

А. М. ЕЛИСТРАТОВ, С. Д. ФИНКЕЛЬШТЕЙН и Т. Ю. ГОЛЬДШТЕЙН

**РЕНТГЕНОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЙ
СТАРЕНИЯ БЕРИЛЛИЕВОЙ БРОНЗЫ**

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

В предыдущих сообщениях (¹, ²) были описаны эффекты аномального рассеяния, наблюдавшиеся на рентгенограммах, снятых с грубозернистых поликристаллических образцов стареющей бериллиевой бронзы. Некоторые из них (диффузные эффекты на самых ранних стадиях старения, линейные) были найдены нами впервые и не обнаруживались другими исследователями. Поэтому было предпринято систематическое исследование старения бериллиевой бронзы. В настоящем сообщении излагаются некоторые результаты исследования структурных изменений только на начальных стадиях старения, предшествующих достижению сплавом максимальной твердости и изменению постоянной решетки α -фазы.

Исследовалась достаточно чистая бериллиевая бронза (сумма примесей не превышала 0,2%) с содержанием Be 2,02%. Образцы готовились в виде проволочек диаметром от 0,3 до 1 мм. Методика съемки рентгенограмм и построения областей аномального рассеяния в пространстве Фурье описаны нами ранее (², ³). Для получения пересыщенного твердого раствора все образцы закаливались в воду после выдержки 1—2 часа при 880°.

На рентгенограммах, снятых с закаленных образцов, не наблюдается никаких эффектов аномального рассеяния. После естественного старения в течение 1 года или после отпуска 1 час при 150° появляются одиночные очень слабые диффузные максимумы, интенсивность которых увеличивается с повышением температуры или увеличением длительности отпуска. После отпуска 1 час при 170° интенсивность их достигает максимума (см. рис. 1а). Максимумы интенсивности соответствующих областей аномального рассеяния (о. а. р.) в пределах ошибок измерения совпадают с узлами (110) $_{\gamma}$ и (002) $_{\gamma}$ обратной решетки будущего преципитата (γ -фазы)*. Эти о. а. р. имеют вид толстых цилиндров, вытянутых вдоль [100] $_{\gamma}$ и имеющих после отпуска 1 час при 170° длину $\sim 0,21 1/d_{(100)_{\gamma}}$ и диаметр $0,1 1/d_{(100)_{\gamma}}$, где $d_{(100)_{\gamma}} = 2,7 \text{ \AA}$. Из этих экстра-следов иногда исходят широкие очень слабые экстраполосы (рис. 3а), аналогичные линейным эффектам. На этой стадии в окрестности лауэ-пятен твердого раствора (α -фаза) также наблюдаются довольно интенсивные экстра-следы неопределенной формы и

* Вследствие диффузности экстра-пятен на малых углах трудно различить γ_0 -фазу ($a = 2,7 \text{ \AA}$) от высокотемпературной β ($a = 2,76 \text{ \AA}$), и можно было бы объяснить диффузные экстра-пятна наличием мельчайших кристаллов β -фазы. Но тогда диффузные экстра-пятна должны были бы наблюдаться непосредственно после закалки.

очень малой протяженности. Построить о. а. р. для этих экстра-следов не удалось. После отпусков при более высоких температурах интенсивность экстра-пятен значительно уменьшается, протяженность же их почти не меняется. После отпусков при температурах выше 180° появляются диффузные пятна в положении сверхструктурного угла $(100)_\gamma$ (рис. 2) одновременно с появлением эффектов «двумерной» диффракции в окрестности лауэ-пятен α -фазы. При более низких температурах отпуска они почти не наблюдаются. Однако при естественном старении в течение 1 года экстра-пятна $(100)_\gamma$ также обнаруживаются.

После отпуска 1 час при 180° или 25 час. при 150° начинают появляться сначала очень слабые и размытые экстра-следы «двумерной» диффракции в окрестности лауэ-пятен α -фазы. При повышении температуры отпуска интенсивность и резкость их сильно возрастают. Наиболее хорошо выражены эти эффекты после отпуска 1 час при 250° (рис. 3 и 2 в ⁽²⁾).

