

4. Полетаев Г.М., Дмитриенко Д.В., Старостенков М.Д. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2012. Т. 9. № 3. С. 344 – 348.
5. Cleri F., Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys // Physical Review B. 1993. Vol. 48. № 1. P. 22 – 33.
6. Лариков Л.Н., Исайчев В.И. Диффузия в металлах и сплавах. – Киев: Наукова думка, 1987. – 511 с.
7. Ракитин Р.Ю., Полетаев Г.М., Аксенов М.С., Старостенков М.Д. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2005. № 2. С. 124 – 129.

© 2013 г. Г.М. Полетаев, Д.В. Дмитриенко,
В.В. Дябденков, В.Р. Микрюков,
М.Д. Старостенков
Поступила 28 ноября 2012 г.

УДК 669.046:539.22.26

**А.И. Потекаев, А.А. Клопотов, М.Д. Старостенков,
В.Д. Клопотов, Т.Н. Маркова, М.М. Морозов**

Сибирский физико-технический институт (г. Томск)

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЙ В СИСТЕМЕ Cu – Pd – Pt

Аннотация. По литературным данным при помощи геометрического построения многокомпонентных фазовых диаграмм на основе топологических принципов построена схема гипотетической пространственной диаграммы структурных состояний тройной системы Cu – Pd – Pt. На построенной диаграмме в пространстве температура – состав присутствуют области слабоустойчивых предпереходных длиннопериодических структурно-фазовых состояний, в которых структура сплавов имеет наноразмерные элементы. Выполнена попытка создания приемов прогноза перспективных наноструктурированных функциональных материалов.

Ключевые слова: диаграммы состояний, тройная система Cu – Pd – Pt, структурно-фазовые состояния.

THE FEATURES OF STRUCTURE-PHASE IN Cu – Pd – Pt SYSTEM

Abstract. Basing on published data with the help of geometrical construction of multicomponent phase diagrams the hypothetical three-dimensional diagram of Cu – Pd – Pt ternary system was created. This calculations are based on topological principles. On the charted diagram there are some areas of weakly stable transitional long-period structural-phase states, where the alloys structure include the nano-elements. The attempt to create the forecast method of perspective nano-structured functional materials was made.

Keywords: diagram of states, three-dimensional diagram of Cu – Pd – Pt system, structural-phase states.

В настоящее время наиболее интенсивно изучаются кристаллические материалы с элементами наномасштаба, причем в подавляющем большинстве случаев такое состояние достигается особыми технологическими приемами, а физическая картина их образования и поведения, свойств и структуры таких материалов остается часто неясной. Большой интерес вызывают конденсированные системы со структурными неоднородностями наномасштаба. Это, прежде всего, металлические сплавы, которые в состоянии со структурными неоднородностями наномасштаба имеют уникальные свойства как конструкционные или функциональные материалы. Такие, полученные искусственным путем материалы, как правило, обладают слабой устойчивостью к внешним термосиловым воздействиям. К сожалению, в настоящее время методов их поиска, управления структурой таких материалов не существует из-за отсутствия знаний о фундаментальных физических закономерностях их образования и поведения.

Удобным объектом исследований для изучения слабоустойчивых состояний при фазовых превращени-

ях под термическим воздействием являются длиннопериодические металлические сплавы со спектром слабоустойчивых состояний вблизи фазового превращения. Прежде всего это обусловлено тем, что они достаточно давно изучаются, накоплен большой экспериментальный материал с соответствующим анализом и обобщением [1, 2]. Особый интерес с точки зрения выбора объекта исследования представляют те металлы и сплавы, которые имеют наноразмерный длинный период, структура которых слабоустойчива к внешним воздействиям (температуре, нагрузке, изменению состава, легированию и т.п.), и у которых имеется спектр слабоустойчивых структурных состояний вблизи границы потери устойчивости. Этим требованиям отвечают, в частности, упорядоченные сплавы со слабоустойчивой (предпереходной) длиннопериодической структурой: например, к ним относятся сплавы бинарных систем Cu – Pd, Cu – Pt, Pd – Pt. Прогноз возможности существования функциональных состояний материала со слабоустойчивой (предпереходной) длиннопериодической структурой в тройной системе Cu – Pd – Pt из-за своей сложности не рассматривался.

