

## Влияние пластической деформации на структуру и свойства упорядоченного сплава Cu-56Au (ат.%)

А.Ю. Волков

Во второй половине XX века отечественные приборостроители решали проблему увеличения слишком малого ресурса скользящих контактных пар, передающих слабые электрические сигналы в системах управления авиа-космической техники. Задача заключалась в следующем: необходимо создать износостойкую контактную пару, которая отличается высокой коррозионной стойкостью, низким удельным электросопротивлением и высокой надежностью контактирования. Используемые в то время контактные пары не удовлетворяли этим требованиям.

Слаботочная контактная пара выглядит следующим образом. Один контакт – это тонкие кольца, на поверхности которых проточена дорожка, по которой скользит другой контакт – токосъемник. Токосъемник изготовлен из тонкой проволоки диаметром 80-120 мкм и его основная задача – передавать без помех даже слабый электрический сигнал. Для того, чтобы обеспечить некоторое усилие прижатия к кольцу, конструкторы делают токосъемник самой причудливой, иногда достаточно сложной формы. В качестве примера на Рис.1 представлена фотография контактного узла отечественного гироскопа.

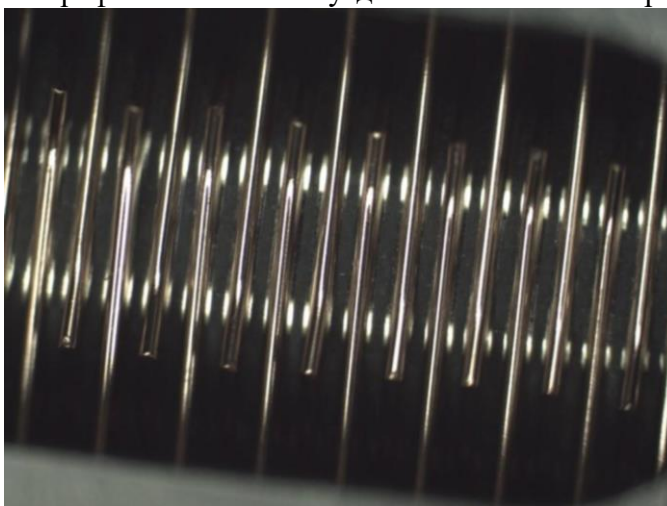


Рис.1. Контактный узел гироскопа, изготовленный из золотомедного сплава

Как правило, при выборе материалов для контактной пары производители всего мира опираются на так называемые «критерии Хольма». Эти критерии перечислены в известном справочнике [1], автор которого постарался обобщить весь известный ему экспериментальный материал по электрическим контактам. Согласно этим критериям, контактная пара должна быть изготовлена исключительно из разнородных материалов. Для того, чтобы удовлетворить другим требованиям (высокая коррозионная стойкость и низкое электросопротивление), материал для контактных пар выбирали из сплавов благородных металлов. В настоящее время для решения различных технических задач за рубежом разработано несколько сплавов золота, платины, палладия и серебра в различных соотношениях (Рис.2). Проблема повышения износостойкости решается за счет сильной пластической деформации элементов пары.

В соответствии с приведенными выше критериями, используемые в то время отечественной промышленностью контактные пары были разнородными. К примеру, один контакт – золотомедный сплав в неупорядоченном состоянии или золото с нанесенным на его поверхность твердым покрытием. В качестве второго контакта использовался, как правило, сплав на основе палладия и иридия. Износ такой пары был катастрофическим. Между тем, прибор, в котором работает контактная пара, отвечает за ориентацию

летательного аппарата в пространстве, определяет его скорость и пройденное расстояние. Слаботочные контактные пары отечественного производства были настолько слабым звеном, что из-за ошибки прибора скоростной летательный аппарат мог «промахнуться» на несколько сотен километров. Кроме того, контактная пара не обеспечивала требуемого ресурса всего прибора. Необходимо было найти новое решение.



