

## Кинетика формирования сверхструктуры $L1_0$ в сплаве Cu–56Au (ат. %): резистометрическое исследование

© 2023

*Подгорбунская Полина Олеговна*<sup>\*1,2</sup>, студент, лаборант лаборатории прочности

*Згибнев Дмитрий Александрович*<sup>1,2</sup>, студент, лаборант лаборатории прочности

*Гаврилова Алена Антоновна*<sup>1,2</sup>, студент, лаборант лаборатории прочности

*Новикова Оксана Сергеевна*<sup>2,3</sup>, кандидат физико-математических наук,

старший научный сотрудник лаборатории прочности

*Волков Алексей Юрьевич*<sup>2,4</sup>, доктор технических наук, заведующий лабораторией прочности

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург (Россия)

<sup>2</sup>Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения РАН, Екатеринбург (Россия)

\*E-mail: podgorbunskaua@imp.uran.ru,  
polina.podgorbunskaya@yandex.ru

<sup>3</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0474-8991>

<sup>4</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0636-6623>

Поступила в редакцию 06.06.2023

Принята к публикации 19.07.2023

**Аннотация:** Благодаря повышенным прочностным свойствам в сравнении с эквивалентным сплавом Cu–50 ат. % Au, нестехиометрический сплав Cu–56 ат. % Au может найти применение не только в стоматологии, но и в качестве коррозионноустойчивого проводника слабых электрических сигналов для приборостроения. Работа посвящена изучению кинетики фазового превращения беспорядок→порядок в сплаве Cu–56Au, в ходе которого неупорядоченная ГЦК-решетка (A1-фаза) перестраивается в атомно-упорядоченную со сверхструктурой  $L1_0$ . Исходное разупорядоченное состояние сплава получали двумя способами: применением пластической деформации на 90 % или закалкой от температуры 600 °С (т. е. из области существования A1-фазы). Отжиги для формирования сверхструктуры  $L1_0$  проводили при температурах 200, 225 и 250 °С. Продолжительность отжигов составляла от 1 ч до 2 мес. В качестве основной методики исследования кинетики превращения беспорядок→порядок была выбрана резистометрия. Получены температурные зависимости удельного электросопротивления сплава в различных структурных состояниях. Построены графики зависимости удельного электросопротивления от логарифма времени отжига, на основе которых проведена оценка скорости образования новой фазы. Для аттестации структурного состояния сплава на различных этапах превращения использовался рентгеноструктурный анализ (РСА). Перестройка кристаллической структуры в ходе превращения показана на примере расщепления пика (200) кубической исходной A1-фазы на два пика – (200) и (002) тетрагональной упорядоченной  $L1_0$ -фазы. По данным резистометрии и РСА проведена количественная оценка скорости фазового превращения беспорядок→порядок в исследуемом сплаве. Установлено, что значения доли превращенного объема (резистометрия) и степени дальнего порядка (рентгеноструктурный анализ) близки. Показано, что в температурном интервале 200–250 °С скорость атомного упорядочения по типу  $L1_0$  в нестехиометрическом сплаве Cu–56 ат. % Au максимальна при 250 °С. Установлено, что превращение беспорядок→порядок в исходно закаленных образцах исследованного сплава протекает приблизительно на порядок быстрее по сравнению с предварительно деформированными образцами.

**Ключевые слова:** Cu–56 ат. % Au; сплавы Cu–Au; атомное упорядочение; резистометрия; сверхструктурные рентгеновские отражения; оценка степени порядка.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-13-00135).

Статья подготовлена по материалам докладов участников XI Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2023), Тольятти, 11–15 сентября 2023 года.

**Для цитирования:** Подгорбунская П.О., Згибнев Д.А., Гаврилова А.А., Новикова О.С., Волков А.Ю. Кинетика формирования сверхструктуры  $L1_0$  в сплаве Cu–56Au (ат. %): резистометрическое исследование // Frontier Materials & Technologies. 2023. № 3. С. 83–94. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-3-65-8.

### ВВЕДЕНИЕ

Образование атомно-упорядоченной кристаллической решетки было обнаружено российскими учеными более 100 лет назад при исследовании структуры, сформировавшейся в золото-медном сплаве в результате медленного охлаждения от высокой температуры [1]. С тех пор формирование структуры и свойств в системе сплавов золото – медь неоднократно и подробно изучалось с применением различных исследовательских ме-

тодик [2–4]. В работе [2] были изучены дифрактограммы и получена концентрационная зависимость удельного электросопротивления эквивалентного сплава CuAu в различных структурных состояниях. Образование lamellarной структуры в сплаве CuAuI в интервале температур 270–370 °С было зафиксировано в [3]. Lamellarная структура состоит из колоний пластинчатых  $c$ -доменов, причем внутри одной колонии домены находятся в двойниковой ориентации относительно плоскости их границы {110}. Как показано в [5], плоскости

именно такого типа являются плоскостями оптимального сопряжения при ГЦК→ГЦТ переходе. В [6] методом молекулярной динамики проведены компьютерные эксперименты для расчетного блока упорядоченного сплава CuAuI со сверхструктурой  $L1_0$ . Было показано, что при термоактивации в случае наличия в сплаве одиночных вакансий они будут стремиться к образованию вакансионных комплексов, например бивакансий. EBSD-анализ микроструктуры сплава CuAu успешно использовался при изучении ориентировок фазы  $L1_0$  в матрице A1 и показал следующие ориентационные соотношения:  $(101)L1_0//\{110\}A1$  и  $[010]L1_0//[010]A1$  [7]. Ламельная структура также наблюдается при формировании длиннопериодной упорядоченной фазы типа CuAuII [4]. Достаточно подробный анализ особенностей атомного упорядочения в системе сплавов Cu–Au дан в работе [8], там же приведена уточненная фазовая диаграмма и дано кристаллографическое описание формирующихся упорядоченных структур. Повышенный интерес к этим сплавам вызван не только необходимостью выяснения кристаллографии перестройки неупорядоченной кристаллической решетки в атомно-упорядоченную. Дело в том, что золото-медные сплавы являются основой материалов для различных практических приложений: это не только ювелирное дело или стоматология, но и коррозионностойкие сплавы для приборостроения [5; 9]. Подробное описание всех сфер применения сплавов золото – медь со ссылками на соответствующие источники приведено в [10].

В соответствии с фазовой диаграммой системы Cu–Au, при охлаждении от высоких температур в сплавах вблизи эквиатомного состава происходит несколько структурно-фазовых превращений. Сначала вблизи 400 °C в неупорядоченной ГЦК-структуре (A1-фаза) формируется орторомбическая упорядоченная фаза CuAuII, которая при дальнейшем охлаждении перестраивается в упорядоченную фазу CuAuI. Между этими фазами есть области сосуществования: (A1+CuAuII) и (CuAuI+CuAuII) [8]. Схематическое изображение кристаллической решетки, упорядоченной по типу CuAuI-фазы, представлено на рис. 1. Кристаллическую решетку орторомбической фазы CuAuII можно представить как 10 составленных вместе вдоль  $a$ -оси кристаллических решеток фазы CuAuI с антифазной границей сдвигового типа посередине.