При дальнейшем повышении температуры отпуска экстра-следы снова начинают размываться, но эту стадию мы уже не будем здесь рассматривать. Из достаточно интенсивных экстра-пятен двумерной диффракции часто исходят очень слабые диффузные и короткие характеристические экстра-полосы (так называемая «линейная» диффракция). Нужно отметить одну особенность линейных эффектов: после высокотемпературного отпуска они всегда очень мало интенсивны. Если же закаленный образец отпустить 1 час, например, при 220° и затем выдержать 1—2 года при комнатной температуре, резкость и интенсивность линейных экстра-следов очень сильно увеличиваются (рис. 4). Трудно пока дать какое-либо объяснение, но, во всяком случае, это указывает на какую-то разницу в процессе старения при низкой и высокой температурах. Все эти экстра-следы (линейные и двумерные) являются проекциями сечений одной сложной о. а. р., окружающей узел обратной решетки α -фазы, все детали которой еще не выяснены. Однако можно считать установленным, что:

1. о. а. р. вокруг узлов $(111)_\alpha$ и $(002)_\alpha$ одинаковы.

2. Интенсивность о. а. р. резко возрастает в центральной части (окрестность узла).

3. Число «выростов» интенсивности, производящих эффекты «двумерной» диффракции в о. а. р., во всяком случае, больше 4, так как в окрестностях лауэ-пятен $(111)_\alpha$ и $(002)_\alpha$ появляется иногда до 4 экстра-пятен, причем часть из них может быть вытянута (почти касательное пересечение сферы отражения) (рис. 3 в).

4. Эти выросты лежат в значительно менее интенсивных плоских расширениях о. а. р. (дающих линейные эффекты); число плоских расширений в о. а. р. меньше, чем число выростов*.

При исследовании грубозернистых образцов (маленькие кристаллы) лауэ-пятна имеют малую протяженность, а тепловые максимумы в CuBe почти незаметны, и можно проследить, что выросты и плоские расширения исходят из сложной и интенсивной центральной части о. а. р., которую нельзя заметить на рентгенограммах с больших монокристаллов.

5. Направления выростов совпадают с направлениями типа $[110]_\alpha$. Во всяком случае, углы между выростами или 60° или 90° (в пределах точности измерений). Углы с направлением $[001]_\alpha$ 90° или 45° , причем последние встречаются чаще. На рис. 3 в все 4 экстра-пятна принадлежат выростам, составляющим угол 45° с направлением $[001]_\alpha$. Углы с направлениями $[111]_\alpha$, которые можно определить достаточно надежно,

* Мы не пользуемся принятыми в литературе выражениями (цилиндрические о. а. р.— вместо выросты, дикообразные о. а. р.— вместо плоских расширений), чтобы подчеркнуть единство о. а. р. вокруг узла обратной решетки α -фазы.

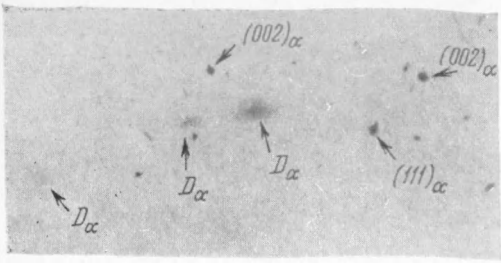


Рис. 1. Диффузные экстра-следы в окрестности $(110)_\gamma$; отпуск 1 час при 170° ; излучение Cu K

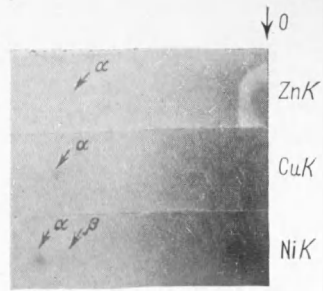


Рис. 2. Диффузные экстра-следы в окрестности $(100)_\gamma$ (из серии рентгенограмм); отпуск 1 час при 250°

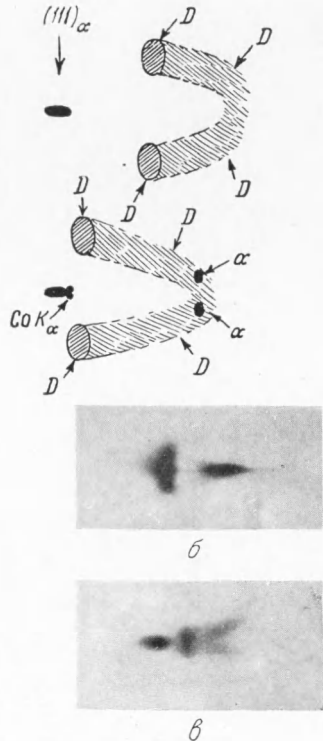
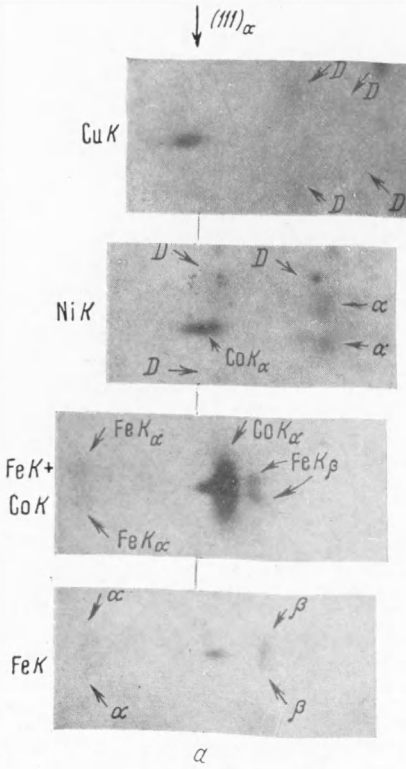


