Кинетика низкотемпературного структурного превращения в твердом растворе In-4,3 ат.% Сd

С. В. Лубенец, В. Д. Нацик, Л. Н. Паль-Валь, П. П. Паль-Валь, Л. С. Фоменко

Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина E-mail:palval@ilt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 27 февраля 2002 г.

Продолжено изучение обратимого структурного превращения гистерезисного типа, обнаруженного ранее авторами в сплаве In-4,3 ат.% Cd при низкотемпературном термоциклировании. В области гистерезиса (150-290 К) зарегистрирована ярко выраженная нестабильность макрофизических характеристик сплава, которая проявлялась как временная зависимость динамического модуля Юнга и электросопротивления образцов при постоянной температуре, зафиксированная на стадии охлаждения или отогрева. Кинетические эффекты детально изучены вблизи границ гистерезиса, где они выражены наиболее отчетливо. Менее отчетливо выраженные признаки структурного превращения обнаружены на температурной зависимости микротвердости сплава. Установлено, что структурное превращение контролируется термоактивированными процессами с несколькими характерными временами релаксации: аналитический вид кинетических кривых и температурная зависимость времен релаксации существенно отличаются для прямого (при охлаждении) и обратного (при нагреве) превращений. Обсуждены аналогии и различия данного превращения с известными в физике сплавов процессами структурных перестроек. Обсуждена также связь изученного структурного превращения с фазовой диаграммой системы In-Cd.

Продовжено вивчення оборотного структурного перетворення гістерезисного типу, виявленого раніше авторами у сплаві In-4,3 ат.% Сd при низькотемпературному термоциклюванні. В зоні гістерезису (150-290 К) зареєстровано яскраво виражену нестабільність макрофізичних характеристик сплаву, що виявлялася як залежність від часу динамічного модуля Юнга й електроопору зразків при постійній температурі, зафіксована на стадії охолодження або відігрівання. Кінетичні ефекти детально вивчено поблизу границь гістерезису, де вони виражені найбільш чітко. Менш чітко виражені ознаки структурного перетворення виявлено на температурній залежності мікротвердості сплаву. Установлено, що структурне перетворення контролюється термоактивованими процесами з декількома характерними часами релаксації: аналітичний вид кінетичних кривих і температурна залежність часів релаксації істотно відрізняються для прямого (при охолодження даного перетворення з відомими у фізиці сплавів процесами структурних перебудов. Обговорено також зв'язок вивченого структурного перетворення з фазовою діаграмою системи In-Cd.

PACS: 62.65.+k, 72.15.Eb, 81.30.Bx

Введение

Твердые растворы замещения In–Cd с концентрацией кадмия 4 ат.% < c < 5,9 ат.% при охлаж-

дении претерпевают обратимое структурное превращение мартенситного типа, при котором высокотемпературная ГЦК фаза переходит в низкотемпературную фазу с ГЦТ решеткой, унаследованной от индия [1–4]. Температура превращения M_s сильно зависит от концентрации кадмия c и уменьшается от $M_s \approx 421$ К при c = 4 ат.% до $M_s \approx 293$ К при c = 5,9 ат.%. Превращение протекает в температурном интервале порядка 10 К. Насколько нам известно, фазовая диаграмма при температурах ниже комнатной не исследовалась и в литературных источниках[1–4] обозначена условно.

Недавно нами было показано [5,6], что мартенситная фаза неустойчива при низких температурах. Так, сплав In-4,3 ат.% Сd при низкотемпературном термоциклировании с конечной скоростью изменения температуры испытывает обратимое структурное превращение, которое сопровождается гистерезисом и отчетливо фиксируется в измерениях акустических, микромеханических и резистивных свойств. Температурные границы гистерезиса зависят от скорости термоциклирования и составляют приблизительно 130-290 К, по данным акустических измерений, и 175-290 К, по данным резистометрических измерений. Превращение имеет явно изотермический характер: в пределах петли гистерезиса как при прямом (во время охлаждения), так и при обратном (при отогреве) переходе модуль Юнга и электросопротивление существенно зависят от времени выдержки образца при фиксированной температуре. Микроскопическая картина данного структурного превращения в настоящее время остается невыясненной.

Целью представленной работы является детальное исследование кинетики процессов перехода мартенситной фазы твердого раствора In-4,3 ат.% Cd из метастабильного в равновесное состояние в области петли гистерезиса, в частности вблизи ее границ. Кинетика установления равновесия изучена путем измерения временных зависимостей динамического модуля Юнга и электросопротивления. Эти данные дополнены измерениями температурной и концентрационной зависимостей микротвердости твердых растворов In-Cd с концентрацией кадмия *c* < 5,9 ат.%. Полученные результаты необходимы для анализа микроскопических процессов, определяющих низкотемпературную структурную нестабильность твердых растворов In-Cd. Кроме того, они могут быть полезны для уточнения низкотемпературной части диаграммы состояния системы In-Cd.

1. Методика эксперимента

Бинарные сплавы In- *c* ат.% Cd (*c* = 1,5, 3 и 4,3) получали сплавлением на воздухе в алундовом тигле навесок индия и кадмия чистотой

99,999%. Перегретый примерно на 20°С выше температуры плавления расплав выливали на поверхность стальной или керамической плиты. Полученный слиток представлял собою крупнозернистый поликристалл (средний диаметр зерна ~ 0,3 мм). Концентрацию кадмия в слитке определяли методом химического анализа.

Часть слитка с помощью прокатки и ковки доводили до заготовок квадратного сечения (~2×2 мм или ~0,9×0,9 мм), от которых отрезали образцы необходимых размеров. Для акустических измерений были использованы образцы размером 2×2×7,5 мм, их торцы притирали перендикулярно длинной оси образца на стальной плите с мелкозернистым абразивом. Образцы для резистивных измерений имели размеры 0,9×0,9×23 мм. Поверхность образцов для микромеханических измерений полировали в растворе соляной кислоты и перекиси водорода. Другие детали приготовления образцов и измерений температурной зависимости микротвердости более подробно описаны в [7].