Плоскости типа (100) кристаллической решетки фазы CuAuI периодически заполнены то атомами золота, то атомами меди (рис. 1). Поэтому исходная ГЦК-решетка в результате атомного упорядочения становится тетрагональной, причем тетрагональная  $c$ -ось перпендикулярна направлению слоистости. Одновременно параметр решетки немного увеличивается вдоль осей  $a$  и  $b$ , а вдоль  $c$ -оси – уменьшается. Такая перестройка приводит к тому, что фазовое превращение беспорядок→порядок в золото-медных сплавах сопровождается уменьшением объема кристаллической решетки приблизительно на 1 %, вызывая сильные внутренние напряжения. Искажение формы или даже самопроизвольное разрушение ювелирных украшений вследствие атомного упорядочения неоднократно описывалось в литературе [9; 11]. Научные основы решения проблем с короблением или растрескиванием золотых изделий даны в работе [5] на примере подробного изучения структуры и свойств эквиатомного сплава Cu–50Au в различных структурных состояниях.

Ранее наиболее подробно был исследован эквиатомный сплав Cu–50Au (ат. %). Сплавам с небольшим отклонением от стехиометрии посвящено значительно меньшее количество работ. В работе [12] высокотемпературная рентгенография *in situ* и механическая спектроскопия были применены для изучения при нагревании и охлаждении со скоростью 1 К/мин фазовых переходов в сплаве Au–25 мас. % Cu (отметим, что такой состав с высокой точностью соответствует эквиатомному сплаву Cu–50Au). При непрерывном нагревании была зарегистрирована следующая последовательность фазовых переходов:  $A1 \rightarrow AuCuI \rightarrow AuCuII \rightarrow A1$ , а при последующем охлаждении:  $A1 \rightarrow A1 + AuCuI + AuCuII \rightarrow AuCuI + AuCuII \rightarrow AuCuI$ . В [13] описано влияние пластической деформации на упорядоченный и разупорядоченный ювелирный сплав «красное золото» состава Cu–Au–Ag. Выявлено, что предварительная деформация снижает температуру начала процесса упорядочения. Однако этот результат может быть объяснен влиянием выделения серебра на ускорение превращения [14]. В работе [15] исследовался способ определения фазового состава на сплавах Cu (9,38 %)–Au (90,62 %) и Au (74,11 %)–Cu (25,89 %) методом спектроскопии лазерного пробоя. В [16] с использованием метода молекулярной динамики приведены результаты компьютерного

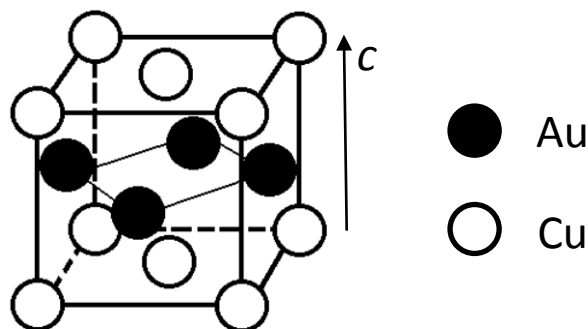
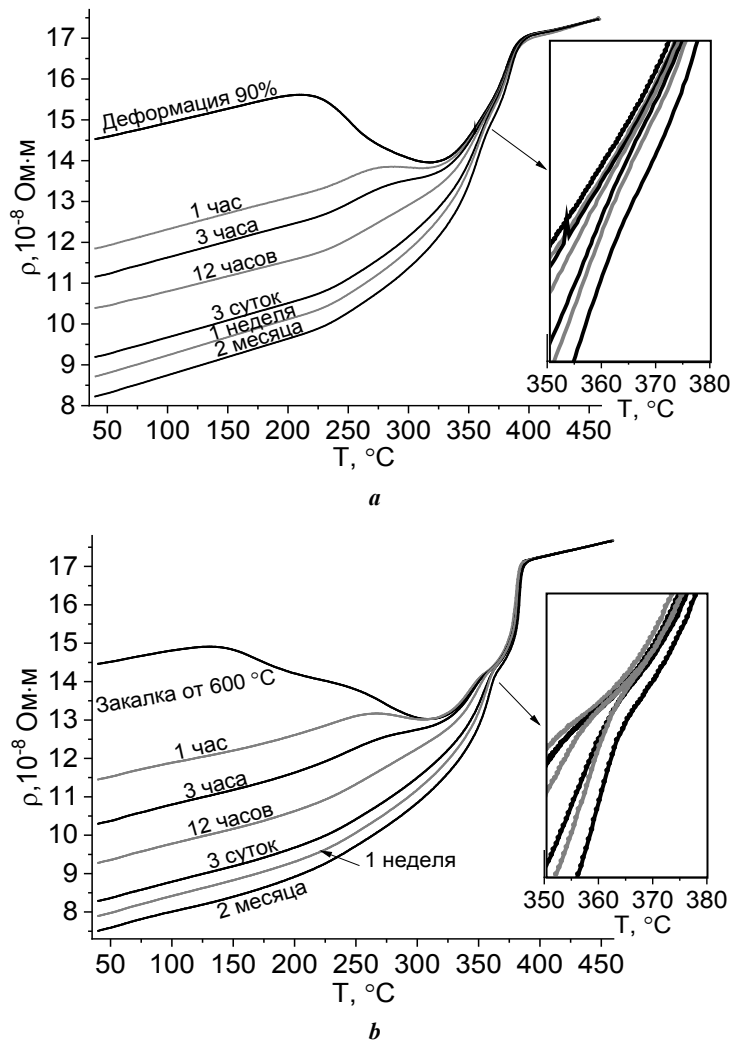


Рис. 1. Схематическое изображение кристаллической решетки атомно-упорядоченной фазы CuAuI  
 Fig. 1. Schematic view of the crystal lattice of the ordered CuAuI phase





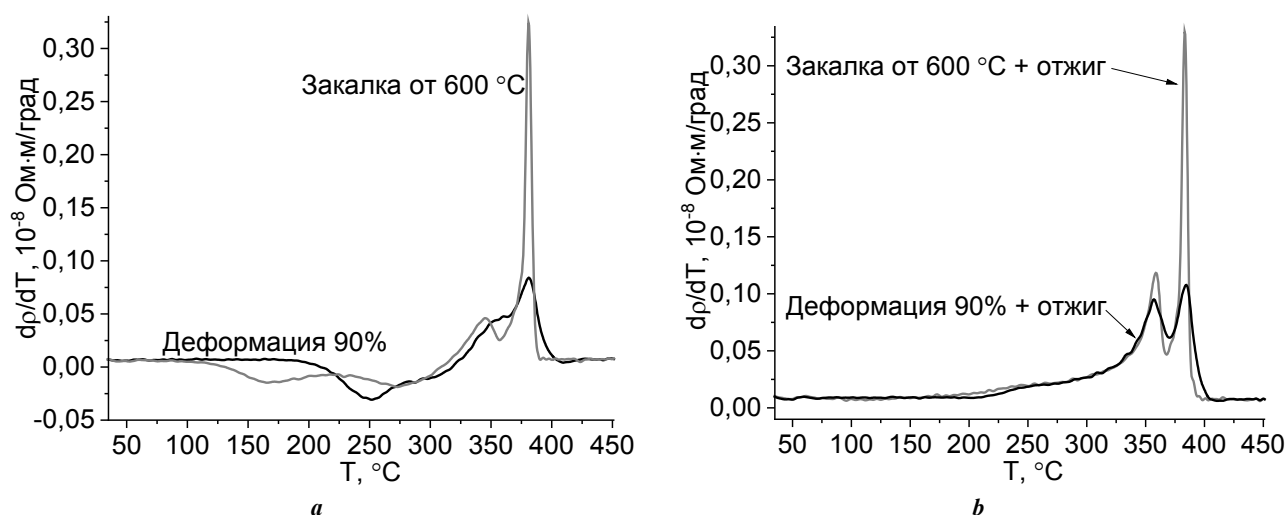
**Рис. 2.** Температурные зависимости электропроводности, полученные при нагреве деформированных (а) и закаленных (b) образцов сплава Cu–56Au, которые отжигались при температуре 250 °С от 1 ч до 2 мес. На вставках показаны участки, на которых наблюдается ступенчатое изменение электропроводности  
**Fig. 2.** Temperature dependences of electrical resistivity obtained when heating the deformed (a) and quenched (b) specimens of the Cu–56Au alloy, which were annealed at a temperature of 250 °С from 1 h to 2 months. The insets show the regions where the step change in the electrical resistance is observed

