



## MICROSTRUCTURE OF AN EQUIATOMIC CuPd ALLOY AFTER SEVERE PLASTIC DEFORMATION AND SUBSEQUENT ORDERING

O. V. Antonova, O. S. Novikova\*, A. Yu. Volkov

*M.N. Miheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of Russian Academy of Sciences, 18 S. Kovalevskoy st., Ekaterinburg, Russian Federation*

\*Corresponding author. E-mail: [novikovav@imp.uran.ru](mailto:novikovav@imp.uran.ru), address for correspondence: 18, ul. S. Kovalevskoy, 620990, Ekaterinburg, Russian Federation. Tel.: +7 343 3744054; fax: +7 343 3745244

The microstructure of an equiatomic CuPd alloy after severe plastic deformation (SPD) and prolonged heat treatment in the ordering temperature range has been studied. A highly fragmented nonuniform microstructure with high defect density is shown to be observed after SPD. After prolonged heat treatment, the bulk of the material is recrystallized and B2-type ordered (average grain size is 0.3 to 0.35  $\mu\text{m}$ ).

*Keywords: copper-palladium alloys, severe plastic deformation, phase transformations, microstructure.*

**DOI:** 10.17804/2410-9908.2015.5.133-138

### References

1. Vandyshv A.B., Kulikov V.A. Calculating the main parameters of a membrane reformer with a production rate of 40 m<sup>3</sup> /h designed for producing highly pure hydrogen from natural gas. *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*. 2015, iss. 3, pp. 109–121. DOI: 10.17804/2410-9908.2015.3.109-121.
2. Burkhanov G.S., Gorina N.B., Kolchugina N.B., Roshan N.R. Palladium alloys for hydrogen power engineering. *Rossiiskii Khimicheskii Zhurnal*, 2006, vol. 50, no. 4, pp. 36–40. (In Russian).
3. Subramanian P.R., Laughlin D.E. Cu-Pd (Copper-Palladium). *Journal of Phase Equilibria*, 1991, vol. 12, issue 2, pp 231–243. DOI: 10.1007/BF02645723.
4. Volkov A.Yu, Novikova O.S., Antonov B.D. The kinetics of ordering in an equiatomic CuPd alloy: A resistometric study. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, vol. 581, pp. 625–631. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.07.132.
5. Kuranov A.A., Berseneva F.N., Sasinova R.A. Laptevskii A.S. Ordering and mechanical properties of Pd-Cu alloys. *Fizika Metallov i Metallovedenie*, 1983, vol. 56, no. 3, pp. 600–603. (In Russian).
6. Antonova O.V., Novikova O.S., Antonov B.D., Volkov A.Yu. Evolution of the Microstructure and Mechanical Properties of the Cu–47Pd (at %) Alloy during Atomic Ordering after Severe Plastic Deformation. *The Physics of Metals and Metallography*, 2015, vol. 116, iss 4, pp. 401–412. DOI: 10.1134/S0031918X1504002X.
7. Hirsch P.B., Howie A., Nicholson R.B., Pashley D.W., Whelan M.J. *Electron Microscopy of Thin Crystals*, London, Butterworths, 1965, 549 p.
8. Mishin O.V., Godfrey A., Juul Jensen D., Hansen N. Recovery and recrystallization in commercial purity aluminum cold rolled to an ultrahigh strain. *Acta Materialia*, 2013, vol. 61, iss. 14, pp. 5354–5364. DOI: 10.1016/j.actamat.2013.05.024.



