

ВЛИЯНИЕ ДЛИТЕЛЬНЫХ ОТЖИГОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ДЕФОРМИРОВАННОГО СПЛАВА Cu-8ат.%Pd

© 2017

А.Е. Костина, магистрант, инженер-исследователь лаборатории прочности
А.Ю. Волков, доктор технических наук, заведующий лабораторией прочности
Институт физики металлов имени М.Н. Михеева
Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург (Россия)

Ключевые слова: сплавы медь – палладий; фазовые превращения; сверхструктура $L1_2$; структурные методы исследования; критическая температура упорядочения.

Аннотация: Обнаружен недостаток литературных источников по структуре и физико-механическим свойствам сплавов меди с содержанием палладия менее 10 ат. %. Выяснено, что в «медном углу» общепринятой фазовой диаграммы системы медь – палладий температурно-концентрационная граница между разупорядоченной ГЦК-фазой и упорядоченной по типу $L1_2$ фазой проведена без соответствующей экспериментальной поддержки. В то же время эти сплавы представляют интерес в качестве основы для разработки высокопрочных проводящих материалов.

В работе проведено изучение эволюции структуры, микротвердости и удельного электросопротивления в процессе длительных отжигов сплава Cu-8ат.%Pd. Обнаружено повышение микротвердости и удельного электросопротивления предварительно деформированных образцов после термообработок при 250 и 300 °С. Показано, что длительный низкотемпературный отжиг сплава с медленным охлаждением приводит к росту его удельного электросопротивления. Сделано заключение, что все обнаруженные аномалии свойств объясняются образованием зародышей упорядоченной $L1_2$ фазы в деформированной матрице. Полученные результаты подтверждают, что предварительная деформация значительно ускоряет процессы атомного упорядочения. Однако скорость атомного упорядочения чрезвычайно низка: для обнаружения новой фазы структурными методами требуется проведение низкотемпературных отжигов в течение нескольких месяцев.

По результатам исследования сделан вывод, что критическая температура фазового превращения порядок→беспорядок в исследуемом сплаве составляет приблизительно 340 °С. Поскольку на общепринятой фазовой диаграмме Cu-Pd температурная граница фазового превращения для сплава исследованной концентрации проведена при 400 °С, также сделан вывод, что «медный угол» на фазовой диаграмме нуждается в уточнении.

ВВЕДЕНИЕ

Медь и ее сплавы традиционно используются в электротехнике и приборостроении в качестве проводниковых материалов [1]. Для повышения прочностных свойств медных проводников применяются разные подходы: дисперсионное твердение [2], введение упрочняющих наноразмерных оксидов, карбидов или нанотрубок [3], создание металлических многожильных композитов [4] и т. д. Обязательным условием всех этих способов упрочнения является сохранение основной функциональной характеристики проводника – высокой электропроводности.

Ранее нами было предложено рассмотреть в качестве проводящей матрицы сплавы Cu-Pd с содержанием палладия менее 6 ат. % [5]. Такие сплавы характеризуются относительно высокой электропроводностью и повышенной коррозионной стойкостью. Однако структура и физико-механические свойства сплавов меди с содержанием палладия менее 10 ат. % ранее практически не исследовались. К примеру, на общепринятой фазовой диаграмме (рис. 1) на левой границе раздела «беспорядок – порядок» (разупорядоченный α -твердый раствор – сверхструктура типа $L1_2$) отсутствуют экспериментальные точки [6]. Между тем доменные границы, формирующиеся в ходе атомного упорядочения по типу $L1_2$, служат весьма эффективным тормозом для движения дислокаций, что будет способствовать повышению механических свойств. Поэтому создание тройного сплава Cu-Pd-Ag с малым содержанием палладия и выделение в упорядоченной медно-палладиевой матрице фазы на основе серебра может привести к получению высоко-

прочного проводникового материала. Ранее аналогичный подход уже был апробирован нами на сплавах Cu-Pd-Ag с более высоким содержанием палладия [7].

Для решения этой задачи необходимо провести более подробное изучение структуры и свойств упорядочивающихся по типу $L1_2$ сплавов Cu-Pd, содержание палладия в которых не превышает 10 ат. %. Результатом такого исследования может быть уточнение «медного угла» фазовой диаграммы системы Cu-Pd. К примеру, на фазовой диаграмме сплав с содержанием 8 ат. % палладия помещен в двухфазную область (беспорядок + порядок). Однако кинетика атомного упорядочения в нем не исследована, температурные интервалы превращения неизвестны.

Цель работы – выяснение кинетики атомного упорядочения и уточнение температурной границы фазового превращения беспорядок→порядок в сплаве медь – палладий с содержанием палладия 8 ат. %.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Выплавка сплава производилась из меди и палладия чистотой 99,98 % в вакууме не хуже 10^{-2} Па методом двойного перепада в разливкой в графитовый тигель. По результатам рентгеновского микроанализа на приборе Superprobe JCHA-733 (ускоряющее напряжение 25 кВ, ток зонда 50 нА), полученный сплав содержит 8 ат.% палладия.

