Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 3

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

А. М. ЕЛИСТРАТОВ

РЕНТГЕНОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЙ РАСПАДА ПЕРЕСЫЩЕННОГО δ-ТВЕРДОГО РАСТВОРА Ag — Al

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 21 VIII 1954)

В настоящем сообщении излагаются экспериментальные данные о структурных изменениях в кристаллах пересыщенного твердого раствора Ag в Al (δ-фазы) на ранних стадиях его распада. Исследовался достаточно чистый (сумма примесей $<0{,}01\%$) сплав Ag — Al (30 вес. % Ag). Методика рентгеновского исследования (аномальное рассеяние грубозернистыми образцами) описана в ([1],[2]). Образцы — проволочки ($d = 0{,}1$—$0{,}5$ мм). Как и в ([3]), снимались также серии рентгенограмм с образцов, подвергавшихся последовательным термообработкам вместе со специальным держателем.

Первая стадия. После закалки с 550° наблюдаются характеристические экстраследы в виде размытых колец или круглых диффузных пятен, в зависимости от того, проходит ли сфера распространения точно через узел обратной решетки δ-фазы или только вблизи от него (см. рис. 1 *а*). Интенсивность этих эффектов относительно очень мала (они могут быть обнаружены только вокруг лауэ-пятен от достаточно больших кристалликов). Соответствующие области аномального рассеяния (о. а. р.) ([2]) представляют собой почти сферические полые оболочки, окружающие узлы обратной решетки δ-фазы, с более пологим спадом интенсивности с наружной стороны о. а. р. Через 20 час. после закалки внешний диаметр о. а. р. $0{,}17\frac{1}{a_\delta}$ (a_δ — постоянная решетки δ-фазы), внутренний — $0{,}10\frac{1}{a_\delta}$; после отпуска 1 час при 100°, соответственно, $0{,}16\frac{1}{a}$ и $0{,}09\frac{1}{a_\delta}$; после отпуска 1 час при 135°—$0{,}158\frac{1}{a_\delta}$ и $0{,}08\frac{1}{a_\delta}$, что несколько меньше протяженности о. а. р. вокруг узла (000) обратной решетки, найденной Гинье из рассеяния на малых углах для сплава с 20% Ag ([4]).

Вторая стадия. После отпуска 1 час. при 150° (или 10 мин. при 200°) внешний диаметр о. а. р. уменьшается до $0{,}054\frac{1}{a_\delta}$ и внутренний до $0{,}028\frac{1}{a_\delta}$. Интенсивность кольцеобразных экстраследов настолько увеличивается, что становится возможным обнаружение этих эффектов вокруг лауэ-пятен от достаточно малых кристалликов (рис. 1 *б*). Одновременно в непосредственной окрестности лауэ-пятен появляются дополнительные очень слабые (на отпечатках они почти не воспроизводятся) округлые экстрапятна, частично налагающиеся на «кольца». С повышением температуры отпуска интенсивность этих новых экстраследов быстро возрастает. Уже после отпуска 1 час при 160°

они полностью маскируют первоначальные кольцевые эффекты, не позволяя проследить исчезновение последних (рис. 1 *в*). Соответствующие этим эффектам о. а. р. I типа * имеют форму коротких цилиндриков, направления осей которых близки к одному из направлений типа $[100]_\delta$. Протяженность этих о. а. р. $\left(\text{длина } 0{,}075\frac{1}{a_\delta} \text{ и диаметр } 0{,}04\frac{1}{a_\delta}\right)$ почти не меняется как на этой, так и на следующей стадиях распада. Кроме этих эффектов аномального расстояния I типа, после отпуска 1 час при 150° на рентгенограммах появляются сначала очень слабые косые характеристические экстраполосы. О. а. р., соответствующие этим эффектам, имеют форму дисков, нормальных к одному из возможных направлений типа $[110]_\delta$. Максимумы интенсивности этих о. а. р. совпадают с узлами $(101)_\gamma$ обратных решеток будущего преципитата γ-фазы, ориентировки которых согласуются с найденными ранее ([5,6]). Следовательно, эти о. а. р. нужно рассматривать как о. а. р. II типа ([3,7]). Диаметр диска $0{,}17—0{,}15\frac{1}{a_\delta}$, а толщина $0{,}03—0{,}06\frac{1}{a_\delta}$.

