

Генералова К.Н., Глухов А.В., Волков А.Ю. Использование резистометрии для изучения кинетики атомного упорядочения в сплаве Cu–80 мас. % Au // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. – 2018. – Т. 20, № 3. – С. 18–28. DOI: 10.15593/2224-9877/2018.3.03

Generalova K.N., Glukhov A.V., Volkov A.Yu. The using of resistometry to study the kinetics of atomic ordering in an Cu–80 wt. % Au alloy. *Bulletin PNRPU. Mechanical engineering, materials science*, 2018, vol. 20, no. 3, pp. 18–28. DOI: 10.15593/2224-9877/2018.3.03

ВЕСТНИК ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение
Т. 20, № 3, 2018
Bulletin PNRPU. Mechanical engineering, materials science
<http://vestnik.pstu.ru/mm/about/inf/>

DOI: 10.15593/2224-9877/2018.3.03
УДК539.26:548.313.3

К.Н. Генералова¹, А.В. Глухов², А.Ю. Волков²

¹ Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия

² Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения
Российской академии наук, Екатеринбург, Россия

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЗИСТОМЕТРИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ АТОМНОГО
УПОРЯДОЧЕНИЯ В СПЛАВЕ CU–80 МАС. % AU**

Высокоточные приборы навигационного назначения используются в современном авиастроении для передачи слабых сигналов с высокой надежностью. Проведенные ранее исследования характеристик скользящих контактов из благородных металлов показали, что контактная пара щетка–кольцо имеет наиболее высокую работоспособность, если она изготовлена из золотомедных сплавов вблизи эквиатомного состава. Сплавы золота с медью способны при соответствующей термической обработке приобретать упорядоченную атомную структуру, характеризующуюся строго определенным расположением атомов каждого сорта в кристаллической решетке. Процесс упорядочения осуществляется путем диффузионного перемещения атомов, поэтому формирование упорядоченной структуры определяется температурно-временными условиями обработки. Ранее было показано, что высокие физические и механические характеристики упорядоченных золотомедных сплавов обеспечивают стабильную работу контактной пары.

Методом резистометрии исследована кинетика формирования упорядоченной структуры типа $L1_0$ в сплаве золото–медь нестехиометрического состава (Cu–80 мас. % Au). Описаны результаты, полученные при измерении электросопротивления в процессе нагрева и охлаждения образцов, находящихся в различных исходных состояниях (разупорядоченных закалкой или пластической деформацией). Выявлена высокая термическая стабильность упорядоченной фазы CuAuI при пониженных значениях температуры. В свою очередь, установлено, что фаза CuAuI очень быстро перестраивается в CuAuII при нагреве выше 350 °С. Подтверждено, что предварительная пластическая деформация не приводит к повышению скорости атомного упорядочения по сравнению с закаленным состоянием. В результате длительной термообработки получено упорядоченное состояние с удельным электросопротивлением $\rho = 7,71 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, что существенно ниже приведенных в литературе данных для сплава выбранного состава.

Ключевые слова: сплав медь–золото, фазовые превращения, сверхструктура $L1_0$, атомный дальний порядок, структурные методы исследования, электросопротивление, кинетика превращения, неэквиаомный сплав, электротехнические контакты, пластическая деформация.

K.N. Generalova¹, A.V. Glukhov², A.Yu. Volkov²

¹ Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

² Institute of Metals Physics named after M.N. Mischev
of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russian Federation

**THE USING OF RESISTOMETRY TO STUDY THE KINETICS
OF ATOMIC ORDERING IN AN CU–80 WT. % AU ALLOY**

High-precision navigation devices are used in modern aircraft construction to transmit weak signals with high reliability. Previous studies of the characteristics of sliding contacts made of noble metals showed that the contact pair (CP) brush / ring has the highest performance if it is made of gold-copper alloys near equiatomic composition. Alloys of gold and copper are capable, with appropriate heat treatment, to acquire an ordered atomic structure characterized by a strictly defined arrangement of atoms of each kind in the crystal lattice. The ordering process is carried out by the diffusion movement of atoms, so the formation of an ordered structure is determined by the temperature-time processing conditions. Earlier it was shown that the high physical and mechanical characteristics of ordered gold-copper alloys ensure stable operation of the CP.

In the present study, the kinetics of the formation of an ordered structure of the $L1_0$ type in a gold-copper alloy of a nonstoichiometric composition (Cu-80 wt. % Au) has been studied by resistometry. The results obtained in measuring the electrical resistivity during heating and cooling of samples in different initial states (disordered by quenching or plastic deformation) are described. The high thermal stability of the ordered CuAuI phase at low temperatures was revealed. In turn, it was established that the CuAuI phase is very rapidly rearranged in CuAuII when heated above 350 °C. It is confirmed that the preliminary plastic deformation does not lead to an increase in the rate of atomic ordering in comparison with the quenched state. As a result of prolonged heat treatment, an ordered state with a resistivity $\rho = 7.71 \cdot 10^{-8}$ Ohm m was obtained, which is significantly lower than the data given in the literature for the alloy of the chosen composition.

Keywords: copper-gold alloy, phase transformations, $L1_0$ -type superstructure, atomic long-range order, structural methods of investigation, electrical resistivity, kinetics of transformation, non-equiatom alloy, electrotechnical contacts, plastic deformation.

Введение

В высокоточных приборах навигационного назначения используются контактные пары (КП), задачей которых является передача слабого электрического сигнала с сохранением постоянства контактного сопротивления. Основной причиной отказа навигационных приборов является выход из строя КП.

Требуемые функциональные характеристики слаботочных скользящих контактов (ССК) обеспечивают сплавы на основе золота [1]. Однако использование благородных металлов для ССК не всегда гарантирует их надежную работу. Основными причинами отказа КП являются: молекулярное сцепление поверхностей, взаимное внедрение шероховатостей, механическое разрушение поверхностных слоев и, как следствие, нарушение и изменение общего сопротивления контактного устройства, а также нарезание тонкой металлической стружки, которая вызывает замыкание соседних электрических цепей.

В работе [2] перечислены основные требования, которые предъявляются к КП: высокая коррозионная стойкость, малое удельное и переходное электросопротивление, повышенная износостойкость, стабильность структурного состояния. При использовании разнородной КП существует проблема переноса химических элементов с одного контакта на другой в процессе работы [3]. Необходимо также учитывать, что в деформированном материале имеется большое количество дефектов кристаллической решетки, которые уменьшают силы связи и способствуют увеличению переноса металла при контактировании. Таким образом, использование в КП сильно деформированных сплавов является проблематичным, несмотря на их высокую прочность.

Проведенные в работе [4] исследования характеристик ССК из благородных металлов показали, что КП щетка–кольцо из золотомедных сплавов вблизи эквиатомного состава имеет наиболее высокую работоспособность. Кроме того, физические и механические характеристики этих сплавов могут быть еще более повышены в результате термической обработки, которая приводит к формированию упорядоченной атомной структуры. Такая структура характеризуется строго определенным расположением атомов каждого сорта в кристаллической решетке. Процесс упорядочения осуществляется путем диффузионного перемещения атомов, поэтому формирование упорядоченной структуры определяется температурно-временными условиями обработки. В работах [3–5] показано, что использование однородной КП из упорядо-

ченного золотомедного сплава обеспечивает стабильную передачу слабого электрического сигнала. Подчеркнем, что исследования в работах [3–5] выполнялись на эквиатомном золотомедном сплаве (Cu–75 мас. % Au).

