

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. – Т. 20, № 2. – С. 75–85. DOI: 10.15593/2224-9877/2018.2.09

Generalova K.N., Glukhov A.V., Volkov A.Y. Kinetics of atomic ordering by  $L1_0$ -type in non-stoichiometric copper-gold alloy: x-ray analysis. *Bulletin PNRPU. Mechanical engineering, materials science*, 2018, vol. 20, no. 2, pp. 75–85. DOI: 10.15593/2224-9877/2018.2.09

---

**ВЕСТНИК ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение**  
**Т. 20, № 2, 2018**  
**Bulletin PNRPU. Mechanical engineering, materials science**  
<http://vestnik.pstu.ru/mm/about/inf/>

---

DOI: 10.15593/2224-9877/2018.2.09  
УДК 539.26:548.313.3

**К.Н. Генералова<sup>1</sup>, А.В. Глухов<sup>2</sup>, А.Ю. Волков<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия

<sup>2</sup> Институт физики металлов им. М.Н. Михеева  
Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия

**РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ КИНЕТИКИ АТОМНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ ПО ТИПУ  $L1_0$**   
**В НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОМ МЕДНО-ЗОЛОТОМ СПЛАВЕ**

Упорядоченный эквиатомный сплав CuAu (Cu–75 мас. % Au) нашел применение на практике как контактный материал в системах управления авиакосмической техники. Формирование в нем сверхструктуры типа  $L1_0$  приводит к снижению удельного электросопротивления приблизительно в 2,5 раза, а образующиеся при этом с-доменные границы повышают прочностные свойства.

В настоящее время технике требуются новые сплавы, с более высокими прочностными свойствами. Рассматривается нестехиометрический золото-медный сплав, имеющий более высокое содержание золота: Cu–80 мас. % Au. Физико-механические свойства этого золото-медного сплава практически не изучены, кинетика его атомного упорядочения не исследовалась, термическая стабильность формирующихся в нем упорядоченных фаз CuAuI и CuAuII неизвестна. Целью данной работы является изучение кинетики атомного упорядочения в сплаве Cu–80 мас. % Au с использованием метода рентгеноструктурного анализа.

Исследованием установлено, что скорость атомного упорядочения сплава Cu–80 мас. % Au много ниже по сравнению с хорошо изученным эквиатомным сплавом CuAu. В работе описана методика оценки степени дальнего порядка, приведены конкретные примеры расчетов на основе полученных рентгенограмм. Показано, что старение закаленного сплава в течение 1 мес. при температуре 200 °C не приводит к формированию в нем хорошо упорядоченного состояния. Степень дальнего порядка после аналогичной термобработки предварительно деформированного сплава еще ниже. Сделан вывод, что предварительная деформация исследуемого сплава не приводит к ускорению фазового превращения, что не характерно для большинства упорядочивающихся систем. В работе также обнаружена высокая термическая стабильность упорядоченной орторомбической фазы CuAuII. Такая сверхструктура характеризуется большим количеством границ различного типа, что может быть использовано для упрочнения материала.

Полученные результаты представляют как научный, так и практический интерес.

**Ключевые слова:** сплав медь–золото, эквиатомный, фазовые превращения, сверхструктура, атомный дальний порядок, структурные методы исследования, анализ рентгеновских дифракций, область когерентного рассеяния, тетрагональность, деформированное состояние.

**K.N. Generalova<sup>1</sup>, A.V. Glukhov<sup>2</sup>, A.Y. Volkov<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

<sup>2</sup> M.N. Miheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of Russian Academy of Sciences,  
Ekaterinburg, Russian Federation

**KINETICS OF ATOMIC ORDERING BY  $L1_0$ -TYPE**  
**IN NON-STOICHIOMETRIC COPPER-GOLD ALLOY: X-RAY ANALYSIS**

The ordered equiatomic CuAu (Cu-75 wt. % Au) alloy has been used in practice as a contact material in aerospace control systems. The formation of a superstructure of the  $L1_0$  type in this alloy leads to a decrease in the resistivity approximately by a factor of 2.5, and resulting in c-domain boundaries increase the strength properties.

At present, the technology requires new alloys, with higher strength properties. In this paper are consider a non-stoichiometric gold-copper alloy containing a higher gold content: Cu-80 mass% Au. The physical and mechanical properties of this alloy have not been studied, the kinetics of its atomic ordering has not been discovered, the thermal stability of the ordered CuAuI and CuAuII phases is unknown. The aim of this work is to study the kinetics of atomic ordering in the Cu-80 mass. % Au alloy using the X-ray diffraction analysis method.

It is researched that the rate of atomic ordering of the alloy Cu-80 mass. % Au is much lower compared to the well-studied equiatomic CuAu alloy. In this paper, a technique for estimating the degree of long-range order is described, specific examples of calculations based on the obtained X-ray diffraction patterns are given. It is shown that aging of the quenched alloy for 1 month at a temperature of 200 °C does not lead to the formation of a well-ordered state in it. The degree of long-range order after a similar heat treatment of the previously deformed alloy is even lower. It is concluded that the preliminary deformation of the investigated alloy does not lead to an acceleration of the phase transformation, which

is not typical for the majority of ordering systems. The work also revealed a high thermal stability of the ordered orthorhombic phase CuAuI. Such a superstructure is characterized by a large number of boundaries of various types, which can be used to harden the material.

The obtained results represent both scientific and practical interest.

**Keywords:** copper-gold alloy, phase transformations, superstructure, atomic long-range order, structural methods of investigation, X-ray diffraction analysis, coherent scattering region, tetragonality, deformed state.

### Введение

Сплавы на основе золота достаточно широко используются на практике: их применяют для изготовления ювелирных сплавов [1], солнцезащитных фильтров [2], в биомедицине и химических технологиях [3] и т.д. Важной областью применения сплавов золота является приборостроение: коррозионно-стойкие проводники и покрытия, припои для ответственных деталей и др. [4]. Контактные пары для передачи слабого электрического сигнала с вращающихся узлов в приборах управления авиакосмической техники также изготавливаются из сплавов золота [5]. К материалу таких контактных пар применяют очень жесткие требования: он должен иметь целый набор высоких физико-механических свойств (электропроводность, прочность, упругость, коррозионную стойкость). Кроме того, для стабильной работы при включении и выключении детали контактной пары должны иметь пониженную взаимную диффузию. За рубежом для изготовления контактной пары используют сплавы с высоким содержанием золота, платины, палладия и серебра [6]. Как правило, для упрочнения таких сплавов используется сильная пластическая деформация [7].