Слиток диаметром 5 мм гомогенизировался в течение 3 часов при температуре 850 °С с последующей закалкой в воду. Затем слиток подвергался деформации без промежуточных отжигов до получения образцов

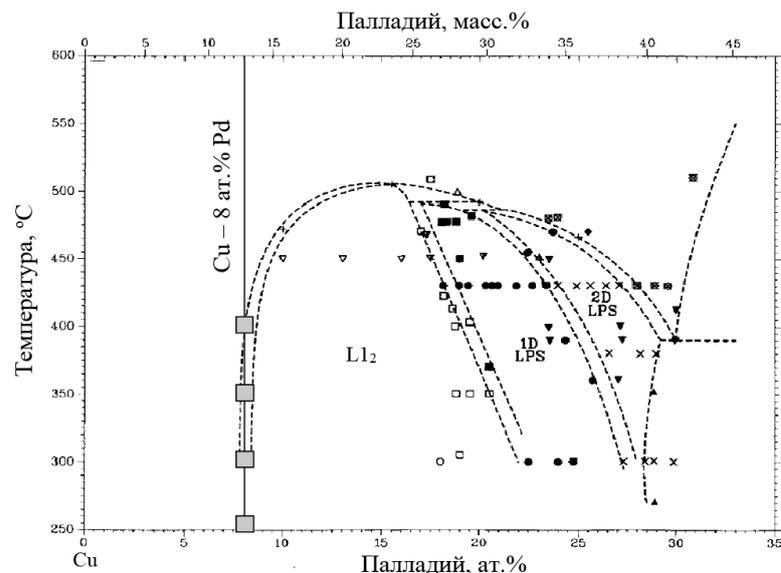


Рис. 1. Участок фазовой диаграммы сплавов системы Cu-Pd [6].
 Вертикальной линией показан состав исследуемого сплава.
 Символами □ обозначены температуры обработки

требуемого размера. Для проведения дифрактометрических исследований и измерений микротвердости использовались пластины, полученные прокаткой слитка до толщины 0,2 мм ($\epsilon \approx 3,5$). Из тонкой фольги толщиной 0,1 мм ($\epsilon \approx 4,4$) изготавливались образцы для просвечивающей электронной микроскопии. Кроме того, для измерений удельного электросопротивления сплава на различных стадиях формирования структуры использовались проволоочные образцы, полученные волочением до \varnothing 0,22 мм ($\epsilon \approx 7,1$).

Для изучения процессов перестройки структуры и эволюции свойств проводились длительные отжики в интервале температур от 200 до 400 °C (с шагом в 50°) с последующим охлаждением в воде. Для получения максимально упорядоченного состояния использовалась длительная термообработка, которая состояла в ступенчатом охлаждении сплава от 300 °C через 50°, с выдержкой на каждой ступени по 2 недели. Все термообработки выполнялись в вакуумированных кварцевых или стеклянных ампулах.

Для проведения рентгеноструктурного анализа (РСА) использовался дифрактометр DMAX 2200 фирмы Rigaku. Резистометрические исследования проводились на компьютеризированной установке в специальной ячейке с использованием четырехконтактного метода при постоянном токе 20 мА. Измерение удельного электросопротивления (ρ) проводилось как при комнатной температуре, так и при нагреве и охлаждении со скоростью 120 град/час. Погрешность измерений удельного электросопротивления составляла $\Delta\rho = \pm 0,04 \cdot 10^{-8}$ Ом·м.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Для изучения эволюции структуры сплава Cu-8ат.%Pd в ходе атомного упорядочения были взяты образцы в двух исходных состояниях: закаленном после отжига в течение 1 часа при температуре 800 °C и сильно деформированном. Из результатов рентгеноструктурного анализа (рис. 2) следует, что сплав в этих со-

стояниях имеет ГЦК-решетку, т. е. является разупорядоченным. В закаленном сплаве практически не содержится напряжений, поэтому рентгеновские пики острые и с высокой интенсивностью (дифрактограмма 1 на рис. 2). По данным сканирующей электронной микроскопии, средний размер зерна в сплаве после отжига и закалки составляет 30 ± 5 мкм. На дифрактограмме 2, полученной с образца деформированного сплава, наблюдается значительное уширение рентгеновских пиков по сравнению с закаленным состоянием. Это вызвано существенным измельчением структурных элементов и увеличением микроискажений в структуре материала в результате интенсивной деформации ($\epsilon \approx 3,5$). Нами была проведена оценка среднего размера областей когерентного рассеяния (d_0) в деформированном сплаве по методу Вильямсона – Холла [8]. Согласно проведенным расчетам, $d_0 \approx 50 \pm 5$ нм.

Ранее было установлено, что предварительная ИПД приводит к ускорению формирования упорядоченной по типу $L1_2$ структуры в сплавах медь – палладий вблизи стехиометрии Cu_3Pd [9]. Это подтвердили и наши исследования: зародышей упорядоченной фазы в образцах закаленного сплава не было зафиксировано даже после длительных (в течение 3,5 месяцев) отжигов [10]. Поэтому далее в основном описаны структура и свойства после отжигов исходно деформированного сплава.

Очевидно, что при отжиге деформированного материала проходят процессы рекристаллизации. В этом случае можно ожидать снижения микротвердости с повышением температуры обработки или при увеличении времени отжига [11].