Рис.2. Внешний вид скользящих электрических контактов, сложная форма которых необходима для решения различных технических задач (взято из сети Интернет).

Решение указанной проблемы было найдено сотрудником Института физики металлов, доктором технических наук Валентиной Ивановной Сюткиной. В ходе проведения фундаментальных исследований, ею с соавторами было установлено, что в атомно-упорядоченном состоянии золотомедные сплавы вблизи эквиатомного состава имеют набор высоких функциональных характеристик: повышенную прочность и твердость, высокую коррозионную стойкость и пониженное электрическое сопротивление.

Как известно, при переходе в атомно-упорядоченное состояние атом каждого сорта занимает свое, строго определенное место в кристаллической решетке, стремясь окружить себя атомами другого элемента. В золотомедных сплавах вблизи эквиатомного состава формируется так называемая сверхструктура типа  $L1_0$ . Схематические изображения исходной, гцк-решетки разупорядоченного сплава (A1-фаза) и кристаллической структуры упорядоченной  $L1_0$ -сверхструктуры представлены на Рис.3.

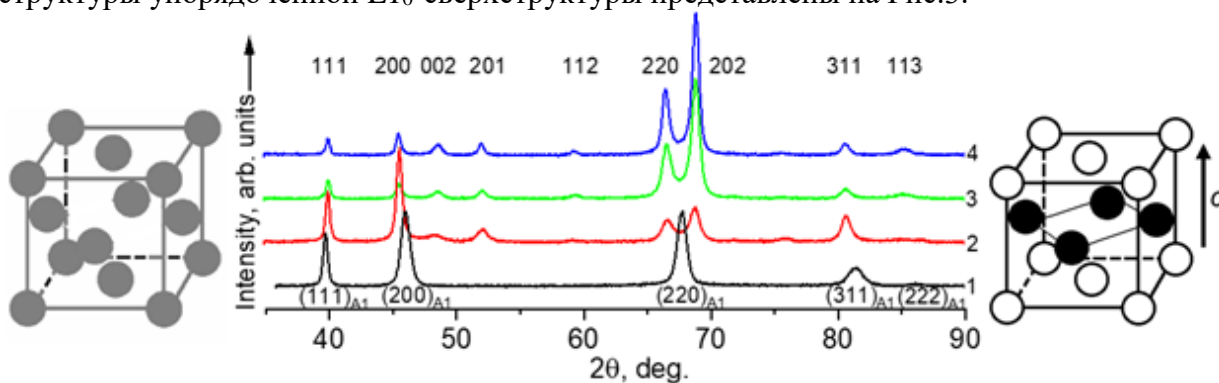


Рис.3. Рентгеновские дифрактограммы сплава Cu-56Au с разной степенью атомного порядка ( $S$ ): (1) – исходное, разупорядоченное состояние ( $S=0$ ); (2-4) – эволюция рентгеновских дифрактограмм в ходе атомного упорядочения от  $S \approx 0.5$  до  $S \approx 1$ . Слева – схематическое изображение кристаллической решетки неупорядоченного сплава (все атомы серые); справа – изображение кристаллической решетки сплава, упорядоченного по типу  $L1_0$  (белые и черные шары – атомы разного сорта).

Вследствие изменения симметрии кристаллической решетки при переходе беспорядок→порядок на рентгеновских дифрактограммах возникают дополнительные,

сверхструктурные пики. Более того, как хорошо видно из схемы на Рис.3, в ходе атомного упорядочения плоскости типа  $\{001\}$  занимают только одноименные атомы. Образование такой структуры вызывает уменьшение межплоскостного расстояния между слоями одноименных атомов, в результате чего кристаллическая решетка становится тетрагональной (направление тетрагональности решетки обозначено на схеме как «с»). Одновременно, вдоль осей «а» и «b» межплоскостное расстояние немного увеличивается. Образование тетрагональной решетки из кубической легко выявляется по разделению структурных пиков на рентгеновских дифрактограммах. К примеру на Рис.3 хорошо видно, что в процессе атомного упорядочения исходный пик  $(200)_{A1}$  разделяется на два:  $(200)_{L10}$  и  $(002)_{L10}$ . Тетрагональность кристаллической решетки определяется как  $c/a$ , в хорошо упорядоченном эквиатомном сплаве Cu-50Au:  $c/a=0.926$ .

