

Влияние содержания Cd на кинетику низкотемпературного структурного превращения в сплаве In–Cd

П.П. Паль-Валь, Л.Н. Паль-Валь, А.А. Остаповец

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

П. Ванек

Институт физики ЧАН, ул. На Слованце, 2, Прага-8, 18221, Чешская Республика

Статья поступила в редакцию 8 сентября 2009 г.

Исследовано влияние концентрации Cd на кинетику спонтанного низкотемпературного структурного превращения, обнаруженного ранее в мартенситной фазе твердого раствора In–Cd. В интервале температур 100–340 К проводились акустические, резистивные и калориметрические измерения на образцах, содержащих 4,3, 5,5 и 6,6 ат.% Cd. Установлено, что с увеличением концентрации Cd скорость превращения существенно возрастает. Получены эмпирические активационные параметры превращения: энергия активации $U_0 = 0,43$ эВ и период попыток $\tau_0 = 5 \cdot 10^{-9}$ с. Показано, что данное превращение имеет характерные черты фазового перехода I рода. Высказано предположение, что низкотемпературная изотермическая нестабильность макроскопических свойств сплава обусловлена распадом твердого раствора на основе In. Значительное увеличение скорости распада с ростом концентрации Cd может быть связано с возрастанием движущей силы данного процесса.

Досліджено вплив концентрації Cd на кінетику спонтанного низкотемпературного структурного перетворення, яке було виявлено раніше в мартенситній фазі твердого розчину In–Cd. В інтервалі температур 100–340 К проведено акустичні, резистивні та калориметричні виміри на зразках, що вміщували 4,3, 5,5 та 6,6 ат.% Cd. Встановлено, що при збільшенні концентрації Cd швидкість переходу суттєво зростає. Одержано емпіричні активаційні параметри перетворення: енергію активації $U_0 = 0,43$ еВ та період спроб $\tau_0 = 5 \cdot 10^{-9}$ с. Показано, що це перетворення має характерні ознаки фазового переходу I роду. Зроблено припущення, що низкотемпературна изотермічна нестабільність макроскопічних властивостей сплаву обумовлена розпадом твердого розчину на основі In. Значне збільшення швидкості розпаду з ростом концентрації Cd може бути пов'язано із зростанням рушійної сили даного процесу.

PACS: **62.65.+k** Акустические свойства твердых тел;
72.15.Eb Электро- и теплопроводность кристаллических металлов и сплавов;
81.30.Vx Фазовые диаграммы металлов и сплавов.

Ключевые слова: низкие температуры, сплавы на основе In, твердые растворы, модуль Юнга, изотермическая структурная нестабильность, фазовые превращения.

1. Введение

Ранее в твердом растворе In–4,3 ат.% Cd были обнаружены спонтанная нестабильность и гистерезисное поведение акустических и резистивных свойств в температурном диапазоне 170–270 К [1–3]. При термоциклировании на температурной зависимости модуля Юнга $E(T)$ наблюдался значительный по величине замкнутый гистерезис (с обходом по часовой стрелке). Подобный

гистерезис, но с обходом против часовой стрелки, был получен на температурной зависимости остаточного удельного электросопротивления $\rho_0(T)$. На низко- и высокотемпературных границах гистерезиса наблюдались изотермические временные зависимости противоположного знака. Максимальные изменения обеих величин достигали 25–30%. Указанные факты свидетельствуют о том, что при охлаждении в изученном

сплаве происходит структурное превращение, в ходе которого формируется низкотемпературная фаза со значительно более высокими значениями модуля Юнга и намного меньшими значениями остаточного удельного электросопротивления. Образовавшаяся низкотемпературная фаза остается устойчивой вплоть до 5 К. При отогреве наблюдается обратный переход в высокотемпературную фазу, и при температуре $T \approx 310$ К первоначальные значения модуля Юнга и удельного электросопротивления практически полностью восстанавливаются.

Твердые растворы замещения In–Cd с концентрацией кадмия в пределах $4 \text{ ат.}\% < c < 5,9 \text{ ат.}\%$ при охлаждении испытывают мартенситное превращение, при котором высокотемпературная ГЦК фаза $\alpha_K (Fm\bar{3}m)$ переходит в низкотемпературную ГЦТ фазу $\alpha_T (I4/mmm)$ с решеткой, унаследованной от In [4]. Температура мартенситного перехода M_s зависит от c и уменьшается от $M_s \approx 421$ К при $c = 4 \text{ ат.}\% \text{ Cd}$ до $M_s \approx 293$ К при $c = 5,9 \text{ ат.}\% \text{ Cd}$. Установлено, что зерна мартенситной фазы состоят из тонких доменов, поверхности раздела между которыми являются двойниковыми границами. Такая микроструктура и кристаллографическая ориентация доменов обуславливают ряд интересных особенностей неупругой деформации сплава, в частности, сверхупругость, высокое демпфирование механических колебаний и др. Следует отметить, что до сих пор низкотемпературное структурное превращение, обнаруженное нами в In–4,3 ат. % Cd, наблюдалось лишь в мартенситной фазе при температурах ниже M_s .

