

## Влияние степени дальнего атомного порядка на параметры твердого раствора и зеренной структуры сплава Pd<sub>3</sub>Fe со сверхструктурой L1<sub>2</sub>

© Е.В. Коновалова<sup>1</sup>, О.Б. Перевалова<sup>2</sup>, Н.А. Конева<sup>3</sup>, К.В. Иванов<sup>2</sup>, Э.В. Козлов<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Сургутский государственный университет,  
Сургут, Россия

<sup>2</sup> Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,  
Томск, Россия

<sup>3</sup> Томский государственный архитектурно-строительный университет,  
Томск, Россия

E-mail: knv123@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 25 февраля 2013 г.)

Методами рентгеноструктурного анализа и растровой электронной микроскопии установлено, что в поликристаллическом сплаве Pd<sub>3</sub>Fe при фазовом переходе A1 → L1<sub>2</sub> и с увеличением степени дальнего атомного порядка происходит увеличение параметра кристаллической решетки и полных среднеквадратичных смещений атомов, уменьшение микроискажений кристаллической решетки и увеличение доли двойниковых границ Σ3 в спектре специальных границ, последнее приводит к усилению текстуры.

### 1. Введение

При фазовом переходе порядок–беспорядок возникает эффект сверхструктурного сжатия, проявление которого тем более значительно, чем в большей степени различаются атомные радиусы компонентов сплава [1]. В сплаве Ni<sub>3</sub>Mn при фазовом переходе A1 → L1<sub>2</sub> эффект сверхструктурного сжатия проявляется в уменьшении параметра кристаллической решетки [2]. При этом уменьшаются как микроискажения кристаллической решетки, так и полные среднеквадратичные смещения за счет статической составляющей [2]. Увеличение степени дальнего порядка в сплаве Ni<sub>3</sub>Mn приводит к усилению эффекта сверхструктурного сжатия, уменьшению микроискажений и полных среднеквадратичных смещений атомов [2]. Изменяется также и зернограничный ансамбль, так при увеличении степени дальнего атомного порядка в сплаве Ni<sub>3</sub>Mn наблюдается уменьшение доли двойниковых границ Σ3. Анализ прямых полюсных фигур показал, что в сплаве с ближним атомным порядком текстура является более ярко выраженной по сравнению со сплавом с дальним порядком. Преимущественная ориентация зерен в плоскости шлифа в сплаве с дальним атомным порядком наблюдается вблизи ⟨111⟩, а в сплаве с ближним порядком — ⟨011⟩ [2]. Переориентация зерен, наблюдаемая в процессе фазового перехода, подтверждает протекание частичных рекристаллизационных явлений при упорядочивающем отжиге.

В сплаве Pd<sub>3</sub>Fe, также как и в сплаве Ni<sub>3</sub>Mn, фазовый переход A1 → L1<sub>2</sub> происходит через двухфазную область A1 + L1<sub>2</sub>. Сплавы отличаются зависимостью энергии упорядочения от степени дальнего атомного порядка [3]: в сплаве Pd<sub>3</sub>Fe происходит более резкое увеличение энергии упорядочения при приближении степени порядка к 1, чем в сплаве Ni<sub>3</sub>Mn. Также сплавы различаются соотношением атомных радиусов. Если в сплаве Ni<sub>3</sub>Mn

атомный радиус преобладающего компонента (никеля) меньше атомного радиуса второго компонента (марганца), то в сплаве Pd<sub>3</sub>Fe атомный радиус палладия больше, чем у железа [4].

Задачей настоящей работы является исследование влияния степени дальнего атомного порядка на параметр кристаллической решетки, микроискажения (измеренные относительно состояния сплава с максимальной степенью дальнего атомного порядка и связанные с напряжениями второго рода), полные среднеквадратичные смещения, связанные с напряжениями третьего рода, кристаллографические параметры специальных границ зерен и текстуру в упорядоченном сплаве Pd<sub>3</sub>Fe. Существует несколько подходов к классификации границ: во-первых, по величине энергии и, во-вторых, в рамках модели совпадающих узлов (PCU) по кристаллографическим параметрам (угол разориентации, ось поворота, плоскость залегания) и, в-третьих, как сочетание первых двух подходов, по типу границ. Энергия границ зависит от их кристаллографических параметров. Низкоэнергетические границы имеют определенные кристаллографические параметры, характерные морфологические признаки и названы специальными границами [5,6]. В реальном поликристалле низкоэнергетические границы имеют параметры, несколько отличающиеся от параметров специальных границ, и поэтому получили название, близкие к специальным. Как правило, это фасетированные границы.

