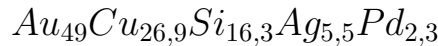


УДК 532; 536; 537

PACS 65.20.+w; 66.20.+d; 72.15.Cz

СТРУКТУРА І ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВУ



**В. Склярчук, Ю. Плевачук, С. Мудрий,
Ю. Кулик, І. Штаблавий, А. Королишин**

*Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна
e-mail: plevachuk@mail.lviv.ua*

Проведено комплексні дослідження структури та електропровідності сплаву на основі *Au* у рідкому та твердому станах від кімнатної температури до 700 К в циклах нагріву-охолодження з метою виявлення структурних перетворень у цьому сплаві. Вивчено вплив домішкових елементів *Ag, Cu, Pd, Si* на ці перетворення. Розроблено структурні моделі для різних конденсованих фаз сплаву для інтерпретації кореляцій між структурою, мікроструктурою та властивостями.

Ключові слова: сплави золота, електропровідність, фазові переходи, структурний фактор, аморфний стан

1 Вступ

Золото та сплави на його основі використовуються в різних галузях промисловості завдяки поєднанню таких фізичних властивостей як високі теплопровідність та електропровідність, а також стійкість до корозії. Сплави золота зі сріблом, міддю і паладієм, що охоплюють діапазон зміни кольору від білого до жовтого та червоного золота, широко застосовуються в ювелірній промисловості. Такі сплави легко піддаються обробці і є стійкими до потемніння. Однак чисте золото, як і його висококаратні сплави є кристалічними, що робить їх м'якими і нестійкими до механічних пошкоджень.

Цих недоліків позбавлені аморфні сплави золота, температура склування яких становить щонайменше 370 К, і які є стабільними за кімнатної температури. Такі сплави повинні мати високий вміст золота, високу твердість і достатню товщину лиття для виготовлення прикрас. Крім того, сплав повинен мати широку область переохолодження - температурний інтервал, в якому аморфна фаза спочатку трансформується у дуже в'язку рідину, що робить матеріал придатним для обробки [1]. Як показали недавні дослідження, багатокомпонентний аморфний сплав

$Au_{49}Cu_{26,9}Si_{16,3}Ag_{5,5}Pd_{2,3}$ має температуру склування 401 К, область переохолодження 58 К і забезпечує товщину лиття понад 5 мм. Крім того, його твердість за Віккерсом в два рази вища, ніж у використовуваних 18-каратних сплавах золота [2]. Надійне та достовірне термодинамічне моделювання багатокомпонентних сплавів на основі золота, що на даний час відсутнє, є необхідним для ефективного вдосконалення та здешевлення технології лиття у ювелірній промисловості, а базовою вхідною інформацією для термодинамічного опису таких складних систем є результати дослідження їхніх теплофізичних характеристик.

У даній роботі проведено комплексні дослідження структури та електропровідності сплаву $Au_{49}Cu_{26,9}Si_{16,3}Ag_{5,5}Pd_{2,3}$ на основі Au у рідкому та твердому станах від кімнатної температури до 700 К в циклах нагріву-охолодження з метою виявлення структурних перетворень у цьому сплаві. Вивчено вплив домішкових елементів Ag, Cu, Pd на ці перетворення. Розроблено структурні моделі для різних конденсованих фаз сплаву, а також механізми для інтерпретації кореляцій між структурою, мікроструктурою та властивостями.

2 Експериментальна частина

Структурні дослідження проведено на автоматизованому рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3, оснащеному високотемпературною вакуумною камерою УВД-2000. Використано CuK_{α} - випромінювання, монохроматизоване відбиванням від площини (002) монокристалу графіту, встановленому на дифрагованому пучку. Температуру зразків вимірювали термопарою типу ХА (хромель-алюмель) та підтримували сталюю з точністю ± 1 К за допомогою високоточного регулятора температури РИФ-101. Криві інтенсивності розсіяння записували в режимі неперервного сканування детектора з швидкістю 1,75 град./хв.