В настоящей работе продолжено изучение низкотемпературной нестабильности акустических и резистивных свойств сплавов In–Cd. Исследованы образцы сплавов In–4,3 ат. % Cd, In–5,5 ат. % Cd и In–6,6 ат. % Cd. В последнем случае концентрация Cd превышала предел растворимости для твердых растворов этой системы, и при охлаждении образцов обнаруженное ранее низкотемпературное превращение не предварялось мартенситным переходом. Наряду с акустическими и резистивными измерениями, в области существования структурной нестабильности были также изучены и тепловые свойства сплавов с применением метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

2. Методика эксперимента

2.1. Подготовка образцов

Бинарные сплавы In–Cd с содержанием 4,3, 5,5 и 6,6 ат. % Cd были получены путем сплавления на воздухе в алундовом тигле соответствующих количеств индия и кадмия чистоты 99,999%. Расплав, перегретый приблизительно на 20 К выше температуры плавления, выливался на поверхность массивной полированной стальной плиты. При охлаждении в

твердых растворах In–4,3 ат. % Cd и In–5,5 ат. % Cd образовывалась развитая двойниковая структура, возникавшая в результате действия термоупругих напряжений при мартенситном переходе (рис. 1, а, б). В сплаве In–6,6 ат. % Cd концентрация кадмия превосходила предел растворимости для данной системы, мартенситный переход не наблюдался и двойниковые прослойки в зернах полностью отсутствовали (рис. 1, в).

Из поликристаллических слитков со средним размером зерна $\sim 0,3$ мм путем ковки и прокатки были изготовлены стержни с поперечным сечением 2×2 мм, из которых вырезали образцы необходимых размеров. Для акустических измерений использовали образцы $2 \times 2 \times 7,5$ мм. Торцы образцов притирались перпендикулярно к длинной оси образца на стальной плите с помощью мелкого абразивного порошка, смоченного очищенным керосином. Образцы для измерений электросопротивления имели размеры $2 \times 2 \times 23$ мм.

2.2. Акустические и резистивные измерения

Температурные зависимости акустических свойств (логарифмического декремента колебаний δ и динамического модуля Юнга E) измерялись методом двойного составного вибратора [5] на частоте продольных стоячих волн ~ 73 кГц при постоянной амплитуде акустической деформации $\varepsilon_0 \approx 2 \cdot 10^{-7}$ в амплитудно-независимой (линейной) области колебаний.

Электросопротивление измеряли стандартным четырехзондовым методом. В связи с чрезвычайно низким пределом текучести изученных сплавов были предприняты специальные меры для предотвращения пластической деформации образцов вследствие их теплового расширения. Образцы закреплялись только в одной точке вблизи одного из токовых контактов. Второй токовый контакт подводился к образцу с помощью гибкого шлейфа, позволяя образцу свободно изменять свои размеры при термоциклировании. Два потенциальных контакта приваривались к образцу точечной сваркой. Мощность, рассеиваемая в образце, не превышала при комнатной температуре $2 \cdot 10^{-5}$ Вт. Для исключения влияния паразитных эдс измерения проводили при двух противоположных направлениях измерительного тока.

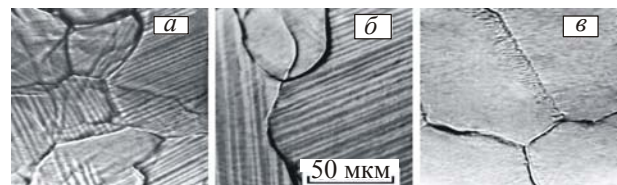


Рис. 1. Морфология зеренной структуры исходных слитков изученных сплавов: In–4,3 ат. % Cd (а), In–5,5 ат. % Cd (б), In–6,6 ат. % Cd (в).

В [1–3] для установления температурных границ структурной нестабильности сплавов образцы подвергались охлаждению с последующим отогревом с постоянной скоростью (изохронному термоциклированию). В отличие от этого, в настоящей работе образцы закаливали от 320 до 100 К со скоростью ~ 30 К/мин, а затем проводили измерения акустических и резистивных свойств в процессе изохронного нагрева до 320 К со скоростью 0,5 К/мин.

Кинетику перехода из высоко- в низкотемпературное структурное состояние изучали путем измерения изотермических временных зависимостей динамического модуля Юнга и удельного электросопротивления при фиксированных температурах вблизи низкотемпературной границы структурной нестабильности. Закаленные от 320 до 100 К образцы затем нагревались со скоростью ~ 30 К/мин до одной из температур измерения временной зависимости.

2.3. Калориметрические измерения

Тепловые процессы, протекающие в изучаемых сплавах при низкотемпературном структурном превращении, изучались методом ДСК. Калориметрические измерения проводились в течение двух последовательных термоциклов в температурном диапазоне 340–100–340 К со скоростью термоциклирования 10 К/мин.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Температурные зависимости упругих и резистивных свойств

Типичные температурные зависимости динамического модуля Юнга и удельного электросопротивления, полученные в закаленных образцах при изохронном нагреве со скоростью 0,5 К/мин, представлены на рис. 2 и 3 соответственно. Температурные зависимости электросопротивления сплавов $\rho_{\text{In-Cd}}(T)$ приведены за вычетом электросопротивления чистого индия $\rho_{\text{In}}(T)$. Известно, что электросопротивление немагнитных металлов можно в некотором приближении представить в виде суммы фононного вклада и остаточной структурной составляющей (правило Маттиссена). Вычитание температурной зависимости удельного электросопротивления чистого индия $\rho_{\text{In}}(T)$, которая в изученной области температур не имеет особенностей, позволяет более наглядно продемонстрировать влияние структурного фактора на соответствующие зависимости удельного электросопротивления в сплавах $\rho_{\text{In-Cd}}(T)$ *.