Изучение морфологии зерен мартенситной фазы показало, что они состоят из тонких доменов, поверхности раздела между которыми являются двойниковыми границами. Такая микроструктура и кристаллографическая разориенция доменов, как правило, обусловливают ряд интересных особенностей неупругой деформации сплава, в частности сверхупругость, высокое демпфирование механических колебаний и др.

Акустические свойства (логарифмический декремент колебаний δ и динамический модуль Юнга E) изучали методом двухкомпонентного составного вибратора [8] на частоте стоячих продольных волн ~ 75 кГц при постоянной амплитуде акустической деформации $\varepsilon_0 = 2 \cdot 10^{-7}$ в амплитудно независимой области.

Электросопротивление р измеряли на постоянном токе, используя стандартный четырехзондовый метод. Рассеиваемая на образце мощность не превышала 2·10⁻⁵ Вт. Для исключения влияния паразитных эдс измерения проводили при двух противоположных направлениях транспортного тока. С целью установления температурных границ структурной нестабильности сплава изучали температурные зависимости δ , *E* и ρ , которые получали в процессе изохронного термоциклирования в интервале 320-5,5-320 К со средней скоростью охлаждения (нагрева) 0,25-1 К/мин. Температуру образца изменяли, используя двухступенчатую «стандартную» процедуру: сначала понижали (повышали) со скоростью 0,5-2 К/мин, затем поддерживали в течение 10-2,5 мин неизменной и после этого производили измерение величин δ, *E* и ρ.

Для исследования кинетики перехода из одного структурного состояния в другое измеряли изотермические временные зависимости динамического модуля Юнга и электросопротивления при фиксированных температурах в пределах петли гистерезиса. При изучении кинетики «прямого» превращения из высокотемпературного в низкотемпературное состояние образцы охлаждали со средней скоростью 2 К/мин от комнатной температуры до одной из температур измерений (250, 240, 230, 220, 210, 205, 200, 190 и 175 К). Для изучения кинетики «обратного» превращения образцы предварительно выдерживали в течение шести часов при температуре 200 К до установления равновесного низкотемпературного структурного состояния, а затем отогревали со средней скоростью 1 К/мин до одной из температур измерения - 265, 275 и 280 К.

Величину микротвердости по Виккерсу Н_V измеряли в интервале температур 77-300 К при нагрузке на индентор 0,046 Н, время индентирования составляло 10 с. При изучении зависимости *H*_V температуру образца изменяли со скоростью 1 К/мин или стабилизировали в выбранных температурных точках на некоторое время. В последнем случае наносили 10 отпечатков и определяли среднее значение диагонали отпечатка (и, соответственно, твердости) при данной температуре, в то время как в режиме дрейфа каждой температуре отвечал один отпечаток, а усреднение длин диагоналей (значений твердости) проводили по интервалу температур $\Delta T = 5$ К. Полученное значение приписывали температуре середины интервала.

2. Результаты экспериментов

2.1. Температурная зависимость акустического поглощения (внутреннего трения) и динамического модуля Юнга

Типичные температурные зависимости логарифмического декремента затуханий δ и динамического модуля Юнга *E*, полученные в интервале температур 300–5,5–300 К при изохронном термоциклировании образца сплава In–4,3 ат.% Сd со средней скоростью 0,5 К/мин, показаны на рис. 1. Большие значения декремента ($\delta > 5 \cdot 10^{-3}$) в достаточно протяженном интервале низких температур свидетельствуют о том, что данный сплав относится к высокодемпфирующим материалам. Зависимость $\delta(T)$ обнаруживает немонотонное поведение (рис. 1,*a*): декремент резко уменьшается



Рис. 1. Температурные зависимости декремента δ (*a*) и динамического модуля Юнга *E* (*б*) при однократном изохронном термоциклировании со средней скоростью 0,5 К/мин: (Δ , \blacktriangle) — In-4,3 ат.% Cd; (\blacklozenge , \blacklozenge) — чистый In; светлые символы — охлаждение, темные — отогрев образца.

при понижении температуры от 300 до 200 К, достигает минимума при $T \approx 125$ К, затем увеличивается, достигает максимума при $T \approx 12$ К, после которого намечается его уменьшение. При отогреве зависимость $\delta(T)$ не полностью повторяет кривую, полученную при охлаждении: значение декремента в интервале температур 200–270 К оказывается выше. Максимальный размер петли гистерезиса по вертикали наблюдается при 250 К и составляет примерно 25% от величины поглощения, измеренной при повышении температуры.

Температурная зависимость динамического модуля Юнга E также является немонотонной и обнаруживает широкий гистерезис с границами 130–290 К (рис. 1, δ). В области гистерезиса модуль Юнга и декремент имеют более высокие значения при отогреве: максимальное различие достигается при $T \approx 250$ К и составляет примерно 10%, что представляет значительный эффект для модуля упругости. На зависимости E(T) как при охлаждении, так и при нагреве вблизи 190 К выявляется хорошо выраженная аномалия в виде размытой ступеньки с положительной производной dE/dT. Гистерезисные петли на зависимостях $\delta(T)$ и E(T) полностью воспроизводятся при отогреве образцов до комнатной температуры и последующем термоциклировании.

Акустические характеристики поликристаллического образца чистого индия не имеют гистерезиса при термоциклировании в том же интервале температур (см. рис. 1) и не изменяются при изотермической выдержке.

2.2. Нестабильность и кинетика изменения модуля Юнга в области гистерезиса

Повторяя несколько раз изохронное термоциклирование в окрестности нижней границы гистерезисной петли в температурном интервале 175-230 К, образец можно перевести в стабильное низкотемпературное состояние, которому соответствуют более высокие значения модуля Юнга во всем интервале температур вплоть до температур жидкого гелия. При этом суммарное увеличение модуля Юнга при температуре 250 К имеет величину порядка 22%. На рис. 2,а показана схема изменения модуля Юнга при последовательных термоциклах I, II и III, построенная на основании экспериментальных измерений (см. также [5], рис. 3-5). Особенностью предельного стабильного низкотемпературного состояния является отсутствие каких-либо аномалий на температурной зависимости модуля Юнга при термоциклировании в интервале температур 250-5,5 К.

