

УДК 539.26:548.313.3

КИНЕТИКА АТОМНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ СПЛАВА Cu–56 ат. % Au ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 250°C

© 2023 г. А. Ю. Волков¹, П. О. Подгорбунская^{1, 2, *}, О. С. Новикова¹,
А. И. Валиуллин¹, А. В. Глухов¹, Н. А. Кругликов¹

¹Институт физики металлов УрО Российской академии наук,
ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

²Уральский федеральный университет им. первого президента
России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620219 Россия

*e-mail: podgorbunskaua@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 15.11.2022 г.

После доработки 27.12.2022 г.

Принята к публикации 10.01.2023 г.

Проведено исследование кинетики фазового превращения беспорядок → порядок ($A1 \rightarrow L1_0$) в нестехиометрическом сплаве Cu–56 ат. % Au при температуре 250°C. Исходное разупорядоченное состояние формировали либо закалкой образцов от высокой температуры, либо сильной пластической деформацией. Установлено, что скорость атомного упорядочения закаленного сплава чрезвычайно мала и превращение заканчивается приблизительно через 2 мес. отжига при температуре 250°C. Скорость атомного упорядочения предварительно деформированных образцов еще ниже. Обнаружено, что как в закаленном, так и в упорядоченном состояниях кристаллическая решетка исследуемого сплава немного больше по сравнению с эквиатомным сплавом. Установлено, что вне зависимости от исходного состояния образцов их микротвердость в процессе атомного упорядочения сначала возрастает, а затем снижается. Впервые показано, что удельное электросопротивление сплава Cu–56Au в хорошо упорядоченном состоянии составляет $\rho = 7,04 \times 10^{-8}$ Ом м, что намного ниже, чем считалось ранее. На основе полученных данных построена зависимость соотношения фаз (порядок/беспорядок) на различных этапах отжига.

Ключевые слова: система Cu–Au, фазовые превращения, атомное упорядочение, удельное электросопротивление, микротвердость

DOI: 10.31857/S0002337X23060064, **EDN:** EPXSZL

ВВЕДЕНИЕ

Формирование атомного дальнего порядка впервые обнаружено более 100 лет назад при изучении медно-золотых сплавов [1]. В дальнейшем это явление неоднократно и подробно исследовалось с применением самых разнообразных методик и на различных системах [2–8]. Применительно к системе Cu–Au достаточно подробный анализ литературы дан в работе [9], там же приведены уточненная фазовая диаграмма и кристаллографическое описание формирующихся упорядоченных структур. Однако многие экспериментальные результаты получены достаточно давно и многократно процитированы, но в настоящее время их достоверность вызывает сомнения [9, 10].

При изучении нестехиометрического сплава Cu–56 ат. % Au (далее Cu–56Au) мы обратили внимание на неожиданный экспериментальный факт: в ходе медленного охлаждения от 600°C до комнатной температуры в образцах формируется

длиннопериодная сверхструктура типа CuAuII [11]. Эта фаза является высокотемпературной и, в соответствии с фазовой диаграммой, при охлаждении ниже 300°C следует ожидать превращения CuAuII → CuAuI. Однако нами было надежно установлено, что сверхструктура CuAuII является термически устойчивой и не превращается в сверхструктуру CuAuI даже при дополнительных длительных отжигах в области равновесия последней. Между тем, именно путем медленного охлаждения из высокотемпературной области получали упорядоченное состояние при построении концентрационной зависимости удельного электросопротивления в системе Cu–Au в работе [2]. Эта зависимость представлена в книге [12], которая по сей день широко используется отечественными исследователями сплавов золота (рис. 1).

Таким образом, исходя из результатов [11] и методики, описанной в [2, 12], можно считать установленным, что минимальное электросопротивле-

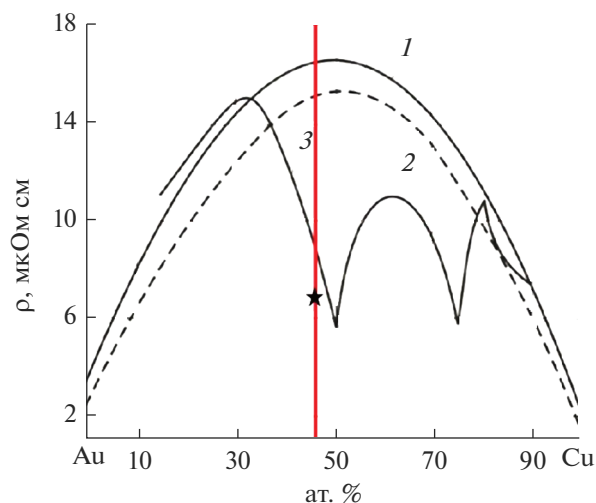


Рис. 1. Концентрационные зависимости удельного электросопротивления сплавов системы Cu–Au, находящихся в различных структурных состояниях: 1 и 2 – разупорядоченных закалкой (они отличаются чистотой компонентов), 3 – упорядоченных, полученных путем медленного охлаждения [12]; вертикальная линия соответствует сплаву Cu–56 ат. % Au, звездочка соответствует полученному в данной работе значению удельного электросопротивления этого сплава в упорядоченном состоянии.