Действительно, в ходе обработки в температурном интервале 300–400 °C наблюдается постоянное снижение микротвердости (рис. 3). Разброс значений микротвердости в ходе измерений не превышал 5 %. Обращает на себя внимание ход зависимости при температуре 250 °C (кривая 2 на рис. 3), когда после некоторого снижения на начальном этапе обработки микротвердость

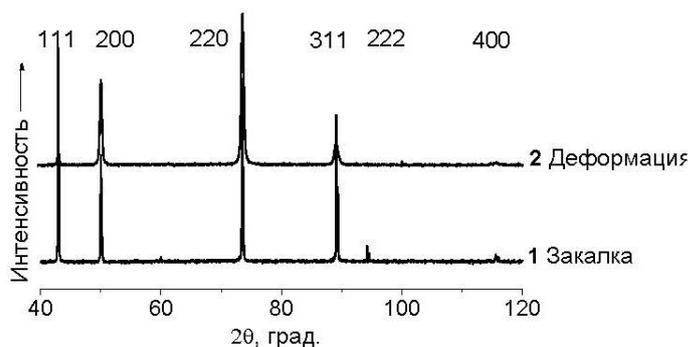


Рис. 2. Дифрактограммы закаленного (1) и сильно деформированного (2) образцов сплава Cu-8at.%Pd

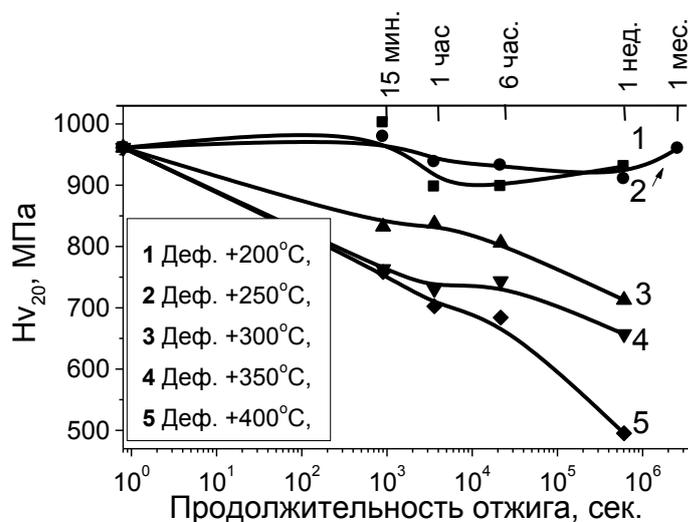


Рис. 3. Изменение микротвердости в ходе отжигов предварительно деформированных образцов исследуемого сплава

начинает возрастать. Этот эффект сохраняется даже после увеличения длительности термообработки до 1 месяца. Повышение микротвердости в результате отжига деформированного сплава является аномалией, однако найти объяснение этому явлению без проведения дополнительных микроструктурных исследований затруднительно.

Исходя из фазовой диаграммы (рис. 1), можно предположить, что такая аномальная зависимость микротвердости вызвана формированием зародышей упорядоченной по типу $L1_2$ фазы в ходе отжигов исходно деформированного сплава. Однако проведенный нами рентгеноструктурный анализ образцов не обнаружил дополнительных пиков. Можно предположить, что объем зародышей новой фазы слишком мал, поэтому чувствительность РСА-методики не позволяет зафиксировать этот слабый сигнал. В то же время известно, что начальные стадии атомного упорядочения хорошо выявляются резистометрическими методами [12].

На рис. 4 представлены графики изменения удельного электросопротивления в ходе отжигов образцов деформированного сплава Cu-8at.%Pd. Обработки небольшой продолжительности при температурах 350 и 400 °C сначала приводят к росту электросопротивления. Однако затем электросопротивление сплава от

продолжительности отжигов практически не зависит (кривые 4 и 5 на рис. 4). В ходе выдержки при минимальной температуре 200 °C наблюдается очень слабое увеличение электросопротивления (кривая 1 на рис. 4). В свою очередь, при температуре 250 °C происходит непрерывный рост электросопротивления, который не заканчивается даже после 1 месяца термообработки (кривая 2 на рис. 4). Отметим, что отжиг образцов сплава при температуре 300 °C также сопровождается значительным повышением удельного электросопротивления (кривая 3 на рис. 4).

Таким образом, как при измерении микротвердости, так и в ходе резистометрических экспериментов нами были зафиксированы эффекты, природа которых остается неясной. Однако изучение микроструктуры образцов не выявило образования каких-либо новых фаз. Для выяснения структурного состояния, которое формируется в исследуемом сплаве в результате низкотемпературных отжигов, была проведена термообработка большой продолжительности. Она заключалась в медленном ступенчатом охлаждении предварительно деформированного сплава: образец выдерживался в течение 2 недель при температуре 300 °C, затем охлаждался до 250 °C и вновь выдерживался 2 недели. Выбор именно этих температур обусловлен тем, что в данном

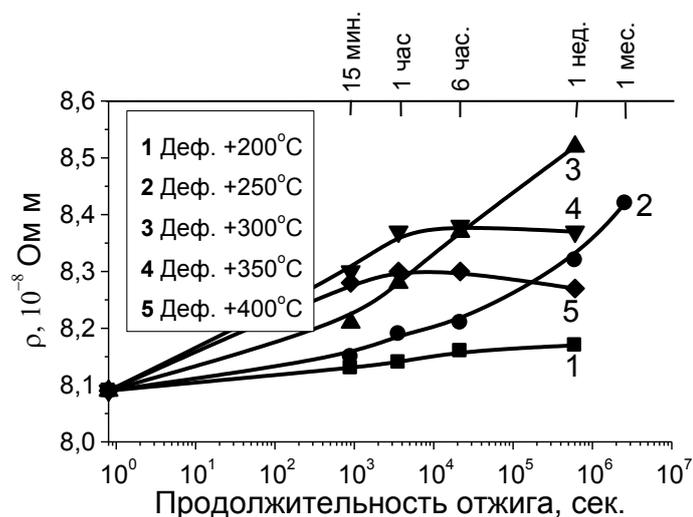


Рис. 4. Зависимость удельного электросопротивления деформированного сплава от продолжительности термообработки