Ранее нами была изучена кинетика превращения беспорядок→порядок в золотомедном сплаве нестехиометрического состава (Cu–80 мас. % Au), который был обозначен нами как ЗлМ-80. Эта работа [6] в основном выполнялась с привлечением метода рентгеноструктурного анализа (далее – РСА). В данной работе кинетика атомного упорядочения в сплаве ЗлМ-80 исследуется с помощью резистометрии, т.е. путем измерения удельного электросопротивления образцов на различных этапах превращения. Этот метод неоднократно использовался ранее для экспрессного изучения кинетики превращений беспорядок↔порядок в различных упорядочивающихся сплавах: CuAu [7], CuPd [8], Cu₃Au [9], Cu₃Pd [10], FePd [11], FeCo [12] и др.

На рис. 1 представлены концентрационные зависимости электросопротивления образцов сплавов Cu–Au, находящихся в разных состояниях. Этот рисунок скопирован нами из известной книги Малышева [1] издания 1979 г., и на него всегда ссылаются при описании электросопротивления медно-золотых сплавов. Однако отметим, что впервые такая зависимость была построена существенно раньше – в 1936 г. в работе [13].

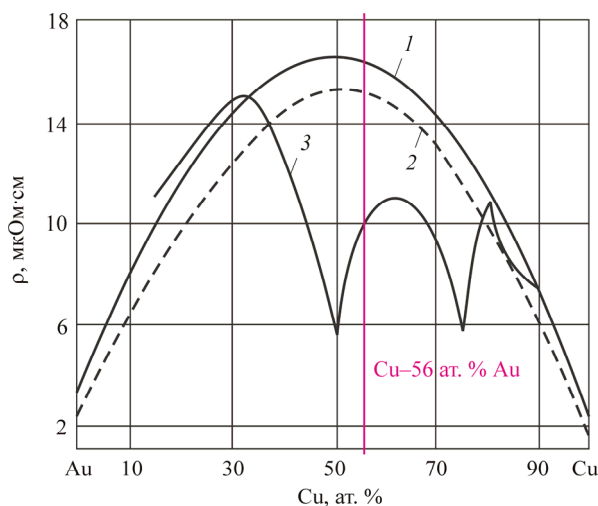


Рис. 1. Концентрационные зависимости электросопротивления сплавов системы Cu–Au [1]: 1 – закаленные сплавы; 2 – высокочистые сплавы после закалки; 3 – медленно охлажденные сплавы

На этом графике хорошо видно, что атомное упорядочение приводит к значительному снижению удельного электросопротивления сплавов как вблизи эквиатомного состава, так и при стехиометрии около

Cu₃Au. Сплошной красной линией на этом графике выделен состав сплава, исследуемого в нашей работе: Cu–80 мас. % Au (или Cu–56 ат. % Au). Хорошо видно, что в разупорядоченном состоянии удельное электросопротивление исследуемого сплава $\rho \approx 14,5$ мкОм·см (или $14,5 \cdot 10^{-8}$ Ом·м). Медленное охлаждение формирует в сплаве упорядоченное состояние, при этом удельное электросопротивление образцов снижается до $\rho \approx 10$ мкОм·см (или $10 \cdot 10^{-8}$ Ом·м). Сплав, находящийся в 2-фазном состоянии, имеет промежуточное значение удельного электросопротивления, что определяется соотношением объемов 2 фаз: исходной (разупорядоченной) и новой (упорядоченной). Таким образом, применение резистометрии позволяет достаточно быстро оценить степень превращения в образце с использованием известных подходов [14].

Целью данного исследования является изучение кинетики атомного упорядочения в золото-медном сплаве нестехиометрического состава (Cu–80 мас. % Au) с использованием метода резистометрии.

Материалы и методы

В работе исследовали сплав золото–медь, содержащий 80 мас. % золота (или Cu–56 ат. % Au). Далее этот сплав будет обозначаться как ЗлМ-80.

Выплавка сплава производилась из меди чистотой 99,98 % и золота чистотой 99,99 % в вакууме не хуже 10^{-2} Па методом двойного переplava с разливкой в графитовый тигель. Слитки диаметром 5 мм гомогенизировались в течение 3 ч при температуре 750 °С, охлаждались вместе с печью до температуры 450 °С, после чего производилась закалка в воду. Гомогенизированные слитки подвергались деформации прокаткой до толщины 3 мм и отжигались при температуре 600 °С в течение 1 ч, после чего следовало охлаждение с печью до 450 °С и закалка в воду. Затем следовала деформация волочением на 75 % и повторный отжиг по описанной выше схеме до получения тонких проволок диаметром 0,22 мм.

Исследования проводились на образцах, которые находились в 2 состояниях: деформированное (степень деформации 90 %) и закаленное. Закаленное состояние получали по режиму: выдержка 1 ч при температуре 600 °С, охлаждение вместе с печью до температуры 450 °С и последующая закалка в воду. Температуры старения составляли: 200, 250, 300, 325, 350 и 375 °С; время выдержки составляло от 10 мин до 4 нед. Все термообработки выполнялись в вакуумированных кварцевых или стеклянных ампулах.

Резистометрические исследования проводили стандартным 4-контактным методом на построенной нами компьютеризированной установке. Схема установки приведена на рис. 2.

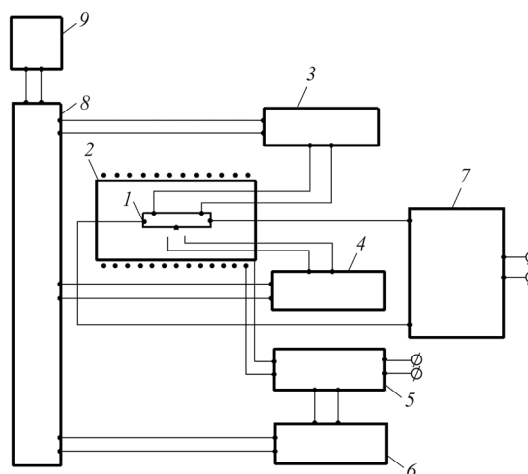


Рис. 2. Блок-схема установки для измерения электросопротивления: 1 – исследуемый образец; 2 – горизонтальная муфельная печь; 3, 4, 6 – электронные контроллеры ADAM-4018; 5 – высокоточный регулятор температуры; 7 – источник постоянного тока; 8 – электронный контроллер ADAM-4021; 9 – ПК

Проволочные образцы $\varnothing 0,22$ мм перед экспериментом прочно присоединялись к 4 медным проводникам (2 – для подвода тока и 2 – для измерения падения напряжения). Резистометрическая ячейка в сборе помещалась в вакуумированную кварцевую трубку, которая загружалась в трубчатую муфельную печь МТП-2. В качестве источника тока выступал высокоточный калибратор, который гарантированно обеспечивал постоянный ток 20 мА. Температура определялась 2 хромель-алюмелевыми термопарами. Одна из них была управляющей и задавала температуру печи, другая – измерительная, она находилась на образце. Установка собиралась на управляющей платформе GeniDAQ с использованием системы сбора данных на основе контроллеров ADAM фирмы ADVANTECH. Экспериментальные данные (падение напряжения и температуры на образце и в печи) считывались каждую секунду и записывались в компьютере в специальном блокноте. Для того чтобы избежать погрешностей определения падения напряжения вследствие возникновения на образце термоЭДС, в конструкцию было встроено реле, которое каждые 5 с изменяло полярность подаваемого тока (на схеме не показано). Скорости нагрева и охлаждения образца в ячейке заранее программировались в зависимости от поставленных задач и могли быть изменены в широких пределах. В данной работе использовалась только

одна скорость нагрева и охлаждения – $120 \text{ }^\circ\text{C/ч}$. Удельное электросопротивление образцов при комнатной температуре измеряли на специальном кондукторе с фиксированными расстояниями между клеммами, точность измерения при этом составляла $\pm 0,04 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ [8].