В результате атомного упорядочения объем кристаллической решетки золотомедных сплавов уменьшается на  $\sim 1\%$ . Для минимизации внутренних напряжений, которые образуются при перестройке кристаллической структуры, в упорядоченном сплаве формируется весьма сложная микроструктура (Рис.4). Самые мелкие структурные элементы в такой микроструктуре – это *c*-домены, которые выстраиваются в колонии (ламели). Одна из таких ламелей обозначена на Рис.4 буквой «А». Интересно, что *c*-домены, составляющие ламель, разориентированы друг относительно друга на  $90^\circ$ . Таким образом, в микроструктуре упорядоченного сплава имеется большое количество различных границ: зеренные, ламельные, доменные и др. Все эти границы являются препятствиями для скольжения дислокаций, что значительно упрочняет упорядоченный сплав.

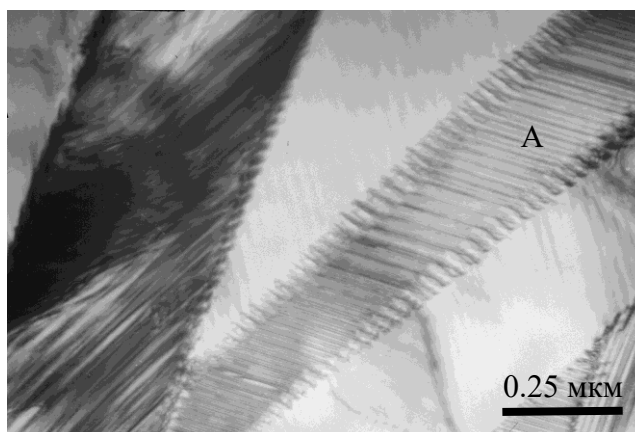


Рис.4. Микроструктура упорядоченного сплава Cu-56Au (ат.%).

Кроме того, установлено, что упорядоченное расположение атомов приводит к снижению удельного электросопротивления. На Рис.5 представлена концентрационная зависимость удельного электросопротивления золотомедных сплавов, находящихся в разупорядоченном (кривая 1) и упорядоченном (3) состояниях (зависимость скопирована из работы [2], рис.46). Как известно, чистые металлы: как золото, так и медь, имеют низкое удельное электросопротивление (а медь вообще считается эталонным проводником электрического тока). При сплавлении меди и золота электросопротивление растет, достигая максимума при эквиатомном соотношении. При использовании исходных металлов повышенной чистоты удельное электросопротивления полученного сплава несколько выше (можно сравнить кривые 1 и 2 на Рис.5). Однако, на Рис.5 хорошо видно, что при переходе этих сплавов в упорядоченное состояние на кривой 3 концентрационной зависимости возникают два четких минимума. Они соответствуют формированию сверхструктур в золотомедных сплавах вблизи стехиометрий CuAu и Cu<sub>3</sub>Au. К примеру, в эквиатомном сплаве Cu-50Au превращение беспорядок→порядок сопровождается падением удельного электросопротивления в  $\sim 2,5$  раза.