интервале наблюдается аномальный характер свойств на рис. 3 и рис. 4. Та же процедура повторялась при температурах 200 и 150 °С, после чего образец остывал вместе с печью. Таким образом, длительность термообработки превысила 2 месяца. Исходя из полученных результатов, отжиги сплава при температурах ниже 200 °С уже не представляют интереса с точки зрения формирования в нем новой фазы. Однако при таком медленном охлаждении в предварительно деформированном образце была сформирована максимально равновесная структура.

Температурная зависимость электросопротивления сплава Cu-8ат.%Pd после длительного охлаждения от 300 °С представлена на рис. 5. В исходном состоянии (т. е. после длительного отжига с медленным ступенчатым охлаждением) сплав имеет самое высокое удельное электросопротивление, достигнутое в ходе наших исследований: $\rho = 8,72 \cdot 10^{-8}$ Ом·м.

Нагрев вызывает пропорциональное повышение электросопротивления, что нарушается при температу-

ре немного ниже 350 °С. В интервале температур 340–380 °С электросопротивление сплава практически не изменяется. При дальнейшем нагреве скорость роста электросопротивления возвращается на прежний уровень. При охлаждении каких-либо особенностей не наблюдается: снижение электросопротивления происходит с постоянной скоростью.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как уже упоминалось выше, в ходе данного исследования нами постоянно проводилось изучение образцов с привлечением прямых структурных методов: РСА, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Однако даже после длительных термообработок никаких следов образования зародышей упорядоченной фазы в образцах исходно деформированного сплава Cu-8Pd обнаружено не было. В то же время применение структурно-чувствительных методик (измерение микротвердости и резистометрия) привело к получению большого объема дополнительной информации.

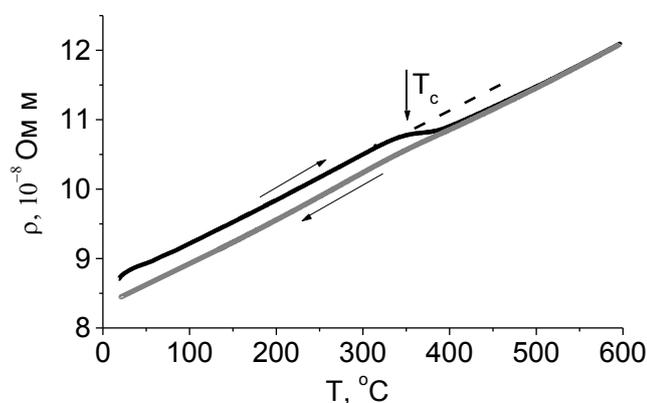


Рис. 5. Температурная зависимость электросопротивления при нагреве и охлаждении образца сплава Cu-8ат.%Pd, который был получен длительной термообработкой со ступенчатым охлаждением от 300 °С. Вертикальная стрелка – наша оценка критической температуры упорядочения (T_c) исследуемого сплава

Очевидно, что эти результаты не дают прямого ответа на вопрос: какова природа повышения микротвердости и электрического сопротивления образцов исследуемого сплава в ходе длительных отжигов при температурах 250 и 300 °С. Однако, исходя из совокупности экспериментальных данных и опираясь на фазовую диаграмму (рис. 1), можно с большой уверенностью трактовать все полученные результаты как свидетельство формирования в разупорядоченной матрице исследуемого сплава зародышей новой, упорядоченной по типу $L1_2$ фазы.

К примеру, все описанные выше аномалии были обнаружены исключительно в предварительно деформированных образцах. Отжиги сплава, находящегося в закаленном состоянии, не привели к обнаружению каких-либо следов новой фазы. Это хорошо укладывается в существующие представления о различии скоростей атомного упорядочения в зависимости от исходного состояния образцов (закаленного или деформированного) [13]. Действительно, при отжиге сильно деформированного упорядочивающегося сплава одновременно протекают две твердотельные реакции: рекристаллизация и фазовое превращение. Как было показано ранее на сплавах с различным типом сверхструктур, при совмещении рекристаллизации и атомного упорядочения эти процессы взаимно ускоряют друг друга [14; 15].

Однако измерением микротвердости в процессе отжигов хорошо выявляется только один процесс – рекристаллизация. К примеру, на рис. 3 можно видеть, что в интервале температур 300–400 °С падение микротвердости на промежуточном этапе отжигов несколько замедляется, что проявляется в виде четко выраженной ступеньки. Согласно [16], такая ступенька наблюдается на стадии окончания первичной рекристаллизации, после которой начинается собирательная рекристаллизация. Таким образом, из хода зависимостей 3–5 на рис. 3 можно сделать вывод, что микроструктура деформированного сплава в процессе длительных отжигов при температурах выше 300 °С постоянно эволюционирует, проходя через различные стадии рекристаллизационных процессов. В свою очередь, отсутствие снижения (или даже некоторое повышение) микротвердости сплава при температурах 200–250 °С (кривые 1–2 на рис. 3) не означает, что рекристаллизационные процессы в исследуемом сплаве практически не развиваются. Очевидно, что в данном температурном интервале в сплаве осуществляется несколько реакций, конкурирующее влияние которых проявляется в аномальном повышении микротвердости в результате отжига деформированного образца.

