микротвердость сплава Cu_3Pd после лазерной обработки

Мощность, кВт	Время, мс	Энергия, Вт·с	HV, МПа
1	100	100	1335
1	500	500	1150
2	100	200	1463
4	100	400	1715
вне круга	–	–	998

Флуктуации химического состава по данным микрорентгеноспектрального анализа в сплаве относительно основной матрицы не превышали ±1 % и составили около 22 ат. $\%Pd$ в зоне непосредственного лазерного воздействия и около 23 ат. $\%Pd$ в дендритной ликвационной зоне вне зависимости от обработки.

Таким образом, в целом может быть предложена схема точечного лазерного воздействия, которая представлена на рисунке 7.17 и демонстрирует весь

спектр влияний, возникающих при лазерной обработке, от контактной зоны луча, где происходит испарение металла с образованием воронки, до зоны опосредованного термического воздействия, где осуществляется только локальный нагрев. На схеме распределения зон лазерного воздействия в зависимости от температуры, показанной на рисунке 7.17а, отдельно выделены также 2 зоны плавления, в первой из которых формируется глобулярная наноструктура, а во второй - дендритная субмикроструктура ликвационного происхождения.

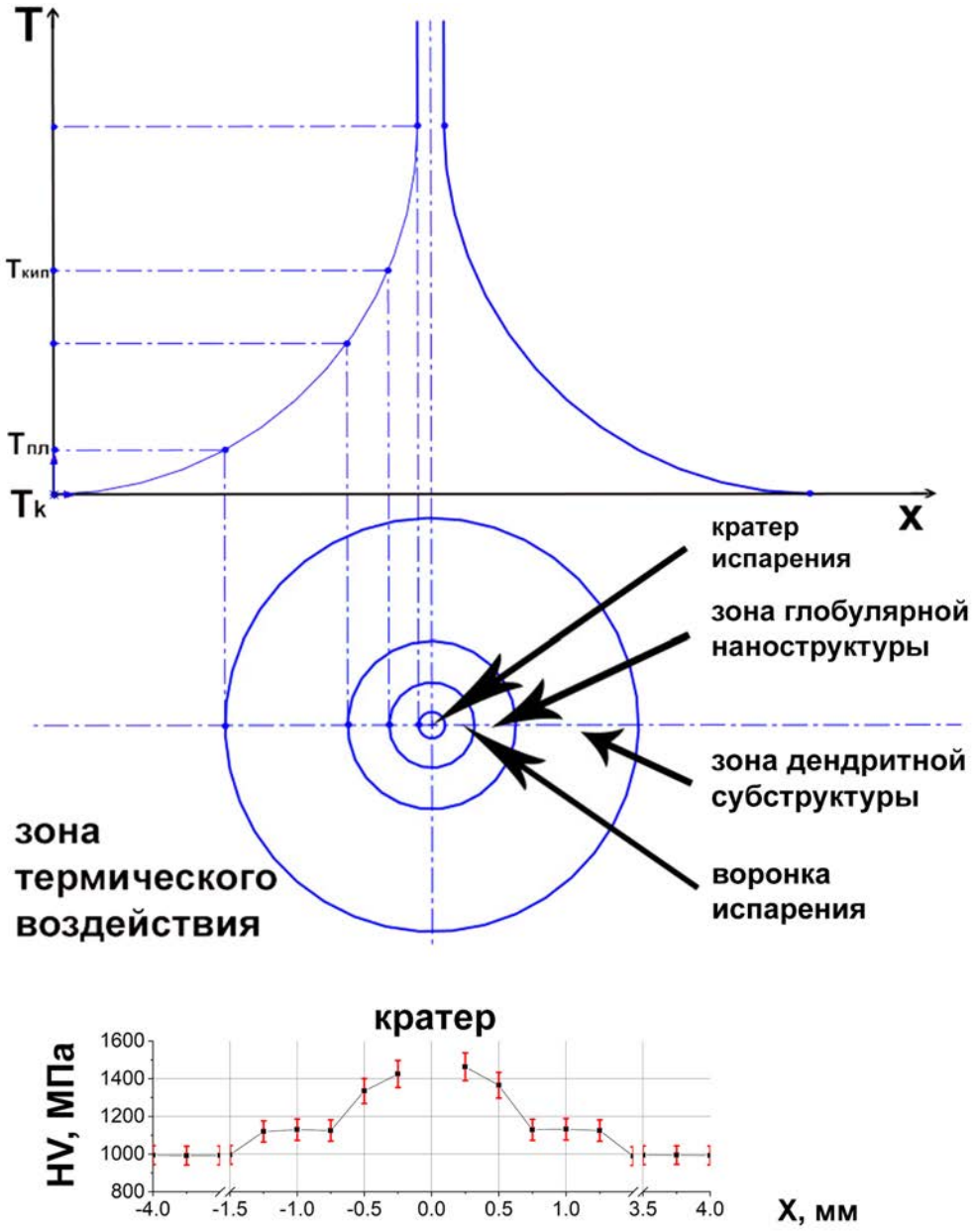
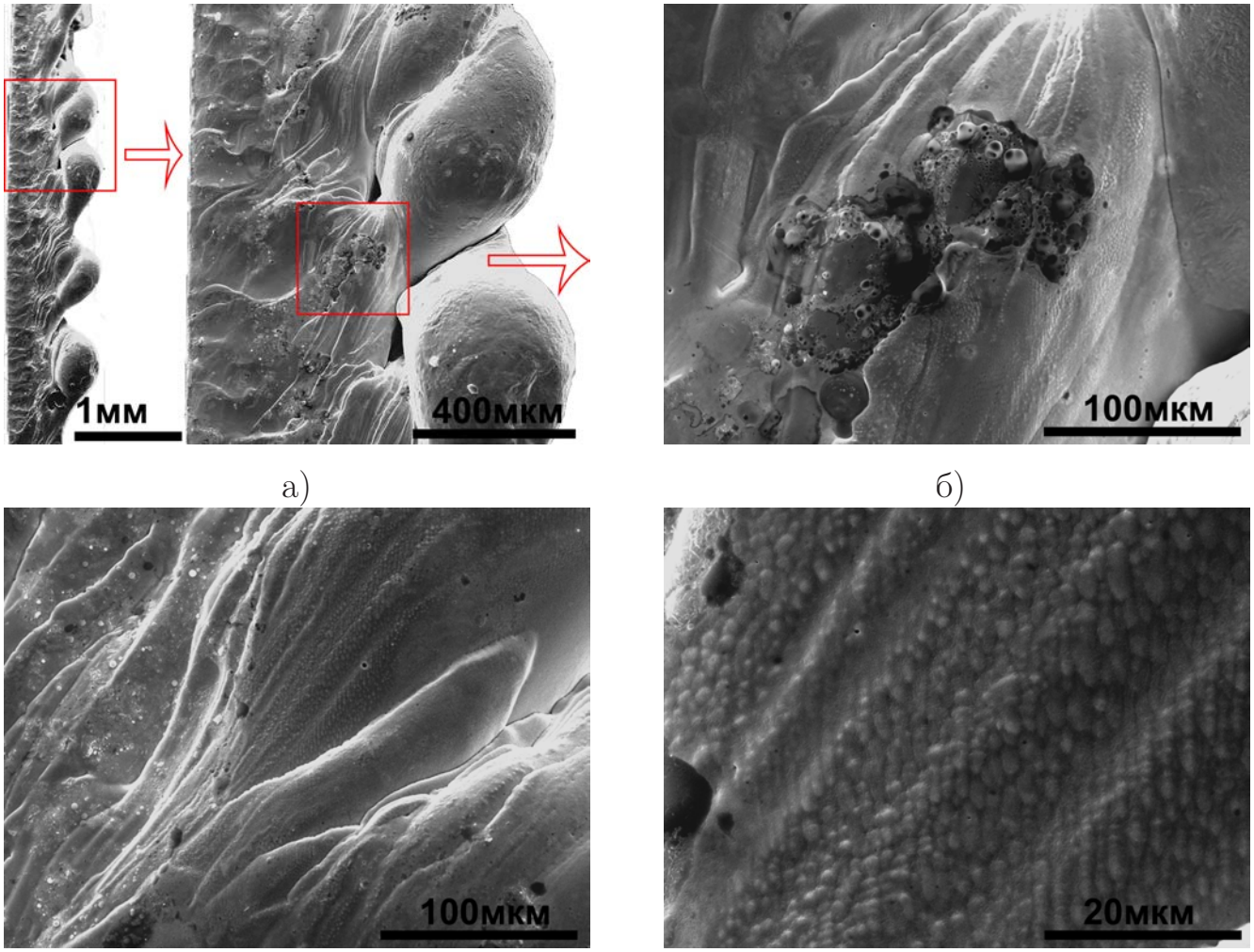


Рисунок 7.17 — Схема распределения зон в зависимости от расстояния от центра лазерного импульсного воздействия (а) и соответствующие значения микротвердости (б)

На рисунке 7.17б приведены результаты исследования микротвердости через зоны лазерного воздействия, из которого следует, что, во-первых, отсутствуют зоны термического воздействия с низкой твердостью и, соответственно, прочностью, во-вторых, имеет место высокая локализация зоны импульсного лазерного воздействия. Наконец, крайне важным является равномерность распределения измерений микротвердости по зонам, без её заметного превышения или снижения от среднего уровня, что собственно, и определят качество, прочность и долговечность сварного шва на практике.

