

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Ю. А. БАГАРЯЦКИЙ

**О ПРИРОДЕ ЕСТЕСТВЕННОГО СТАРЕНИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ  
СПЛАВОВ**

(Представлено академиком И. П. Бардиным 3 IX 1952)

В опубликованной недавно работе (1) Гинье на основании обзора собственных рентгенографических исследований стареющих алюминиевых сплавов (Al — Cu, Al — Ag, Al — Zn, Al — Mg — Si (4, 5, 1)) и полемики с работами других авторов (2, 3) формулирует ряд общих положений, которым, по его мнению, подчиняются атомно-структурные изменения, происходящие в сплавах в процессе старения. В частности, Гинье считает, что начальная стадия старения, в том числе и естественное старение, представляет собой образование внутри решетки твердого раствора малых областей с кристаллической структурой, промежуточной между структурой твердого раствора и структурой второй кристаллической фазы, образующейся в сплаве после искусственного старения. В отличие от своих прежних работ, Гинье считает, что почти одинаково хорошо структуру этих областей можно описать как структуру какой-то промежуточной кристаллической фазы, так и как нарушенную структуру исходного твердого раствора. Таким образом, Гинье отходит от представления об естественном старении как о стадии предвыделений и старается как-то примирить свои прежние взгляды, сложившиеся на основании изучения старения сплавов при помощи наиболее совершенной рентгенографической методики (исследование монокристаллов сплава в монокроматических лучах), со взглядами американских авторов (2, 3). Эти авторы, как известно, считают, что наблюдаемые ими (на «белом» и смешанном, т. е. немонохроматизированном излучении) рентгенографические эффекты целиком объясняются лишь малыми размерами частиц второй кристаллической фазы, выделяющейся даже на самой ранней стадии старения — в процессе естественного старения. На основе этого вывода Гейслером в продолжение работы (6) развита «общая теория» старения (7).

Нами в последние годы методами анализа монокристаллов в монокроматических лучах рентгенографически исследованы процессы старения в сплавах Al — Cu — Mg и (частично) Al — Cu; в полном виде результаты изложены в работе (8), отдельные части опубликованы в статьях (9—12). Результатами исследования является, в частности, установление в сплаве Al — Cu — Mg особого типа естественного старения, отличного от двух типов, описываемых Гинье (1, 4, 5): для сплавов Al — Ag, Al — Zn, Al — Mg — Si и для сплава Al — Cu. Еще в работе (10) на основании этих результатов были сделаны выводы о механизме естественного старения сплава Al — Cu — Mg, в некоторой степени согласующиеся с общими положениями Гинье и полностью противоречащие общим выводам в работах (2, 3, 7).

1°. Совершенно однозначно доказывается, что при естественном старении сплава Al — Cu — Mg в нем не образуется частиц второй фазы, появляющейся в сплаве при искусственном старении (10, 12). Действительно, на рис. 1 приведены две рентгенограммы монокристаллов сплава с 3% Cu, 1,15% Mg, полученные на монокроматическом излучении. Рис. 1б — рентгенограмма колебаний в интервале 5° от положения, когда первичный луч параллелен оси [001], для кристалла, искусственно остаренного до максимума механических свойств. Внутри обведенного в центре кружка хорошо видны два пятна от второй кристаллической фазы Al<sub>2</sub>CuMg (S-фазы (12)). Если бы картины рассеяния рентгеновских лучей после естественного старения сплава (рис. 1а и 2; см. также (9)) тоже обуславливались малыми частицами этой фазы, то снимки сплава после естественного старения отличались бы от соответствующих снимков после искусственного старения лишь определенным размытием пятен второй кристаллической фазы. Приведенная на рис. 1а рентгенограмма кристалла после естественного старения соответствует такому положению, когда отражения от второй фазы, выделенные на рис. 1б, должны наблюдаться с наибольшей интенсивностью. Как видно из снимков, в соответствующих местах на рис. 1а нет никаких пятен. Отсюда следует, что в сплаве Al — Cu — Mg, так же как и в сплаве Al — Cu (11), после естественного старения не образуется частиц второй кристаллической фазы, возникающей в сплаве в процессе высокотемпературного старения, даже в виде «одномерных» зародышей. Таким образом, выводы американских авторов, в частности, выводы работы Гейслера и Хилл (2), противоречат экспериментальным фактам. В работе (8) показано, что неверные выводы указанных авторов являются следствием недостаточности экспериментальных данных и неправильной их трактовки.