ние, указанное на рис. 1 для сплава Cu–56Au, соответствует фазе CuAuII. Между тем, неоднократно показано [2, 11–14], что сплав, упорядоченный по типу CuAuI, имеет заметно меньшее электросопротивление, чем сплав того же состава, упорядоченный по типу CuAuII. Это вызвано наличием периодических антифазных доменных границ, которые в сверхструктуре CuAuII повторяются через каждые 5 параметров решетки (т.е. через ~1.5 нм) и являются центрами рассеяния электронов. Можно сделать вывод, что скорее всего минимальное электросопротивление, которое может быть получено в упорядоченном сплаве Cu–56Au, не было достигнуто в работе [2]. Более того, скорость формирования сверхструктуры $L1_0$ в сплаве Cu–56Au до сих пор не установлена, параметры кристаллической решетки этого сплава в хорошо упорядоченном состоянии неизвестны.

Целью данной работы является изучение кинетики превращения беспорядок → порядок ($A1 \rightarrow L1_0$) в нестехиометрическом сплаве Cu–56Au.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали сплав золото–медь, содержащий 56 ат. % золота (80 мас. % Au). Методические подробности выплавки слитка и передела его на образцы подробно описаны в работе [11]. Исследование проводилось на образцах, разупорядо-

ченное состояние в которых было получено двумя путями: деформацией со степенью 75% и закалкой от температуры 420°C после отжига в течение 1 ч.

Ранее показано [11, 14], что максимальная скорость атомного упорядочения по типу $L1_0$ в сплаве Cu–56Au наблюдается в температурном интервале 250–270°C. Поэтому в данной работе кинетика атомного упорядочения $A1 \rightarrow L1_0$ изучалась при температуре 250°C. Время выдержки образцов сплава при этой температуре составляло от 1 ч до 2 мес. Все термообработки выполнялись в вакуумированных стеклянных ампулах. Эксперимент проводился следующим образом: образцы загружались в нагретую печь, выдерживались заданное время, после чего вынимались из печи и остывали до комнатной температуры. Такой подход дает некоторую неточность при изучении начальных стадий превращения. Действительно, как показали наши эксперименты, при загрузке в печь образцы в вакуумированных ампулах нагреваются до требуемой температуры в течение ~5 мин. Однако при длительных термообработках временем нагрева образцов можно пренебречь.

Резистометрию при комнатной температуре проводили стандартным четырехконтактным методом на длинных проволочных образцах диаметром 0.25 мм при постоянном токе $I = 20$ мА. Для повышения точности величина удельного электросопротивления определялась как среднее от пяти измерений между разными парами разнесенных контактов (т.е. с учетом смены полярности тока проводилось 10 измерений на точку). Точность измерения удельного электросопротивления составляла $\pm 0.04 \times 10^{-8}$ Ом м.

Рентгенографический анализ (РГА) выполнялся в центре коллективного пользования ИФМ УрО РАН на дифрактометре PANalytical Empyrean Series 2 в $CuK\alpha$ -излучении. В качестве образцов использовались пластинки сплава толщиной 0.3 мм. На этих же пластинках измеряли микротвердость на приборе Qness 10A+ при нагрузке 0.49 Н в течение 10 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При изучении кинетики превращения беспорядок–порядок обычно применяется несколько методов, которые, дополняя друг друга, позволяют более четко понимать происходящие процессы [4–6, 15]. Как правило, кроме рентгеновского анализа структуры, используются измерение микротвердости и резистометрия на разных этапах превращения. Перечисленные методики являются в достаточной степени экспрессными, поэтому все они были использованы в ходе данного исследования.