7.3 Структура и свойства Cu_3Pd после лазерной резки



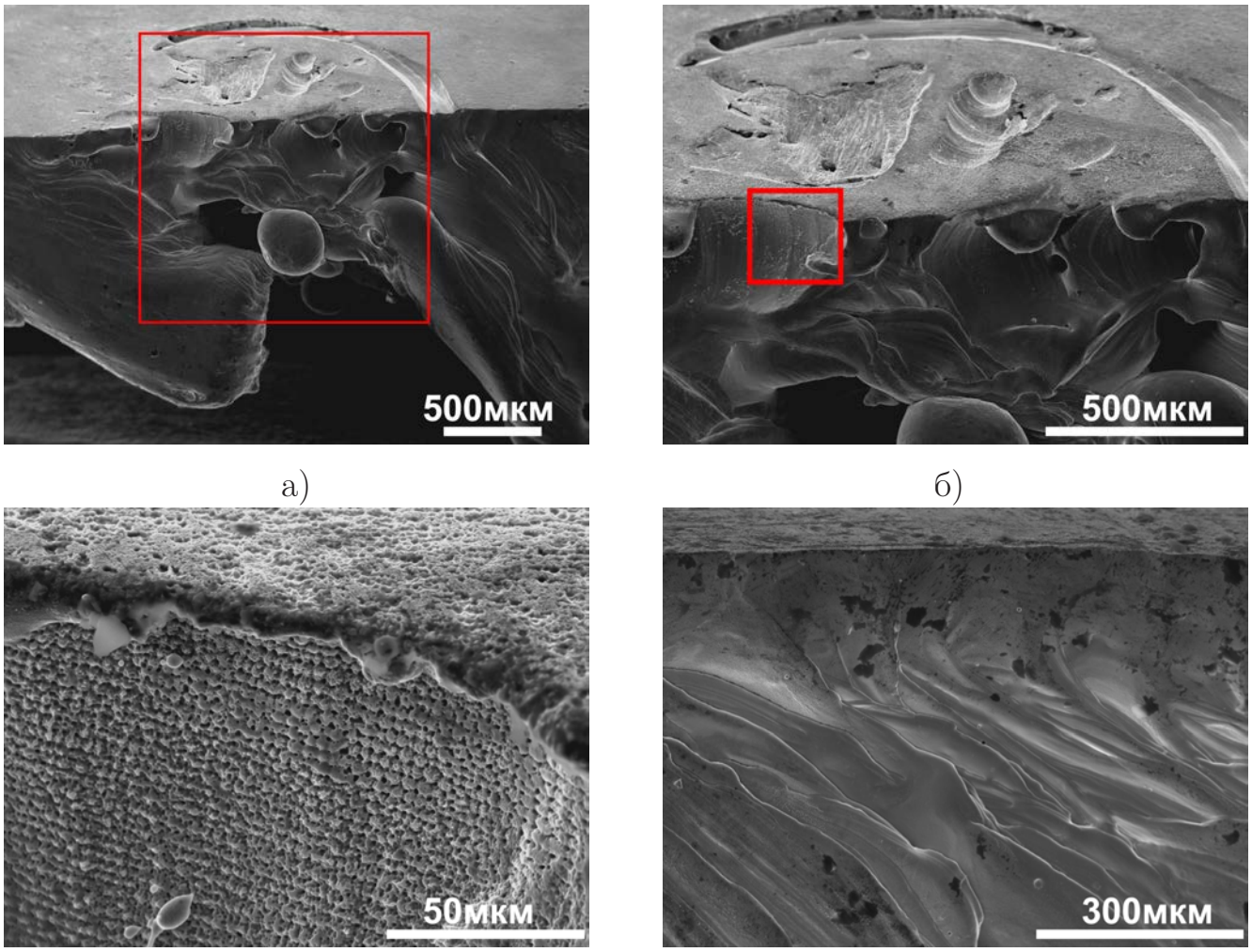
а) б) в) г)

Рисунок 7.18 — РЭМ изображения структур после лазерного среза сплава Cu_3Pd при 2 кВт

В первом случае резка осуществлялась при мощности 2 кВт. Как видно из рисунка 7.18, параметры данного режима были достаточны для обеспечения резки, однако образовалось огромное количество капель, что прежде всего связано с низкой скоростью резки, либо с низким давлением режущего газа.

Более детальный рентгеновский спектральный микроанализ показал наличие загрязненности в срезе в виде оксидов кремния, титана, алюминия и железа, однако в тех местах, где загрязненности не было, химический состав соответствовал исходному сплаву. Сам срез имел мелкозернистую равноосную структуру (рисунок 7.18г).

При резке мощностью 4 кВт образца, сваренного из трех дисков, было избыточное энергетическое вложение, что дало большой выплеск металла (рисунок 7.19). Также образование и скопление огромного числа капель является



а) б) в) г)

Рисунок 7.19 — РЭМ изображения структур после лазерного среза сплава Cu_3Pd при 4 кВт

следствием недостаточного давления режущего газа, однако результаты рентгеновского химического микроанализа показали, что срез выполнен чисто и, в отличие от первого среза, грязь и окислы отсутствуют полностью. Также видно (рисунок 7.19в), что в срезе, на котором наблюдается равноосная дендритная структура, имеются отдельные скрытые полости. На поверхности самого среза видна текстура застывшего расплава, повторяющая потоки режущего газа.

7.4 Выводы по главе 7

1. Определены механизмы формирования микроструктуры сплава Cu_3Pd при высокоэнергетическом импульсном воздействии. Выявлены зоны лазерного влияния на сплаве: от зон прямого лазерного контакта до зоны опосредованного термического влияния.
2. Установлены особенности структурно-фазового состояния сплава Cu_3Pd, при разных видах локального лазерного воздействия (термообработка, сварка, резка), обеспечивающих равномерность распределения микротвердости в зоне сварных соединений, гарантируя тем самым их надежность и долговечность.

Заключение

В результате выполненных исследований структурно-фазовых и морфологических особенностей сплавов, закономерностей структурно-фазовых превращений и формирования механических и электрических свойств в сплавах Cu_3Pd, Cu_3Au, $Cu_{72}Pd_{28}$, $Cu_{74.5}Pd_{24.5}Fe_{1.0}$, $Cu_{72}Au_{24}Ag_4$ и промышленном сплаве 585 пробы были получены следующие результаты и сделаны выводы:

1. Мегапластическая деформация приводит к полному атомному разупорядочению и формированию высокопрочного ультрамелкозернистого состояния в исходно атомноупорядоченных сплавах на основе систем $Cu{-}Pd$ и $Cu{-}Au$. Процессы атомного разупорядочения и наноструктуризации происходят совместно. Установлены этапы последовательного развития мегапластической деформации, начиная от умеренных степеней (e = 0,5) до сверхбольших (e = 7,3), формирующих субмикро- и нанокристаллическую ультрамелкозернистую структуру сплавов.
2. Обнаружен эффект ускорения процесса атомного упорядочения при отжиге сплавов после предварительной мегапластической деформации, при котором атомное упорядочение проходит совместно с рекристаллизацией при участии доминирующих механизмов гетерогенного и гомогенного зарождения и роста атомноупорядоченных кристаллитов-доменов. Температура фазового перехода «порядок-беспорядок» сплава Cu_3Pd в исходном ультрамелкозернистом состоянии существенно возросла (от 465 до 535 °C).
3. В сплавах после мегапластической деформации на основе золота, модельном $Cu_{72}Au_{24}Ag_4$ и 585 пробы, способных испытывать распад с дисперсионным твердением, последующий отжиг на атомное упорядочение обеспечивает ультрамелкозернистую структуру в условиях реализации эффекта барьерного торможения роста зерен нанодисперсными частицами, обогащенными серебром.
4. Установлено, что использование мегапластической деформации сплава Cu_3Pd при криогенных температурах (T = 77 K) приводит к более сильному упрочнению, чем мегапластическая деформация на те же степени при комнатной температуре. Эффект бóльшего упрочнения сохраняется при низкотемпературном отжиге (особенно при 300-400 °C),

ответственном за атомное упорядочение ультрамелкозернистого сплава.

5. Разработанный деформационно-термический способ, сочетающий мегапластическую деформацию волочением (или прокаткой при комнатной температуре) и отжиг, был апробирован для получения высокопрочного пластичного атомноупорядоченного сплава Cu_3Pd. Достигнуты высокие прочностные ($\sigma_{0.2}$ в пределах $550 \div 750$ МПа; σ_B – $670 \div 1000$ МПа) и пластические (δ в пределах 5-11%) свойства проволоки в атомноупорядоченном состоянии. Данный способ, как и криодеформационно-термический способ, при определенных оптимальных условиях может быть эффективно использован для получения высокопрочных наноструктурных низкорезистивных и электроконтактных ультрамелкозернистых материалов систем $Cu - Pd$ и $Cu - Au$.
6. Установлены особенности структурно-фазового состояния сплава Cu_3Pd, при разных видах локального лазерного воздействия (термообработка, сварка, резка), обеспечивающих равномерность распределения микротвердости в зоне сварных соединений, гарантируя тем самым их надежность и долговечность.

Автор выражает благодарность научному руководителю Пушину Владимиру Григорьевичу и Буйновой Людмиле Николаевне, которые внесли неоценимый вклад в развитие и становление автора как ученого, так и как личности.

