

01,07

Формирование длиннопериодной упорядоченной фазы CuAuII в нестехиометрическом сплаве Cu-56 at% Au

© О.С. Новикова¹, Е.Ф. Таланцев^{1,2}, П.О. Подгорбунская^{1,2}, А.Ю. Волков¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

² Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования „Уральский
федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина“,
Екатеринбург, Россия

E-mail: novikova@imp.uran.ru

Поступила в Редакцию 5 июля 2024 г.

В окончательной редакции 20 августа 2024 г.

Принята к публикации 20 августа 2024 г.

Проведено исследование формирования структуры и свойств в ходе фазового превращения беспорядок → порядок с формированием длиннопериодной упорядоченной фазы CuAuII в нестехиометрическом сплаве Cu-56 at.% Au. В ходе работы использовался рентгеноструктурный анализ. Отжижки предварительно деформированных и закаленных образцов исследуемого сплава проводились в температурном интервале 275–375°C (с шагом 25°C), их продолжительность составляла от 1 до 1440 h. Установлено, что однофазное, упорядоченное по типу CuAuII состояние формируется в сплаве Cu-56Au при температурах 325 и 350°C. При температуре 275°C в сплаве формируется упорядоченная фаза CuAuI, что несколько расходится с общепринятой фазовой диаграммой. При температуре 300°C формируется двухфазное (CuAuI + CuAuII) состояние. Отжиг при температуре 375°C приводит к образованию двухфазной структуры беспорядок + порядок (A1 + CuAuII). С использованием математической обработки рентгеновских пиков проведена оценка соотношения фаз в двухфазных состояниях. Показано, что в процессе формирования длиннопериодной структуры CuAuII сначала образуется сверхструктура CuAuI.

Ключевые слова: система Cu-Au, фазовые превращения, кинетика, атомное упорядочение, длиннопериодная фаза CuAuII.

DOI: 10.61011/FTT.2024.10.59069.178

1. Введение

Процессы атомного упорядочения впервые наблюдались более 100 лет назад Курнаковым, Жемчужным и Заседателевым при изучении золотомедных сплавов [1,2]. Поэтому температуру фазового превращения беспорядок-порядок часто называют „температурой Курнакова“, а упорядоченные фазы — „фазами Курнакова“ [3]. Изучение особенностей формирования атомно-упорядоченных структур в сплавах Cu-Au до сих пор привлекает исследователей [4–7]. Надежно установлено, что вблизи эквиатомного состава формируются две атомно-упорядоченные фазы (CuAuI и CuAuII) [8,9]. При охлаждении из высокотемпературной области наблюдается следующая последовательность перестройки неупорядоченной структуры (A1-фаза) в упорядоченное состояние: A1 → (A1 + CuAuII) → CuAuII → (CuAuII + CuAuI) → CuAuI [8,10]. Однако, несмотря на достаточно большое количество работ, посвященных исследованию превращения беспорядок → порядок в золотомедных сплавах, сняты еще далеко не все вопросы. К примеру, на известной фазовой диаграмме системы Cu-Au [11] отсутствуют экспериментальные точки и из текста следует,

что часть межфазных границ проводилась на основе модельных расчетов (рис. 1). Однако, сплав Cu-56 at.% Au выпускается промышленностью под маркой ЗлМ-80 и используется в приборостроении для изготовления прецизионных деталей. Поэтому необходимо более подробно изучить границы существования в этом сплаве длиннопериодной атомно-упорядоченной фазы CuAuII, уточнить температурные интервалы двухфазных областей (A1 + CuAuII) и (CuAuII + CuAuI), выяснить температуру фазового превращения беспорядок-порядок и проанализировать различие кинетики образования CuAuII-фазы в образцах сплава, разупорядоченных закалкой от высокой температуры или с помощью пластической деформации.