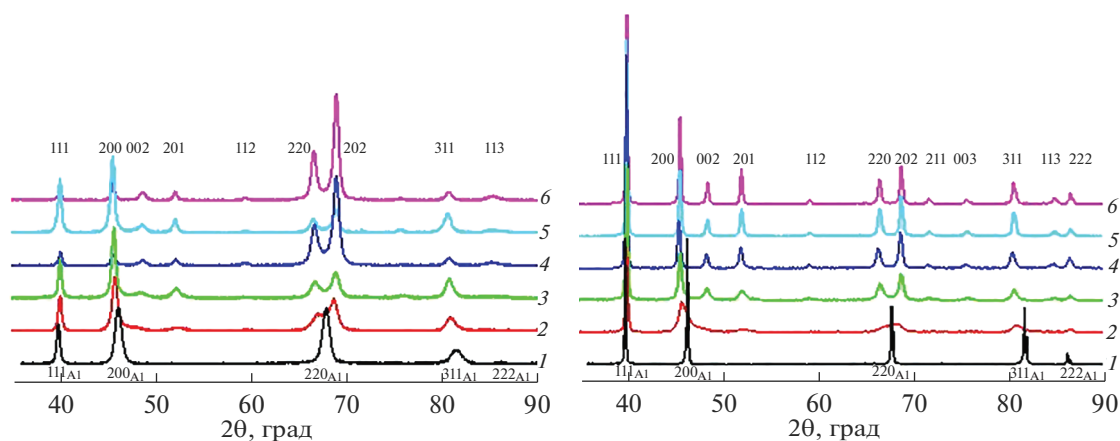


Рис. 2. Результаты РГА деформированного (а) и закаленного (б) образцов сплава в исходном состоянии (1) и после термообработок в течение 1 ч (2), 24 ч (3), 168 ч (1 неделя) (4), 672 ч (1 месяц) (5) и 1344 ч (2 месяца) (6).

На рис. 2 представлены рентгеновские дифрактограммы исходных образцов сплава Cu–56Au, а также после термообработок различной продолжительности. Параметр кристаллической решетки деформированного сплава составляет $a = 3.9122 \text{ \AA}$. В результате отжига и последующей закалки параметр кристаллической решетки несколько уменьшается до $a = 3.9011 \text{ \AA}$. Некоторое отличие параметров решеток одного и того же сплава в деформированном и закаленном состояниях уже неоднократно отмечалось в различных работах [5, 16]. Как правило, это связано с большим объемом неравновесных границ, которые образуются в результате деформации.

Наиболее подробно была исследована структура эквиатомного сплава Cu–50Au [2, 9, 12, 13], поэтому представляется обоснованным выбрать именно его для проведения сравнения. По сравнению с закаленным сплавом Cu–56Au параметр кристаллической решетки неупорядоченного эквиатомного сплава несколько меньше и составляет $a = 3.870 \text{ \AA}$.

В ходе отжига при 250°C в сплаве проходит фазовое превращение беспорядок \rightarrow порядок ($A1 \rightarrow L1_0$). На рис. 2 хорошо видно, что в результате атомного упорядочения количество рентгеновских пиков возрастает: появляются дополнительные сверхструктурные отражения. Исходная ГЦК-решетка при этом трансформируется: параметр решетки по осям a и b немного увеличивается, а по оси c уменьшается. Таким образом, образующаяся сверхрешетка является тетрагональной.

Процесс атомного упорядочения в золото-медных сплавах наиболее четко прослеживается по эволюции пика 200 разупорядоченной ($A1$) фазы, который вследствие тетрагональности $L1_0$ -сверхрешетки расщепляется на два отражения: 200 и 002

[17, 18]. Уже на начальных стадиях превращения пик 200 немного смещается в сторону малых углов, при этом у основания этого пика справа появляется плечо (дифрактограмма 2 на рис. 2). С увеличением времени отжига рентгенограмма видоизменяется и на месте этого плеча постепенно формируется пик 002 упорядоченной фазы. Очевидно, что в хорошо упорядоченном состоянии интегральная интенсивность пика 002 должна быть в два раза ниже интенсивности пика 200 (это утверждение не учитывает возможное влияние текстуры).

После отжига закаленного сплава при 250°C в течение 2 мес. образуется атомно-упорядоченная кристаллическая решетка с параметрами $a = 3.963 \text{ \AA}$ и $c = 3.671 \text{ \AA}$. Таким образом, степень тетрагональности упорядоченной решетки сплава Cu–56Au составляет $c/a = 0.926$. По сравнению с эквиатомным сплавом (с параметрами кристаллической решетки $a = 3.958 \text{ \AA}$, $c = 3.666 \text{ \AA}$) кристаллическая решетка нестехиометрического упорядоченного сплава вновь имеет несколько большие параметры. Надежно установлено [2, 13, 18], что в хорошо упорядоченном состоянии степень тетрагональности кристаллической решетки эквиатомного сплава составляет $c/a = 0.926$. Таким образом, впервые установлено, что в хорошо упорядоченном состоянии степень тетрагональности кристаллических решеток золото-медных сплавов вблизи эквиатомного состава (50–56 ат. % Au) одинакова и составляет $c/a = 0.926$.