2°. Все размытые максимумы на рентгенограммах монокристаллов сплава Al — Cu — Mg после естественного старения располагаются на кривых, соответствующих плоскостям типа (001) обратной решетки твердого раствора (см. рис. 2), т. е. рассеяние рентгеновских лучей кристаллами сплава после естественного старения представляет собой картину нечетко выраженной одномерной дифракции с периодом  $a_{Al}$  (10). Еще в работе (10) нами было высказано предположение, в основном совпадающее с одним из положений Гинье, что появление эффектов аномального рассеяния на стадии естественного старения сплава Al — Cu — Mg связано с образованием внутри исходной решетки пересыщенного твердого раствора малых областей ближнего порядка, расположение атомов в которых напоминает расположение ближайших атомов в равновесной фазе выделения, S-фазе.

В работе (10), исходя из анализа структур S-фазы и твердого раствора, было предположено, что области ближнего порядка содержат два атома меди и два атома магния; однако более вероятно, что они возникают на основе пары атомов Cu и Mg (8). На рис. 3 изображена группа атомов в идеальном твердом растворе (а) и соответствующая группа атомов в структуре S-фазы (в); показаны необходимые смещения атомов для перехода от одной кристаллической структуры к другой. При тенденции атомов Cu и Mg (а также Cu и Al) сблизиться в пределах решетки пересыщенного твердого раствора, они не могут образовать наиболее энергетически выгодную конфигурацию рис. 3в из-за влияния окружающих атомов решетки твердого раствора — могут возникнуть лишь частичные смещения. Рис. 3б представляет схему расположения атомов в кристалле сплава после естественного старения. Смещения атомов происходят при этом лишь в плоскостях типа (001) решетки твердого раствора, т. е. нарушают правильную периодичность расположения атомов лишь в этих плоскостях, но не изменяют периода чередования этих плоскостей; это должно вызывать

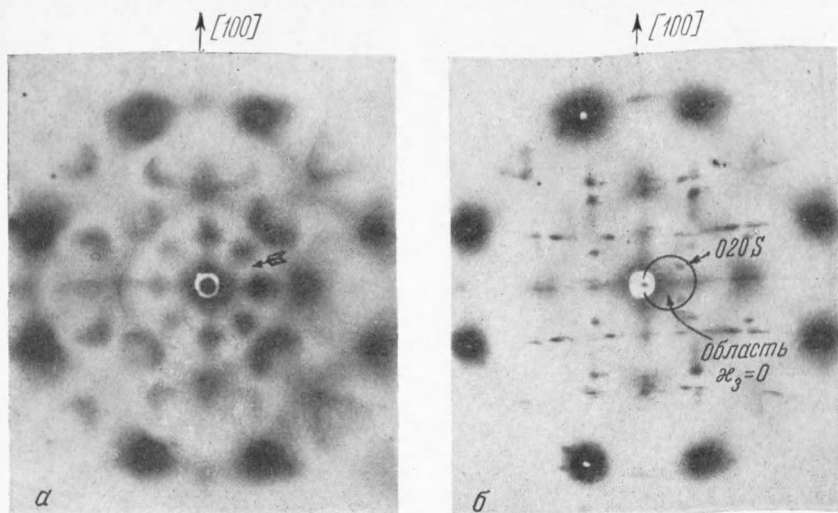


Рис. 1. Рентгенограммы монокристаллов сплава Al — Cu — Mg примерно при одинаковой ориентировке кристаллов: *a* — естественное старение (луч под углом  $4\frac{1}{4}^\circ$  к оси [001]), *б* — искусственное старение ( $218^\circ$ , 36 мин.; колебание  $0-5^\circ$  от оси [001]). Монохроматическое излучение  $K_\alpha\text{Mo}$

