

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. И. АРХАРОВ и Н. Н. СКОРНЯКОВ

**ОБ ИЗМЕНЕНИЯХ ПАРАМЕТРА РЕШЕТКИ
ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СВЯЗИ
С МЕЖКРИСТАЛЛИТНОЙ ВНУТРЕННЕЙ АДСОРБЦИЕЙ**

(Представлено академиком И. П. Бардиным 12 I 1953)

Межкристаллитная внутренняя адсорбция (МВА) в поликристаллических сплавах, повидимому, имеет очень важное значение во многих явлениях, происходящих в этих сплавах, и влияет на формирование многих свойств их ⁽¹⁾. Однако толщина межкристаллитных переходных зон, вообще говоря, очень мала. Это сильно затрудняет их непосредственное изучение, а также исследование МВА. Поэтому важно изыскивать новые пути экспериментального исследования этих вопросов.

Наряду с другими методами, примененными для этой цели в нашей лаборатории ⁽²⁻⁶⁾, мы воспользовались также следующей возможностью обнаруживать и изучать МВА в поликристаллических телах. При положительной МВА растворенной примеси часть ее сосредоточится в межкристаллитных переходных зонах, а в толще кристаллита ее концентрация, соответственно, понизится. Эти изменения будут тем больше, чем мельче кристаллиты, так как при этом оказывается больше суммарный объем межкристаллитных переходных зон, воспринимающих примесь в повышенной концентрации.

В случае, если параметр кристаллической решетки твердого раствора достаточно сильно зависит от концентрации примеси, даже небольшие изменения концентрации в толще кристаллитов, вызываемые МВА, могут быть замечены путем сравнительных рентгенографических измерений параметра решетки твердого раствора в крупно- и в мелкокристаллическом состояниях его, при одном и том же общем содержании примеси.

Суммарный объем межкристаллитных переходных зон, обогащаемых примесью вследствие МВА, мал сравнительно с суммарным объемом толщи всех кристаллитов. К тому же кристаллическая решетка в переходных зонах очень искажена. Поэтому эти зоны практически не дают своей диффракционной картины на рентгенограмме.

Весьма существенно, чтобы исследование проводилось на одних и тех же образцах, приводимых надлежащей механо-термической обработкой последовательно в крупно- и в мелкокристаллическое состояния; это дает уверенность в отсутствии влияния неоднородности концентрации в равных образцах хотя бы и одной и той же плавки; этим также исключается возможность предположения об изменениях концентрации вследствие неравномерного выгорания или испарения компонентов при обработке образцов. Особенно важно при этом установить обратимость изменения параметра решетки при изменении величины зерна последовательно в сторону укрупнения и размельчения.

Нам удалось наблюдать такие изменения параметра решетки в сплавах меди (растворитель) с сурьмой, бериллием и железом (примеси) с разными сочетаниями этих примесей и с разными их содержаниями.

Из приведенных ранее (2, 4) опытов по диффузии серебра в медь, содержащую растворенные примеси, мы могли сделать заключение о гомофильности (положительной активности в отношении МВА) сурьмы, бериллия и железа относительно меди как растворителя. Сурьма, входя в твердый раствор на основе меди заметно увеличивает параметр решетки меди; бериллий, наоборот, заметно уменьшает его; железо не вызывает заметных изменений параметра решетки меди.

Для исследования нами были выплавлены сплавы, состав которых указан в табл. 1.

Таблица 1

Изменение параметра решетки твердого раствора при последовательном изменении размеров зерна*

