

ФАЗОВОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ БЕСПОРЯДОК→ПОРЯДОК В СПЛАВЕ Cu-49 ат. % Pd*

Интерес к сплавам системы медь-палладий обусловлен тем, что при температурах ниже 600 °С в сплавах, содержащих от 36 до 47 ат. % палладия [1], происходит перестройка кристаллической решетки с ГЦК разупорядоченной (A1) в ОЦК, упорядоченную по типу B2.

Совокупность физико-механических свойств, полученных ранее в сплавах медь-палладий, обеспечили им применение в стоматологии, приборостроении и в ювелирном деле [2]. В последнее время открылись перспективы их использования в качестве каталитических нейтрализаторов выхлопных газов и мембранных материалов для сепарации водорода из газовых смесей [3]. Для успешного решения этих важных практических задач наиболее всего подходят однофазные упорядоченные сплавы Cu-Pd вблизи эквиатомного состава [4].

Целью настоящей работы является изучение фазового превращения беспорядок→порядок в образцах сплава Cu-49 ат. % Pd, находящихся в различных исходных состояниях, в том числе после интенсивной пластической деформации (ИПД).

В работе исследовались образцы двух видов: проволока для резистометрических измерений диаметром 0,22 мм и пластинки для рентгеноструктурного анализа толщиной 0,2 мм. Для измерения удельного сопротивления образцов (ρ) использовался стандартный четырехконтактный метод. Анализ микроструктуры осуществляли с помощью рентгеноструктурного анализа на дифрактометре DMAX 2200 фирмы Rigaku.

* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-02-31491) и Уральского отделения РАН (проект № 12-У-2-1004).

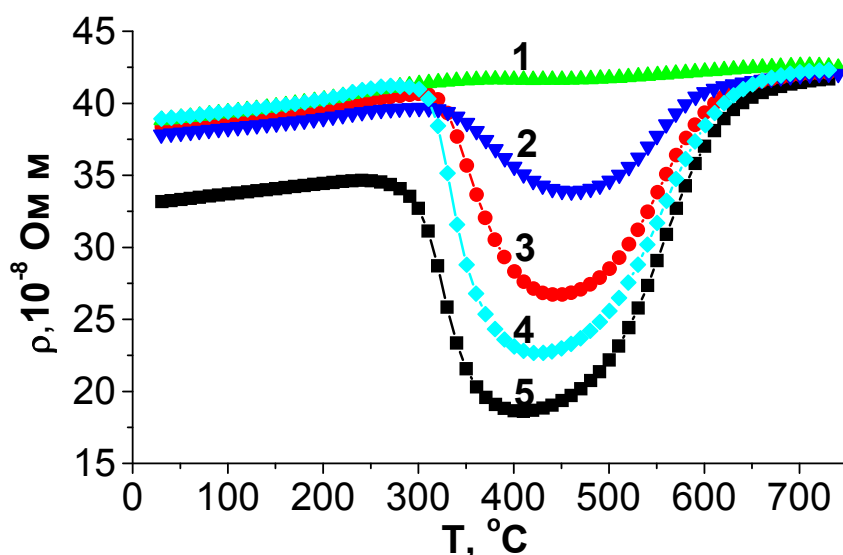


Рис. 1. Изменение электросопротивления при нагреве со скоростью 120 град/час образцов сплава Cu-49 атм. % Pd после обработок: 1 – закаленное состояние (700 °С 1 час, зак.); 2 – деформация: $\delta = 90\%$; 3 – ИПД: $\varepsilon = 7,1$; 4, 5 – термомеханические обработки по режиму, который является секретом производства (ноу-хау) ИФМ УрО РАН

Температурные зависимости электросопротивления (рис. 1) демонстрируют влияние исходного состояния на кинетику фазовых превращений беспорядок \leftrightarrow порядок в сплаве Cu-49 атм. % Pd. К примеру, при нагреве закаленного сплава наблюдается практически линейная зависимость (кривая 1 на рис. 1). Отсюда можно заключить, что в данных экспериментальных условиях каких-либо превращений в закаленном материале не происходит. В образцах, подвергнутых деформации на 90 % (кривая 2), ИПД (кривая 3) и термомеханическим обработкам 4, 5 (кривые 4, 5), в интервале температур 300–450 °С наблюдается снижение электросопротивления. Ранее было показано, что падение электросопротивления в данном температурном интервале вызвано формированием упорядоченной структуры в сплавах Cu-Pd [5, 6]. Наиболее сильно этот эффект проявляется в образцах после обработок 4 и 5, что вызвано наличием зародышей упорядоченной фазы в исходном материале [7], вследствие чего для начала фазового превращения не требуется инкубационный период.

В результате обработки 5 (кривая 5 на рис. 1) и длительного упорядочения в сплаве Cu-49 атм. % Pd было сформировано практически однофазное упорядоченное по типу В2-состояние. Рентгеновская дифрактограмма образца в этом структурном состоянии представлена на рис. 2, на ней в явном виде присутствуют линии только В2-фазы. Параметр упорядоченной решетки сплава составляет: $a = 0,2978$ нм.