* Необходимо отметить, что в исследованной области концентраций сплава In–Cd правило Маттиссена выполняется лишь приблизительно. С ростом концентрации Cd возрастает крутизна кривой $\rho(T)$, т.е. изменяется не только структурная, но и фононная составляющая электросопротивления.

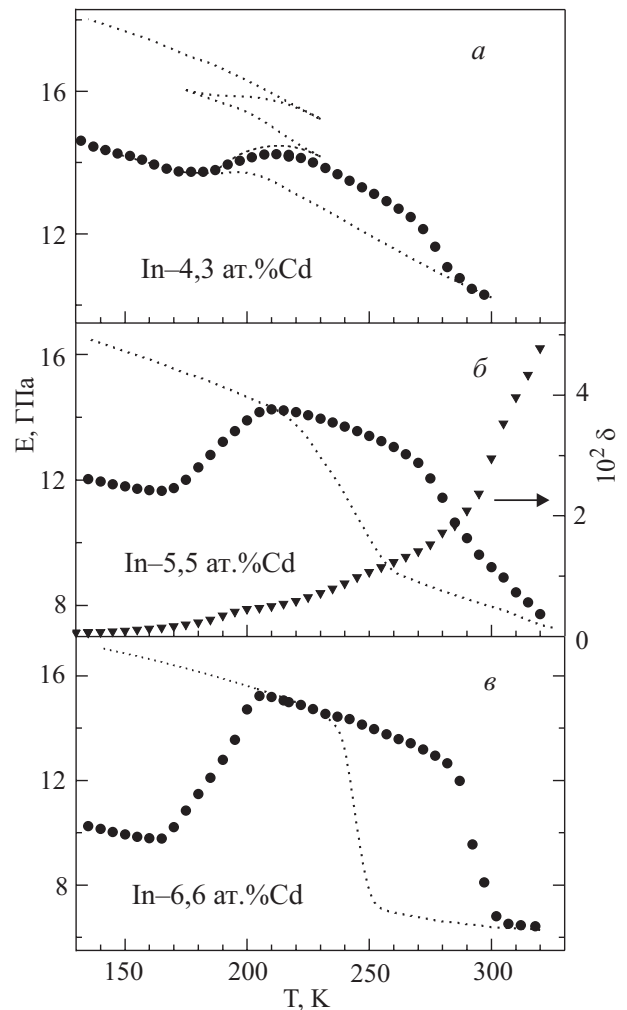


Рис. 2. Температурные зависимости динамического модуля Юнга $E(T)$ и логарифмического декремента $\delta(T)$ (правая ось на рис. 2,б), измеренные при изохронном нагреве закаленных сплавов In–Cd со средней скоростью 0,5 К/мин. Пунктирными линиями показаны температурные зависимости $E(T)$, полученные при медленном охлаждении образцов от комнатной температуры (см. текст).

При изохронном нагреве закаленных сплавов установлены две температурные области, где проявляется нестабильность их упругих и резистивных свойств. Выше 170–175 К наблюдаются быстрый рост модуля Юнга (рис. 2,а–в) и уменьшение электросопротивления (рис. 3,а–в). Эти изменения протекают наиболее интенсивно при 190 К и при данной скорости нагрева заканчиваются при $T \approx 205$ К. После этого значения E и $\rho_{\text{In-Cd}}(T)$ соответствуют низкотемпературному фазовому состоянию, которое при повышении температуры

