Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 1

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

А. М. ЕЛИСТРАТОВ

РЕНТГЕНОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЗДНИХ СТАДИЙ РАСПАДА ПЕРЕСЫЩЕННОГО α-ТВЕРДОГО РАСТВОРА БЕРИЛЛИЯ В МЕДИ

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 11 X 1954)

В настоящем сообщении излагаются экспериментальные результаты исследования структурных изменений в исходном кристалле α-фазы на стадиях распада более поздних, чем рассмотренные в [1], соответствующих достижению сплавом максимальной твердости (третья стадия) и последующему приближению к двухфазному равновесному состоянию, сопровождающемуся снижением твердости (четвертая стадия). Экспериментальная методика (аномальное рассеяние грубозернистыми образцами) описана в [2, 3].

Чтобы проследить последовательное изменение деталей эффектов аномального рассеяния в окрестности одних и тех же лауэ-пятен, снимались также серии рентгенограмм с образцов, подвергавшихся различным последовательным термообработкам, вместе со специальным держателем, позволявшим вновь устанавливать образец точно в том же положении. Исследовались: чистая бериллиевая бронза (CuBe) того же состава, что и в [1], и техническая (CuBeI), отличавшаяся от первой наличием примесей Fe (0,28%) и Ni (0,38%), что, как было найдено, приводит только к ускорению процесса распада в граничных слоях кристаллов. (Поэтому на рисунках у каждой рентгенограммы, снятой с проволочки CuBeI ($d = 0{,}1 - 0{,}5$ мм), «омывавшейся» падающим пучком, в скобках указаны температура отпуска, при которой наблюдались такие же эффекты при съемке „напросвет" пластиночек ($d = 0{,}1$—$0{,}2$ мм) CuBeI и проволочек CuBe, и соответствующие этой температуре значения твердости по Роквеллу (H_B) для CuBeI).

Третья стадия. Форма и протяженность областей аномального рассеяния (о. а. р.) II типа [10], окружающих только первые * узлы обратной решетки γ-структуры, а следовательно, и величина зародышей γ-фазы остаются почти такими же, как и на ранних стадиях распада [1]. Интенсивность же соответствующих им экстрапятен II типа еще несколько снижается. Напротив, о. а. р. I типа, окружающие все узлы решетки α-фазы, непрерывно и существенно изменяются (см. рис. 1) на этой стадии распада. Характерные для второй стадии эффекты двумерной диффракции [1] постепенно размываются, образуя сложные диффракционные эффекты, форма которых существенно зависит от ориентировки кристаллика и от индексов соответствующего лауэ-пятна (рис. 1 и 2). Одновременнно все лауэ-пятна ис-

* Съемка на цилиндрическую пленку показала, что экстраследы II типа появляются только в положениях, соответствующих первым узлам обратной решетки (на первой стадии только $(110)_\gamma$, на второй и третьей $(110)_\gamma$, $(100)_\gamma$ и иногда $(002)_\gamma$), и никогда не наблюдаются на больших углах рассеяния.

ходного кристаллика α-фазы окружаются слабой вуалью и постепенно ослабляются, оставаясь все время резкими, вплоть до полного исчезновения (рис. 1). К концу третьей стадии на рентгенограммах остаются только одни эффекты аномального рассеяния I и II типов. Ввиду краткости сообщения приводим лишь основные результаты анализа изменений формы о. а. р. I типа на этой стадии.