### 2. Материалы и методы исследования

Разная степень дальнего атомного порядка в сплаве Pd<sub>3</sub>Fe создавалась различными режимами упорядочивающего отжига (см. таблицу). Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометре ARL X'TRA

Температура отжига ( $T_{\text{анн.}}$ ), время отжига, степень дальнего атомного порядка  $\eta$ , средние размеры зерен ( $d$ ), параметры кристаллической решетки ( $a$ ), доли зерен, не содержащих специальные границы ( $\delta$ ), среднее число специальных границ, приходящихся на одно зерно ( $\bar{n}$ ) и доли границ специального типа ( $\delta_{\Sigma T}$ ) в сплаве Pd<sub>3</sub>Fe

$T_{\text{анн.}}, K$	Время отжига	$\eta$ , $\pm 0.02$	$\bar{d}$ , $\mu m$	$a$ , nm $\pm 0.0002$	$\delta$	$\bar{n}$	$\delta_{\Sigma T}$
Ступенчатый отжиг	60 days	0.91	29	0.3856	0.58	1.1	0.55
Изотермический отжиг при $T = 873 K$	175 h	0.87	20	0.3853	0.68	1.5	0.57
Изотермический отжиг при $T = 873 K$	350 h	0.70	12	0.3851	0.7	1.8	0.60

Примечание. Ступенчатый отжиг проводился в интервале температур 923–773 K со скоростью 5 K в сутки, далее осуществлялось охлаждение с печью. Температура превращения порядок–беспорядок в сплаве Pd<sub>3</sub>Fe 910 K.

в излучении  $CuK_{\alpha}$ . Величина степени дальнего атомного порядка ( $\eta$ ) определялась из соотношения интенсивностей сверхструктурных и структурных отражений [7]. Определены характеристики твердого раствора — параметр кристаллической решетки ( $a$ ), микроискажения кристаллической решетки  $\varepsilon = \frac{\Delta d}{d}$  и полные среднеквадратичные смещения атомов ( $\sqrt{\langle u^2 \rangle}$ ). Для определения  $a$  брались рентгеновские отражения из прецизионного углового интервала  $2\theta > 100^\circ$  и использовалась процедура экстраполяции по Нельсону–Рейли [7]. Относительная ошибка при определении  $a$  составила не более 0.01%. Разница атомных радиусов элементов сплава должна приводить к возникновению  $\varepsilon$  и  $\sqrt{\langle u^2 \rangle}$ . Для определения  $\varepsilon$  измерялись полуширины линий и применялся метод аппроксимации [3]. Определялись полные среднеквадратичные смещения атомов [3,7]. Поскольку исследования проводились при одной и той же температуре (комнатной), то динамическая составляющая полных смещений оставалась неизменной, а изменения полных среднеквадратичных смещений обусловлены изменением статической составляющей при увеличении степени дальнего атомного порядка. Зеренная структура исследовалась методами растровой электронной микроскопии (Quanta 200 3D) с применением метода дифракции обратно рассеянных электронов (ДОРЭ). Размер области сканирования и шаг выбирались с учетом размера зерна для обеспечения необходимой статистической достоверности полученных результатов. Кикучи-картины, формируемые обратно рассеянными электронами, автоматически индентифицировались программой TSL OMI data collection. Точность определения углов разориентации рассматриваемым методом достигает 1 градуса [8]. Обработку массивов данных проводили с использованием программного обеспечения TSL OMI analysis. К границам специального типа относили те границы, для которых отклонение от специальной ориентации не превышало критерия Брендона  $\Delta\theta = \frac{\theta_0}{\sqrt{\Sigma}}$ ,  $\theta_0 = 15^\circ$ .