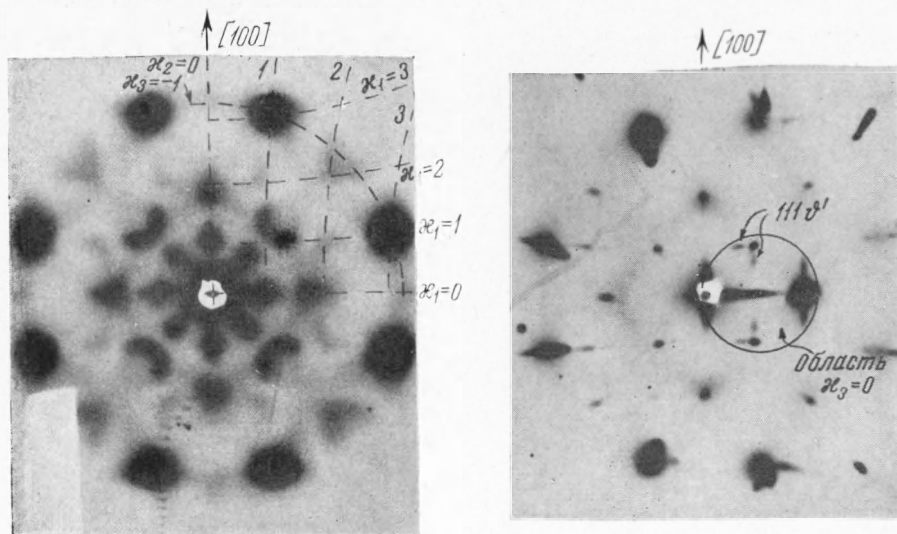


Рис. 2. Рентгенограмма монокристалла сплава Al—Cu—Mg после естественного старения. Луч по оси [001] кристалла, монохроматическое излучение  $K_\alpha\text{Mo}$ .  $\alpha$ —координаты обратной решетки

Рис. 4. Рентгенограмма колебания для монокристалла сплава Al — Cu (4% Cu) с выделениями  $\delta'$ -фазы после искусственного старения ( $170^\circ$ , 19 час.). Луч под углом  $0-10^\circ$  к оси [001] кристалла, монохроматическое излучение  $K_\alpha\text{Mo}$

появление эффектов одномерной дифракции (8). При указанных смещениях возникает некоторое нарушение плотной упаковки атомов, что должно повести к увеличению объема сплава и вызвать напряженное состояние всей кристаллической решетки, вызывающее в свою очередь изменение механических свойств сплава. Это находится в согласии с наблюдаемыми фактами\*. Образующиеся области ближнего порядка нельзя, однако, считать малыми областями второй кристаллической фазы, поскольку периодов, характерных для фазы S, как это показано выше, в сплаве после естественного старения не появляется. Здесь

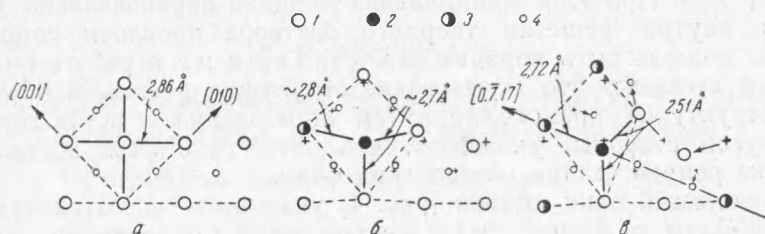


Рис. 3. Схема расположения соседних атомов в решетке алюминия (а), в S-фазе (б) и предполагаемая для сплава Al—Cu—Mg после естественного старения (в). 1, 2, 3— атомы Al, Cu и Mg в атомной плоскости (100), лежащей в плоскости чертежа, 4— в двух соседних атомных плоскостях (100), выше и ниже плоскости чертежа на 2Å. Крестики соответствуют средним положениям атомов в твердом растворе

дело, повидимому, не только в номенклатуре, как утверждает Гинье (1),— существует действительная стадия предвыделений, заключающаяся в образовании нового типа связей между атомами в пределах кристаллической решетки твердого раствора.

3°. Можно согласиться с Гинье (1), что наблюдаемые после естественного старения сплава Al—Cu рентгенографические эффекты двумерной дифракции должны быть объяснены образованием внутри решетки пересыщенного твердого раствора тонких областей с повышенной электронной плотностью, и что эти области не состоят из вполне определенного числа атомных плоскостей (001), содержащих атомы меди. Нами ранее (13) было вычислено распределение интенсивности рассеяния в предположении, что половина числа областей состоит из двух атомных плоскостей, а остальные из трех. Получается хорошее согласие с опытом в том случае, если считать, что концентрация атомов меди в этих плоскостях очень высока (до 70—100% атомов), а межплоскостные расстояния уменьшены (13). Предположение о собирании атомов меди в одной лишь атомной плоскости (001), даже в случае смещения соседних плоскостей, не содержащих атомов меди, не приводит к согласию вычисленных распределений интенсивности с наблюдаемым (8).