| Содержание примесей в сплаве в % (основа — медь) | | | Последовательность этапов обработки | Во сколько раз увеличился (+) или уменьшился (-) размер зерна | Наблюденное изменение параметра решетки (А · 10 ⁴) | Содержание примесей в сплаве в % (основа — медь) | | | Последовательность этапов обработки | Во сколько раз увеличился (+) или уменьшился (-) размер зерна | Наблюденное изменение параметра решетки (А · 10 ⁴) |
|--|------|-------|-------------------------------------|---|--|--|------|-------|-------------------------------------|---|--|
| Sb | Be | Fe | | | | Sb | Be | Fe | | | |
| 0,2 | — | — | I | 8 (+) | +10 | 0,2 | — | 0,004 | I | 5 (+) | 0 |
| | | | II | 4 (-) | -11 | | | | II | 2,5 (-) | -3 |
| 4,0 | — | — | I | 8 (-) | -8 | 0,2 | — | 0,04 | III | 2,5 (+) | 0 |
| | | | II | 25 (+) | +15 | | | | I | 5 (+) | -2 |
| | | | III | 8,3 (-) | -9 | | | | II | 3,3 (-) | 0 |
| — | 0,1 | — | I | 10 (+) | -9 | 4,0 | — | 0,04 | III | 3,3 (+) | -2 |
| | | | II | 5 (-) | +9 | | | | I | 4 (-) | -5 |
| — | — | — | I | 10 (+) | 0 | — | — | — | II | 10 (+) | +7 |
| | | | II | 3,3 (-) | -1 | | | | III | 20 (-) | -9 |
| — | — | 0,1 | I | 8,3 (+) | +1 | — | 0,1 | 0,04 | I | 4 (+) | -8 |
| | | | II | — | — | | | | II | 4 (-) | +10 |
| 0,2 | 0,1 | — | I | 6 (+) | -9 | — | 0,02 | 0,04 | I | 3,3 (-) | -2 |
| | | | II | 6 (-) | +6 | | | | II | 5 (+) | 0 |
| 0,5 | 0,1 | — | I | 4 (+) | +6 | 0,2 | 0,2 | 0,04 | I | 5 (+) | -9 |
| | | | II | 8 (-) | -8 | | | | II | 5 (-) | +7 |
| | | | III | 10 (+) | +8 | | | | | | |
| 0,2 | 0,02 | — | I | 5 (-) | -5 | 0,2 | 0,1 | 0,04 | I | 2,7 (-) | -2 |
| | | | II | 5 (+) | +5 | | | | II | 2,7 (+) | 0 |
| | | | III | 5 (-) | -5 | | | | III | 4 (-) | 0 |
| | | | IV | 5 (+) | +5 | | | | IV | 3 (+) | 0 |
| | | | V | — | — | | | | V | 3 (-) | 0 |
| 0,2 | — | 0,001 | I | 5 (+) | +5 | | | | | | |
| | | | II | 5 (-) | -8 | | | | | | |

* Размер зерна изменялся в диапазоне 0,01—0,25 мм.

Слитки подвергались прокатке до квадратного сечения 10 × 10 мм и гомогенизационному отжигу (около 800°, 6 час.). Затем давалась дополнительная прокатка с большим или меньшим обжатием для выращивания зерна разной величины путем рекристаллизации. Такая дополнительная обработка проводилась повторно на одних и тех же образцах, причем в каждом из них попеременно получалось крупное или мелкое зерно. В промежутках между этими этапами обработки образцы исследовались рентгенографически (определялся параметр решетки) и металлографически (определялся размер зерна).

Рентгенограммы снимались по методу обратной съемки в лучах К — Со, при расстоянии между плоскостями образца и кассеты 64,3 мм (определено путем съемки золотых эталонов). Образец и кассета при экспозиции вращались. Промер расстояний между линиями на рентгенограммах производился на компараторе ИЗА-2. Многократные измерения одной и той же рентгенограммы давали разбежку отдельных результатов не свыше 0,2 мм. Этой величине соответствует изменение параметра решетки 0,0003—0,0004 Å (для сплавов разного состава).

Величина зерна определялась при помощи калиброванной окулярной линейки как среднее из 10 промеров поперечника различных зерен в поле зрения микроскопа при увеличении $\times 210$.

Результаты исследования приводятся в табл. 1.

Сплавы меди с сурьмой в крупнокристаллическом состоянии имеют параметр решетки больше, чем в мелкокристаллическом (того же образца). Эти изменения параметра решетки обратимы при восстановлении исходного состояния (или приближении к нему).

Полученные результаты показывают, что концентрация сурьмы в толще зерен понижается с уменьшением размеров зерен. Иначе говоря, с увеличением суммарного объема межкристаллитных переходных зон увеличивается и количество сурьмы, уходящей из толщ зерен в эти зоны, т. е. подтверждается положительная МВА сурьмы в меди.

Изменения параметра решетки сплава меди с бериллием при изменении величины зерна обратны тем, которые наблюдаются в сплавах меди с сурьмой. Это связано с тем, что возрастанию концентрации бериллия в толще зерна соответствует уменьшение параметра и наоборот. Следовательно, здесь проявляется также положительная МВА, т. е. горофильность бериллия относительно меди.

Для контроля проводились опыты варьирования величины зерна в чистой меди без примесей. В пределах точности метода изменений параметра не обнаружено, хотя размер зерна меди менялся в 10 раз.

Особый интерес представляет вторая серия сплавов, в каждом из которых имелось 2 или 3 примеси одновременно. В зависимости от их относительного содержания та или иная из них преобладающим образом участвовала в МВА, вытесняя другую из переходных зон. Соответственно этому происходило и изменение параметра решетки толщи зерен при варьировании величины зерна.

Так, в сплаве меди с 0,2% Sb и 0,1% Ве в МВА преобладает бериллий (параметр уменьшается с ростом размера зерна и снова возрастает с размельчением зерна). В сплаве же меди с 0,5% Sb и 0,1% Ве преобладает МВА сурьмы. То же самое имеется и в сплаве меди с 0,2% Sb и 0,2% Ве; в первом из двух последних сплавов, очевидно, имеет значение повышение концентрации сурьмы, во втором — снижение концентрации бериллия, сравнительно со сплавом медь — 0,2% Sb — 0,1% Ве.