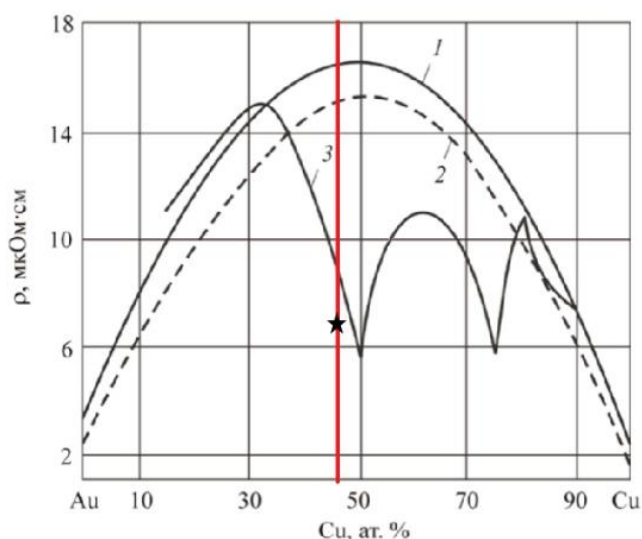


Рис.5. Концентрационные зависимости удельного электросопротивления золотомедных сплавов в разупорядоченном (кривые 1 и 2) и упорядоченном (3) состояниях. Состояния 1 и 2 отличаются чистотой исходных компонентов [2]. Звездочкой отмечен результат наших измерений электросопротивления сплава Cu-56Au после отжига при температуре 250°C в течение 2 месяцев.

Таким образом, на основе проведенных под руководством д-ра Сюткиной В.И. фундаментальных исследований были получены атомно-упорядоченные золотомедные сплавы, физико-механические свойства которых представляют интерес для практики. К этой работе подключились теоретики (д-р Орлов А.Н., д-р Гринберг Б.А.), что в результате привело к разработке новых методов упрочнения упорядоченных сплавов [3]. Обладая незаурядной научной интуицией, Валентина Ивановна поняла, что полученные результаты могут быть использованы на практике для разработки новых принципов и подходов к конструированию слаботочной контактной пары.

В результате проделанной работы промышленности были предложены два золотомедных сплава: эквиатомный Cu-50ат.%Au и нестехиометрический Cu-56ат.%Au (они выпускаются в настоящее время под марками ЗлМ-75 и ЗлМ-80, соответственно). Нестехиометрический сплав имеет более высокие прочностные свойства (но и его удельное электросопротивление несколько выше) и, поскольку он содержит больше золота, предназначен для работы в жестких условиях.

Однако, путь от получения результата до внедрения оказался чрезвычайно тернист. Надо было преодолеть инерционность производственной машины, а также убедить конструкторов и приборостроителей в высоком потенциале разработки. Вспоминает бывший заочный аспирант Валентины Ивановны, начальник лаборатории физико-механических исследований Свердловского завода ОЦМ Руденко Владимир Константинович: «На одном из приборостроительных предприятий сложилась критическая ситуация: одно из изделий, входящих в комплект автопилота, уже три месяца не могло пройти приемосдаточных испытаний из-за быстрого износа слаботочной скользящей пары. Проводилось одно совещание за другим, производственникам очень трудно давалось решение о необходимости полностью менять методику разработки контактной пары и вносить кардинальные изменения в ее конструкцию. Однако, фактически, у приборостроителей не было выбора: слаботочные контакты в этом приборе были самым слабым звеном, и техсовет принял решение испытать новую контактную пару с использованием компонентов из атомно-упорядоченных сплавов.

Было изготовлено 10 приборов новой конструкции. Одновременно на испытательный стенд установили столько же приборов со старой контактной парой. Испытания проводили круглосуточно и на максимальной скорости. Девять стандартных контактных пар вышли из строя, не проработав и половины требуемого срока. На десятой

контактной паре, которая проработала дольше всех (но все равно значительно меньше положенного) был установлен удовлетворительный износ. Новая контактная пара во всех 10 приборах крутилась безотказно, в два раза превысив максимальную наработку. Дальнейшие испытания были остановлены за однозначностью результата: создана новая контактная пара. Проведенное исследование поверхности изделий в местах контакта обнаружили на кольцах тончайшие следы приработки, а на проволочках – мельчайшие пятнышки контакта. Фактически, износа не было, т.е. материал контактной пары из упорядоченного сплава обладал большим запасом по ресурсу. При этом он удовлетворял всем остальным требованиям приборостроителей. После этого эксперимента стало ясно, что контакты перестали лимитировать ресурс работы изделия. На первый план стали выходить другие материалы, используемые в контактном узле (пластики, лаки, подшипники и т.д.)». Фактически, точно также проходил процесс проверки работы новых изделий на каждом заводе: от полного неприятия через недоверие к удивлению при подтверждении высоких характеристик.