Также автор благодарит за ценные указания сотрудников лаборатории цветных сплавов: Уксусникова Алексея Николаевича, Николаеву Нину Васильевну, Устюгова Юрия Михайловича, Окулова Артема Владимировича, Куранову Наталью Николаевну, Белослудцеву Елену, Марченкову Елену, Макарова Владимира, Распосиенко Дмитрия, авторов шаблона *Russian-Phd-LaTeX-Dissertation-Template* за помощь в оформлении диссертации и всех, кто сделал настоящую работу автора возможной.

Список литературы

1. *Кривоглаз, М. А.* Теория упорядочивающихся сплавов / М. А. Кривоглаз, А. А. Смирнов. — Москва : Наука, 1958. — 288 с.
2. *Муто, Т.* Теория явлений упорядочения в сплавах / Т. Муто, Ю. Тагаки. — Москва : ИИЛ, 1959. — 130 с.
3. *Вакс, В. Г.* Упорядочивающиеся сплавы: Структуры, фазовые переходы, прочность / В. Г. Вакс // Соросовский образовательный журнал. — 1997. — Т. 3. — С. 115—123.
4. *Смирнов, А. А.* Молекулярно-кинетическая теория металлов / А. А. Смирнов. — Москва : Наука, 1966. — 428 с.
5. *Хачатурян, А. Г.* Теория фазовых превращений и структура твердых растворов / А. Г. Хачатурян. — Москва : Наука, 1974. — 384 с.
6. Stability and instability of long-period superstructures in binary Cu–Pd alloys: A first principles study / S. Bärthlein, E. Winning, G. L. Hart, S. Müller // Acta Materialia. — 2009. — Vol. 57, no. 5. — P. 1660—1665.
7. *Иверонова, В. И.* Ближний порядок в твердых растворах / В. И. Иверонова, А. А. Кацнельсон. — Москва : Наука, 1977. — 265 с.
8. *Матвеева, Н. М.* Упорядоченные фазы в металлических системах / Н. М. Матвеева, Э. В. Козлов. — Москва : Наука, 1989. — 248 с.
9. The Au-Cu (Gold-Copper) system / H. Okamoto, D. Chakrabarti, D. Laughlin, T. Massalski // Journal of Phase Equilibria. — 1987. — Vol. 8, issue 5. — P. 454—474.
10. *Потекаев, А. И.* Длиннопериодические состояния металлических сплавов. I. Анализ структурных особенностей / А. И. Потекаев // Известия ВУЗов. Физика. — 1995. — Т. 38, вып. 6. — С. 3—21.
11. *Потекаев, А. И.* Длиннопериодические состояния металлических упорядоченных сплавов. 2. Физические представления о природе образования / А. И. Потекаев // Известия ВУЗов. Физика. — 1996. — Т. 39, № 6. — С. 22—39.

12. Resistivity and Transmission Electron Microscopy Investigations of Ordering Transformation in Stoichiometric $Ni_2(Cr_{0.5}Mo_{0.5})$ Alloy / A. Verma, J. Singh, M. Sundararaman, N. Wanderka // Metallurgical and Materials Transactions A. — 2012. — Vol. 43A. — P. 3078—3085.

13. Two-dimensional long period structures in Cu-Pd. A study of the mechanism of the transition from a one-dimensional LPS to a two-dimensional LPS / D. Broddin, G. V. Tendeloo, J. V. Landuyt, S. Amelinckx // Philosophical Magazine A. — 1989. — Vol. 59, no. 1. — P. 47—61.

14. *Fisher*, *M. E.* Infinitely Many Commensurate Phases in a Simple Ising Model / M. E. Fisher, W. Selke // Phys. Rev. Lett. — 1980. — Vol. 44, issue 23. — P. 1502—1505.

15. *Ogawa*, *S.* Electron Diffraction Study On the Ordered Alloy CuAu / S. Ogawa, D. Watanabe // Journal of the Physical Society of Japan. — 1954. — Vol. 9, no. 4. — P. 475—488.

16. *Савицкий*, *Е. М.* Сплавы палладия / Е. М. Савицкий, В. П. Полякова, М. А. Тылкина. — Москва : ИИЛ, 1967. — 214 с.

17. *Усов*, *В. В.* Металловедение электрических контактов / В. В. Усов. — Москва : Гос. энергетич. изд-во, 1963. — 208 с.

18. Палладий в стоматологии / Е. И. Рытвин, И. Ю. Лебеденко, Д. С. Тыкочинской, В. В. Васекин // Российский химический журнал. — 2006. — Т. L, № 4. — С. 41—45.

19. Естественные длиннопериодические наноструктры / А. И. Потекаев, И. И. Наумов, В. В. Кулагина, В. Н. Удодов, О. И. Великохатный, С. В. Еремеев. — Томск : НТЛ, 2002. — 260 с.

20. *Глезер*, *А. М.* О природе сверхвысокой пластической (мегапластической) деформации / А. М. Глезер // Известия РАН. Сер. физ. — 2007. — Т. 71, № 12. — С. 1764—1772.

21. *Sato*, *H.* Effect of Additional Elements on the Period of CuAu II and the Origin of the Long-Period Superlattice / H. Sato, R. S. Toth // Phys. Rev. — 1961. — Dec. — Vol. 124, issue 6. — P. 1833—1847.

22. *Yamaguchi, S.* Study on Anti-Phase Domains in Cu_3Au by Means of Electron Diffraction and Electron Microscopy / S. Yamaguchi, D. Watanabe, S. Ogawa // Journal of the Physical Society of Japan. — 1962. — Vol. 17, no. 6. — P. 1030—1041.

23. *Sato, H.* Long-Period Superlattices in Alloys. II / H. Sato, R. S. Toth // Phys. Rev. — 1962. — Vol. 127, issue 2. — P. 469—484.

24. *Terasaki, O.* Two-Dimensional Antiphase Structures of the 2d-Cu_3Pd Type Studied by High Voltage, High Resolution Electron Microscopy / O. Terasaki, D. Watanabe // Japanese Journal of Applied Physics. — 1981. — Vol. 20, no. 6. — P. L381—L384.

25. *Terasaki, O.* Direct observation of 'domain like' atomic arrangement of incommensurate 2d Au 3+ Zn by high-voltage-high-resolution electron microscopy / O. Terasaki // Journal of Physics C: Solid State Physics. — 1981. — Vol. 14, no. 31. — P. L933.

26. Chaotic and uniform regimes in incommensurate antiphase boundary modulated Cu_3Pd alloys (18–21 at. %Pd) / D. Broddin, G. Van Tendeloo, J. Van Landuyt, S. Amelinckx, A. Loiseau // Philosophical Magazine Part B. — 1988. — Vol. 57, no. 1. — P. 31—48.

27. Long-period superstructures in $Cu_3\pm xPd$ / D. Broddin, G. V. Tendeloo, J. V. Landuyt, S. Amelinckx, R. Portier, M. Guymont, A. Loiseau // Philosophical Magazine A. — 1986. — Vol. 54, no. 3. — P. 395—419.

28. *Watanabe, D.* On the super-structure of the alloy Cu_3Pd / D. Watanabe, M. Hirabayashi, S. Ogawa // Acta Crystallographica. — 1955. — Vol. 8, no. 8. — P. 510—512.

29. *Watanabe, D.* On the Superstructure of the Ordered Alloy Cu_3Pd I. Electron Diffraction Study / D. Watanabe, S. Ogawa // Journal of the Physical Society of Japan. — 1956. — Vol. 11, no. 3. — P. 226—239.

30. *Hirabayashi, M.* On the Superstructure of the Ordered Alloy Cu_3Pd II. X-ray Diffraction Study / M. Hirabayashi, S. Ogawa // Journal of the Physical Society of Japan. — 1957. — Vol. 12, no. 3. — P. 259—271.

31. *Johansson, C. H.* Röntgenographische Bestimmung der Atomanordnung in den Mischkristallreihen Au-Cu und Pd-Cu / C. H. Johansson, J. O. Linde // Annalen der Physik. — 1925. — Vol. 383, no. 21. — P. 439—460.

32. *Johansson, C. H.* Gitterstruktur und elektrisches Leitvermögen der Mischkristallreihen Au-Cu, Pd-Cu und Pt-Cu / C. H. Johansson, J. O. Linde // Annalen der Physik. — 1927. — Vol. 387, no. 4. — P. 449—478.

33. *Johansson, C. H.* Röntgenographische und elektrische Untersuchungen des CuAu-Systems / C. H. Johansson, J. O. Linde // Annalen der Physik. — 1936. — Vol. 417, no. 1. — P. 1—48.

34. *Nix, F. C.* Order-Disorder Transformations in Alloys / F. C. Nix, W. Shockley // Rev. Mod. Phys. — 1938. — Vol. 10, issue 1. — P. 1—71.

35. *Bragg, W. L.* The Effect of Thermal Agitation on Atomic Arrangement in Alloys / W. L. Bragg, E. J. Williams // Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. — 1934. — Vol. 145, no. 855. — P. 699—730.

36. *Jones, F. W.* The superlattice in β Brass / F. W. Jones, B. S. Sykes, C. Sykes // Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. — 1937. — Vol. 161, no. 906. — P. 440—446.

37. *Буйнов, Н.* Исследование степени упорядоченности атомов в сплаве $AuCu_3$ / Н. Буйнов, А. Комар // Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. — 1939. — Т. 9, № 9. — С. 1135—1141.

38. *Ogawa, S.* Crosses observed in the electron-diffraction pattern of an orientated CuAu film / S. Ogawa, D. Watanabe // Acta Crystallographica. — 1952. — Vol. 5, no. 6. — P. 848—849.

