

УДК 669.35 : 539.89

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-4-66-76>

Научная статья

Research article



## Влияние отжигов на формирование структуры и свойств сплава меди, легированного палладием и серебром

О.С. Новикова, Ю.А. Саламатов, А.Е. Костина, А.Ю. Волков

Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН  
Россия, 620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18

✉ Оксана Сергеевна Новикова (novikova@imp.uran.ru)

**Аннотация:** Методами рентгеноструктурного анализа, измерения микротвердости, удельного электросопротивления и механических свойств при растяжении изучали сплав меди с малыми добавками палладия и серебра: Cu–1,5Pd–3Ag (ат. %), который может найти применение в качестве коррозионно-стойкого проводника слабых электрических сигналов. Исследованы образцы, находящиеся в нескольких исходных состояниях: закаленном (от 700 °С), деформированном при комнатной и криогенной температурах (в обоих случаях – на 90 % изменения площади поперечного сечения). Для изучения процессов перестройки структуры и эволюции свойств проводили отжиги исходных образцов в интервале температур от 150 до 450 °С (с шагом в 50 °С) с последующим охлаждением в воде или на воздухе. Продолжительность термообработок (ТО) составляла от 1 до 48 ч. Установлено, что отжиг сплава Cu–1,5Pd–3Ag в температурном интервале ниже 450 °С приводит к выделению в Cu-матрице частиц фазы на основе серебра. Показано, что отжиг исходно закаленного сплава несколько увеличивает значение его удельного электросопротивления ( $\rho$ ): от  $3,55 \cdot 10^{-8}$  до  $3,8 \cdot 10^{-8}$  Ом·м (после  $t = 250$  °С, 48 ч). Выявлено, что легирование меди палладием (1,5 ат. %) и серебром (3 ат. %) обуславливает повышение прочностных свойств (предел текучести сплава составляет 500 МПа) и температуры рекристаллизации, при этом электропроводность сплава составляет ~50 % IACS. Оптимальный набор свойств (прочности, пластичности и электропроводности) наблюдается после отжигов предварительно криодеформированного сплава при  $t = 250$  °С продолжительностью менее 18 ч. Увеличение времени ТО вызывает перестаривание, следствием которого является разупрочнение. Результаты исследования могут быть использованы при разработке нового высокопрочного материала с пониженным электрическим сопротивлением.

**Ключевые слова:** сплавы Cu–Pd–Ag, резистометрия, микротвердость, микроструктура, рентгеноструктурный анализ, криодеформация.

**Благодарности:** Рентгеноструктурный анализ, а также сканирующая электронная микроскопия проведены с использованием оборудования ЦКП ИФМ УрО РАН.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема «Давление», № 122021000032-5).

**Для цитирования:** Новикова О.С., Саламатов Ю.А., Костина А.Е., Волков А.Ю. Влияние отжигов на формирование структуры и свойств сплава меди, легированного палладием и серебром. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2024;30(4):66–76.

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-4-66-76>

## Effect of annealing on the structure and properties formation of a copper alloy alloyed with palladium and silver

O.S. Novikova, Yu.A. Salamatov, A.E. Kostina, A.Yu. Volkov

M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences  
18 Kovalevskaya Str., Ekaterinburg 620108, Russia

✉ Oksana S. Novikova (novikova@imp.uran.ru)

**Abstract:** A copper alloy with small additions of palladium and silver (Cu–1.5Pd–3Ag (at. %))—which has potential applications as a corrosion-resistant conductor of weak electrical signals—was studied using X-ray diffraction analysis, microhardness measurements, specific electrical resistivity, and tensile mechanical properties tests. Samples were examined in several initial states: quenched (from 700 °C) and deformed at room and cryogenic temperatures (with a 90 % reduction in cross-sectional area in both cases). To study the processes of structural

reorganization and property evolution, the initial samples were annealed in the temperature range from 150 to 450 °C (in 50 °C increments), followed by cooling in water or air. The duration of the heat treatments ranged from 1 to 48 hours. It was established that annealing the Cu–1.5Pd–3Ag alloy at temperatures below 450 °C leads to the precipitation of silver-based phase particles in the Cu matrix. Annealing of the initially quenched alloy was found to slightly increase its specific electrical resistivity ( $\rho$ ) from  $3.55 \cdot 10^{-8}$  to  $3.8 \cdot 10^{-8}$  Ohm·m (after 48 h at 250 °C). It was revealed that alloying copper with 1.5 at. % palladium and 3 at. % silver enhances the strength properties (the yield strength of the alloy reaches 500 MPa) and raises the recrystallization temperature, while the electrical conductivity of the alloy remains around 50 % IACS. The optimal combination of properties (strength, ductility, and electrical conductivity) is observed after annealing the pre-cryodeformed alloy at 250 °C for less than 18 h. Extending the annealing time causes overaging, resulting in softening. The results of this study can be applied in the development of a new high-strength material with reduced electrical resistivity.

**Keywords:** Cu–Pd–Ag alloys, resistometry, microhardness, microstructure, X-ray diffraction analysis, cryodeformation.

**Acknowledgments:** X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy were carried out using the equipment of the Center for Collective Use at the Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences.

This work was performed as part of the state assignment from the Ministry of Education and Science of Russia (project “Pressure”, No. 122021000032-5).

**For citation:** Novikova O.S., Salamatov Yu.A., Kostina A.E., Volkov A.Yu. Effect of annealing on the structure and properties formation of a copper alloy alloyed with palladium and silver. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2024;30(4):66–76.

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-4-66-76>

## Введение

Сплавы на основе меди имеют низкое электрическое сопротивление и поэтому нашли применение в электротехнике [1]. Одним из способов повышения прочностных свойств медных сплавов без значительного снижения их электропроводности и с сохранением достаточной пластичности является легирование. К примеру, введение в медь бериллия, ниобия и др. позволяет значительно повысить прочностные свойства [2–4]. Однако токсичность и стоимость бериллия, а также взаимная несмешиваемость меди и ниобия в твердом состоянии [5] тормозят использование таких сплавов в промышленности. В таблице приведены физико-механические свойства различных медных сплавов, применяемых в качестве проводников электрического тока [6].

Ранее было показано [7], что легирование меди палладием (менее 10 ат. %) приводит к твердорастворному упрочнению при одновременном повышении коррозионной стойкости. Однако в условиях возрастающих требований к получению

высокопрочных проводников электрического тока, упрочнения за счет легирования одним компонентом может оказаться недостаточно [8]. Поэтому для достижения высоких функциональных свойств в настоящее время используются сплавы с двумя и более легирующими элементами, а также применяется их сильная пластическая деформация (в том числе при криогенных температурах). Такой подход позволяет совмещать разные механизмы упрочнения [9]. К примеру, авторы [10] совмещали твердорастворный и дисперсионный механизмы для упрочнения сплава Ag–Pd–Cu–Au, а в работе [11] предложено упрочнять сплав Cu–Pd–Ag за счет использования одновременного протекания нескольких фазовых превращений.