Муки внедрения на этом не закончились: заводы столкнулись с массовым браком при производстве изделий из упорядоченных сплавов. Заводские технологи не сильно погружались в тонкости перестройки структуры в ходе фазовых превращений и, действуя «из общих соображений», меняли технологию обработки под имеющиеся возможности, а также с целью экономии электроэнергии и сокращения времени. Поскольку такие действия не приводили к повышению качества изделий, технологи не останавливались на достигнутом и, проводя известные только им аналогии с другими сплавами и различными сталями, продолжали выдавать рацпредложения. Дело зашло так далеко, что на каком-то этапе пришлось останавливать производство. Ситуация была решена радикальным образом: инженеры и технологи приглашались в ИФМ, где, фактически, их обучали основам материаловедения атомно-упорядоченных сплавов: показывали микроструктуру на каждом этапе превращения и знакомили с возможными способами обработки. Было продемонстрировано, что, в зависимости от способа обработки, атомное упорядочение в золотомедных сплавах может проходить с такой высокой скоростью, что под влиянием внутренних напряжений изделие коробится или самопроизвольно разрушается. Именно эта особенность очень сильно ограничивает возможные технологические приемы термообработки изделий из атомно-упорядоченных сплавов.

Постепенно все проблемы с контактными парами были решены, заводы освоили новую продукцию и выпускали ее без особых проблем. В целях дальнейшего повышения функциональных свойств контактных материалов группа В.И. Сюткиной предложила тройные сплавы Au-Cu-Ag, в которых выделение фазы на основе серебра в атомно-упорядоченной матрице приводило к дальнейшему упрочнению. Был также подобран состав пятикомпонентного сплава Au-Cu-Pt-Pd-Ag, который довели до практического использования. Последний пример – достаточно редкий случай, когда академический институт прошел весь путь: от разработки состава сплава до его внедрения и оформления всех технических условий. Вся эта деятельность плавно завершилась в 1988 году...

Прошло 30 лет. Неожиданно автора этих строк пригласили на приборостроительный завод и показали весь производственный цикл: от получения заготовок до изготовления скользящих пар и установки их в изделие. А потом на техсовете стали обсуждать способы экономии электроэнергии и времени обработки, исходя из возможностей оборудования и «общих соображений». Создавалось впечатление, что заводские технологи и инженеры слабо представляют себе процессы перестройки структуры в ходе фазовых превращений и совершенно не знают разработанных ранее в ИФМ методов и подходов к обработке упорядочивающихся сплавов. Это было похоже на дежавю: нечто подобное приходилось видеть и слышать много лет назад. Однако, тогда казалось, что проблема полностью решена. Или нет? Действительно, в этом совещании участвовали очень молодые технологи и их научный руководитель преклонных лет. Не было людей промежуточного поколения, которые,

будучи молодыми, были обучены, всё поняли и применяли свои знания на практике, но которых в самом расцвете лет смыла волна перестройки, дефолта и сокращения производства. Некому передавать молодежи знания и опыт. Приходилось все начинать заново. По уже отработанной методике мы пригласили к себе молодого инженера, которому все показали, рассказали, объяснили, при нем проводили эксперименты и демонстрировали особенности формирования структуры и свойств золотомедных сплавов в ходе атомного упорядочения. В этом нам помог проект РФФИ по межрегиональному обмену молодых ученых.