Результаты работы и их обсуждение

На 1-м этапе исследования для понимания процессов, которые происходят в сплаве при различных значениях температуры, были изучены температурные зависимости электросопротивления при нагреве и охлаждении образцов, находящихся в 2 исходных состояниях: разупорядоченном и упорядоченном. Как уже было описано выше, разупорядоченное состояние в сплаве получали 2 путями: закалкой или деформацией на 90 %.

Исходное, разупорядоченное, состояние

Температурные зависимости электросопротивления и соответствующие температурные производные, полученные при нагреве и охлаждении разупорядоченного деформацией сплава $\text{ЗлМ}-80$, представлены на рис. 3. Удельное электросопротивление деформированного сплава при комнатной температуре $\rho = 14,32 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$.

На рис. 3, *a* хорошо видно, что вызванное упорядочением снижение электросопротивления начинается при температуре $\sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$. Процесс упорядочения исходно деформированного сплава $\text{ЗлМ}-80$ завершается около $330 \text{ }^\circ\text{C}$, электросопротивление при этом принимает минимальные значения. Последующий нагрев вызывает обратное превращение порядок \rightarrow беспорядок, которое заканчивается чуть выше $400 \text{ }^\circ\text{C}$. При дальнейшем нагреве на температурной зависимости электросопротивления никаких изменений не фиксируется: наблюдается линейный рост, обусловленный ненулевым значением температурного коэффициента электросопротивления (ТКЭС) разупорядоченного сплава.

График температурной производной электросопротивления дает дополнительную информацию о кинетике фазовых превращений. Из графика на рис. 3, *б* можно сделать вывод, что максимальная скорость атомного упорядочения приходится на $\sim 260 \text{ }^\circ\text{C}$ (на производной наблюдается слабый минимум). Кроме того, в температурном интервале $330\text{--}400 \text{ }^\circ\text{C}$ на этом графике можно различить 2 пика. Из чего следует, что процесс разупорядочения осуществляется в 2 этапа. На 1-м этапе происходит перестройка упорядоченной фазы CuAuI в CuAuII . Максимальная скорость этого превращения приходится на $\sim 360 \text{ }^\circ\text{C}$. Максимум 2-го пика

соответствует температуре $\sim 385 \text{ }^\circ\text{C}$, при этом с максимальной скоростью осуществляется фазовое превращение порядок \rightarrow беспорядок.

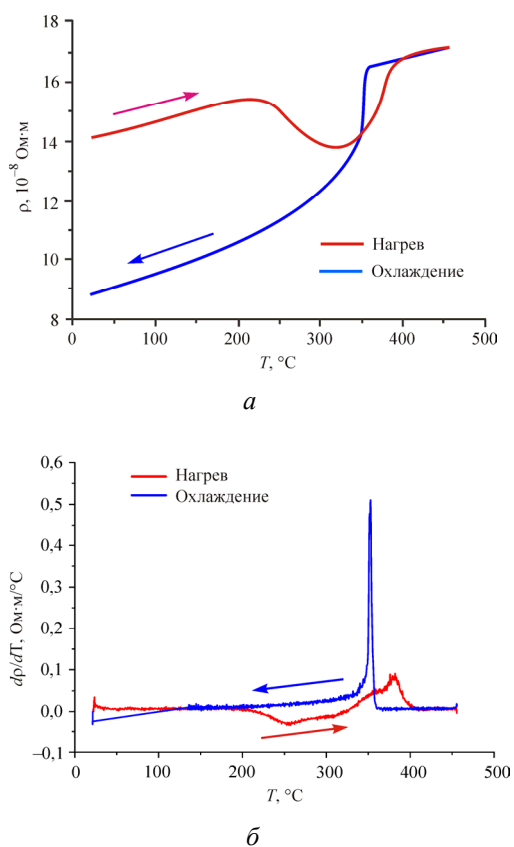


Рис. 3. Температурные зависимости электросопротивления (*a*) и соответствующие температурные производные (*б*), полученные при нагреве и охлаждении исходно деформированного сплава $\text{ЗлМ}-80$ со скоростью $120 \text{ }^\circ\text{C/ч}$

В свою очередь, в ходе охлаждения упорядочение сплава начинается очень резко при температуре $\sim 365 \text{ }^\circ\text{C}$ (см. рис. 3, *a*). На графике температурной производной (см. рис. 3, *б*) этому превращению соответствует острый пик большой интенсивности с максимумом около $350 \text{ }^\circ\text{C}$. Следовательно, реакция беспорядок \rightarrow порядок при охлаждении осуществляется с очень высокой скоростью. При этом формируется фаза CuAuII (см. фазовую диаграмму $\text{Cu}-\text{Au}$ на рис. 1 в нашей статье [6]). Небольшая асимметрия этого пика слева (т.е. в области более низких значений температуры) говорит о том, что при охлаждении сплава малая часть сплава претерпевает дальнейшее превращение: $\text{CuAuII} \rightarrow \text{CuAuI}$. После остывания образца до комнатной температуры его удельное электросопротивление становится $\rho = 8,86 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$. Таким образом, значение удельного электросопротивления сплава $\text{ЗлМ}-80$, полученное в результате охлаждения со скоростью $120 \text{ }^\circ\text{C/ч}$, лежит несколько ниже кривой 3 на рис. 1.

На рис. 4 представлены зависимости удельного электросопротивления от температуры, полученные при нагреве и охлаждении сплава, разупорядоченного закалкой от 600 °С. В исходном состоянии, при комнатной температуре, удельное электросопротивление закаленного сплава $\rho = 14,56 \cdot 10^{-8}$ Ом·м. Здесь можно обратить внимание на то, что удельное электросопротивление закаленного сплава несколько превышает электросопротивление сплава, находящегося в деформированном состоянии. Это требует объяснений, поскольку деформация, как правило, повышает удельное электросопротивление металлов и сплавов. К примеру, удельное электросопротивление чистой меди в ходе деформации повышается на 3–5 % [15].