Формированием в сплаве мелкодисперсных зародышей новой фазы можно хорошо объяснить все полученные результаты. Действительно, возникновение в матрице значительных упругих напряжений вследствие различий в параметрах кристаллических решеток между новой (упорядоченной) и исходной (разупорядоченной) фазами обязательно приведет к повышению микротвердости (рис. 3). Однако рост микротвердости в ходе отжигов наблюдается только при температуре 250 °С. В то же время температурная граница фазового превращения беспорядок→порядок на фазовой диаграмме проходит вблизи 400 °С. Таким образом, возникает вопрос: или предложенное объяснение ошибочно, или фазовая диаграмма требует уточнений.

Резистометрический метод исследования давно и активно применяется при изучении так называемой «тонкой структуры» сплавов, т. е. начальных стадий процессов атомного упорядочения или распада [17]. Действительно, формирование в объеме исследуемого материала наноразмерных выделений любой природы приведет к дополнительному рассеянию электронов проводимости на этих дефектах [3; 17; 18], поэтому возникновение в сплавах зародышей новых фаз или выделение дисперсных частиц вызывает рост электросопротивления. Более того, даже процесс закалки может повлиять на электросопротивление, поскольку от скорости и температуры охлаждения сильно зависит кинетика образования кластеров ближнего порядка [19]. Представленные на рис. 4 графики отражают сложное и разнообразное влияние различных вкладов в уровень электрических свойств исследуемого сплава.

К примеру, можно ожидать, что отжиг приведет к снижению электросопротивления деформированного образца вследствие уменьшения количества различного рода дефектов в материале. Однако на рис. 4 хорошо видно, что все термообработки вызывают возрастание электросопротивления образцов. Этот эффект нельзя рассматривать как аномалию: закалка фиксирует вызванные тепловыми колебаниями искажения решетки, что и вызывает возрастание электросопротивления. В итоге чем выше температура закалки, тем большим будет значение удельного электросопротивления. Фактически, таким образом проявляется температурный коэффициент электросопротивления (ТКЭС) материала.

Рассмотренные выше особенности влияния закалки на электросопротивление относятся исключительно к чистым металлам. Эволюция электрических свойств при термообработке сплавов объясняется значительно более сложными процессами. К примеру, на рис. 4 хорошо видно, что удельное электросопротивление исследуемого сплава после закалки от температуры 350 °С несколько выше, чем у образца, закаленного от 400 °С. Этот результат, совершенно нетипичный для чистых металлов, хорошо известен для упорядочивающихся сплавов и говорит о формировании сильного ближнего порядка в закаленном материале. Скорость образования кластеров ближнего порядка увеличивается при приближении температуры закалки к температурной границе фазового превращения, что приводит к росту электросопротивления сплава [17; 19]. Однако ближний порядок формируется в упорядочивающемся сплаве только при закалке от температур, превышающих критическую температуру упорядочения (T_c). Согласно фазовой диаграмме, температурная граница фазового превращения в исследуемом сплаве находится около 400 °С (рис. 1), но из сопоставления графиков 3–5 на рис. 4 можно сделать вывод о том, что температура этого перехода лежит ниже 350 °С.

Особенностью сплавов системы медь – палладий является некоторое повышение удельного электросопротивления в ходе формирования упорядоченной по типу $L1_2$ структуры [20]. Это было убедительно показано еще в первых исследовательских работах, посвященных изучению системы медь – палладий вблизи стехиометрии Cu_3Pd [21; 22]. Проведенный нами литературный поиск не выявил литературных источников, посвященных изучению сплава $Cu-8at.\%Pd$. Приведенные

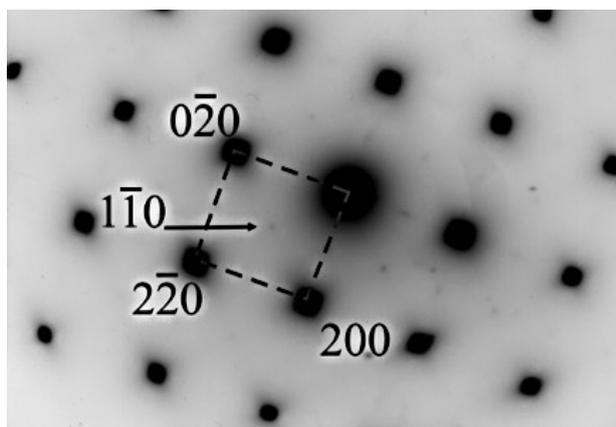


Рис. 6. Микродифракция с участка образца сплава Cu-8at.\%Pd , который был отожжен при температуре $250\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3,5 месяцев; ось зоны $[100]$

на рис. 4 результаты хорошо укладываются в существующие представления: повышение электросопротивления исследуемого сплава в ходе низкотемпературных отжигов вызвано формированием упорядоченной фазы. Однако эти результаты вновь ставят под сомнение существующую фазовую диаграмму: аномальный рост электросопротивления в сплаве наблюдается при температуре $300\text{ }^\circ\text{C}$ или ниже (кривые 1–3 на рис. 4).