Между тем, проблема дальнейшего повышения прочностных свойств упорядоченных сплавов до сих пор остается актуальной. Фактически, в настоящее время в мире существует два подхода к созданию слаботочных контактных сплавов на основе золота: отечественный – формирование упорядоченного состояния и зарубежный – сильная пластическая деформация. Оба подхода имеют свои особенности. Формирование упорядоченного состояния предполагает дополнительные термообработки, иногда с достаточно жесткими температурно-временными требованиями, что встречает затруднения на предприятиях. Однако, упорядоченные сплавы имеют высокую термическую стабильность структуры и свойств, низкое электросопротивление, высокое сопротивление к износу и др. В свою очередь, сильная пластическая деформация приводит к получению очень высоких прочностных свойств, которые далеко превосходят прочность упорядоченных сплавов. Таким образом, отечественная промышленность ставит перед исследователями упорядоченных сплавов задачу по поиску способов их упрочнения. В данном случае совершенно очевидна научная проблема: широко распространенный способ упрочнения (сильная пластическая деформация) не может быть использован для повышения прочностных свойств упорядоченных сплавов, поскольку разрушает дальний атомный порядок. Необходим поиск новых подходов. Фактически, именно эти задачи и стояли перед нами в рамках выполнения проекта РФФИ №21-13-00135 «Разработка новых подходов к формированию высокопрочного состояния в упорядоченных по типу  $L1_0$  сплавах Cu-Au».

Работы по проекту в основном проводились на нестехиометрическом золотомедном сплаве Cu-56ат.%Au, иногда, для сравнения ставились эксперименты на хорошо изученном, фактически, эталонном сплаве Cu-50ат.%Au. Несмотря на то, что нестехиометрический сплав выпускается промышленностью, анализ литературных источников выявил явный недостаток его фундаментальных исследований. К примеру, оказалось, что кинетика превращения беспорядок→порядок в этом сплаве далеко не изучена, температурный интервал максимальных скоростей атомного упорядочения не выявлен.

В результате проведенных экспериментов было установлено, что скорость атомного упорядочения в сплаве Cu-56Au чрезвычайно низка. Так, при температуре максимальной скорости превращения ( $250^{\circ}\text{C}$ ) для завершения реакции требуется 2 месяца отжига предварительно закаленного сплава. Скорость упорядочения исходно деформированного сплава еще ниже. Напомним, что для упорядочения эквиатомного сплава достаточно выдержки в течение двух часов при  $250^{\circ}\text{C}$ . Изучение физико-механических свойств сплава Cu-56Au в упорядоченном состоянии показало, что его удельное электросопротивление составляет:  $\rho=7,04 \cdot 10^{-8}$  Ом м, что много ниже известных литературных данных (Рис.5). Вероятно, мало кто из исследователей готов терпеливо ждать окончания фазового превращения, особенно если для этого требуется 2 месяца. В любом случае, полученный результат наводит на мысль, что приведенная на Рис.5 общепринятая концентрационная зависимость электросопротивления сплавов Cu-Au нуждается в уточнении.

В ходе выполнения исследований по проекту нами было разработано несколько способов упрочнения сплава Cu-56Au. Наиболее высокие свойства были получены при образовании двухфазного упорядоченного состояния (CuAuI+CuAuII). Однако, для

формирования такой структуры необходимо соблюдать достаточно жесткие температурно-временные условия обработок, в том числе выполнять охлаждение с заданной, достаточно высокой скоростью. Выполнить все эти мероприятия на производстве представляется затруднительным. Необходим поиск более простого способа упрочнения, изменение условий которого позволяло бы регулировать свойства сплава в достаточно широких пределах.

При анализе возможных вариантов решения проблемы мы вернулись к рассмотрению влияния пластической деформации на структуру и свойства упорядоченного сплава. Хотя на первый взгляд очевидно, что пластическая деформация разрушает дальний атомный порядок, подробных исследований на этот счет не проводилось. Не было известно, как быстро происходит деформационно-индуцированное разупорядочение, также не исследовались структура и свойства золотомедных сплавов на промежуточных этапах.