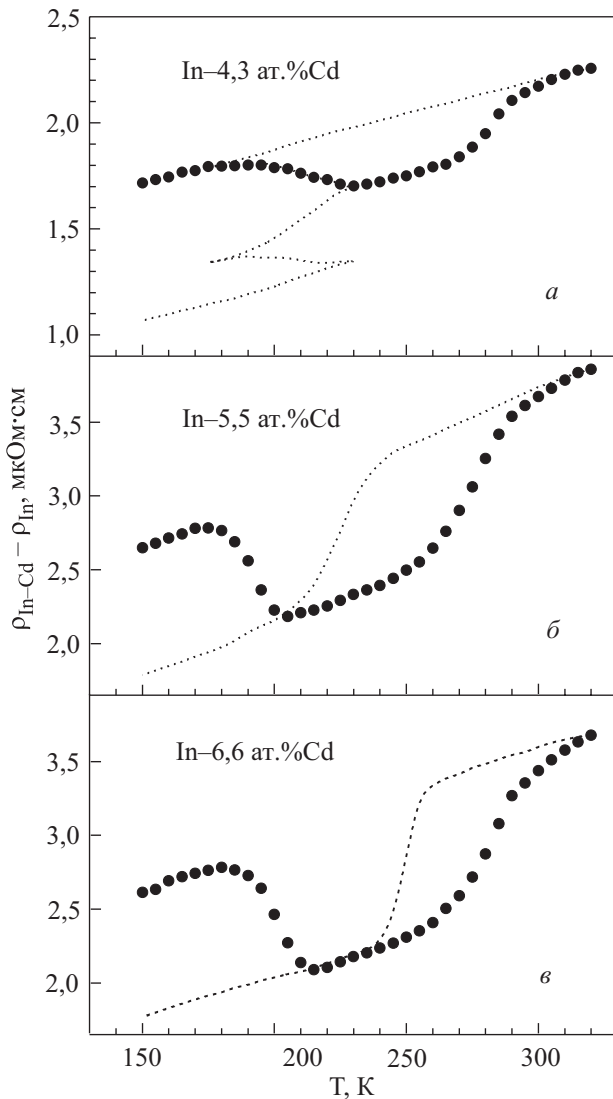


Рис. 3. Температурные зависимости удельного электро-сопротивления закаленных сплавов $\rho_{\text{In-Cd}}(T)$ за вычетом температурной зависимости удельного электро-сопротивления чистого индия $\rho_{\text{In}}(T)$, полученные при изохронном нагреве со средней скоростью 0,5 К/мин. Обозначения те же, что и на рис. 2.

вплоть до 250–260 К остается стабильным. При увеличении концентрации Cd низкотемпературная точка перегиба на зависимостях $E(T)$ несколько сдвигается в сторону низких температур. На зависимостях $\rho_{\text{In-Cd}}(T)$ систематического смещения точки перегиба выявлено не было.

Пунктирными линиями на рис. 2,а–в и 3,а–в нанесены соответствующие температурные зависимости, полученные при *охлаждении* образцов от 320 К с той же скоростью. При низких температурах значения модуля Юнга в закаленных образцах оказывались ниже, чем в медленно охлажденных, и зависимости $E(T)$ являлись, фактически, продолжением соответствующих темпера-

турных зависимостей модуля Юнга высокотемпературной фазы. Тот же эффект, но с противоположным знаком, наблюдался и на зависимостях $\rho_{\text{In-Cd}}(T)$. В отличие от образцов, содержащих 5,5 и 6,6 ат.% Cd, в закаленном образце In-4,3 ат.% Cd в течение одного цикла нагрева низкотемпературное структурное состояние образуется не полностью. Это можно видеть, сравнивая зависимости $E(T)$ и $\rho_{\text{In-Cd}}(T)$, измеренные при медленном охлаждении (пунктирные линии на рис. 2,а и 3,а), с кривыми, полученными на закаленных образцах. В медленно охлажденных образцах значения модуля Юнга и электросопротивления, соответствующие низкотемпературному структурному состоянию, достигались после трехкратного термоциклирования в окрестности температуры $T \approx 200$ К. Этот факт указывает на то, что движущая сила перехода в низкотемпературное состояние в сплаве In-4,3 ат.% Cd мала и существенно увеличивается при возрастании содержания кадмия в сплаве.

При достижении температур 270–280 К в процессе отогрева на кривых $E(T)$ и $\rho_{\text{In-Cd}}(T)$ наблюдаются неустойчивости противоположного знака. В этой области температур значения модуля Юнга понижаются, а электросопротивления повышаются и при достижении температуры $T \approx 320$ К практически возвращаются к исходным значениям.

Переход сплавов в низкотемпературную фазу и обратно не сопровождается значительными неупругими эффектами релаксационного типа. На температурных зависимостях логарифмического декремента колебаний $\delta(T)$ в соответствующих интервалах температур наблюдаются лишь едва заметные нарушения монотонности изменения декремента δ (рис. 2,б, правая ось ординат). Это, по-видимому, связано с тем, что характерные времена обнаруженных структурных перестроек намного превышают величину периода ультразвуковых колебаний (см. ниже), и по отношению к использованным частотам колебаний данные превращения являются квазистатическими процессами.

Следует отметить, что абсолютные значения величины модуля Юнга E в закаленной высокотемпературной фазе существенно понижаются при увеличении содержания кадмия. В то же время значения E в низкотемпературной фазе слабо зависят от концентрации Cd. Очевидно, это является основной причиной аномально большого относительного роста модуля упругости при переходе в низкотемпературную фазу. Если в In-4,3 ат.% Cd модуль Юнга возрастает на 25–30%, то в In-5,5 ат.% Cd и In-6,6 ат.% Cd максимальное увеличение E достигает 45 и 75% соответственно. Относительные изменения электросопротивления были меньшими, чем соответствующие изменения модуля Юнга.

3.2. Изменение энтальпии при термоциклировании

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии основан на непрерывной регистрации разности тепловых потоков от образца и эталона или к образцу и эталону как функции температуры. В процессе двух последовательных термоциклов сплавов In–5,5 ат.% Cd и In–6,6 ат.% Cd в интервале температур 340–100–340 К со скоростью 10 К/мин на кривых ДСК были выявлены экзотермические (при охлаждении) и эндотермические (при нагреве) экстремумы (рис. 4). Локализация экстремумов вдоль температурной оси соответствовала локализации низко- и высокотемпературной границ неустойчивости акустических и резистивных свойств. Наличие экстремумов на кривых ДСК свидетельствует о том, что обнаруженное низкотемпературное структурное превращение сопровождается обратимым изменением энтальпии данной двухкомпонентной системы (площадь пика, ограничиваемая кривой ДСК, прямо пропорциональна изменению энтальпии системы), т.е. имеет черты фазового перехода первого рода. Из-за высокой скорости термоциклирования (в 20 раз превосходившей скорость изменения температуры при измерении акустических и резистивных свойств) в сплавах In–4,3 ат.% Cd экстремумы на кривых ДСК не наблюдались. Более того, при первом охлаждении образцов In–5,5 ат.% Cd наблюдались лишь слабые следы перехода в низкотемпера-