Кроме того, нерешенным остается вопрос о том, возникает ли длиннопериодная CuAuII-фаза сразу из „беспорядка“ или сначала формируется более простая упорядоченная фаза CuAuI. Ранее, в работе [12] мы показали, что скорость атомного упорядочения в нестехиометрическом сплаве Cu-56 at.% Au чрезвычайно низка. Так, для завершения превращения беспорядок → порядок (A1 → CuAuI) при температуре 250°C требуется отжиг этого сплава в течение не менее двух месяцев. Очевидно, что низкая скорость атомного упо-

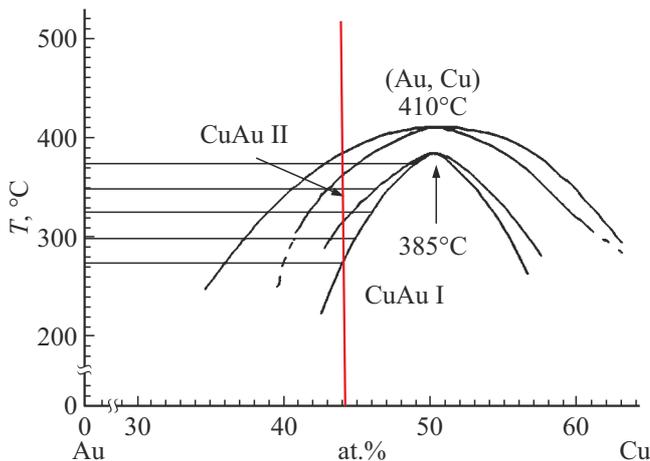


Рис. 1. Участок равновесной фазовой диаграммы системы Cu-Au из работы [11]. Вертикальная красная черта соответствует составу исследуемого сплава Cu-56 at.%Au. Горизонтальные линии показывают температуры, при которых проводились эксперименты: 275, 300, 325, 350 и 375°C.

рядочения позволяет выявить все этапы формирования длиннопериодной структуры.

Цель работы состояла в выяснении особенностей формирования длиннопериодной упорядоченной фазы CuAuII в нестехиометрическом сплаве Cu-56at.%Au.

2. Материал и методика

Для выплавки исследуемого сплава Cu-56 at.%Au (Cu-80Au, mass.%) были взяты пластины меди и золота чистотой 99.95% и 99.99%, соответственно. Плавка проводилась в кварцевой ампуле под вакуумом 10^{-2} Pa с разливкой в графитовый тигель. После гомогенизации при температуре 850°C, 3 h с последующей закалкой в воде, слиток был подвергнут механо-термическому переделу. Для аттестации фазового состава были изготовлены пластинки толщиной 0.3 mm. Все эксперименты проводились на образцах, исходное неупорядоченное состояние в которых было сформировано двумя путями: закалкой от 600°C или пластической деформацией на 90%.

Для выяснения интервала образования в исследуемом сплаве упорядоченной CuAuII фазы, отжига закаленных и деформированных образцов проводились при изменении температуры от 275 до 375°C (с интервалом 25°C). Выбор именно этого температурного интервала обусловлен тем, что, к примеру, из фазовой диаграммы не ясно, какое структурное состояние формируется в сплаве при 275°C: однофазное CuAuI или двухфазное (CuAuI + CuAuII). При более высоких температурах также необходимо провести анализ фазового состава сплава и выяснить кинетику формирования длиннопериодной сверхструктуры CuAuII. Продолжительность отжигов составляла 1, 24, 168 (1 неделя), 1440 (2 ме-

сяца) h. Все термообработки выполнялись в вакууммированных кварцевых или стеклянных ампулах.

Рентгеноструктурный анализ (далее — РСА) проводили на дифрактометре PANalytical Empyrean Series 2 в Cu-K α излучении. Для оценки соотношения фаз в двухфазных состояниях выполнялась математическая обработка ряда пиков в программном пакете „OriginPro“. Экспериментальные пики рассматривались как сумма функций Лоренца, что позволило разделить вклад от каждой фазы и вычислить соотношение интегральных интенсивностей соответствующих рентгеновских отражений.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Ранее нами было надежно установлено [12,13], что в результате длительного отжига при температуре 250°C в сплаве Cu-56Au формируется однофазное CuAuI состояние. Поэтому в настоящей работе рассматривался более высокий температурный интервал существования упорядоченных фаз.