Временная неустойчивость модуля Юнга, очевидно, обусловлена протеканием структурного превращения в образце. Интересной особенностью реакции модуля Юнга на изменение температуры в окрестности нижней границы петли гистерезиса является то, что величина Е, измеренная как в процессе охлаждения, так и нагрева, сначала резко падает до значений, соответствующих нижним кривым на рис. 2,а («нерелаксированный» модуль E_{II}), а затем растет и в конце пятиминутной изотермической выдержки достигает значений, соответствующих верхним кривым (частично «релаксированный» модуль E_R). Схематически такие переходы показаны на рис. 2,а последовательностями $1 \rightarrow 2' \rightarrow 2$ (охлаждение) и $3 \rightarrow 4' \rightarrow 4$ (нагрев). В реальных экспериментах точки 3, 4 и 1, 2 представляют значения E_R , отвечающие температурам T и ($T \pm 5$) К («+» при нагреве, «-» при охлаждении), и разнесены во времени на 10 мин (5 мин, в течение которых температура изменяется со скоростью 1 К/мин, и 5 мин изотермической выдержки перед измерением). Точки 2' и 4' отвечают «провальным» значе-



Рис. 2. Температурная зависимость динамического модуля Юнга E при многократном термоциклировании в пределах гистерезисной петли (схема): І, ІІ, ІІІ – последовательные термоциклы; точки 1, 3, 5 соответствуют значениям упругого модуля перед изменением температуры, точки 2', 4', 6' — нерелаксированным значениям упругого модуля в момент достижения температуры измерения, точки 2, 4, 6 — частично релаксированным значениям упругого модуля через 5 мин. после установления заданной температуры; в нижней части рисунка показан интервал температур, в котором измерялись изотермы E(t) (*a*); температурная зависимость полностью нерелаксированного E_U и релаксированного E_R модуля Юнга (*б*).

ниям E_U , измеренным в момент достижения заданной температуры.

Переход от низкотемпературного упрочненного состояния к исходному высокотемпературному состоянию происходит вблизи верхней границы гистерезисной петли в интервале 260–290 К (рис. 2, *a*) с уменьшением модуля как в процессе отогрева до температуры изотермической выдержки, так и во время самой выдержки (точки $5 \rightarrow 6' \rightarrow 6$).

Таким образом, можно сделать вывод, что при температурах ниже комнатной существуют две предельные ветви $E_U(T)$ и $E_R(T)$ температурной зависимости модуля Юнга сплава In-4, 3 ат.% Cd (рис. 2, δ): зависимость $E_U(T)$ реализуется в случае предельно быстрого, а зависимость $E_R(T)$ – предельно медленного изменения температуры. При термоциклировании с конечной скоростью модуль Юнга за время t = 10 мин пробегает значения E, лежащие в пределах заштрихованных на рис. 2,а петель между двумя последовательно измеренными значениями частично релаксированного модуля (при последующих термоциклах II и III вертикальный размер петель уменьшается, и на схеме они не изображены). Величину промежуточного «провального» уменьшения модуля вблизи низкотемпературной границы гистерезиса точно установить не удалось. Падение модуля сменялось быстрым ростом сразу же после того, как прекращалось изменение температуры, и в зарегистрированных случаях составляло не менее 10% от измеряемой величины Е.

Кинетические кривые E(t), характеризующие структурные изменения в сплаве, регистрировали после охлаждения от комнатной температуры до одной из четырех температурных точек (205, 200, 190 и 180 К), которые отвечают размытой ступеньке на зависимости E(T). Релаксация модуля Юнга к равновесному значению довольно хорошо соответствует реакции первого порядка (рис. 3):

$$\Delta E(t) = E(t) - E(0) = \Delta E_{\max} [1 - \exp(-t/\tau_E)], (1)$$

где t = 0 — момент начала измерения модуля Юнга. При этом, однако, следует отметить наличие на кинетических кривых E(t) небольших начальных участков с более быстрым изменением E, для которых аппроксимация (1), по-видимому, несправедлива (см. рис. 3, δ). Определяемое наклоном прямых на рис. 3, δ время релаксации τ_E существенно зависит от температуры (рис. 4).

2.3. Температурная зависимость электросопротивления

Более детальные исследования обнаруженного обратимого структурного превращения проводили, используя метод резистометрии. Электросопротивление, как известно, является одним из наиболее чувствительных индикаторов структурного состояния материала [9,10]. На рис. 5,*а* показаны температурные зависимости сопротивления ρ сплава In-4,3 ат.% Сd и чистого индия, полученные при термоциклировании со скоростью охлаждения (нагрева) 0,25 К/мин в интервале температур 320–150–320 К. Для чистого индия прямой и



Рис. 3. Изотермическое изменение модуля Юнга после охлаждения сплава от 300 К до заданной температуры. Кинетическая кривая $\Delta E(t)/E(0)$, измеренная при 180 К (*a*); зависимость логарифма скорости изменения модуля Юнга от времени при различных температурах, прямые линии — линейные аппроксимации, полученные методом наименьших квадратов, экспериментальные точки приведены только для T = 180 К (*б*).

обратный ход $\rho(T)$ полностью совпадают, в то время как для сплава зарегистрирована петля гистерезиса $\rho(T)$ с температурными границами примерно 175–290 К, которая несколько у́же петли гистерезиса динамического модуля упругости. В центральной части гистерезисной петли сопротивление при отогреве на 9% меньше, чем при охлаждении.

В экспериментах регистрировался также температурный ход сопротивления ρ при охлаждении и отогреве для промежуточных концентраций кадмия в сплаве. На рис. 5,6 видно, что в сплавах с концентрацией 1,5 и 3 ат.% Сd гистерезис отсутствует. Это свидетельствует о стабильности структуры данных сплавов в области низких температур.