Ранее в работе [23] при исследовании сплавов Cu-12at.\%Pd и Cu-13at.\%Pd , а также в работе [24] на сплаве Cu-18at.\%Pd было показано, что для определения температурной границы фазового превращения порядок→беспорядок можно использовать результаты резистометрических исследований, полученные при нагреве и охлаждении. Представленные в этих работах температурные зависимости весьма напоминают полученный нами результат (рис. 5): после нагрева до определенной температуры скорость роста электросопротивления снижается, и на графике наблюдается ступенька. Температура отклонения зависимости электросопротивления от прямолинейного хода в работах [21–24] однозначно трактуется как критическая температура упорядочения (T_c).

Для облегчения визуального определения отклонения температурной зависимости на рис. 5 от прямолинейности, на ее продолжении нами проведена пунктирная линия. При этом хорошо видно, что снижение скорости роста электросопротивления начинается при температуре приблизительно $340\text{ }^\circ\text{C}$. Проведенный эксперимент не может дать точную температуру превращения: для начала реакции требуется небольшой перегрев, поэтому результат может быть уточнен, к примеру, путем резкого снижения скорости нагрева. Однако очевидно, что на фазовой диаграмме температурная граница фазового превращения порядок→беспорядок в исследуемом сплаве не может находиться выше этой температуры.

Выше мы пришли к выводу, что причиной роста микротвердости и удельного электросопротивления является формирование в исследуемом сплаве зародышей упорядоченной фазы. Однако все наши попытки обнаружить эту фазу прямыми методами на исследованных выше образцах успеха не имели. Подтвердить формирование зародышей упорядоченной фазы в предварительно деформированном сплаве удалось только после длительного отжига при температуре $250\text{ }^\circ\text{C}$

в течение 3,5 месяцев. Соответствующая микродифракция, на которой имеются сверхструктурные отражения, представлена на рис. 6. Таким образом, применение косвенной структурно-чувствительной методики (резистометрия) позволило обнаружить формирование новой фазы значительно раньше, чем удалось наблюдать ее микроскопическим путем.

ВЫВОДЫ

1. Критическая температура упорядочения (T_c) исследуемого сплава Cu-8at.\%Pd составляет приблизительно $340\text{ }^\circ\text{C}$.

2. Скорость атомного упорядочения в сплаве Cu-8at.\%Pd чрезвычайно низка, для формирования упорядоченной структуры требуется проведение многомесячных отжигов.

3. Предварительная пластическая деформация значительно ускоряет фазовое превращение беспорядок→порядок в исследуемом сплаве.

4. Использование косвенных, структурно-чувствительных методов позволяет обнаружить формирование зародышей новой фазы на более ранних стадиях, чем удается наблюдать их прямыми методами.

5. «Медный угол» общепринятой фазовой диаграммы медь – палладий нуждается в уточнении.

Изучение структуры образцов проводилось в ОЭМ ЦКП УрО РАН. Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Деформация», № 01201463327) и при частичной поддержке РФФИ (проект № 17-33-00446_мол_а).

Статья подготовлена по материалам докладов участников VIII Международной школы «Физическое материаловедение» с элементами научной школы для молодежи, Тольятти, 3–12 сентября 2017 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Осинцев О.Е., Федоров В.Н. Медь и медные сплавы. М.: Машиностроение, 2004. 336 с.
- Sitarama R.K., Subramanya S.V., Kauffmann A., Hegedus Z., Gubicza J., Peterlechner M., Freudemberger J., Wilde G. High strength and ductile ultrafine-grained Cu-Ag alloy through bimodal grain size, dislocation density and solute distribution // Acta Materialia. 2013. Vol. 61. № 1. P. 228–238.