39. *Ogawa, S.* On the structure of CuAu II revealed by electron diffraction / S. Ogawa, D. Watanabe // Acta Crystallographica. — 1954. — Vol. 7, no. 4. — P. 377—378.

40. *Newkirk, J. B.* Order-Disorder Transformation in Cu-Au Alloys Near the Composition CuAu / J. B. Newkirk // JOM. — 1953. — Vol. 5, no. 6. — P. 823—826.

41. *Watanabe, D.* On the Superstructure of the Ordered Alloy Cu_3Pd. III. High Temperature Electron Diffraction Study / D. Watanabe // Journal of the Physical Society of Japan. — 1959. — Vol. 14, no. 4. — P. 436—443.

42. *Jaumot, J. F.* An isothermal anneal study of quenched and cold-worked copper-palladium alloys / J. F. Jaumot, A. Sawatzky // Acta Metallurgica. — 1956. — Vol. 4, no. 2. — P. 118—126.

43. *Jaumot, F. E.* Order-disorder and cold-work phenomena in Cu-Pd alloys / F. E. Jaumot, A. Sawatzky // Acta Metallurgica. — 1956. — Vol. 4, no. 2. — P. 127—144.

44. Study on the Ordered Alloy Ag_3Mg / K. Fujiwara, M. Hirabayashi, D. Watanabe, S. Ogawa // Journal of the Physical Society of Japan. — 1958. — Vol. 13, no. 2. — P. 167—174.

45. *Fujiwara, K.* On the Period of Out-of-step of Ordered Alloys with Anti-phase Domain Structure / K. Fujiwara // Journal of the Physical Society of Japan. — 1957. — Vol. 12, no. 1. — P. 7—13.

46. *Rayne, J. A.* Heat Capacity of Cu_3Au below 4.2°K / J. A. Rayne // Phys. Rev. — 1957. — Vol. 108, issue 3. — P. 649—651.

47. *Pério, P.* Diffraction par les antiphase périodiques à une et deux directions du type $AuCu_3$ / P. Pério, M. Tournarie // Acta Crystallographica. — 1959. — Vol. 12, no. 12. — P. 1032—1038.

48. *Cowley, J. M.* Short- and Long-Range Order Parameters in Disordered Solid Solutions / J. M. Cowley // Phys. Rev. — 1960. — Vol. 120, issue 5. — P. 1648—1657.

49. *Iwasaki, H.* Lattice Modulation in the Ordered Alloys with Long Period Studied by X-Ray Diffraction. I. Au_3Cd / H. Iwasaki, M. Hirabayashi, S. Ogawa // Journal of the Physical Society of Japan. — 1965. — Vol. 20, no. 1. — P. 89—97.

50. *Iwasaki, H.* X-Ray Measurement of Order in CuAuII / H. Iwasaki, S. Ogawa // Journal of the Physical Society of Japan. — 1967. — Vol. 22, no. 1. — P. 158—164.

51. *Okamura, K.* Lattice Modulation in the Long Period Ordered Alloys Studied by X-Ray Diffraction. III. $Cu_3Pd(\alpha'')$ / K. Okamura // Journal of the Physical Society of Japan. — 1970. — Vol. 28, no. 4. — P. 1005—1014.

52. *Gangulee, A.* Long range order in Ag_3Mg / A. Gangulee, S. C. Moss // Journal of Applied Crystallography. — 1968. — Vol. 1, no. 2. — P. 61—67.

53. *Kubiak*, *R.* Twinning observed by x-ray diffraction in AuCu-ordered alloys / R. Kubiak, M. Wolcyrz // Journal of the Less Common Metals. — 1990. — Vol. 160, no. 1. — P. 101—107.

54. *Тайлашев*, *А. С.* Превращение порядок-беспорядок в сплаве Cu_3Pd с периодическими антифазными границами / А. С. Тайлашев, Л. Л. Мейснер, Э. В. Козлов // ФММ. — 1992. — № 10. — С. 113—119.

55. *Старенченко*, *С. В.* Изучение кинетики упорядочения в сплаве Au_4Zn / С. В. Старенченко, Н. Р. Сизоненко, Э. В. Козлов // Известия РАН. Сер. Физ. — 2007. — Т. 71, № 2. — С. 227—230.

56. *Старенченко*, *С. В.* Основные черты термического и деформационного фазовых переходов порядок-беспорядок / С. В. Старенченко // Известия РАН. Сер. Физ. — 2007. — Т. 71, № 2. — С. 214—218.

57. *Старенченко*, *С. В.* Особенности образования упорядоченной фазы в сплаве Au_4V / С. В. Старенченко // Известия РАН. Сер. Физ. — 2008. — Т. 72, № 10. — С. 1384—1387.

58. Quantitative local profile analysis of nanomaterials by electron diffraction / C. Gammer, C. Mangler, C. Rentenberger, H. Karnthaler // Scripta Materialia. — 2010. — Vol. 63, no. 3. — P. 312—315.

59. *Marcinkowski*, *M.* Transmission electron microscopy study of the off-stoichiometric Cu_3Au superlattices / M. Marcinkowski, L. Zwell // Acta Metallurgica. — 1963. — Vol. 11, no. 5. — P. 373—390.

60. *Toth*, *R. S.* Long Period Superlattice Cu_3Au II / R. S. Toth, H. Sato // Journal of Applied Physics. — 1962. — Vol. 33, no. 11. — P. 3250—3256.

61. *Toth*, *R. S.* Antiphase Domains in Ordered Au_3Cu Alloys / R. S. Toth, H. Sato // Journal of Applied Physics. — 1964. — Vol. 35, no. 3. — P. 698—703.

62. *Vanderschaeve*, *G.* *É*tude en microscopie *é*lectronique d'un alliage poss*é*dant une surstructure *á* longue p*é*riode: Ag_3Mg / G. Vanderschaeve // physica status solidi (b). — 1969. — Vol. 36, no. 1. — P. 103—117.

63. *Vanderschaeve*, *G.* Electron Microscopy Study of the "Direct Resolution" of Periodic Antiphase Boundaries, with Special Reference to Ag_3Mg / G. Vanderschaeve // physica status solidi (b). — 1971. — Vol. 46, no. 1. — P. 351—360.

64. *Hanhi, K.* Electron microscopic investigation of long period order in Ag_3Mg / K. Hanhi, J. Mäki, P. Paalassalo // Acta Metallurgica. — 1971. — Vol. 19, no. 1. — P. 15—20.

65. *Ohshima, K.* Electron diffraction study of short-range-order diffuse scattering from disordered Cu–Pd and Cu–Pt alloys / K. Ohshima, D. Watanabe // Acta Crystallographica Section A. — 1973. — Vol. 29, no. 5. — P. 520—526.

66. *Tendeloo, G. van.* Group-theoretical considerations concerning domain formation in ordered alloys / G. van Tendeloo, S. Amelinckx // Acta Crystallographica Section A. — 1974. — Vol. 30, no. 3. — P. 431—440.

67. *Kakinoki, J.* The one-dimensional anti-phase domain structures. I. Classification of structure and the Patterson method applied to the layer sequence determination / J. Kakinoki, T. Minagawa // Acta Crystallographica Section A. — 1971. — Vol. 27, no. 6. — P. 647—659.

68. *Kakinoki, J.* The one-dimensional anti-phase domain structures. II. Refinement of Fujiwara's method of the analysis of the structure with a non-integral value for the half period, M / J. Kakinoki, T. Minagawa // Acta Crystallographica Section A. — 1972. — Vol. 28, no. 2. — P. 120—133.

69. *Minagawa, T.* The one-dimensional anti-phase domain structures. III. An alternative interpretation of the structure with a non-integral value of the half period, M / T. Minagawa // Acta Crystallographica Section A. — 1972. — Vol. 28, no. 4. — P. 308—318.

70. *Mihama, K.* Growth and Structure of AuCu II Particles / K. Mihama // Journal of the Physical Society of Japan. — 1971. — Vol. 31, no. 6. — P. 1677—1682.

71. Влияние размера доменов на свойства медно-палладиевых сплавов / Л. Н. Буйнова, В. И. Сюткина, О. Д. Шашков, Э. С. Яковлева // ФММ. — 1972. — Т. 33. — С. 1195—1206.

72. *Буйнова, Л. Н.* Причина возникновения дефектов упаковки в упорядоченных сплавах / Л. Н. Буйнова, В. И. Сюткина, О. Д. Шашков // ФММ. — 1975. — Т. 40. — С. 180—187.

73. *Vanderschaeve, G.* On the nature of deformation twins in ordered Ni_3V / G. Vanderschaeve, T. Sarrazin // physica status solidi (a). — 1977. — Vol. 43, no. 2. — P. 459—464.

74. *Iwasaki, H.* Effect of Pressure on the Ordered Structure and Phase Transition of the CuAu Alloy / H. Iwasaki, H. Yoshida, S. Ogawa // Journal of the Physical Society of Japan. — 1974. — Vol. 36, no. 4. — P. 1037—1042.

75. *Howe, L.* Transmission electron microscopy investigations of ordered Zr_3Al / L. Howe, M. Rainville, E. Schulson // Journal of Nuclear Materials. — 1974. — Vol. 50, no. 2. — P. 139—154.

76. *De Ridder, R.* A cluster model for the transition from the short-range order to the long-range order state in f.c.c. based binary systems and its study by means of electron diffraction / R. De Ridder, G. van Tendeloo, S. Amelinckx // Acta Crystallographica Section A. — 1976. — Vol. 32, no. 2. — P. 216—224.