В области гистерезиса наблюдается существенная временная нестабильность сопротивления сплава In-4,3 ат.% Cd. Кинетические эффекты наиболее ярко выражены в окрестности границ гистерезиса: изотермическая выдержка вблизи



Рис. 4. График Аррениуса для времен релаксации модуля Юнга τ_E (●) и электросопротивления τ_p (♥) при охлаждении от 300 К, а также для двух времен релаксации электросопротивления: при отогреве стабилизированных при 200 К образцов τ_{p1} (▲) и τ_{p2} (■) и при изотермическом отжиге с шагом $\Delta T = 5$ К ($\tau'_o(\Delta)$).

 $T \approx 190$ К сопровождается уменьшением, а вблизи $T \approx 270$ К – ростом электросопротивления (при отогреве образца). После четырехкратного термоциклирования в интервале температур 175–230 К, а также при длительной выдержке образца при фиксированной температуре в пределах этого интервала (на рис. 6,*а* показан результат такого эксперимента при T = 200 К), величина электросопротивления стабилизируется, что свидетельствует о завершении перехода в низкотемпературное состояние. Отогрев до $T \approx 310$ К приводит к полному возврату электросопротивления, соответствующим высокотемпературному структурному состоянию образцов.

2.4. Нестабильность электросопротивления в области гистерезиса

На рис. 5 видно, что гистерезисный эффект в температурной зависимости удельного электросопротивления сплава In-4,3 ат.% Сd наблюдается на фоне достаточно сильной температурной зависимости, обусловленной электрон-фононным взаимодействием. Этот фон может быть вычтен из экспериментальной кривой $\rho(T)$ при условии выполнимости правила Матиссена в рассматриваемой области концентраций Cd. В [1] было показано, что в сплавах системы In-Cd при концентрациях c > 2 ат.% Cd правило Матиссена достаточно хорошо выполняется, по крайней мере при $T \ge 293$ К. Наши данные также свидетельст-



Рис. 5. Температурные зависимости удельного электросопротивления чистого In и сплавов In—Cd, полученные при однократном термоциклировании со средней скоростью 0,25 К/мин.(*a*) в нижней части рисунка показан температурный интервал измерения временных зависимостей ρ ;(δ) во время охлаждения сплав In=4,3 ат.% Cd был выдержан в течение 6 часов при 200 К.

вуют о выполнимости правила Матиссена. Поскольку на температурной зависимости электросопротивления при концентрации Cd 3 ат.% никаких аномалий в интересующей нас области температур не обнаружено, при дальнейшем анализе можно рассматривать температурное поведение разности $\rho_d(T) = \rho_{4,3}(T) - \rho_3(T)$ в качестве дифференциального аналога изменения остаточного электросопротивления сплава In-4,3 ат.% Cd при термоциклировании. Это позволит более отчетливо выделить гистерезисные эффекты и эффекты нестабильности, обусловленные структурными перестройками, в изучаемом сплаве, так как именно остаточное электросопротивление обладает высокой чувствительностью к изменению параметров структуры кристаллов.

На рис. 6,*а* приведены зависимости $\rho_d(T)$, полученные как при изохронном термоциклировании со скоростью 0,25 К/мин (сравним с рис. 5), так и в результате термоциклирования с той же скоростью изменения температуры в интервале 300-5,5-303 К, но с промежуточной изотермической выдержкой при T = 200 К в течение 6 часов. Видно, что при выбранной скорости охлаждения начало заметного уменьшения ρ_d наблюдается вблизи 210 К. Отметим, что предельное минимальное значение остаточного удельного электросопротивления, которым характеризуется низкотемпературное состояние образца, не зависит от того, каким образом получено это состояние.

Как и в случае гистерезиса акустических свойств, быстрому изменению температуры соответствует нерелаксированная ветвь температурной зависимости электросопротивления, в то время как медленному изменению температуры отвечает релаксированная ветвь этой зависимости. На рис. 6, δ показаны зависимости $\rho_d(T)$ для двух различных степеней релаксации, соответствующие заключительной стадии перехода сплава в низкотемпературное стабильное состояние и начальной стадии обратного перехода в высокотемпературное стабильное состояние. При выбранном режиме изменения температуры эти зависимости пересекаются при Т ≈ 245 К. Длительная выдержка при этой температуре не приводит к заметным изменениям электросопротивления.

2.5. Кинетика перехода сплава в низкотемпературное состояние

На рис. 7 показаны измеренные при фиксированных температурах временные зависимости электросопротивления. По оси ординат отложено $\Delta\rho(t) = \rho(t) - \rho(0)$, где t = 0 – момент начала измерения. Видно, что при всех температурах реакция превращения начинается медленно, через некоторое время ускоряется, достигает максимальной скорости и затем постепенно затухает. Отметим, что при T = 240 К начало превращения сопровождается даже небольшим увеличением электросопротивления (рис. 7, δ).

В отличие от релаксации динамического модуля Юнга, кинетические кривые $\Delta \rho(t)$ являются сигмоидальными и не описываются уравнением реакции первого порядка (1). Представленные на рис. 7 кинетические кривые достаточно хорошо аппроксимируются простым выражением, которое предложено Аврами для описания кинетики



Рис. 6. Гистерезис величины приведенного остаточного электросопротивления $\rho_d = \rho_{4,3} - \rho_3$ (см. текст) при изохронном термоциклировании со скоростью 0,25 К/мин (○, ●) и при термоциклировании с промежуточной изотермической выдержкой при 200 К (Δ , ▲) (светлые символы — охлаждение, темные — отогрев образца) (*a*). Нерелаксированные (○) и частично релаксированные (●) значения ρ_d при изотермическом отжиге с шагом $\Delta T = 5$ К (цифрами указано время отжига). Измерения были начаты после выдержки образца при 200 К в течение 2,5 часов (*б*).