Было выявлено [12], что малые добавки серебра (3 ат. %) незначительно влияют на электропроводность сплавов Cu–Pd при одновременном существенном повышении прочностных свойств и температуры рекристаллизации. Например, предел текучести и предел прочности тройного сплава

### Физические и механические свойства низколегированных медных сплавов для проводников электрического тока [6]

Physical and mechanical properties of low-alloyed copper alloys for electrical conductors [6]

Сплав	$\rho$ , $10^{-8}$ Ом·м	$\sigma_B$ , МПа	
		Деформация	Деформация + отжиг
Cu + 0,4Zr	2,0	–	270
Cu + 0,3Mg	2,2	530	300
Cu + 0,4Cr + 0,2Sn + 0,8Ti	2,6	–	650
Cu + 0,1Ag	1,7	340	200

ва Cu–3Pd–3Ag (ат. %) выше, а его электропроводность соизмерима с характеристиками сплава Cu–3Pd. Представляет интерес изучить свойства тройного сплава Cu–Pd–Ag с меньшим содержанием палладия и выяснить влияние криодеформации на изменение прочностных и электропроводящих свойств.

Целью настоящей работы являлось исследование структуры и свойств сплава Cu–1,5Pd–3Ag (ат. %) в различных исходных состояниях, а также после отжига в интервале температур 150–450 °С.

## Материалы и методика

Сплав Cu–1,5Pd–3Ag (ат. %) был выплавлен из меди, палладия и серебра чистотой 99,98, 99,99 и 99,99 % соответственно. Выплавку производили под вакуумом не хуже  $10^{-2}$  Па с разливкой в графитовый тигель.

Слиток диаметром 5 мм гомогенизировали при температуре 800 °С в течение 3 ч, закаливали путем охлаждения в воде, разрезали на две части. Из одной части слитка методом волочения была получена проволока  $\varnothing 1,5$  мм, из которой нарезались образцы для проведения механических испытаний на растяжение. Дальнейшее волочение до диаметра 0,22 мм позволило получить тонкую проволоку для резистометрии. Другая часть слитка была прокатана до получения пластин толщиной 0,3 мм, которые использовались для аттестации фазового состава на различных этапах обработки и для измерения микротвердости.

Криодеформация образцов осуществлялась между двумя пластинками из нержавеющей стали. Эту конструкцию погружали в жидкий азот примерно на 1 мин, после чего проводили этап прокатки. Затем операция повторялась. Массивность этого сэндвича обеспечивала стабильность температуры охлажденного образца. Часть деформированных при комнатной температуре проволок и пластинок отжигали при  $t = 700$  °С (1 ч) и охлаждали в воде. Таким образом, в работе были исследованы образцы, находящиеся в нескольких исходных состояниях: закаленном (от 700 °С), деформированном при комнатной и криогенной температурах (в обоих случаях — на 90 % изменения площади поперечного сечения).

Проволочные и пластинчатые образцы имели одинаковую степень предварительной деформации. Как нами было показано ранее на различных упорядоченных системах, если отвлечься от

некоторых отличий в микроструктуре и разницы в текстуре образцов, то механизм деформационно-индуцированной перестройки структуры, в целом, не зависит от того, каким образом (прокаткой или волочением) осуществляется предварительная деформация [13]. Поэтому совокупность полученных результатов дает общую картину влияния деформации на структуру и свойства сплава Cu–1,5Pd–3Ag.

Для изучения процессов перестройки структуры и эволюции свойств проводили отжиги исходных образцов в интервале температур от 150 до 450 °С (с шагом в 50 °С) с последующим охлаждением в воде или на воздухе. Продолжительность термообработок (ТО) составляла от 1 до 48 ч. Все ТО выполняли в вакуумированных стеклянных или кварцевых ампулах. Далее при описании процесса термообработки с указанием ее характеристик (температура, время выдержки и т.п.) используется термин «отжиг». В случае, когда делается акцент на изменении свойств в результате ТО (за счет выделения новой фазы), применяется термин «старение».

Для измерения удельного сопротивления ( $\rho$ ) использовался стандартный четырехконтактный метод (величина постоянного тока  $I = 20$  мА). Измерения удельного электросопротивления образцов при комнатной температуре проводили на проволочных образцах диаметром 0,22 мм и длиной 250 мм, закрепленных в специальном кондукторе, как было описано ранее [13]. Абсолютная погрешность измерения  $\rho$  составила  $\pm 0,04 \cdot 10^{-8}$  Ом·м.

Механические испытания осуществляли на разрывной машине ZD 10/90 при скорости растяжения 3 мм/мин, длина рабочей части образцов составляла 30 мм. Для каждого структурного состояния испытывалось не менее 5 образцов. Абсолютная погрешность измерения предела текучести составила  $\pm 10$  МПа, удлинения до разрушения —  $\pm 0,5$  %.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили на пластинках сплава толщиной 0,3 мм. Измерения по рентгеновской дифракции были выполнены на лабораторном рентгеновском дифрактометре «PANalytical Empyrean Series 2» (Нидерланды) с использованием эйлеровой подвески с тремя степенями свободы. Измерения осуществлялись в геометрии параллельного пучка на излучении  $\text{CoK}_\alpha$  с длиной волны 0,179 нм. Микроструктуру изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) «Tescan MIRA LMS» (Чехия), с ускоряющим напряжением до 30 кВ, увеличением

20–160000, разрешением 1,2 нм. Получали изображения структуры в обратнорассеянных и вторичных электронах. Химический состав образцов (Cu–2,4Pd–5,2Ag (мас. %)/Cu–1,5Pd–3Ag (ат. %)) контролировался рентгеновским энергодисперсионным спектрометром EDAX (США) с разрешением 160 эВ.

Микротвердость по Виккерсу определяли на приборе ПМТ-3 (ОАО «ЛОМО», г. Санкт-Петербург) при нагрузке 50 г с выдержкой под нагрузкой 30 с. Для каждого структурного состояния было проведено не менее 10 замеров.