турное состояние (рис. 4,а), а основные изменения были отмечены при отогреве. При повторном термоциклировании экзотермический минимум отчетливо проявлялся также и при охлаждении (рис. 4,б). В In–6,6 ат.% Cd скорость превращения заметно увеличивалась, и значительная часть его осуществлялась уже в ходе первого охлаждения (рис. 4,в). При повторном термоциклировании процесс перехода сплава In–6,6 ат.% Cd в низкотемпературную фазу практически полностью завершился в ходе охлаждения образцов (рис. 4,г). Можно утверждать, что в процессе первых термоциклов в обоих сплавах создавались предпосылки для ускорения атомных перестроек при последующих термоциклах.

Калориметрические измерения показали также, что обратный переход из низкотемпературного в высокотемпературное состояние в обоих сплавах имеет двухстадийный характер. Во всех случаях на кривых ДСК в высокотемпературной области наблюдалось два эндотермических максимума. Увеличение содержания Cd и повторное термоциклирование делали этот эффект более выраженным (ср. рис. 4,а–г). Можно предположить, что на первом этапе имеет место наиболее интенсивная часть процесса перехода низкотемпературной фазы в высокотемпературную, а затем происходит растворение небольших по объему и разрозненных островков низкотемпературной фазы в высокотемпературной матрице.

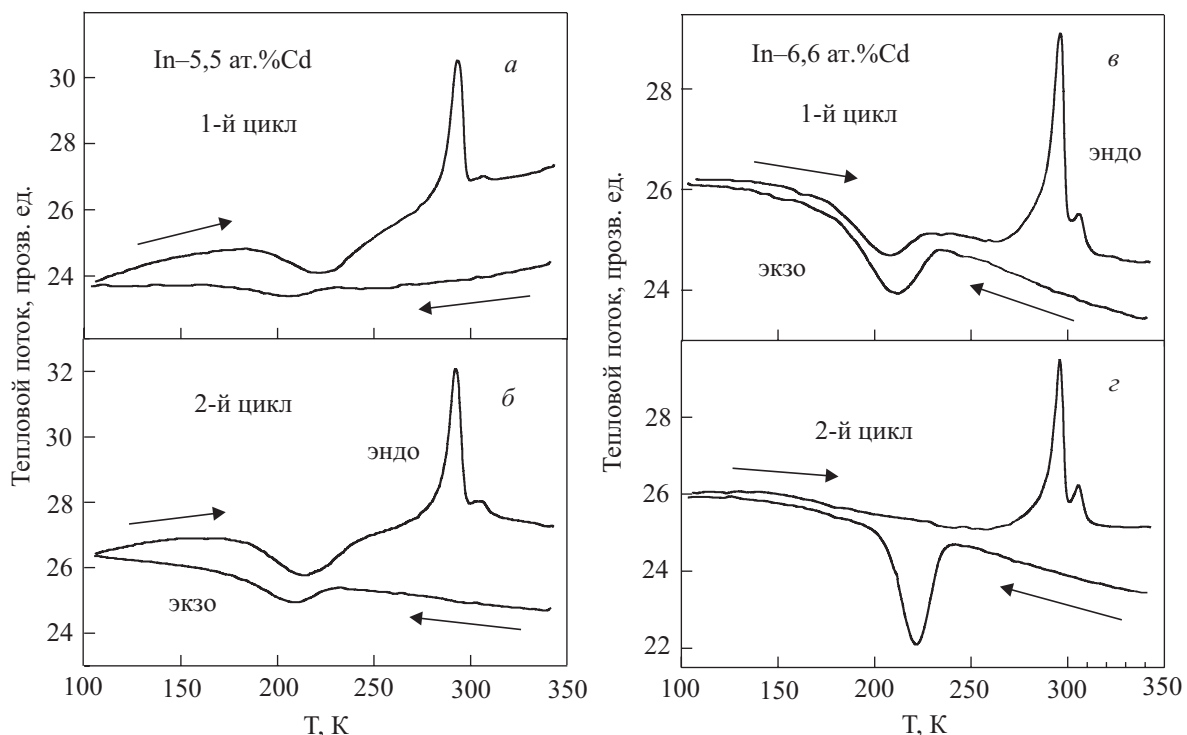


Рис. 4. Экзотермические минимумы и эндотермические максимумы на кривых ДСК, полученные в процессе двух последовательных термоциклов (в интервале 340–100–340 К) в сплавах In–5,5 ат.% Cd (а,б) и In–6,6 ат.% Cd (в,г). Скорость термоциклирования 10 К/мин.

