

# ПОЛЕВАЯ ИОННАЯ МИКРОСКОПИЯ ЮВЕЛИРНЫХ СПЛАВОВ AU-CU-PD

**Медведева Е. В.<sup>2</sup>, Александрова С. С.<sup>1</sup>**

*Руководитель – профессор, д.ф.-м.н, Ивченко В.А.*

<sup>1</sup>Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург,

<sup>2</sup>Институт электрофизики УрО РАН, г. Екатеринбург  
ekblider@ya.ru

Известно, что сплавы белого золота на основе системы Au-Cu-Pd [1] перспективны для ювелирной промышленности. При разработке технологии их термомеханической обработки необходима информация фундаментального характера о кристаллической структуре этих сплавов в атомно-пространственном масштабе. Такие данные возможно получить с помощью метода полевой ионной микроскопии (ПИМ). ПИМ позволяет в процессе опыта непосредственно визуализировать и регистрировать атомно-чистую поверхность, анализировать объект исследования в объеме с пространственным разрешением отдельных атомов и таким образом на атомном уровне определять те структурные изменения, которые произошли в процессе фазового превращения беспорядок – порядок.

Известно [2], что вышеуказанные сплавы упорядочиваются по типу CuAu ( $L1_0$ ). Среди фазовых превращений атомное упорядочение занимает особое место, так как оно может радикально менять физико-механические свойства сплавов. В частности, низкотемпературное упорядочение сплава  $Cu_{50}Au_{50}$  приводит к резкому снижению пластичности и даже к самопроизвольному растрескиванию [3]. Однако легирование золотомедного сплава таким элементом, как палладий, полностью устраняет охрупчивание, так как снимаются поля упругих внутренних напряжений, возникающих в процессе фазового превращения беспорядок-порядок за счет интенсивной перекристаллизации [4].

В настоящей работе в полевом ионном микроскопе исследовалась структура ювелирных сплавов системы золото – медь – палладий, формирующаяся в результате низкотемпературного атомного упорядочения. Объекты изучения изготавливались в соответствии с квазибинарным разрезом диаграммы состояния PdCu – AuCu [2] в области концентраций со сверхструктурой  $L1_0$ . Составы сплавов и степени их тетрагональности представлены в таблице 1. Термическая обработка проволочных заготовок проводилась в вакуумных условиях ( $10^{-2}$  Па) и представляла собой закалку на беспорядок от  $800^\circ\text{C}$  (выдержка 1 час, охлаждение на воздухе) и изотермический отжиг в течение 1 часа при  $250$ ,  $300$  и  $500^\circ\text{C}$ . Образцы, предназначенные для исследования в полевом ионном микроскопе, готовились в виде острий с радиусом кривизны вершины  $30-50$  нм из предварительно термообработанных проволочных заготовок путем электрохимического полирования. Изучение атомно-кристаллической структуры образцов велось в процессе контролируемого удаления поверхностных атомов самого материала с

вершины острия электрическим полем; при этом глубина исследованного объема одного образца составляла порядка 0.2-0.3 мкм. Всего было проанализировано более 700 ионных изображений поверхности сплавов, полученных после различных термических обработок.

Таблица 1

Составы и степени тетрагональности исследованных сплавов

№ п/п	Содержание компонентов						с/а
	ат. %			вес. %			
	Au	Cu	Pd	Au	Cu	Pd	
1	35.3	52.6	12.1	60.0	28.9	11.1	0.91
2	20.6	55.2	24.2	40.0	34.6	25.4	0.87