Рис. 3. Экстра-следы «двумерной» дифракции. *а* — окрестности лауэ-пятна $(111)_\alpha$ (из серии рентгенограмм); отпуск 1 час при 250° ; $D_{\alpha, \beta}$ — диффузные экстра-следы $(116)_\gamma$; *б* — окрестности лауэ-пятна $(111)_\alpha$; отпуск 1 час при 250° ; излучение Cu K ; *в* — окрестности лауэ-пятна $(002)_\alpha$; отпуск 1 час при 250° ; излучение Zn K

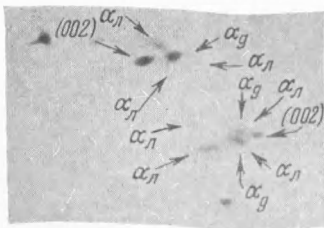


Рис. 4. Линейные эффекты в окрестности $(002)_\alpha$. Отпуск 1 час при 220° с последующей выдержкой в течение 1 года при комнатной температуре; излучение Ni K

90° (рис. 3 б). В непосредственной окрестности лауэ-пятен $[111]_{\alpha}$ иногда появляются очень вытянутые сливающиеся экстра-пятна (рис. 3 а), достаточно хорошо согласующиеся с возможными углами между $[110]_{\alpha}$ и $[111]_{\alpha}$ в 35°. Во всяком случае, направления выростов не могут совпадать с кубическими осями, как это утверждалось в исследованиях, выполненных на монокристаллах ^(4, 5) и в наших прежних предварительных выводах ^(1, 2), сделанных, как это показала последующая проверка, на основании измерений в окрестности только таких лауэ-пятен $(002)_{\alpha}$, где направление падающего пучка составляло 90° с одним из направлений $[110]_{\alpha}$. В этом случае могут появиться на рентгенограмме только экстра-пятна от выростов, образующих углы 90° с $[001]_{\alpha}$ и между собой. Общий вид (крест из двух взаимно-перпендикулярных прямых) рентгенограммы центрального рассеяния, приведенной в работе Гинье ⁽⁴⁾, одинаково согласуется как с направлениями $[100]_{\alpha}$, так и $[110]_{\alpha}$; рентгенограммы снимались только при направлениях падающего пучка вдоль $[100]_{\alpha}$ или $[110]_{\alpha}$, когда картины центрального рассеяния при обоих предположениях будут тождественны.

6. О. а. р. приблизительно centrosимметричны относительно узлов $[111]_{\alpha}$ и $[002]_{\alpha}$.

7. Длина выростов интенсивности колеблется между $0,17 \text{ l}/d_{(100)\alpha}$ и $0,14 \text{ l}/d_{(100)\alpha}$, где $d_{(100)\alpha}$ равно $3,574 \text{ \AA}$ (получено съемкой образца по Заксу) и не меняется заметно при повышении температуры отпуска от 190 до 250°. Диаметр выроста уменьшается от $0,05 \text{ l}/d_{(100)\alpha}$ после отпуска 1 час при 190° до $0,01 \text{ l}/d_{(100)\alpha}$ после отпуска 1 час при 250°, когда измерение становится уже ненадежным.

8. Из окрестностей некоторых лауэ-пятен α -фазы, когда можно было с уверенностью считать, что диффузные γ -пятна относятся к тому же кристаллику (симметрия расположения на рис. 3 а), были вычислены ориентировки осей обратной решетки γ -фазы относительно осей обратной решетки α . Результаты совпали с предыдущими исследованиями ⁽⁴⁾: три ориентировки таких, что $[100]_{\gamma}$ совпадает с $[100]_{\alpha}$ и $[010]_{\gamma}$ совпадает с $[011]_{\alpha}$.