1. О. а. р. I типа на этой стадии образована суперпозицией очень большого числа таких же, как и на второй стадии ([1]), в о. а. р. I типа, окружающих одноименные узлы обратных решеток α-фазы, повернутых на всевозможные узлы от 0 до 12° вокруг узловых прямых типа $[111]_\alpha$ решетки исходного кристаллика α-фазы. Выросты интенсивности вдоль направлений, параллельных [110], в о.а. р. I типа ([1]) отдельных обратных решеток сливаются, образуя участки поверхностей гиперболоидов вращения, вырождающихся при частных ориентировках выроста относительно оси поворота $[111]_\alpha$ в конические и плоские поверхности, что и объясняет разнообразные формы наблюдаемых диффракционных эффектов (рис. 1 и 2). Следовательно, исходный кристаллик пересыщенного твердого раствора постепенно распадается на разворачивающиеся вокруг направлений $[111]_\alpha$ блоки, имеющие достаточно совершенную кристаллическую структуру α-фазы и достаточно большие размеры, чтобы дать на характеристическом излучении заметные эффекты двумерной диффракции от сохранившихся внутри них пластинчатых областей нарушения. В то же время эти блоки настолько малы, что уже не могут дать заметных лауэ-пятен на белом излучении. Анализ интенсивностей позволяет оценить вероятные размеры этих блоков в несколько десятых микрона.

2. Расширение всех деталей о. а. р. I типа к началу координат обратной решетки указывает на наличие вариации параметров α-фазы в образующихся блоках. Кроме того, было установлено наличие значительных расширений о. а. р. I типа вдоль плоскостей, образованных соответствующим вектором r_{HKL} обратной решетки и направлениями выростов интенсивности $[110]_\alpha$ *, что, как нетрудно понять, указывает на образование блоков α-фазы, имеющих одинаковую с исходным кристаллом ориентировку, но отличные от него параметры решетки. Анализ этих расширений о. а. р. I типа показал, что параметры решеток α-фазы в различных блоках одного кристаллика варьируют в слишком широких пределах (от $a = 3{,}86 \pm 0{,}02$ kX до $a = 3{,}47 \pm 0{,}02$ kX), чтобы можно было объяснить эти вариации различиями в концентрации бериллия. В исходном кристаллике α-фазы образуются, следовательно, в процессе распада, начиная еще со второй стадии, всесторонне сжатые и всесторонне растянутые блоки (кубическая симметрия решетки α-фазы сохраняется), большая часть которых вначале сохраняет ориентировку исходного кристалла. С разворотом блоков параметры решеток приближаются к равновесному значению 3,61 kX.

3. Если образцы CuBe, предварительно отпущенные при температурах 200—300° до полного исчезновения лауэ-пятен α-фазы подвергнуть кратковременному (1—2 мин.) отжигу при температуре закалки 850—880°, все лауэ-пятна и резкие „неразмытые“ пятна двумерной диффракции вновь восстанавливаются точно в тех же местах на рентгенограмме, где они наблюдались на второй стадии распада (рис 3 *А*, *а* и *г*). Все же эффекты, связанные с образованием и разворотом

---

* Характеристические линейные эффекты, соответствующие этим плоским расширениям о. а. р., налагаясь на «белые» полосы двумерной диффракции, обусловливают резкое возрастание интенсивности последних при приближении сферы распространения для характеристического излучения к узлу обратной решетки, что легко обнаруживается при смене излучения ([3]).