В исходном состоянии образцы сплава Cu-56Au находились в разупорядоченном ГЦК-состоянии (A1-фаза) с параметром решетки $a = 0.3901$ nm (после закалки от 600°C) или $a = 0.3912$ nm (после пластической деформации на 90%).

На рис. 2–5 представлены РСА-результаты, полученные с образцов исследуемого сплава, отожженных в интервале температур 275–375°C с выдержкой от 1 до 1440 h. На этих дифрактограммах хорошо прослеживается эволюция фазового состава сплава с повышением температуры. Так, на основе результатов на рис. 2 можно сделать вывод, что после 1440 h отжига при температуре 275°C в сплаве формируется однофазное состояние со сверхрешеткой типа CuAuI. Кроме того, хорошо видно, что на первом этапе превращения (после отжига в течение 1 h) на рентгенограммах появляются лишь диффузные пики в положениях сверхструктурных отражений. Скорее, такое состояние соответствует формированию в сплаве ближнего атомного порядка (можно сравнить с дифрактограммой сплава Au-51Cu с ближним порядком, который образовался при закалке: рис. 1, a в работе [14]). Это еще раз подтверждает низкую скорость атомного упорядочения в исследуемом сплаве.

Сравнение РСА-данных, приведенных на рис. 2, a и рис. 2, b, показывает, что в исходно закаленном состоянии формирование атомного порядка происходит значительно быстрее. Особенно легко это понять при анализе эволюции пика (200) неупорядоченной фазы. Вследствие тетрагональности упорядоченной решетки, этот пик в ходе фазового превращения типа беспорядок \rightarrow порядок расщепляется на 2 пика: (200) и (002) [12,15].

Через 24 h отжига исходно закаленного сплава при температуре 275°C на рентгенограмме четко наблюдаются оба пика (дифрактограмма 3 на рис. 2, a). В свою

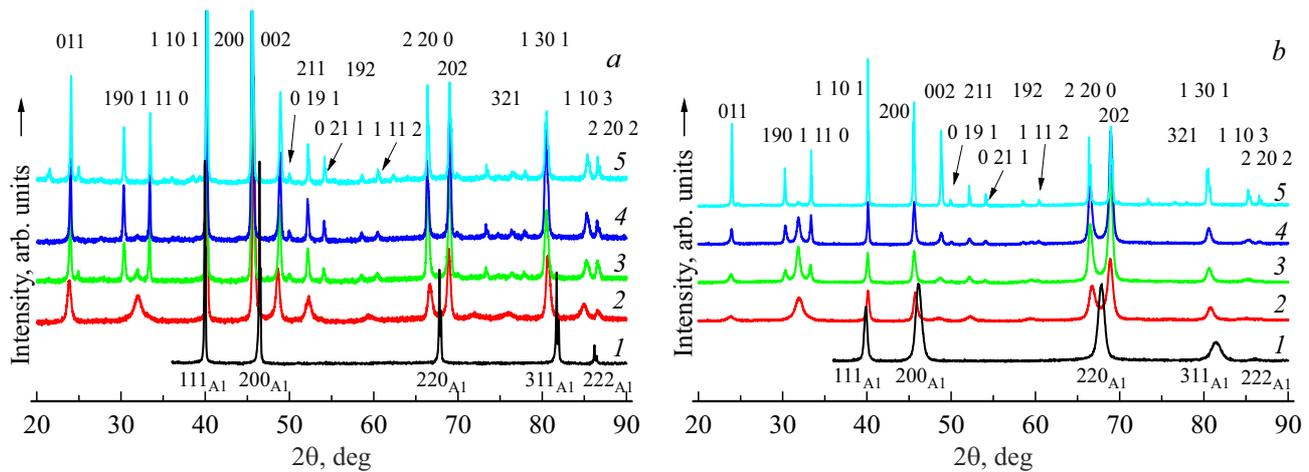


Рис. 4. Результаты РСА-исследования образцов закаленного (*a*) и деформированного (*b*) сплава в исходном состоянии (1), после отжига в течение 1 (2), 24 (2), 168 (4) и 1440 h (3) при температуре 325°C.