Атомно-упорядоченные сплавы золото–медь со сверхструктурой типа  $L1_0$  характеризуются высокими прочностными свойствами и пониженным электросопротивлением. Кроме того, ввиду высокого содержания золота (около 75 мас. %) они обладают высокой коррозионной стойкостью. Также известно, что скорость диффузии в упорядоченных сплавах в разы меньше, чем в тех же сплавах, находящихся в разупорядоченном состоянии. Набор таких высоких функциональных свойств позволил использовать эквиатомный сплав CuAu в упорядоченном состоянии для применения в качестве контактного материала в ответственных узлах и приборах управления [8]. Вследствие применения на практике кинетика атомного упорядочения эквиатомного сплава CuAu хорошо изучена, процессы перестройки ГЦК-разупорядоченной фазы в ГЦТ-упорядоченную по типу  $L1_0$  в целом понятны, исследованию структуры и свойств сплава в различных структурных состояниях посвящено большое количество работ [8–10].

В настоящее время возникла потребность в новых контактных материалах с повышенными

прочностными свойствами и низким электросопротивлением. Сплав золото–медь с более высоким содержанием золота удовлетворяет этим требованиям: прочностные свойства сплава Cu–80 мас. % Au выше по сравнению с эквиатомным CuAu при сопоставимом удельном электросопротивлении. Согласно фазовой диаграмме (рис. 1) ниже определенной, критической, температуры в сплаве меди с 80 мас. % золота происходят процессы атомного упорядочения. Температура, при которой происходит фазовое превращение беспорядок↔порядок, называется критической температурой упорядочения ( $T_c$ ). Согласно фазовой диаграмме  $T_c$  в сплаве Cu–80 мас. % Au составляет  $\approx 380$  °С.

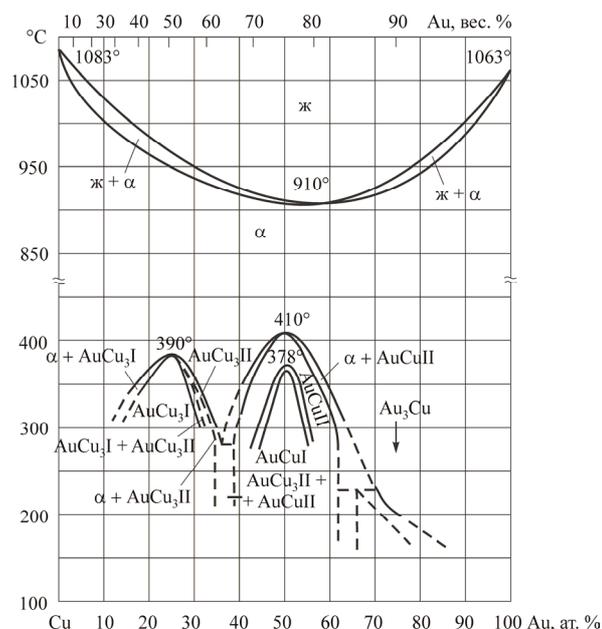


Рис. 1. Фазовая диаграмма золото–медь

На рис. 1 хорошо видно, что в зависимости от температуры обработки этот сплав может находиться в различных структурных состояниях: разупорядоченном и упорядоченном по типу CuAuI или CuAuII. Между вышеперечисленными фазами имеются температурные интервалы двухфазных состояний.

Схемы кристаллических решеток медно-золотого сплава представлены на рис. 2. В высокотемпературной области сплав Cu–80 мас. % Au имеет разупорядоченную ГЦК-решетку. На рис. 2, а хорошо видно, что атомы каждого сорта в такой решетке расположены случайным образом. В низ-

котемпературной области в сплаве формируется сверхструктура типа  $L1_0$  (см. рис. 2, б). На рисунке хорошо видно, что при упорядочении по типу  $L1_0$  атомы каждого сорта поочередно занимают одну из плоскостей типа (100) исходной ГЦК-решетки. Наличие выделенного направления в расположении атомов приводит к возникновению тетрагональности упорядоченной решетки. При этом параметры  $a$  и  $b$  исходной решетки несколько увеличиваются, а параметр  $c$  уменьшается. Известно, что степень тетрагональности кристаллической решетки эквиатомного сплава  $CuAu$  составляет  $c/a = 0,92$  [11]. Перестройка кристаллической решетки сплава в ходе атомного упорядочения приводит к сильным внутренним напряжениям. В литературе неоднократно обсуждалось коробление и самопроизвольное растрескивание при упорядочении медно-золотых сплавов после закалки от высокой температуры [12].

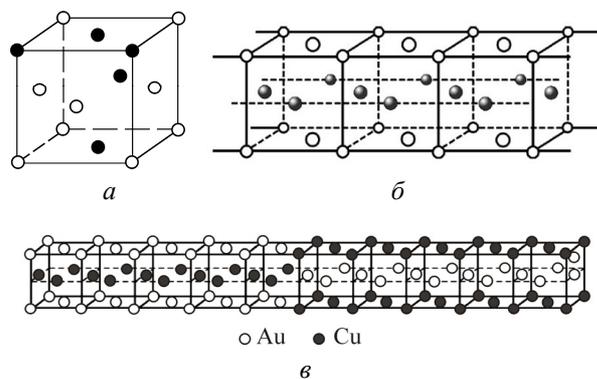


Рис. 2. Схематическое изображение кристаллических решеток, формирующихся в сплаве  $Cu-80$  мас. %  $Au$ :  
 а – ГЦК-решетка разупорядоченного сплава;  
 б – сверхструктура  $L1_0$ ; в – сверхструктура  $CuAuII$

В температурном интервале от 380 до 300 °С в этом сплаве формируется сложная орторомбическая фаза, упорядоченная по типу  $CuAuII$  (см. рис. 2, в). Она состоит из состыкованных между собой по направлению  $b$  10 ячеек, упорядоченных по типу  $L1_0$ . Антифазная граница (АФГ), проходящая посередине длинной трансляции этой решетки, делит ее таким образом, что заполненные атомами золота плоскости типа (001) с другой стороны АФГ сменяются плоскостями, заполненными атомами меди. Фактически упорядоченная по типу  $CuAuII$  решетка является примером одномерной длиннопериодной структуры.