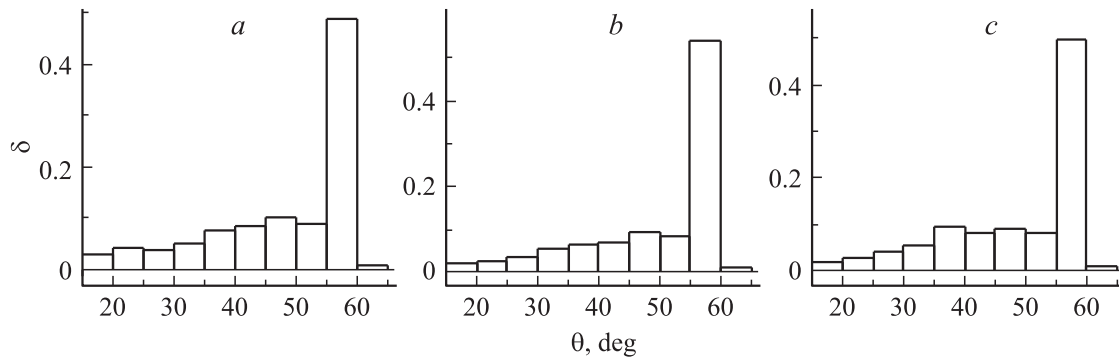
### 3. Результаты и их обсуждение

Ранее в [9,10] было обнаружено, что в сплаве Pd<sub>3</sub>Fe в процессе изотермических отжигов в двухфазной области

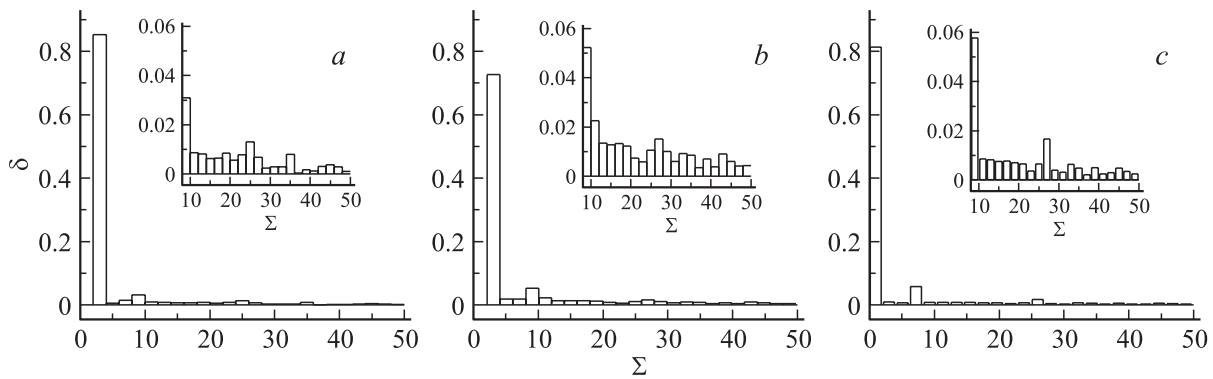
$A1 + L1_2$  увеличение продолжительности изотермического отжига приводит к уменьшению степени дальнего атомного порядка и к рекристаллизации, которая заключается в образовании новых границ зерен, уменьшении среднего размера зерна, увеличении доли зерен, содержащих специальные границы и среднего числа специальных границ в расчете на одно зерно (см. таблицу). При уменьшении степени дальнего атомного порядка возрастает доля специальных границ (см. таблицу). При этом распределения границ зерен по углу разориентации  $\delta - \theta$  остаются подобными (рис. 1). Наблюдается ярко выраженная одномодальность, наиболее вероятные значения углов разориентации приходятся на интервал 55–60 градусов, средние значения углов разориентации  $\langle \theta \rangle$  и среднеквадратичные отклонения  $\sigma$  распределений практически совпадают. При всех режимах упорядочивающего отжига основная доля среди границ специального типа приходится на двойниковые границы  $\Sigma 3$  (рис. 2). Распределения специальных границ в зависимости от обратной плотности совпадающих узлов подобны (рис. 2,  $a - c$ ), однако с увеличением продолжительности изотермического отжига происходит увеличение доли границ специального типа с величиной  $\Sigma$  более 9.

Из рис. 3,  $a$  видно, что при увеличении значения степени дальнего порядка  $\eta$  увеличивается доля границ  $\Sigma 3$  в спектре границ специального типа. Такая зависимость  $\delta_{\Sigma 3} - \eta$  является особенностью сплава Pd<sub>3</sub>Fe, тогда как в сплавах Ni<sub>3</sub>Fe и Ni<sub>3</sub>Mn при увеличении  $\eta$  происходит уменьшение доли двойниковых границ  $\Sigma 3$  [2,11]. Средние значения углов отклонения, как всех специальных границ, так и двойниковых  $\Sigma 3$ , от точных параметров соответствующих специальных границ в геометрической модели PCU уменьшаются с увеличением  $\eta$  (рис. 3,  $b$ ). Следовательно, установление дальнего атомного порядка в сплаве Pd<sub>3</sub>Fe способствует совершенствованию атомной структуры специальных границ. В чистых металлах при длительных отжигах также наблюдалось уменьшение угла отклонения границ специального типа от их точных параметров в модели PCU [12]. Подобный результат был получен и для сплава Ni<sub>3</sub>Mn [2].