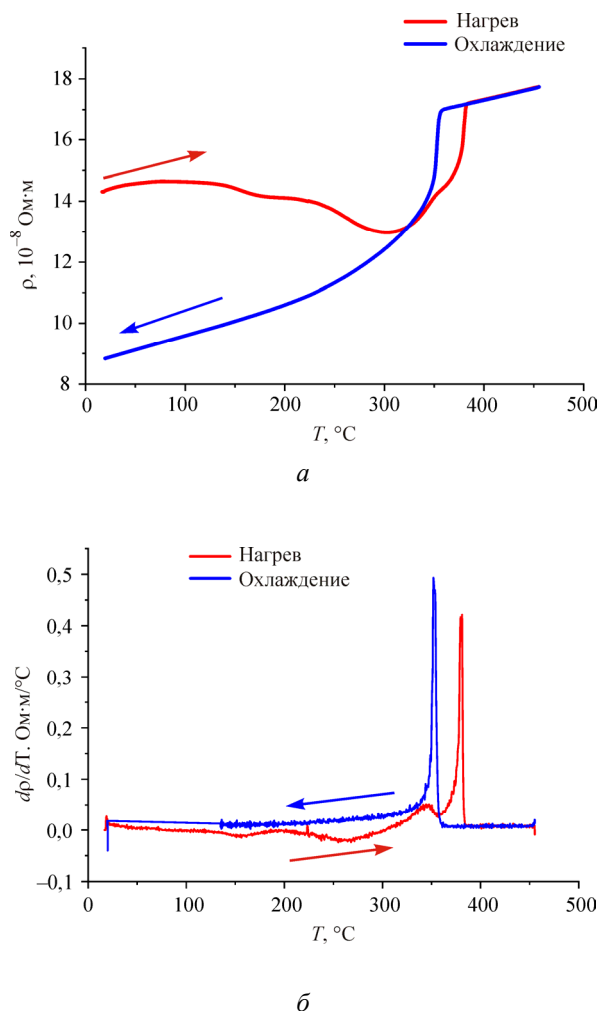


Рис. 4. Температурные зависимости электросопротивления (а) и соответствующие температурные производные (б), полученные при нагреве и охлаждении со скоростью 120 °С/ч исходно закаленного сплава ЗлМ-80

Снижение удельного электросопротивления в ходе пластической деформации – известная аномалия, которая фиксируется в закаленных упорядочивающихся сплавах.

Аналогичное явление наблюдалось в сплавах Cu_3Au [16] и CuPd [8]. Оно связано с формированием в процессе закалки наноразмерных кластеров с ближним атомным порядком. К примеру, кластеры ближнего порядка наблюдались в закаленном эквиатомном сплаве CuAu и имели размер 20–30 Å [17]. Такие наноразмерные неоднородности являются эффективным препятствием для движения электронов, что приводит к росту электросопротивления закаленного сплава. Пластическая деформация действует двояко: с одной стороны, она повышает дефектность материала (что вызывает рост электросопротивления), но, с другой стороны, она разрушает кластеры ближнего порядка. Ввиду этого зависимость электросопротивления закаленных упорядочивающихся сплавов от степени деформации, как правило, выглядит следующим образом: на начальных стадиях деформации электросопротивление снижается, но с определенного момента оно начинает возрастать [8, 16].

Изменение электросопротивления при нагреве закаленного сплава ЗлМ-80 происходит в 2 этапа: на рис. 4, а хорошо видно, что после небольшого первоначального снижения, в температурном интервале 150–200 °С, наблюдается своеобразная ступенька, после которой вновь наблюдается падение электросопротивления. При нагреве деформированного сплава (см. рис. 3) такой стадийности не наблюдалось. Отметим, что аналогичным образом выглядят температурные зависимости электросопротивления, полученные при нагреве деформированного и закаленного эквиатомного сплава CuAu [18]. Изучение литературных источников по этому вопросу показало, что на такое необычное поведение золотомедного сплава уже обращали внимание ранее [19]. Природа этого явления кроется в различии механизмов формирования упорядоченной структуры. В предварительно закаленном сплаве упорядочение приводит к возникновению сильных внутренних напряжений вследствие перестройки разупорядоченной ГЦК-фазы в ГЦТ-упорядоченную (более подробно на этом мы останавливались в нашей работе [6]). Исходя из этого процесс атомного упорядочения в закаленном сплаве идет с небольшой задержкой после 1-го этапа быстрого упорядочения: процесс тормозится необходимостью перестройки структуры для снятия внутренних напряжений. При этом существует опасность самопроизвольного разрушения образцов [4]. В деформированном сплаве одновременно осуществляются 2 процесса: атомное упорядочение и рекристаллизация. Поскольку перестройка структуры осуществляется на границе растущего зерна новой фазы, снятие напряжений происходит

одновременно с формированием новых зерен. Таким образом, формирование упорядоченной структуры в исходно деформированном золотомедном сплаве практически не приводит к образованию внутренних напряжений.

Из сопоставления рис. 3, 4 следует, что при нагреве закаленного сплава происходит более значительное снижение удельного электросопротивления, но температура этих минимумов одинакова ($\sim 330 \text{ }^\circ\text{C}$). Поскольку снижение удельного электросопротивления напрямую связано с формированием упорядоченной структуры, из этого сравнения можно сделать вывод, что предварительная деформация не приводит к ускорению фазового превращения беспорядок \rightarrow порядок в сплаве $ZnM-80$. Ранее, в работе [6], мы пришли к такому же выводу на основе результатов РСА.

На температурной производной электросопротивления закаленного сплава (см. рис. 4, б) в интервале $330-400 \text{ }^\circ\text{C}$ четко разрешаются 2 пика (на рис. 3, б эти 2 пика практически сливаются). Таким образом, перестройка упорядоченной структуры при нагреве не зависит от исходного состояния сплава и вновь осуществляется следующим образом: $CuAuI \rightarrow CuAuII \rightarrow$ беспорядок. Более четкий 1-й пик при температуре $\sim 350 \text{ }^\circ\text{C}$ на рис. 4, б по сравнению с рис. 3, б обусловлен несколько более высоким содержанием фазы $CuAuI$, образующейся при нагреве предварительно закаленного сплава, по сравнению с исходно деформированным состоянием. Таким образом, проведенные резистометрические эксперименты позволили надежно установить, что скорость атомного упорядочения закаленного сплава $ZnM-80$ несколько выше по сравнению с исходно деформированным.

В свою очередь, на рис. 3, 4 хорошо видно, что ход зависимостей электросопротивления при охлаждении практически не зависит от исходного состояния исследуемого сплава. Полученные после охлаждения значения удельного электросопротивления этих образцов практически совпадают.

Упорядоченное состояние

Формирование упорядоченной структуры в медно-золотых сплавах было тщательно исследовано ранее с использованием различных методик и подробно описано в литературе [1, 4, 5, 17–20]. Говоря кратко, можно привести 3 возможных способа атомного упорядочения. Первый – отжиг предварительно закаленного сплава ниже критической температуры упорядочения (T_c). Этот вариант наиболее проблемный: выше мы неоднократно ос-

танавливались на том, что упорядочение по типу $L1_0$ в медно-золотых сплавах приводит к возникновению значительных упругих напряжений вследствие перестройки ГЦК-разупорядоченной решетки в ГЦТ-упорядоченную. В различных работах [1, 4] описывается коробление и самопроизвольное растрескивание закаленного сплава $CuAu$ при упорядочении. Установлено [1], что разрушение образцов в ходе упорядочения наблюдается только в крупнозернистых образцах (при размере зерна более $0,5 \text{ мкм}$). Отметим, что в ходе проведенного исследования самопроизвольного разрушения образцов сплава $ZnM-80$ не наблюдалось. Однако закаленный сплав был очень хрупким: несколько образцов растрескались в результате неаккуратного обращения с ними в ходе пробоподготовки.