Цель настоящего исследования – по литературным данным при помощи геометрического построения многокомпонентных фазовых диаграмм на основе топологических принципов построить схему пространственной диаграммы системы Cu – Pd – Pt. Эта пространственная диаграмма позволит, возможно, ориентироваться в особенностях структуры и фазовых состояний ожидаемых структур и их устойчивости.

Изучение фазовых равновесий и кристаллических структур в системах Cu – Pd, Cu – Pt, Pd – Pt и Cu – Pd – Pt является одним из этапов исследования особенностей образования геометрически плотноупакованных структур на основе ГЦК решетки с одномерными и двумерными длиннопериодическими структурами $L1_2(M)$ и $L1_2(MM)$. Следует обратить внимание также на то, что в системе Cu – Pt при составе CuPt существует сверхструктура $L1_1$, которая состоит из равного числа плотнейших слоев, т.е. структура с двухслойными пакетами из атомов Cu и атомов Pt образует большую слоистую элементарную ячейку из 54 атомов (рис. 1).

Двойные системы Cu – Pd, Cu – Pt и Pd – Pt, ограничивающие тройную систему Cu – Pd – Pt, обладают широким спектром сверхструктур $L1_0$, $L1_1$, $L1_2$, $L1_2(M)$, $L1_2(MM)$, $L1_3$ и B2 (рис. 1), которые образуются в результате совмещенного фазового перехода порядок – беспорядок и структурно-фазовых превращений [2 – 7].

В системе Cu – Pd при кристаллизации во всем концентрационном интервале образуется непрерывный ряд твердых растворов на основе ГЦК решетки со структурой A1 (Cu, Pd) (рис. 2) [8, 9]. При понижении температуры в твердом состоянии в результате фазо-

вых переходов в области стехиометрического состава A_3B образуются упорядоченные соединения Cu_3Pd при температуре 508 °C с образованием сверхструктур $L1_2$, $L1_2(M)$, $L1_2(MM)$. Ранее большое внимание было уделено исследованию упорядоченным структурам в сплавах системы Cu – Pd [2, 3 – 5]. Было обнаружено [8, 9] две перитектоидных реакции, которые приводят к образованию одномерных и двумерных длиннопериодических фаз $L1_2(M)$ и $L1_2(MM)$. Более детально эти реакции приведены на вставке на рис. 2. В области состава Cu – 40 % Pd при температурах порядка 600 °C из разупорядоченного твердого раствора в результате структурного фазового перехода, который сопровождается фазовым переходом порядок – беспорядок, образуется сверхструктура B2 [3 – 5].

Сплавы системы Cu – Pt при кристаллизации образуют непрерывный ряд твердых растворов на основе ГЦК решетки со структурой A1. Начиная с температур порядка 800 °C в широком интервале концентраций образуются упорядоченные структуры со стехиометрическими составами Cu_3Pt , CuPt, $CuPt_3$ и $CuPt_7$ (рис. 2) [2, 6, 7].

В системе Pd – Pt при кристаллизации образуется непрерывный ряд твердых растворов на основе ГЦК решетки со структурой A1 (рис. 2) [8]. В твердом состоянии никаких упорядоченных структур не обнаружено.

В бинарных системах Cu – Pt и Cu – Pd в области составов Cu_3Pt и Cu_3Pd образуются упорядоченные фазы $L1_2$, которые имеют области составов с длиннопериодическими структурными состояниями на основе $L1_2$ структур.