Исследование микроструктуры золото-медных сплавов, упорядоченных по типу $L1_0$, было проведено ранее достаточно подробно [4, 9, 11]. Опираясь на эти результаты, мы полагали, что в процессе фазового превращения беспорядок \rightarrow порядок микротвердость исходно закаленного сплава будет воз-

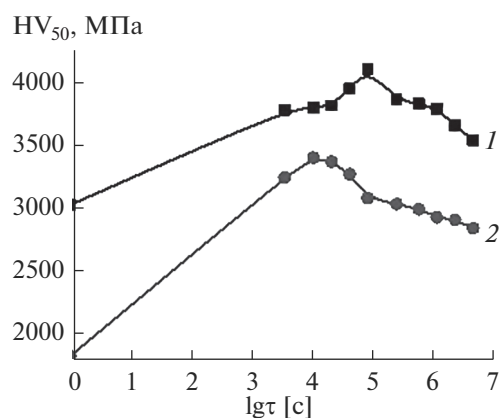


Рис. 3. Изменение микротвердости исходно деформированного (1) и закаленного (2) образцов в процессе отжига при температуре 250°C.

растать. Это вызвано появлением большого количества новых границ при формировании атомно-упорядоченной структуры (*c*-доменных, антифазных границ различной природы и т.д.). Более того, ранее показано [11], что отжиг в течение 1 нед. при температуре 250°C приводит к значительному повышению микротвердости исследуемого сплава.

В свою очередь предсказать поведение прочностных свойств при упорядочении деформированного сплава практически невозможно. С одной стороны, очевидно, что проходящие при этом процессы рекристаллизации должны приводить к снижению микротвердости. С другой стороны, в золото-медных сплавах в ходе атомного упорядочения происходит уменьшение объема кристаллической решетки примерно на 1%, что сопровождается возникновением значительных упругих напряжений. Этого вполне достаточно для существенного повышения твердости и, как результат, охрупчивания образцов (известны даже случаи самопроизвольного разрушения крупнозернистых изделий) [12, 13].

Зависимости микротвердости от продолжительности отжига при температуре 250°C приведены на рис. 3. В исходном деформированном состоянии микротвердость исследуемого сплава (3030 МПа) существенно выше микротвердости сплава в закаленном состоянии (1840 МПа). Интересно, что вне зависимости от исходного состояния микротвердость сплава сначала растет, а затем снижается. Скорее всего максимальная твердость соответствует образованию в образце наибольшего уровня внутренних напряжений. После термообработки в течение 2 мес. значения микротвердости образцов на рис. 3 начинают сближаться. Как показано ранее [13, 19], длительный отжиг вызывает перестройку доменной структуры в упорядоченных золото-медных сплавах. В этом случае на ме-

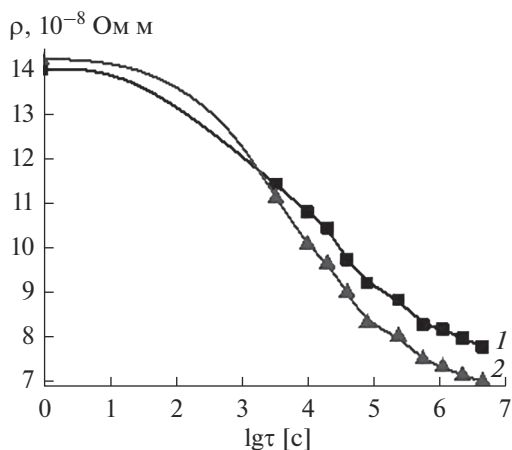


Рис. 4. Изменение удельного электросопротивления исходно деформированного (1) и закаленного (2) образцов исследуемого сплава в процессе отжига при 250°C.

сте доменных границ с наибольшим уровнем напряжений начинают формироваться новые домены, направление *c*-оси которых благоприятно для снижения напряженного состояния. Кроме того, на месте нескольких мелких доменов различных ориентировок возникают и растут крупные домены преимущественной ориентировки. Также необходимо учесть, что процесс атомного упорядочения исходно деформированных образцов сопровождается рекристаллизацией [20, 21]. Поскольку даже после отжигов максимальной продолжительности микротвердость образцов продолжает снижаться, можно сделать вывод, что формирование равновесной структуры в них еще не завершилось.