Интересно проследить совместное поведение сурьмы или бериллия с железом в твердом растворе на основе меди. В сплаве с 0,2% Sb и 0,001% Fe параметр решетки возрастает с увеличением размера зерна, что соответствует преобладающему участию сурьмы в МВА. Но в сплаве с 0,2% Sb и 0,004% Fe уже сказывается повышение роли железа: параметр решетки практически не меняется с величиной зерна, как и в сплаве меди с примесью одного только железа.

Это говорит о том, что железо парализует МВА сурьмы при достаточно повышенной концентрации его, вытесняя сурьму из переходных зон, т. е. железо здесь само адсорбируется.

Таким образом, хотя непосредственно обнаружить горофильность железа в чисто медном растворе данным методом нельзя (ввиду слабой зависимости параметра решетки от концентрации железа), но в тройных сплавах эта горофильность косвенно выявляется.

Такой же результат получен в сплаве меди с 0,2% Sb и 0,04% Fe.

При увеличении же концентрации сурьмы (сплав меди с 4,0% Sb и 0,04% Fe) изменения параметра с величиной зерна снова наблюдаются и притом такие, которые соответствуют МВА сурьмы (параметр больше при более крупном зерне). Следует заметить, что в этом сплаве изменения параметра менее резки, чем в сплаве меди с 4,0% Sb, но без железа. Это говорит о частичном участии железа в адсорбции при преобладающем участии сурьмы.

В сплавах меди с одновременным присутствием примесей Ве и Fe при достаточно большом содержании первого (медь с 0,1% Ве и 0,04% Fe) наблюдаются изменения параметра с размером зерна, свидетельствующие о МВА бериллия (параметр уменьшается с увеличением зерна). При достаточно же пониженном содержании бериллия (медь с 0,02% Ве и 0,04% Fe) параметр перестает зависеть от величины зерна, как и в отсутствие бериллия.

В то время как в сплаве меди с 0,2% Sb и 0,04% Fe преобладающую роль в МВА играет железо, в аналогичном сплаве с добавкой еще 0,2% Ве наблюдается изменение параметра решетки, соответствующее преобладанию МВА бериллия. Однако, если вместо 0,2% Ве добавить только 0,1% Ве, то в сплаве с теми же 0,2% Sb и 0,04% Fe преобладает еще МВА железа (параметр решетки не зависит от величины зерна).

На основе наших экспериментальных данных можно сделать также некоторые выводы и о толщине межкристаллитных переходных зон.

Зная размер зерна, можно оценить (с точностью до коэффициента формы) площадь его поверхности, его объем, число зерен в 1 см^3 , площадь их суммарной поверхности, а также увеличение этой площади при определенном размельчении зерна.

С другой стороны, зная величину параметров решетки и полагая ее пропорциональной концентрации, можно найти понижение концентрации в толще зерен при уменьшении их размера, а следовательно, и количество горофильной примеси, уходящей из толщи зерен для создания дополнительной протяженной межкристаллитных переходных зон в том же объеме образца. Полагая, что усредненная концентрация горофильной примеси в переходных зонах равна растворимости ее в меди при температуре опыта, можно найти массу твердого раствора, расходуемую на увеличение протяженности переходных зон. Оценивая плотность этого твердого раствора аддитивно, найдем объем, занимаемый этой массой, а сопоставляя его с увеличением площади суммарной поверхности зерен, найдем среднее значение толщины межкристаллитной переходной зоны. Полагая зерна кубическими, мы получили из наших опытов для этой толщины в разных сплавах величину от 350 до 900 Å.

Истинная толщина зон, очевидно, широко варьирует в зависимости от взаимной ориентировки решетки в соседних зернах, от их формы, а также и от истинной концентрации, лишь условно приравненной нами растворимости. При этом мы определяем толщину зоны условно и в отношении распределения концентрации (плавного спада) по нормали к границе.

Полученные численные значения, однако, дают грубо количественную характеристику, позволяющую более уверенно строить качественную картину строения межкристаллитных переходных зон и механизма межкристаллитной внутренней адсорбции (МВА).

Институт физики металла
Уральского филиала Академии наук СССР

Поступило
12 I 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Архаров, Тр. ИФМ УФАИ, в. 8, 54 (1949); в. 12, 94 (1949). ² В. И. Архаров, Т. Ю. Гольдштейн, ДАН, 66, 1113 (1949); Тр. ИФМ УФАИ, в. 11, 81 (1950).
³ С. А. Немнонов, там же, в. 11, 90 (1950). ⁴ В. И. Архаров, С. И. Ивановская, Н. Н. Скорняков, ДАН, 89, № 4 (1953). ⁵ В. И. Архаров, Т. Ю. Гольдштейн, Тр. ИФМ УФАИ, в. 11, 114 (1950). ⁶ В. И. Архаров, Е. В. Сомова, Т. П. Чукина, ДАН, 76, 209 (1951).