Рассмотрим гипотетическую пространственную диаграмму структурных состояний тройной системы Cu – Pd – Pt. На изотермическом сечении тройной системы Cu – Pd – Pt при температуре 400 °C обнаружена широкая область распространения тройного соединения переменного состава на основе стехиометрических сплавов $Cu_3(Pt, Pd)$ с $L1_2$ сверхструктурой (рис. 2). Отметим, что здесь отличительной особенностью между бинарными системами Cu – Pt и Cu – Pd является то, что в области эквиатомного состава в системе Cu – Pt образуется ромбоэдрическая сверхструктура $L1_1$ с пространственной группой $R\bar{3}m$ с 54-мя атомами на элементарную ячейку, а в системе Cu – Pd образуется кубическая сверхструктура B2 с пространственной группой $Pm\bar{3}m$ с двумя атомами на элементарную ячейку. Это нашло отражение и в распространении областей фазового равновесия тройных соединений с B2 и $L1_1$ структурами в тройной системе Cu – Pd – Pt. В этой тройной системе видно, что области на основе этих соединений ограничены, занимают широкие области гомогенности, не соприкасаются друг с другом и вытянуты в направлениях к углам изотермического треугольника. Такая форма области распространения тройных соединений на основе сверхструктур B2 и $L1_1$ позволяет сделать ряд предположений:

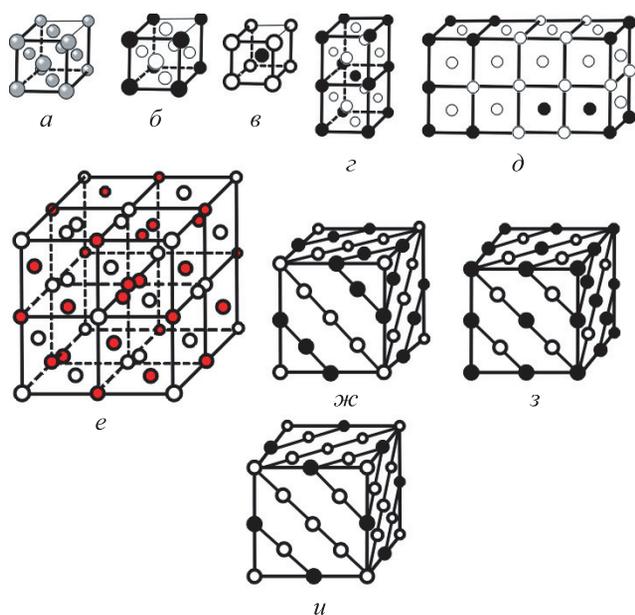


Рис. 1. Элементарные ячейки разупорядоченной структуры A1 (a) и упорядоченных сверхструктур $L1_2$ (б), B2 (в), $L1_2(M)$ (д), $L1_2(MM)$ (е), $L1_1$ (е, з) (е и з – псевдокубическая и ромбоэдрическая структуры):
 ● – А и В; ● – В; ○ – А