Вимірювання електропровідності проводили під тиском аргону (до 10 МПа) контактним методом за 4-х точковою схемою. Використано вимірювальні комірки з пресованого нітриду бору у формі вертикальних контейнерів висотою 60 мм та діаметром 3 мм. Високотемпературний нагрівач з трьома незалежно регульованими нагрівними елементами дозволяв під час вимірів електропровідності підтримувати рівномірне температурне поле в межах 0,2-0,3 К у робочому інтервалі температур. Наважені з точністю до 10^{-4} г компоненти (CHEMPUR, Feinchemikalien und Forschungsbedarf GmbH, 99,999%) синтезовано у дуговій печі. Експериментальна установка і процедура вимірювань описані в [3]. Похибка визначення електропровідності $\sigma(T)$ не перевищувала 2%.

3 Результати та обговорення

На кривих інтенсивності розсіяння, отриманих у температурному інтервалі 293–413 К, спостерігаються широкі дифузні максимуми, характерні для аморфного стану речовини. Кутове положення основного максимуму ($2\theta = 40,85^\circ$) майже не змінюється в процесі нагрівання аморфного сплаву. За формулою Еренфеста $R_1 = 0,615 \frac{d\lambda}{d \sin(\theta)}$ розраховано середню міжатомну відстань у сплаві ($R_1 = 2,72 \text{ \AA}$).

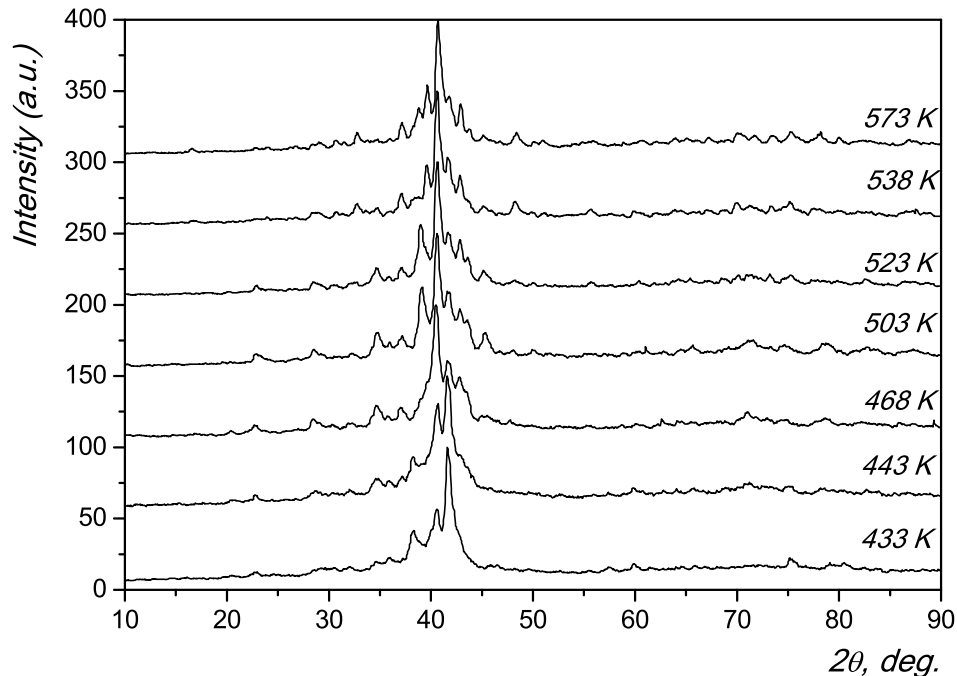


Рис. 1: Криві інтенсивності розсіяння аморфного сплаву $Au_{49}Cu_{26,9}Si_{16,3}Ag_{5,5}Pd_{2,3}$.