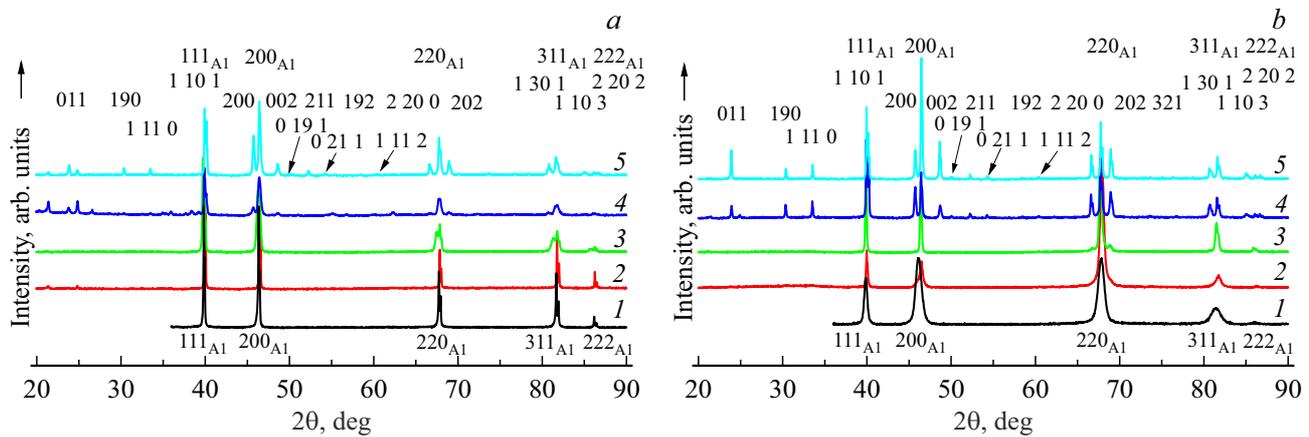


Рис. 5. Результаты РСА-исследования образцов закаленного (*a*) и деформированного (*b*) сплава в исходном состоянии (1), после отжига в течение 1 (2), 24 (2), 168 (4) и 1440 h (3) при температуре 375°C.

отражения от двух упорядоченных фаз четко разделяются после 168 h отжига, после предварительной деформации слабые сателлитные пики появляются только после отжига в течение 1440 h.

Отжиг при температуре 325°C вновь изменяет фазовый состав исследуемого сплава (рис. 4). Рентгеновские дифрактограммы, полученные после отжига сплава при температуре 350°C, практически не отличаются от приведенных на рис. 4 и поэтому здесь не показаны: при этих температурах в сплаве постепенно формируется фаза CuAuII. Причем, скорость фазового превращения беспорядок → порядок при отжиге деформированного сплава вновь существенно ниже, что позволяет проследить последовательность формирования сверхструктуры. На рис. 4, *b* хорошо видно, что на первом этапе упорядочения формируется упорядоченная фаза CuAuI: после 24 h отжига наблюдается большая интенсивность пика (110)_{CuAuI} на фоне достаточно слабых сателлитных пиков справа и слева от него, которые указывают на

присутствие фазы CuAuII. При дальнейшем увеличении времени отжига интенсивность пика (110)_{CuAuI} снижается. В свою очередь, в закаленном сплаве этот пик практически исчезает через 168 h отжига (дифрактограмма 4 на рис. 4, *a*). Таким образом, при температурах 325 и 350°C сплав становится однофазным, упорядоченным по типу CuAuII.

Отжиг при температуре 375°C вновь изменяет фазовый состав исследуемого сплава: кроме рефлексов от упорядоченной CuAuII-фазы на всех дифрактограммах наблюдаются отражения от разупорядоченной A1-фазы (рис. 5). Из этого можно сделать вывод, что отжиг при температуре 375°C переводит сплав Cu-56Au в двухфазное состояние беспорядок + порядок (A1 + CuAuII).