Анализ литературных данных выявил, что кинетика атомного упорядочения в сплаве  $Cu-80$  мас. %  $Au$  практически не изучена, неизвестны также оптимальные термообработки, позволяющие сформировать в этом сплаве набор вы-

соких функциональных характеристик. Кроме того, физико-механические свойства сплава со структурой, упорядоченной по типу  $CuAuII$ , практически не исследовались, термическая стабильность этой фазы при пониженных значениях температуры ранее не изучалась, влияние двухфазного упорядоченного состояния ( $CuAuI + CuAuII$ ) на структуру и свойства сплава неизвестно. Мы планируем постепенно ответить на все эти вопросы. Однако на начальном этапе исследования необходимо понять влияние нестехиометрии на кинетику атомного упорядочения.

Целью данного исследования является изучение кинетики атомного упорядочения по типу  $L1_0$  в золотомедном сплаве нестехиометрического состава ( $Cu-80$  мас. %  $Au$ ) с использованием рентгеноструктурного анализа.

### Материалы и методы

В работе исследовали сплав золото–медь, содержащий 80 мас. % золота (или  $Cu-56$  ат. %  $Au$ ). Далее этот сплав будет обозначаться как ЗМ-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. Слитки подвергались деформации прокаткой до толщины 3 мм и отжигались при температуре 600 °С в течение 1 ч, после чего следовали охлаждение с печью до 450 °С и закалка в воду. Затем вновь следовала прокатка до получения пластинок толщиной 0,3 мм.

В работе исследовались образцы в виде пластинок толщиной 0,3 мм, 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 с последующей закалкой в воду. Температура старения имела следующие значения: 200, 250, 300, 325, 350 и 375 °С; время выдержки составляло от 10 мин до 4 нед. Для получения хорошо упорядоченного состояния сплава образец после отжига при 600 °С охлаждался до комнатной температуры со скоростью 120 °/ч. Все термообработки выполнялись в вакуумированных кварцевых или стеклянных ампулах.

Рентгеноструктурный анализ (далее – РСА) выполнялся на дифрактометре DMAX 2200 фирмы Rigaku методом непрерывной съемки со скоростью 4 °/мин. Излучение  $Cu-K\alpha$  было монохроматизиро-

вано графитовым монокристаллом. На основе анализа уширения рентгеновских пиков определяли размер областей когерентного рассеивания (ОКР) по методике, представленной в работе [10]. Степень дальнего порядка на основе данных РСА определяли по методике, разработанной Буйновым [13], развитой в работе [14] и описанной в статье [15]. Применение этих методик будет описано ниже на конкретных примерах.

Микротвердость измеряли на микротвердомере КВ 30 S с нагрузкой в 50 г.

### Результаты работы и их обсуждение

Изучение кинетики фазового превращения беспорядок→порядок подразумевает анализ температурно-временных параметров формирования атомного дальнего порядка из разупорядоченного состояния сплава. Как было описано выше, в нашей работе было получено 2 исходных состояния сплава: разупорядоченное состояние достигалось либо сильной деформацией (90 %), либо закалкой от температуры выше  $T_c$ . Таким образом, для понимания кинетики атомного упорядочения на 1-м этапе исследования необходимо изучить исходное (разупорядоченное) и конечное (хорошо упорядоченное) состояния образцов.

#### Исходное, разупорядоченное состояние

На рис. 3 представлены рентгенограммы сплава ЗлМ-80 в 2 исходных состояниях: деформированном и закаленном. Как следует из фазовой диаграммы на рис. 1, в разупорядоченном состоянии исследуемый сплав имеет ГЦК-решетку. Это подтверждают полученные данные: на рентгенограммах (см. рис. 3) наблюдаются характерные для ГЦК-решетки пики с высокой интенсивностью.

Несмотря на одинаковое, разупорядоченное, состояние, на рис. 3 хорошо заметны отличия

рентгенограмм, полученные с закаленного и деформированного образцов сплава. Это вызвано разными подходами к формированию разупорядоченного состояния в нем. Структурные пики закаленного образца более интенсивные и узкие по сравнению со структурными пиками деформированного сплава.

Напомним, что закалку сплава проводили по режиму: выдержка 1 ч при температуре 600 °С, охлаждение вместе с печью до температуры 450 °С с последующей закалкой в воду. Ранее в различных работах неоднократно была описана повышенная хрупкость закаленных образцов сплава CuAu, что проявлялось в их самопроизвольном разрушении в ходе упорядочения [12, 16]. Было установлено [16], что это вызвано высокой скоростью роста упорядоченных микродоменов с разной ориентировкой тетрагональной оси  $c$ , которые формируются в сплаве в процессе закалки. В ходе прямых наблюдений [17] показано, что размер таких микродоменов в закаленном сплаве составляет 20–30 Å. Причем чем выше температура закалки, тем большее количество таких микродоменов образуется. Был сделан вывод, что закалку сплава CuAu следует проводить от значений температуры, находящихся в непосредственной близости от  $T_c$  [11].

Дифракционные пики на рентгенограмме деформированного сплава характеризуются заметным уширением по сравнению с закаленным образцом. Это вызвано уменьшением размеров характерных структурных элементов в деформированном материале (иными словами, областей когерентного рассеивания – ОКР), что приводит к уширению линий на рентгенограмме. Применение известных методик [10] позволяет определить средний размер ОКР на основе анализа уширения пиков.

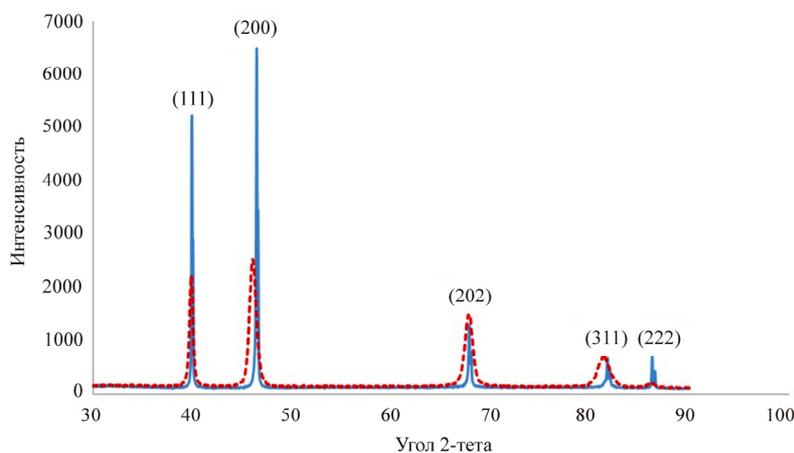


Рис. 3. Рентгенограммы сплава ЗлМ-80 в исходном закаленном и деформированном состояниях: — закаленный сплав; - - - деформированный сплав

Для определения размеров ОКР выбрали и построили часть рентгенограммы деформированного сплава, содержащую отдельный пик вблизи заданного угла  $2\theta$ . Рассчитывали уширение пика  $\beta(2\theta)$  на полувысоте максимума (FWHM) в градусах, переводили полученное значение в радианы:

$$\beta(2\theta) = \sqrt{(\text{FWHM})^2 - (\text{FWHM}_{\text{эталон}})^2}, \quad (1)$$

где FWHM – общее уширение дифракционной линии для исследуемого образца;  $\text{FWHM}_{\text{эталон}}$  – общее уширение дифракционной линии для эталона (в качестве эталона выступал аналогичный пик закаленного сплава).