Третья стадия. После отпуска 1 час при 200° или после 5—6 лет естественного старения протяженность о. а. р. II типа существенно не изменяется, но интенсивность соответствующих экстраполос II типа в положениях $[101]_\gamma$ сильно возрастает (см. рис. 2). Появляются такие же о. а. р. II типа вокруг узлов $(002)_\gamma$ (совпадающих с узлами $(111)_\delta$), дающие слабые линейные эффекты (*II* α, β на рис. 2 и 3 на вклейке) в непосредственной окрестности лауэ-пятен $(111)_\delta$. О. а. р. II типа вокруг $(100)_\gamma$ и $(102)_\gamma$ на этой стадии нами не найдены. Так как дискообразные о. а. р. II типа вокруг узлов $(101)_\gamma$ лежат в плоскостях типа $\{110\}_\delta$, проходящих через узел (000), то диффракционные эффекты от различных длин волн, входящих в непрерывный спектр применяемого смешанного излучения, налагаются друг на друга и дают начало интенсивным белым экстраполосам (*II б* рис. 2), вытянутым вдоль зональных кривых $[110]_\delta$. Одновременно в окрестности лауэ-пятен δ-фазы появляются очень резкие типичные эффекты двумерной диффракции (рис. 2 и 3).

Ввиду краткости сообщения мы ограничимся лишь изложением основных результатов анализа о. а. р. I и II типа и сопоставлением полученных результатов с электронномикроскопическими данными по распаду Ag — Al, полученными П. Н. Буйновым с сотр. ([8]).

1. О. а. р. I типа на третьей стадии образована суперпозицией нескольких о. а. р. различного происхождения, каждая из которых центросимметрична ** относительно узла обратной решетки δ-фазы и, следовательно, может быть рассматриваема как эффект формы ([7]).

2. Полученные из протяженности о. а. р. II типа форма, размеры и ориентировка зародышей γ-фазы на второй и третьей стадии распада (длина 100—120 kX, поперечные размеры 50—70 kX; ориентировка вдоль одного из 6 возможных направлений $[110]_\delta$) хорошо согласуются с размерами, формой и ориентировкой одиночных «частиц» и «элементов тонкой структуры», наблюдавшихся электронномикроскопически ([8]).

3. Цилиндрическая о. а. р. I типа вдоль $\sim[100]_\delta$, появившаяся еще на второй стадии, сохраняется почти неизменной и на третьей стадии, но интенсивность соответствующих эффектов (*I б* на рис. 2) умень-

---

* Максимумы интенсивности и центры симметрии этих о. а. р. совпадают с узлами обратной решетки δ-фазы ([4]).

** Отмечавшаяся ранее ([9]) нецентросимметричность о. а. р. в Ag — Al только кажущаяся и связана с наложением линейных эффектов от о. а. р. II типа вокруг $(101)_\gamma$ на линейные эффекты от расширений о. а. р. I типа вдоль узловых плоскостей $\{110\}_\delta$ (смотри п. 5), легко разделяющихся при смене излучения (рис. 4 *а*).