Розмір областей когерентного розсіяння (ОКР), визначений за формулою Дебая $L = \lambda(\beta \cos(\theta))^{-1}$, становить $\sim 2,0$ нм. Зауважимо, що вигляд кривих інтенсивності залишається незмінним у температурному інтервалі 293–393 К. Однак на кривій інтенсивності, отриманій за $T = 413$ К, спостерігається тенденція до розщеплення основного максимуму, що вказує на певну структурну трансформацію сплаву. На рис. 1 представлено профіль даного максимуму, як суперпозицію двох максимумів, апроксимованих функціями Лоренца.

Побічний максимум є локалізованим при $2\theta = 42,85^\circ$, а його півширина ($\beta \approx 1,19^\circ$) відповідає розмірам ОКР $L \approx 5,0$ нм. Можна припустити, що поява даного максимуму зумовлена формуванням в аморфній матриці сплаву кластерів певної метастабільної фази. Об'ємна частка фази, оцінена за відношенням інтегральних інтенсивностей максимумів, становить $\approx 30\%$. Положення основного максимуму при цьому зсувається до менших кутів розсіяння ($2\theta = 42,30^\circ$), що відповідає збільшенню міжатомної відстані до $R_1 = 2,75$ Å. Отриманий результат вказує на зміну хімічного складу аморфної матриці сплаву внаслідок виділення кластерів метастабільної фази.

Як видно з рис. 2, поява дифракційних максимумів від кристалічних фаз спо-

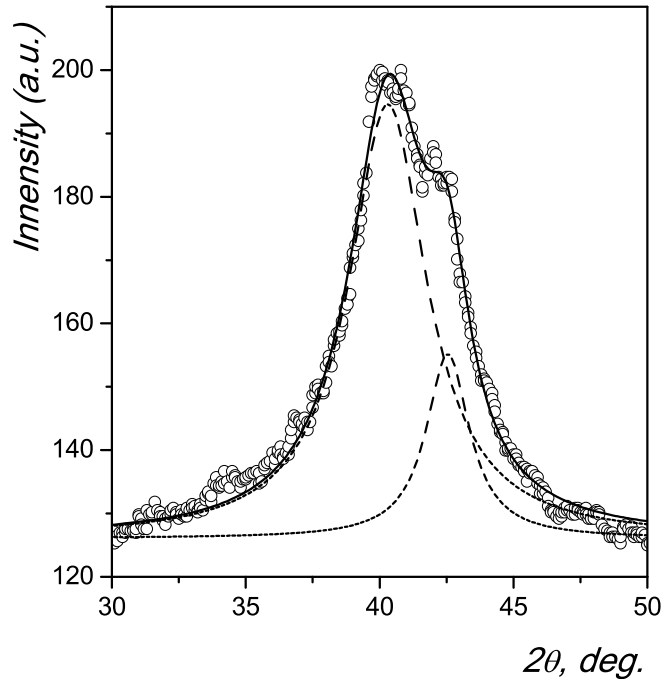


Рис. 2: Профіль основного максимуму кривої інтенсивності за $T = 413$ К.

стерігається після нагрівання аморфного сплаву до $T = 433$ К. На дифрактограмах сплавів, отриманих за 433 К та 443 К, найбільшою інтенсивністю характеризується лінія з міжплощинною відстанню $d = 2,160 \text{ \AA}$. Поряд з нею спостерігається лінія, що відповідає $d = 2,224 \text{ \AA}$. Однак під час нагрівання до $T = 468$ К і вище розподіл інтенсивностей дифракційних ліній суттєво змінюється.

