
ИЗУЧЕНИЕ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ СТАРЕЮЩИХ СПЛАВОВ

Понимание механизма старения сплавов (т. е. самопроизвольного или искусственно вызываемого отжигом улучшения их свойств) имеет большое значение для практического и теоретического металловедения. Работа по изучению стареющих сплавов широко ведётся как в Советском Союзе, там и за границей, и этому вопросу посвящается большое число статей. Ис-

*) По шкале АСА авторы оценивают её в 0,3 (АСА — новая американская система сенситометрии⁵).

следование механизма, т. е. изменения атомной структуры в процессе старения, наиболее эффективно проводится с помощью методов рентгеноструктурного анализа, в частности, специально модифицированных для решения данной задачи. В недавно опубликованной работе Гейслера и Хилл *) дан краткий обзор методов и результатов большого ряда рентгенографических исследований старения алюминиевых сплавов, а также приведены новые экспериментальные данные относительно сплавов Al—Ag и Al—Mg—Si. Авторы делают ряд выводов, имеющих, по их мнению, общий характер.

Как известно, процесс старения алюминиевого сплава рассматривается как процесс распада пересыщенного твёрдого раствора легирующей компоненты в алюминии; причиной распада является уменьшение растворимости компоненты при понижении температуры. Если при некоторой температуре (обычно 450—500° С) сплав с определённым процентным содержанием легирующей компоненты представляет собой равновесный твёрдый раствор замещения, то после закалки с этой температуры до более низкой (20°—200° С) твёрдый раствор уже не будет являться устойчивой фазой. В нём в течение отжига произойдут некоторые структурные изменения, в результате которых сплав будет обладать равновесной или метастабильной для данной температуры атомной структурой. (Этот процесс изменения структуры сопровождается изменением механических свойств сплава, ради улучшения которых и создаются, обычно чисто эмпирически, новые композиции сплавов.)

Ход изменения структуры в течение изотермического отжига, повидимому, одинаков для всего интервала температур отжига, и различается лишь скоростью протекания. При комнатной температуре процесс настолько замедляется, что практически останавливается на начальной стадии, которая при более высоких температурах (200—300° С) может пройти почти незамеченной. Поздние стадии старения более благоприятны для рентгенографического изучения и в силу этого исследованы более полно.

Начальная стадия старения проявляется в виде эффектов двумерной дифракции на снимках, полученных с монокристаллами сплавов. Эти дифракционные картины могут быть интерпретированы таким образом, что в кристалле твёрдого раствора образуются очень тонкие (в несколько атомных слоёв) плоские пластинки неизвестной структуры, так называемые «зоны Гинье-Престона» (сокращённо зоны Г.-П.), тесно связанные с кристаллической решёткой исходного твёрдого раствора.

Во всей совокупности протекание процесса старения может быть описано следующей схемой¹: матрица (пересыщенный твёрдый раствор) → матрица + зоны Г.-П. → обеднённая матрица + метастабильная фаза выделений → равновесная матрица + стабильная фаза выделений.

Как показано на ряде сплавов²⁻⁴, метастабильная фаза характерна тем что она структурно органически связана с матрицей («когерентна» с ней), т. е. матрица переходит в частицу этой фазы непрерывно, что возможно в силу идентичности соприкасающихся атомных плоскостей обеих решёток. Напряжения в матрице и в частицах, вызванные таким вынужденным подобием решёток, как раз и являются ответственными за повышенную твёрдость остаренного сплава. В результате длительного отжига или при ещё более высокой температуре частицы метастабильной фазы растут и «отрываются» от матрицы, превращаясь в частицы стабильной фазы того же состава, но со своей собственной структурой; при этом процессе напряжения снимаются, механические свойства ухудшаются.

Наиболее полно в этом отношении исследованы^{5,2,3,6} системы Al—Cu и Al—Ag. В первом случае стабильной фазой выделения является соединение CuAl₂ с тетрагональной решёткой (т. н. фаза β'); его метастабильная

*) A. H. Geisler a. J. K. Hill, Acta Crystallographica 1, 238 (1948).