77. Order-disorder transformation in Co 30 Pt 70 alloy: evidence of wetting from the antiphase boundaries / C. Leroux, A. Loiseau, M. C. Cadeville, D. Broddin, G. V. Tendeloo // Journal of Physics: Condensed Matter. — 1990. — Vol. 2, no. 15. — P. 3479.

78. *Potekaev, A.* Formation of long-period superstructures: Phenomenological description / A. Potekaev, V. Egorushkin, N. Golosov // Journal of Physics and Chemistry of Solids. — 1985. — Vol. 46, no. 2. — P. 171—174.

79. The initial stages of ordering in CuAu I and CuAu II / G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, S. J. Jeng, C. M. Wayman // Journal of Materials Science. — 1986. — Vol. 21, issue 12. — P. 4395—4402.

80. *Takeda, S.* One-dimensional long-period superstructures in Cu_3Pd observed by high-resolution electron microscopy / S. Takeda, J. Kulik, D. de Fontaine // Journal of Physics F: Metal Physics. — 1988. — Vol. 18, no. 7. — P. 1387.

81. Logarithmic divergence of the antiphase boundary width in Cu-Pd(17 %) / C. Ricolleau, A. Loiseau, F. Ducastelle, R. Caudron // Phys. Rev. Lett. — 1992. — Vol. 68, issue 24. — P. 3591—3594.

82. Electron microscopy of severely deformed $L1_2$ intermetallics / D. Geist, C. Gammer, C. Mangler, C. Rentenberger, H. Karnthaler // Philosophical Magazine. — 2010. — Vol. 90, no. 35/36. — P. 4635—4645.

83. Антифазная доменная структура и параметры твердого раствора в сплавах со сверхструктурой $L1_2$ / Е. В. Коновалова, О. Б. Перевалова, Н. А. Конева, Э. В. Козлов // Письма о материалах. — 2016. — Т. 6, № 2. — С. 105—108.

84. *Marcinkowski, M.* Dislocation configurations in $AuCu_3$ and AuCu type superlattices / M. Marcinkowski, N. Brown, R. Fisher // Acta Metallurgica. — 1961. — Vol. 9, no. 2. — P. 129—137.

85. *Kear, B.* Dislocation configurations and work hardening in Cu_3Au crystals / B. Kear // Acta Metallurgica. — 1964. — Vol. 12, no. 5. — P. 555—569.

86. *Enami, K.* Intrinsic Stacking Fault in Deformed Ni_3Al / K. Enami, S. Nenno // Journal of the Physical Society of Japan. — 1968. — Vol. 25, no. 5. — P. 1517—1517.

87. *Cohen, J. B.* A brief review of the properties of ordered alloys / J. B. Cohen // Journal of Materials Science. — 1969. — Vol. 4, no. 11. — P. 1012—1021.

88. *Старенченко, С. В.* Формирование нанодоменной структуры при деформации и ее вклад в сопротивление деформированию сплавов с $L1_2$ структурой с высокой энергией упорядочения / С. В. Старенченко, О. Д. Пантюхова, В. А. Старенченко // Известия РАН. Сер. физ. — 2014. — Т. 78, № 4. — С. 459—462.

89. Experimental parameters influencing grain refinement and microstructural evolution during high-pressure torsion / A. Zhilyaev, G. Nurislamova, B.-K. Kim, M. Bar, J. Szpunar, T. Langdon // Acta Materialia. — 2003. — Vol. 51, no. 3. — P. 753—765.

90. *Valiev, R.* Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation / R. Valiev, R. Islamgaliev, I. Alexandrov // Progress in Materials Science. — 2000. — Vol. 45, no. 2. — P. 103—189.

91. *Волков, А. Ю.* Формирование структуры и свойств сплава Cu-40Pd в процессе рекристаллизации и атомного упорядочения / А. Ю. Волков // ФММ. — 2006. — Т. 102, № 5. — С. 571—577.

92. The mechanism of formation of nanostructure and dissolution of cementite in a pearlitic steel during high pressure torsion / Y. Ivanisenko, W. Lojkowski, R. Valiev, H.-J. Fecht // Acta Materialia. — 2003. — Vol. 51, no. 18. — P. 5555—5570.

93. *Koehler, J. S.* The Au-Cu (Gold-Copper) system / J. S. Koehler, F. J. Seitz // Journal of Applied Mechanics. — 1947. — Vol. 14, issue 5. — P. 217—228.

94. *Moreen, H. A.* Superdislocations in Ni_3V / H. A. Moreen, D. H. Polonis, R. Taggart // Journal of Applied Physics. — 1971. — Vol. 42, no. 5. — P. 2151—2152.

95. *Vanderschaeve, G.* Dislocation splitting in long period ordered Ag_3Mg and related deformation behaviour / G. Vanderschaeve, G. Coulon, B. Escaig // physica status solidi (a). — 1972. — Vol. 9, no. 2. — P. 541—549.

96. *Okamura, K.* Lattice Modulation in the Long Period Ordered Alloys Studied by X-Ray Diffraction. II. CuAuII / K. Okamura, H. Iwasaki, S. Ogawa // Journal of the Physical Society of Japan. — 1968. — Vol. 24, no. 3. — P. 569—579.

97. Особенности структурной перестройки в нановолокне интерметаллида Ni_3Al, содержащего длиннопериодические парные термические антифазные границы, в процессе высокоскоростной деформации одноосного растяжения в направлении<001> / А. Потекаев, М. Старосенков, Н. Синица, А. Яшин, Е. Харина, В. Калугина // Известия ВУЗов. Физика. — 2011. — Т. 54, вып. 2. — С. 48—55. — 10.1007/s11182-011-9596-1.

98. *Буйнова, Л. Н.* Деформация упорядоченных сплавов с периодической антифазной доменной структурой: дис. ... канд. физ.-мат. наук / Л. Н. Буйнова. — 1974.

99. Механизм упрочнения сплавов с периодической антифазной доменной структурой / Л. Н. Буйнова, В. И. Сюткина, О. Д. Шашков, Э. С. Яковлева // ФММ. — 1970. — Т. 29. — С. 1221—1230.

100. Деформация сплавов с периодической антифазной доменной структурой / Л. Н. Буйнова, В. И. Сюткина, О. Д. Шашков, Э. С. Яковлева // ФММ. — 1972. — Т. 34. — С. 561—573.

101. *Vanderschaeve, G.* A plastic deformation mode for long-period ordered alloys / G. Vanderschaeve, B. Escaig // physica status solidi (a). — 1973. — Vol. 20, no. 1. — P. 309—319.

102. *Сюткина, В. И.* Микроскопическое изучение деформации упорядочивающихся сплавов / В. И. Сюткина, Э. С. Яковлева // ФММ. — 1962. — Т. 14. — С. 745—749.

103. *Попов, Л. Е.* Деформационное упрочнение упорядоченных сплавов / Л. Е. Попов, Н. А. Конева, И. В. Терешко. — Москва : Металлургия, 1979. — 256 с.

104. *Хоникомб, Р.* Пластическая деформация металлов / Р. Хоникомб. — Москва : Мир, 1974. — 408 с.

105. *Шашков, О. Д.* Структура и свойства дисперсионно тведеющего сплава с упорядоченной матрицей: дис. ... д-ра физ.-мат. наук / О. Д. Шашков. — 1978.

106. *Scott, R. E.* New Complex Phase in the Copper-Gold System / R. E. Scott // Journal of Applied Physics. — 1960. — Vol. 31, no. 12. — P. 2112—2117.

107. Электронная микроскопия тонких кристаллов / П. Хирш, А. Хови, Р. М. Николсон, Д. Пэшли, М. Уэлан. — Москва : Мир, 1968. — 574 с.

108. О дифракционных нарушениях атомного порядка в сплаве Ni_3Ga / Л. Е. Попов, Л. Н. Буйнова, С. В. Кобытев, А. В. Стеренченко // Металлофизика. — 1985. — Т. 7, № 5. — С. 57—63.

109. *Старенченко, С. В.* Влияние пластической деформации на дальний атомный порядок в сплавах со сверхструктурами $L1_2$ / С. В. Старенченко, В. А. Старенченко, И. П. Замятина // Деформация и разрушение материалов. — Екатеринбург, 2005. — Т. 1. — С. 29—32.

110. *Старенченко, С. В.* Фазовый переход порядок-беспорядок в сплаве Cu_3Pd, индуцированный деформацией / С. В. Старенченко, И. П. Замятина, В. А. Старенченко // Известия ВУЗов. Физика. — 2000. — Т. 43, вып. 8. — С. 3—10.

111. *Старенченко, С. В.* Закономерности деформационного фазового перехода порядок – беспорядок и его механизмы / С. В. Старенченко, В. А. Старенченко // Известия ВУЗов. Физика. — 2004. — Т. 47, вып. 9. — С. 21—33.

112. *Старенченко, С. В.* Особенности фазового перехода порядок – беспорядок и роль антифазных границ в нем / С. В. Старенченко, Э. В. Козлов // Известия ВУЗов. Физика. — 2004. — Т. 47, № 10. — С. 48—49.

113. *Старенченко, В. А.* Механизм деформационного разрушения дальнего атомного порядка со сверхструктурой $L1_2$, обусловленный накоплением дислокационных стенок / В. А. Старенченко, О. Д. Панюхова, С. В. Старенченко // Известия ВУЗов. Физика. — 2004. — Т. 47, № 3. — С. 19—25.