При $T = 503$ К найбільшою інтенсивністю характеризується лінія з $d = 2,223 \text{ \AA}$, в той же час спостерігається суттєве послаблення лінії, що відповідає $d = 2,165 \text{ \AA}$. Отриманий результат вказує на існування щонайменше двох фаз, які виділяються під час розпаду аморфної фази. Можна припустити, що за $T = 433$ К в аморфній матриці формуються дві метастабільні фази ($M\Phi_1$ та $M\Phi_2$), найбільш інтенсивні лінії яких відповідають міжплощинним відстаням $d = 2,16 \text{ \AA}$ та $d = 2,2 \text{ \AA}$. Зародками метастабільної фази $M\Phi_1$ можуть бути кластери фази, що формуються в аморфній матриці сплаву за $T = 413$ К. Наявність дифузних максимумів на дифракційній кривій свідчить про існування певної кількості залишкової аморфної фази ($A\Phi_1$). Під час нагрівання сплаву в ділянці температур 468–503 К спостерігається частковий розпад метастабільної фази $M\Phi_1$ і зникнення дифузного гало на дифрактограмах. Ймовірно, процес формування метастабільної фази $M\Phi_2$ виявляє характер перите-

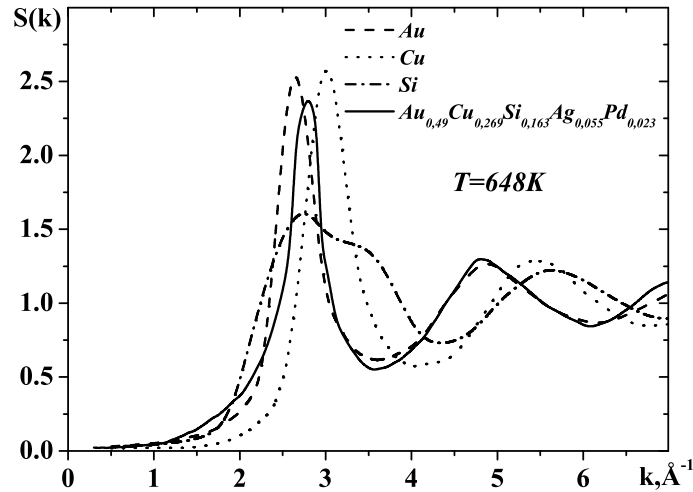


Рис. 3: Структурні фактори розплаву $Au_{49}Cu_{26,9}Si_{16,3}Ag_{5,5}Pd_{2,3}$ за температури 648 K та компонент сплаву за температур $T_L + 5$ K.

ктоїдної реакції за наступною схемою: $M\Phi_1 + A\Phi_1 \rightarrow M\Phi_2$.

Для встановлення типу атомного розподілу сплавів $Au_{49}Cu_{26,9}Si_{16,3}Ag_{5,5}Pd_{2,3}$ в рідкому стані проводили дослідження структури методом високотемпературної дифрактометрії рідин. Вивчення структури здійснювали за температур 648 K, 673 K, 678 K та 703 K. Структурні фактори розплавів за цих температур показано на рис. 3–6.

У зв'язку з тим, що вміст паладію та срібла є незначним, інтерпретуючи структурні дані, враховували, в основному, вплив золота, міді та кремнію на формування структури. Як видно на фазових діаграмах рівноваги [4], у подвійній системі $Au - Cu$ утворюється неперервний ряд розчинів за температур, вищих від 673 K, а системи $Au - Si$ та $Cu - Si$ належать до систем з глибокою евтектичною точкою. Крім того, слід зазначити, що в сплавах системи $Au - Si$ відсутня взаємна розчинність компонент, в $Cu - Si$ розчинність міді в кремнії відсутня за температур, нижчих від лінії солідусу, а мідь розчиняє кремній до 10 ат.% Si . Тому можна сподіватися, що подібна поведінка компонентів сплаву спостерігатиметься і в сплаві $Au_{49}Cu_{26,9}Si_{16,3}Ag_{5,5}Pd_{2,3}$.

Як бачимо з рис. 3–6, перший максимум структурного фактора розплаву $Au_{49}Cu_{26,9}Si_{16,3}Ag_{5,5}Pd_{2,3}$ розміщений між відповідними максимумами золота та міді, а його профіль нагадує профіль СФ цих металів. Це вказує на те, що золото та мідь формують атомний розчин, в якому існують комплекси з деяким вмістом кремнію.