4°. Вопрос о механизме перехода от кристаллической структуры твердого раствора, характерной для стадии естественного старения, к кристаллической структуре фазы выделения, появляющейся при искусственном старении, рассмотрен нами для сплава Al—Cu—Mg в работе (12) и для сплава Al—Cu в работе (11). В работе (11) показано, каким образом этот переход может совершаться через стадию сверхструктуры в решетке твердого раствора, наблюдаемую в сплаве Al—Cu при повышенных температурах старения: 100—150° (4, 1, 8). Повидимому, переход происходит путем нового размещения атомов меди и алюминия в атомных плоскостях (100) и (010) решетки твердого раствора,

\* Также соответствует этой схеме ориентировка первоначально образующихся при искусственном старении выделений искаженной S-фазы (12).

если прослойки со сверхструктурой располагались параллельно плоскостям (001). При таком механизме перестройки решеток и при условии сохранения непрерывности решеток \* окружающего твердого раствора и вновь образующейся фазы ( $\delta'$ -фазы) перестройка возможна лишь тогда, когда прослойки со сверхструктурой состоят из 12, 24 или 36 и т. д. атомных плоскостей (001). Таким образом, механизм образования областей с решеткой второй фазы, в частности  $\delta'$ -фазы в сплаве Al — Cu, следует считать в некотором роде аналогичным механизму образования в кристаллической решетке двойниковых прослоек (<sup>10</sup>, <sup>14</sup>). При этом минимальная толщина первоначально образующихся внутри решетки твердого раствора прослоек сопряженной  $\delta'$ -фазы должна быть порядка 24 Å (<sup>11</sup>). Гинье же в работе (<sup>1</sup>) считает, с одной стороны, что образование структуры  $\delta'$ -фазы в областях со сверхструктурой происходит путем образования и роста зародышей, а с другой стороны, указывает, что пятна от  $\delta'$ -фазы всегда четкие, даже на ранней стадии образования фазы.

Приводимый нами снимок (рис. 4) указывает на вытянутую форму пятен  $\delta'$ -фазы на ранней стадии ее появления и опровергает тем самым второе положение Гинье. Исходя из растяжения пятен типа 111  $\delta'$ -фазы в направлении оси  $c_{\delta'}$  следует оценить толщину прослоек со структурой  $\delta'$ -фазы в 20—25 Å. Это подтверждает скорее наши заключения, чем выводы Гинье.

Стабильность более толстых, чем в 12 атомных плоскостей (001), прослоек со сверхструктурой также может, повидимому, иметь место (<sup>1</sup>); в этом случае перестройка решетки будет происходить сразу в прослойках толщиной 24, 36 или более атомных плоскостей, так что пятна  $\delta'$ -фазы при ее появлении в сплаве будут на рентгенограммах сразу относительно четкими. При большой толщине прослоек со сверхструктурой внутри прослоек должны, однако, возникать большие стягивающие напряжения, приводящие, с одной стороны, к уменьшению периода сверхструктуры (не  $2a = 8,08 \text{ \AA}$ , а  $6,9 \text{ \AA}$  (<sup>1</sup>)), а с другой стороны, сильно искажающие решетку окружающего твердого раствора. Поэтому образование толстых прослоек со сверхструктурой происходит, повидимому, лишь в исключительных случаях.

Поступило  
3 IX 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> A. Guinier, Acta crystallogr., 5, 121 (1952). <sup>2</sup> A. H. Geisler, J. K. Hill, ibid., 1, 238 (1948). <sup>3</sup> A. H. Geisler, C. S. Barrett, R. F. Mehl, Trans. AIME, 152, 201 (1943). <sup>4</sup> A. Guinier, J. de Phys., 3, 124 (1942). <sup>5</sup> A. Guinier, Métaux et corrosion, 18, 209 (1943). <sup>6</sup> R. F. Mehl, L. K. Jetter, Сборн. Age Hardening of Metals, 1940, стр. 342. <sup>7</sup> A. H. Geisler, Metals Technology, 15, № 5, Techn. Publ. 2436 (1946). <sup>8</sup> Ю. А. Багаряцкий, Диссертация, Ин-т кристаллографии АН СССР, 1951. <sup>9</sup> Ю. А. Багаряцкий, ЖТФ, 18, 827 (1948). <sup>10</sup> Ю. А. Багаряцкий, ЖТФ, 20, 424 (1950). <sup>11</sup> Ю. А. Багаряцкий, ДАН, 77, № 2 (1951). <sup>12</sup> Ю. А. Багаряцкий, ДАН, 87, № 3 (1942). <sup>13</sup> Ю. А. Багаряцкий, ДАН, 77, № 1 (1951). <sup>14</sup> Ю. А. Багаряцкий, ДАН, 73, № 6 (1950).

\* Непрерывность решеток отмечается рентгенографически (<sup>11</sup>).