114. Вклады механизмов генерации антифазных границ в сопротивление деформации монокристаллов со сверхструктурой $L1_2$ / Ю. В. Соловьева, О. Д. Пантюхова, Б. И. Бурцева, В. А. Старенченко // Известия ВУЗов. Физика. — 2005. — Т. 48, № 7. — С. 8—15.

115. *Соловьева, Ю. В.* Дислокационная ползучесть монокристаллов интерметаллиеских соединений со сверхструктурой $L1_2$ / Ю. В. Соловьева, Б. И. Бурцев, В. А. Старенченко // Известия ВУЗов. Физика. — 2005. — Т. 48, № 9. — С. 28—36.

116. *Соловьева, Ю. В.* Деформационное и термическое упрочнение сплавов со сверхструктурой $L1_2$ / Ю. В. Соловьева, А. В. Старенченко // Известия РАН. Серия физическая. — 2006. — Т. 70, № 7. — С. 1018—1020.

117. *Rentenberger, C.* Extensive disordering in long-range-ordered Cu_3Au induced by severe plastic deformation studied by transmission electron microscopy / C. Rentenberger, H. Karnthaler // Acta Materialia. — 2008. — Vol. 56, no. 11. — P. 2526—2530.

118. Phase Transformations in Ferromagnetic Nanostructured FePd Alloy under Severe Plastic Deformation and Annealing / N. Vlasova, V. Gaviko, A. Popov, N. Shchegoleva, L. Stashkova, D. Gunderov, X. Sauvage // Trends in Magnetism. Vol. 168. — Trans Tech Publications, 01/2011. — P. 392—395. — (Solid State Phenomena).

119. Dynamic and post-dynamic recrystallization under hot, cold and severe plastic deformation conditions / T. Sakai, A. Belyakov, R. Kaibyshev, H. Miura, J. J. Jonas // Progress in Materials Science. — 2014. — Vol. 60. — P. 130—207.

120. *Konrad, S.* Zur Diskussion von Kristallstrukturen / S. Konrad. — 1950.

121. *Konrad, S.* Zur Ortskorrelation der Valenzelektronen in der Kristallchemie / S. Konrad. — 1953.

122. *K., S.* Notizen: Ordnungsphasen mit großer Periode in Legierungen / S. K., K. B., W. M. — 1954.

123. *Konrad*, *S.* Über einige Beziehungen zwischen Kristallstrukturen / S. Konrad. — 1959.

124. *Schubert*, *K.* Crystal Structures of Beta Brass Like Alloy Phases / K. Schubert // Transactions of the Japan Institute of Metals. — 1973. — Vol. 14, no. 4. — P. 281—284.

125. *Sato*, *H.* Alloying Behavior and Effects in Concentrated Solid Solutions / H. Sato, R. S. Toth ; ed. by T. B. Massalski. — New York : Gordon, Breach Science Publishers, 1965. — 295 p.

126. *Watanabe*, *D.* Study on the Ordered Alloys of Gold-Manganese System by Electron Diffraction, II. Au_4Mn / D. Watanabe // Journal of the Physical Society of Japan. — 1960. — Vol. 15, no. 7. — P. 1251—1257.

127. *Slater*, *J. C.* Note on Superlattices and Brillouin Zones / J. C. Slater // Phys. Rev. — 1951. — Vol. 84, issue 2. — P. 179—181.

128. *Nicholas*, *J. F.* Effect of the Fermi Energy on the Stability of Superlattices / J. F. Nicholas // Proceedings of the Physical Society. Section A. — 1953. — Vol. 66, no. 3. — P. 201.

129. *Машаров*, *С. И.* Термоэдс упорядочивающихся сплавов / С. И. Машаров, Н. М. Рыбалко // Известия ВУЗов. Физика. — 1975. — Т. 18, вып. 12. — С. 101—105.

130. The long-period superlattice in CuAu II / R. G. Jordan, X. Xu, S. L. Qiu, P. J. Durham, G. Y. Guo // Journal of Physics: Condensed Matter. — 1996. — Vol. 8, no. 10. — P. 1503.

131. *Tachiki*, *M.* Long period superlattice in the CuAu alloy / M. Tachiki, K. Teramoto // Journal of Physics and Chemistry of Solids. — 1966. — Vol. 27, no. 2. — P. 335—348.

132. *Tachiki*, *M.* Periods of Long Period Superlattices in Alloys / M. Tachiki, S. Maekawa // Journal of the Physical Society of Japan. — 1970. — Vol. 28, no. 2. — P. 375—379.

133. *Tachiki*, *M.* Lattice Modulations in the CuAu Alloy / M. Tachiki // Phys. Rev. — 1966. — Vol. 150, issue 2. — P. 440—447.

134. *Старенченко, С. В.* Роль периодических антифазных границ в фазовом переходе порядок-беспорядок длиннопериодических сверхструктур / С. В. Старенченко, Э. В. Козлов // Известия РАН. Сер. Физ. — 2006. — Т. 70, № 7. — С. 1021—1024.

135. *Тайлашев, А. С.* / А. С. Тайлашев // Матер. научн.-практ. конф. «Молодые ученые и специалисты Томской области в девятой пятилетке / под ред. М. С. Бобровникова, Г. А. Медведева, А. Д. Коротаева. — Томск : ТГУ, 1975. — С. 91.

136. *Козлов, Э. В.* Термодинамические свойства интерметаллических фаз / Э. В. Козлов ; под ред. В. Н. Еременко, Л. А. Третьяченко, Г. М. Лукашенко. — Киев : Наук. думка, 1982. — 99 с.

137. *Кистанов, А. А.* Кинетика упорядочения модельных сплавов стехиометрического состава АВ на основе ГЦК и ОЦК решеток / А. А. Кистанов, А. М. Искандаров, С. В. Дмитриев // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. — 2011. — Т. 8, № 4. — С. 45—53.

138. *Oriani, R.* Thermodynamics of ordering alloys, II. The gold-copper system / R. Oriani // Acta Metallurgica. — 1954. — Vol. 2, no. 4. — P. 608—615.

139. Disordering behaviour of alloys based on Fe_3Al / D. G. Morris, M. Leboeuf, S. Gunther, M. Nazmy // Philosophical Magazine A. — 1994. — Vol. 70, no. 6. — P. 1067—1090.

140. *Cahn, J.* Theory of domain walls in ordered structures—I. Properties at absolute zero / J. Cahn, R. Kikuchi // Journal of Physics and Chemistry of Solids. — 1961. — Vol. 20, no. 1. — P. 94—109.

141. *Kikuchi, R.* Theory of domain walls in ordered structures—II: Pair approximation for nonzero temperatures / R. Kikuchi, J. W. Cahn // Journal of Physics and Chemistry of Solids. — 1962. — Vol. 23, no. 1. — P. 137—151.

142. *Cahn, J. W.* Theory of domain walls in ordered structures—III: Effect of substitutional deviations from stoichiometry / J. W. Cahn, R. Kikuchi // Journal of Physics and Chemistry of Solids. — 1966. — Vol. 27, no. 8. — P. 1305—1317.

143. *Berg, H.* Long-range order and ordering kinetics in $CoPt_3$ / H. Berg, J. B. Cohen // Metallurgical and Materials Transactions B. — 1972. — Vol. 3, no. 7. — P. 1797—1805.

144. *Sato, Y.* Low-Temperature Specific-Heat Study of Cu-Pd Alloys / Y. Sato, J. M. Sivertsen, L. E. Toth // Phys. Rev. B. — 1970. — Vol. 1, issue 4. — P. 1402—1410.

145. Электронные свойства и кристаллическая структура упорядочивающихся сплавов Cu_3Pd / Н. Коуров, В. Г. Пушин, А. В. Королев, Ю. В. Князев, Л. Н. Буйнова, Л. И. Юрченко // ФММ. — 2007. — Т. 103, вып. 4. — С. 386—394.

146. Низкотемпературные свойства упорядочивающихся сплавов Cu_3Pd / Н. И. Коуров, В. В. Марченков, В. Г. Пушин, Л. Н. Буйнова, Х. В. Вебер // ФММ. — 2007. — Т. 104, вып. 3. — С. 245—250.

147. Влияние легирования железом на электронные свойства и структура сплава Cu_3Pd / Н. Коуров, В. Г. Пушин, Л. Н. Буйнова, А. В. Королев, М. А. Коротин, Н. В. Гохфельд // ФММ. — 2010. — Т. 109, вып. 4. — С. 365—375.

148. *Коуров, Н. И.* Влияние неоднородностей кристаллической структуры на электросопротивление и термо-ЭДС сплавов Cu_3Au / Н. И. Коуров // ФНТ. — 1992. — Т. 18, № 11. — С. 1253—1257.

149. Особенности формирования структуры и свойств сплавов CuPd в процессе A1-B2 фазовых превращений / А. Ю. Волков, В. А. Казанцев, Н. И. Коуров, Н. А. Кругликов // ФММ. — 2008. — Т. 106, вып. 4. — С. 355—366.

150. *Волков, А. В.* Формирование упорядоченной структуры в сплаве Cu-49 ат. %Pd / А. В. Волков, О. С. Новикова, Б. Д. Антонов // Неорганические материалы. — 2012. — Т. 48, № 12. — С. 1325—1330.

151. *Потекаев, А. И.* Структурно-фазовые превращения в слабоустойчивых состояниях конденсированных систем / А. И. Потекаев, В. В. Калугина // Известия ВУЗов. Физика. — 2011. — Т. 54, № 8. — С. 5—23.