Для лучшей визуализации фазового состава сплава Cu-56Au при разных температурах на рис. 6 приведены участки всех полученных рентгеновских дифрактограмм в интервале углов 2θ от 29° до 35°, а также от 45°

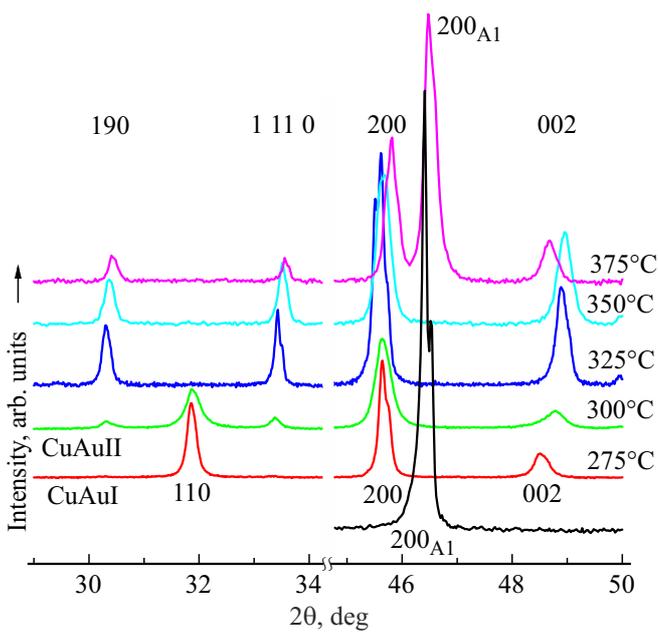


Рис. 6. Участки рентгеновских дифрактограмм в интервале углов 2θ от 29° до 50° , полученные с предварительно закаленных образцов сплава Cu-56Au, отожженных в температурном интервале от 275 до 375°C в течение 1440 h. Внизу для сравнения приведена дифрактограмма разупорядоченного сплава.

до 50° . Поскольку, как показано выше, предварительная деформация несколько снижает скорость превращения, все PCA-результаты на рис. 6 соответствуют исходно закаленным образцам после отжигов максимальной продолжительности.

В интервале углов от 29° до 35° наблюдаются: отражение (110) от CuAuI-фазы и сателлитные пики (190) и (1 11 0), которые соответствуют CuAuII-фазе. Таким образом, сравнение дифрактограмм в этих углах позволяет проследить изменение упорядоченного состояния сплава в исследуемом интервале температур: от одной CuAuI-фазы при температуре 275°C , через двухфазное состояние (CuAuI + CuAuII) при 300°C , к однофазному CuAuII состоянию в интервале 325 – 350°C . При температуре 375°C кроме характерных для CuAuII-фазы пиков, в интервале углов 45 – 50° наблюдается дополнительное отражение от разупорядоченной фазы.

В процессе превращения беспорядок–порядок исходный пик $(200)_{A1}$ достаточно быстро исчезает (рис. 2, 3). Однако, после отжига максимальной продолжительности при температуре 375°C в интервале углов 2θ от 45° до 50° на рис. 6 наблюдаются все три пика: $(200)_{A1}$, (200) и (002) . Причем интенсивность пиков неупорядоченной A1-фазы остается высокой. Здесь также можно отметить, что отражения (200) и (002) от упорядоченной фазы значительно ближе к исходному пику $(200)_{A1}$ по сравнению с дифрактограммами, полученными после отжигов при более низких температурах. Такое явление наблюдалось ранее на начальных стадиях атомного упорядочения в

золотомедном сплаве [15]. Можно сделать вывод, что при температуре 375°C параметры a и c упорядоченной решетки еще далеки от равновесных значений, а упорядоченная фаза в сплаве имеет низкую степень атомного порядка. Как известно, степень дальнего порядка зависит от температуры и значительно снижается при приближении к температуре фазового превращения, что связано с „температурным разупорядочением“ [3].