изотермических превращений, контролируемых процессами зарождения и роста частиц новой фазы [11–13]:

$$\Delta \rho(t) = \Delta \rho_{\max} \left\{ 1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_{\rho}}\right)^n \right] \right\}, \qquad (2)$$

здесь τ_{ρ} — эффективное время релаксации сплава к равновесию при данной температуре. При n = 1это уравнение описывает реакцию первого порядка, но для приведенных на рис. 7,*a* кривых показатель степени *n* изменяется в пределах 1,5–1,8 (среднее значение равно 1,57) и какая-либо систематическая зависимость этого параметра от температуры отсутствует. Температурная зависимость



Рис. 7. Кинетические кривые изотермического изменения удельного электросопротивления сплава In-4,3 ат.% Сd при переходе в низкотемпературное структурное состояние, сплошными линиями показаны функции (2), аппроксимирующие экспериментальные данные (a); начальные участки кинетических кривых при 230 К и 240 К (6).

времени релаксации $\tau_{\rho}(T)$ в координатах Аррениуса показана на рис. 4. Это довольно симметричная кривая с минимумом при T = 200 К: времена релаксации существенно возрастают как при понижении, так и при повышении температуры от этого значения. На рис. 4 видно, что превращение характеризуется большими временами релаксации (минимальное значение $\tau_{\rho} = 2,2$ часа при T = 200 К).

Максимальное значение скорости изменения сопротивления существенно зависит от температуры (см. рис. 8): max $|d\rho/dt|$ вначале растет с понижением температуры изотермической выдержки в интервале 250–200 К, а затем уменышается при переходе к температурам 190 и 175 К.



Рис. 8. Зависимость скорости изотермической релаксации электросопротивления от времени на стадии охлаждения: сплошные линии — производные по времени от аппроксимирующих функций (2), соответствующих различным температурам (см. рис. 7).

Минимальное время эксперимента, необходимое для выхода электросопротивления на значение, близкое к равновесному $\rho_{\infty} = \rho(t \to \infty)$, также существенно определяется температурой: оно равно ~ 5,5 часов при T = 200 К и заметно больше 24 часов при температурах 250 и 175 К.

2.6. Кинетика перехода сплава в высокотемпературное состояние

Этот переход изучен менее подробно. Были измерены три изотермы $\rho(t)$ в области высокотемпературной границы гистерезиса 260–290 К (рис. 9,*a*). Обратный структурный переход сопровождается увеличением электросопротивления до значений, которые были получены в начале термоциклирования.

Наличие двух линейных участков с различным наклоном на зависимостях величины $\ln(d\rho(t)/dt)$ от времени (рис. 9,6) показывает, что протекание обратного перехода при такой постановке опыта соответствует гетерогенной реакции первого порядка с двумя существенно различными характерными временами релаксации $\tau_{\rho 1}$ и $\tau_{\rho 2}$. Экспериментальные точки на рис. 9,*a* хорошо аппроксимируются выражением

$$\Delta \rho(t) = \Delta \rho_{\max}^{(n)} \times \left\{ m \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\rho 1}}\right) \right] + (1 - m) \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\rho 2}}\right) \right] \right\},$$
(3)

где m – удельный вклад более быстрого процесса. Отношение m/(1 - m) равно: 0,21 при 265 К; 0,92 при 275 К и 1,02 при 280 К.

Полученные значения времен релаксации $\tau_{\rho 1}$ и $\tau_{\rho 2}$ показаны на рис. 4. Видно, что релаксация к исходному высокотемпературному состоянию происходит заметно быстрее, чем при переходе к низкотемпературному состоянию.

Если изотермический отжиг низкотемпературного состояния проводить с малым шагом по температуре ($\Delta T = 5$ K) (см. рис. 10,*a*), то превращение протекает гомогенно во времени в соответствии с реакцией первого порядка:

$$\Delta \rho_d(t) = \Delta \rho_{d\max} \left[1 - \exp(-t / \tau'_{\rho}) \right].$$
 (4)

Времена релаксации τ'_{ρ} при этом близки к временам релаксации более медленного процесса (см. рис. 4). В данном эксперименте три последовательных отжига прерывали задолго до достижения состояния равновесия структуры сплава при



Рис. 9. Кинетические кривые релаксации электросопротивления сплава при отогреве образца от 200 К, сплошными линиями показаны аппроксимирующие функции (3) (*a*); зависимость логарифма скорости изменения электросопротивления $\ln(d\rho/dt)$ от времени при различных температурах, сплошные линии — производные по времени от аппроксимирующих функций (3), соответствующих различным температурам (*б*).



Рис. 10. Кинетические кривые изменения приведенного остаточного электросопротивления ρ_d при изотермическом отжиге с шагом $\Delta T = 5$ К (*a*); предельные значения ρ_d при охлаждении (Δ) и нагреве (\blacktriangle) образца, полученные экстраполяцией на *t* → ∞ соответствующих кинетических кривых с помощью выражений (2) и (3),(\bigcirc , •) – ветви прямого и обратного хода кривой $\rho_d(T)$ при термоциклировании со средней скоростью 0,25 К/мин (см. рис. 6,*a*) (*б*).

заданной температуре, и, следовательно, начальное состояние образца при каждой последующей температуре не было равновесным.

2.7. Зависимость микротвердости сплавов In-Cd от температуры и концентрации кадмия

Признаки структурной неустойчивости сплава In-4,3 ат.% Cd, установленной в акустических и

резистивных экспериментах, отчетливо обнаруживаются и в температурной зависимости микротвердости (рис. 11, а), измеренной в режиме дрейфа температуры при охлаждении образца. Микротвердость чистого индия линейно увеличивается с понижением температуры. Микротвердость сплава при тех же температурах существенно выше и изменяется нелинейно. Области гистерезиса на зависимостях E(t) и $\rho(t)$ соответствует интервал сильной температурной зависимости микротвердости. Однако при регистрации микротвердости с доступной в наших экспериментах точностью гистерезис Н_V(T) и эффекты нестабильности не проявляются: величина $H_V(T)$ не зависит от времени выдержки образца при фиксированной температуре под нагруженным индентором или без индентора и от направления изменения температуры [5].