Результаты, полученные из расчетов по формуле (1), использовали для оценки размера ОКР  $D$  по формуле Шеррера

$$D = K \frac{\lambda}{\beta \cos \theta},$$

где  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения, нм;  $\theta$  – половина угла рассеяния, град;  $K$  – расчетный коэффициент, определяемый формой пика,

$$K = 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} = 0,94.$$

Результаты расчета, полученные для разных пиков, сведены в табл. 1.

Таблица 1

Размер ОКР в деформированном на 90 % сплаве ЗлМ-80

№ п/п	Рентгеновский максимум	Средний размер ОКР, нм
1	(200)	13
2	(202)	10
3	(311)	9

Таким образом, среднее значение размера ОКР в деформированном на 90 % сплаве ЗлМ-80 на основе анализа уширения 3 пиков составляет ~10 нм. Полученный результат позволяет объяснить несовпадение некоторых рентгеновских пиков на рис. 3. Дело в том, что при таком малом размере ОКР большой вклад в формирование рентгеновских пиков вносит сильно дефектная матрица с большим количеством дислокаций, вакансий и других дефектов. Это приводит к отклонению положений рентгеновских пиков от своих равновесных состояний. К примеру, аналогичное явление (отклонение структурных пиков в сторону меньших углов) наблюдалось в сильно деформированном сплаве Cu–Pd [15]. По нашим оценкам, размер зерна в закаленном сплаве составляет ~30 мкм, и в

данном случае такое состояние материала вполне может рассматриваться как равновесное.

На основе полученных результатов можно сделать вывод, что деформация на 90 % позволяет сформировать в сплаве ЗлМ-80 высоко дефектную структуру. Как правило, такая структура обладает высокими прочностными свойствами. Однако для практических приложений такое состояние использовать весьма проблематично: сильно деформированные материалы имеют малую пластичность и высокое удельное электросопротивление [18]. Функциональные свойства закаленного сплава ЗлМ-80 не представляют интереса для практики.

### *Хорошо упорядоченное состояние сплава ЗлМ-80*

Для получения хорошо упорядоченного состояния образец охлаждался со скоростью 120 °/ч после 1-часового отжига при температуре 600 °С. Как было показано в работе [16], именно медленное охлаждение от температуры выше  $T_c$  позволяет сформировать в эквиприомном сплаве CuAu высокую степень атомного дальнего порядка с минимальными внутренними напряжениями, вызванными перестройкой ГЦК-решетки в ГЦТ.

На рис. 4 представлена рентгенограмма исследуемого сплава в полученном структурном состоянии.

При сравнении рентгенограмм на рис. 4 и 3 хорошо видна разница в количестве пиков. Значительно большее количество отражений от хорошо упорядоченного сплава вызвано несколькими причинами. Во-первых, можно заметить, что пик  $(200)_{\text{ГЦК}}$  после упорядочения разбился на 2 пика –  $(200)_{\text{ГЦТ}}$  и  $(002)_{\text{ГЦТ}}$ . Аналогично пик  $(220)_{\text{ГЦК}}$  разбился на пики  $(220)_{\text{ГЦТ}}$  и  $(202)_{\text{ГЦТ}}$ . Это вызвано перестройкой кубической решетки в тетрагональную: выше мы уже упоминали, что при этом параметры  $a$  и  $b$  несколько увеличиваются, а параметр  $c$  уменьшается. Как результат, на начальных стадиях атомного упорядочения исходный пик  $(200)_{\text{ГЦК}}$  начинает снижать свою интенсивность, при этом справа и слева от него начинают появляться своеобразные «плечи». В процессе дальнейшего упорядочения на месте этих «плечей» постепенно формируются пики  $(200)_{\text{ГЦТ}}$  и  $(002)_{\text{ГЦТ}}$ . На рис. 4 хорошо видно, что интенсивность этих 2 новых пиков различается. Это объясняется так называемым фактором повторяемости: плоскостей, чередующихся с межплоскостным параметром  $c$ , в 2 раза меньше по сравнению с плоскостями с межплоскостным параметром  $a$ . Как результат, интенсивность пика  $(200)_{\text{ГЦТ}}$  в 2 раза выше по сравнению с  $(002)_{\text{ГЦТ}}$ . Кроме того, справа и слева от

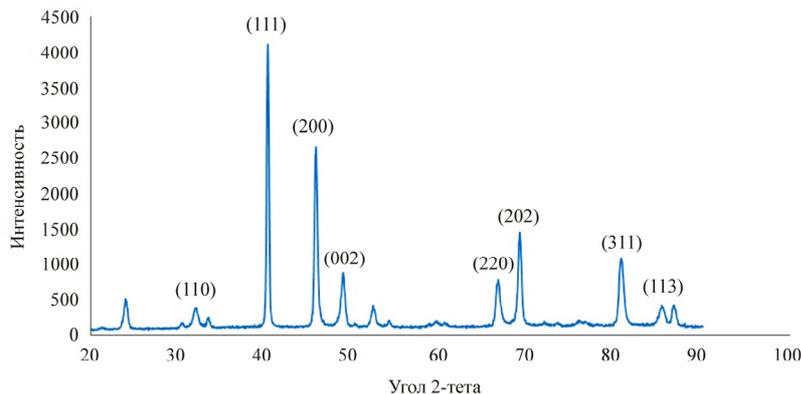


Рис. 4. Рентгенограмма сплава ЗлМ-80, полученная медленным охлаждением от 600 °С

некоторых пиков (к примеру, (110)) хорошо видны пики малой интенсивности. Это так называемые сателлиты, формирование которых обусловлено отражениями от орторомбической длиннопериодной сверхструктуры CuAuII.