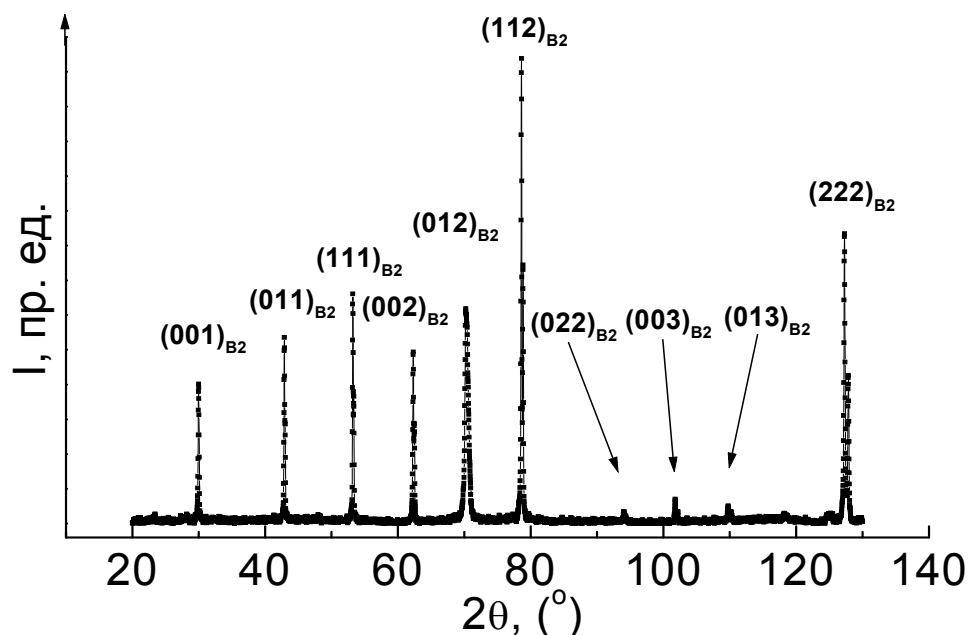


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма образца сплава Cu-49 атм. % Pd в практически однофазном, упорядоченном по типу B2-состоянии

Отметим, что для более детального изучения полученного структурного состояния требуется проведение подробного электронно-микроскопического исследования.

Удельное электросопротивление образца сплава Cu-49 атм. % Pd в полученном структурном состоянии при комнатной температуре очень низкое и составляет: $\rho = 5,48 \times 10^{-8} \text{ Ом} \times \text{м}$ (кривая 1 на рис. 3).

Из графика на рис. 3 следует, что однофазное упорядоченное состояние в сплаве Cu-49 атм. % Pd может быть сформировано при температурах ниже 250 °C. Ступенька на зависимости $d\rho/dT$ (кривая 2 на рис. 3) возникает вследствие перехода материала в двухфазное (A1+B2) состояние. Пик большой интенсивности (кривая 2 на рис. 3) отвечает процессу разупорядочения материала при нагреве. Максимум этого пика приходится на 550 °C, что в целом соответствует границе перехода (A1+B2) → A1 на фазовой диаграмме системы медь-палладий.

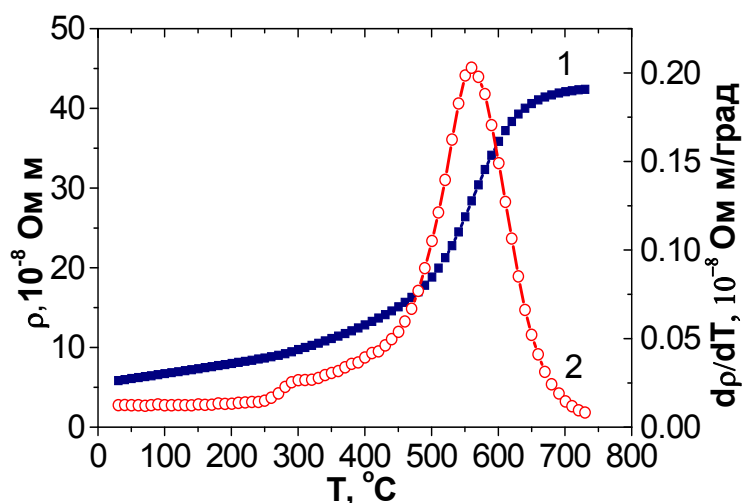


Рис. 3. Изменение электросопротивления (кривая 1) и температурная производная электросопротивления (2) при нагреве со скоростью 120 град/час образца исследуемого сплава после длительного упорядочения

Выводы

1. Показано, что ИПД, а также обработки, позволяющие сформировать в сплаве зародыши упорядоченной фазы, существенно ускоряют фазовое превращение беспорядок→порядок в исследуемом сплаве.

2. В сплаве Cu-49 ат. % Pd удалось получить практически однофазное, упорядоченное по типу В2 состояние с чрезвычайно низким удельным электросопротивлением $\rho = 5.48 \times 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$.

Список использованных источников

1. *Subramanian P.R., Laughlin D.E.* Cu-Pd (Copper-Palladium) // *Journal of Phase Equilibria*. 1991. V. 12, № 2. P. 231–243.
2. *Савицкий Е. М., Полякова В. П., Тылкина М. А.* Сплавы палладия. М.: Наука, 1967. 215 с.
3. *Бурханов Г.С., Горина Н.Б., Кольчугина Н.Б., Рошан Н.Р.* Сплавы палладия для водородной энергетики // *Российский химический журнал (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. 2006. Т. 50, № 4. С. 36–40.
4. *Opalka S.M., Huang W., Wang D., Flanagan T.B., Løvvik O.M., Emerson S.C., She Y., Vanderspurt T.H.* Hydrogen interactions with the PdCu ordered B2 alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2007. V. 446. P. 583–587
5. *Taylor R.* Transformation in the copper-palladium alloys // *J. Inst. Met.* 1934. V. 54. № 1. P. 255–272.
6. *Svensson B.* Magnetische Suszeptibilität und elektrischer Widerstand der Mischkristallreihen PdAg und PdCu // *Annalen der Physik*. 1932. B. 14, № 5. P. 699–711.
7. *Antonova O.V., Volkov A.Yu.* Changes of microstructure and electrical resistivity of ordered Cu-40Pd (atm. %) alloy under severe deformation // *Intermetallics*. 2012. V. 21. P. 1–9.