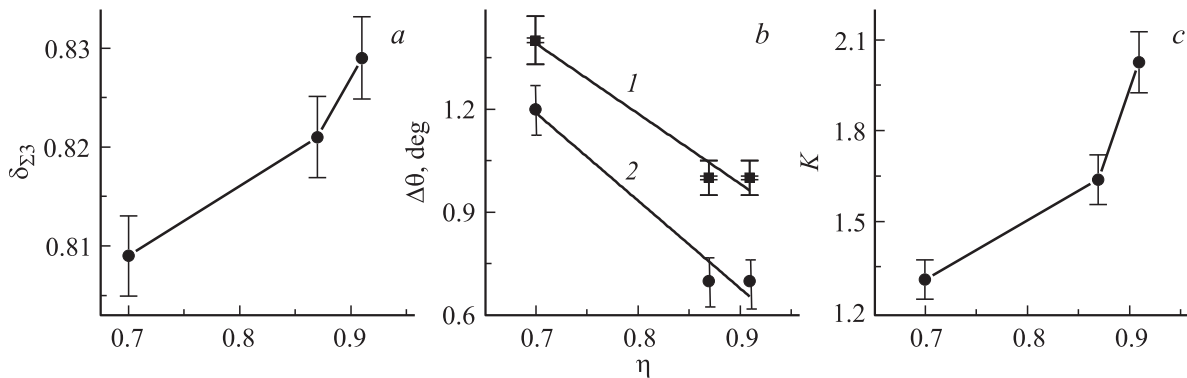
На рис. 3,  $c$  приведена зависимость максимальных значений коэффициентов ( $K$ ) разложения в ряд функции распределения ориентаций зерен в стандартной сте-



**Рис. 1.** Распределение границ зерен по углу разориентации в упорядоченном сплаве Pd<sub>3</sub>Fe. *a* — после ступенчатого отжига; *b, c* — после изотермических отжигов при 873 К в течение 175 и 350 h соответственно. Средние значения углов разориентации ( $\theta$ ), deg и среднеквадратичные отклонения  $\sigma$  угла  $\theta$ , deg: *a* — 49.5 и 11.0, *b* — 50.7 и 10.1, *c* — 49.6 и 9.5.



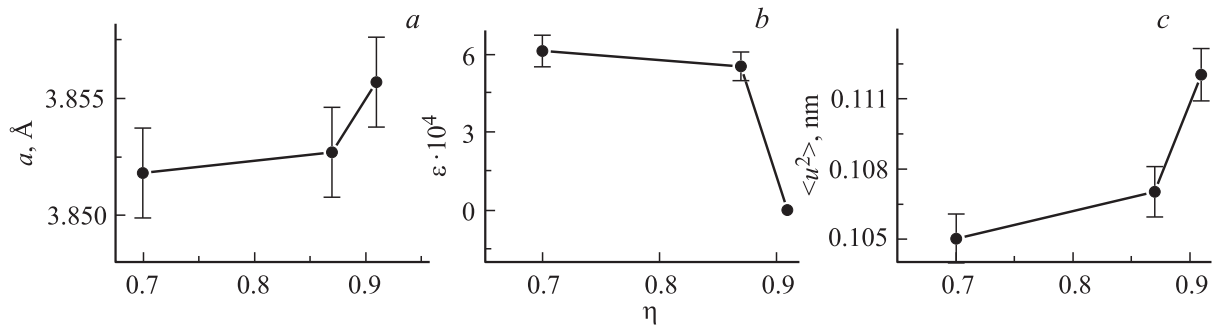
**Рис. 2.** Распределение границ специального типа в зависимости от обратной плотности совпадающих узлов в упорядоченном сплаве Pd<sub>3</sub>Fe после: ступенчатого отжига (*a*), *b, c* — после изотермических отжигов при 873 К в течение 175 и 350 h соответственно. На врезках — значения  $\delta$  при  $\Sigma > 9$ .