Следующий способ формирования упорядоченного состояния заключается в отжиге ниже T_c предварительно деформированного сплава. При этом в материале осуществляются 2 твердотельные реакции: атомное упорядочение и рекристаллизация [20]. Как правило, они протекают совместно, т.е. граница растущего зерна отделяет не только рекристаллизованную область от нерекристаллизованной матрицы, но и является границей раздела упорядоченной и неупорядоченной фаз. Движущая сила такой совместной реакции достаточно высока, поэтому, как правило, предварительная деформация значительно ускоряет кинетику атомного упорядочения по сравнению с закаленным сплавом [21]. Однако ранее по результатам РСА образцов сплава $ZnM-80$ в различных структурных состояниях нами было показано [6], что описанный подход в данном случае не работает. Выше этот вывод был подтвержден в ходе резистометрических исследований (см. рис. 3, 4). Природу обнаруженного явления еще предстоит установить, работы в этом направлении запланированы.

Третий способ упорядочения заключается в медленном охлаждении сплава от температуры выше T_c . Отметим, что при построении концентрационной зависимости электросопротивления медно-золотых сплавов на рис. 1 был выбран именно этот метод упорядочения (кривая 3). Ранее [4] такой подход был использован для формирования в эквивалентном сплаве $CuAu$ упорядоченного состояния с набором оптимальных свойств: низким удельным электросопротивлением и повышенными механическими свойствами. Основываясь на результатах работ [4, 5], для формирования в исследуемом сплаве хорошо упорядоченного состояния мы использовали медленное охлаждение образца из области значений температуры выше T_c (рис. 5).

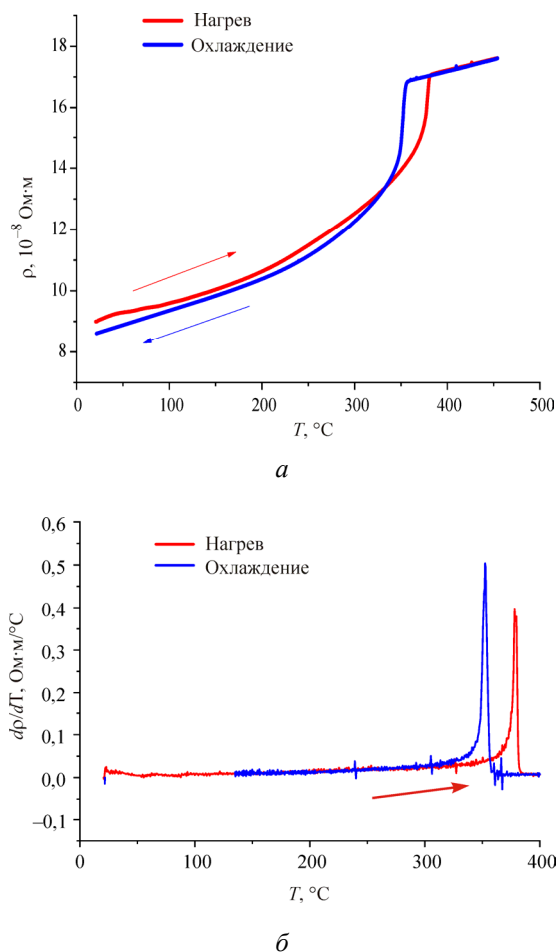


Рис. 5. Температурные зависимости электропроводности (а) и соответствующие температурные производные (б), полученные при нагреве и охлаждении со скоростью 120 $^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ сплава ЗлМ-80, упорядоченного медленным охлаждением от 450 $^{\circ}\text{C}$

Для формирования упорядоченного состояния мы охладили сплав ЗлМ-80 от 450 $^{\circ}\text{C}$ со скоростью 120 $^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ (см. рис. 5). Удельное сопротивление образца исследованного сплава, упорядоченного с использованием такой обработки, $\rho = 9,01 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$. На рис. 5, а обращает на себя внимание, что удельное сопротивление сплава после экспериментов по нагреву и охлаждению стало ниже по сравнению с исходным состоянием. Этот результат показывает, что выбранный режим обработки не привел к формированию в материале хорошо упорядоченного состояния. Таким образом, скорость атомного упорядочения исследуемого сплава чрезвычайно низка и для получения хорошо упорядоченного состояния необходимо проведение термообработок большой длительности.

На графике температурной производной при нагреве образца (см. рис. 5, б) хорошо виден только 1 пик большой интенсивности – при температуре $\sim 380^{\circ}\text{C}$, который соответствует переходу поря-

док \rightarrow беспорядок. Выше (см. рис. 3, 4) в области высоких значений температуры при нагреве сплава наблюдались 2 пика. Из сопоставления результатов, представленных на рис. 3–5, следует, что после медленного охлаждения от высоких значений температуры в сплаве ЗлМ-80 в основном формируется длиннопериодическая фаза CuAuII. На основе полученных результатов можно сделать вывод, что фаза CuAuII имеет высокую термическую стабильность в области существования упорядоченной фазы CuAuI и поэтому длительное время сохраняется в сплаве даже при пониженных значениях температуры. Такой результат получен впервые, ранее кинетика перестройки упорядоченных фаз CuAuII \leftrightarrow CuAuI не рассматривалась.

Влияние температурно-временных условий старения на удельное электропроводление сплава ЗлМ-80

Для изучения влияния температурно-временных условий обработки на кинетику атомного упорядочения сплава ЗлМ-80 вновь были взяты образцы, которые находились в 2 исходных состояниях: закаленном и деформированном. Измерялось сопротивление образцов после термообработок продолжительностью от 10 мин до 4 нед. Значения удельного сопротивления исходно закаленного и деформированного образцов сплава ЗлМ-80 после старения в течение 1 нед. при разных значениях температуры приведены на рис. 6.

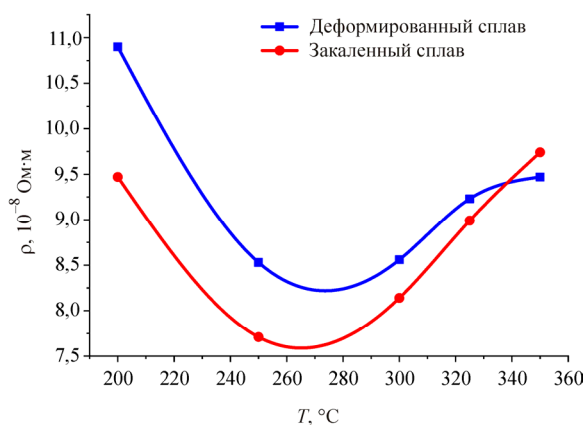


Рис. 6. Значения удельного электропроводления исходно закаленных и деформированных образцов сплава ЗлМ-80, достигнутые после старения в течение 1 нед. при температуре от 200 до 350 $^{\circ}\text{C}$

По результатам проведенных экспериментов становится очевидным, что даже 1 нед. выдержки недостаточно для завершения процесса атомного упорядочения в исследуемом сплаве. Этот вывод

был сделан на том основании, что дальнейшее увеличение продолжительности старения приводило только к снижению электросопротивления. Часть образцов были дополнительно состарены повторным отжигом продолжительностью еще 1 нед., и вновь было зафиксировано некоторое снижение электросопротивления. Таким образом, в ходе проведенного исследования нам так и не удалось достичь минимального электросопротивления сплава, которое соответствует состоянию с максимальной степенью атомного порядка.