Подана в журнал: 10.09.2015  
УДК 669.3'234:539.89:536.425  
DOI: 10.17804/2410-9908.2015.5.133-138

## МИКРОСТРУКТУРА ЭКВИАТОМНОГО СПЛАВА CuPd ПОСЛЕ МЕГАПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ И ПОСЛЕДУЮЩЕГО УПОРЯДОЧЕНИЯ

О. В. Антонова, О. С. Новикова\*, А. Ю. Волков

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, Российская Федерация*

\*Ответственный автор. Электронная почта: [novikovav@imp.uran.ru](mailto:novikovav@imp.uran.ru), адрес для переписки: 620990, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, Россия. Телефон: +7 343 374-40-54; факс: +7 343 374-52-44

Проведено исследование микроструктуры эквиатомного сплава CuPd после мегапластической деформации (МПД) и после длительной термообработки в области температур упорядочения. Показано, что после МПД наблюдается микроструктура неоднородной морфологии, сильно фрагментированная и с высокой плотностью дефектов. После длительного отжига основной объем материала занимают рекристаллизованные зёрна размером 0,3–0,35 мкм, упорядоченные по типу В2.

*Ключевые слова: сплавы медь – палладий, мегапластическая деформация, фазовые превращения, микроструктура.*

### 1. Введение

Одним из актуальных направлений исследований в современных водородных технологиях является создание эффективных и экономичных систем для производства высокочистого водорода [1]. Сплавы медь – палладий вблизи эквиатомного состава являются перспективными материалами для водородной энергетики [2], так как практически не проявляют чувствительности к присутствию сероводорода, свойственную для чистого палладия, при одновременном снижении стоимости за счет большого содержания меди.

Согласно фазовой диаграмме [3], ниже температуры 510 °С сплав находится в двухфазной области (А1+В2) (А1 – неупорядоченная ГЦК-фаза; В2 – упорядоченная ОЦК-фаза).

Ранее нами было показано [4], что мегапластическая деформация (МПД) существенно ускоряет формирование упорядоченной структуры в эквиатомном сплаве CuPd. Рентгеноструктурный анализ сплава CuPd после МПД и последующего длительного отжига зафиксировал практически однофазное, упорядоченное по типу В2 состояние. В полученном структурном состоянии сплав имеет значение удельного электросопротивления  $\rho=5,48 \times 10^{-8}$  Ом·м, что существенно ниже приведенных в литературе данных. Таким образом, использованный в [4] подход: длительный низкотемпературный отжиг после МПД впервые позволил сформировать в эквиатомном сплаве CuPd хорошо упорядоченное состояние. Именно в этом состоянии сплавы медь – палладий вблизи эквиатомного состава имеют перспективы использования в качестве мембран для сепарации водорода из газовых смесей.

В литературе отсутствуют микроструктурные исследования сплава CuPd после различных термомеханических обработок, за исключением [5]. Целью настоящей работы является проведение электронно-микроскопического исследования микроструктуры эквиатомного сплава CuPd после МПД прокаткой на высокие степени и последующих термообработок.



## 2. Материал и методика

Сплав получали из меди и палладия чистотой 99,98 % методом двойного переplava в вакууме не хуже  $10^{-2}$  Па с разливкой в графитовый тигель. Полученный слиток диаметром 8 мм был гомогенизирован в течение 3 часов при температуре 850 °С, а затем закален в воде. Состав сплава, согласно рентгеновскому микроанализу (Superprobe – JСХА – 733), соответствует следующему соотношению: Cu (49,8 ат. %) – Pd (50,2 ат. %). Слиток диаметром 8 мм подвергался прокатке до получения ленты толщиной 0,2 мм (истинная деформация  $\epsilon \approx 3,8$ ) без промежуточных отжигов.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) осуществляли на дифрактометре DMAX 2200 фирмы Rigaku методом непрерывной съемки со скоростью 4 °/мин для съемки полной дифрактограммы и со скоростью 1 °/мин для выделенных участков. Излучение  $\text{CuK}_\alpha$  было монохроматизировано графитовым монокристаллом.

Исследование микроструктуры осуществляли с помощью просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе JEM 200-СХ при ускоряющем напряжении 160 кВ.

## 3. Результаты и обсуждение

Как отмечалось выше, сплав был подвергнут МПД от слитка до получения образцов требуемых размеров без промежуточных отжигов, при этом не наблюдалось каких-либо признаков разрушения. Ранее нами было установлено, что такая высокая пластичность сплавов Cu– (47–55) ат. % Pd объясняется процессами динамического возврата [6].