3. Wang H., Zhang Z., Zhang H., Hu Z., Li S., Cheng X. Novel synthesizing and characterization of copper matrix composites reinforced with carbon nanotubes // *Materials Science and Engineering A*. 2017. Vol. 696. P. 80–89.
4. Sandim H.R.Z., Sandim M.J.R., Bernardi H.H., Lins J.F.C., Raabe D. Annealing effects on the microstructure and texture of a multifilamentary Cu-Nb composite wire // *Scripta Materialia*. 2004. Vol. 51. № 11. P. 1099–1104.
5. Волков А.Ю., Новикова О.С., Костина А.Е., Антонов Б.Д. Изменение электрических и механических свойств меди при легировании палладием // *Физика металлов и металловедение*. 2016. Т. 117. № 9. С. 977–986.
6. Subramanian P.R., Laughlin D.E. Cu-Pd (Copper-Palladium) // *Journal of Phase Equilibria*. 1991. Vol. 12. № 2. P. 231–243.
7. Volkov A.Yu. Improvements to the microstructure and physical properties of Pd-Cu-Ag alloys // *Platinum Metals Review*. 2004. Vol. 48. № 1. P. 3–12.
8. Williamson G.K., Hall W.H. X-ray line broadening from fcc aluminum and wolfram // *Acta Metallurgica*. 1953. Vol. 1. № 1. P. 22–31.
9. Буйнова Л.Н., Гохфельд Н.В., Коуров Н.И., Пилюгин В.П., Пушин В.Г. Особенности формирования наноструктурного состояния в атомноупорядоченных медно-палладиевых сплавах, подвергнутых интенсивной деформации кручением // *Деформация и разрушение материалов*. 2009. № 10. С. 24–29.
10. Волков А.Ю., Костина А.Е., Волкова Е.Г., Новикова О.С., Антонов Б.Д. Микроструктура и физико-механические свойства сплава Cu-8at.%Pd // *Физика металлов и металловедение*. В печати.
11. Новикова О.С., Волков А.Ю., Антонов Б.Д. Структура и физико-механические свойства сплава Cu-49at.%Pd на различных этапах A1-B2 фазового превращения // *Деформация и разрушение материалов*. 2016. № 10. С. 15–21.
12. Volkov A.Yu., Novikova O.S., Antonov B.D. The kinetics of ordering in an aquiatomic CuPd alloy: A resistometric study // *Journal of alloys and compounds*. 2013. Vol. 581. P. 625–631.
13. Greenberg B.A., Kruglikov N.A., Rodionova L.A., Volkov A.Yu., Grokhovskaya L.G., Gushcin G.M., Sakhanskaya I.N. Optimized Mechanical Properties of Ordered Noble Metal Alloys // *Platinum Metals Review*. 2003. Vol. 47. № 2. P. 46–58.
14. Гринберг Б.А., Горностырев Ю.Н. Наследование дислокационной структуры и рекристаллизация упорядоченных сплавов. I. Сверхструктура L1₂ // *Физика металлов и металловедение*. 1985. Т. 60. № 1. С. 150–160.
15. Гринберг Б.А., Горностырев Ю.Н. Наследование дислокационной структуры и рекристаллизация упорядоченных сплавов. II. Сверхструктуры L1₀ B2 // *Физика металлов и металловедение*. 1985. Т. 60. № 1. С. 161–170.
16. Sun L., Bai J., Yin L., Gan Y., Xue F., Chu C., Yan J., Wan X., Ding H., Zhou G. Effect of annealing on the microstructures and properties of cold drawn Mg alloy wires // *Materials Science and Engineering*. 2015. Vol. A645. P. 181–187.
17. Тонкая структура и свойства твердых растворов: сб. статей / под ред. В. Кеснера. М.: Металлургия, 1968. 223 с.
18. Исламгалиев Р.К., Нестеров К.М., Валиев Р.З. Структура, прочность и электропроводность медного сплава системы Cu-Cr, подвергнутого интенсивной пластической деформации // *Физика металлов и металловедение*. 2015. Т. 116. № 2. С. 219–228.
19. Pfeiler W. Investigation of short-range order by electrical resistivity measurement // *Acta Metallurgica*. 1988. Vol. 36. № 9. P. 2417–2434.
20. Савицкий Е.М., Полякова В.П., Тылкина М.А. Сплавы палладия. М.: Наука, 1967. 215 с.
21. Svensson B. Magnetische Suszeptibilität und elektrischer Widerstand der Mischkristallreihen PdAg und PdCu // *Annalen der Physik*. 1932. В. 14. № 5. S. 699–711.
22. Taylor R. Transformation in the copper-palladium alloys // *Journal of the Institute of Metals*. 1934. Vol. 54. № 1. P. 255–272.
23. Mitsui K. Change in electrical resistivity during continuous heating of Cu₃Pd alloys quenched from various temperatures // *Philosophical Magazine B*. 2001. Vol. 81. № 4. P. 433–449.
24. Mitsui K., Takahashi M. Electrical resistivity change during continuous heating in Cu-18at.%Pd alloys quenched from various temperatures // *Scripta Materialia*. 1998. Vol. 38. № 9. P. 1435–1441.

REFERENCES

1. Osintsev O.E., Fedorov V.N. *Med' i mednye splavy* [Copper and copper alloys]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 2004. 336 p.
2. Sitarama R.K., Subramanya S.V., Kauffmann A., Hegedus Z., Gubicza J., Peterlechner M., Freudenberger J., Wilde G. High strength and ductile ultrafine-grained Cu-Ag alloy through bimodal grain size, dislocation density and solute distribution. *Acta Materialia*, 2013, vol. 61, no. 1, pp. 228–238.
3. Wang H., Zhang Z., Zhang H., Hu Z., Li S., Cheng X. Novel synthesizing and characterization of copper matrix composites reinforced with carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering A*, 2017, vol. 696, pp. 80–89.
4. Sandim H.R.Z., Sandim M.J.R., Bernardi H.H., Lins J.F.C., Raabe D. Annealing effects on the microstructure and texture of a multifilamentary Cu-Nb composite wire. *Scripta Materialia*, 2004, vol. 51, no. 11, pp. 1099–1104.
5. Volkov A.Yu., Novikova O.S., Kostina A.E., Antonov B.D. Effect of alloying with palladium on the electrical and mechanical properties of copper. *The physics of metals and metallography*, 2016, vol. 117, no. 9, pp. 945–954.
6. Subramanian P.R., Laughlin D.E. Cu-Pd (Copper-Palladium). *Journal of Phase Equilibria*, 1991, vol. 12, no. 2, pp. 231–243.
7. Volkov A.Yu. Improvements to the microstructure and physical properties of Pd-Cu-Ag alloys. *Platinum Metals Review*, 2004, vol. 48, no. 1, pp. 3–12.
8. Williamson G.K., Hall W.H. X-ray line broadening from fcc aluminum and wolfram. *Acta Metallurgica*, 1953, vol. 1, no. 1, pp. 22–31.