Обсуждение результатов. Наличие двух типов о. а. р., связанных с решетками твердого раствора (α) и преципитата (γ), прекрасно согласуется с развитыми нами представлениями о рассеянии рентгеновских лучей кристаллом стареющего сплава ⁽⁶⁾. Вследствие большого различия между структурой α -фазы (гранцентрированный куб) и γ -фазы (объемноцентрированный куб) о. а. р. 1-го и 2-го типов не перекрываются, и интерпретация особенно проста. О. а. р. 1-го типа можно считать сложной, образованной суперпозицией 6 простых о. а. р., соответственно 6 направлениям выростов, параллельным 6 возможным направлениям типа $[110]_{\alpha}$.

Полученные рентгеновские данные хорошо согласуются с предположением, что все эффекты являются эффектами формы в смысле ⁽⁶⁾. Различие о. а. р. 1-го и 2-го типов указывает на несовершенство структуры γ -фазы ⁽⁶⁾. Из приведенных выше размеров о. а. р. 1-го и 2-го типов можно оценить размеры области нарушения в стареющем кристалле и области совершенной структуры γ . Уменьшение интенсивности γ -экстра-пятен с появлением эффектов двумерной дифракции хорошо объясняется собиранием областей совершенной структуры γ в пластинчатые области нарушений; появляются интерференционные эффекты, обусловленные компактностью упаковки областей γ -структуры внутри области.

Приведем вкратце основные выводы. На самых начальных стадиях старения в кристалле твердого раствора образуются малые области структуры γ в виде пластиночек толщиной 25 \AA и диаметром 50 \AA ,

вызывающие локальные искажения в прилегающем к ним довольно большом слое твердого раствора (малая протяженность и большая интенсивность о. а. р. 1-го типа на самой ранней стадии). Эти малые области структуры γ возникают и вновь растворяются и т. д., так что в конце концов они начинают собираться в пластинчатые области, параллельные плоскостям типа $(110)_\alpha$, состоящие из отдельных антифазных блоков структуры γ . Размеры блоков остаются в процессе старения почти неизменными; пластинка растет путем присоединения вдоль плоскости $(110)_\alpha$ вновь образовавшихся областей структуры γ . Это хорошо согласуется с размерами о. а. р. 1-го типа. Пластинчатые области нарушений, вычисленные из них, вырастают на этой стадии в ширину от 140 Å после отпуска 1 час при 190° до 700 Å после отпуска 1 час при 250°. Толщина же их остается почти неизменной (25 Å). Приблизительное равенство толщины области нарушения и когерентной области (блока) γ указывает на то, что «пластинка» состоит из одного слоя антифазных блоков γ -структуры и толщина искаженного граничного слоя твердого раствора (α -фазы), прилегающего к основной плоскости пластинки, очень мала (1—2 атомных расстояния). Последнее можно объяснить нарушением когерентности пластинки с основной массой кристалла вдоль плоскости $(110)_\alpha$, что хорошо согласуется с наблюдавшейся (⁴, ⁸) в конце этой стадии старения CuBe штриховкой на микрошлифах. Направления штрихов соответствовали пересечениям плоскости $(110)_\alpha$ с плоскостью шлифа (⁴, ⁸).

Полученная картина очень похожа на наблюдавшуюся электронно-микроскопически тонкую структуру «выделений» в стареющих алюминиевых сплавах (⁷).

Свердловский филиал ВНИИМ и
Челябинский институт механизации и
электрификации сельского хозяйства

Получило
31X 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. М. Елистратов, С. Д. Финкельштейн, А. И. Пашилов, ДАН, 68, № 6, 1017 (1949). ² А. М. Елистратов, Изв. АН СССР, сер. физ., 15, 60 (1951). ³ А. М. Елистратов, ДАН, 69, № 3, 337 (1949). ⁴ А. Guinier, P. Jaccquet, Rev. de Métallurgie, 41, No. 1, 1 (1944). ⁵ A. G. Gau, C. S. Barre, R. F. Mehl, Metals Technology, 15, Techn. Publ., № 2341 (1948). ⁶ А. М. Елистратов, ДАН, 87, № 4 (1952). ⁷ Н. Н. Буйнов, Р. М. Леринман, ДАН, 74, № 5, 929 (1950). ⁸ A. Guinier, Nature, 150, 695 (1945).