Таким образом, эксперимент по формированию в исследуемом сплаве хорошо упорядоченного состояния привел к получению неожиданного результата: даже при низкой скорости охлаждения в материале сохраняется двухфазная упорядоченная структура (CuAuI + CuAuII). Этот результат интересен с практической точки зрения: длиннопериодная структура имеет большое количество различных границ, что можно использовать для упрочнения материала. Таким образом, двухфазный упорядоченный сплав ЗлМ-80 может демонстрировать повышенные механические свойства.

#### Длительные изотермические отжиги

Для изучения кинетики фазового превращения беспорядок→порядок сплавы в закаленном и деформированном состояниях подвергались старению продолжительностью от 10 мин до 4 нед. при различных значениях температуры ниже  $T_c$  (от 200 до 375 °С). Для фиксации полученного структурного состояния образцы подвергались закалке от температуры старения.

На рис. 5 представлены рентгенограммы образцов, состаренных при температуре 200 °С в течение 4 нед.

На полученной рентгенограмме отсутствуют сателлитные пики, которые наблюдаются на рентгенограмме образца после медленного охлаждения (см. рис. 4). Это полностью соответствует фазовой диаграмме: при такой низкой температуре длиннопериодная структура CuAuII не формируется.

Проведенные эксперименты показали, что скорость атомного упорядочения исследуемого сплава при данной температуре чрезвычайно мала. Особенно это хорошо видно на рентгенограмме

предварительно деформированного сплава: пик (002)<sub>ГЦТ</sub> остается практически не сформировавшимся даже после такого длительного отжига. К этому же выводу можно прийти, анализируя форму пиков: на рентгенограмме предварительно деформированного сплава отмечается их заметное уширение. Таким образом, из рентгенограмм на рис. 5 следует, что отжиг предварительно деформированного сплава ЗлМ-80 при температуре 200 °С в течение 4 нед. привел к получению начальных стадий упорядочения, матрица при этом остается практически нерекристаллизованной. Исходя из этого результата, степень дальнего порядка на разных этапах старения определяли только для предварительно закаленного сплава.

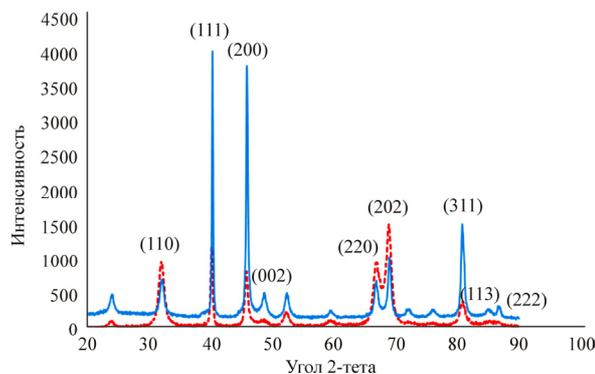


Рис. 5. Рентгенограммы образцов сплава ЗлМ-80 после старения при 200 °С 4 нед. из различных исходных состояний: - - - деформированный сплав; — закаленный сплав

Степень дальнего порядка  $S$  определяли из соотношения сверхструктурных и структурных рефлексов:

$$S = \sqrt{\frac{\left(\frac{I_{\text{сверхстр}}}{I_{\text{структурн}}}\right) S < 1}{\left(\frac{I_{\text{сверхстр}}}{I_{\text{структурн}}}\right) S = 1}}$$

где числитель – отношение интегральных интенсивностей сверхструктурного и структурного пиков при неполном упорядочении ( $S < 1$ ), знаменатель – отношение пиков в хорошо упорядоченном сплаве ( $S \approx 1$ ). Для получения эталона – хорошо упорядоченного сплава – мы пытались использовать медленное охлаждение образца от температуры выше  $T_c$  (см. рис. 4). Однако присутствие длиннопериодной фазы  $CuAuII$  не позволяет использовать эту рентгенограмму для расчетов. Ввиду этого в качестве эталона хорошо упорядоченного сплава  $ZnM-80$  со сверхструктурой типа  $L1_0$  была использована синтезированная рентгенограмма, полученная расчетным методом в программе Karina.

Результаты определения степени дальнего порядка после длительных отжигов исходного закаленного сплава представлены в табл. 2.

После двухнедельного старения закаленного сплава при температуре  $200\text{ }^\circ\text{C}$  степень дальнего порядка в образцах составляет  $S \approx 0,56$ . При увеличении продолжительности старения до 4 нед. степень дальнего порядка несколько увеличивается (до  $S \approx 0,65$ ), но еще далеко не достаточна. Использовать такой материал в практических целях нецелесообразно: он имеет нестабильное, двухфазное состояние, его удельное электросопротивление также неоптимально.

Как правило, для ускорения различных реакций используется повышение температуры обработки. Однако температурно-временная зависимость фазового превращения беспорядок→порядок в исследуемом сплаве имеет  $s$ -образный вид [19]. При низких значениях температуры диффузия мала, поэтому перестройка структуры происходит с минимальной скоростью. Мы продемонстрировали это на рис. 5. Максимальная температура старения в нашем исследовании составляла  $375\text{ }^\circ\text{C}$ . Эта температура находится на границе перехода порядок→беспорядок (см. рис. 1), переохлаждение минимально, поэтому скорость появления зародышей упорядочения должна быть низкой. Действительно, по нашим результатам кинетика атомного упорядочения при этой температуре приблизительно такая же, как при температуре  $200\text{ }^\circ\text{C}$ .

Проведенным исследованием установлено, что температурным интервалом максимальной скорости атомного упорядочения по типу  $L1_0$  в сплаве  $ZnM-80$  является  $300\text{--}350\text{ }^\circ\text{C}$ . В табл. 3 приведены данные расчета степени дальнего порядка после старения закаленного сплава в течение 1 нед. при температуре  $325\text{ }^\circ\text{C}$ .