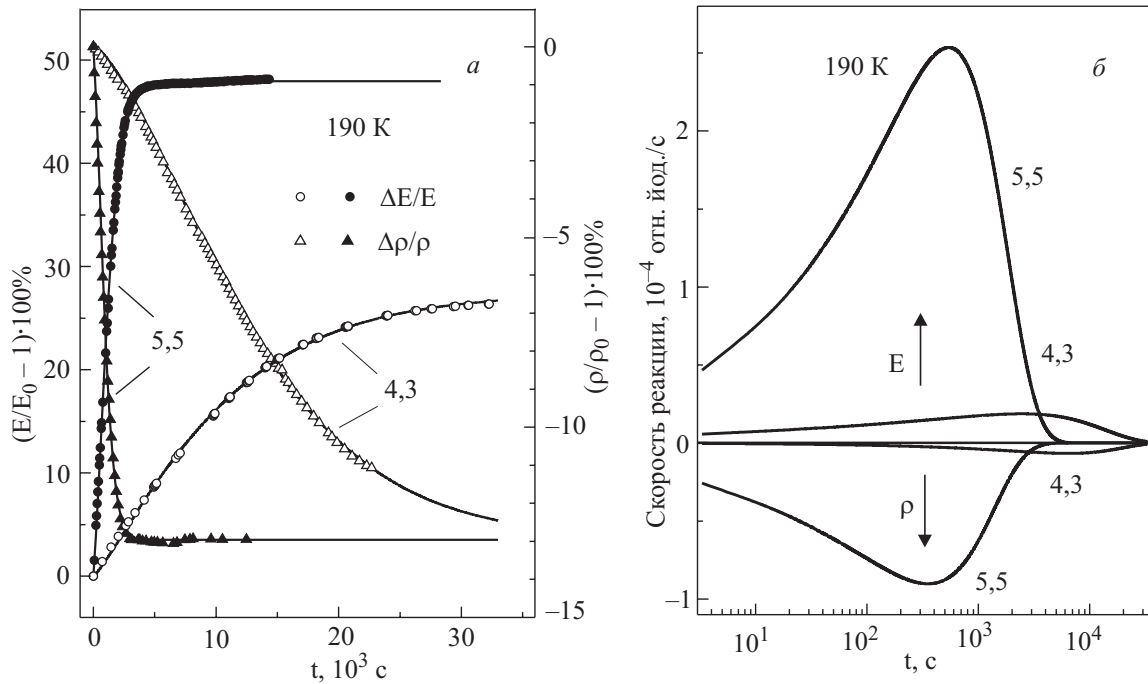


Рис. 5. Временные зависимости относительного изменения динамического модуля Юнга и удельного электросопротивления в сплавах In–4,3 ат.% Cd и In–5,5 ат.% Cd при $T = 190$ К (а). Сплошными линиями показаны функции, аппроксимирующие экспериментальные результаты согласно (1а) и (1б). Временные зависимости скоростей изменения E и ρ при $T = 190$ К (б).

3.3. Кинетика низкотемпературного структурного превращения

Как уже упоминалось выше, вблизи границ температурного гистерезиса наблюдалось значительное спонтанное изменение акустических и резистивных свойств сплавов. Для получения экспериментальных данных о кинетике атомных перестроек при переходе образцов в низкотемпературную фазу были измерены изотермические временные зависимости динамического модуля Юнга и удельного электросопротивления при нескольких температурах в окрестности низкотемпературной границы гистерезиса. Образцы сначала закаливались от 320 до 100 К со средней скоростью ~ 30 К/мин, а затем нагревались с той же скоростью до температуры измерения. На рис. 5,а в качестве примера приведены временные зависимости относительных изменений модуля Юнга и удельного электросопротивления, полученные при 190 К. Кинетические кривые имели сигмоидальную форму и не могли быть описаны уравнением реакции первого порядка. При всех температурах превращение началось медленно, затем убыстрялось, скорости изменения E и ρ достигали своих максимальных значений, после чего наблюдалось асимптотическое замедление реакции (рис. 5,б). Максимальные скорости превращения в сплавах In–5,5 ат.% Cd и In–6,6 ат.% Cd

отличались незначительно и были почти на порядок выше, чем в сплаве In–4,3 ат.% Cd.

Кинетические кривые довольно хорошо аппроксимируются простым выражением, использованным Аврами для описания кинетики изотермических превращений, контролируемых процессами зарождения и роста частиц новой фазы [6]:

$$\Delta E / E = (\Delta E / E)_{\max} \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^n \right] \right\}, \quad (1a)$$

$$\Delta \rho / \rho = (\Delta \rho / \rho)_{\max} \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^n \right] \right\}, \quad (1б)$$

где $(\Delta E / E)_{\max}$ и $(\Delta \rho / \rho)_{\max}$ — максимальные изменения соответствующих величин, τ — эффективное время релаксации при данной температуре n — показатель степени, величина которого варьировалась в интервале 1,2–1,6 (более низкие значения n характерны для изменения модуля упругости, а более высокие — для изменения удельного электросопротивления).

С помощью кинетических кривых были получены значения времен релаксации τ для различных температур. На рис. 6 приведены температурные зависимости времени релаксации $\tau(T)$ в координатах Аррениуса,