Приведенная на рис. 1 концентрационная зависимость электросопротивления однозначно показывает, что медленное охлаждение золото-медных сплавов приводит к заметному снижению их удельного электросопротивления. Это вызвано формированием атомно-упорядоченных структур в этой системе при температурах ниже 400°C. Как известно, упорядоченное расположение атомов в кристаллической решетке снижает рассеяние электронов проводимости [22, 23]. Поэтому упорядоченные сплавы, как правило, имеют пониженное электросопротивление (отметим, что имеются многочисленные исключения: см., к примеру, работу [24], посвященную сплавам Cu_3Pd).

На рис. 4 представлены зависимости удельного электросопротивления от времени выдержки деформированного и закаленного образцов сплава $\text{Cu}-56\text{Au}$. Полученные нами значения удельного электросопротивления отличаются от приведенных на рис. 1. Причем как в закаленном, так и в упорядоченном состояниях значения удельного электросопротивления на рис. 4 заметно ниже. К

примеру, в соответствии с нашими результатами, закаленный сплав имеет $\rho = 14.06 \times 10^{-8}$ Ом м. Поскольку для выплавки сплава нами были использованы высокочистые компоненты, для проведения корректного сравнения на рис. 1 следует ориентироваться на кривую 2 (на ней закаленному сплаву Cu–56Au соответствует $\rho \approx 14.9 \times 10^{-8}$ Ом м). Мы полагаем, что обнаруженная разница обусловлена разной температурой закалки образцов одного и того же сплава.

Как известно, при закалке упорядочивающихся сплавов формируется ближний атомный порядок [3, 25, 26]. Надежно установлено, что структура закаленных золото-медных сплавов представляет собой кластеры размером около 2 нм с высокой степенью атомного порядка, которые находятся в разупорядоченной матрице [4]. Кластеры такого размера эффективно рассеивают поток электронов, что приводит к заметному повышению электрического сопротивления. Именно по этой причине закаленный сплав имеет более высокое удельное электросопротивление по сравнению с деформированным (можно сравнить положения крайних левых точек на кривых 1 и 2 на рис. 4). Более того, с повышением температуры закалки увеличивается степень ближнего порядка (т.е. количество наноразмерных кластеров), что также приводит к росту удельного электросопротивления [26, 27]. Таким образом, разница в значениях удельного электросопротивления закаленного сплава Cu–56Au на рис. 1 и 4 вызвана разными подходами к формированию разупорядоченного состояния. Действительно, при построении графика на рис. 1 авторы [2] проводили закалку сплавов от 600°C, что заметно выше использованной нами температуры (420°C).

Наибольший интерес вызывает значение электросопротивления, достигнутое нами в результате отжига закаленного сплава при 250°C в течение 2 мес. Оно составляет $\rho = 7.04 \times 10^{-8}$ Ом м, что значительно ниже точки на рис. 1 (кривая 3). Как мы и предполагали в начале наших исследований, в работе [2] не было сформировано упорядоченное по типу $L1_0$ структурное состояние с максимальной степенью атомного порядка.

Все полученные результаты позволяют понять скорость перестройки разупорядоченной фазы в упорядоченную структуру в ходе отжига исследуемого сплава при температуре 250°C. Поскольку в работе применялось несколько исследовательских методик, при построении зависимости объемов матричной и новой фаз (т.е. беспорядок и порядок) от продолжительности отжига можно использовать разные подходы.

Для построения искомой зависимости были взяты РГА-результаты (рис. 2) и данные резисто-

метрии (рис. 4). Следует отметить, что изменение микротвердости от времени отжига также неоднократно использовалось ранее для выяснения кинетики превращений беспорядок \rightarrow порядок. К примеру, атомное упорядочение в сплавах Cu–Pd приводит к повышению их микротвердости приблизительно в 2 раза, что позволило оценить объем новой фазы на различных этапах отжига в работе [15]. Однако приведенные на рис. 3 зависимости имеют максимумы на промежуточном этапе обработки, поэтому их невозможно использовать для выяснения кинетики фазового превращения ($A1 \rightarrow L1_0$) в сплаве Cu–56Au.

Можно было бы ожидать, что предварительная пластическая деформация резко ускорит формирование упорядоченного состояния по сравнению с закаленным состоянием. Как было показано ранее [20, 21], совместная реализация рекристаллизации и атомного упорядочения может привести к их взаимному ускорению. Однако проведенные эксперименты не подтвердили это предположение. К примеру, в процессе отжига предварительного деформированного сплава его удельное электросопротивление снижалось заметно медленнее (рис. 4). Кроме того, на рис. 2а хорошо видно, что после двух месяцев термообработки деформированного сплава при температуре 250°C некоторые сверхструктурные отражения на рентгенограмме еще не сформировались.

