

Л. И. ЛЫСАК, Б. И. НИКОЛИЦ, А. И. УСТИНОВ

МНОГОСЛОЙНАЯ МАРТЕНСИТНАЯ γ' -ФАЗА В СПЛАВАХ Cu — Si

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 15 XI 1974)

При исследовании дефектов упаковки в сплавах Cu—Si Барретт ⁽¹⁾ обнаружил неизвестную фазу γ' , которая возникла при шлифовке закаленных образцов, содержащих 5,0—5,5 вес.% Si. В последующих работах ⁽²⁻⁶⁾ изучали механизм и кинетику ($\alpha \rightarrow \kappa$)-превращения, а также изменение некоторых свойств сплавов при этом переходе. Однако оставались неизученными кристаллическая решетка γ' -фазы и ее ориентировка относительно решеток α - и κ -фаз. Неясен был вопрос о том, какая из этих фаз переходит в γ' -фазу. Задачей настоящей работы является выяснение этих вопросов рентгеновским методом на монокристаллических образцах.

Для исследования использованы сплавы меди с 5,2 и 5,4 вес.% кремния, т. е. такие, в которых Барретт наблюдал γ' -фазу. Монокристаллы выращивали в среде аргона из расплава в печи токов в.ч. медленным охлаждением слитка в процессе кристаллизации. Цилиндрические образцы для рентгенографического исследования вырезали из слитка, затем гомогенизировали при 820°С в течение 12 час. и закаливали в воде. После этой обработки в сплаве получалось только α -фаза (рис. 1а). Последняя превращалась в γ' -фазу пластической деформацией при комнатной температуре (шлифовкой на наждачной бумаге), что видно по появлению на рентгенограмме (рис. 1б) размытых пятен, аналогичных тем, которые наблюдал Барретт ⁽¹⁾. Видно, что при шлифовке образца α -фаза почти полностью превратилась в γ' -фазу, о чем можно судить по ослаблению пятен г.д.к.-решетки (рис. 1б). При этом на рентгенограмме вращения так же, как отмечено в ⁽¹⁾, появились диффузные полосы, обусловленные хаотическими дефектами упаковки. Эти полосы проходят через рефлексы α - и γ' -фаз и форма полос зависит от ориентировки монокристалла относительно оси вращения образца. Углы отражения пятен α -, κ - и γ' -фаз существенно различаются (табл. 1).

По общему виду и взаимному расположению пятен α - и γ' -фаз дифракционная картина на рис. 1б подобна той, которую наблюдали от монокристаллов марганцевой стали, содержащей аустенит и ϵ' -фазу с 18-слойной решеткой ⁽⁷⁾. Поэтому для расшифровки кристаллической решетки γ' -фазы воспользовались методикой, примененной для расчета структуры ϵ' -мартенсита ⁽⁷⁾. Для этого по данным $1/d_{hkl}$ рассчитанным по рентгенограммам, построили обратную решетку α -фазы и в ней нанесли узлы γ' -фазы. Осью A_3^* служило направление нормали к плоскости (111) $_{\alpha}$, отражения от которой не лежат на диффузной полосе. Осями A_1^* и A_2^* были выбраны направления $[110]_{\alpha}$ и $[101]_{\alpha}$. Из рис. 2 видно, что каждая диффузная полоса на рентгенограмме и лежащие на ней пятна α - и γ' -фаз изображаются в такой решетке прямыми линиями, параллельными оси A_3 , вдоль которых расположены узлы α - и γ' -фаз. Такая закономерность получилась при расшифровке рентгенограмм марганцевой стали, содержащей аустенит и ϵ' -мартенсит ⁽⁷⁾. На основании этой аналогии можно предположить, что γ' -фаза тоже имеет многослойную плотноупакованную решетку.