## Результаты и их обсуждение

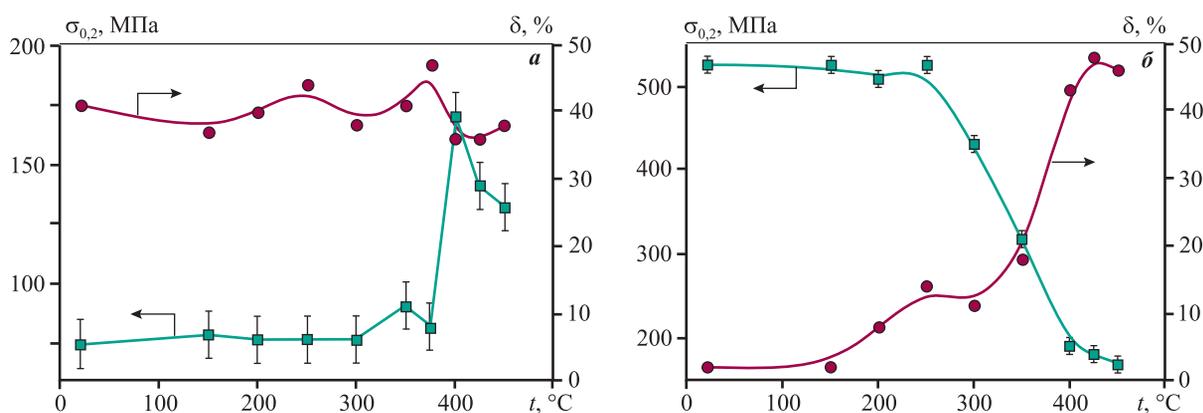
На рис. 1 показано изменение механических свойств после выдержки закаленных и деформированных при комнатной температуре образцов сплава Cu–1,5Pd–3Ag в течение 1 ч в интервале температур от 150 до 450 °С.

Закаленный образец имеет очень низкий предел текучести ( $\sigma_{0,2} = 70$  МПа), который практически не изменяется после старения в температурном интервале ниже 300 °С (рис. 1, а). После ТО закаленного сплава при  $t = 400$  °С происходит максимальное повышение предела текучести до ~170 МПа, старение выше 400 °С вызывает некоторое его снижение. Рост прочностных свойств при старении закаленных Cu–Ag-сплавов неоднократно наблюдался ранее и вызван распадом пересыщенного твердого раствора с выделением мелкодисперсных частиц серебра по границам зерен,

а также внутри них [14; 15]. Удлинение до разрушения исходно закаленного сплава Cu–1,5Pd–3Ag практически не зависит от температуры ТО и составляет ~40 %.

После деформации при комнатной температуре на 90 % предел текучести сплава возрастает до  $\sigma_{0,2} = 520$  МПа (рис. 1, б), что в ~7 раз выше, чем у исходно закаленного образца. Отжиги исходно деформированного сплава при температурах ниже 250 °С практически не изменяют его прочностных свойств. Выше 250 °С начинается резкое снижение предела текучести, вызванное рекристаллизацией. Поскольку начало рекристаллизации определяется температурно-временными условиями [16], сравнение этой характеристики в разных сплавах необходимо проводить при схожих условиях термообработки. Ранее, при проведении экспериментов с образцами деформированной чистой меди, было установлено, что вызванное рекристаллизацией снижение прочностных свойств начинается после отжига в течение 1 ч при  $t = 150$  °С [8]. Таким образом, температура рекристаллизации исследованного сплава приблизительно на 100 °С выше, чем для чистой меди.

После отжигов предварительно деформированного сплава при  $t = 425\text{--}450$  °С его удлинение до разрушения возрастает от исходных 2 % до 46–48 %. Отметим, что после отжига в этом температурном интервале механические свойства образцов очень близки и практически не зависят от их исходного состояния. Из этого результата следует, что отжиги при  $t = 425\text{--}450$  °С формируют близкие структурные состояния как в закаленном, так и



**Рис. 1.** Зависимости предела текучести ( $\sigma_{0,2}$ ) и удлинения до разрушения ( $\delta$ ) от температуры обработки образцов сплава Cu–1,5Pd–3Ag, находящихся в исходно закаленном (а) или предварительно деформированном (б) состояниях

Время выдержки при каждой температуре – 1 ч, охлаждение в воде

**Fig. 1.** Dependences of the yield strength ( $\sigma_{0,2}$ ) and elongation to failure ( $\delta$ ) on annealing temperature of Cu–1.5Pd–3Ag alloy samples in the initially quenched (а) or pre-deformed (б) states

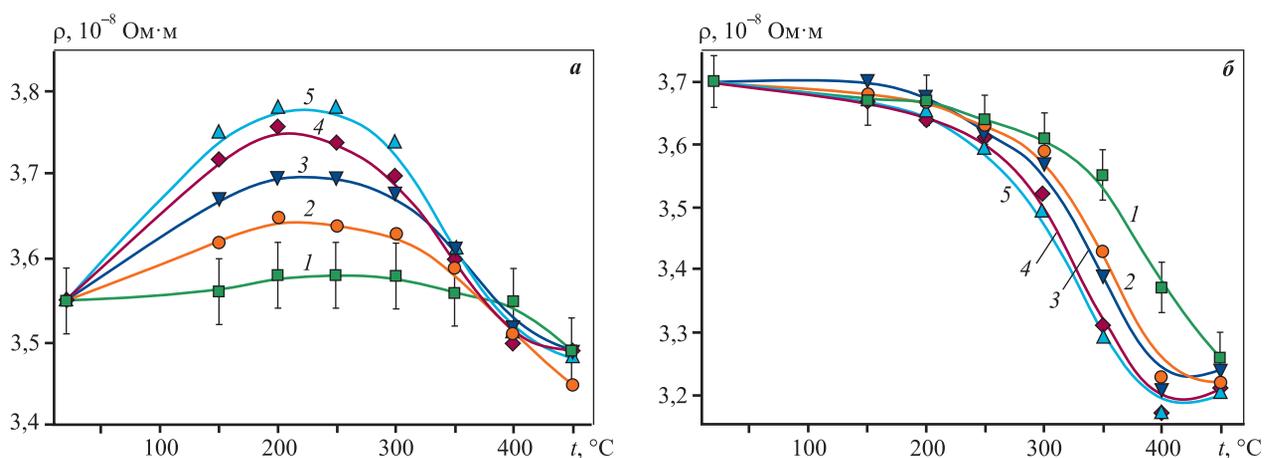
Holding time at each temperature – 1 h, cooling in water

деформированном образцах. На основе полученных данных можно заключить, что термобработка исходно деформированного сплава Cu–1,5Pd–3Ag в течение 1 ч в температурном интервале 200–250 °С позволяет получить достаточно высокие прочностные ( $\sigma_{0,2} \approx 520$  МПа) и пластические ( $\delta = 8 \div 14$  %) свойства. Стоит отметить, что для деформированного на 90 % сплава Cu–1,5Pd–3Ag не наблюдается аномальный рост прочностных свойств в результате отжига в интервале температур 150–250 °С, обнаруженный нами в ходе механических испытаний на растяжение сплава Cu–3Pd–3Ag (фиксируется рост  $\sigma_{0,2}$  на ~40 МПа после отжига исходно деформированного сплава, при отжиге криодеформированного сплава предел текучести аномально возрастал на ~100 МПа, достигая  $\sigma_{0,2} \approx 720$  МПа) [12].