152. Optimization of the Magnetic Properties of FePd Alloys by Severe Plastic Deformation / A. Chbihi, X. Sauvage, C. Genevois, D. Blavette, D. Gunderov // Advanced Engineering Materials. —. — Vol. 12, no. 8. — P. 708—713.

153. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов / Ю. Колобов, Р. З. Валиев, Г. П. Грабовецкая, А. П. Жиляев, Е. Ф. Дударев. — Новосибирск : Наука, 2001. — 232 с.

154. *Валиев, Р. З.* Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р. З. Валиев, И. В. Александров. — Москва : Логос, 2000. — 272 с.

155. *Горелик, С. С.* Рекристаллизация металлов и сплавов / С. С. Горелик, С. В. Добаткин, Л. М. Капуткина. — Москва : МИСИС, 2005. — 432 с.

156. *Valiev, R.* Structure and properties of ultrafine-grained materials produced by severe plastic deformation / R. Valiev, A. Korznikov, R. Mulyukov // Materials Science and Engineering: A. — 1993. — Vol. 168, no. 2. — P. 141—148.

157. Grain-size effect on the deformation mechanisms of nanostructured copper processed by high-pressure torsion / X. Z. Liao, Y. H. Zhao, Y. T. Zhu, R. Z. Valiev, D. V. Gunderov // Journal of Applied Physics. — 2004. — Vol. 96, no. 1. — P. 636—640.

158. Microhardness and microstructural evolution in pure nickel during high-pressure torsion / A. Zhilyaev, S. Lee, G. Nurislamova, R. Valiev, T. Langdon // Scripta Materialia. — 2001. — Vol. 44, no. 12. — P. 2753—2758.

159. *Валиев, Р.* Объемные наноструктурные металлические материалы / Р. Валиев, И. Александров. — Москва : Академкнига, 2007. — 398 с.

160. *Гольдштейн, М.* Металлофизика высокопрочных сплавов / М. Гольдштейн, В. Литвинов, Б. Бронфин. — Москва : Металлургия, 1986. — 312 с.

161. The structure and origin of boundaries between antiphase regions in $L1_0$ intermetallics / X. Zhang, Y. Li, M. Kaufman, M. Loretto // Acta Materialia. — 1996. — Vol. 44, no. 9. — P. 3735—3747.

162. In situ transmission electron microscopic observations of deformation and fracture processes in nanocrystalline palladium and $Pd_{90}Au_{10}$ / H. Rösner, N. Boucharat, J. Markmann, K. Padmanabhan, G. Wilde // Materials Science and Engineering: A. — 2009. — Vol. 525, no. 1. — P. 102—106.

163. *Geist, D.* Extreme structural inhomogeneities in high-pressure torsion samples along the axial direction / D. Geist, C. Rentenberger, H. Karnthaler // Acta Materialia. — 2011. — Vol. 59, no. 11. — P. 4578—4586.

164. *Warren, B.* X-Ray Diffraction / B. Warren. — Dover Publications, 2012. — (Dover Books on Physics).

165. Structural characterization of nanocrystalline copper by means of x-ray diffraction / K. Zhang, I. V. Alexandrov, R. Z. Valiev, K. Lu // Journal of Applied Physics. — 1996. — Vol. 80, no. 10. — P. 5617—5624.

166. *Исакова, О.* Обработка визуальных данные физических экспериментов с помощью пакета Origin / О. Исакова, Ю. Тарасевич. — Астрахань : ОГОУ ДПО «АИПКП», 2007. — 68 с.

167. Long-period structure in Cu–Pd–Me and Ti–Al–Me metallic alloys / M. M. Morozov, A. I. Potekaev, A. A. Klopotov, T. N. Markova, V. D. Klopotov // Steel in Translation. — 2015. — Vol. 45, no. 8. — P. 564—570.

168. Влияние серебра на структуру и механические свойства упорядоченного сплава Cu_3Pd / О. Д. Шашков, Л. Н. Буйнова, В. И. Сюткина, Э. С. Яковлева, Н. Н. Буйнов // ФММ. — 1969. — Т. 28, № 6. — С. 1029—1035.

169. *Матысина, З. А.* Растворимость в упорядочивающихся сплавах / З. А. Матысина // Известия ВУЗов. Физика. — 1976. — Т. 8. — С. 52—63.

170. *Загинайченко, С. Ю.* Растворимость примесей внедрения в сплавах / С. Ю. Загинайченко, З. А. Матысина, М. И. Милян // ФММ. — 1990. — Т. 9. — С. 63—67.

171. *Кривоглаз, М. А.* Растворимость в упорядочивающихся сплавах / М. А. Кривоглаз // ЖТФ. — 1954. — Т. 24, № 6. — С. 1077—1089.

172. *Гольцов, В. А.* Влияние упорядочения на растворимость водорода в сплавах никель-железо / В. А. Гольцов, П. В. Гельд, Ю. П. Симаков // Металлофизика. — 1968. — № 17. — С. 92—94.

173. Thermodynamic analysis of miscibility gap due to ordering in ternary systems / T. Nishizawa, S. M. Hao, M. Hasebe, K. Ishida // Acta Metallurgica. — 1983. — Vol. 31, no. 9. — P. 1403—1416.

174. *Шашков, О. Д.* Растворимость примесей внедрения в сплавах / О. Д. Шашков, В. И. Сюткина, В. Д. Суханов // ФММ. — 1976. — Т. 41, № 6. — С. 1280—1289.

175. *Шашков, О. Д.* Структура и свойства дисперсионно-твердеющих сплавов с упорядоченной матрицей / О. Д. Шашков // ФММ. — 2005. — Т. 100. — С. 57—66.

176. *Шашков, О. Д.* Влияние атомного упорядочения на процесс распада в сплаве золото-медь-серебро / О. Д. Шашков, В. И. Сюткина, В. К. Руденко // ФММ. — 1974. — Т. 37, № 4. — С. 782—789.

177. *Суханов, В. Д.* Влияние отклонения от стехиометрии на процессы распада и упорядочения сплавов / В. Д. Суханов, Т. С. Бояршинова, О. Д. Шашков // ФММ. — 1989. — Т. 68, № 1. — С. 161—169.

178. *Шашков, О. Д.* Изучение механизмов фазовых превращений в сплавах системы золото-медь-серебро / О. Д. Шашков, В. Д. Суханов, Т. С. Бояршинова // ФММ. — 1999. — Т. 87, № 6. — С. 101—105.

179. *Телегин, А. Б.* Концентрационная зависимость структуры и механические свойства сплавов Pd-Cu-Ag, упорядоченных по типу B2 / А. Б. Телегин, Н. Н. Сюткин, Л. П. Ясырева // ФММ. — 1985. — Т. 59, № 5. — С. 1005—1011.

180. *Суханов, В. Д.* Прерывистый распад и упорядочение в сплавах Ni_2V-Cu / В. Д. Суханов, Т. С. Бояршинова, О. Д. Шашков // ФММ. — 1986. — Т. 62, № 6. — С. 1162—1170.

181. *Суханов, В. Д.* Прерывистые реакции упорядочения и распада в сплавах Cu-Pd-Co / В. Д. Суханов, О. Д. Шашков // ФММ. — 1990. — № 5. — С. 128—135.

182. *Суханов, В. Д.* Прерывистые комплексные реакции в стареющих сплавах на основе Ni_2V и CuPd / В. Д. Суханов, Т. С. Бояршинова // ФММ. — 1991. — № 9. — С. 132—138.

183. *Katayama, S.* Laser direct joining of metal and plastic / S. Katayama, Y. Kawahito // Scripta Materialia. — 2008. — Vol. 59, no. 12. — P. 1247—1250.

184. Development of Deep Penetration Welding Technology with High Brightness Laser under Vacuum / S. Katayama, A. Yohei, M. Mizutani, Y. Kawahito // Physics Procedia. — 2011. — Vol. 12. — P. 75—80. — Lasers in Manufacturing 2011 - Proceedings of the Sixth International WLT Conference on Lasers in Manufacturing.

185. Справочник по лазерной сварке / под ред. С. Катаяма. — Москва : Техносфера, 2015. — 695 с.

186. *Katayama*, *S.* Laser Welding for Manufacturing Innovation / S. Katayama // Journal Of The Japan Welding Society. — 2009. — Vol. 78, no. 8. — P. 682—692.

187. LIA Handbook of Laser Materials Processing / ed. by J. F. Ready, D. Farson, T. Feeley. — Orlando : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010. — 715 p. — (Materials Processing: Theory and Practices).

188. *Bass*, *M.* Laser Materials Processing / M. Bass. — Elsevier Science, 2012. — (Materials Processing: Theory and Practices).

189. *Fabbro*, *R.* 3 - Developments in Nd:YAG laser welding / R. Fabbro // Handbook of Laser Welding Technologies / ed. by S. Katayama. — Woodhead Publishing, 2013. — P. 47—72. — (Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials).

190. *Ion*, *J. C.* Preface / J. C. Ion // Laser Processing of Engineering Materials / ed. by J. C. Ion. — Oxford : Butterworth-Heinemann, 2005. — P. xiii—xv.

191. *Steen*, *W.* Laser Material Processing / W. Steen, K. Watkins, J. Mazumder. — Springer London, 2010.

192. Laser welding of AA 5083 samples by high power diode laser / J. M. Sánchez-Amaya, T. Delgado, J. J. D. Damborenea, V. Lopez, F. J. Botana // Science and Technology of Welding and Joining. — 2009. — Vol. 14, no. 1. — P. 78—86.