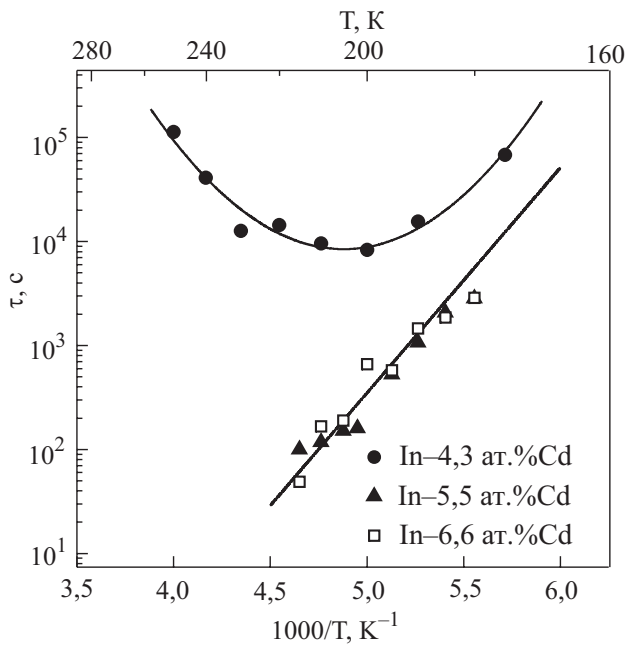


Рис. 6. График Аррениуса для времен релаксации, полученных из данных по кинетике изотермического изменения удельного электросопротивления при переходе в низкотемпературное структурное состояние.

$$\ln[\tau(T)] = \ln \tau_0 + U_0 / kT, \quad (2)$$

где U_0 — энергия активации процесса, τ_0 — период попыток. В отличие от почти симметричной немонотонной кривой с минимумом при $T = 200$ К для сплава In–4,3 ат.% Cd, температурные зависимости τ в In–5,5 ат.% Cd и In–6,6 ат.% Cd в координатах Аррениуса хорошо аппроксимируются прямой линией, что свидетельствует о термоактивированном характере данного релаксационного процесса. С помощью графика Аррениуса были получены эмпирические значения активационных параметров: энергия активации $U_0 = 0,43$ эВ и период попыток $\tau_0 = 5 \cdot 10^{-9}$ с. Можно предположить, что найденное значение U_0 соответствует значению энергии активации диффузии атомов кадмия в матрице индия.

3.4. Низкотемпературная часть фазовой диаграммы In–Cd со стороны In

Рассмотрим возможную связь между фазовой диаграммой бинарного сплава In–Cd и наблюдаемой низкотемпературной структурной нестабильностью его макроскопических свойств. Напомним, что при охлаждении сплава с концентрацией Cd в пределах 4 ат.% $< c < 5,9$ ат.% высокотемпературная ГЦК фаза $\alpha_K (Fm\bar{3}m)$ переходит в низкотемпературную ГЦТ фазу $\alpha_T (I4/mmm)$, испытывая мартенситное превращение. С повышением концентрации Cd температура мартенситного перехода уменьшается и на границе

существования твердого раствора $c = 5,9$ ат.% Cd составляет $M_s \approx 293$ К, т.е. близка к комнатной температуре (см. фазовую диаграмму на рис. 7).

Насколько нам известно, ниже комнатной температуры фазовая диаграмма сплава In–Cd остается не изученной. Неизученным является также вопрос о стабильности фазового состава данного сплава в области низких температур. Полученные нами экспериментальные данные могут свидетельствовать о том, что при понижении температуры ниже комнатной тетрагональная фаза оказывается нестабильной, и твердый раствор, по крайней мере частично, распадается. При этом в материнской матрице α_T образуются кластеры, обогащенные Cd. Если принять, что распад твердого раствора является микроскопическим механизмом выявленной низкотемпературной структурной нестабильности, то его граница на фазовой диаграмме должна проходить между низко- и высокотемпературной границами гистерезиса упругих и резистивных свойств и/или между эндо- и экзотермическими экстремумами на кривых ДСК (пунктирная линия на рис. 7). Рисунок 7 показывает, что повышение содержания Cd приводит к повышению температуры распада твердого раствора и начала кластеризации атомов Cd.

Следует отметить, что в сплавах с содержанием кадмия менее 3 ат.% нестабильность акустических и резистивных свойств не наблюдается. Это может быть обусловлено существенным уменьшением движущей силы превращения при понижении концентрации Cd. Кроме того, при уменьшении концентрации кадмия граница распада твердого раствора быстро смещается в область низких температур, где скорость термоактивированных процессов существенно замедляется.

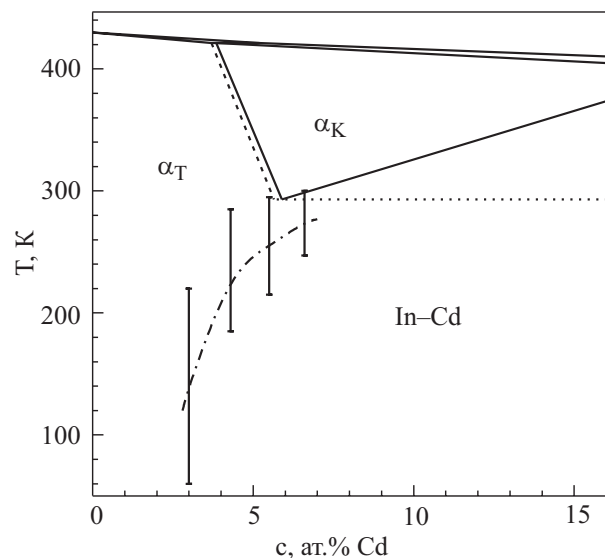


Рис. 7. Низкотемпературная часть фазовой диаграммы In–Cd со стороны In.