Мы обратили внимание, что в ходе обработки старением сплавы Cu–Ag, как правило, охлаждаются на воздухе [17; 18]. Для корректного сопоставления с литературными данными последующие эксперименты в нашей работе проведены с охлаждением по этой схеме. На рис. 2 приведены результаты резистометрии закаленных и деформированных проволочных образцов сплава Cu–1,5Pd–3Ag после отжига в интервале температур от 150 до 450 °С. Выдержка при каждой температуре составляла от 1 до 48 ч.

Старение продолжительностью 1 ч не приводит к существенному изменению удельного электросопротивления закаленного сплава (рис. 2, а):

во всем исследованном интервале температур  $\rho \sim 3,55 \cdot 10^{-8}$  Ом·м с небольшим снижением при  $t = 450$  °С. Увеличение продолжительности термообработки (до 48 ч) сопровождается ростом электросопротивления исходно закаленных образцов с максимумом в температурном интервале 200–250 °С. Повышение электросопротивления в ходе старения хорошо укладывается в изложенные выше представления о процессах распада в исследуемом сплаве. Как известно [19–21], мелкодисперсные частицы второй фазы являются центрами рассеяния носителей заряда, что вызывает рост удельного электросопротивления. Строгое решение данной задачи рассматривается в квантовой механике, а именно в теории одноканального рассеяния частиц (см. например, [22]). Если излагать упрощенно, то чем меньше эффективные размеры потенциала взаимодействия, тем в меньшей степени он искажает траекторию пролетающих мимо него носителей заряда. И тем меньше носителей заряда вообще почувствуют его. А искажение траектории носителей за счет процессов рассеяния макроскопически проявляется как электросопротивление (или обратная величина — электропроводность). Отдельные атомы легирующих элементов искажают траектории носителей заряда гораздо меньше, чем крупные дисперсные частицы, и потому в меньшей степени снижают электропроводность. Увеличение размера выделений при повышенных температурах обработки приводит к исчезновению вклада от этого эффекта в общее



**Рис. 2.** Зависимости удельного электросопротивления закаленных от 700 °С (а) и деформированных на 90 % (б) образцов сплава Cu–1,5Pd–3Ag от температуры ( $t$ ) и продолжительности термообработки ( $\tau$ )

$\tau$ , ч: 1 – 1, 2 – 6, 3 – 12, 4 – 24, 5 – 48

**Fig. 2.** Dependences of the electrical resistivity of Cu–1.5Pd–3Ag alloy samples quenched from 700 °С (а) and deformed by 90 % (б) on temperature ( $t$ ) and heat treatment duration ( $\tau$ )

$\tau$ , h: 1 – 1, 2 – 6, 3 – 12, 4 – 24, 5 – 48

электросопротивление материала. Действительно, после старения при  $t = 450\text{ }^\circ\text{C}$  удельное электросопротивление образцов исследуемого сплава не превышает  $\rho \sim 3,5 \cdot 10^{-8}\text{ Ом}\cdot\text{м}$ .

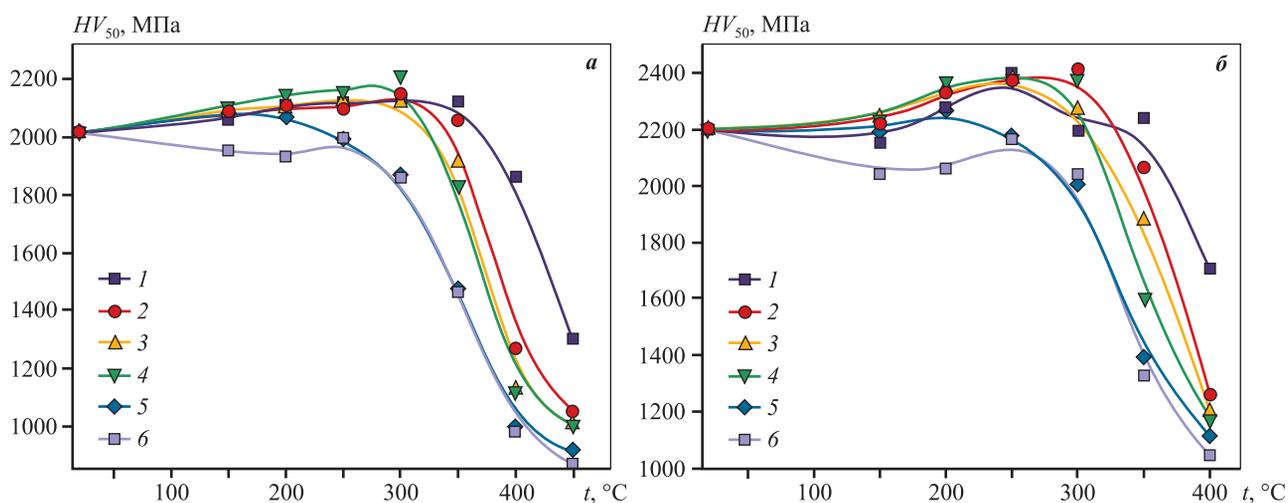
В настоящее время на практике все чаще используется не значение удельного электросопротивления проводника, а его относительная электропроводность, которая измеряется в стандарте IACS (International Annealed Copper Standard). По этому стандарту проводимость любого материала указывается в процентах от электропроводности чистой меди. В соответствии с полученными данными, электрическая проводимость сплава Cu–1,5Pd–3Ag составляет 49 % IACS. Отметим, что взятая для исследования катодная медь имеет меньшую электропроводность по сравнению с эталоном — 97 % IACS.

Высокая дефектность структуры исходно деформированного сплава несколько повышает его электросопротивление по сравнению с закаленным состоянием:  $\rho \sim 3,7 \cdot 10^{-8}\text{ Ом}\cdot\text{м}$ . В ходе отжига до  $t = 250\text{ }^\circ\text{C}$  и вне зависимости от их продолжительности наблюдается плавное снижение электросопротивления предварительно деформированного сплава (рис. 2, б). Отжики выше  $250\text{ }^\circ\text{C}$  вызывают резкое падение  $\rho$ , что обусловлено процессами возврата/рекристаллизации. Увеличение продолжительности отжига приводит к росту скорости снижения электросопротивления. После выдержки при  $t = 450\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 48 ч электросопротив-

ление сплава составляет  $\rho \sim 3,25 \cdot 10^{-8}\text{ Ом}\cdot\text{м}$  (53 % IACS). Таким образом, отжиг деформированного сплава влечет уменьшение его электросопротивления примерно на 12 %. Как известно [16], снижение дефектности структуры в ходе рекристаллизации приводит к падению электросопротивления на 3–4 %. Поскольку в нашем случае отжиг деформированного сплава обуславливает уменьшение его электросопротивления примерно на 12 %, в значения удельного электросопротивления, по-видимому, вносят вклад и структурные изменения, связанные с перераспределением серебра в материале. Полученные значения  $\rho$  при достижении достаточной прочности и пластичности могут представлять интерес для использования исследуемого сплава в качестве проводника электрических сигналов.