Как хорошо видно из табл. 3, через 1 нед. старения при температуре  $325\text{ }^\circ\text{C}$  в исследуемом сплаве достигается такая же степень дальнего по-

Таблица 2

Расчет степени дальнего порядка в исследуемом сплаве в зависимости от продолжительности старения при  $200\text{ }^\circ\text{C}$

Режим термообработки	Сравниваемые пары пиков		$S < 1$	$S = 1$	Степень дальнего порядка
	Сверхструктурный пик	Структурный пик	$\frac{I_{\text{сверхстр}}}{I_{\text{структурн}}}$	$\frac{I_{\text{сверхстр}}}{I_{\text{структурн}}}$	
Закаленный, $200\text{ }^\circ\text{C}$ , 2 нед.	001	111	0,146	0,23	0,562
	112	311	0,116	0,4	
Закаленный, $200\text{ }^\circ\text{C}$ , 4 нед.	001	111	0,146	0,23	0,656
	310	311	0,093	0,15	
	112	311	0,116	0,4	
	112	220	0,2	0,8	

Таблица 3

Расчет степени дальнего порядка после старения сплава при  $325\text{ }^\circ\text{C}$  1 нед.

Режим термообработки	Сравниваемые пары пиков		$S < 1$	$S = 1$	Степень дальнего порядка
	Сверхструктурный пик	Структурный пик	$\frac{I_{\text{сверхстр}}}{I_{\text{структурн}}}$	$\frac{I_{\text{сверхстр}}}{I_{\text{структурн}}}$	
Закаленный, $325\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 нед.	001	111	0,056	0,225	0,653
	201	111	0,1375	0,23	
	001	200	0,057	0,12	

рядка ( $S \approx 0,65$ ), как после месячной выдержки при температуре 200 °С. Сравнение полученных результатов с известными данными по эквивалентному сплаву CuAu позволяет уверенно заключить, что скорость атомного упорядочения в сплаве ЗлМ-80 существенно ниже. К примеру, в работе [20] было показано, что отжиг при температуре 250 °С в течение нескольких часов позволяет практически полностью упорядочить эквивалентный сплав.

Выше обсуждались результаты РСА, которые дают представление о кинетике перестройки структуры, но не позволяют понять, что при этом происходит со свойствами. В то же время известно [4, 16], что атомное упорядочение сильно влияет на все физико-механические свойства золотомедного сплава. Кривые на рис. 6 показывают, как изменяется микротвердость от логарифма времени выдержки при 350 °С закаленного и деформированного образцов исследуемого сплава.

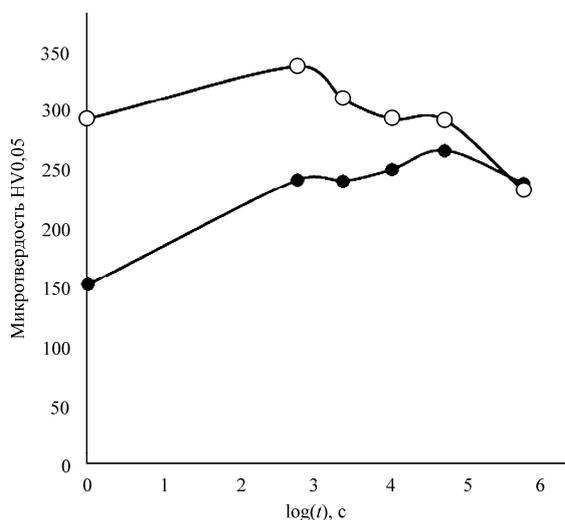


Рис. 6. Зависимость микротвердости сплава ЗлМ-80 от логарифма времени выдержки при температуре 350 °С: ● — закаленный сплав; ○ — деформированный сплав

Можно видеть, что вне зависимости от исходного состояния на начальном этапе упорядочения микротвердость образцов растет. Это вызвано большим количеством упругих напряжений, которые возникают при перестройке решетки ГЦК→ГЦТ. На рис. 6 хорошо видно, что прочностные свойства закаленного сплава в ходе упорядочения существенно возрастают. В исходно деформированном материале на определенном этапе отжига начинаются процессы рекристаллизации, что приводит к снижению микротвердости. Микротвердость образцов становится равной лишь через 1 нед. старения при 350 °С, что указывает на практически полное завершение фазового превращения. Анализ изменения электросопротивления

в ходе фазового превращения беспорядок→порядок мы планируем посвятить отдельную работу.

Полученные результаты показывают необходимость проведения комплексного исследования для установления методов и подходов, которые позволят за минимальный промежуток времени сформировать в исследуемом сплаве ЗлМ-80 структурное состояние, представляющее интерес с точки зрения практического использования.

### Обсуждение результатов

Как было указано выше, конечной целью нашего исследования является разработка контактного материала с повышенными прочностными свойствами и низким электрическим сопротивлением. Опираясь на результаты предыдущих исследований, мы предположили, что нестехиометрический медно-золотой сплав ЗлМ-80 в упорядоченном состоянии должен обладать набором искомых характеристик. Однако кинетика атомного упорядочения в данном сплаве была неизвестна, вопрос о влиянии исходного состояния на формирование упорядоченной структуры в данном сплаве также ранее не рассматривался. Фактически в данной работе мы приступили к изучению эволюции структуры и свойств сплава ЗлМ-80 в процессе фазового превращения беспорядок→порядок.

В данной работе в основном описаны РСА-результаты. Однако и этих данных достаточно, чтобы сделать ряд интересных заключений. Во-первых, исследуемый сплав — один из немногих, в которых предварительная деформация не приводит к ускорению фазового превращения. Как правило, при отжиге деформированных сверхструктур одновременно осуществляются 2 твердотельные реакции: рекристаллизация и атомное упорядочение [21]. В этом случае граница нового, растущего зерна разделяет не только рекристаллизованный участок от нерекристаллизованной матрицы, но и является межфазной границей. Как результат, эти 2 реакции взаимно ускоряют друг друга [22].

В исследуемом сплаве описанный вариант не реализуется. Как хорошо видно на рис. 5, рентгеновский пик (002)<sub>ГЦТ</sub> практически не успел сформироваться после отжига предварительно деформированного сплава в течение 1 мес. при температуре 200 °С. В свою очередь, рентгенограмма, полученная после аналогичного отжига закаленного сплава, характеризуется вполне четкими и интенсивными пиками. В то же время расчет степени дальнего порядка выявил, что даже такая большая продолжительность отжига далеко не достаточна для получения хорошо упорядоченного состояния в сплаве ЗлМ-80. Очевидно, что для снижения

времени отжига необходимо проводить старение при повышенных значениях температуры. Проведенным исследованием установлено, что максимальная скорость фазового превращения в исследуемом сплаве приходится на температурный интервал 300–350 °С (см. табл. 3 и рис. 6). Однако, как показывает фазовая диаграмма, при температуре выше ~300 °С в исследуемом сплаве начинается формирование длиннопериодной структуры  $\text{CuAuII}$ . Влияние этой фазы, а также двухфазного ( $\text{CuAuI} + \text{CuAuII}$ ) состояния на физико-механические свойства медно-золотых сплавов практически не изучено.