форма (фаза δ) обладает флюоритовой решёткой. Совпадение атомных плоскостей достигается на плоскостях (100) матрицы, в силу чего выделения фазы имеют вид пластинок, параллельных этим плоскостям. В сплаве Al—Ag выделяется чистое серебро, вначале в виде когерентной

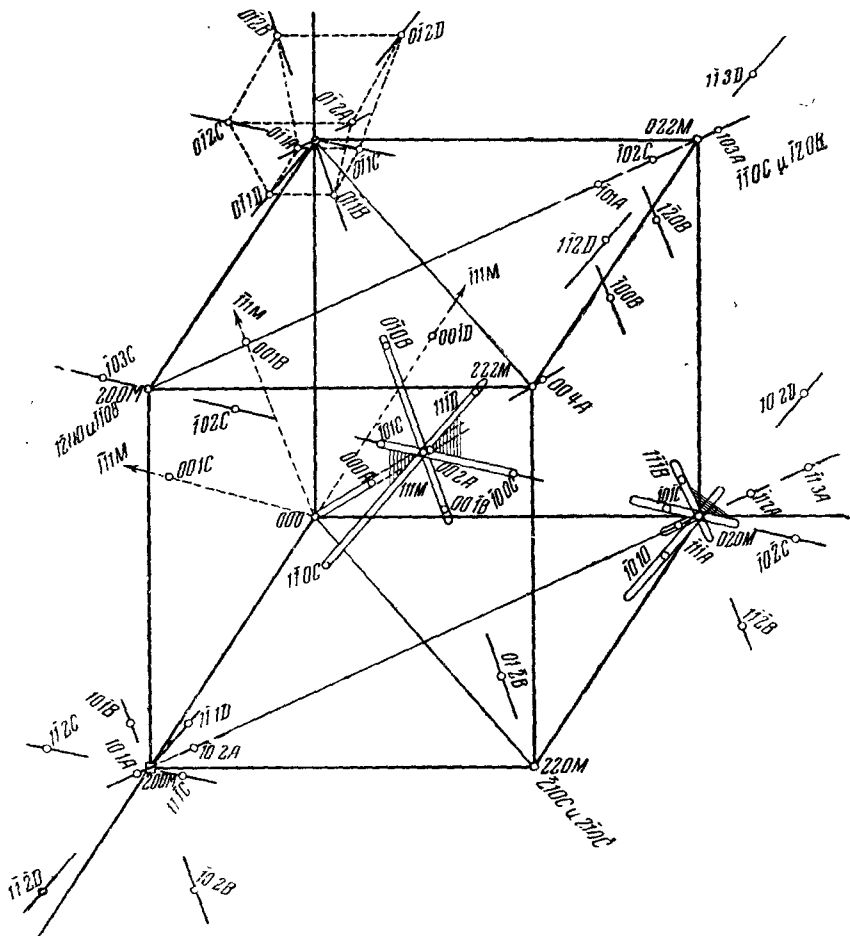


Рис. 1. Часть обратной решётки для кристалла оstarенного сплава Al—Ag. Двойные штрихи — штабики, соответствующие плоскостям зон Г.-П., пустые кружки — точки обратной решётки фазы γ' .

метастабильной фазы (фаза γ') с гексагональной решёткой и затем фазы γ , имеющей нормальную кубическую структуру серебра. Здесь «припасовка» идёт по атомным плоскостям типа (111). Превращение в стабильную форму не нарушает кристаллографической ориентации пластинок выделений относительно матрицы, что обнаруживается на микрошлифах в виде Видманштеттовых структур.

Природа зон Г.-П. ясна в гораздо меньшей степени. Предметом упорной дискуссии остаётся до настоящего времени вопрос о том, являются ли они зародышами метастабильной фазы со свойственной ей решёткой или представляют собой только области перераспределения атомов легирующего элемента по узлам матрицы. Ряд американских авторов^{7,8}, в том числе авторы реферлируемой работы, являются сторонниками первой интерпретации, базируясь в основном на том, что в сплавах Al—Cu и Al—Ag зоны Г.-П. появляются вдоль тех же атомных плоскостей, что и последующие выделения фаз δ и γ в количествах, уже достаточных для создания трёхмерной дифракции.