Оскільки на правій вітці структурного фактора немає напливу, що характерний

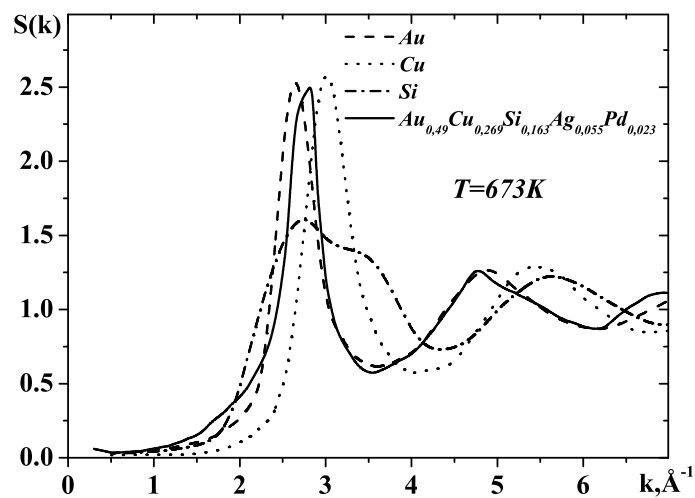


Рис. 4: Структурні фактори розплаву $Au_{49}Cu_{26.9}Si_{16.3}Ag_{5.5}Pd_{2.3}$ за температури 673 K та компонент сплаву за температур $T_L + 5\text{ K}$.

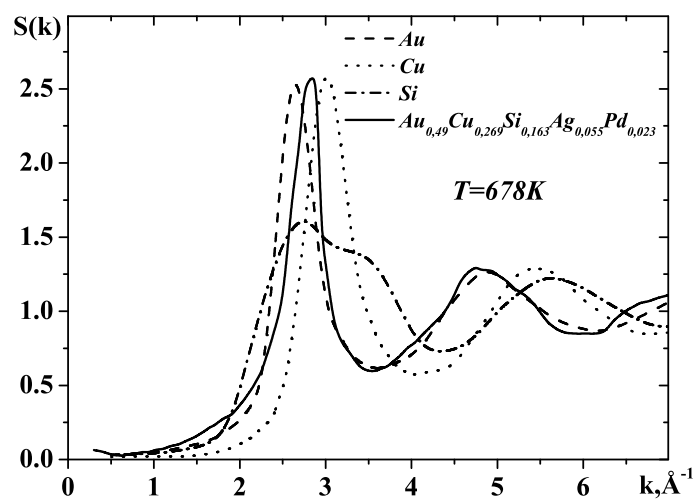


Рис. 5: Структурні фактори розплаву $Au_{49}Cu_{26.9}Si_{16.3}Ag_{5.5}Pd_{2.3}$ за температури 678 K та компонент сплаву за температур $T_L + 5\text{ K}$.

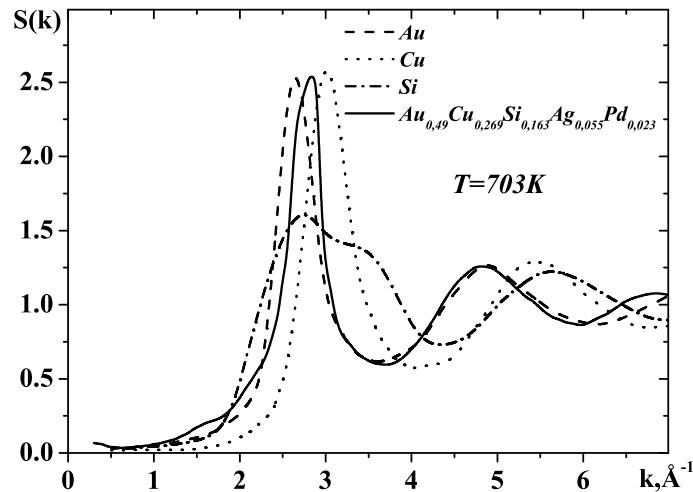


Рис. 6: Структурні фактори розплаву $Au_{49}Cu_{26.9}Si_{16.3}Ag_{5.5}Pd_{2.3}$ за температури 703 K та компонент сплаву за температур $T_L + 5$ K.