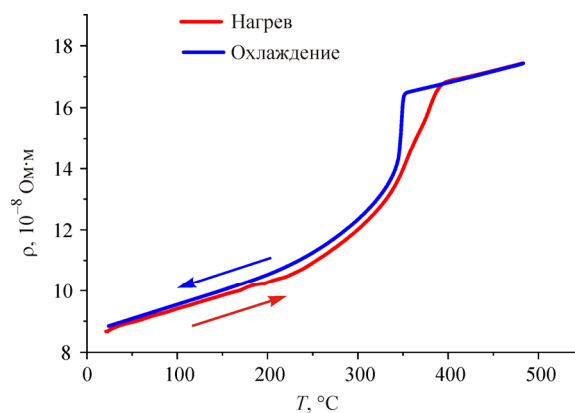
На рис. 6 хорошо видно, что после одинаковой термообработки удельное электросопротивление предварительно закаленного сплава, как правило, ниже. Это вновь подтверждает сделанный нами ранее вывод о том, что скорость атомного упорядочения закаленного сплава ЗлМ-80 несколько выше по сравнению с деформированным состоянием. Однако из графиков на рис. 6 впервые становится очевидным, что этот вывод актуален только для интервала обработок не выше $300\text{ }^\circ\text{C}$.

Как следует из фазовой диаграммы системы Cu-Au (см. рис. 1 в работе [6]), температурный интервал существования упорядоченной фазы CuAuI в исследуемом сплаве расположен ниже $300\text{ }^\circ\text{C}$. При более высоких значениях температуры, в области существования фазы CuAuII ($300\text{--}385\text{ }^\circ\text{C}$), на рис. 6 не наблюдается больших различий в значениях электросопротивления образцов, упорядоченных из разных исходных состояний. Можно также обратить внимание на то, что удельное электросопротивление сплава, закаленного из области существования фазы CuAuII , несколько выше, чем имеет сплав, сформировавшийся в температурном интервале фазы CuAuI . Таким образом, возникает необходимость выяснить влияние температуры обработки на формирование упорядоченной структуры в сплаве ЗлМ-80 .

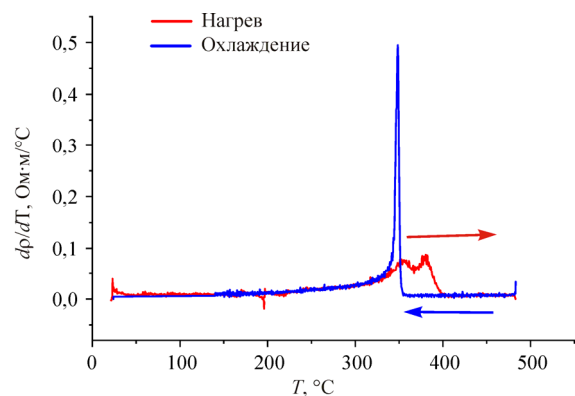
На рис. 7 демонстрируются температурные зависимости электросопротивления (а) и их температурные производные (б), полученные при нагреве и охлаждении исходно деформированного сплава, который был состарен в течение 1 нед. при температуре $250\text{ }^\circ\text{C}$ с последующим охлаждением с печью.

В исходном состоянии после такой длительной обработки электросопротивление сплава достаточно низкое: $\rho = 8,54 \cdot 10^{-8}\text{ Ом}\cdot\text{м}$. Это значение ниже того, что было получено в результате упорядочения путем медленного охлаждения сплава от температуры выше T_c (см. рис. 5). Температурные зависимости электросопротивления этих 2 упорядоченных образцов достаточно близки (можно сравнить рис. 5, а и рис. 7, а). Однако вследствие разных температурных интервалов обработки механизмы формирования этих 2 упорядоченных состояний были различны. Это особенно хорошо выявляется при сравнении графиков температурных производных при нагреве (см. рис. 5, б и рис. 7, б).

ханизмы формирования этих 2 упорядоченных состояний были различны. Это особенно хорошо выявляется при сравнении графиков температурных производных при нагреве (см. рис. 5, б и рис. 7, б).



а



б

Рис. 7. Температурные зависимости электросопротивления (а) и соответствующие температурные производные (б), полученные при нагреве и охлаждении со скоростью $120\text{ }^\circ\text{C/ч}$ сплава ЗлМ-80 , упорядоченного в результате длительного старения при $250\text{ }^\circ\text{C}$

Для понимания процессов, которые происходят в сплаве ЗлМ-80 при старении в разных температурных интервалах, далеко не достаточно проведения только резистометрических исследований. Для этого необходима постановка структурных исследований. Такая работа была выполнена нами ранее с использованием метода РСА [6]. Было показано, что медленное охлаждение от высоких значений температуры приводит к формированию в исследуемом сплаве длинопериодической упорядоченной структуры CuAuII (см. рис. 4 в работе [6]). В свою очередь, в результате длительного отжига разупорядоченного сплава при температуре ниже $300\text{ }^\circ\text{C}$ образуется упорядоченная фаза CuAuI (см. рис. 5 в работе [6]).

Данные, полученные методом РСА [6], помогают понять результаты резистометрических исследований. При анализе графиков на рис. 5 мы обращали внимание на то, что температурная производная электросопротивления при нагреве содержит только один пик в области перехода порядок→беспорядок. Тем самым фиксируется единственное превращение: $\text{CuAuII} \rightarrow \text{беспорядок}$ (A1). На рис. 5, б нет ни одного свидетельства превращения $\text{CuAuI} \rightarrow \text{CuAuII}$.

Перейдем к рассмотрению температурных зависимостей на рис. 7. Сплав в этом случае упорядочивался при температуре 250 °С, т.е. в области существования фазы CuAuI . Действительно, при нагреве данного образца на температурной производной электросопротивления (см. рис. 7, б) четко фиксируются 2 пика, которые соответствуют превращениям: $\text{CuAuI} \rightarrow \text{CuAuII} \rightarrow \text{беспорядок}$ (A1).

В завершение остановимся еще на одной проблеме. При изучении кинетики превращений всегда возникает вопрос: какая доля одной фазы перестроилась в другую? К примеру, упорядоченная структура в исследуемом сплаве может быть однофазной (CuAuI или CuAuII), а также двухфазной ($\text{CuAuI} + \text{CuAuII}$). Какой объем и какой фазы образовался в исследуемом сплаве при использовании разных способов упорядочения (см. рис. 3–5, 7)? Решить эту проблему можно с использованием структурных исследований, например проведением РСА. Однако резистометрические исследования позволяют на качественном уровне провести достаточно быструю оценку соотношения фаз. Действительно, это можно сделать путем сопоставления интегральных интенсивностей соответствующих пиков на графиках температурных производных электросопротивления. К примеру, значения площади 2 пиков на рис. 7, б практически равны. Отсюда следует, что в ходе нагрева вся упорядоченная фаза CuAuI перестроилась в CuAuII , которая затем трансформировалась в разупорядоченную A1 фазу. Аналогичным образом можно проанализировать графики температурных производных электросопротивления, полученные при нагреве деформированного (см. рис. 3, б) и закаленного (см. рис. 4, б) образцов сплава. Становится очевидным, что при нагреве деформированного сплава образуется значительно меньший объем упорядоченной фазы CuAuI , чем формируется в тех же условиях в исходно закаленном материале.