Согласно данным РСА, эквиатомный сплав CuPd после МПД ( $\epsilon \approx 3,8$ ) имеет однофазную ГЦК-структуру (А1). Рентгенограмма этого образца отличается наличием ярко выраженной текстуры (220). Параметр решетки сплава CuPd, претерпевшего МПД, составляет  $a = 0,3770$  нм [4].

На рис. 1 а приведено наиболее типичное изображение микроструктуры после деформации  $\epsilon \approx 3,8$ . Видно, что на разных участках снимка наблюдается структура различной морфологии. В местах, указанных на рисунке стрелками, видны мелкие кристаллиты размерами  $\leq 0,1$  мкм. Можно также различить слабые очертания деградированной полосовой структуры, например в левом углу рис. 1 а. На светлопольном изображении не фиксируются отчетливые границы от других структурных элементов. На микродифракции (МД) с центрального участка рис. 1 а наблюдается близкое к кольцевому расположение рефлексов (рис. 1 б), что указывает на большое количество элементов структуры разной ориентировки в выделенном объеме. Система колец отражения соответствует положению рефлексов, характерных для ГЦК-решетки (А1-фаза): первое кольцо – отражения от плоскостей типа  $\{111\}$ , второе –  $\{200\}$ , третье –  $\{220\}$ , четвертое –  $\{311\}$ . На электронограмме видны также рефлексы, которым соответствует межплоскостное расстояние  $d=0,326$  нм (один из них отмечен символом □). Они не принадлежат ни А1 (ГЦК), ни В2-фазе (ОЦК); в настоящей работе их природа не была выяснена. Более подробно проследить детали микроструктуры можно по темнопольным изображениям в группе рефлексов  $\vec{g} = \langle 111 \rangle$ , один из которых выделен на МД символом ○ (рис. 1 б). Рефлексы с азимутальной разориентировкой  $\sim 3^\circ$  формируют контраст на полосе неправильной формы шириной приблизительно 0,35 мкм; также видны очертания полосы, расположенной почти перпендикулярно к первой (рис. 1 в). При этом существенное различие в интенсивности контраста указывает на фрагментацию внутри выделенных объемов. Этот эффект отчетливо проступает при большем увеличении (рис. 1 г). Следует отметить, что в ходе исследования мы практически не наблюдали ни отдельных дислокаций, ни сложных дислокационных конфигураций. Контраст на электронно-микроскопических изображениях имеет много общего с картиной муара (указан стрелкой на рис. 1 г). Такое явление может быть вызвано малыми различиями межплоскостного расстояния по толщине фольги [7], которые возникают в результате искажений кристаллической решетки вследствие МПД [8], а также при концентрационных неоднородностях.