Примесное упрочнение индия при легировании атомами кадмия иллюстрирует рис. 11, δ , на котором показана концентрационная зависимость микротвердости $H_V(c)$ при температурах 293 и 77 К, отвечающих для сплава In-4,3 ат.% Сd высокотемпературному и низкотемпературному структурным состояниям. Как отмечалось выше, в твердых растворах с концентрацией кадмия c < 4 ат.% фазовые переходы не происходят, а при концентрациях 4 ат.% < c < 5,9 ат.% при охлаждении они претерпевают фазовый переход мартенситного типа. Эта особенность, однако, никак не отражается на зависимости $H_V(c)$, которая остается линейной при двух указанных температурах во всей области концентраций кадмия.

Отметим, что такая зависимость является признаком влияния на подвижность дислокаций в сплаве процесса диффузии примесных атомов. Действительно, для стандартных стабильных твердых растворов в области низких температур, когда диффузия примесных атомов исключена, наблюдается степенная зависимость предела текучести (или деформирующего напряжения) сплава от концентрации примеси с показателем степени 1/2 или 2/3 [14]. Поскольку микротвердость, как правило, пропорциональна пределу текучести, можно полагать, что для стабильных сплавов аналогичный вид должна иметь и зависимость $H_V(c)$ в отсутствие диффузии примесей.

3. Обсуждение результатов

3.1. Гистерезис свойств сплава при термоциклировании

Анализ полученных в настоящей работе экспериментальных данных показывает, что причиной



Рис. 11. Температурные зависимости микротвердости сплава In-4,3 ат.% Cd (O) и чистого In (\bullet) (*a*); концентрационная зависимость микротвердости сплавов In-Cd при температурах 290 К и 77 К (δ).

временной нестабильности ряда физических свойств сплава In-4,3 ат.% Сd в интервале температур 170-290 К является спонтанное обратимое низкотемпературное структурное превращение гистерезисного типа. Ширина гистерезиса определяется скоростью изохронного термоциклирования, однако при неограниченном ее уменьшении не может быть сведена к нулю и имеет значительную остаточную величину. На рис. 10,6 приведены экстраполированные на $t \to \infty$ значения электросопротивления, полученные при измерении $\rho_d(t)$ при различных температурах. Для сравнения на этом же рисунке показаны ветви прямого и обратного хода зависимости $\rho_d(T)$, измеренные при изохронном термоциклировании со средней скоростью

0,25 К/мин. Из рис. 10,6 следует, что при такой скорости термоциклирования структура сплава далека от равновесной как при охлаждении, так и при отогреве образца. В первом случае наибольшее отклонение от равновесных значений р_d наблюдается вблизи 200 К, а во втором - около 275 К. Кроме того, видно, что даже в предельном случае $t \to \infty$ ветви прямого и обратного хода ρ_d не совпадают между собой и максимальный остаточный гистерезис по температуре составляет ~ 30 К. Причиной широкого остаточного гистерезиса может быть то обстоятельство, что в указанном температурном интервале процесс образования зародышей новой фазы затруднен (или вообще исключен) вследствие, например, малого по сравнению с упругой энергией уменьшения свободной энергии при фазовом переходе (эффективная движущая сила процесса отрицательна [11]). Наличие остаточного гистерезиса свидетельствует об отсутствии однозначного соответствия структуры образцов температуре измерения при термоциклировании. Этим можно объяснить тот факт, что на зависимостях $\rho_d(T)$ не был выявлен участок равновесных значений остаточного электросопротивления, обычно фиксируемый при изохронном отжиге закаленных сплавов, претерпевающих переход в упорядоченное состояние [15]. На таком участке равновесная величина ρ_{d} однозначно связана с равновесной при данной температуре структурой сплавов и не зависит от направления изменения температуры при изохронном термоциклировании.

3.2. Кинетика формирования низкотемпературного состояния

Низкотемпературное структурное состояние характеризуется более высокими значениями упругого модуля и более высокой микротвердостью. В этом смысле его можно назвать упрочненным состоянием. О кинетике перехода в упрочненное состояние можно судить по временным зависимостям удельного электросопротивления, которые имеют характерную сигмоидальную форму. Начальная стадия превращения на всех кинетичеких кривых начинается практически с нулевой скорости. При T = 240 К вначале наблюдается даже увеличение электросопротивления (рис.7, δ). С течением времени скорость процесса нарастает, достигает максимальной величины и затем быстро убывает (рис. 8). При температурах 175, 240 и 250 К использованные периоды измерения позволили наблюдать только начальную стадию процесса. Максимальная скорость процесса на быстрой стадии превращения немонотонным образом зависит от температуры и в целом коррелирует с температурной зависимостью времени релаксации процесса τ_{ρ} , при этом наименьшему времени релаксации при 200 К соответствует наибольшая максимальная скорость превращения (ср. рис. 4 и 8).

Описанный вид временных зависимостей электросопротивления $\rho(T)$ образцов, охлажденных от комнатной температуры (т.е. от температуры существования стабильной высокотемпературной фазы), характерен для процессов зарождения и роста частиц новой фазы и подобен, например, кинетике изменения электросопротивления в процессе превращения типа беспорядок-порядок в сплаве Си₃Аи [16]. Величина показателя степени $n (\approx 1,5-1,8)$ в уравнении Аврами (2) соответствует ранней стадии диффузионного роста зародышей малых размеров с убывающей скоростью их зарождения (см. табл. 1 в [11]). Начальное увеличение удельного электросопротивления при 240 К в этом случае может означать, что на ранней стадии превращения размер зародышей сравним с длиной свободного пробега носителей заряда, и поэтому зародыши являются эффективными центрами рассеяния электронов проводимости. Последующий рост зародышей упорядоченной фазы уменьшает вклад этого механизма в величину электросопротивления сплава.