В данной работе авторы считают, что они достаточно убедительно доказывают, на основе сравнения и интерпретации дифракционных картин, что зоны Гинье-Престона являются прослойками метастабильной фазы (со свойственной ей кристаллической решёткой), имеющими лишь малую толщину, недостаточную для создания собственной трёхмерной дифракции. Это доказывается тем, что точки обратной решётки фазы γ' в сплаве Al—Ag совершенно точно ложатся на штабики (стержни) в обратном пространстве от двумерных зон Г.-П.*). В течение процесса старения зоны вырастают в толстые прослойки фазы γ' , и штабики в обратном пространстве стягиваются при этом в точки (рис. 1). Тот факт, что в обратном пространстве для Al—Ag, как и для Al—Cu, штабики проходят через узлы обратной решётки для матрицы, по мысли авторов, не является доказательством прямой связи зон с матрицей, а объясняется лишь структурной близостью обеих решёток, что подтверждается отсутствием такой корреляции в случае сплава Al—Mg—Si. Этот вывод, однако, не объясняет того факта, что в случае сплава Al—Cu наблюдаются только те интерференции от двумерных образований (зон), которые разрешены структурой самой матрицы, и не наблюдаются сверхструктурные интерференции⁸, которые должны были бы присутствовать, если картина создана тонкими прослойками метастабильной фазы δ' , имеющей флюоритовую решётку.

Вторым существенным результатом работы авторов является открытие ими ещё более ранней стадии старения, предшествующей стадии появления зон Г.-П. Если зоны Г.-П. проявляются в виде эффектов двумерной дифракции, то эта более ранняя стадия создаёт картины одномерной дифракции, которые могут быть объяснены тем, что в сплаве до образования пластинчатых зон образуются сначала частицы выделений, лишь в одном измерении имеющие величину, достаточную для создания чёткой дифракции.

Авторы считают, что в этой стадии метастабильная фаза γ' выделяется в виде иголок только с одним достаточно большим размером ($>10a_{Al}$). Такие «одномерные» образования соответствуют в обратном пространстве уже не штабикам, а значительным участкам плоскости, которые на снимках на монохроматическом излучении должны обнаруживаться в появлении штрихов в тех местах, в которых на более поздней стадии появляются пятна двумерной дифракции от зон Г.-П. Авторы доказывают это целой серией снимков, из которых они рассчитывают направление иголок в прямой решётке. Для сплава Al—Ag они дают 6 направлений типа [011].

Стадия одномерных образований обнаруживается авторами и в сплаве Al—Mg—Si (1,4% Mg₂Si). Они прослеживают также переход от этой стадии

* Авторы подробно разбирают геометрию перехода от картин рентгеновской дифракции к обратному (дифракционному) пространству и от обратного пространства к прямому пространству кристаллической решётки матрицы. Приводится ряд формул и предлагается упрощённая методика для построения картины обратного пространства по рентгеновским снимкам.

к стадии зон. На воспроизводимых нами снимках (рис. 2) видно, как штрихи около пятен 111 (отмечены стрелкой) превращаются в отдельные точки при переходе к более высокой температуре старения. Направление плоскостей в обратном пространстве определено как (001), что соответствует в прямой решётке направлению иголок вдоль трёх направлений типа [001]. После старения при более высокой температуре (300° С) эти иголки превращаются в пластинки (зоны Г.-П.), располагающиеся на плоскостях матрицы типа (001), (011) и, возможно, также (012) и (013), или (014). Авторы указывают, что, как и для Al—Ag, эти пластинки являются зародышами метастабильной когерентной с матрицей фазы, структура которой ими определена, но не приводится в данной работе.

При дальнейшем отжиге метастабильная фаза переходит в стабильную фазу Mg_2Si с решёткой типа флюорита, частицы которой расположены по отношению к матрице по следующему закону:

плоскость (100) Mg_2Si || (100) Al;
направление [110] Mg_2Si || [100] Al.

По полученным данным авторы оценивают порядок величины частиц выделения в обеих начальных стадиях. Для игольчатой стадии они дают величину частиц $10 \times 20 \times$ бо-

лее 100 Å, а в последующей пластинчатой, двумерной стадии: $15 \times$ более

$100 \times$ более 100 Å; схематический чертёж, объясняющий развитие пластинок различных направлений из иголок только одного кристаллографического направления, приведён на рис. 3.

Следует отметить, что несмотря на то, что в начале статьи авторы подробно разбирают возможные методы для рентгенографического наблюдения эффектов старения, сами они пользуются не наиболее эффективным методом. Используя метод неподвижного монокристалла сплава, они работают не на чисто монохроматическом, а на смешанном излучении, что усложняет расчёт и несколько затрудняет интерпретацию снимков. Поэтому им приходится предпосылать оригинальной части работы специальную главу, посвящённую анализу возможных дифракционных картин в случае наличия целого спектра в применяемом излучении. В силу этих же причин приходится отнестись с осторожностью к интерпретации авторами некоторых новых дифракционных эффектов, наблюдавшихся ими. Нам кажется, что объяснение этих эффектов может быть признано удовлетво-