Еще одним интересным результатом нашей работы является выяснение высокой стабильности сверхструктуры  $\text{CuAuII}$  в исследуемом сплаве. Как следует из рентгенограммы на рис. 4, отражения от орторомбической фазы четко фиксируются после медленного (со скоростью 120 °/ч) охлаждения от температуры 600 °С. Если сравнивать с известными результатами по эквиаtomному сплаву  $\text{CuAu}$ , то в нем переход из длиннопериодной фазы  $\text{CuAuII}$  в  $\text{CuAuI}$  успевал произойти при более высоких значениях скорости охлаждения. С другой стороны, с точки зрения стоящей перед нами задачи по разработке высокопрочного контактного материала полученный результат, скорее, обнадеживает. Действительно, в таком двухфазном ( $\text{CuAuI} + \text{CuAuII}$ ) упорядоченном сплаве формируется большое количество границ различного рода (межзеренных,  $c$ -доменных, термических АФГ и периодических АФГ). Как известно, такие границы являются прочными, но преодолимыми препятствиями для движущихся дислокаций [23].

Как результат, прочностные свойства двухфазного ( $\text{CuAuI} + \text{CuAuII}$ ) сплава  $\text{ЗлМ-80}$  могут быть достаточно высокими, а электросопротивление – низким, характерным для упорядоченных сплавов.

В настоящее время мы проводим резистометрическое исследование, а также измеряем микротвердость и проводим механические испытания образцов сплава  $\text{ЗлМ-80}$  в различных структурных состояниях. Полученные в данной работе РСА-результаты, а также набор новых данных позволят нам построить кинетическую  $c$ -кривую фазового превращения беспорядок→порядок в зависимости от исходного состояния нестехиометрического сплава  $\text{ЗлМ-80}$ . Результаты данной работы представляют как научный, так и практический интерес.

### Выводы

1. Максимальная скорость атомного упорядочения в сплаве  $\text{Cu-80 мас. \% Au}$  приходится на

температурный интервал 300–350 °С, и она много ниже скорости упорядочения эквиаtomного сплава  $\text{CuAu}$ .

2. В отличие от большинства упорядочивающихся систем скорость атомного упорядочения сплава  $\text{ЗлМ-80}$  нельзя увеличить предварительной деформацией.

3. Орторомбическая упорядоченная фаза  $\text{CuAuII}$ , сформировавшаяся в сплаве  $\text{ЗлМ-80}$ , имеет высокую термическую стабильность и сохраняется в материале даже после длительных низкотемпературных отжигов.

4. Двухфазное упорядоченное состояние ( $\text{CuAuI} + \text{CuAuII}$ ), которое формируется в сплаве  $\text{ЗлМ-80}$  в ходе медленного охлаждения от температуры выше  $T_c$ , может представлять интерес с точки зрения практического использования.

*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. Волков А.Ю., Зигандарова И.С. Новые подходы к созданию золотых ювелирных сплавов // Цветные металлы. – 2008. – № 9. – С. 43–46.
2. Supansomboon S., Maarooft A., Cortie M.B. Purple glory: The optical properties and technology of  $\text{AuAl}_2$  coatings // Gold Bulletin. – 2008. – Vol. 41, № 4. – P. 296–304.
3. Corti C.W., Holliday R.J. Commercial aspects of gold applications: from materials science to chemical science // Gold Bulletin. – 2004. – Vol. 37, № 1–2. – P. 20–26.
4. Малышев В.М., Румянцев Д.В. Золото. – М.: Металлургия, 1979. – 288 с.
5. Goodman P. Current and future uses of gold in electronics // Gold Bulletin. – 2002. – Vol. 35, № 1. – P. 21–26.
6. Selecting metal alloy electric contact materials for MEMS switches / R.A. Coutu, J.E. Kladitis, K.D. Leedy, R.L. Crane // J. Micromech. Microeng. – 2004. – Vol. 14. – P. 1157–1164.
7. Anneal hardening in cold rolled Cu-Au alloy / I. Markovic, S. Nestorovic, B. Markoli, M. Premovic, S. Sturm // Materials Science & Engineering A. – 2016. – Vol. 658. – P. 393–399.
8. Сюткина В.И. Разработка высокопрочных упорядоченных сплавов на основе золота: дис. ... д-ра техн. наук / Ин-т физ. метал. – Свердловск, 1981. – 259 с.
9. Волков А.Ю., Антонов Б.Д., Пацелов А.М. Влияние внешних воздействий на доменную структуру эквиаtomного сплава  $\text{CuAu}$  // Физика металлов и металловедение. – 2010. – Т. 110, № 3. – С. 264–274.
10. Walton Horne E. Order strengthening in equiatomic copper-gold: master thesis. – USA, 1969. – 60 p.

11. Volkov A.Yu. Structure and mechanical properties of CuAu and CuAuPd ordered alloys // *Gold Bulletin*. – 2004. – Vol. 37, № 3–4. – P. 208–215.

12. Masek P., Chmelik F., Sima V. Microstructure processes induced by phase transformations in a CuAu alloy as studied by acoustic emission and optical cinematography // *Acta Mater.* – 1999. – Vol. 47, № 2. – P. 427–434.

13. Буйнов Н.Н. Рентгенографическое исследование степени дальнего порядка в сплавах системы AuCu: дис. ... канд. техн. наук / Ин-т физ. метал. – Свердловск, 1940. – 180 с.

14. Новикова О.С. Кинетика А1-В2 фазовых превращений в сплавах CuPd вблизи эквиатомного состава: дис. ... канд. техн. наук / Ин-т физ. метал. – Екатеринбург, 2015. – 163 с.

15. 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. – P. 625–631.

16. Гринберг Б.А., Сюткина В.И. Новые методы упрочнения упорядоченных сплавов. – М.: Металлургия, 1985. – 176 с.

17. Ивченко В.А., Сюткин Н.Н. Атомная структура CuAu в полевом ионном микроскопе // *ФТТ*. – 1983. – Т. 25, вып. 10. – С. 3049–3054.

18. Cetinarlan C.S. Effect of cold plastic deformation on electrical conductivity of various materials // *Materials & Design*. – 2009. – Vol. 30. – P. 671–673.

19. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. Ч. 1. Термодинамика и общая кинетическая теория. – М.: Мир, 1978. – 806 с.

20. О применимости рентгеновской дифрактометрии для изучения начальных стадий атомного упорядочения / Т.С. Бояршинова, А.Ю. Волков, О.Д. Шашков, Ю.А. Турхан // *ФММ*. – 2001. – Т. 91, № 4. – С. 85–90.

21. Гринберг Б.А., Иванов М.А. Интерметаллиды Ni<sub>3</sub>Al и TiAl: микроструктура, деформационное поведение / Урал. отд-ние Рос. акад. наук. – Екатеринбург, 2002. – 361 с.

22. Композитоподобное поведение упорядоченных сплавов после сильной пластической деформации / Б.А. Гринберг, А.Ю. Волков, Н.А. Кругликов, Л.А. Родионова, Л.Г. Гроховская, Г.М. Гушин, И.Н. Саханская // *ФММ*. – 2001. – Т. 92, № 2. – С. 67–79.

23. Сюткина В.И., Волков А.Ю. Формирование прочностных свойств упорядоченных сплавов // *ФММ*. – 1992. – № 2. – С. 134–146.

## References

1. Volkov A.Iu., Zigandarova I.S. Novye podkhody k sozdaniyu zolotykh iuvelirnykh splavov [New approaches to creation of gold jewelry alloys]. *Tsvetnye metally*, 2008, no. 9, pp. 43–46.

2. Supansomboon S., Maarooft A., Cortie M.B. Purple glory: The optical properties and technology of AuAl<sub>2</sub> coatings. *Gold Bulletin*, 2008, vol. 41, no. 4, pp. 296–304.

3. Corti C.W., Holliday R.J. Commercial aspects of gold applications: from materials science to chemical science. *Gold Bulletin*, 2004, vol. 37, no. 1–2, pp. 20–26.

4. Malyshev V.M., Rumiantsev D.V. Zoloto [Gold]. Moscow: Metallurgiya, 1979, 288 p.

5. Goodman P. Current and future uses of gold in electronics. *Gold Bulletin*, 2002, vol. 35, no. 1, pp. 21–26.

6. Coutu R.A., Kladitis J.E., Leedy K.D., Crane R.L.. Selecting metal alloy electric contact materials for MEMS switches. *Journal Micromech. Microeng.*, 2004, vol. 14, pp. 1157–1164.

7. Markovic I., Nestorovic S., Markoli B., Premovic M., Sturm S. Anneal hardening in cold rolled Cu-Au alloy. *Materials Science & Engineering A*, 2016, vol. 658, pp. 393–399.

8. Siutkina V.I. Razrabotka vysokoprochnykh uporiadochennykh splavov na osnove zolota [Development of high-strength ordered alloys on the basis of gold]. Doctor's degree dissertation. Sverdlovsk, 1981, 259 p.

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

10. Walton Horne E. Order strengthening in equiatomic copper-gold: master thesis. USA, 1969, 60 p.

11. Volkov A.Yu. Structure and mechanical properties of CuAu and CuAuPd ordered alloys. *Gold Bulletin*, 2004, vol. 37, no. 3–4, pp. 208–215.

12. Masek P., Chmelik F., Sima V. Microstructure processes induced by phase transformations in a CuAu alloy as studied by acoustic emission and optical cinematography. *Acta Mater.*, 1999, vol. 47, no. 2, pp. 427–434.

13. Buinov N.N. Rentgenograficheskoe issledovanie stepeni dal'nego poriadka v splavakh sistemy AuCu [Radiographic research of degree of a distant order in AuCu system alloys]. Ph. D. thesis. Sverdlovsk, 1940, 180 p.

14. Novikova O.S. Kinetika A1-V2 fazovykh prevrashchenii v splavakh CuPd vzbliki ekviamtomnogo sostava [Kinetics of A1-B2 of phase transformations in CuPd alloys near equiatomic structure]. Ph. D. thesis. Ekaterinburg, 2015, 163 p.

15. 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, no. 581, pp. 625–631.

16. Grinberg B.A., Siutkina V.I. Novye metody uпрочneniia uporiadochennykh splavov [New methods of hardening of ordered alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1985, 176 p.

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

18. Cetinarlan C.S. Effect of cold plastic deformation on electrical conductivity of various materials. *Materials & Design*, 2009, vol. 30, pp. 671–673.

19. Kristian Dzh. Teoriia prevrashchenii v metallakh i splavakh [The theory of transformations in metals and alloys]. Pach 1. Termodinamika i obshchaia kineticheskaia teoriia. Moscow: Mir, 1978, 806 p.

20. Boiarshinova T.S., Volkov A.Iu., Shashkov O.D., Turhan Iu.A. O primenimosti rentgenovskoi difraktometrii dlia izucheniia nachal'nykh stadii atomnogo uporiadocheniia [About applicability of a x-ray diffractometry for studying of initial stages of atomic streamlining]. *Fizika metallov i metallovedenie*, 2001, vol. 91, no. 4, pp. 85–90.

21. Grinberg B.A., Ivanov M.A. Intermetallidy Ni<sub>3</sub>Al i TiAl: mikrostruktura, deformatsionnoe povedenie [Interme-

tallida Ni<sub>3</sub>Al and TiAl: microstructure, deformation behavior]. Ural'skoe otделение Rossiiskoi akademii nauk. Ekaterinburg, 2002, 361 p.

22. Grinberg B.A., Volkov A.Iu., Kruglikov N.A., Rodionova L.A., Grokhovskaia L.G., Gushchin G.M., Sakhanskaja I.N. Kompozitopodobnoe povedenie uporiadochennykh splavov posle sil'noi plasticheskoi deformatsii [Kompozitopodobny behavior of ordered alloys after strong plastic deformation]. *Fizika metallov i metallovedenie*, 2001, vol. 92, no. 2, pp. 67–79.

23. Siutkina V.I., Volkov A.Iu. Formirovanie prochnostnykh svoistv uporiadochennykh splavov [Formation of strength properties of ordered alloys]. *Fizika metallov i metallovedenie*, 1992, no. 2, pp. 134–146.

Получено 15.05.2018

#### 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 им. М.Н. Михеева УрО РАН; e-mail: andrey23542@gmail.com.

**Волков Алексей Юрьевич** (Екатеринбург, Россия) – доктор технических наук, заведующий лабораторией прочности Института физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН; e-mail: volkov@imp.uran.ru.

#### About the authors

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

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

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