Представляет интерес провести оценку соотношения упорядоченной и неупорядоченной фаз в сплаве при температуре 375°C . Участки экспериментально полученных дифрактограмм для исходно закаленного и предварительно деформированного образцов в интервале углов 2θ от 39.4° до 40.6° с пиками от неупорядоченной $(111)_{A1}$ и упорядоченной фаз $(1101)_{\text{CuAuII}}$ показаны точками на рис. 7. Полученная в результате математической обработки расчетная кривая хорошо описывает экспериментальные данные, при этом пики от разных фаз четко разделяются. Согласно полученным данным, после отжига максимальной продолжительности исходно закаленного сплава соотношение интегральных интенсивностей отражений от двух фаз $I(1101)_{\text{CuAuII}}/I(111)_{A1}$ составляет ~ 0.713 (рис. 7, a). Полученный результат указывает на то, что при 375°C в двухфазном (A1 + CuAuII) сплаве содержание неупорядоченной A1-фазы несколько больше, чем упорядоченной. Как было отмечено выше, превращение беспорядок \rightarrow порядок в деформированном сплаве протекает с меньшей скоростью. Действительно, отжиг в течение 1440 h предварительно деформированного сплава приводит к образованию значительно меньшего объема фазы CuAuII: соотношение $I(1101)_{\text{CuAuII}}/I(111)_{A1}$ снижается до ~ 0.468 (рис. 7, b).

Описанный выше подход также можно применить для оценки соотношения упорядоченных фаз CuAuI и CuAuII, сформировавшихся в исследуемом сплаве в результате длительного отжига при температуре 300°C (рис. 3 и рис. 6). Для анализа вновь был взят пик (111) на дифрактограммах, полученных с исходно закаленного и предварительно деформированного образцов (рис. 8). Конечно, для точной оценки соотношения фаз требуется обработка максимально возможного количества пиков на рентгенограмме. При этом необходимо учитывать, что наличие текстуры может изменить интенсивности пиков. Однако в данной работе не было цели провести подробный фазовый анализ. Принимая, что исследуемые фазы имеют один тип текстуры, оценка соотношения фаз по одному пику приведет к вполне приемлемому результату.

Вследствие близости параметров кристаллических решеток обеих упорядоченных фаз и малого количества фазы CuAuII, пик (111) визуально выглядит как отражение от одной фазы. Однако, при математической обработке пик (111) на этих рентгенограммах наиболее хорошо описывается суммой функций Лоренца от двух отражений: $(111)_{\text{CuAuI}}$ и $(1101)_{\text{CuAuII}}$. Согласно проведенным оценкам, для исходно закаленного