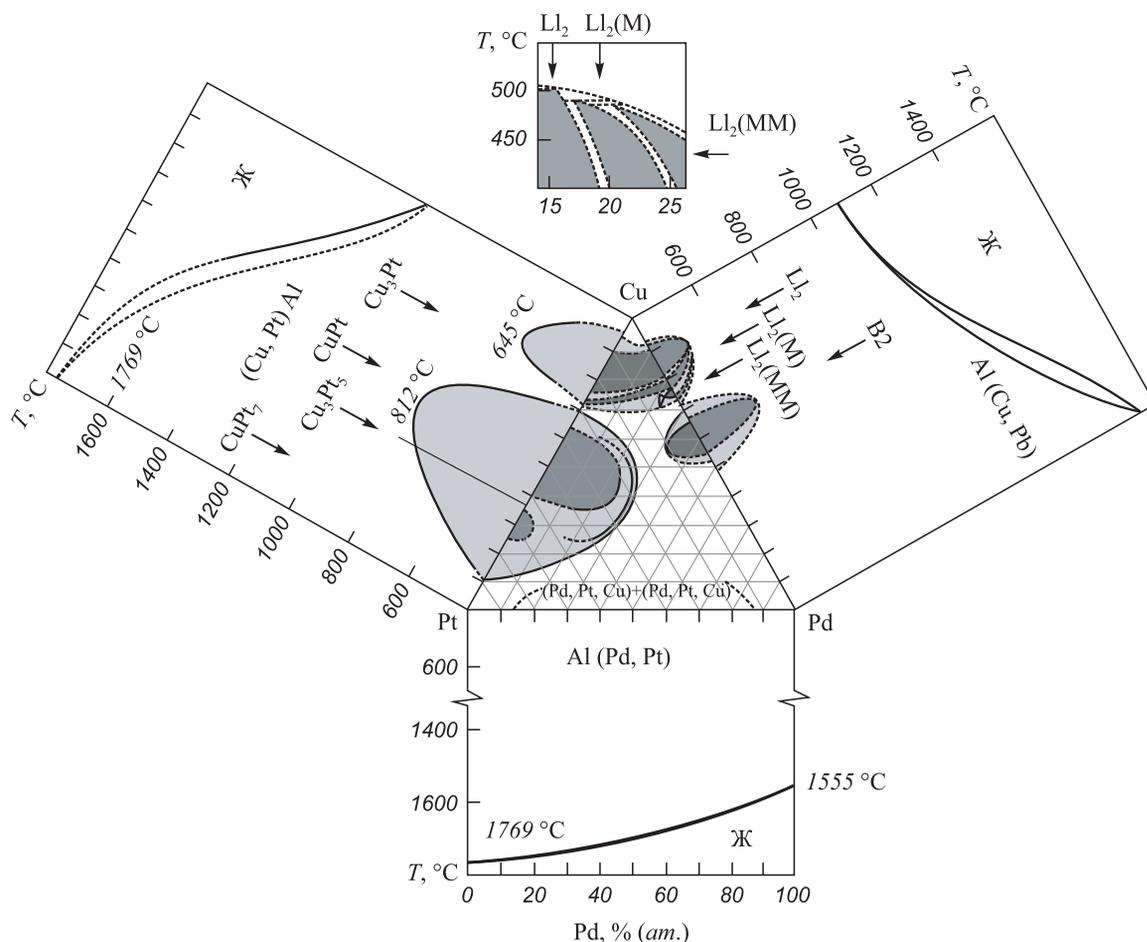


Рис. 2. Бинарные диаграммы систем Cu – Pd, Cu – Pt, Pd – Pt [8, 9] и изотермическое сечение тройной системы Cu – Pd – Pt при 400 °C [10, 11]

– в соединении CuPt третий легирующий элемент (атомы Pd) равновероятным образом может занимать узлы атомов Cu и Pt в элементарной ячейке $L1_1$;

– в соединении CuPd третий легирующий элемент (атомы Pt) равновероятным образом может занимать узлы атомов Cu и Pd в элементарной ячейке B2.

С учетом существования длиннопериодических структур, как показано в работах [2, 6, 7], третий элемент в определенных концентрационных и температурных интервалах в слабоустойчивых предпереходных состояниях должен иметь предпочтительные позиции для замещения и образования сегрегаций в окрестности периодического структурного дефекта.

По приведенным литературным данным [8, 9] и при помощи геометрического построения многокомпонентных фазовых диаграмм на основе топологических принципов, развитых в работах [12, 13], получена схема пространственной диаграммы структурных состояний тройной системы Cu – Pd – Pt (рис. 3). Эта диаграмма наглядно показывает, как плавный ход линий ликвидуса и солидуса в двойных металлических системах в высокотемпературной области проецируется на поведение тройной системы. Гладкие поверхности ликвидуса и солидуса без складок, гребней и сингулярных линий

в тройной системе отражают ситуацию, что в тройной металлической системе Cu – Pd – Pt происходит образование непрерывных твердых растворов в процессе кристаллизации.

В температурных областях ниже 800 °C в тройной системе Cu – Pd – Pt в результате сложных взаимоотношений компонентов в тройных металлических сплавах происходят структурно-фазовые переходы, которые отражают поверхности превращений в твердом состоянии (рис. 3).

Выводы. На основе анализа литературных данных при помощи геометрического построения многокомпонентных фазовых диаграмм на основе топологических принципов построена схема гипотетической пространственной диаграммы структурных состояний тройной системы Cu – Pd – Pt. На приведенных диаграммах в пространстве температура – состав присутствуют области слабоустойчивых предпереходных длиннопериодических структурно-фазовых состояний. В этих областях структура сплавов имеет наноразмерные элементы, что придает этим сплавам, как правило, уникальные физико-механические свойства. Таким образом, сделана попытка создания приемов прогноза перспективных наноструктурированных функциональных материалов.