**Рис. 3.** Зависимости доли двойниковых границ  $\Sigma 3$  (*a*), средних значений углов отклонения всех границ специального типа (1) и двойниковых границ  $\Sigma 3$  (2) (*b*), максимальных значений коэффициентов разложения функции распределения прямой полюсной фигуры от степени дальнего атомного порядка  $\eta$  (*c*).

репроекции {001} от  $\eta$ . Эти коэффициенты отражают вероятность наблюдения ориентаций зерен в плоскости шлифа и характеризуют степень текстурированности материала. Видно, что коэффициенты  $K$  возрастают с увеличением  $\eta$ . Следовательно, установление более совершенного дальнего порядка в сплаве Pd<sub>3</sub>Fe приводит к появлению текстуры. В сплаве Ni<sub>3</sub>Mn в отличие от спла-

ва Pd<sub>3</sub>Fe коэффициент  $K$  уменьшается с увеличением степени дальнего атомного порядка [2], при этом доля двойниковых границ  $\Sigma 3$  тоже уменьшается. На примере этих сплавов прослеживается подобная взаимосвязь между степенью текстурированности сплавов и долей двойниковых границ  $\Sigma 3$ : усиление текстуры сопровождается увеличением доли этих границ. Известно [13], что



**Рис. 4.** Зависимости параметра кристаллической решетки  $a$  (а), микроискажений  $\varepsilon$  (b) и полных среднеквадратичных смещений атомов  $\sqrt{\langle u^2 \rangle}$  (с) от степени дальнего атомного порядка  $\eta$ .

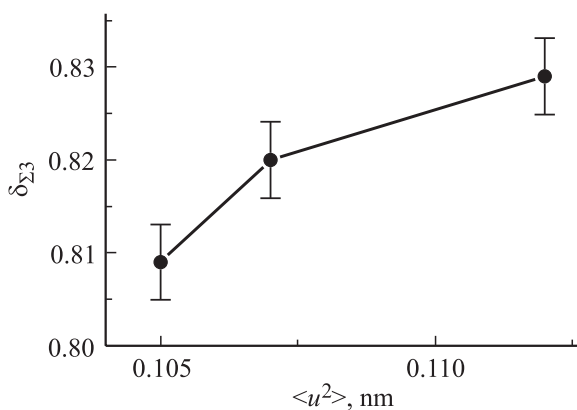
наличие текстуры в поликристаллах приводит к росту внутренних напряжений. Следовательно, образование двойниковых границ  $\Sigma 3$  является особым рекристаллизационным процессом, снижающим уровень внутренних напряжений в поликристаллах и формирующим текстуру материала.

Рассмотрим влияние степени дальнего атомного порядка на параметр кристаллической решетки, микроискажения и полные среднеквадратичные атомные смещения (рис. 4).

Из рис. 4, а видно, что с увеличением степени дальнего атомного порядка параметр кристаллической решетки увеличивается, т.е. происходит сверхструктурное расширение. Для большинства сплавов стехиометрии  $AB_3$  упорядочивающихся со сверхструктурой  $L1_2$  параметр кристаллической решетки уменьшается [1,14]. Экспериментально установлено, что уменьшение параметра кристаллической решетки происходит в том случае, когда атомный радиус преобладающего элемента меньше, чем легирующего. Известно [4], что атомный радиус никеля (0.125 nm) меньше, чем марганца (0.130 nm). Так, в сплаве  $Ni_3Mn$  наблюдается уменьшение параметра кристаллической решетки с ростом степени дальнего атомного порядка [2]. Эффект сверхструктурного сжа-

тия зависит от несоответствия атомных радиусов. При совпадении атомных радиусов элементов, образующих фазу, эффект сверхструктурного сжатия очень мал или вообще не наблюдается [1,14]. С ростом размерного эффекта величина сверхструктурного сжатия или расширения растёт. Для небольшого числа фаз решетка расширяется при их образовании, а именно когда радиус основного элемента больше радиуса легирующего [1,14]. В сплаве  $Pd_3Fe$  атомный радиус палладия больше, чем железа ( $r_{Pd} = 0.137$  nm,  $r_{Fe} = 0.127$  nm [4]), поэтому с увеличением степени дальнего атомного порядка наблюдается увеличение параметра кристаллической решетки.