для СФ кремнію, можемо зробити висновок, що кремній входить до складу мікрообластей з іншим типом структури. Права вітка структурного фактора є пологішою порівняно зі СФ компонентів сплаву. Як було показано в [5], така поведінка СФ пов'язана з переважаючою взаємодією кремнію та міді та формуванням мікрообластей з типом структури сполуки Cu_3Si . Тому можемо зробити висновок, що кремній у розплаві формує мікрообласті з типом структури Cu_3Si .

Для детальнішого аналізу СФ розраховано парні кореляційні функції та функції розподілу атомної густини. З цих функцій визначено радіуси першої та другої координаційних сфер та координаційні числа. З температурної залежності радіусів першої та другої координаційних сфер бачимо, що з підвищенням температури від 648 K до 673 K відбувається зростання найбільш імовірних міжатомних відстаней, а при подальшому підвищенні температури радіус першої координаційної сфери не змінюється, а другої - зростає. Координаційне число під час нагрівання від 648 K до 673 K зростає, при подальшому підвищенні температури до 678 K не змінюється, а при нагріванні до 703 K зростає знову. Таку поведінку основних структурних параметрів можна пояснити в рамках мікронеоднорідної моделі, вважаючи, що наявність структурних комплексів на основі сполуки Cu_3Si веде до зменшення щільності упаковки сплаву порівняно з золотом та міддю. Свідченням цього є зменшення висоти першого максимуму СФ порівняно з аналогічним параметром для міді та золота. Підвищення температури веде до зростання міжатомних відстаней внаслідок теплового розширення. При подальшому підвищенні температури протікають два процеси, які компенсують один одного. Перший - зростання міжатомних відстаней

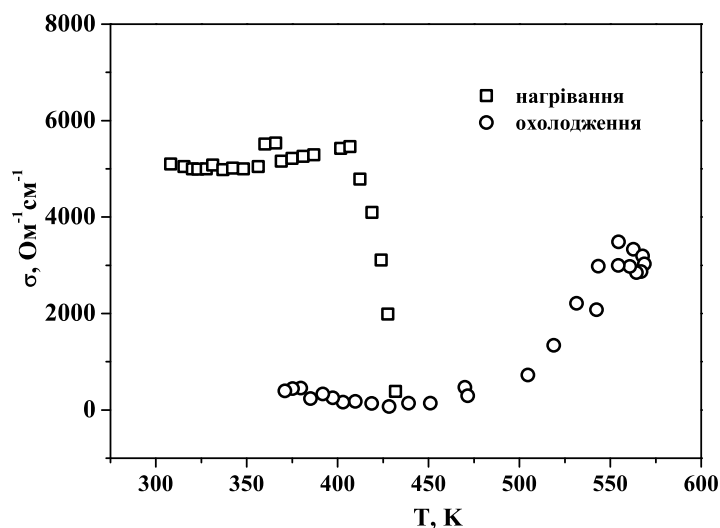


Рис. 7: Температурна залежність електропровідності сплаву $Au_{49}Cu_{26.9}Si_{16.3}Ag_{5.5}Pd_{2.3}$

внаслідок теплового розширення, другий - зменшення відстаней із-за руйнування хімічно впорядкованих мікробластей.

Експериментальні результати вимірювань температурної залежності електропровідності $\sigma(T)$ дослідженого аморфного сплаву $Au_{49}Cu_{26.9}Si_{16.3}Ag_{5.5}Pd_{2.3}$ представлено на рисунку 7.