Заключение

Резистометрия является структурно-чувствительным методом исследования различного рода

превращений в металлах и сплавах и, как правило, не используется отдельно от других структурных методик. Действительно, достаточно трудно судить о перестройках структуры, составе и соотношении фаз, основываясь исключительно на графиках температурных зависимостей электросопротивления того или иного материала. Ввиду этого в ходе выполнения данной работы мы постоянно обращались к результатам нашего исследования структуры сплава ЗлМ-80 методом РСА [6]. Кроме того, были использованы результаты проведенных ранее структурных исследований эквиаомного сплава CuAu [1, 3–5, 17–21].

На основе резистометрических экспериментов были получены новые данные о кинетике фазовых превращений беспорядок↔порядок в сплаве ЗлМ-80. Так, было показано, что использование известной методики медленного охлаждения от температуры выше T_c , хорошо себя зарекомендовавшей для упорядочения эквиаомного сплава CuAu [3–5], не является оптимальным для обработки исследуемого сплава. Действительно, упорядоченный таким способом эквиаомный медно-золотой сплав характеризуется совокупностью высоких прочностных и электрических свойств. В сплаве ЗлМ-80 этого не наблюдается. Факторами, которые привели к такому результату, являются чрезвычайно низкая скорость атомного упорядочения сплава ЗлМ-80 и высокая термическая стабильность высокотемпературной упорядоченной фазы CuAuII .

Нами было установлено, что для достижения хорошо упорядоченного состояния необходима длительная (продолжительностью в несколько недель) выдержка исследуемого сплава в области значений температуры ниже 300 °С. Полученные при этом значения удельного электросопротивления (см. рис. 6) лежат существенно ниже кривой 3 на рис. 1, проведенной для хорошо упорядоченного состояния сплава исследованной концентрации. При этом отметим, что достичь минимальных значений электросопротивления при температуре ниже 300 °С нам не удалось: фазовое превращение беспорядок→порядок медленно продолжалось даже после нескольких недель отжига. Таким образом, проведенные эксперименты показали, что приведенная на рис. 1 концентрационная зависимость электросопротивления сплавов системы Cu-Au нуждается в уточнении. Еще одним результатом данной работы является вывод о том, что кинетика атомного упорядочения в сплаве ЗлМ-80 исследована далеко не достаточно.

В ходе представленного резистометрического исследования было построено большое количество различных температурных зависимостей, в том

числе и для хорошо упорядоченного состояния исследованного сплава. Это позволило нам вычислить температурный коэффициент электросопротивления (ТКЭС) упорядоченного сплава ЗлМ-80: $\alpha \approx 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Полученное значение ТКЭС в совокупности с низким значением удельного электросопротивления ($\rho = 7,71 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$) может представлять интерес для практики.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-33-50076).

В ИФМ УрО РАН работа выполнялась в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Давление» № АААА-А18-118020190104-3) и при частичной поддержке УрО РАН (проект № 18-10-2-24).

Список литературы

1. Малышев В.М., Румянцев Д.В. Золото. – М.: Металлургия, 1979. – 288 с.
2. Хольм Р. Электрические контакты. – М.: Изд-во иностр. лит., 1961. – 464 с.
3. Руденко В.К. Упорядочение золотомедных сплавов в результате атомного упорядочения и распада пересыщенного твердого раствора: дис. ... канд. физ.-мат. наук / Ин-т физ. метал. – Свердловск, 1979. – 138 с.
4. Сюткина В.И. Разработка высокопрочных упорядоченных сплавов на основе золота: дис. ... д-ра техн. наук / Ин-т физ. метал. – Свердловск, 1981. – 259 с.
5. Гринберг Б.А., Сюткина В.И. Новые методы упрочнения упорядоченных сплавов. – М.: Металлургия, 1985. – 176 с.
6. Генералова К.Н., Глухов А.В., Волков А.Ю. Рентгеноструктурный анализ кинетики атомного упорядочения по типу $L1_0$ в нестехиометрическом медно-золотом сплаве // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. – 2018. – № 2. – С. 75–85.
7. Волков А.Ю., Казанцев В.А. Влияние исходного состояния на формирование структуры и свойств упорядоченного сплава CuAu // Физика металлов и материаловедение. – 2012. – Т. 113, № 1. – С. 66–76.
8. Volkov A.Yu., Novikova O.S., Antonov B.D. The kinetics of ordering in an equiatomic CuPd alloy: A resistometric study // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – Vol. 581. – P. 625–631.
9. Feder R., Mooney M., Nowick A.S. Ordering kinetics in long-range ordered Cu_3Au // Acta Metallurgica. – 1958. – Vol. 6, № 4. – P. 266–277.
10. Микроструктура и физико-механические свойства сплава Cu–8 ат. % Pd / А.Ю. Волков, А.Е. Костина, Е.Г. Волкова, О.С. Новикова, Б.Д. Антонов // Физика металлов и материаловедение. – 2017. – Т. 118, № 12. – С. 1312–1322.
11. Tanaka K., Ichitsubo T., Koiwa M. Effect of external fields on ordering of FePd // Materials Science and Engineering. – 2001. – Vol. A312. – P. 118–127.

12. Rossiter P.L. Order-disorder and the electrical resistivity of FeCo // Journal of Physics F: Metal Physics. – 1981. – Vol. 11, № 3. – P. 615–621.

13. Johansson C.H., Linde J.O. Röntgenographische und elektrische Untersuchungen der CuAu-Systeme // Ann. Physik. – 1936. – Vol. 25. – P. 1–48.

14. Shiraishi T., Ohta M. Low temperature ageing in equiatomic CuAu and Cu-Au-Pd ternary alloys // Journal of Materials Science. – 1989. – Vol. 24, № 3. – P. 1049–1052.

15. Studies on recrystallization of single-phase copper alloys by resistance measurements / J. Freudenberger, A. Kauffmann, H. Klaub, T. Marr, K. Nenkov, Subramanya Sarma V., L. Schultz // Acta Mater. – 2010. – Vol. 58. – P. 2324–2329.

16. Сюткина В.И., Волков А.Ю. Формирование прочностных свойств упорядоченных сплавов // Физика металлов и материаловедение. – 1992. – № 2. – С. 134–146.

17. Ивченко В.А., Сюткин Н.Н. Атомная структура CuAu в полевым ионном микроскопе // Физика твердого тела. – 1983. – Т. 25, вып. 10. – С. 3049–3054.

18. Волков А.Ю., Антонов Б.Д., Пацелов А.М. Влияние внешних воздействий на доменную структуру эквиатомного сплава CuAu // Физика металлов и материаловедение. – 2010. – Т. 110, № 3. – С. 264–274.

19. Петров Д.А., Колачев Б.А. Старение сплавов меди с золотом // О структуре и свойствах цветных сплавов / под ред. С.М. Воронова. – М.: Изд-во Оборон. пром-сти, 1954. – Вып. 23. – С. 33–44.

20. Ordering and recrystallization of CuAu alloy after cold deformation / B.A. Greenberg, O.V. Antonova, T.S. Boyarshinova, Z.M. Pesina, I.N. Sachanskaya, A.Yu. Volkov, G. Hug // Intermetallics. – 1997. – Vol. 5, № 4. – P. 297–309.