Для окончательного выяснения природы наблюдаемых эффектов требуются дальнейшие исследования, главным образом, методами прямого структурного анализа. Близкие значения факторов рассеивания атомов In и Cd делают затруднительным изучение этого сплава с помощью методов дифракции рентгеновских лучей. Из-за высокой пластичности и низкой температуры плавления сплавов практически невозможно оказывается использование высоковольтного трансмиссионного электронного микроскопа. По-видимому, наиболее подходящим методом для исследования данного сплава является дифракция нейтронов.

4. Выводы

В настоящей работе исследовано влияние содержания Cd на кинетику спонтанного низкотемпературного структурного превращения в сплавах In–Cd с помощью акустического и резистивного методов, а также метода дифференциальной сканирующей калориметрии. Полученные экспериментальные данные позволяют сделать следующие выводы.

1. Установлено, что обнаруженное ранее в мартенситной фазе твердого раствора обратимое структурное превращение наблюдается также в сплаве, в котором концентрация Cd превосходит граничное значение существования твердого раствора для данной бинарной композиции, мартенситный переход отсутствует и развитая двойниковая структура при приготовлении образцов не формируется (как это имело место ранее в образцах In–4,3 ат.% Cd [1]).

2. Впервые показано, что данное структурное превращение имеет черты фазового перехода первого рода. Об этом свидетельствует наличие экзо- и эндотермических экстремумов на кривых ДСК, положение которых на температурной оси хорошо согласуется с областями нестабильности макроскопических характеристик изученного сплава.

3. Анализ кинетических кривых $E(t)$ и $\rho(t)$, измеренных при различных температурах, и данных, полученных с помощью ДСК, показывает, что увеличение концентрации Cd ведет к существенному (почти на порядок) уменьшению времени атомных перестроек и, соответственно, к увеличению скорости превращения в сплавах. Возрастание скорости превращения с увеличением содержания кадмия может быть обусловлено увеличением движущей силы процесса, контролирующего данное структурное превращение.

4. Микроскопическим механизмом перехода в низкотемпературное структурное состояние предположительно является распад твердого раствора In–Cd и образование кластеров, обогащенных кадмием. Получены значения энергии активации и периода попыток данного процесса. Обратный переход в высокотемпературное состояние, по-видимому, обусловлен термо-

активированным растворением этих кластеров в индиевой матрице и гомогенизацией твердого раствора.

5. Данные ДСК показывают, что первое («пилотное») термоциклирование облегчает образование низкотемпературной фазы при последующих термоциклах. Этот эффект может быть связан с тем, что после отогрева кластеры растворяются не полностью, и в образцах остаются микрокластеры, которые при повторном охлаждении могут служить зародышами низкотемпературной фазы.

6. Эндотермические максимумы на кривых ДСК, соответствующие переходу сплавов в высокотемпературное структурное состояние, во всех случаях были расщеплены на две составляющие, различающиеся по интенсивности и отстоящие друг от друга на 10–12 К. Этот факт может свидетельствовать о двухстадийном характере обратного превращения: дезинтеграции крупномасштабных образований и растворении мелких кластеров Cd.

1. S.V. Lubenets, V.D. Natsik, P.P. Pal-Val, L.N. Pal-Val, and L.S. Fomenko, *Mater. Sci. Eng.* **A256**, 1 (1998).
2. С.В. Лубенец, В.Д. Нацик, П.П. Паль-Валь, Л.Н. Паль-Валь, Л.С. Фоменко, *Известия РАН. Сер. физич.* **64**, 1718 (2000).
3. С.В. Лубенец, В.Д. Нацик, Л.Н. Паль-Валь, П.П. Паль-Валь, Л.С. Фоменко, *ФНТ* **28**, 653 (2002) [*Low Temp. Phys.* **28**, 465 (2002)].
4. T.B. Massalski (ed.), *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed., **2**, ASM International, Materials Park, Ohio 44073, USA (1990).
5. В.Д. Нацик, П.П. Паль-Валь, С.Н. Смирнов, *Акуст. ж.* **44**, 640 (1998).
6. J.W. Christian, *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*, Pergamon Press, Oxford (1975).

The influence of Cd content on kinetics of the low-temperature structural transformation in In–Cd alloys

P.P. Pal-Val, L.N. Pal-Val, A.A. Ostapovets, and P. Vanek

The influence of Cd content on the kinetics of spontaneous low-temperature structural transformation previously observed in the martensitic phase of the In–Cd solid solution has been investigated. In the temperature range 100–340 K, the acoustical, resistivity and calorimetric measurements were carried out on specimens containing 4.3, 5.5 and 6.6 at.% Cd. It is established that the transformation rate increases dramatically with increasing Cd content. The main empiric activation parameters of the transformation are obtained: the activation energy is $U_0 = 0.43$ eV, the attempt period is $\tau_0 = 5 \cdot 10^{-9}$ s. It is shown that the transformation has the features typical of the 1st order

phase transition. It is supposed that the low-temperature isothermal instability of the macroscopic properties of the alloy is caused by the In-based solid solution decomposition. Essential increase of the decomposition rate with increasing Cd content may be due to an enhancement of the transformation driving force.

PACS: **62.65.+k** Acoustical properties of solids;
72.15.Eb Electrical and thermal conduction in crystalline metals and alloys;
81.30.Bx Phase diagrams of metals and alloys.

Keywords: low temperatures, In-based alloys, solid solutions, Young's modulus, resistivity, isothermal structure instability, phase transformations.