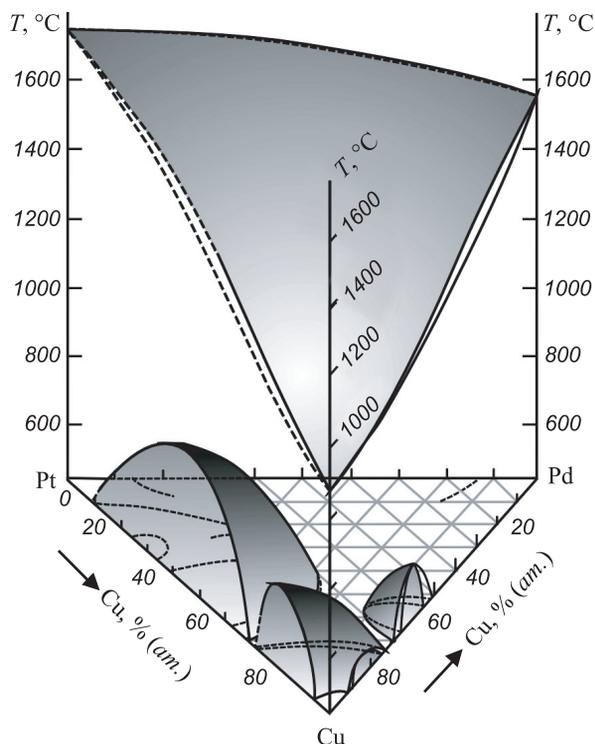


Рис. 3. Схема пространственной диаграммы состояния системы Cu – Pd – Pt

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Слабоустойчивые предпереходные структуры в никелиде титана / А.И. Потекаев, А.А. Клопотов, Э.В. Козлов и др. – Томск: изд. НТЛ, 2004. – 296 с.

2. Слабоустойчивые состояния металлических систем / А.И. Потекаев, В.А. Старенченко, В.В. Кулагина и др. – Томск: изд. НТЛ, 2012. – 272 с.
3. Клопотов А.А., Тайлашев А.С., Козлов Э.В. // Изв. вуз. Физика. 1988. № 6. С. 67 – 72.
4. Клопотов А.А., Тайлашев А.С., Потекаев А.С., Козлов Э.В. // Изв. вуз. Физика. 1997. № 3. С. 93 – 102.
5. Клопотов А.А., Потекаев А.И., Козлов Э.В., Кулагина В.В. // Изв. вуз. Физика. 2011. № 9. С. 59 – 69.
6. Кулагина В.В., Чаплыгина А.А., Попова Л.А. и др. // Изв. вуз. Физика. 2012. Т. 55. № 7. С. 78 – 87.
7. Кулагина В.В., Потекаев А.И., Клопотов А.А., Старостенков М.Д. // Изв. вуз. Физика. 2012. Т. 55. № 4. С. 11 – 18.
8. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996 – 2000. Т. 1 – 3.
9. Barthlein S., Winning E., Hart G.L., Muller S. Stability and instability of long-period superstructures in binary Cu – Pd alloys: A first principles study // Acta Materialia. 2009. Vol. 57. P. 1660 – 1665.
10. Nakahigashi K. L12-Type Ordered Phase in Cu – Pt – Pd Ternary Alloys // Jpn. J. Appl. Phys. 1986. Vol. 1. № 25(9). P. 1284 – 1287.
11. Golikova N.N., Laptevskiy A.S., Gushchin G.M., Syutkina V.I. Phase Transformations in the System of Palladium-Copper-Platinum Alloys // Phys. Met. Metallogr. 1991. Vol. 72(6). P. 136 – 140.
12. Громаков С.Д. О некоторых закономерностях равновесных систем. – Казань: изд. КГУ, 1961. – 450 с.
13. Платник Л.С., Ландау А.И. Фазовые равновесия в многокомпонентных системах. – Харьков: изд. ХГУ, 1961. – 392 с.

© 2013 г. А.И. Потекаев, А.А. Клопотов, М.Д. Старостенков, В.Д. Клопотов, Т.Н. Маркова, М.М. Морозов
Поступила 16 ноября 2012 г.