электропроводности достигаются при температуре ~320 °С вне зависимости от исходного состояния образцов. Дальнейший нагрев вызывает достаточно резкий рост электропроводности, что вызвано изменением фазового состава сплава: CuAuI→CuAuII→A1. При температурах выше 380 °С сплав становится однофазным и разупорядоченным, следствием чего является линейная зависимость электропроводности.

Все описанные выше превращения достаточно четко выявляются на графиках температурных производных соответствующих зависимостей электропроводности (рис. 3). В температурном интервале 300–400 °С на рис. 3 а выявляются два пика. Первый из них, с максимумом около 350 °С, соответствует превращению CuAuI→CuAuII. Второй пик, максимум которого приходится на ~380 °С, соответствует превращению CuAuII→A1. При сравнении зависимостей на рис. 3 а хорошо видно, что в предварительно закаленном образце указанные пики четко разделяются и имеют более высокую интенсивность.

На рис. 2 хорошо видно, что после отжига одинаковой продолжительности удельное электропроводление предварительно закаленных образцов всегда ниже. После отжига закаленного сплава в течение 2 мес. при температуре 250 °С его удельное электропроводление снижается до  $\rho = 7,04 \cdot 10^{-8}$  Ом·м. Как следует из рис. 2, после отжига такой же продолжительности исходно деформированный образец имеет существенно более высокое значение электропроводности. Следовательно, в этом образце еще не сформировалось хорошо упорядоченное состояние. Обращает на себя внимание, что после отжига максимальной продолжительности на температурных зависимостях электропроводности наблюдаются явно выраженные ступеньки (показаны на вставках на рис. 2 а и 2 б). Особенно они заметны после отжига предварительно закаленных образцов. Разница скоростей реакции при разных температурах хорошо выявляется на графиках температурных производных (рис. 3 б). Узкие и интенсивные пики на графиках температурных производных электро-





**Рис. 3.** Температурные производные зависимостей электропроводности (рис. 2), полученные при нагреве образцов сплава Cu-56Au в двух исходных состояниях (а) и после отжига этих образцов при температуре 250 °C в течение 2 мес. (б)  
**Fig. 3.** Temperature derivatives of the electrical resistivity dependences (Fig. 2) obtained when heating specimens of the Cu-56Au alloy in two initial states (a) and after annealing of these specimens at a temperature of 250 °C during 2 months (b)

сопротивления еще раз подтверждают более высокую степень атомного порядка, достигнутую в результате отжига предварительно закаленного сплава.

На рис. 4 приведены рентгеновские дифрактограммы образцов, находящихся в двух исходных состояниях, а также после их отжига в течение 1 ч и 2 мес. при температуре 250 °C.

В соответствии с полученными данными, параметр решетки деформированного на 90 % сплава Cu-56Au составляет  $a=0,3912$  нм. Рентгеновские пики деформированного сплава достаточно широкие, что вызвано упругими напряжениями и большим количеством неравновесных границ [20]. Отжиг при высокой температуре снимает напряжения и уменьшает дефектность структуры, вследствие чего параметр кристаллической решетки закаленного сплава уменьшается до  $a=0,3901$  нм. По сравнению с деформированным состоянием, рентгеновские пики закаленного сплава очень узкие и имеют высокую интенсивность (можно сравнить дифрактограммы 1 на рис. 4 а и 4 б).

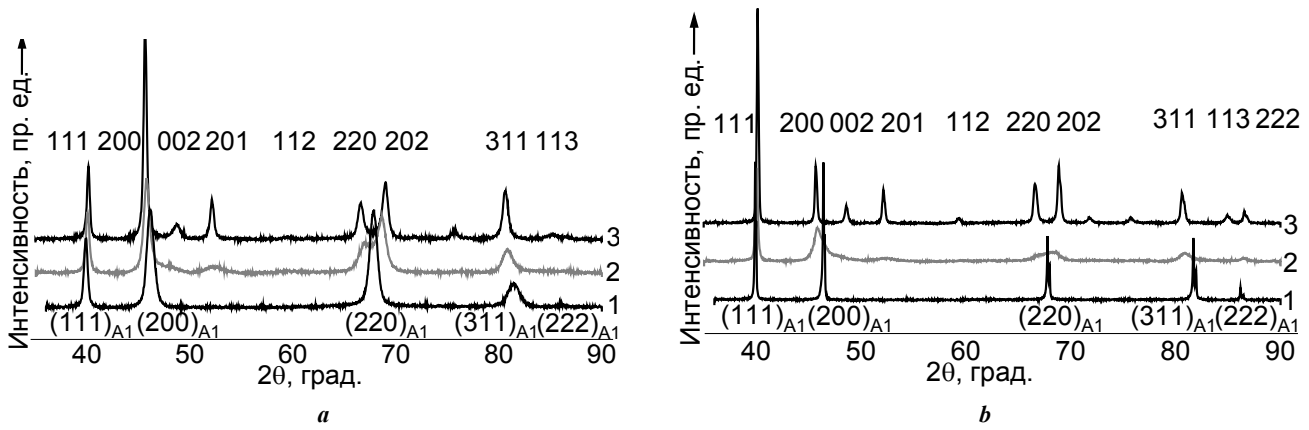
Упорядоченное расположение атомов в кристаллической решетке изменяет условия отражения рентгеновских лучей, вследствие чего количество пиков на дифрактограммах отожженных образцов заметно увеличивается. Появляются пики (001), (011) и др., которые являются запрещенными для ГЦК-структуры. Такие дополнительные пики называются сверхструктурными, а сама упорядоченная решетка – сверхструктурой. Кроме того, на рентгеновских дифрактограммах  $L1_0$ -сверхструктуры также появляются дополнительные структурные пики. К примеру, исходный пик (200) расщепляется на два пика – (200) и (002). Это вызвано перестройкой исходной неупорядоченной ГЦК-решетки в атомно-упорядоченную тетрагональную структуру (рис. 1). В соответствии с полученными РСА-данными, отжиг закаленного сплава в течение 2 мес. при температуре 250 °C приводит к формированию  $L1_0$ -сверх-

структуры, кристаллическая решетка которой имеет следующие параметры:  $a=0,3963$  нм и  $c=0,3671$  нм.