В общем случае, когда скорости зарождения и роста контролируются термически активированными процессами, скорость изотермического превращения является немонотонной функцией температуры. С уменьшением температуры скорость зарождения быстро возрастает в связи с увеличением движущей силы превращения. В то же время скорость роста уменьшается с понижением температуры, так как лимитируется энергией активации атомных перестроек, которая почти не зависит от температуры [11]. Поэтому скорость превращения высокотемпературной фазы в низкотемпературную с уменьшением температуры сначала возрастает (время релаксации уменьшается), а затем падает (время релаксации растет) в связи с конкуренцией двух факторов: увеличения движущей силы превращения и одновременного замедления скорости термоактивированных процессов. Обращает на себя внимание сходство наших результатов с аналогичными данными, полученными в работе [16] при исследовании кинетики превращения типа беспорядок – порядок в сплаве Си₃Аи (данные работы [16], обработанные в соответствии с формулой (2), приведены на рис. 12). Основное отличие результатов состоит в заметной асимметрии зависимости $\tau_0(1/T)$, что обусловлено

наличием критической температуры дальнего упорядочения T_c в Cu₃Au. В сплаве In–Cd, как показывает рис. 10, δ , ширина перехода в низкотемпературное структурное состояние ΔT составляет 50–70 К, и этим можно объяснить почти симметричный вид кривой $\tau_0(1/T)$.

3.3. Кинетика перехода в высокотемпературное структурное состояние

Как и в случае прямого превращения, кинетика формирования высокотемпературного структурного состояния существенно зависит от температуры изотермической выдержки сплава. Кроме того, она в значительной мере определяется и структурным состоянием образцов в момент достижения заданной температуры измерения. При сравнительно быстром отогреве образцов со стабильной низкотемпературной структурой, полученной путем длительной выдержки при 200 К, до температур выше ~ 250 К кинетика обратного перехода в исходное высокотемпературное (разпрочненное) состояние определяется одновременным протеканием как минимум двух термоактиврованных релаксационных процессов: относительно быстрого и медленного, причем удельный вклад более быстрого процесса возрастает с повышением температуры (см. выражение (3)). При изотермическом отжиге с малым шагом по температуре ($\Delta T = 5$ K) (рис. 10,*a*) превращение протекает в соответствии с реакцией первого порядка. Времена релаксации при этом близки к временам релаксации более медленного из двух процессов, которые определяют кинетику изменения электросопротивления при изотермической выдержке стабилизированных при 200 К образцов (рис. 4).

3.4. Связь низкотемпературного структурного превращения с диаграммой состояния сплава

Рассмотрим возможную связь наблюдаемой структурной нестабильности с диаграммой состояния сплава. Согласно равновесной фазовой диаграмме, в системе In-Cd при концентрации Cd равной 5,9 ат.% и температуре 293 К существует эвтектоидная точка [1-4]. Как отмечено выше, при температурах ниже эвтектоидной фазовая диаграмма до сих пор не изучена, а возможная граница раздела фаз в известных нам литературных источниках показана условно (пунктирная линия 1 на рис. 13). Предположительно, тетрагональная фаза α_t с содержанием c < 5,9 ат.% Cd при понижении температуры претерпевает распад с образованием в матрице α_t фазы небольшого количества твердого раствора, обогащенного кадмием, а температура распада понижается с умень-



Рис. 12. График Аррениуса для времен релаксации превращений типа беспорядок-порядок τ_{D-O} при закалке сплава Cu₃Au от $T > T_c$ [16].

шением концентрации кадмия. Если наблюдаемая нами низкотемпературная нестабильность α₊ твердого раствора In-4,3 ат.% Cd обусловлена этим структурным превращением, то линия раздела фаз должна проходить между низко- и высокотемпературными ветвями остаточного гистерезиса, соответствующими прямому и обратному превращениям в сплаве с данной концентрацией Cd (пунктирная линия 2 на рис. 13). В этом случае, правда, следовало бы ожидать проявлений нестабильности акустических и резистивных свойств сплавов с концентрациями Cd 1,5 и 3 ат.% в области более низких температур. Отсутствие аномалий в этих сплавах может быть следствием как уменьшения движущей силы процесса при уменьшении концентрации Cd, так и значительного снижения скорости термоактивированных процессов при охлаждении сплавов до соответствующих температур (150–160 К при *c* = 1,5 ат.% Сd и 190-200 К при *c* = 3 ат.% Cd). Это предположение требует дальнейшего экспериментального изучения на сплавах с содержанием кадмия 3 ат.% < *c* < 5,9 ат.%.

Эксперименты, выполненные с помощью косвенных структурно чувствительных методов (акустического, резистометрического и микромеханического), не дают, конечно, возможности однозначно установить конкретные микроскопические механизмы, контролирующие обнаруженное низкотемпературное структурное превращение в сплаве In-4,3 ат.% Cd. Однако ряд признаков указывает на то, что данное структурное превра-



Рис. 13. Диаграмма состояния сплава In-Cd со стороны In: α_k – твердый раствор с ГЦК структурой, α_t – твердый раствор с ГЦТ структурой, штрих-пунктирные вертикальные линии соответствуют концентрациям Cd, изученным в данной работе. 1 – линия раздела фаз, условно обозначаемая в литературных источниках [1-4], 2 – положение линии раздела фаз, отвечающее полученным в настоящей работе результатам (см. текст).

щение имеет более сложную природу, чем известные механизмы изменения взаимного расположения атомов в твердых растворах (ближнее или дальнее упорядочение, кластеризация, распад пересыщенного раствора и т.д.). Среди этих признаков следует отметить следующие.

Наличие в метастабильной высокотемпературной фазе на температурных зависимостях модуля Юнга E(T) участка с положительной производной именно в том температурном интервале, где наиболее выражены эффекты структурной нестабильности, и полное отсутствие такого участка на зависимости E(T) в стабильной низкотемпературной фазе.

Необычная реакция упругого модуля образца в метастабильной высокотемпературной фазе на изменение температуры в критической области температур: независимо от знака изменения температуры (понижение или повышение) наблюдается провальное уменьшение модуля, которое прекращается при стабилизации температуры. Такое поведение может быть обусловлено потерей устойчивости кристаллической решетки, обычно происходящей вблизи температуры фазового перехода.

Значительный остаточный гистерезис свойств сплава при термоциклировании, который не может быть сведен к нулю при сколь угодно значительном уменьшении скорости изменения температуры.