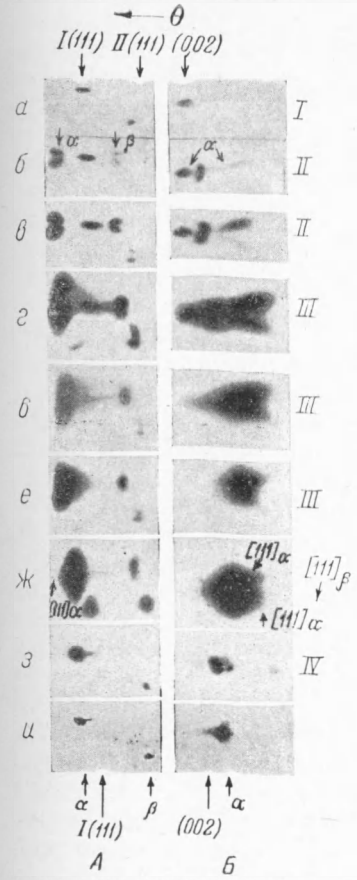


Рис. 1

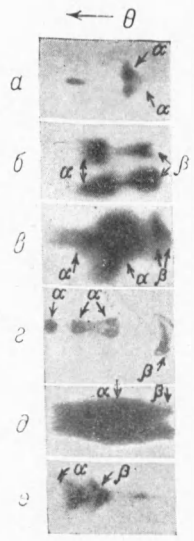


Рис. 2

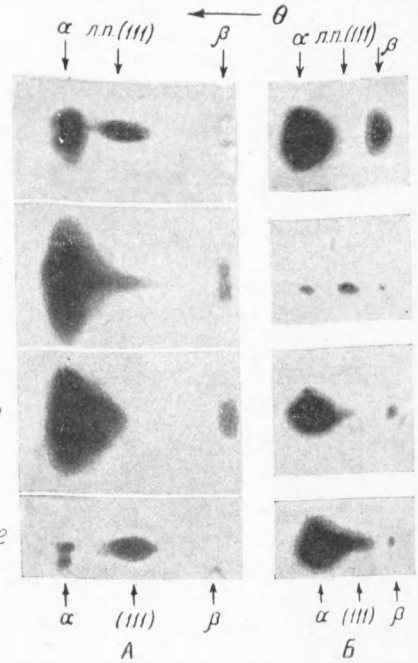


Рис. 3

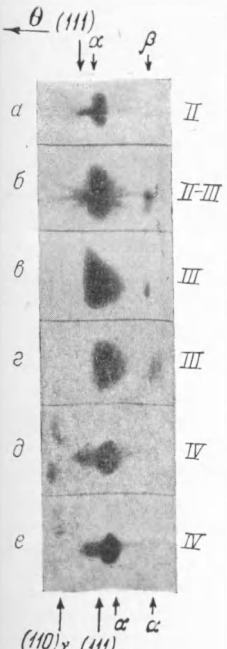


Рис. 4

Рис. 1. Изменение экстраследов I типа в процессе распада. *А* — окрестности двух лауэ-пятен $(111)_\alpha$, *Б* — окрестности лауэ-пятна $(002)_\alpha$ из серии рентгенограмм (проволочка CuBe I, $CuK_{\alpha,\beta}$). Последовательные обработки: *а* — 880°, 3 часа ($H_B = 54$); *б* — 140°, 1 час + 160°, 1 час (200°, 1 час, 80); *в* — 180°, 1 час (230°, 86); *г* — 190°, 1 час (250°, 90); *д* — 210°, 1 час + 240°, 1 час (280°, 99); *е* — 250°, 1 час. + 300°, 1 час (310°, 105); *ж* — 350°, 1 час (350°, 110); *з* — 420°, 1 час (420°, 99); *и* — 880°, 3 мин. (880°, 52)

Рис. 2. Различные формы экстраследов I типа на третьей стадии. *а* — CuBe $(111)_\alpha$; 200°, 1 час + 18°, 2,5 года (180°, 1 час, CuBe I); *б*, *в*, *г*, — CuBe I $(111)_\alpha$; 200°, 1 час (265°, 1 час); *д* — CuBe I $(111)_\alpha$; 230°, 1 час (80°, 1 час); *е* — CuBe I $(002)_\alpha$; 220°, 1 час (270°, 1 час)

Рис. 3. Восстановление лауэ-пятен и эффектов двумерной диффракции при высокотемпературном отжиге. Окрестности лауэ-пятен $(111)_\alpha$ из двух серий рентгенограмм, $CuK_{\alpha,\beta}$; ×2. *А* — кратковременный отжиг. Последовательные обработки: *а* — 880°, 1 час + 170°, 1 час (220°, 78); *б* — 190°, 1 час + 220°, 1 час (265°, 95); *в* — 240°, 1 час + 300°, 1 час (310°, 105); *г* — 880°, 3 мин. ($H_B = 55$). *Б* — длительный отжиг. Последовательные обработки: *а* — 870°, 3 часа + 200°, 1 час (260°, 95); *б* — 850°, 3 мин. (54); *в* — 850°, 25 мин. (57); *г* — 850°, 2 часа + 230°, 2 часа