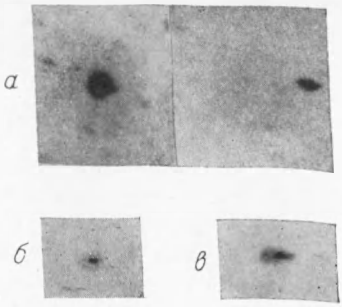


Рис. 1

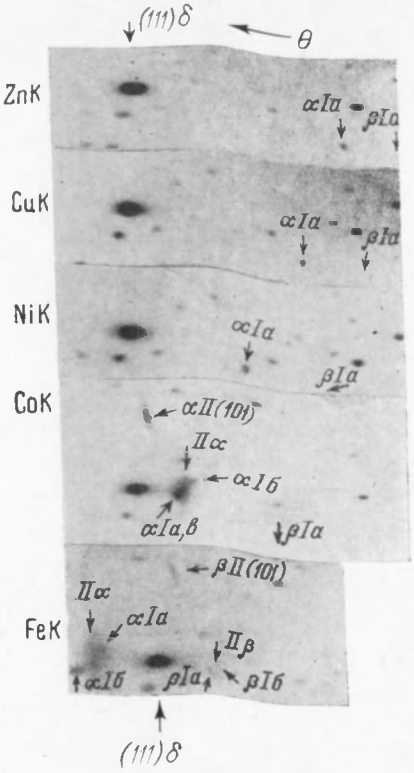


Рис. 3

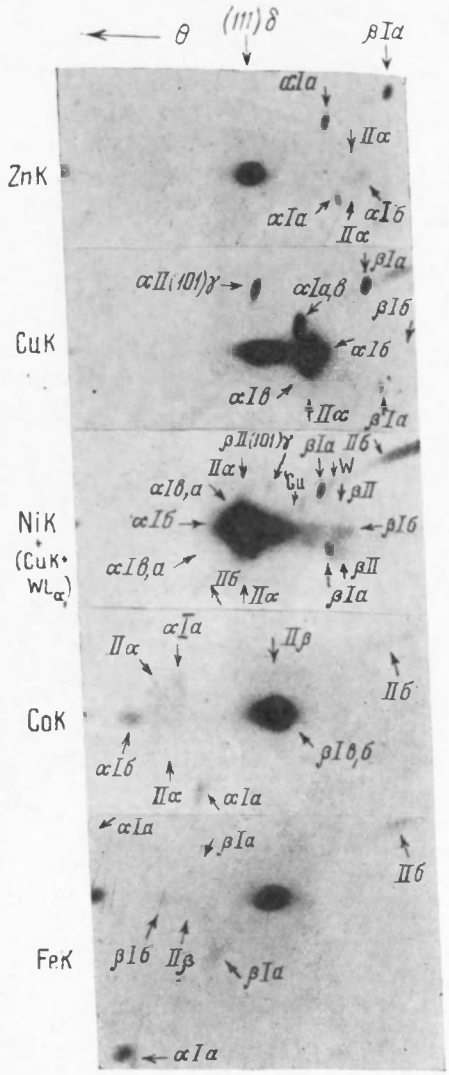


Рис. 2



Рис. 4

Рис. 1. Изменение эффектов аномального расстоянкя на первой и второй стадиях распада. *а* — кольцо вокруг лауэ-пятна $(111)_\delta$, 20 час. при 20°; *б*—кольцо вокруг лауэ-пятна $(111)_\delta$, 1 час при 150°: *в*—экстра-следы в окрестности $(111)_\delta$, 1 час при 160°

Рис. 2. Эффекты аномального рассеяния I и II типа на третьей стадии. Окрестности лауэ-пятна $(111)_\delta$ от большого мозаичного кристалла из серии рентгенограмм, отпуск 1 час при 220°

Рис. 3. Эффекты аномального рассеяния I и II типа от малых кристаллов. Из серии рентгенограмм. Отпуск 1 час при 200°. Окрестность $(111)_\delta$

Рис. 4. Наложение эффектов I и II типа в окрестности лауэ-пятна $(111)_\delta$, 1 час при 200°