Использование РГА-данных для оценки степени дальнего порядка (η) было неоднократно описано ранее [28, 29]. Для этого применяется формула

$$\eta = \sqrt{\frac{(I_{\text{сверхстр}}/I_{\text{стр}})_{\eta < 1}}{(I_{\text{сверхстр}}/I_{\text{стр}})_{\eta = 1}}}, \quad (1)$$

где $(I_{\text{сверхстр}}/I_{\text{стр}})_{\eta < 1}$ и $(I_{\text{сверхстр}}/I_{\text{стр}})_{\eta = 1}$ – соотношения интегральных интенсивностей сверхструктурного и структурного пиков при неполном ($\eta < 1$) и полном ($\eta = 1$) атомном порядке. Очевидно, что в неупорядоченном состоянии $\eta = 0$. Соотношения $(I_{\text{сверхстр}}/I_{\text{стр}})_{\eta = 1}$ при полном атомном порядке в настоящей работе определялись на основе рентгенограммы, построенной в программе CaRIne Crystallography 3.1.

Здесь необходимо остановиться на обсуждении терминологических тонкостей. Как правило, при описании кинетики фазовых превращений беспорядок \leftrightarrow порядок используется термин “степень дальнего атомного порядка”. Однако применять этот термин для описания превращения в массивном образце представляется необоснованным. Как известно, в ходе атомного упорядочения в золото-медных сплавах сразу образуются области с высокой степенью дальнего порядка. Таким образом, на

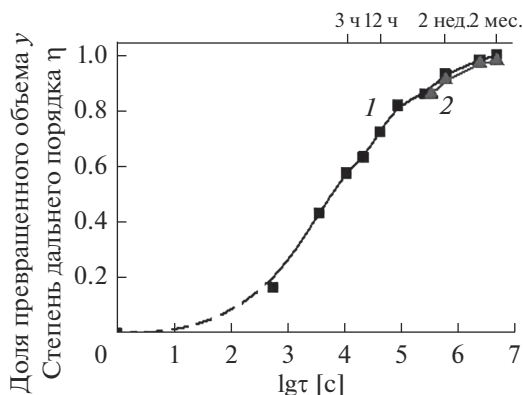


Рис. 5. Зависимости доли превращенного объема от продолжительности отжига исходно закаленного сплава Cu–56Au при температуре 250°C, построенные по данным резистометрии (1) и РГА-результатам (2).

любой стадии превращения объем сплава состоит из областей полностью разупорядоченной матричной фазы и какого-то объема зерен новой, хорошо упорядоченной, фазы. При этом все использованные нами структурно-чувствительные методики помогают определить некую интегральную характеристику, которая является откликом от обеих фаз и описывает некую “усредненную степень атомного упорядочения” в объеме материала. Поэтому мы считаем, что в данном случае при описании кинетики превращения в сплаве наиболее правильно использовать термин “доля превращенного объема”, как это сделано, к примеру, в [30].

Как известно, данные резистометрии позволяют достаточно точно построить зависимость объема новой фазы от времени отжига для различных упорядочивающихся систем [15, 29, 31]. К примеру, известные кинетические кривые, описывающие фазовое превращение беспорядок → порядок в эквиатомном сплаве CuAu, были построены с использованием именно такого подхода [32]. Для построения искомой зависимости (кривая 1 на рис. 5) использовалась формула

$$y = (\rho_{\text{зак}} - \rho_{\tau}) / (\rho_{\text{зак}} - \rho_{\text{уп}}), \quad (2)$$

где y — доля превращенного объема, $\rho_{\text{зак}}$ и $\rho_{\text{уп}}$ — значения удельного электросопротивления образцов сплава, находящихся в исходном закаленном и хорошо упорядоченном состояниях соответственно, ρ_{τ} — удельное электросопротивление сплава после термообработки в течение τ секунд.