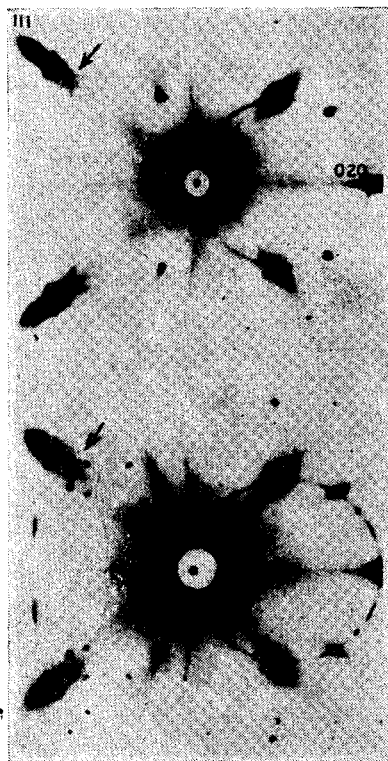


Рис. 2. Снимки монокристалла сплава Al·Mg·Si при двух режимах старения: а) 4 часа при 220° С — штрихи, соответствующие игольчатой стадии; б) 0,5 часа при 300° С — точки на месте штрихов, соответствующие пластинчатой стадии (зонам Г.-П.).

рительным только после получения их в более чистом виде на монохроматизированном излучении *).

В конце статьи авторы делают некоторые общие выводы относительно механизма старения алюминиевых сплавов. Они считают, что «все частицы во всех системах вырастают из зародышей субмикроскопических размеров»

и что стадия появления игольчатых (одномерных) образований и стадия зон Г.-П. (двумерных образований) являются лишь промежуточными этапами в последовательном росте зародышей когерентной метастабильной фазы до той стадии, когда частички этой фазы уже способны создавать картины трёхмерной дифракции. Представление о такой последовательности роста частиц теоретически оправдывается ими на основании обычных диффузионных представлений, подобно росту преимущественно иголок при обычном выделительном процессе. В рассматриваемом случае такая последовательность должна выполняться ещё более строго в силу необходимой когерентности выделений по отношению к матрице. Возможно, что различие дифракционных картин на монохроматическом излучении в сплаве Al—Cu—Mg после естественного старения и старения при 218° С может объясняться наличием в первом случае только игольчатых выделений, а во втором — также и пластинчатых, что выражается в появлении чётких пятен на снимке с кристалла, отожжённого при 218° С, на фоне размытых штрихов, характерных для естественно постаревшего кристалла⁸.

Во всяком случае идея, высказанная авторами, может оказаться очень плодотворной в построении общей теории механизма старения, хотя она должна быть ещё проверена и доказана на большом числе сплавов.

Ю. Багаряцкий

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Н. К. Hardy, Light metals №№ 7, 8 (1944).
2. G. D. Preston, Proc. Roy. Soc. A 167, 526 (1938).
3. Barrett, Geisler, Mehl, Transac. A. I. M. E. 143, 134 (1941).
4. Geisler, Barrett, Mehl, Transac. A. I. M. E. 152, 201 (1943).
5. Wassermann u. Weerts, Metallwirtschaft, 14, 605 (1930).
6. Geisler, Barrett, Mehl, Transac. A. I. M. E. 152, 182 (1943).
7. Сборник «Age hardening of metals», 1940, Oxio; статьи Fink a. Smith, Mehl a. Jetter.
8. Ю. А. Багаряцкий, ЖТФ 18, 827 (1948).

*) Метод исследования кристаллов стареющих сплавов на чисто монохроматическом излучении применяется советскими исследователями (НИИ Физики МГУ), а также французской школой Гинье.

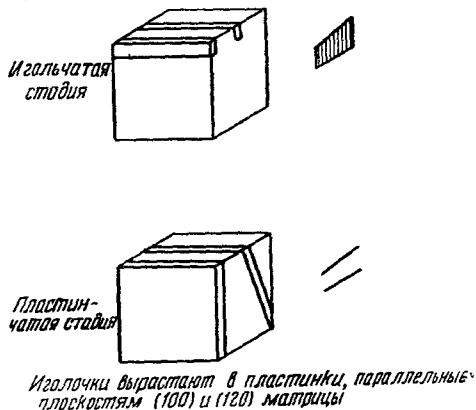


Рис. 3. Интерпретация структуры остаренного сплава Al—Mg—Si.

Слева — расположение частиц выделений в кристалле сплава, справа — образы в обратной решётке, соответствующие частицам.