Следует заметить, что обратная решетка γ' -фазы (рис. 2) существенно отличается от той, которая была построена Барреттом. Это обусловлено тем, что он нанес узлы, отвечающие слабым рефлексам, которые остались

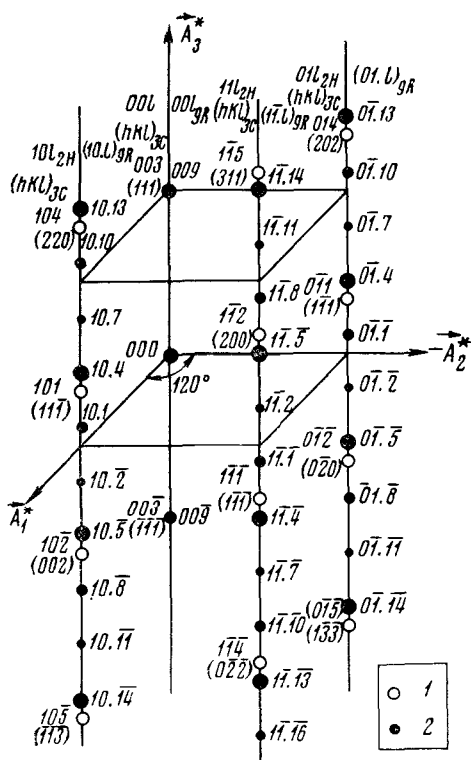


Рис. 2. Обратные решетки α - и γ' -фаз в гексагональных осях: 1 — узлы α -фазы; 2 — узлы γ' -фазы

поставить вопрос о кристаллической решетке γ' -фазы, были рассчитаны структурные факторы для всех 9-слойных решеток ⁽⁷⁾.

Из табл. 1 видно хорошее соответствие между рассчитанным структурным фактором S^2 интенсивностью $I_{\text{расч}}$ для 9-слойной структуры, принадлежащей пространственной группе D_{3d}^5 , и интенсивностью дифракционных пятен γ' -фазы. Это дает основание заключить, что γ' -фаза имеет 9-слойную решетку с такой последовательностью плотноупакованных слоев: ABCBCASAB.

Параметры элементарной ячейки γ' -фазы в гексагональной системе координат: $a=2,5$ Å; $c=18,70$ Å (рис. 3б) и в ромбоэдрической $a=6,43$ Å; $\alpha=22^\circ 46'$ (рис. 3в). Ориентировка решетки γ' -фазы относительно решетки α -фазы может быть выражена соотношением

$$\begin{aligned} (0001)_{\gamma'} \parallel (111)_{\alpha} \\ [11\bar{2}0]_{\gamma'} \parallel [10\bar{1}]_{\alpha} \end{aligned}$$

Такие ориентационные соотношения характерны для мартенситных превращений, когда исходные и мартенситные фазы имеют плотноупакованные решетки.

На рис. 3а и 3б представлены 3 элементарные ячейки α -фазы и одна ячейка γ' -фазы в гексагональных осях. Видно, что различие между решетками состоит только в последовательности чередования плотноупакованных слоев. Это позволило предположить, что ($\alpha \rightarrow \gamma'$)-переход заключается в появлении деформационных дефектов упаковки после каждого третьего слоя $(111)_{\text{г.д.к.}}$ (рис. 3). Образование таких периодических дефектов упаковки в г.д.к.-решетке может происходить: а) образованием сначала хаотических дефектов упаковки, пока их плотность мала; по мере увеличения

незамеченными на рентгенограммах качания крупнокристаллического образца ⁽¹⁾.

Из возможных плотноупакованных структур для опробирования были выбраны 9-слойные. Выбор был сделан на основании сравнения рассчитанных углов отражения структур с различным числом слоев в элементарной ячейке и углами, наблюдаемыми экспериментально (табл. 1). Согласно ⁽⁸⁾ 9-слойных решеток может быть 7 (табл. 2); они отличаются порядком чередования плотноупакованных атомных слоев А, В и С. Четвертая из них, относящаяся к пространственной группе D_{3d}^5 отличается от других тем, что она получается из г.д.к.-решетки с появлением в ней дефектов упаковки, распределенных равномерно, с одним периодом. Ранее на некоторых примерах было показано, что возникновение такой решетки при мартенситном превращении наиболее вероятно ⁽⁹⁾. Шесть других 9-слойных решеток, принадлежащих к пространственным группам C_{3v}^1 , D_{3d}^3 в соответствии с условиями погасания (табл. 2) должны давать значительно больше рефлексов, чем наблюдается экспериментально (рис. 1, б). Чтобы окончательно решить