Рис. 4. Восстановление лауэ-пятен и экстраследов II типа на четвертой стадии распада. Окрестности лауэ-пятна $(111)_\alpha$ из серии рентгенограмм. $CuK_{\alpha,\beta}$. *а* — 880°, 2 часа + 170°, 1 час (220°, 1 час, 84); *б* — 190°, 1 час (250°, 90); *в* — 220°, 1 час (265°, 95); *г* — 315°, 1 час (320°, 106); *д* — 430°, 1 час (430°, 96); *е* — 460°, 1 час (460°, 90)

блоков (размытие экстраследов двумерной диффракции, интенсивные „белые" полосы) (рис. 3 *А* и *Б*), и все экстраследы II типа, обусловленные образованием зародышей γ-фазы, полностью исчезают. Следовательно, образование и разворот блоков нужно рассматривать как обратимую (упругую) неоднородную деформацию исходного кристалла образующимися в нем когерентными зародышами γ-фазы, снимающуюся с обратным растворением зародышей. Несмотря на полное исчезновение всех лауэ-пятен, исходный кристалл твердого раствора и на этой стадии распада остается единым физическим индивидуумом — „монокристаллом", когерентными неразрывными частями которого являются и зародыши γ-фазы и блоки α-фазы.

4. Напротив, образующиеся еще на второй стадии распада ([1]) пластинчатые области нарушений, дающие начало эффектам двумерной диффракции, в основном * представляют собой необратимые остаточные изменения в стареющем кристалле, сохраняющиеся не только после обратного растворения зародышей γ-фазы при кратковременном (1—2 мин.) высокотемпературном отжиге, но даже после длительного (несколько часов) отжига при температуре 880°, очень близкой к температуре плавления. Трудно найти какое-либо другое объяснение чрезвычайной устойчивости этих областей нарушений, кроме предположения, что они представляют собой очень тонкие ($\leqslant 25$ kX) разрывы сплошности (субмикротрещины) в матрице, вызванные сильной неоднородной деформацией последней образующимися когерентными зародышами γ-фазы. Увеличение резкости эффектов двумерной диффракции после высокотемпературного отжига (рис. 3 *А*, *г*) показывает, что устойчивыми являются только достаточно большие микротрещины ($> 1\ \mu$ в ширину), малые же микротрещины при отжиге „залечиваются". Микротрещины развиваются на тех же стадиях распада и вдоль тех же плоскостей $(100)_\alpha$, что и плоскости скольжения, наблюдавшиеся на микрошлифах ([4], [5]). Развитие на третьей стадии разворотов блоков вокруг направлений [111], параллельных плоскостям микротрещин, может быть сопоставлено с развитием диффузных полос и впадин на микрошлифах вдоль плоскостей $(100)_\alpha$ ([4], [5]). В конце третьей стадии (рис. 1 *А* и *Б*, *ж*, 350°) появляются аномальные эффекты от микротрещин вдоль плоскостей $(111)_\alpha$, т. е. обычных плоскостей скольжения при внешней деформации чистой меди.

Четвертая стадия в основном характеризуется постепенной, очень медленной ликвидацией образовавшихся на предшествующих стадиях в кристалле α-микротрещин, сопровождающейся все возрастающим укрупнением блочной структуры ** (полигонизация). Возникшие крупные блоки не исчезают полностью после отжига 3 мин. при 880° (рис. 1 *А* и *Б*, *и*) параметры решетки α-фазы в них приближаются к равновесному значению. Вследствие увеличения размера блоков на рентгенограммах в тех же местах, где они находились на второй стадии, вновь восстанавливаются все лауэ-пятна (рис. 1 и 4), сначала очень размытые, но затем постепенно стягивающиеся в одно (рис. 1 *А*, *з*) или в группу (рис. 1 *Б*, *з*) достаточно резких лауэ-пятен. Исходный кристалл распадается на несколько крупных блоков с очень близкими ориентировками. Интенсивность экстрапятен II типа резко возрастает (рис. 4). Однако протяженность о. а. р. II типа, а следо-

---

* Предполагавшиеся нами в ([1]) пластинчатые области нарушений, включающие антифазные блоки γ-структуры, могут быть ответственны только за исчезающее при кратковременном высокотемпературном отжиге резкое возрастание интенсивности в центральной части о. а. р. I типа и, следовательно, должны иметь значительно бо́льшую толщину (> 100 kX).