На рис. 5 также поставлены точки, полученные на основе обработки РГА-данных (рис. 2). Поскольку при проведении расчетов необходимо вычислять отношение интегральных интенсивностей сверхструктурных и структурных пиков, кривая 2 на рис. 5 построена с использованием дифрактограмм, полученных при отжиге только закален-

ного сплава. Для минимизации влияния текстурных эффектов на полученный результат вычисления (1) проводились для нескольких пар рефлексов, после чего вычислялось среднее значение. Следует отметить, что четкие сверхструктурные рефлексы на дифрактограммах появляются далеко не сразу (рис. 2). Поэтому мы не проводили оценку доли превращенного объема на начальных этапах процесса с использованием данных РГА.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые проведено подробное исследование кинетики атомного упорядочения нестехиометрического сплава Cu–56Au в ходе длительных отжигов образцов, разупорядоченное исходное состояние в которых формировали двумя различными путями: закалкой и пластической деформацией. Установлено, что в закаленном сплаве скорость превращения беспорядок → порядок значительно выше. Тем не менее требуется 2 мес. выдержки при температуре 250°C для формирования хорошо упорядоченного по типу $L1_0$ состояния в исследуемом сплаве. В полученном структурном состоянии удельное электросопротивление сплава Cu–56Au составляет: $\rho = 7.04 \times 10^{-8}$ Ом м, что значительно ниже известных результатов [2, 12]. Отсюда можно сделать вывод, что общепринятая концентрационная зависимость электросопротивления на рис. 1 требует уточнения.

Выявлено, что микротвердость образцов сплава немонотонно изменяется в ходе атомного упорядочения. Причем, вне зависимости от исходного состояния образцов, на начальных этапах отжига микротвердость растет, достигает максимума, а затем начинает снижаться. Обращает на себя внимание, что положение максимума микротвердости у деформированного и закаленного образцов приблизительно соответствует такой продолжительности отжига, при которой в них образуется приблизительно 50–60% новой фазы (рис. 5). В соответствии с [30], в этом случае зародыши упорядоченной фазы достигают таких размеров, что начинают сталкиваться друг с другом.

Взаимодействие полей упругих напряжений вокруг тетрагональных доменов, которые случайным образом ориентированы в разупорядоченной матрице, способствует достижению максимальных значений микротвердости. При продолжении отжига происходят перестройка упорядоченной структуры и рост новых благоприятно ориентированных доменов, что приводит к снижению микротвердости [11, 13]. В целом, полученная на рис. 3 зависимость отражает сложное сочетание различных процессов структурообразования, которые в процессе атомного упорядочения прохо-

дят в исследуемом сплаве с разными скоростями и по-разному влияют на микротвердость.