Аномально большие значения относительного увеличения модуля Юнга (~ 27%) и уменьшения удельного электросопротивления (~ 11%) при переходе из высоко- в низкотемпературное стабильное структурное состояние.

Для окончательного выяснения природы наблюдаемых эффектов необходимы дальнейшие исследования, главным образом, методами прямого структурного анализа. Близость факторов рассеяния атомов In и Cd затрудняет исследование этого сплава методами рентгеновской дифракции. Высокая пластичность и низкая температура плавления образцов делают практически недоступными исследования с помощью просвечивающей высоковольтной электронной микроскопии. Наиболее подходящим в данном случае является метод дифракции нейтронов. Полезная информация может быть также получена из дилатометрических и теплофизических экспериментов.

Выводы

1. В поликристаллах твердого раствора In-4,3 ат.% Сd обнаружено обратимое низкотемпературное структурное превращение гистерезисного типа, регистрируемое в акустических, резистометрических и микромеханических измерениях в интервале температур 175-290 К.

2. Переход в низкотемпературное структурное состояние является спонтанным, размыт по температуре и отличается большим остаточным гистерезисом. Этот переход сложным образом контролируется термоактивированными процессами зарождения и роста частиц низкотемпературной упорядоченной фазы, о чем свидетельствуют сигмоидальный вид кинетических кривых электросопротивления и немонотонная зависимость времени релаксации от температуры.

3. Образующееся в результате превращения низкотемпературное структурное состояние характеризуется существенно более высокими значениями модуля Юнга (увеличение *E* составляет ~ 27%), микротвердости и заметно меньшим остаточным электросопротивлением (ρ_d уменьшается примерно на 30%).

4. Для выяснения детальной микроскопической картины такого структурного превращения требуются дальнейшие исследования, главным образом, методами прямого структурного анализа.

Работа выполнена при частичной поддержке Швейцарского национального научного фонда, Грант №7UKPJ048645. Авторы выражают признательность проф. Г. Косторцу и Ю. А. Похилу за полезные обсуждения результатов работы.

- 1. Th. Heumann and B. Predel, Z. Metallkde. 53, 240 (1962).
- F. A. Shunk, Constitution of Binary Alloys, Second Supplement, McGraw-Hill Book Company, New York (1971) (русск. пер.: Ф. А. Шанк, Структуры двойных сплавов, 2-е дополнение, Металлургия, Москва (1973)).
- А. Е. Вол, И. К. Каган, Строение и свойства двойных металлических систем, т. 3, Наука, Москва (1976).
- Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition, Vol. 2, T. B. Massalski (ed.), ASM International, Materials Park, Ohio 44073, USA (1990).
- S. V. Lubenets, V. D. Natsik, P. P. Pal-Val, L. N. Pal-Val, and L. S. Fomenko, *Mater. Sci. Eng.* A256, 1 (1998).
- С. В. Лубенец, В. Д. Нацик, П. П. Паль-Валь, Л. Н. Паль-Валь, Л. С. Фоменко, *Изв. РАН*, сер. физич. 64, 1718 (2000).
- Б. Я. Фарбер, Н. С. Сидоров, В. И. Круглов, Ю. А. Иунин, А. Н. Изотов, Г. А. Емельченко, В. С. Бобров, Л. С. Фоменко, В. Д. Нацик, С. В. Лубенец, *Сверхпроводимость* 4, 2394 (1991).
- 8. В. Д. Нацик, П. П. Паль-Валь, С. Н. Смирнов, *Акустический журнал* 44, 640 (1998).
- 9. G. T. Meaden, *Electrical Resistivity of Metals*, Plenum Press, New York (1965).
- Б. Г. Лившиц, В. С. Крапошин, Я. Л. Линецкий, *Физические свойства металлов и сплавов*, Металлургия, Москва (1980).
- J. W. Christian, in: *Physical Metallurgy*, R. W. Cahn (ed.), North-Holland, Amsterdam (1965) (русск. пер.: Дж. У. Кристиан, в кн.: *Физическое металловедение*, вып. 2, Р. Кан, (ред.) Мир, Москва (1968)).
- J. W. Christian. The Theory of Transformations in Metals and Alloys, Pergamon Press, Oxford (1975) (русск. пер.: Дж. Кристиан. Теория превращений в металлах и сплавах, ч. 1, Мир, Москва (1978)).

- R. D. Doherty, in: *Physical Metallurgy*, Vol. 2, R. W. Cahn and P. Haasen (eds.), North Holland Phys. Publ., Amsterdam (1983) (русск. пер.: Р. Д. Доэрти, в кн: *Физическое металловедение*, Р. У. Кан и П. Хаазен, (ред), Металлургия, Москва (1987)).
- И. Н. Кидин, М. А. Штремель, ФММ 11, 641 (1961).
- 15. W. Pfeiler, JOM 5, 14 (2000).
- F. R. Burns and S. L. Quimby, *Phys. Rev.* 97, 1567 (1955).

The kinetics of low-temperature structural transformation in In–4. 3 at.% Cd solid solution

S. V. Lubenets, V. D. Natsik, L. N. Pal-Val, P. P. Pal-Val, and L. S. Fomenko

Further study of a reversible structural transformation of the hysteretic type observed earlier by the authors in In-4,3 at.% Cd alloy at low-temperature thermocycling is carried out. Within the hysteresis region (150-290 K) the pronounced instability of macrophysical characteristics of the alloy is found which manifests itself on cooling or heating as a time dependent dynamic Young's modulus and electrical resistivity of the samples at a constant temperature. The kinetic effects are investigated in details near the hysteresis boundaries where the instability is most pronounced. Less distinct evidence of the structural transformation is also observed in the temperature dependence of microhardness of the alloy. It is found that the structural transformation is governed by the thermoactivated processes with different characteristic relaxation times: the analytical approximations of the kinetic curves and the temperature dependence of relaxation times are essentially different for the direct (on cooling) and the reverse (on heating) phase transformations. Similarities and distinctions of the transformation compared to the atomic rearrangement processes known in the physics of alloys are discussed. The relation between the structural transformation investigated and the phase diagram of the In-Cd system is also considered.