Процесс разупорядочения под действием пластической деформации можно проследить на основе результатов рентгеноструктурного анализа (РСА) образцов сплава, деформированных на разные степени (Рис.6). На Рис.6а хорошо видно, что деформация вызывает значительное уширение всех рентгеновских пиков. Это вызвано сильными внутренними напряжениями, измельчением структурных элементов, а также изменением параметров кристаллической решетки исходной фазы. Как правило, превращение беспорядок→порядок анализируют по расщеплению рентгеновского пика (200) исходной фазы на два пика в ходе упорядочения (так же можем поступить и мы, используя Рис.3). Поэтому, деформационно-индуцированное разупорядочение будет логично рассмотреть, опираясь на эволюцию пиков (200) и (002) в процессе деформации упорядоченного образца. К примеру, после деформации на 10% на рентгеновской дифрактограмме наблюдаются все пики, характерные для упорядоченного состояния. Таким образом, умеренная пластическая деформация не разрушает атомный порядок. Только после деформации на 60% структурный пик (002) полностью исчезает. При этом пик (200) не только сильно уширяется, но и смещается вправо, что указывает на постепенное увеличение параметра решетки. Однако, даже после деформации упорядоченного сплава на 70%, полного разупорядочения не происходит (см. пик (220) на дифрактограмме 6, Рис.6).

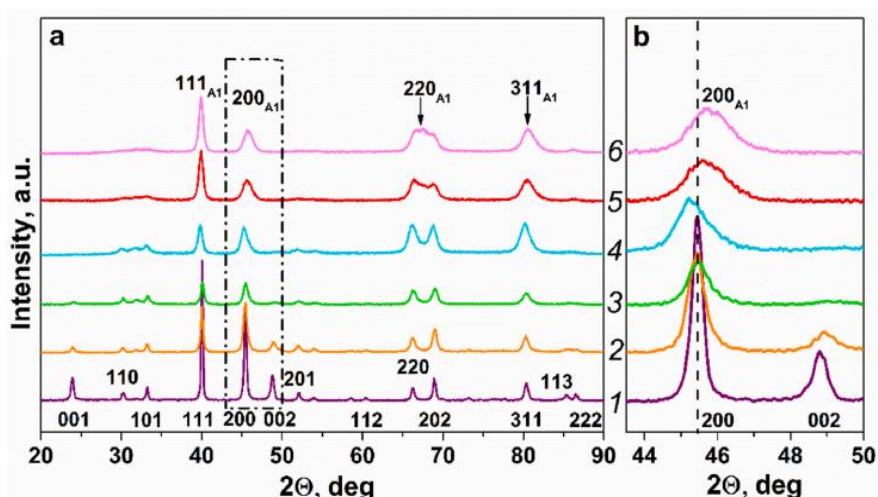


Рис.6. РСА-результаты: исходный, упорядоченный образец сплава Cu-56Au (дифрактограмма 1) и после деформации исходного состояния на 10, 20, 40, 60 и 70% (2-6, соответственно). На (б) показана эволюция только двух рентгеновских пиков (200) и (002) в ходе деформации (увеличенное изображение (а)).

Как известно, электросопротивление упорядоченного сплава значительно ниже по сравнению с разупорядоченным (Рис.5). Поэтому разрушение атомного порядка приводит к повышению электросопротивления. Однако, даже после деформации на 80%

электросопротивление исходно упорядоченного сплава несколько ниже (Рис.7). Для полного разупорядочения требуется деформация на еще большую степень. Таким образом, изменение электросопротивления упорядоченного сплава в процессе деформации (Рис.7) подтверждает РСА-результаты на Рис.6.