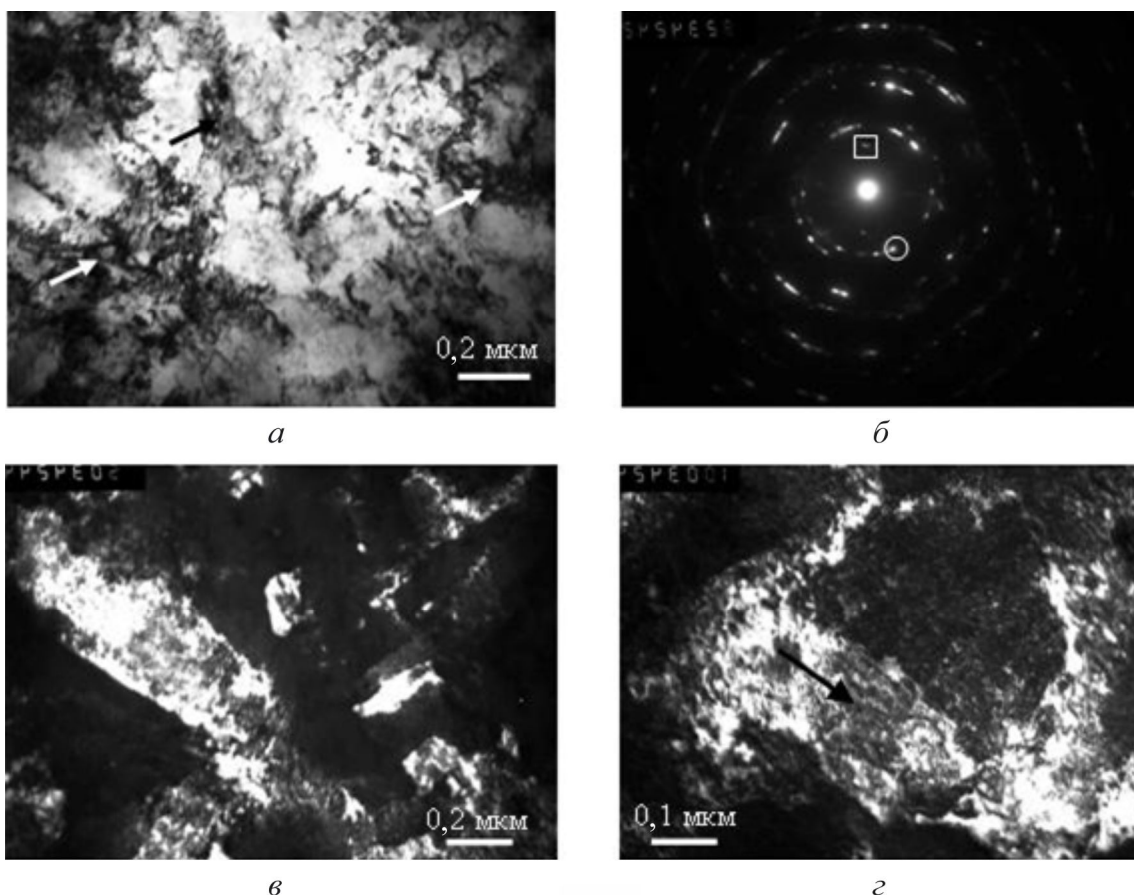


Рис. 1. Микроструктура эквиатомного сплава CuPd после МПД ( $\epsilon \approx 3,8$ ): *a* – типичное светлопольное изображение; *б* – МД к (*a*); *в* – темнопольное изображение в группе рефлексов  $\bar{g} = \langle 111 \rangle$ ; *г* – центральный участок (*в*) при большем увеличении

Таким образом, получение тонких лент с помощью МПД не приводит к образованию трещин в материале, при этом позволяет сократить энергозатраты и количество операций при изготовлении мембран для альтернативной энергетики по сравнению с существующими технологиями.

Длительный ступенчатый отжиг сплава CuPd после МПД проводился по следующей схеме: охлаждение от 350 °С до 200 °С со скоростью 50 градусов в неделю с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью 20 градусов в сутки. Согласно данным РСА [4], на дифрактограмме образца исследуемого сплава после такой обработки в явном виде присутствуют линии только В2-фазы. Степень дальнего атомного порядка, определённая по соотношению интенсивностей сверхструктурных и основных линий, соответствует хорошо упорядоченному состоянию ( $\eta \approx 0,97$ ). Параметр упорядоченной решетки сплава:  $a = 0,2978$  нм.