Как известно, предварительная криодеформация является эффективным способом упрочнения меди и медных сплавов [18; 23; 24].

Изменение микротвердости после отжигов в интервале температур от  $150$  до  $450\text{ }^\circ\text{C}$  деформированных образцов сплава Cu–1,5Pd–3Ag показано на рис. 3. Образцы после комнатной и криогенной деформации имеют значения микротвердости 2000 и 2200 МПа соответственно (рис. 3, а, б). Более высокая микротвердость предварительно криодеформированного сплава наблюдается во всем интервале температур отжига. Можно обратить внимание, что микротвердость криодеформиро-



**Рис. 3.** Зависимости микротвердости образцов сплава Cu–1,5Pd–3Ag от температуры отжига *a* – деформация на 90 % при комнатной температуре, *б* – деформация на 90 % при криогенной температуре  $\tau$ , ч: 1 – 1, 2 – 6, 3 – 12, 4 – 18, 5 – 24, 6 – 48

**Fig. 3.** Dependence of microhardness of Cu–1.5Pd–3Ag alloy samples on annealing temperature *a* – 90 % deformation at room temperature, *б* – 90 % deformation at cryogenic temperature  $\tau$ , h: 1 – 1, 2 – 6, 3 – 12, 4 – 18, 5 – 24, 6 – 48

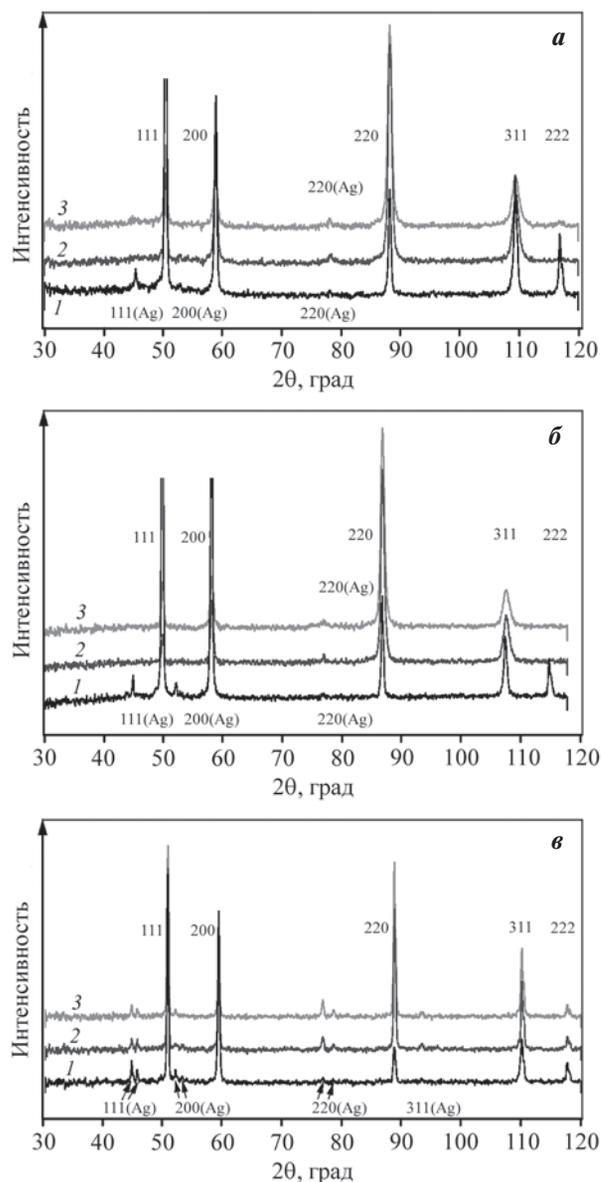
ванного образца особенно заметно повышается после отжига при  $t = 250$  °С: на зависимости микротвердости от температуры имеется своеобразная «ступенька» (рис. 3, б).

Вне зависимости от температурно-временных условий обработок, на всех дифрактограммах сплава Cu–1,5Pd–3Ag (рис. 4) наблюдаются интенсивные пики от матрицы, которая представляет собой твердый раствор палладия в меди с ГЦК-решеткой, а также отражения гораздо меньшей интенсивности от ГЦК-фазы, обогащенной серебром. Стоит отметить, что пик (111) данной фазы присутствует уже в закаленном от 700 °С сплаве (дифрактограмма 1 на рис. 4, а). После криодеформации пики становятся менее интенсивными и более широкими (дифрактограмма 3 на рис. 4, а). Это вызвано повышенными внутренними напряжениями и измельчением кристаллитов [25].

Как видно из РСА-данных исследуемого сплава (рис. 4, а), введение палладия и серебра увеличивает параметр решетки и закаленного, и деформированного при различных температурах сплава до  $a = 0,3644$  нм (параметр решетки чистой меди  $a = 0,3619$  нм). Термообработки образцов сплава (во всех исходных состояниях) при  $t = 250$  и 400 °С приводят к уменьшению параметра кристаллической решетки матрицы (до 0,3639 и 0,3625 нм соответственно): пики смещаются вправо (рис. 4, б, в).

При нагреве до 700 °С начинает происходить формирование фазы, обогащенной серебром, которая сохраняется при последующей закалке (дифрактограмма 1 на рис. 4, а). Учитывая, что величина растворимости серебра в меди очень мала, можно предположить, что данная фаза представляет собой области чистого или почти чистого серебра. Наиболее выгодной областью формирования выделений данной фазы являются межзеренные границы, дислокации и иные дефекты, поскольку там меньше концентрация атомов растворителя. Но рентгеноструктурный анализ, будучи интегральным методом, не позволяет определить, где именно происходит выделение. Деформация приводит к измельчению и разрушению образовавшихся кластеров и, следовательно, более равномерному распределению серебра в матрице. При термообработке при  $t = 250$  °С не происходит заметной диффузии: объем обогащенной серебром фазы остается примерно таким же, как и до ТО (рис. 4, б). Параметр решетки фазы на основе серебра для исходно закаленного сплава составляет 0,4027 нм, после ТО при  $t = 250$  °С он почти не изменяется и равен 0,4023 нм.