21. Гринберг Б.А., Иванов М.А. Интерметаллиды Ni_3Al и TiAl : микроструктура, деформационное поведение / Урал. отд-ние Рос. акад. наук. – Екатеринбург, 2002. – 359 с.

References

1. Malyshev V.M., Rumyantsev D.V. Zoloto [Gold]. Moscow: Metallurgiya, 1979, 288 p.
2. Khol'm R. Elektricheskie kontakty [Electric contact]. Moscow: Izdatel'stvo inostrannoi literatury, 1961, 464 p.
3. Rudenko V.K. Uporiadochenie zolotomednykh spлавov v rezul'tate atomnogo uporiadocheniia i raspada peresyshchennogo tverdogo rastvora [Streamlining of zolotomedny alloys as a result of atomic streamlining and disintegration of peresyshchenny solid solution]. Ph.D. thesis. Institut fiziki metallov. Sverdlovsk, 1979, 138 p.
4. Siutkina V.I. Razrabotka vysokoprochnykh uporiadochennykh spлавov na osnove zolota [Development of high-strength ordered alloys on the basis of gold]. Ph.D. thesis. Institut fiziki metallov. Sverdlovsk, 1981, 259 p.
5. Grinberg B.A., Siutkina V.I. Nove metody uprochneniia uporiadochennykh spлавov [New methods of hardening of ordered alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1985, 176 p.
6. Generalova K.N., Glukhov A.V., Volkov A.Iu. Rentgenostrukturnyi analiz kinetiki atomnogo uporiadocheniia po tipu $L1_0$ v nestekhiometricheskom medno-zolotom

splave [The X-ray diffraction analysis of kinetics of atomic streamlining on the L10 type in not stoichiometric copper-gold alloy]. *Vestnik Permskogo natsional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Mashinostroyeniye, materialovedeniye*, 2018, no. 2, pp. 75–85.

7. Volkov A.Iu., Kazantsev V.A. Vliianie iskhodnogo sostoianiia na formirovaniye struktury i svoystv uporiadochenogo splava CuAu [Influence of an initial state on formation of structure and properties of ordered CuAu alloy]. *Fizika metallov i metallovedeniye*, 2012, vol. 113, no. 1, pp. 66–76.

8. Volkov A.Yu., Novikova O.S., Antonov B.D. The kinetics of ordering in an equiatomic CuPd alloy: A resistometric study. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, vol. 581, pp. 625–631.

9. Feder R., Mooney M., Nowick A.S. Ordering kinetics in long-range ordered Cu₃Au. *Acta Metallurgica*, 1958, vol. 6, no. 4, pp. 266–277.

10. Volkov A.Iu., Kostina A.E., Volkova E.G., Novikova O.S., Antonov B.D. Mikrostruktura i fiziko-mekhanicheskie svoystva splava Cu–8 at.% Pd [Microstructure and physico-mechanical properties of Cu–8 alloy at. % Pd]. *Fizika metallov i metallovedeniye*, 2017, vol. 118, no. 12, pp. 1312–1322.

11. Tanaka K., Ichitsubo T., Koiwa M. Effect of external fields on ordering of FePd. *Materials Science and Engineering*, 2001, vol. A312, pp. 118–127.

12. Rossiter P.L. Order-disorder and the electrical resistivity of FeCo. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 1981, vol. 11, no. 3, pp. 615–621.

13. Johansson C.H., Linde J.O. Rontgenographische und elektrische Untersuchungen der CuAu-Systeme. *Ann. Physik*, 1936, vol. 25, pp. 1–48.

14. Shiraiishi T., Ohta M. Low temperature ageing in equiatomic CuAu and Cu–Au–Pd ternary alloys. *Journal of Materials Science*, 1989, vol. 24, no. 3, pp. 1049–1052.

15. Studies on recrystallization of single-phase copper alloys by resistance measurements. J. Freudenberger, A. Kaufmann, H. Klaub, T. Marr, K. Nenkov, Subramanya Sarma V., L. Schultz. *Acta Mater.*, 2010, vol. 58, pp. 2324–2329.

16. Siutkina V.I., Volkov A.Iu. Formirovaniye prochnostnykh svoystv uporiadochennykh splavov [Formation of strength properties of ordered alloys]. *Fizika metallov i metallovedeniye*, 1992, no. 2, pp. 134–146.

17. Ivchenko V.A., Siutkin N.N. Atomnaya struktura CuAu v polevom ionnom mikroskope [Atomic structure of CuAu in a field ionic microscope]. *Fizika tverdogo tela*, 1983, vol. 25, iss. 10, pp. 3049–3054.

18. Volkov A.Iu., Antonov B.D., Patselov A.M. Vliianie vneshnikh vozdeystviy na domennuyu strukturu ekvatomnogo splava CuAu [Influence of external impacts on domain structure of equiatomic CuAu alloy]. *Fizika metallov i metallovedeniye*, 2010, vol. 110, no. 3, pp. 264–274.

19. Petrov D.A., Kolachev B.A. Starenie splavov medi s zolotom [About structure and properties of color alloys]. O strukture i svoystvakh tsvetnykh splavov. Ed. S.M. Voronova. Moscow: Izdatel'stvo Oboronnoi promyshlennosti, 1954, iss. 23, pp. 33–44.

20. Ordering and recrystallization of CuAu alloy after cold deformation. B.A. Greenberg, O.V. Antonova, T.S. Boyarshinova, Z.M. Pesina, I.N. Sachanskaya, A.Yu. Volkov, G. Hug. *Intermetallics*, 1997, vol. 5, no. 4, pp. 297–309.

21. Grinberg B.A., Ivanov M.A. Intermetallidy Ni₃Al i TiAl: mikrostruktura, deformatsionnoye povedeniye [Intermetallida Ni₃Al and TiAl: microstructure, deformation behavior]. Ural'skoi otdeleniye Rossiiskoi akademii nauk, Ekaterinburg, 2002, 359 p.

Получено 25.06.2018

Об авторах

Генералова Ксения Николаевна (Пермь, Россия) – аспирант кафедры металловедения, термической и лазерной обработки металлов Пермского национального исследовательского политехнического университета; e-mail: kngeneralova@mail.ru.

Глухов Андрей Васильевич (Екатеринбург, Россия) – инженер лаборатории прочности Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук; e-mail: andrey23542@gmail.com.

Волков Алексей Юрьевич (Екатеринбург, Россия) – доктор технических наук, заведующий лабораторией прочности Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук; e-mail: volkov@imp.uran.ru.

About the authors

Kseniia N. Generalova (Perm, Russian Federation) – Postgraduate Student, Department of Metal Science and Heat Treatment of Metals, Perm National Research Polytechnic University; e-mail: kngeneralova@mail.ru

Andrei V. Glukhov (Ekaterinburg, Russian Federation) – Engineer, Laboratory of Strength, Institute of Metal Physics named after M.N. Mischeev of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences; e-mail: andrey23542@gmail.com.

Aleksei Yu. Volkov (Ekaterinburg, Russian Federation) – Doctor of Technical Science, Head, Laboratory of Strength, Institute of Metal Physics named after M.N. Mischeev of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences; e-mail: volkov@imp.uran.ru.