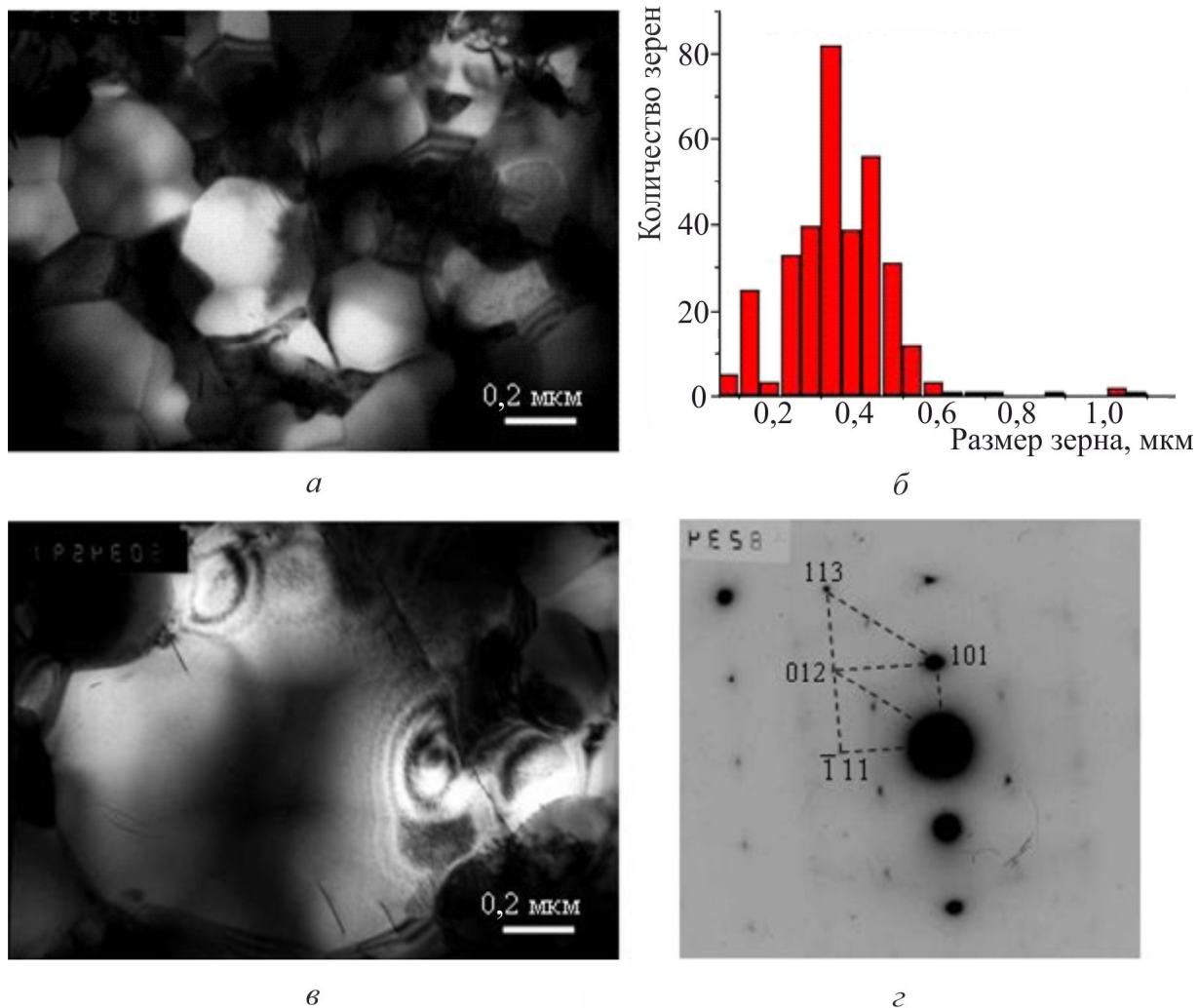


Рис. 2. Микроструктура упорядоченного сплава CuPd, после МПД ( $\epsilon \approx 3,8$ ) и отжига: *а* – типичное светлопольное изображение; *б* – гистограмма распределения зёрен по размеру (на основе обработки 300 зёрен); *в* – пример развития вторичной рекристаллизации; *г* – МД к (*в*)