шается с повышением температуры отпуска. Электронномикроскопически область такой ориентировки, формы и размеров не обнаружена. Поэтому можно считать вероятным, что рассматриваемые эффекты обусловлены образованием в исходном кристалле δ-фазы областей нарушения периодичности, включающих одиночные зародыши γ-фазы, и прилегающие к ним искаженные области матрицы. Значительно большие размеры ($l \cong 250$ kX и $d = 120-150$ kX) этой области по сравнению с размерами зародыша указывают на большую и неодинаковую в различных направлениях толщину переходного слоя между неискаженной матрицей и когерентно связанным с ней зародышем γ-фазы. Уменьшение интенсивности этих о. а. р. I типа на третьей стадии связано с уменьшением числа одиночных зародышей вследствие собирания их в «пластинки» ([8]).

4. Соответствующие эффектам двумерной диффракции выросты интенсивности о. а. р. I типа вдоль направлений типа $[111]_\delta$ образованы наложением двух резко различающихся по интенсивности «цилиндрических» о. а. р.: 1) короткая центральная область, обусловливающая резкое возрастание интенсивности эффектов двумерной диффракции (1 *в* на рис. 2 и 3) в непосредственной окрестности всех лауэ-пятен δ-фазы, и 2) очень протяженная о. а. р. *, дающая слабые более удаленные от лауэ-пятен эффекты двумерной диффракции, интенсивность которых очень медленно спадает с удалением от лауэ-пятна (*I a* на рис. 2 и 3). Вычисленные из протяженности центральной о. а. р. толщина и ориентировка пластинчатой области нарушения в кристалле δ-фазы ($d = 75-100$ kX) хорошо согласуются с толщиной и ориентировкой пластинок, наблюдавшихся электронномикроскопически ($< 100-200$ Å) ([8]). Вычисленная из протяженности второй мало интенсивной цилиндрической о. а. р. толщина области нарушения (< 12 kX) слишком мала, чтобы такое одиночное образование могло наблюдаться электронномикроскопически, и остается почти неизменной ** на последующих стадиях распада. Как в CuBe ([3]), эти области нарушения представляют собой, повидимому, очень тонкие разрывы сплошности (субмикротрещины) в матрице, вызванные неоднородной деформацией последней образующимися в ней когерентными зародышами γ-фазы. Большая резкость соответствующих эффектов двумерной диффракции с самого их появления (рис. 3) указывает на то, что малые микротрещины ($> 1\,\mu$) в алюминиевой матрице «залечиваются», в отличие от CuBe ([3]), даже при комнатной температуре, что хорошо согласуется с необнаружением эффектов от микропустот в случае деформированного алюминия на центральном рассеянии ([10]) и отсутствием заметного расширения дебаевских линий после деформации алюминия при комнатной температуре.

5. Так же как и в CuBe ([3]), были найдены плоские расширения о. а. р. I типа, приводящие к резкому усилению «белых» полос при приближении соответствующего узла обратной решетки к сфере распространения (рис. 3 и 4)***. Следовательно, при распаде Ag — Al обра-

* Пока мы не можем считать окончательно установленным, что соответствующие выросты наблюдаются вдоль всех 4 возможных направлений $[111]_\delta$.

** Такое же разделение на 2 части по интенсивности можно заметить и на фотографиях следов центрального рассеяния в ([4]). Как видно из рис. 5 в ([4]), длина слабых концов следов удовлетворительно согласуется с толщиной микротрещин и не меняется существенно с повышением температуры отпуска. Уменьшается в процессе распада только протяженность центральных интенсивных частей следов (которые, повидимому, только и учитывались автором), согласующаяся с толщиной пластинчатой области нарушения, охватывающей зародыши γ-фазы и нарушенные слои матрицы между ними (75—100 kX).

*** При ориентировке выростов интенсивности вдоль $[111]_\delta$ все эти плоские расширения о. а. р. I типа вокруг $(002)_\delta$ и $(111)_\delta$ лежат в плоскостях типа $(110)_\delta$ и приводят к хорошо заметному на рентгенограммах «прочерчиванию» зональных кривых $[110]_\delta$ (рис. 2, NiK).