** Ликвидация микротрещин при длительном высокотемпературном отжиге (850°) также сопровождается образованием устойчивых блоков с почти равновесными параметрами α-фазы (рис. 3 *Б*).

вательно, и величина зародышей γ-фазы очень мало меняются. Проследить образование достаточно крупных кристаллов γ-фазы и появление экстрапятен II типа на углах рассеяния бо́льших, чем $2\theta_{(112)_\gamma}$, нам не удалось. Изменение диффракционной картины при изотермическом распаде (для любой температуры от 20 до 450°) в основном аналогично приведенному на рис. 1 изменению при „ступенчатых" термообработках. Понижение температуры отпуска приводит только к резкому уменьшению скорости распада (например, третья стадия при естественном старении достигается только через 5,5 лет).

Некоторые выводы

1. Бо́льшая часть наблюдаемых в CuBe эффектов аномального рассеяния, в том числе и эффекты двумерной диффракции, рассматривавшиеся до сих пор как доказательство образования двумерных зародышей ([6]) или зон Гинье — Престона ([4]), обусловлены возникающими нарушениями в матрице (α-фазе) и не связаны ни с формой, ни со структурой зародышей выделяющейся γ-фазы. В той или иной мере это, вероятно, относится к распаду и других сплавов.

2. Явления, развивающиеся в кристалле α-фазы в процессе распада, во многом аналогичны явлениям, наблюдавшимся при внешней деформации и отдыхе чистых металлов (образование и развитие блочной структуры ([7]), возникновение микропустот ([8], [9]) и т. д.). Выяснение механизма структурного распада невозможно без уточнения представлений о микромеханизме упругой и пластической деформации, и обратно, изучение распада пересыщенных твердых растворов может иметь существенное значение для выяснения микромеханизма пластической деформации и рекристаллизации.

3. Возникновение упруго растянутых и сжатых блоков α-фазы, исчезновение и последующее восстановление всех лауэ-пятен, немонотонное изменение в процессе распада интенсивности экстраследов II типа и т. д. требуют некоторого уточнения представлений о строении реального физического кристалла.

4. Чрезвычайная устойчивость микротрещин может приводить к существенному влиянию на процесс распада „предистории" образца, в частности, к некоторой задержке процесса распада. (Задержка размытия эффектов двумерной диффракции на рис. 3 *Б*, 230°.)

5. Процесс распада пересыщенного твердого раствора нужно рассматривать как единый процесс установления двухфазного равновесного состояния, а не как односторонний процесс обособления выделяющейся γ-фазы.

Благодарю Г. В. Клешева за помощь в измерении и расчете рентгенограмм и о. а. р. и В. Зотова за помощь в экспериментальной работе.

Челябинский институт механизации
и электрификации сельского хозяйства

Поступило
20 VIII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. М. Елистратов, С. Д. Финкельштейн, Т. Ю. Гольдштейн, ДАН, 88, № 4, 669 (1953). [2] А. М. Елистратов, ДАН, **69**, № 3, 337 (1949). [3] А. М. Елистратов, Изв. АН СССР, сер. физ., **15**, 60 (1951). [4] A. Guinier, P. Jacquet, Rev. de Métallurgie, **41**, № 1, 1 (1944). [5] A. Guinier, Nature, 155, № 3945, 695 (1945). [6] A. G. Guy, C. S. Barrett, R. F. Mehl, Met. Techn. Publ., 15, № 2449, 77 (1948). [7] Е. В. Колонцова, ДАН, 93, № 6, 795 (1953). [8] Б. М. Ровинский, ДАН, 89, № 4, 673 (1953). [9] J. Blin, A. Guinier, C. R., **233**, № 21, 1288 (1951). [10] А. М. Елистратов, ДАН, **87**, № 4, 581 (1952).