Величина питомої електропровідності при кімнатній температурі складає $\sim 5000 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, температурний коефіцієнт електропровідності має мале позитивне значення. Після кристалізації за 400–425 К електропровідність різко зменшується до значень $\sim 400 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. З подальшим зростанням температури електропровідність стрімко зростає. У випадку охолодження електропровідність плавно зменшується. Така поведінка електропровідності у процесі нагрівання вказує на те, що в аморфній матриці $Au_{49}Cu_{26.9}Si_{16.3}Ag_{5.5}Pd_{2.3}$ в температурному інтервалі 400–425 К відбувається формування кластерів метастабільної фази.

4 Висновки

На основі отриманих температурних залежностей електропровідності та структурних досліджень показано, що в аморфній матриці формуються кластери певної метастабільної фази. При розпаді аморфної матриці виділяється щонайменше дві фази. Структура розплаву $Au_{49}Cu_{26.9}Si_{16.3}Ag_{5.5}Pd_{2.3}$ формується на основі розчину міді в золоті, в якому статистично розподілені мікробласті на основі сполуки Cu_3Si . Зростання температури супроводжується двома процесами, які протікають одночасно: перший пов'язаний з тепловим розширенням розплаву, що спричиняє

зростання міжатомних відстаней, другий пов'язаний з руйнуванням хімічно впорядкованих областей, у результаті чого середні міжатомні відстані зменшуються. Ці два процеси впливають і на зміну середньої кількості найближчих сусідів.

Список використаної літератури

1. J. Schroers, W. L. Johnson, Phys. Rev. Lett. **93**, 255506-1 (2004).
2. J. Schroers, B. Lohwongwatana, William L. Johnson at all, Appl. Phys. Lett. **87**, №6, 061912 (2005).
3. Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, Meas. Sci. Technol. **12**, №1, 23 (2001).
4. Massalsky T. *Binary alloy phase diagrams* (Ohio: Amer. Sos. For Metals: Metals Park, 1988).
5. С.І.Мудрий, І.І.Штаблавий, ЖФД **9**, №2, 130 (2005).

Стаття надійшла до редакції 8.10.2013
прийнята до друку 13.11.2013

STRUCTURE AND ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF THE $Au_{49}Cu_{26,9}Si_{16,3}Ag_{5,5}Pd_{2,3}$ ALLOY

V. Sklyarchuk, Yu. Plevachuk, S. Mudry, Yu. Kulyk,
I. Shtablavyi, A. Korolyshyn

*Ivan Franko National University of Lviv
Kyrylo and Mefodiy St., 8, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: plevachuk@mail.lviv.ua*

A comprehensive study of the structure and conductivity of the *Au*-based alloy in the liquid and solid states from room temperature to 700 K during heating-cooling cycles in order to detect structural changes in this alloy. The influence of impurity elements such as *Ag*, *Cu*, *Pd*, *Si* on these transformations has been studied. The structural model for a variety of the alloy condensed phase to interpret correlations between structure, microstructure and properties.

Key words: gold alloys, electrical conductivity, phase transitions, structure factor, amorphous state

**СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
СПЛАВА $Au_{49}Cu_{26,9}Si_{16,3}Ag_{5,5}Pd_{2,3}$** **В. Склярчук, Ю. Плевачук, С. Мудрый, Ю. Кулык,
И. Штаблавый, А. Королишин***Львовский национальный университет имени Ивана Франко
ул. Кирилла и Мефодия 8, 79005 Львов, Украина
e-mail: plevachuk@mail.lviv.ua*

Проведены комплексные исследования структуры и электропроводности сплава на основе Au в жидком и твердом состояниях от комнатной температуры до 700 К в циклах нагрева-охлаждения с целью выявления структурных преобразований в этом сплаве. Изучено влияние примесных элементов, таких как Ag , Cu , Pd , Si , на эти преобразования. Разработаны структурные модели для различных конденсированных фаз сплава с целью интерпретации корреляций между структурой, микроструктурой и свойствами.

Ключевые слова: сплавы золота, электропроводность, фазовые переходы, структурный фактор, аморфное состояние