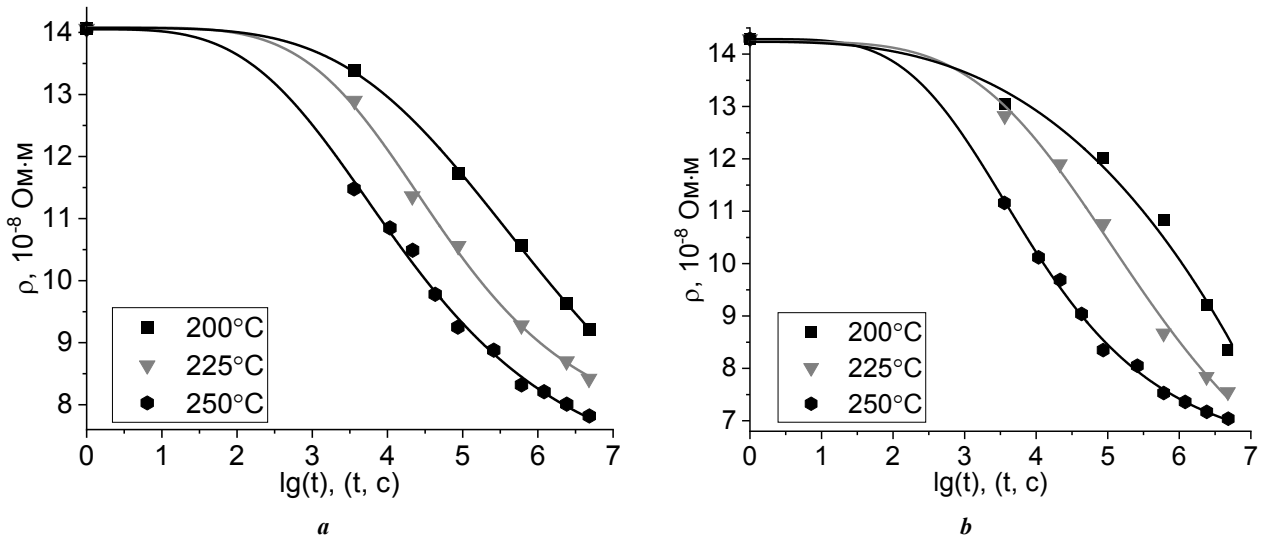
Поскольку в ходе атомного упорядочения параметр кристаллической решетки вдоль осей  $a$  и  $b$  немного увеличивается, отражения от этих плоскостей смещаются влево от исходного пика. В свою очередь, новый пик (002) является отражением от плоскостей, межплоскостное расстояние между которыми (вдоль  $c$ -оси) меньше исходного, вследствие чего этот пик формируется справа от исходного. Очевидно, что в равновесном состоянии интенсивность пика (200) $L1_0$  должна быть в два раза выше интенсивности пика (002) $L1_0$ . На рис. 4 это условие практически выполняется только для образца, который отжигался после предварительной закалки. В полном соответствии с резистометрическими данными, отжиг исходно деформированного образца в течение 2 мес. при 250 °C не приводит к получению от него дифрактограммы, соответствующей хорошо упорядоченному состоянию.

Кривые на рис. 5 показывают изменение удельного электропроводности исследуемого сплава в ходе длительных термообработок в выбранном температурном интервале. Вследствие отличий механизмов формирования упорядоченной структуры, эти зависимости построены отдельно для исходно деформированного и предварительно закаленного состояний сплава. При температуре отжига 250 °C для построения этих графиков были взяты левые точки (т. е. при комнатной температуре) на соответствующих температурных зависимостях электропроводности (рис. 2).

Как следует из графиков на рис. 5, вне зависимости от исходного состояния, скорость снижения электропроводности в процессе отжига максимальна при температуре 250 °C. Из этого можно сделать однозначный вывод о том, что скорость фазового превращения беспорядок→порядок при этой температуре также максимальна. В свою очередь, скорость снижения электропроводности при температуре 200 °C минимальна.



**Рис. 4.** Результаты РСА-исследования образцов деформированного (а) и закаленного (б) сплава в исходных состояниях (1), после отжига в течение 1 ч (2) и 2 мес. (3) при 250 °С  
**Fig. 4.** The results of XRD analysis of specimens of the deformed (a) and quenched (b) alloy in the initial states (1), after annealing during 1 h (2) and 2 months (3) at 250 °С



**Рис. 5.** Изменение удельного электросопротивления исходно деформированных (а) и закаленных (б) образцов исследуемого сплава в процессе отжига при температурах 200, 225 и 250 °С  
**Fig. 5.** Change in the specific electrical resistance of the initially deformed (a) and quenched (b) specimens of the alloy under study in the process of annealing at temperatures of 200, 225, and 250 °С

Рентгеновские дифрактограммы, полученные с образцов, которые выдерживались в течение 2 мес. при температурах 200, 225 и 250 °С, представлены на рис. 6. Отметим, что вне зависимости от температуры отжига предварительного закаленного образцам соответствуют дифрактограммы с более интенсивными пиками. Самую четкую картину рентгеновских отражений, которая полностью соответствует хорошо упорядоченной по типу  $L1_0$  структуре, имеет закаленный образец, отожженный при температуре 250 °С. Таким образом, выводы, сделанные на основе данных резистометрии, вновь хорошо подтверждаются РСА-результатами.

На рис. 6 хорошо видно, что рентгенограммы с образцов, отожженных при 200 °С, не имеют части пиков, характерных для упорядоченного состояния (к примеру, (002)). Это значит, что фазовое превращение при этой температуре еще далеко до своего завершения.

Такая медленная скорость фазового превращения позволяет проследить начальные этапы перестройки разупорядоченной ГЦК-структуры в упорядоченную по типу  $L1_0$ . На рис. 7 показано расщепление исходного пика (200) $A1$  на два пика – (200) $L1_0$  и (002) $L1_0$  (в интервале углов  $2\theta$  от 44 до 50°), которое дает наиболее ясную картину формирования упорядоченной структуры. Ранее подобные эксперименты были проведены на эквиатомном сплаве CuAu [21]. Однако высокая скорость превращения не позволила наблюдать все этапы перестройки структуры.

Как следует из приведенных на рис. 7 данных, на первой стадии атомного упорядочения на левой стороне исходного пика (200) появляется плечо. Таким образом, сначала формируются плоскости  $a$  и  $b$  упорядоченной фазы, которые имеют большее межплоскостное расстояние по сравнению с разупорядоченной матрицей.

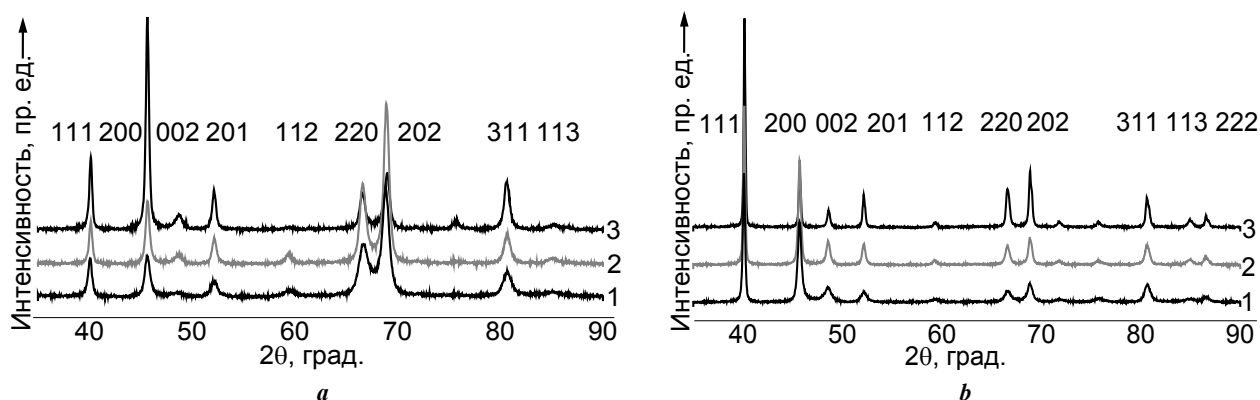


Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы, полученные с исходно деформированных (а) и закаленных (б) образцов, отожженных в течение 2 мес. при температурах 200 (1), 225 (2) и 250 °С (3)