зуются всесторонне растянутые и сжатые блоки δ-фазы, имеющие одинаковую ориентацию с исходным кристаллом и поэтому не приводящие к ослаблению лауэ-пятна. Однако параметры решетки δ-фазы в различных блоках одного кристаллика варьируют в значительно меньших пределах (от $a = 4{,}13$ до $a = 3{,}95$ kX $\pm 0{,}02$), чем в случае CuBe, а размеры блоков значительно больше, на что указывает и часто наблюдающаяся на этой стадии «стратообразная» тонкая структура «белых полос».

Рассмотрение более поздних стадий распада (температуры 1-часового отпуска выше 230°) не входит в круг вопросов настоящего сообщения. Отметим только, что даже на третьей стадии распада наблюдается связанное с разориентировкой блоков ослабление и размытие единичных лауэ-пятен вдоль зональных кривых $[100]_\delta$ при сохранении резких двумерных эффектов, что указывает на залечивание микротрещин в разориентированных блоках. С отпуска 1 час при 230°, начинается рост зародышей γ-фазы, проявляющийся в стягивании о. а. р. II типа к узлу обратной решетки γ-фазы.

Некоторые выводы. 1. Несмотря на очень малые объемные изменения при переходе от δ-фазы к γ-фазе ($< 1\%$), и в случае распада Ag — Al значительная часть эффектов аномального рассеяния, в том числе и эффекты двумерной диффракции, обусловлены деформационными явлениями в матрице (δ-фазе) и не связаны с формой и внутренним строением зародышей γ-фазы. В еще большей мере это, повидимому, должно иметь место при распаде других сплавов, где объемные изменения больше, чем в Ag — Al (например, в Ag — Cu).

2. Зародыши γ-фазы получают достаточно выраженную кристаллическую структуру только на второй стадии распада, когда появляются изолированные области нарушения в матрице, дающие «дырочные» эффекты формы (цилиндрические о. а. р. I типа). Интерпретация же «кольцевых» экстрапятен на первой стадии распада, не являющихся эффектами формы, вызывает некоторые затруднения и будет рассмотрена в другом месте в связи с общими вопросами рассеяния рентгеновских лучей реальным кристаллом.

3. Особенности протекания процесса в сплаве Ag — Al, повидимому, в значительной мере обусловлены слабой локализацией деформации на начальных стадиях распада (наличие I стадии) и специфическими упругими свойствами матрицы (алюминия). Общий же характер структурных изменений при распаде Ag — Al аналогичен изменениям при распаде CuBe ([3]).

Выражаю глубокую благодарность проф. Н. Ф. Кунину за постоянный интерес к работе и Г. В. Клещеву за помощь в экспериментальной и расчетной работе.

Челябинский институт
механизации и электрификации сельского хозяйства

Поступило
20 VIII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. М. Елистратов, ДАН, **69**, № 3, 337 (1949). [2] А. М. Елистратов, Изв. АН СССР, сер. физ., **15**, 60 (1951). [3] А. М. Елистратов, ДАН, **101**, № 1 (1954). [4] A. Guinier, Zs. f. Metallkunde, **43**, 217 (1952). [5] A. Guinier, J. de Phys. et le Radium, **3**, 124 (1942). [6] C. S. Barrett, A. H. Geisler, R. F. Mehl, T.A.J.M.E., **143**, 134 (1941). [7] А. М. Елистратов, ДАН, **87**, № 4, 581 (1952). [8] Н. Н. Буйнов, Р. М. Леринман, Изв. АН СССР, сер. физ., **15**, 358 (1951). [9] A. H. Geisler, J. K. Hill, Acta Crystall., **1**, 238 (1948). [10] J. Blin, A, Guinier, C. R., **233**, 1288 (1951).