Электронно-микроскопические исследования подтвердили данные РСА: практически весь объём материала представлен новыми, упорядоченными по типу В2 зёрнами (рис. 2 *а*). Наблюдается рекристаллизованная структура с размером зерна 0,3–0,35 мкм (рис. 2 *б*). Среди равноосных, однородно распределённых по размерам зёрен встречаются отдельные укрупнённые зёрна (рис. 2 *в*), что может свидетельствовать о вторичной рекристаллизации. МД к крупного зерна (рис. 2 *г*) является сечением обратной решётки с осью зоны  $[\bar{1}\bar{2}1]$ . Анализ полученных результатов позволяет предположить, что при упорядочении сплава CuPd после МПД скорости конкурирующих процессов (рекристаллизации и фазового превращения  $A1 \rightarrow B2$ ), сопоставимы. Иерархия этих процессов должна быть исследована более подробно.

Таким образом, длительный отжиг сплава приводит к получению хорошо упорядоченного состояния. Тонкие фольги из сплава CuPd в таком состоянии являются перспективным материалом для водородной энергетики. В дальнейшем предполагается проведение подробных экспериментов по изучению их водородопроницаемости.



#### 4. Заключение

1. В сплаве CuPd после МПД прокаткой ( $\epsilon \approx 3,8$ ) формируется неоднородная по объёму, фрагментированная микроструктура с высокой плотностью дефектов и отдельными кристаллитами размером меньше 0,1 мкм.

2. В результате длительного отжига сплава CuPd после МПД наблюдается рекристаллизованная, хорошо упорядоченная по типу В2 структура со средним размером зерна 0,3–0,35 мкм.

#### Благодарность

Электронно-микроскопические исследования проведены в ОЭМ ЦКП ИФМ УрО РАН. Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Деформация», № 01201463327) и при частичной поддержке проекта УрО РАН № 15-17-2-11.

#### Литература

1. Vandyshv A. B., Kulikov V. A. Calculating the main parameters of a membrane reformer with a production rate of 40 m<sup>3</sup>/h designed for producing highly pure hydrogen from natural gas // *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*. – 2015. – Iss. 3. – P. 109–121.
2. Сплавы палладия для водородной энергетики / Г. С. Бурханов, Н. Б. Горина, Н. Б. Кольчугина, Н. Р. Рошан // *Рос. хим. журнал (Журнал рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. – 2006. – Т. 50, № 4. – С. 36–40.
3. Subramanian P. R., Laughlin D. E. Cu-Pd (Copper-Palladium) // *Journal of Phase Equilibria*. – 1991. – Vol. 12, iss. 2. – P. 231–243. – DOI: 10.1007/BF02645723.
4. Volkov A. Yu, Novikova O. S., Antonov B. D. The kinetics of ordering in an equiatomic CuPd alloy: A resistometric study // *J. Alloys Compd.* – 2013. – Vol. 581. – P. 625–631.
5. Упорядочение и механические свойства сплавов палладий-медь / А. А. Куранов, Ф. Н. Берсенева, Р. А. Сасинова, А. С. Лаптевский // *ФММ*. – 1983. – Т. 56, № 3. – С. 600–603.
6. Evolution of the Microstructure and Mechanical Properties of the Cu–47Pd (at %) Alloy during Atomic Ordering after Severe Plastic Deformation / O. V. Antonova, O. S. Novikova, B. D. Antonov, A. Yu. Volkov // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2015. – Vol. 116, iss 4. – P. 401–412. – DOI: 10.1134/S0031918X1504002X.
7. Электронная микроскопия тонких кристаллов / П. Хирш, А. Хови, Р. Николсон, Д. Пэшли, М. Уэлан / Пер. с англ. под ред. Л. М. Утевского. – М.: Мир, 1968. – 575 с.
8. Recovery and recrystallization in commercial purity aluminum cold rolled to an ultrahigh strain / O. V. Mishin, A. Godfrey, D. Juul Jensen, N. Hansen // *Acta Materialia* – 2013. – Vol. 61, iss. 14. – P. 5354–5364. – DOI: 10.1016/j.actamat.2013.05.024.