193. *Semak*, *V.* On the possibility of microwelding with laser beams / V. Semak, G. Knorovsky, D. MacCallum // Journal of Physics D: Applied Physics. — 2003. — Vol. 36, no. 17. — P. 2170.

194. *Subramanian*, *P.* Cu-Pd (Copper-Palladium) / P. Subramanian, D. Laughlin // Journal of Phase Equilibria. — 1991. — Vol. 12, issue 2. — P. 231—243.

195. *Суханов*, *В. Д.* Гомогенное зарождение выделяющейся фазы в упорядочивающихся сплавах с доменными границами / В. Д. Суханов, О. Д. Шашков // ФММ. — 1983. — Т. 56. — С. 165—170.

196. *Волкенштейн*, *Н.* Влияние малых добавок железа и кобальта на электрические свойства сплавов на основе палладия / Н. Волкенштейн, Л. Угодникова, Ц. Ю.Н. // Благородные металлы и их применение. — Свердловск, 1971. — С. 159—164.

197. Operation and Maintenance Instructions. MetaServ 250 Twin Grinder Polishers. — Dusseldorf, Germany : BUEHLER GmbH, 2011. — 20 p.

198. Instruction manual. Model 1010 Ion Mill. — PA 15632 USA : Fischione Instruments, Inc., 2013. — 74 p.

199. Instruction manual. Model 200 Dimpling. — PA 15632 USA : Fischione Instruments, Inc., 2013. — 22 p.

200. *Бриджмен*, *П. У.* Исследования больших пластических деформаций и разрыва: влияние высокого гидростатического давления на механические свойства материалов / П. У. Бриджмен. — Либроком : Наука, 2010. — 446 с.

201. *Кузнецов*, *Р. И.* Пластическая деформация твердых тел под давлением / Р. И. Кузнецов, В. И. Быков, В. П. Чернышев. — Свердловск : Препринт, 1985. — 32 с.

202. *Столбовский*, *А. В.* Физические свойства границ зерен и структура ниобия, меди и бронзы, наноструктурированных интенсивной пластической деформацией: дис. ... канд. физ.-мат. наук / А. В. Столбовский. — 2012.

203. *Пилюгин*, *В. П.* Структурные и фазовые превращения в сплавах железа при деформации под высоким давлением: дис. ... канд. физ.-мат. наук / В. П. Пилюгин. — 1993.

204. Saturation of Fragmentation During Severe Plastic Deformation / R. Pippan, S. Scheriau, A. Taylor, M. Hafok, A. Hohenwarter, A. Bachmaier // Annual review of materials research. — 2010. — Vol. 40. — P. 319—343.

205. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я. Уманский, Ю. Скаков, Л. Расторгуев, А. Иванов. — Москва : Металлургия, 1982. — 632 с.

206. *Schwarzer*, *R. A.* Automated crystal lattice orientation mapping using a computer-controlled SEM / R. A. Schwarzer // Micron. — 1997. — Vol. 28, no. 3. — P. 249—265.

207. *Утевский*, *Л. М.* Дифракционная электронная микроскопия в металловедении / Л. М. Утевский. — Москва : Металлургия, 1973. — 584 с.

208. *Васильева, Л. А.* Электронная микроскопия в металловедении цветных сплавов / Л. А. Васильева, Л. М. Малашенко, Р. Л. Тофпенец. — Мн : Наука и техника, 1989. — 208 с.

209. Метод топологической реконструкции и количественной оценки размеров зерен / Р. М. Кадушников, И. Г. Каменин, О. Д. Шашков, В. М. Алиевский // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. — 1997. — Т. 63, № 4. — С. 30—34.

210. *Горелик, С. С.* Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С. С. Горелик, Ю. Скаков, Л. Расторгуев. — Москва : МИСИС, 1994. — 328 с.

211. Кинетика процессов упорядочения и разупорядочения двойных сплавов Cu-Pd / Е. А. Балина, П. Гельд, Л. П. Андреев, Л. П. Зеленин // ФММ. — 1990. — № 12. — С. 144—148.

212. *Глазов, В. М.* Микротвердость металлов и полупроводников / В. М. Глазов, В. Н. Вигдорович. — Москва : Металлургия, 1969. — 248 с.

213. *Головин, Ю.* Зондовые нанотехнологии. Перспективные материалы. Структура и методы исследования / Ю. Головин ; под ред. Д. Меерсон. — Москва : МИСиС, 2006. — 536 с.

214. *Харитонов, Л. Г.* Определение микротвердости / Л. Г. Харитонов. — Москва : Металлургия, 1967. — 48 с.

215. *Коуров, Н. И.* Локализация магнитных моментов и свойств сплавов при концентрационном фазовом переходе ферромагнетик - антиферрромагнетик: дис. ... д-ра физ.-мат. наук / Н. И. Коуров. — 1995.

216. *Белащенко, Д. К.* Термоэлектродвижущая сила металлов / Д. К. Белащенко. — Москва : Металлургия, 1980. — 248 с.

217. *Эндрюс, К.* Электронограммы и их интерпретация / К. Эндрюс, Д. Дайсон, С. Киоун. — Москва : Мир, 1971. — 256 с.

218. *Пушин, В. Г.* Влияние интенсивной пластической деформации кручением и термообработки на микроструктуру и фазовые превращения упорядоченного сплава Cu_3Pd / В. Г. Пушин, В. П. Пилюгин, Л. Н. Буйнова // Нанотехнология и физика функциональных нанокристалических материалов. — Екатеринбург, 2005. — Т. 2. — С. 192—201.

219. Особенности формирования наноструктурного состояния в атомноупорядоченных медно-палладиевых сплавах, подвергнутых интенсивной деформации кручением / Л. Н. Буйнова, Н. В. Гохфельд, Н. И. Коуров, В. П. Пилюгин, В. Г. Пушин // Деформация и разрушение материалов. — 2009. — Т. 10. — С. 24—29.

220. Особенности упорядочения при отжиге наноструктурных сплавов систем CuPd и CuAu, полученных в результате деформации кручением под высоким давлением / Л. Н. Буйнова, Н. В. Гохфельд, Н. И. Коуров, В. П. Пилюгин, В. Г. Пушин // Деформация и разрушение материалов. — 2013. — Т. 10. — С. 40—46.

221. Структурно-фазовые превращения и свойства атомноупорядочивающегося сплава Cu_3Pd, подвергнутого мегапластической деформации и отжигу / Н. В. Гохфельд, Л. Н. Буйнова, А. В. Пушин, В. Г. Пушин // Известия вузов. Физика. — 2019. — Т. 62, № 12. — С. 119—125.

222. *Stolbovsky, A.* Structure and thermal stability of tin bronze nanostructured by high pressure torsion / A. Stolbovsky, V. Popov, E. Popova // Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures. — 2015. — Oct. — P. 118—132.

223. Диаграммы состояний двойных металлических систем. Т. 2 / под ред. Н. П. Лякишева. — Москва : Машиностроение, 1997. — С. 290—292. 1024 с.

224. Возможности метода дифракции обратнорассеянных электронов для исследования структуры деформирования стали / Е. Г. Пашинская, В. Н. Варюхин, А. В. Заводеев, В. В. Бухаревский, В. А. Глазунова // Деформация и разрушение материалов. — 2012. — Т. 6. — С. 35—40.

225. 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, № 1. — С. 14—19.

226. Влияние деформации при криогенной температуре и последующей термообработки на структуру и свойства атомноупорядочивающегося сплава Cu_3Pd / Н. В. Гохфельд, Л. Н. Буйнова, В. Г. Пушин, В. П. Пилюгин // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. — 2015. — Т. 12, № 3. — С. 5.

227. *Mott*, *N. F.* The electrical resistivity of liquid transition metals / N. F. Mott // Philosophical Magazine. — 1972. — Vol. 26, no. 6. — P. 1249—1261.

228. *Bruno*, *E.* Fermi surface origin of non-stoichiometric ordering in CuPd alloys / E. Bruno, B. Ginatempo, E. S. Giuliano // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2001. — Vol. 13, no. 29. — P. L711.

229. *Lu*, *Z. W.* Electronic structure of ordered and disordered Cu_3Au and Cu_3Pd / Z. W. Lu, S.-H. Wei, A. Zunger // Phys. Rev. B. — 1992. — Vol. 45, issue 18. — P. 10314—10330.

230. *Papaconstantopoulos*, *D. A.* Tight-binding coherent-potential approximation including off-diagonal disorder / D. A. Papaconstantopoulos, A. Gonis, P. M. Laufer // Phys. Rev. B. — 1989. — Vol. 40, issue 18. — P. 12196—12200.

231. Влияние легирования железом на электронные свойства и структуру Cu_3Pd / Н. И. Коуров, В. Г. Пушин, Л. Н. Буйнова, А. В. Королев, М. А. Коротин, Ю. В. Князев, Н. В. Гохфельд // Физика металлов и металловедение. — 2010. — Т. 109, № 1. — С. 365—375.

232. Влияние мегапластической деформации и последующей термообработки на структуру и свойства сплавов $Cu_{72}Au_{24}Ag_4$ и $Cu_{59}Au_{33}Ag_7Fe_1$ / Л. Н. Буйнова, Н. В. Гохфельд, В. Г. Пушин, Н. И. Коуров, В. П. Пилюгин // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. — 2016. — Т. 12, № 8. — С. 5.