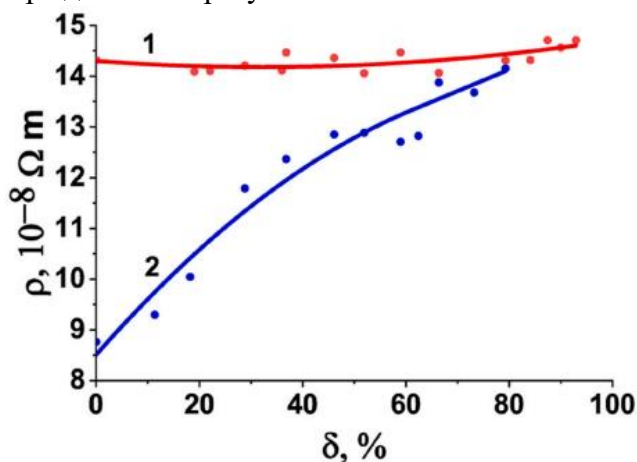


Рис.7. Зависимость удельного электросопротивления от степени пластической деформации разупорядоченного закалкой (1) и упорядоченного в ходе медленного охлаждения от 500°C со скоростью 12 град/час (2) образцов сплава Cu-56Au.

Результаты, полученные при измерении микротвердости в ходе деформации сплава (Рис.8), говорят о том, что мы находимся на правильном пути. Действительно, после деформации на 30% микротвердость упорядоченного сплава возрастает на ~15% и становится больше микротвердости сильно деформированного разупорядоченного сплава (можно сравнить ход кривых 1 и 2 на Рис.8).

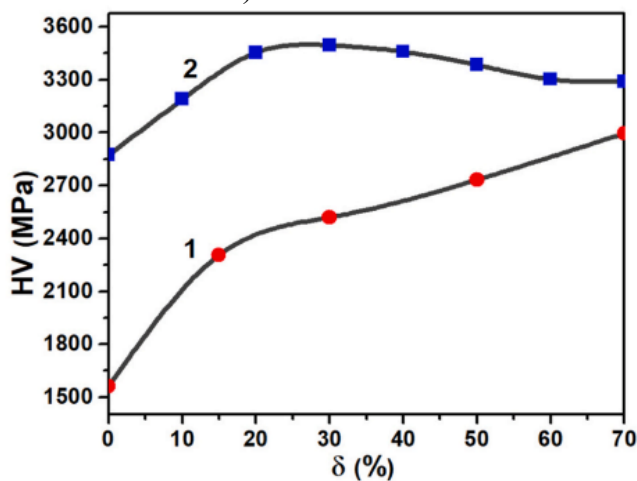


Рис.8. Изменение микротвердости в ходе пластической деформации закаленного (1) и упорядоченного (2) образцов сплава Cu-56Au.

Таким образом, в ходе проведенных экспериментов установлено, что исходно упорядоченный сплав Cu-56Au после умеренной деформации (на 20-30%) приобретает набор чрезвычайно высоких функциональных свойств: повышенную прочность и твердость, а также сохраняет относительно низкое удельное электросопротивление. Кроме того, такой способ упрочнения достаточно технологичен и может быть легко применим на производстве.

Развитие описанного выше подхода позволило найти новые способы упрочнения золотомедных сплавов. К примеру, было показано, что предел текучести упорядоченного сплава Cu-56Au может превышать 1 ГПа при достаточной пластичности [4]. Такие высокие прочностные свойства на бинарном золотомедном сплаве получены впервые, они эквивалентны или даже превышают характеристики большинства зарубежных сильно



деформированных многокомпонентных сплавов. Таким образом, потенциал, заложенный в идеях Сюткиной В.И., до сих пор полностью не раскрыт. Остается надеяться, что полученные в наших работах результаты найдут применение на практике.

#### ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА:

1. Хольм, Р. Электрические контакты: пер. с англ. / Р. Хольм. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1961. – 464 с.
2. Малышев В.М., Румянцев Д.В. Золото. М.: Metallurgia, 1979, 288 с.
3. Гринберг Б.А., Сюткина В.И. Новые методы упрочнения упорядоченных сплавов. М.: Metallurgia, 1985, 175 с.
4. Волков А.Ю., Антонова О.В., Ливинец А.А., Подгорбунская П.О. Способ изготовления электрических контактов из сплавов на основе золота / Патент РФ №2781061.