Fig. 6. X-ray diffraction patterns obtained from the initially deformed (a) and quenched (b) specimens annealed during 2 months at temperatures of 200 (1), 225 (2), and 250 °С (3)

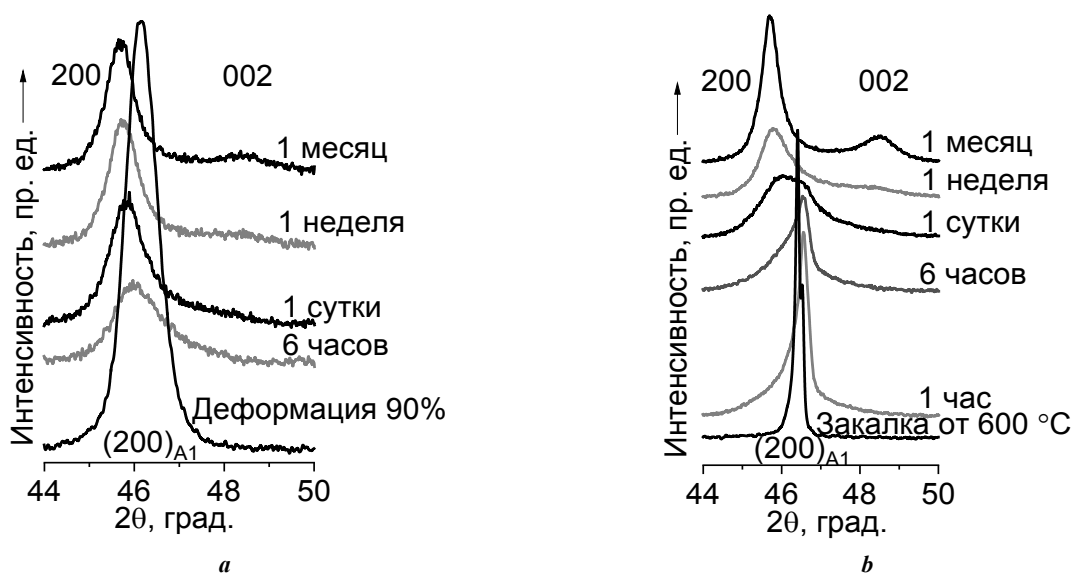


Рис. 7. Эволюция рентгеновского отражения (200) в ходе атомного упорядочения при температуре 200 °С исходно деформированных (а) и закаленных (б) образцов

Fig. 7. X-ray reflection (200) evolution during atomic ordering at a temperature of 200 °С of the initially deformed (a) and quenched (b) specimens

Пик  $(002)L1_0$ , который формируется от тетрагональных  $c$ -плоскостей с меньшим параметром, становится хорошо заметным лишь через 1 мес. отжига при температуре 200 °С. На рис. 7 вновь хорошо выявляется разная скорость формирования упорядоченной структуры в деформированном и закаленном образцах. Здесь также можно сравнить разную ширину рентгеновских отражений от сильно деформированного или закаленного образцов.

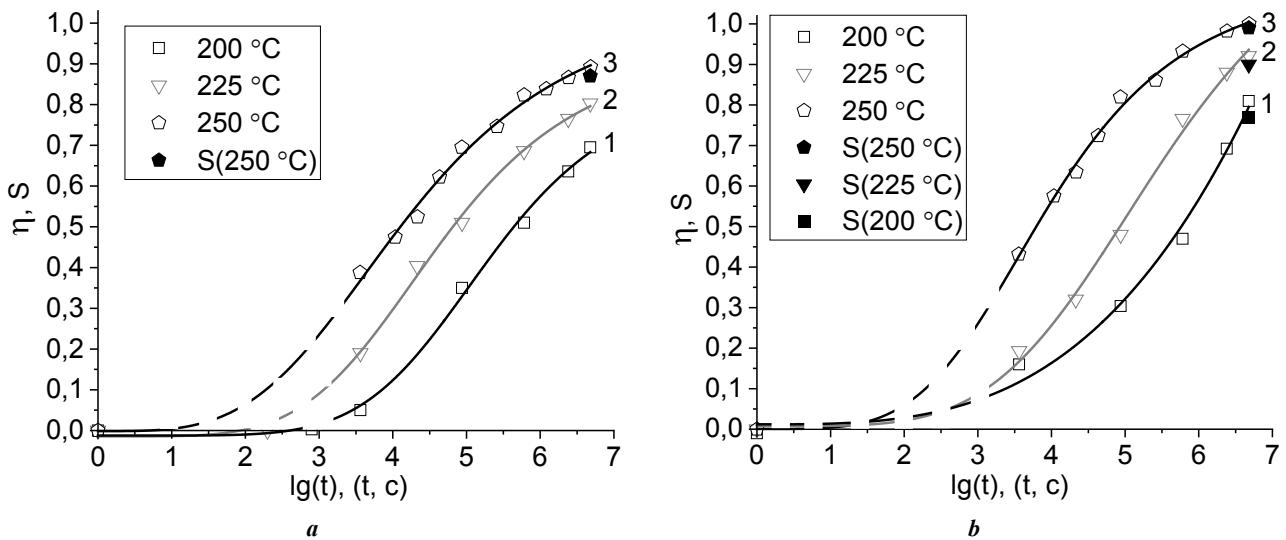
Набор полученных в работе результатов позволяет количественно оценить скорость фазового превращения беспорядок→порядок в исследуемом сплаве в температурном интервале 200–250 °С (рис. 8).

Кроме того, усредненную по образцу степень дальнего порядка ( $S$ ) можно оценить на основе РСА-данных на рис. 6. Отметим, что оба рассматриваемых параметра ( $\eta$  и  $S$ ) имеют один и тот же физический смысл и отличаются только методом, на основе которых они

получены. Значения степени дальнего порядка, определенные на основе РСА-результатов, показаны на рис. 8 точками. Кроме того, вследствие недостаточного количества сверхструктурных пиков нам не удалось оценить долю превращенного объема после отжига деформированного образца при температурах 200 и 225 °С.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее мы предположили [14], что отжиг при 250 °С является оптимальным для формирования в сплаве Cu-56Au сверхструктуры  $L1_0$ . Также было установлено, что выдержка при этой температуре в течение 1 недели является далеко не достаточной для формирования в этом сплаве хорошо упорядоченного состояния. Проведенное исследование полностью подтвердило полученные ранее выводы и показало, что для завершения фазового превращения беспорядок→порядок необходимо



**Рис. 8.** Изменение доли превращенного объема от продолжительности отжига деформированных (а) и закаленных (б) образцов сплава Cu–56Au при температурах: 200 (1), 225 (2) и 250 °C (3), построенные по данным резистометрии.