После отжига при  $t = 400$  °С серебро вновь образует кластеры и в исходно деформированном при разных температурах материале (дифрактограммы 2, 3 на рис. 4, в). Здесь наблюдается раздвоение слабых пиков обогащенной серебром фазы. Это



**Рис. 4.** Дифрактограммы образцов сплава Cu–1,5Pd–3Ag

**а** – исходное состояние: 1 – закалка от 700 °С, 2 – деформация на 90 % при комнатной температуре, 3 – деформация на 90 % при криогенной температуре;

**б** – исходное состояние + 250 °С, 48 ч, охлаждение на воздухе;

**в** – исходное состояние + 400 °С, 48 ч, охлаждение на воздухе

**Fig. 4.** X-ray diffraction patterns of Cu–1.5Pd–3Ag alloy samples

**a** – initial state: 1 – quenching from 700 °С, 2 – 90 % deformation at room temperature, 3 – 90 % deformation at cryogenic temperature;

**b** – initial state + 250 °С, 48 h, air cooling;

**v** – initial state + 400 °С, 48 h, air cooling

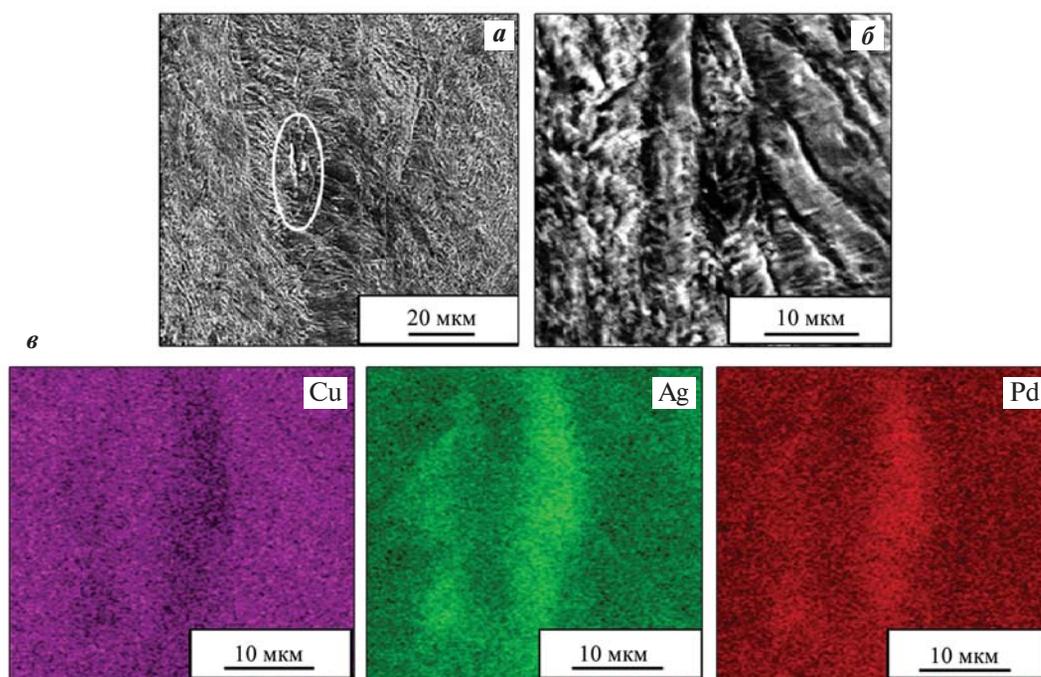
может говорить о том, что при таком отжиге происходит сегрегация серебра с образованием областей с различной степенью обогащения палладием. Некоторые области могут представлять собой кластеры практически чистого серебра. Действительно, параметр решетки фазы на основе серебра (для пиков слева) после отжига при  $t = 400$  °C (0,4080 нм) становится близок к параметру решетки чистого серебра (0,4077 нм).

Параметр решетки второй фазы на основе серебра (для пиков справа) после отжига при  $t = 400$  °C составляет 0,4007 нм. Эти области могут соответствовать кластерам серебра, в которых дополнительно растворен палладий. К примеру, в работе [26] полевая ионная микроскопия, обеспечивающая прямое наблюдение атомов на поверхности твердых тел, позволила установить, что на начальной стадии распада сплава Cu–50Pd–20Ag (ат. %) фаза выделения представляет собой твердый раствор палладия в серебре. Но данная фаза может представлять собой и скопление в исходной матрице мелких кластеров серебра, которые не успели слиться в крупное образование. Оконча-

тельный вывод о природе этой фазы на основании данных только РСА сделать нельзя.

На дифрактограммах деформированных при разных температурах образцов, а также после их отжигов при  $t = 250$  °C наблюдается ярко выраженная текстура: интенсивность пика (220) на порядок больше остальных (дифрактограммы 2, 3 на рис. 4, а, б). Как известно, при холодной прокатке сплавов с гранецентрированной кубической решеткой развивается главная текстура прокатки с плоскостью {110}, параллельной плоскости прокатки, и направлением  $\langle 112 \rangle$ , параллельным направлению прокатки [27]. Кроме того, даже длительные отжиги исходно деформированных образцов при  $t = 250$  °C не приводят к уменьшению ширины рентгеновских пиков. Из этого результата можно сделать вывод, что после такой термообработки процессы рекристаллизации еще далеки до своего завершения. Выше, на основе резистометрических данных и измерения микротвердости, был сделан такой же вывод.

Поскольку оптимальный набор функциональных характеристик (прочности, пластичности и



**Рис. 5.** Микроструктура сплава Cu–1,5Pd–3Ag после отжига ( $t = 250$  °C,  $\tau = 48$  ч) и охлаждения на воздухе после криодеформации на 90 %

*a* – участок, на котором овалом показано вытянутое выделение серебра

*б* – участок, с которого были получены карты распределения по химическим элементам (*в*)

**Fig. 5.** Microstructure of the Cu–1.5Pd–3Ag alloy after annealing ( $t = 250$  °C,  $\tau = 48$  h) and air cooling after cryodeformation by 90 %

*a* – an elongated silver precipitation is shown by an oval; *б* – area from which distribution maps of chemical elements were obtained (*в*)

электропроводности) наблюдается после отжига при  $t = 250$  °С, было проведено СЭМ-исследование образца, отожженного при этой температуре.

На рис. 5 показано СЭМ-изображение микроstructures сплава Cu–1,5Pd–3Ag после криодеформации и отжига при температуре 250 °С в течение 48 ч. Одно из обнаруженных выделений показано овалом на рис. 5, а. Частица новой фазы имеет вытянутую «линзовидную» форму, ее толщина составляет ~10 мкм, длина ~45 мкм. Формирование частицы такого большого размера вызвано так называемым перестариванием, когда длительная термообработка приводит к коагуляции мелких выделений. Как известно, на этом этапе прочностные свойства стареющих сплавов значительно снижаются [28]. Действительно, как следует из результатов на рис. 3, б, максимальные значения микротвердости наблюдаются после отжига при 250 °С длительностью не более 18 ч.

Относительно большой размер выделения позволяет выяснить его элементный состав (рис. 5, б, в). Энергодисперсионный анализ, проведенный с помощью СЭМ, показал следующий химический состав частицы, мас. %: 54,8 Cu; 1,2 Pd и 44,0Ag. Такое высокое содержание меди в выделившейся частице вызывает сомнение и, скорее, объясняется попаданием на детектор электронов, отраженных от Cu-матрицы. Действительно, ранее [26] методом полевой ионной микроскопии было установлено, что в сплаве Cu–50Pd–20Ag (ат. %) в ходе атомного упорядочения Cu–Pd-матрицы выделяются частицы Pd–Ag. Кроме того, проведенный в работе [12] математический анализ формы рентгеновских пиков позволил сделать предположение, что после криодеформации и отжига при температуре 250 °С в сплаве Cu–3Pd–3Ag (ат. %) возникают две области, одна из которых обогащена серебром, а другая обеднена.