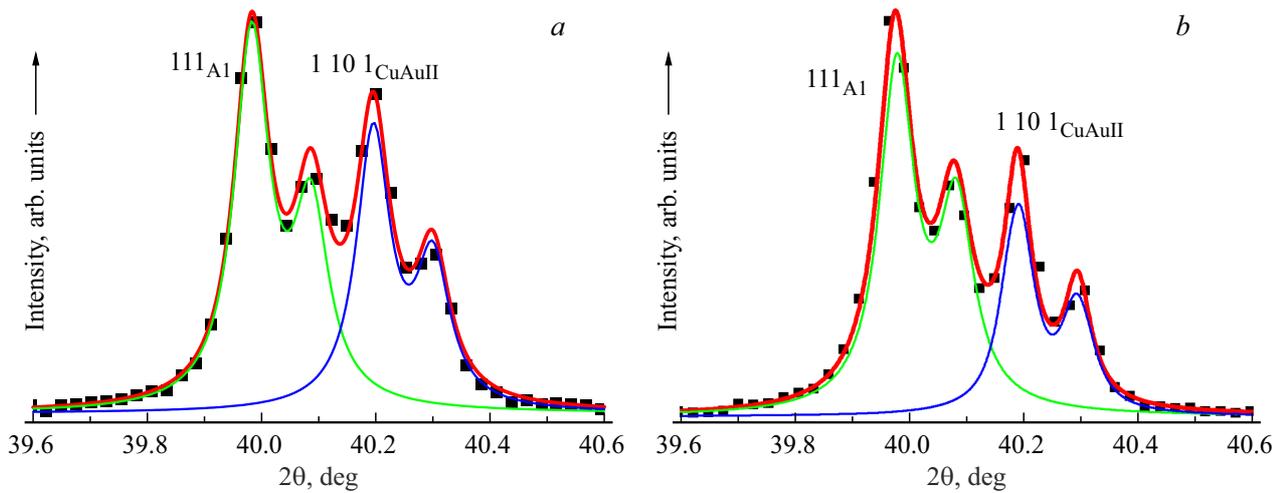


Рис. 7. Участки рентгеновских дифрактограмм с пиками $(111)_{Al}$ и $(110)_{CuAuII}$, полученных с предварительно закаленных (а) и деформированных (б) образцов сплава Cu-56Au после отжига при температуре $375^{\circ}C$ в течение 1440 h. Экспериментальные данные показаны точками, расчетные — сплошными линиями.

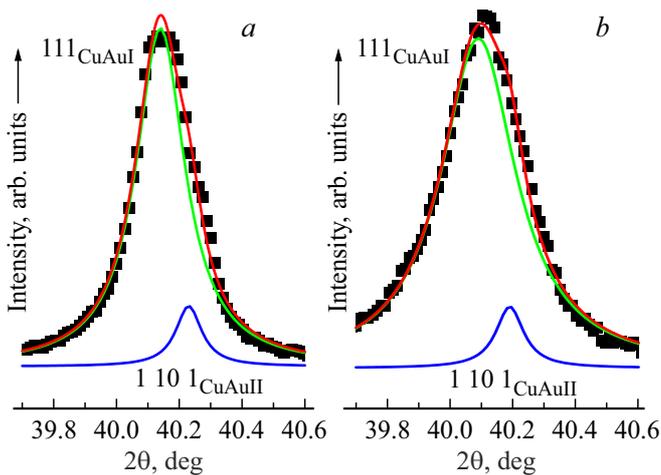


Рис. 8. Участки рентгеновских дифрактограмм вблизи пиков $(111)_{CuAuI}$ и $(110)_{CuAuII}$, полученных с предварительно закаленных (а) и деформированных (б) образцов сплава Cu-56Au после отжига при температуре $300^{\circ}C$ в течение 1440 h. Экспериментальные данные показаны точками, расчетные — сплошными линиями.

сплава после отжига максимальной продолжительности при $300^{\circ}C$ соотношение интегральных интенсивностей $I(110)_{CuAuII}/I(111)_{CuAuI}$ составляет ~ 0.094 . Для предварительно деформированного сплава после такого же отжига это соотношение снижается до ~ 0.069 .

Заключение

Проведенная работа является первым шагом в исследовании малоизученной длиннопериодной упорядоченной фазы CuAuII в сплаве Cu-56at.%Au. В дальнейшем нами запланировано более подробное изучение структу-

ры и свойств этой фазы с использованием различных методик (просвечивающая электронная микроскопия — для выяснения вопроса о том, где находятся избыточные атомы золота; измерение механических свойств — для выяснения вклада большого количества периодических антифазных границ в прочностные свойства и др).

Данное исследование впервые позволило уточнить температурные интервалы формирования различных фаз в нестехиометрическом сплаве Cu-56at.%Au. Получены следующие основные результаты:

1. В результате длительных отжигов при температуре $275^{\circ}C$ в исследуемом сплаве формируется упорядоченная CuAuI-фаза. Отжиг при $300^{\circ}C$ приводит к образованию двухфазного (CuAuI + CuAuII) упорядоченного состояния. После отжига при температурах 325 и $350^{\circ}C$ зафиксировано однофазное, упорядоченное по типу CuAuII состояние. Отжиг при температуре $375^{\circ}C$ приводит к образованию двухфазной структуры беспорядок + порядок (A1 + CuAuII).