Настоящее исследование показало, что в сплаве Au35.3 – Cu52.6 – Pd12.1 атомное упорядочение представляет собой фазовое превращение первого рода, происходящее путем зарождения и роста высокоупорядоченных доменов L1<sub>0</sub>. С увеличением температуры отжига интенсивная перекристаллизация сплава приводила к образованию зерен-монодоменов микронного размера. В отличие от сплава с низким содержанием палладия, в разупорядоченном сплаве Au20.6 – Cu55.2 – Pd24.2 возникали зародыши со сверхструктурой B2, а при определенных режимах термической обработки формировалась двухфазная структура, содержащая примерно в равных долях тройные твердые растворы с решетками типа B2 и L1<sub>0</sub> (рис. 1). На основании индицирования полученных микрокартин и анализа геометрии сверхрешеток B2 и L1<sub>0</sub> предложена модель, согласно которой, в сплавах с повышенным содержанием палладия на ранних стадиях фазового перехода беспорядок-порядок происходит образование метастабильной сверхструктуры B2, кристаллическая решетка которой при дальнейшем повышении температуры отжига перестраивается в решетку стабильной L1<sub>0</sub> фазы. Причем переход B2→L1<sub>0</sub>, по мнению авторов, реализуется по мартенситному механизму, о чем свидетельствует незавершенность процесса в изотермических условиях (даже после выдержки 100 часов при температуре 250°C в сплаве сохраняется некоторое количество B2 фазы), а также экспериментально установленные ориентационные соотношения решеток B2 и L1<sub>0</sub> (111)<sub>B2</sub> || (101)<sub>L10</sub> и (121)<sub>B2</sub> || (110)<sub>L10</sub>. Благодаря применению метода ПИМ было показано, что в обеих сверхструктурах атомы золота и палладия занимают одну подрешетку, а атомы меди – другую.

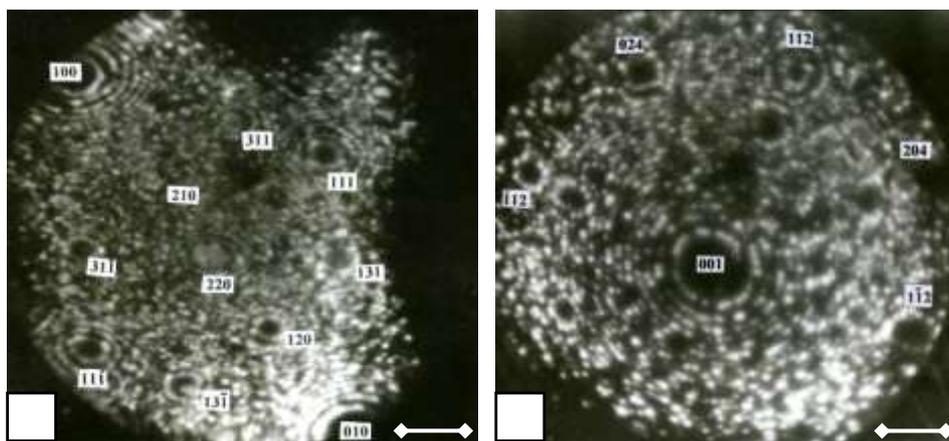


Рис. 1. Неоновые изображения поверхности сплава Au20.6 – Cu55.2 – Pd24.2 после закалки и изотермической выдержки при 300°C, 1 ч.: а) – структура типа B2; б) – структура типа L1<sub>0</sub>.

В атомном масштабе проведен анализ сверхструктурных дефектов, возникающих в исследованных сплавах в результате реакции атомного упорядочения. Для интерпретации ионного контраста дефектов кристаллической решетки в упорядоченных сплавах системы золото – медь – палладий были разработаны компьютерные алгоритмы и программа для построения модельных полевых ионных изображений упорядоченных структур B2 и L1<sub>0</sub>, возникающих в исследованных сплавах при различных режимах термообработок. Сравнение компьютерных модельных изображений с экспериментально полученными ионными микрокартинами реальных образцов обеспечило решение вопросов, связанных с идентификацией дефектов кристаллической структуры, возникающих в результате атомного упорядочения. С помощью рассчитанных моделей статистически определены параметры сверхструктурных дислокаций, антифазных и *c*-доменных границ, наблюдаемых на реальных ионных изображениях поверхности исследуемых сплавов.

Работа выполнена при поддержке Уральского отделения РАН (грант молодых ученых и аспирантов).

1. Голикова Н.Н., Сюткина В.И., Тимофеев Н.И., Ермаков А.В., Горских Т.С. Сплав белого золота. Патент № 1235618. Бюллетень изобретений № 24, 1999, 2ч., с. 366.
2. Raub E., Worwag G. Uber die Gold – Palladium – Kupfer – Legierungen. Zs. Metallkunde, 1955, 46, № 2, S. 119 – 128.
3. Сюткин П.Н., Сюткина В.И., Яковлева Э.С. Самопроизвольное растрескивание сплава CuAu при упорядочении. – ФММ, 1969, т. 27, с. 904 – 909.
4. Волков А.Ю., Сюткина В.И. Формирование структуры сплавов золото – медь – палладий при атомном упорядочении. – ФММ, 1995, т. 79, вып. 6, с. 85 – 99.