Микроискажения кристаллической решетки с увеличением степени дальнего атомного порядка уменьшаются (рис. 4, b), а полные среднеквадратичные смещения — увеличиваются (рис. 4, c). На рис. 5 представлена зависимость доли двойниковых границ  $\Sigma 3$  в спектре границ специального типа от полных среднеквадратичных смещений атомов сопровождается увеличением доли двойниковых границ  $\Sigma 3$ . В сплаве  $Pd_3Fe$  такая зависимость наблюдается при увеличении степени дальнего атомного порядка, тогда как в сплаве  $Ni_3Mn$  — при уменьшении [2]. Подобная зависимость между долей двойниковых границ и величиной полных среднеквадратичных атомных смещений наблюдается в неупорядоченных твердых растворах замещения  $Cu-Al$ : с увеличением полных среднеквадратичных атомных смещений также происходит увеличение доли двойниковых границ  $\Sigma 3$  [15]. Этот факт позволяет предположить, что независимо от состояния атомного порядка при увеличении полных среднеквадратичных смещений образование двойниковых границ  $\Sigma 3$  становится энергетически выгодным процессом.



**Рис. 5.** Зависимости доли границ  $\Sigma 3$  от величины полных среднеквадратичных смещений атомов в сплаве  $Pd_3Fe$ .

#### 4. Заключение

Таким образом, в сплаве  $Pd_3Fe$  при фазовом переходе  $A1 \rightarrow L1_2$  наблюдается сверхструктурное расширение, которое с увеличением степени дальнего атомного

порядка усиливается. При этом микроискажения кристаллической решетки уменьшаются, а полные среднеквадратичные смещения атомов возрастают. Увеличение последних приводит к увеличению доли двойниковых границ  $\Sigma 3$  в спектре специальных границ, что сопровождается усилением текстуры в сплаве.

## Список литературы

- [1] Н.М. Матвеева, Э.В. Козлов. Упорядоченные фазы в металлических системах. Наука, М. (1989). 248 с.
- [2] Е.В. Коновалова, О.Б. Перевалова, Н.А. Конева, Э.В. Козлов. Фундаментальные проблемы современного материаловедения **10**, 149 (2013).
- [3] С.В. Старенченко, Э.В. Козлов, В.А. Старенченко. Закономерности термического фазового перехода порядок–беспорядок в сплавах со сверхструктурами  $L1_2$ ,  $L1_2(M)$ ,  $L1_2(MM)$ ,  $D1_a$ . Изд-во науч.-техн. лит., Томск. (2007). 265 с.
- [4] М. Хансен, К. Андерко. Структура двойных сплавов. Гос. науч.-техн. изд-во лит. черн. цв. металлург. М. (1962). 565 с.
- [5] Г. Глейтер, Б. Чалмерс. Большеугловые границы зерен. М. (1972). 160 с.
- [6] W. Bollmann. Crystal defects and crystalline interfaces. Springer, Berlin–Heidelberg– N.Y. (1970). 254 p.
- [7] С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. МИСИС, М. (1994). 358 с.
- [8] V.L. Adams, S.L. Wright, K. Kunze. Met. Trans. **24A**, 819 (1993).
- [9] О.Б. Перевалова, Н.А. Конева, А.С. Тайлашев, Е.В. Коновалова, Г.В. Пушкарева, Э.В. Козлов. ФММ **100**, 47 (2005).
- [10] Е.В. Коновалова, О.Б. Перевалова, Н.А. Конева. Изв. РАН. Сер. физ. **77**, 322 (2013).
- [11] О.Б. Перевалова, Н.А. Конева, Э.В. Козлов. Изв. вузов. Физика **7**, 3 (1992).
- [12] А.В. Андреева, Л.К. Фионова. ФММ **52**, 533 (1982).
- [13] В.С. Смирнов, В.Д. Дурнев. Текстурирование в металлах при прокатке. Металлургия, М. (1971). 254 с.
- [14] Э.В. Козлов, В.М. Дементьев, Н.М. Кормин, Д.М. Штерн. Структуры и стабильность упорядоченных фаз. Изд-во Томского ун-та, Томск. (1994). 247 с.
- [15] Е.В. Коновалова, О.Б. Перевалова, Н.А. Конева, К.В. Иванов, Э.В. Козлов. В сб.: Среды со структурным и магнитным упорядочением / Под ред. Ю.М. Гуфана. Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, Ростов-на-Дону. (2011). С. 74.