## Выводы

1. Легирование меди палладием (1,5 ат. %) и серебром (3 ат. %) позволяет повысить прочностные свойства за счет совмещения двух механизмов: твердорастворного упрочнения и распада. Предварительная криодеформация обуславливает дополнительное упрочнение на ~10 %.

2. Отжиг сплава Cu–1,5Pd–3Ag при температуре ниже 450 °С приводит к выделению в Cu-матрице частиц фазы на основе серебра. Набор оптимальных свойств (высокая прочность, достаточные пластичность и электропроводность) наблюдается после отжига предварительно крио-

деформированного сплава при  $t = 250$  °С продолжительностью менее 18 ч. Увеличение времени отжига вызывает перестаривание.

3. В оптимальном структурном состоянии сплав Cu–1,5Pd–3Ag имеет предел текучести ~500 МПа, повышенную (по сравнению с медью) температуру рекристаллизации (на ~100 °С), при этом электропроводность сплава составляет 50 % IACS. Набор указанных характеристик исследованного в работе сплава может представлять интерес для практических приложений.

## Список литературы/References

- Осинцев О.Е., Федоров В.Н. Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки: Справочник. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Инновационное машиностроение, 2016. 360 с.
- Валова-Захаревская Е.Г., Дерягина И.Л., Попова Е.Н., Хлебова Н.Е., Панцырный В.И. Особенности микроструктуры высокопрочного многоволоконного композита Cu–18Nb. *Diagnostics, Resource and Mechanics of Materials and Structures*. 2018;5:116–126. <https://doi.org/10.17804/2410-9908.2018.5.116-126>
- Valova-Zakharevskaya E.G., Deryagina I.L., Popova E.N., Khlebova N.E., Pansyrnyi V.I. Special characteristics of the microstructure of high-strength multifilamentary Cu–18Nb composites. *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*. 2018;5:116–126. (In Russ.). <https://doi.org/10.17804/2410-9908.2018.5.116-126>
- Чжиган Ч., Цзюньвэй Л., Шицян Л., Янни С., Юань М. Механизмы высокотемпературной деформации сплава Cu–Be в высокоупругом отожженном состоянии. *Физика металлов и металловедение*. 2018;119(1):73–80. <https://doi.org/10.7868/S0015323018010096>
- Chzhigan Ch., Tszunvey L., Shitsyan L., Yanni S., Yuan M. Mechanisms of high-temperature deformation of the Cu–Be alloy in the high-elastic annealed state. *Fizika Metallov i Metallovedenie*. 2018;119(1):73–80. (In Russ.). <https://doi.org/10.7868/S0015323018010096>
- Логинов П.А., Воротыло С., Сидоренко Д.А., Лопатина Ю.В., Окубаев А., Швындина Н.В., Левашов Е.А. Влияние добавок Ti и TiH<sub>2</sub> на структуру и свойства медных сплавов для алмазного режущего инструмента. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2020;(3):51–58. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2020-3-51-58>
- Loginov P.A., Vorotilo S., Sidorenko D.A., Lopatina Yu.V., Okubaev A., Shvyndina N.V., Levashov E.A. The effect of Ti and TiH<sub>2</sub> additives on structure and mechanical properties of copper alloys for diamond cutting tools.

- Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2020;(3):51–58. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2020-3-51-58>
5. Rajarshi Banerjee, Sangita Bose, Arda Genc, Pushan Ayyub. The microstructure and electrical transport properties of immiscible copper-niobium alloy thin films. *Journal of Applied Physics*. 2008;103(3):033511. <https://doi.org/10.1063/1.2836970>
  6. Логинов Ю.Н. Медь и деформируемые медные сплавы: Учеб. пос. Екатеринбург: УГТУ—УПИ, 2004. 136 с.
  7. Волков А.Ю., Новикова О.С., Костина А.Е., Антонов Б.Д. Изменение электрических и механических свойств меди при легировании палладием. *Физика металлов и металловедение*. 2016;117(9):977–986. <https://doi.org/10.7868/S0015323016070172>  
Volkov A.Yu., Novikova O.S., Kostina A.E., Antonov B.D. Effect of alloying with palladium on the electrical and mechanical properties of copper. *Physics of Metals and Metallography*. 2016;117(9):945–954. <https://doi.org/10.1134/S0031918X16070176>
  8. Maki K., Ito Yu., Matsunaga H., Mori H. Solid-solution copper alloys with high strength and high electrical conductivity. *Scripta Materialia*. 2013;68:778–780. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2012.12.0217>
  9. Gorse S., Ouvrard B., Goune M., Poulon-Quintin A. Microstructural design of new conductivity — high strength Cu-based alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015;633:42–47. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.234>
  10. Ohta M., Shiraiishi T., Hisatsune K., Yamane M. Age-hardening of dental Ag—Pd—Cu—Au alloys. *Journal of Dental Research*. 1980;59(11):1966–71. <https://doi.org/10.1177/00220345800590110701>
  11. Iwamoto C., Adachi N., Watanabe F., Koitabash R. Microstructure evolution in Cu—Pd—Ag alloy wires during heat treatment. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2018;49:4947–4955. <https://doi.org/10.1007/s11661-018-4800-3>
  12. Новикова О.С., Костина А.Е., Саламатов Ю.А., Згибнев Д.А., Волков А.Ю. Влияние деформации при криогенной или комнатной температуре с последующим отжигом на структуру и свойства меди и ее сплавов Cu—3Pd и Cu—3Pd—3Ag (at. %). *Frontier Materials & Technologies*. 2023;2:77–87. <https://doi.org/10.18323/2782-4039-2023-2-64-6>  
Novikova O.S., Kostina A.E., Salamatov Yu.A., Zgibnev D.A., Volkov A.Yu. The influence of deformation at cryogenic or room temperature followed by annealing on the structure and properties of copper and its Cu—3Pd and Cu—3Pd—3Ag (at. %) alloys. *Frontier Materials & Technologies*. 2023;(2):77–87. (In Russ.). <https://doi.org/10.18323/2782-4039-2023-2-64-6>
  13. Volkov A.Yu., Novikova O.S., Antonov B.D. The kinetics of ordering in an equiatomic CuPd alloy: A resistometric study. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013;581:625–631. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.07.132>
  14. Gong X., Wei B., Teng J., Wang Z., Li Yu. Regulating the oxidation resistance of Cu—5Ag alloy by heat treatment. *Corrosion Science*. 2021;190: 109686. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109686>
  15. Straumal B.B., Kilmametov A.R., Baretzkyet B., Kogtenkova O.A., Straumal P.B., Litynska-Dobrzynska L., Chulist R., Korneva A., Zieva P. High pressure torsion of Cu—Ag and Cu—Sn alloys: Limits for solubility and dissolution. *Acta Materialia*. 2020;195:184–198. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.05.055>
  16. Freudenberger J., Kauffmann A., Klaub H., Marr T., Nenkov K., Subramanya S.V., Schultz L. Studies on recrystallization of single-phase copper alloys by resistance measurements. *Acta Materialia*. 2010;58:2324–2329. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.12.018>
  17. Shakhova I., Sakai Y., Belyakov A., Kaibyshev R. Microstructure evolution in a Cu—Ag alloy during large strain deformation and annealing. *Materials Science Forum*. 2011;667–669:493–498. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.667-669.493>
  18. Kada S., Vadlamani S.S., Kauffmann A., Hegedus Z., Gubicza J., Lechner M., Freudenberger J., Wilde G. High strength and ductile ultra-grained Cu—Ag alloy through bimodal grain size, dislocation density and solute distribution. *Acta Materialia*. 2013;61:228–238. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.09.053>
  19. Wang H., Zhang Z., Zhang H., Hu Z., Li S., Cheng X. Novel synthesizing and characterization of copper matrix composites reinforced with carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering A*. 2017;696:80–89. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.04.055>
  20. Тонкая структура и свойства твердых растворов: Сб. статей. Пер. с нем. под ред. В. Кестера, И.Я. Бокшицкий. Ред. Я.П. Селицкий. М.: Металлургия, 1968. 223 с.
  21. Исламгалиев Р.К., Нестеров К.М., Валиев Р.З. Структура, прочность и электропроводность медного сплава системы Cu—Cr, подвергнутого интенсивной пластической деформации. *Физика металлов и металловедение*. 2015;116(2):219–228. <https://doi.org/10.7868/S001532301409006X>  
Islamgaliev R.K., Nesterov K.M., Valiev R.Z. Structure, strength, and electric conductivity of a Cu—Cr copper-based alloy subjected to severe plastic deformation. *Physics of Metals and Metallography*. 2015;116(2):209–218. <https://doi.org/10.1134/S0031918X14090063>
  22. Бабилов В.В. Метод фазовых функций в квантовой механике. 2-е изд., испр. и доп. М.: Наука, 1976. 287 с.