Оценки на основе PCA-результатов проводились после отжигов максимальной продолжительности и показаны точками

**Fig. 8.** The transformed fraction as a function of the annealing time of the deformed (a) and quenched (b) specimens of the Cu–56Au alloy at temperatures of: 200 (1), 225 (2), and 250 °C (3) built according to the resistometry data.

Evaluation based on the XRD-results was carried out after maximum duration annealing and is shown by points

отжигать нестехиометрический сплав Cu–56Au не менее 2 мес. при температуре 250 °C. Снижение температуры обработки значительно замедляет скорость превращения. Кроме того, было надежно установлено, что скорость атомного упорядочения сильно зависит от того, каким образом было сформировано в сплаве исходное, разупорядоченное состояние: закалкой от высокой температуры или пластической деформацией.

Все полученные результаты указывают на то, что в исследованном температурном интервале скорость атомного упорядочения предварительно закаленных образцов выше. Это представляется необычным, поскольку пластическая деформация значительно повышает скорость диффузионных реакций [22]. К примеру, скорость атомного упорядочения предварительно деформированных сплавов, как правило, выше [18; 23]. Таким образом, обнаруженное в сплаве Cu–56Au явление снижения скорости атомного упорядочения после предварительной деформации требует своего объяснения.

Как было показано в [24] методом высокоразрешающей электронной микроскопии, кластеры размером 2–3 нм с высокой степенью дальнего атомного порядка образуются в золото-медных сплавах уже в процессе закалки. Количество этих кластеров определяется температурой и скоростью закалки. В литературе неоднократно описывались случаи, когда закалка золото-медных сплавов приводила к формированию в них сильного ближнего порядка. В этом случае на рентгеновских дифрактограммах кроме сильных отражений от разупорядоченной ГЦК-фазы наблюдаются растянутые максимумы в положениях сверхструктурных рефлексов (в качестве примера см. рис. 1 а в работе [12]). Формирование в сплаве при закалке наноразмерных, хорошо упорядоченных кластеров приводит также к су-

щественному повышению электросопротивления (начальные точки на рис. 2 а и 2 б). Пластическая деформация разрушает эти кластеры, в результате чего электросопротивление сплава снижается [23; 25].

В свою очередь, в сильно деформированном сплаве реализуется комбинированная реакция: процесс атомного упорядочения сопровождается рекристаллизацией. В работе [26] описаны возможные варианты: либо упорядочение и рекристаллизация реализуются совместно, либо одна из этих твердотельных реакций обгоняет другую. Чаще всего граница растущего рекристаллизованного зерна одновременно является межфазной границей [27]. О протекании рекристаллизации можно судить по уменьшению ширины рентгеновских пиков в ходе отжига деформированного сплава. Действительно, на рис. 7 а хорошо видно, что при увеличении продолжительности термообработки исходно деформированного сплава широкий пик (200) постепенно становится более узким.

Таким образом, разница в скоростях превращения беспорядок→порядок вызвана различием механизмов формирования упорядоченного состояния в закаленном или деформированном образцах одного и того же сплава. Даже небольшой нагрев закаленного образца приводит к тому, что имеющиеся в нем атомно-упорядоченные кластеры становятся зародышами новой фазы. В свою очередь, для начала фазового превращения в деформированном сплаве требуется его нагрев до температуры рекристаллизации.

Конечно, особый интерес представляют результаты, полученные в ходе резистометрии образцов сплава после отжигов максимальной продолжительности. Как было указано выше, достигнутое в работе минимальное значение удельного электросопротивления сплава Cu–56Au



- Journal of Composites Science. 2022. Vol. 6. № 12. P. 383. DOI: <https://doi.org/10.3390/jcs6120383>.
11. Волков А.Ю., Казанцев В.А. Влияние исходного состояния на формирование структуры и свойств упорядоченного сплава CuAu // Физика металлов и металловедение. 2012. Т. 113. № 1. С. 66–76. DOI: [10.1134/S0031918X12010127](https://doi.org/10.1134/S0031918X12010127).
  12. Lamiri I., Martinez-Blanco D., Abdelbaky M.S.M., Mari D., Hamana D., Garcia-Granda S. Investigation of the order-disorder phase transition series in AuCu by in-situ temperature XRD and mechanical spectroscopy // Journal of Alloys and Compounds. 2019. Vol. 770. P. 748–754. DOI: [10.1016/j.jallcom.2018.08.094](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.094).
  13. Garcia-Gonzalez M., Van Petegem S., Baluc N., Hocine S., Dupraz M., Lalire F., Van Swygenhoven H. Enhanced precipitate growth at reduced temperatures during chemical ordering in deformed red gold alloys // Scripta Materialia. 2019. Vol. 170. P. 129–133. DOI: [10.1016/j.scriptamat.2019.05.038](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.05.038).
  14. Volkov A.Yu., Antonova O.V., Glukhov A.V., Komkova D.A., Antonov B.D., Kostina A.E., Livinets A.A., Generalova K.N. Features of the disorder-order phase transition in non-stoichiometric Cu-56at%Au alloy // Journal of Alloys and Compounds. 2022. Vol. 891. P. 161938. DOI: [10.1016/j.jallcom.2021.161938](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161938).
  15. Farooq Z., Ali R., Ahmed N., Fahad M., Ahmad A., Yaseen M., Mahmood M.H.R., Hussain S., Rehan I., Zubair Khan M., Jan T., Qayyum M.A., Afzal M., Mahr M.S., Shafique M. Determination of the Gold Alloys Composition by Laser-Induced Plasma Spectroscopy Using an Algorithm for Matching Experimental and Calculated Values of Electron Number Density // Journal of Applied Spectroscopy. 2023. Vol. 90. P. 126–136. DOI: [10.1007/s10812-023-01513-x](https://doi.org/10.1007/s10812-023-01513-x).
  16. Gafner Y.Y., Gafner S.L., Golovenko Z.V. Analysis of the size distribution of binary Cu-Au nanoparticles during synthesis from a gaseous medium // Letters on Materials. 2020. Vol. 10. № 1. P. 33–37. DOI: [10.22226/2410-3535-2020-1-33-37](https://doi.org/10.22226/2410-3535-2020-1-33-37).
  17. 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](https://doi.org/10.15593/2224-9877/2018.2.09).
  18. 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. DOI: [10.1016/j.jallcom.2013.07.132](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.07.132).
  19. Glezer A.M., Timshin I.A., Shchetinin I.V., Gorshenkov M.V., Sundeev R.V., Ezhova A.G. Unusual behavior of long-range ordered parameter in  $Fe_3Al$  superstructure under severe plastic deformation in Bridgman anvils // Journal of Alloys and Compounds. 2018. Vol. 744. P. 791–796. DOI: [10.1016/j.jallcom.2018.02.124](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.124).
  20. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Логос, 2000. 271 с.
  21. Malis O., Ludwig K.F. Kinetics of phase transitions in equiatomic CuAu // Physical Review B. 1999. Vol. 60. № 21. P. 14675–14682. DOI: [10.1103/PhysRevB.60.14675](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.14675).
  22. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. Т. 1. М.: Мир, 1978. 806 с.
  23. Kim M.J., Flanagan W.F. The effect of plastic deformation on the resistivity and Hall Effect of copper-palladium and gold-palladium alloys // Acta Metallurgica. 1967. Vol. 15. P. 735–745. DOI: [10.1016/0001-6160\(67\)90354-9](https://doi.org/10.1016/0001-6160(67)90354-9).
  24. Garcia-Gonzalez M., Van Petegem S., Baluc N., Dupraz M., Honkimaki V., Lalire F., Van Swygenhoven H. Influence of thermo-mechanical history on the ordering kinetics in 18 carat Au alloys // Acta Materialia. 2020. Vol. 191. P. 186–197. DOI: [10.1016/j.actamat.2020.03.032](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.03.032).
  25. Volkov A.Yu., Antonova O.V., Komkova D.A., Glukhov A.V., Volkova E.G., Livinets A.A., Podgorbunskaya P.O., Antonov B.D. Effect of moderate plastic deformation on structure and properties of the ordered Cu-56Au (at.%) alloy // Materials Science and Engineering A. 2023. Vol. 865. P. 144626. DOI: [10.1016/j.msea.2023.144626](https://doi.org/10.1016/j.msea.2023.144626).
  26. Cahn R.W. Recovery, Strain-Age-Hardening and Recrystallization in Deformed Intermetallics // High Temperature Aluminides and Intermetallics / eds. Whang S.H. et al. Indianapolis: The Minerals, Metals & Materials Society, 1990. P. 245–270.
  27. Гринберг Б.А., Иванов М.А. Интерметаллиды  $Ni_3Al$  и  $TiAl$ : микроструктура, деформационное поведение. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 359 с.
  28. Волков А.Ю., Подгорбунская П.О., Новикова О.С., Валиуллин А.И., Глухов А.В., Кругликов Н.А. Кинетика атомного упорядочения сплава Cu-56at.%Au при температуре 250 °C // Неорганические материалы. 2023 (в печати).
  29. Гринберг Б.А., Сюткина В.И. Новые методы упрочнения упорядоченных сплавов. М.: Металлургия, 1985. 175 с.