2. Поскольку при температуре $300^{\circ}C$ в сплаве содержится менее 10% CuAuII-фазы, можно предположить, что граница раздела упорядоченной CuAuI-фазы и двухфазного (CuAuI + CuAuII) состояния проходит при $\sim (290-295)^{\circ}C$.

3. Поскольку при температуре $325^{\circ}C$ сплав находится в однофазном CuAuII состоянии, следовательно, ширина двухфазной (CuAuI + CuAuII) области в исследуемом сплаве не превышает 30° . Таким образом, температурный интервал двухфазного упорядоченного состояния несколько уже, чем отмечено на фазовой диаграмме.

4. Полученное в работе соотношение разупорядоченной (A1) и упорядоченной (CuAuII) фаз при температуре $375^{\circ}C$ в целом отвечает фазовой диаграмме. Из этого результата следует, что температурная граница

превращения $A1-(A1 + CuAuII)$ в исследуемом сплаве соответствует фазовой диаграмме и составляет $\sim 390^\circ\text{C}$.

5. Показано, что длиннопериодная орторомбическая сверхструктура $CuAuII$ образуется через более простую упорядоченную фазу $CuAuI$.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема „Давление“, № 122021000032-5). Рентгеноструктурный анализ выполнен с использованием оборудования ЦКП ИФМ УрО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Н.С. Курнаков, С.Ф. Жемчужный. Изв. СПб. Политех. ин-та. **6**, 559 (1906).
- [2] Н.С. Курнаков, С.Ф. Жемчужный, М.М. Заседателев. Изв. СПб. политех. ин-та. **22**, 485 (1914).
- [3] Г.С. Жданов. Физика твердого тела. Изд-во МГУ, М. (1962). 505 с.
- [4] M. Hirabayashi. J. Phys. Soc. Jpn. **14**, 149 (1959).
- [5] H.-J. Seol, T. Shiraishi, Y. Tanaka, E. Miura, K. Hisatsune. Biomaterials **24**, 2061 (2003).
- [6] M.N.D. Larcher, C. Cayron, A. Blatter, R. Soullignac, R.E. Loge. Acta Mater. **198**, 242 (2020).
- [7] В.А. Ивченко, Н.Н. Сюткин. ФТТ **26**, 10, 3049 (1983).
- [8] G.C. Kuczynski, R.F. Hochman, M. Doyama. J. Appl. Phys. **26**, 871 (1955).
- [9] G. van Tendeloo, S. Amelinckx, S.J. Jeng, C.M. Wayman. J. Mater. Sci. **21**, 4395 (1986).
- [10] П.П. Федоров, С.Н. Волков. ЖНХ **61**, 6, 809 (2016).
- [11] H. Okamoto, D.J. Chakrabarti, D.E. Laughlin, T.B. Massalski. Bull. Alloy Phase Diagrams **8**, 5, 454 (1987).
- [12] А.Ю. Волков, П.О. Подгорбунская, О.С. Новикова, А.И. Валиуллин, А.В. Глухов, Н.А. Кругликов. Неорганические материалы **59**, 6, 589 (2023).
- [13] A.Yu. Volkov, O.V. Antonova, A.V. Glukhov, D.A. Komkova, B.D. Antonov, A.E. Kostina, A.A. Livinets, K.N. Generalova. J. Alloys Compd. **891**, 161938 (2022).
- [14] I. Lamiri, D. Martínez-Blanco, M. S.M. Abdelbaky, D. Mari, D. Hamana, S. García-Granda. J. Alloys Compd. **770**, 748 (2019).
- [15] O. Malis, K.F. Ludwig. Phys. Rev. B **60**, 21, 14675 (1999).
- [16] K. Okamura, H. Iwasaki, S. Ogawa. J. Phys. Soc. Jpn. **24**, 3, 569 (1968).
- [17] H. Iwasaki, S. Ogawa. J. Phys. Soc. Jpn. **22**, 1, 158 (1967).

Редактор Ю.Э. Китаев