По результатам рентгеновской дифрактометрии установлено, что как в закаленном, так и в упорядоченном состояниях параметры кристаллической решетки исследуемого сплава несколько больше по сравнению с эквиатомным сплавом. Однако степень тетрагональности хорошо упорядоченной решетки одинакова в обоих сплавах: $c/a = 0.926$. Анализ кинетики атомного упорядочения, проведенный с использованием двух методов – РГА и резистометрии, показал очень близкие результаты.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kurnakov N., Zemczuzny S., Zasedatelev M. Transformations in Alloys of Gold with Copper // J. Inst. Met. 1916. V. 15. P. 305–331.
2. Jogansson C.H., Linde J.O. Rongenographische und Electriche Untersuchungen der CuAu – Systems // Ann. Phys. 1936. V. 25. P. 1–48. <https://doi.org/10.1002/ипп.19364170102>
3. Столофф Н.С., Дэвис Р.Г. Механические свойства упорядочивающихся сплавов; Пер. с англ. Вульф Л.Б. / Под ред. Курдюмова В.Г. М.: Металлургия, 1969. 113 с.
4. 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 Mater. 2020. V. 191. P. 186–197. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.03.032>
5. Antonova O.V., Volkov A.Yu. Changes of Microstructure and Electrical Resistivity of Ordered Cu-40Pd (at. %) Alloy under Severe Plastic Deformation // Intermetallics. 2012. V. 21. P. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.09.004>
6. Glezer A.M., Timshin I.A., Shchetinin I.V., Gorshenkov M.V., Sundeev R.V., Ezhova A.G. Unusual Behavior of Long-Range Order Parameter in Fe₃Al Superstructure under Severe Plastic Deformation in Bridgman Anvils // J. Alloys Compd. 2018. V. 744. P. 791–796. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.124>
7. Иевлев В.М., Донцов А.И., Канькин С.В., Прижиков А.С., Солнцев К.А., Рошан Н.Р., Горбунов С.В. Коэффициент термического расширения твердого раствора Pd–Cu // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 12. С. 1294–1297. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20120064>
8. Новикова О.С., Лавринова К.О., Костина А.Е., Кругликов Н.А., Елохина Н.В., Волков А.Ю. Использование резистометрии для определения температурно-концентрационной границы фазового превращения L1₂ → A1 в сплавах Cu–Pd // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 2. С. 133–143. <https://doi.org/10.1134/S0002337X1902009X>
9. Федоров П.П., Волков С.Н. Фазовая диаграмма системы Au–Cu // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 6. С. 809–812. <https://doi.org/10.7868/S0044457X16060064>
10. Федоров П.П., Шубин Ю.В., Чернова Е.В. Фазовая диаграмма системы медь-палладий // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 6. С. 794–797. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21050056>
11. 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–56 at. % Au Alloy // J. Alloys Compd. 2021. V. 891. P. 161938. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161938>
12. Малышев В.М., Румянцев Д.В. Золото. М.: Металлургия, 1979. 288 с.
13. Гринберг Б.А., Сюткина В.И. Новые методы упрочнения упорядоченных сплавов. М.: Металлургия, 1985. 175 с.
14. Генералова К.Н., Глухов А.В., Волков А.Ю. Рентгеноструктурный анализ кинетики атомного упорядочения по типу L10 в нестехиометрическом золото-медном сплаве // Вестн. Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. 2018. Т. 20. С. 75–85. <https://doi.org/10.15593/2224-9877/2018.2.09>
15. Tanaka S., Kanzava Y. Ageing Characteristics of Cu–Pd–Ag Alloys // J. Jpn. Inst. Met. Meter. 1980. V. 44. № 9. P. 973–979. https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.44.9_973
16. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Логос, 2000. 271 с. 1. 17. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.14675>
17. Malis O., Ludwig K.F. Kinetics of Phase Transitions in Equiatomic CuAu // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 1999. V. 60. № 21. P. 14675–14682.
18. Волков А.Ю., Антонов Б.Д., Пацелов А.М. Влияние внешних воздействий на доменную структуру эквиатомного сплава CuAu // ФММ. 2010. Т. 110. № 3. С. 264–274.
19. Syutkina V.I., Yakovleva E.S. The Mechanism of Deformation of the Ordered CuAu Alloy // Phys. Status Solidi. 1967. V. 21. № 2. P. 465–480.
20. Cahn R.W. Recovery, Strain-Age-Hardening and Recrystallization in Deformed Intermetallics // High Temperature Aluminides and Intermetallics / Eds. Whang S.H. et al. N.Y.: Miner. Met. Mater. Soc. 1990. P. 245–270.
21. Гринберг Б.А., Иванов М.А. Интерметаллиды Ni₃Al и TiAl: микроструктура, деформационное поведение. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 359 с.
22. Смирнов А.А. Теория электросопротивления сплавов. Киев: АН УССР, 1960. 223 с.
23. Possiter P.L. Long-Range Order and the Electrical Resistivity // J. Phys. F: Met. Phys. 1980. V. 10. № 7. P. 1465–1495. <https://doi.org/10.1088/0305-4608/10/7/014>
24. Mitsui K. Change in Electrical Resistivity during Continuous Heating of Cu₃Pd Alloys Quenched from Various Temperatures // Philos. Mag. B. 2001. V. 81. № 4.

- P. 433–449.
<https://doi.org/10.1080/13642810110035537>
25. Wang Y., Jiang D., Yu W., Huang S., Wu D., Xu Y., Yang X. Short-Range Ordering in a Commercial Ni–Cr–Al–Fe Precision Resistance Alloy // *Mater. Des.* 2019. V. 181. P. 107981.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107981>
26. Костина А.Е., Новикова О.С., Глухов А.В., Антонов Б.Д., Волков А.Ю. Формирование ближнего атомного порядка в сплавах Cu–Pd с малым содержанием палладия: резистометрическое исследование // *ФММ.* 2022. Т. 123. № 1. С. 40–46.
<https://doi.org/10.31857/S0015323022010089>
27. 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 Metall.* 1967. V. 15. P. 735–745.
28. Буйнов Н.Н. Рентгенографическое исследование упорядочения в сплаве AuCu // *ЖЭТФ.* 1947. № 1. С. 41–46.
29. Volkov A. Yu., Novikova O.S., Antonov B.D. The Kinetics of Ordering in an CuPd Alloy: A Resistometric Study // *J. Alloys Compd.* 2013. V. 581. P. 625–631.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.07.132>
30. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах; Пер. с англ. Бельского А.Я. и Темкина Д.Е. М.: Мир, 1978. Т. 1. 806 с.
31. Балина Е.А., Гельд П.В., Андреева Л.П., Зеленин Л.П. Кинетика процессов упорядочения и разупорядочения двойных сплавов Cu–Pd // *ФММ.* 1990. № 12. С. 144–148.
32. Kuczynski G.C., Hochman R.E., Doyama M. Study of the Kinetics of Ordering in the Alloy CuAu // *J. Appl. Phys.* 1955. V. 26. № 7. P. 871–878.
<https://doi.org/10.1063/1.1722112>