## REFERENCES

1. Kurnakov N., Zemczuzny S., Zasedatelev M. Transformations in Alloys of Gold with Copper. *Journal of the Institute of Metals*, 1916, vol. 15, pp. 305–331.
2. Jogansson C.H., Linde J.O. Röntgenographische und elektrische Untersuchungen der CuAu-Systeme. *Annalen der Physik*, 1936, vol. 417, no. 1, pp. 1–48. DOI: [10.1002/andp.19364170102](https://doi.org/10.1002/andp.19364170102).
3. Hirabayashi M. Stress-Ordering Effect on Thermal Expansion of CuAu Single Crystals. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1959, vol. 14, pp. 149–152. DOI: [10.1143/JPSJ.14.149](https://doi.org/10.1143/JPSJ.14.149).
4. Van Tendeloo G., Amelinckx S., Jeng S.J., Wayman C.M. The initial stages of ordering in CuAuI and CuAuII. *Journal of Materials Science*, 1986, vol. 21, pp. 4395–4402. DOI: [10.1007/BF01106562](https://doi.org/10.1007/BF01106562).
5. Getov L.A., ed. *Khudozhestvennoe litye iz dragotsennykh metallov* [Artistic casting from precious metals]. Leningrad, Mashinostroenie Publ., 223 p.
6. Popova L.A. Structural and energy properties of biva-cansions in CuAu alloy. *Yugra state university bulletin*, 2022, vol. 66, no. 3, pp. 145–151. DOI: [10.18822/byusu202203145-151](https://doi.org/10.18822/byusu202203145-151).



7. Larcher M., Cayron C., Blatter A., Soullignac R., Logé R.E. Electron backscatter diffraction study of variant selection during ordering phase transformation in L1<sub>0</sub>-type red gold alloy. *Journal of Applied Crystallography*, 2019, vol. 52, pp. 1202–1213. DOI: [10.1107/S1600576719011890](https://doi.org/10.1107/S1600576719011890).
8. Fedorov P.P., Volkov S.N. Au-Cu phase diagram. *Russian journal of inorganic chemistry*, 2016, vol. 61, no. 6, pp. 809–812. DOI: [10.7868/S0044457X16060061](https://doi.org/10.7868/S0044457X16060061).
9. Malyshev V.M., Rummyantsev D.V. *Zoloto* [Gold]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1979. 288 p.
10. Trong D.N., Long V.C., Saraç U., Quoc V.D., Tălu Ş. First-Principles Calculations of Crystallographic and Electronic Structural Properties of Au–Cu Alloys. *Journal of Composites Science*, 2022, vol. 6, no. 12, pp. 383. DOI: <https://doi.org/10.3390/jcs6120383>.
11. Volkov A.Y., Kazantsev V.A. Impact of the initial state on the structure and properties of the ordered CuAu alloy. *The physics of metals and metallography*, 2012, vol. 113, no. 1, pp. 66–76. DOI: [10.1134/S0031918X12010127](https://doi.org/10.1134/S0031918X12010127).
12. Lamiri I., Martinez-Blanco D., Abdelbaky M.S.M., Mari D., Hamana D., García-Granda S. Investigation of the order-disorder phase transition series in AuCu by in-situ temperature XRD and mechanical spectroscopy. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, vol. 770, pp. 748–754. DOI: [10.1016/j.jallcom.2018.08.094](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.094).
13. Garcia-Gonzalez M., Van Petegem S., Baluc N., Hocine S., Dupraz M., Lalire F., Van Swygenhoven H. Enhanced precipitate growth at reduced temperatures during chemical ordering in deformed red gold alloys. *Scripta Materialia*, 2019, vol. 170, pp. 129–133. DOI: [10.1016/j.scriptamat.2019.05.038](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.05.038).
14. Volkov A.Yu., Antonova O.V., Glukhov A.V., Komkova D.A., Antonov B.D., Kostina A.E., Livinets A.A., Generalova K.N. Features of the disorder-order phase transition in non-stoichiometric Cu-56at%Au alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, vol. 891, p. 161938. DOI: [10.1016/j.jallcom.2021.161938](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161938).
15. Farooq Z., Ali R., Ahmed N., Fahad M., Ahmad A., Yaseen M., Mahmood M.H.R., Hussain S., Rehan I., Zubair Khan M., Jan T., Qayyum M.A., Afzal M., Mahr M.S., Shafique M. Determination of the Gold Alloys Composition by Laser-Induced Plasma Spectroscopy Using an Algorithm for Matching Experimental and Calculated Values of Electron Number Density. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2023, vol. 90, pp. 126–136. DOI: [10.1007/s10812-023-01513-x](https://doi.org/10.1007/s10812-023-01513-x).
16. Gafner Y.Y., Gafner S.L., Golovenko Z.V. Analysis of the size distribution of binary Cu-Au nanoparticles during synthesis from a gaseous medium. *Letters on Materials*, 2020, vol. 10, no. 1, pp. 33–37. DOI: [10.22226/2410-3535-2020-1-33-37](https://doi.org/10.22226/2410-3535-2020-1-33-37).
17. Generalova K.N., Glukhov A.V., Volkov A.Y. Kinetics of atomic ordering by L1<sub>0</sub>-type in non-stoichiometric copper-gold alloy: X-ray analysis. *Bulletin of Perm national research polytechnic university. Mechanical engineering, materials science*, 2018, vol. 20, no. 2, pp. 75–85. DOI: [10.15593/2224-9877/2018.2.09](https://doi.org/10.15593/2224-9877/2018.2.09).
18. 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. DOI: [10.1016/j.jallcom.2013.07.132](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.07.132).
19. Glezer A.M., Timshin I.A., Shchetinin I.V., Gorshenkov M.V., Sundeev R.V., Ezhova A.G. Unusual behavior of long-range ordered parameter in Fe<sub>3</sub>Al superstructure under severe plastic deformation in Bridgman anvils. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, vol. 744, pp. 791–796. DOI: [10.1016/j.jallcom.2018.02.124](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.124).
20. Valiev R.Z., Aleksandrov I.V. *Nanostrukturnye materialy, poluchennyye intensivnoy plasticheskoy deformatsiyey* [Nanostructured materials obtained by severe plastic deformation]. Moscow, Logos Publ., 2000. 271 p.
21. Malis O., Ludwig K.F. Kinetics of phase transitions in equiatomic CuAu. *Physical Review B*, 1999, vol. 60, no. 21, pp. 14675–14682. DOI: [10.1103/PhysRevB.60.14675](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.14675).
22. Christian J.W. *Teoriya prevrashcheniy v metallakh i splavakh* [The theory of transformation in metals and alloys]. Vol. 1. Moscow, Mir Publ., 1978. 806 p.
23. Kim M.J., Flanagan W.F. The effect of plastic deformation on the resistivity and Hall Effect of copper-palladium and gold-palladium alloys. *Acta Metallurgica*, 1967, vol. 15, pp. 735–745. DOI: [10.1016/0001-6160\(67\)90354-9](https://doi.org/10.1016/0001-6160(67)90354-9).
24. Garcia-Gonzalez M., Van Petegem S., Baluc N., Dupraz M., Honkimaki V., Lalire F., Van Swygenhoven H. Influence of thermo-mechanical history on the ordering kinetics in 18 carat Au alloys. *Acta Materialia*, 2020, vol. 191, pp. 186–197. DOI: [10.1016/j.actamat.2020.03.032](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.03.032).
25. Volkov A.Yu., Antonova O.V., Komkova D.A., Glukhov A.V., Volkova E.G., Livinets A.A., Podgorbunskaya P.O., Antonov B.D. Effect of moderate plastic deformation on structure and properties of the ordered Cu-56Au (at.%) alloy. *Materials Science and Engineering A*, 2023, vol. 865, p. 144626. DOI: [10.1016/j.msea.2023.144626](https://doi.org/10.1016/j.msea.2023.144626).
26. Cahn R.W. Recovery, Strain-Age-Hardening and Recrystallization in Deformed Intermetallics. *High Temperature Aluminides and Intermetallics* / eds. Whang S.H. et al. The Minerals, Metals & Materials Society, 1990, p. 245–270.
27. Grinberg B.A., Ivanov M.A. *Intermetallidy Ni<sub>3</sub>Al i TiAl: mikrostruktura, leformatsionnoe povedenie* [Intermetallics Ni<sub>3</sub>Al and TiAl: microstructure, deformation behavior]. Ekaterinburg, UrO RAN Publ., 2002. 359 p.
28. Volkov A.Yu., Podgorbunskaya P.O., Novikova O.S., Valiullin A.I., Glukhov A.V., Kruglikov N.A. Atomic ordering kinetics of Cu-56at.%Au alloy at a temperature of 250 °C. *Inorganic Materials*. 2023 (In print).
29. Grinberg B.A., Cyutkina V.I. *Novyye metody uprochneniya uporyadochennykh splavov* [New methods for strengthening ordered alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1985. 175 p.