23. Конькова Т.Н., Миронов С.Ю., Даниленко В.Н., Корзников А.В. Влияние низкотемпературной прокатки на структуру меди. *Физика металлов и металловедение*. 2010;110(4):336–348.  
<https://doi.org/10.1134/S0031918X10100029>  
Kon'kova T.N., Mironov S.Y., Danilenko V.N., Korznikov A.V. Effect of low-temperature rolling on the structure of copper. *Physics of Metals and Metallography*. 2010;110(4):318–330.  
<https://doi.org/10.1134/S0031918X10100029>
24. Guo S., Liu S., Liu J., Gao Z., Liu Z. Investigation on strength, ductility and electrical conductivity of Cu–4Ag alloy prepared by cryorolling and subsequent annealing process. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2019;28:6809–6815.  
<https://doi.org/10.1007/s11665-019-04448-7>
25. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 632 с.
26. Сюткин Н.Н., Ивченко В.А., Телегин А.Б., Волков А.Ю. Полевая эмиссионная микроскопия ранних стадий упорядочения и распада сплава палладий–медь–серебро. *Физика металлов и металловедение*. 1986;62(5):965–969.  
Syutkin N.N., Ivchenko V.A., Telegin A.B., Volkov A.Yu. Field emission microscopy of the early stages of ordering and decomposition of a palladium–copper–silver alloy. *Fizika Metallov i Metallovedenie*. 1986;62(5):965–969. (In Russ.).
27. Хоникомб Р. Пластическая деформация металлов. М.: Мир, 1972. 408 с.
28. Toschi S., Balducci E., Ceschini L., Mørtzell E., Morri A., Di Sabatino M. Effect of Zr addition on overaging and tensile behavior of 2618 aluminum alloy. *Metals*. 2019;9:130. <https://doi.org/10.3390/met9020130>

## Информация об авторах

**Оксана Сергеевна Новикова** – к.ф.-м.н., ст. науч. сотрудник Института физики металлов им. М.Н. Михеева (ИФМ) УрО РАН.

<https://orcid.org/0000-0003-0474-8991>

E-mail: novikova@imp.uran.ru

**Юрий Александрович Саламатов** – к.ф.-м.н., ст. науч. сотрудник ИФМ УрО РАН.

<https://orcid.org/0000-0002-3857-2392>

E-mail: salamatov@imp.uran.ru

**Алина Евгеньевна Костина** – аспирант, мл. науч. сотрудник ИФМ УрО РАН.

E-mail: alina\_30\_93@mail.ru

**Алексей Юрьевич Волков** – д.т.н., заведующий лабораторией ИФМ УрО РАН.

<https://orcid.org/0000-0002-0636-6623>

E-mail: volkov@imp.uran.ru

## Information about the authors

**Oksana S. Novikova** – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Research Scientist, M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (IMP UB RAS).

<https://orcid.org/0000-0003-0474-8991>

E-mail: novikova@imp.uran.ru

**Yuriy A. Salamatov** – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Research Scientist, IMP UB RAS.

<https://orcid.org/0000-0002-3857-2392>

E-mail: salamatov@imp.uran.ru

**Alina E. Kostina** – Postgraduate Student, Junior Research Scientist, IMP UB RAS.

E-mail: alina\_30\_93@mail.ru

**Aleksey Yu. Volkov** – Dr. Sci. (Eng.), Head of the laboratory, IMP UB RAS.

<https://orcid.org/0000-0002-0636-6623>

E-mail: volkov@imp.uran.ru

## Вклад авторов

**О.С. Новикова** – концептуализация, методология, участие в СЭМ-исследовании, резистометрия, написание статьи.

**Ю.А. Саламатов** – обработка данных рентгеноструктурного анализа, обсуждение результатов

**А.Е. Костина** – подготовка образцов, измерение микротвердости, проведение механических испытаний на растяжение, обсуждение результатов.

**А.Ю. Волков** – курирование, проверка, анализ и редактирование статьи.

## Contribution of the authors

**O.S. Novikova** – conceptualization, methodology, participation in SEM studies, resistometry, manuscript writing.

**Yu.A. Salamatov** – processing of X-ray diffraction data, discussion of results.

**A.E. Kostina** – sample preparation, microhardness measurements, mechanical tensile testing, discussion of results.

**A.Yu. Volkov** – supervision, validation, review, and editing of the manuscript.

Статья поступила в редакцию 25.12.2023, доработана 22.03.2024, подписана в печать 25.03.2024

The article was submitted 25.12.2023, revised 22.03.2024, accepted for publication 25.03.2024