9. Buynova L.N., Gokhfeld N.V., Kourov N.I., Pilyugin V.P., Pushin V.G. Formation of the nanostructured state in atomically ordered copper-palladium alloys subjected to severe deformation by torsion. *Deformatsiya i razrushenie materialov*, 2009, no. 10, pp. 24–29.
10. Volkov A.Yu., Kostina A.E., Volkova E.G., Novikova O.S., Antonov B.D. Microstructure and physical-mechanical properties of Cu-8at.%Pd alloy. *The physics of metals and metallography*, in print.
11. Novikova O.S., Volkov A.Yu., Antonov B.D. Structure and physical-mechanical properties of Cu-49at.%Pd alloy at different stages of A1—B2 phase transformation. *Deformatsiya i razrushenie materialov*, 2016, no. 10, pp. 15–21.
12. Volkov A.Yu., Novikova O.S., Antonov B.D. The kinetics of ordering in an aquiatomic CuPd alloy: A resistometric study. *Journal of alloys and compounds*, 2013, vol. 581, pp. 625–631.
13. Greenberg B.A., Kruglikov N.A., Rodionova L.A., Volkov A.Yu., Grokhovskaya L.G., Gushcin G.M., Sakhanskaya I.N. Optimized Mechanical Properties of Ordered Noble Metal Alloys. *Platinum Metals Review*, 2003, vol. 47, no. 2, pp. 46–58.
14. Grinberg B.A., Gornostyrev Yu.N. Inheritance of the dislocation structure and the recrystallization of ordered alloys. I. Superstructure L₁₂. *The physics of metals and metallography*, 1985, vol. 60, no. 1, pp. 139–148.
15. Grinberg B.A., Gornostyrev Yu.N. Inheritance of the dislocation structure and the recrystallization of ordered alloys. II. Superstructures B2 and L₁₀. *The physics of metals and metallography*, 1985, vol. 60, no. 1, pp. 149–157.
16. Sun L., Bai J., Yin L., Gan Y., Xue F., Chu C., Yan J., Wan X., Ding H., Zhou G. Effect of annealing on the microstructures and properties of cold drawn Mg alloy wires. *Materials Science and Engineering*, 2015, vol. A645, pp. 181–187.
17. Kesner V., ed. *Tonkaya struktura i svoystva tverdykh rastvorov*. Sbornik statey [Thin structure and properties of solid solutions]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1968. 223 p.
18. Islamgaliev R.K., Nesterov K.M., Valiev R.Z. Structure, strength, and electric conductivity of a Cu-Cr copper-based alloy subjected to severe plastic deformation. *Materials Science and Engineering*, 2015, vol. 116, no. 2, pp. 209–218.
19. Pfeiler W. Investigation of short-range order by electrical resistivity measurement. *Acta Metallurgica*, 1988, vol. 36, no. 9, pp. 2417–2434.
20. Savitsky E.M., Polyakova V.P., Tylkina M.A. *Splavy palladiya* [Palladium alloys]. Moscow, Nauka Publ., 1967. 215 p.
21. Svensson B. Magnetische Suszeptibilität und elektrischer Widerstand der Mischkristallreihen PdAg und PdCu. *Annalen der Physik*, 1932, B. 14, no. 5, S. 699–711.
22. Taylor R. Transformation in the copper-palladium alloys. *Journal of the Institute of Metals*, 1934, vol. 54, no. 1, pp. 255–272.
23. Mitsui K. Change in electrical resistivity during continuous heating of Cu₃Pd alloys quenched from various temperatures. *Philosophical Magazine B*, 2001, vol. 81, no. 4, pp. 433–449.
24. Mitsui K., Takahashi M. Electrical resistivity change during continuous heating in Cu-18at.%Pd alloys quenched from various temperatures. *Scripta Materialia*, 1998, vol. 38, no. 9, pp. 1435–1441.

THE INFLUENCE OF PROLONGED ANNEALING ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE DEFORMED Cu-8at.%Pd ALLOY

© 2017

A.E. Kostina, graduate student, research engineer of Strength Laboratory
A.Yu. Volkov, PhD (Engineering), Head of Strength Laboratory

M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg (Russia)

Keywords: copper-palladium alloys; phase transformations; L₁₂-type superstructure; structural method of study; critical temperature of ordering.

Abstract: The authors discovered the lack of literature sources on the structure and mechanical-and-physical properties of copper alloys with the palladium content of less than 10 at. %. It is determined that in the “copper corner” of the common Cu-Pd phase diagram, the temperature-concentration boundary between the disordered FCC-phase and the ordered L₁₂-type phase was drawn without the relevant experimental support. At the same time, these alloys are attractive as the basis for the development of high-strength conductive materials.

The authors studied the evolution of the structure, microhardness, and specific electrical resistivity in the process of prolonged annealing of the Cu-8at.%Pd alloy. The increase of microhardness and specific electrical resistivity of pre-deformed samples after thermal processing at 250 °C and 300 °C was detected. It is shown, that the prolonged low-temperature annealing of the alloy with slow cooling leads to the increase of its specific electrical resistivity. The authors conclude that all the observed anomalies of properties are explained by the formation of the ordered L₁₂ phase nuclei in the deformed matrix. The results of the study confirm that the preliminary deformation accelerates significantly the processes of atomic ordering. However, the rate of atomic ordering is extremely low: to determine a new phase using the structural methods, the low-temperature annealing for several months is necessary.

Based on the results of the study, it was concluded that the critical temperature of the order-disorder phase transformation in the alloy under the study is approximately 340 °C. Since the temperature boundary of phase transformation for the alloy of tested concentration was drawn on the common Cu-Pd phase diagram at 400 °C, the authors concluded as well, that the “copper angle” on phase diagram needs to be refined.