## The kinetics of $L1_0$ superstructure formation in the Cu–56Au alloy (at. %): resistometric study

© 2023

*Polina O. Podgorbunskaya*<sup>\*1,2</sup>, student, laboratory assistant of Strength Laboratory

*Dmitry A. Zgibnev*<sup>1,2</sup>, student, laboratory assistant of Strength Laboratory

*Alyona A. Gavrilova*<sup>1,2</sup>, student, laboratory assistant of Strength Laboratory

*Oksana S. Novikova*<sup>2,3</sup>, PhD (Physics and Mathematics), senior researcher of Strength Laboratory

*Aleksey Yu. Volkov*<sup>2,4</sup>, Doctor of Sciences (Engineering), Head of Strength Laboratory

<sup>1</sup>Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg (Russia)

<sup>2</sup>M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of RAS, Yekaterinburg (Russia)

\*E-mail: [podgorbunskaua@imp.uran.ru](mailto:podgorbunskaua@imp.uran.ru),  
[polina.podgorbunskaya@yandex.ru](mailto:polina.podgorbunskaya@yandex.ru)

<sup>3</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0474-8991>

<sup>4</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0636-6623>

Received 06.06.2023

Accepted 19.07.2023

**Abstract:** Due to the improved strength properties compared to the equiatomic Cu–50 at. % Au alloy, non-stoichiometric Cu–56 at. % Au alloy can be used both in dentistry and as a corrosion-resistant conductor of weak electrical signals in tool engineering. The work studies the kinetics of the disorder→order phase transformation in the Cu–56Au alloy, during which the disordered fcc lattice ( $A1$ -phase) is rearranged into an atomically ordered one with the  $L1_0$  superstructure. The initial disordered state of the alloy was obtained in two ways: applying plastic deformation by 90 % or quenching at a temperature of above 600 °C (i. e., from the region of the  $A1$ -phase existence). To form the  $L1_0$  superstructure, annealing was carried out at temperatures of 200, 225, and 250 °C. The annealing duration ranged from 1 h to 2 months. Resistometry was chosen as the main technique to study the kinetics of the disorder→order transformation. The temperature dependences of the electrical resistivity of the alloy in various structural states are obtained. The authors constructed the graphs of the electrical resistance dependence on the annealing time logarithm, based on which, the rate of the new phase formation was estimated. To evaluate the structural state of the alloy at various transformation stages, the authors used X-ray diffraction analysis (XRD). The crystal structure rearrangement during the transformation is shown by the example of splitting the initial cubic  $A1$ -phase peak (200) into two tetragonal ordered  $L1_0$  phase peaks – (200) and (002). Based on the resistometry and X-ray diffraction analysis data, the authors carried out a quantitative assessment of the rate of the disorder→order phase transformation in the alloy under the study. It is established that the values of the transformed volume fraction (resistometry) and the long-range order degree (X-ray diffraction analysis) are close. The study shows that in the temperature range of 200–250 °C, the rate of atomic ordering according to the  $L1_0$  type in the nonstoichiometric alloy Cu–56 at. % Au is maximum at 250 °C. It is identified that the disorder→order transformation in the initially quenched specimens of the investigated alloy proceeds approximately an order of magnitude faster than in preliminarily deformed specimens.

**Keywords:** Cu–56 at. % Au; Cu–Au alloys; atomic ordering; resistometry; superstructural X-ray reflections; order degree evaluation.

**Acknowledgments:** The work was financially supported by the Russian Science Foundation (grant No. 21-13-00135).

The paper was written using the reports of the participants of the XI International School of Physical Materials Science (SPM-2023), Togliatti, September 11–15, 2023.

**For citation:** Podgorbunskaya P.O., Zgibnev D.A., Gavrilova A.A., Novikova O.S., Volkov A.Yu. The kinetics of  $L1_0$  superstructure formation in the Cu–56Au alloy (at. %): resistometric study. *Frontier Materials & Technologies*, 2023, no. 3, pp. 83–94. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-3-65-8.