Таблица 1

(hkl)				9R			
α (3C)	κ (2H)	γ' (9R)	$\Phi^0_{\text{расч}}$	$\Phi^0_{\text{эксп}}$	S^2	I_0 расч	$I_{\text{эксп}}$
111	100	101	26°02'	—	—	—	—
		102	26°20'	26°20'	16,3	0,21	ср.
		102	26°43'	27°18'	6,9	0,09	о.сл.
		009	27°44'	27°44'	81,0	1,04	о.сл.
200	101	104	28°58'	29°18'	57,7	0,70	сил.
		101	29°48'	—	—	—	—
		105	30°35'	30°42'	57,7	0,68	сил.
		107	32°30'	—	—	—	—
220	102	107	34°40'	30°24'	6,9	0,08	о.сл.
		108	37°00'	37°06'	16,3	0,17	ср.
		102	39°34'	—	—	—	—
		10.10	42°45'	42°12'	16,3	0,16	ср.
311	110	10.11	46°00'	46°00'	6,9	0,08	о.сл.
		110	49°26'	—	—	—	—
		10.13	53°32'	53°36'	57,7	0,80	о.с.
		103	56°00'	—	—	—	—
311	200	10.14	58°21'	58°20'	57,7	1,00	о.с.
		200	61°23'	—	—	—	—
			63°06'	—	—	—	—

Примечание. При расчете углов отражения $\Phi^0_{\text{расч}}$ κ - и γ' -фаз принималось, что $d_{111\kappa} = d_{009\kappa} = d_{002\kappa}$ и $d_{220\kappa} = d_{110\kappa} = d_{110\gamma'}$.

Таблица 2

№№ п.п.	Последовательности плотноупакованных атомных слоев ABC		Обозначение девяти- слойных упаковок		Простран- ственная группа упаковок
	гранецентрированная *	девятислойные	по Эвальду	по Жданову	
1	ABCABC↑A↑B↑C	ABCABCBCAC	КККККГККГ	63	D_{3d}^3
2	ABC↑A↑B↑CA↑B↑C	ABCBCACACB	ГКГККГГКК	231	D_{3d}^3
3	AB↑CA↑BC↑A↑B↑C	ABABABACB	ГГГГГГККК	(11)3	D_{3d}^3
4	ABC↑ABC↑ABC↑	ABCBCACAB	КГГКГГКГГ	(21)3	D_{3d}^5
5	ABCAB↑C↑AB↑C	ABCABACAC	ККККГКГГГ	5211	C_{3v}^1
6	ABCA↑BCA↑B↑C	ABCACABAC	КККГГКГКГ	4122	C_{3v}^1
7	AB↑CA↑B↑C↑A↑B↑C	ABABACACB	ГГГГГГККК	(11)2113	C_{3v}^1

* Стрелками показаны дефекты упаковки, которые превращают гранецентрированную в девятислойные структуры.

количества этих дефектов повышается порядок в их расположении; б) сдвигом трехслойных пачек плотноупакованных плоскостей $\{111\}_\alpha$ на расстояние $a/6^{1/2}$ в направлении $\langle 112 \rangle_\alpha$.

Возможны и другие дислокационные механизмы перестройки г.ц.к.-решетки в 9R-решетку γ' -фазы. Экспериментальные данные не позволяют отдать предпочтение какому-либо из указанных механизмов.

Для выяснения возможности образования γ' -фазы из κ -фазы был проведен следующий опыт. Выдержкой при 600° в течение 30 мин. и последующей закалкой в воде получали образцы с г.п.у.-структурой κ -фазы. Шлифовкой, а также пластической деформацией при комнатной температуре не удавалось изменить фазовый состав образца и получить γ' -фазу. Такие воздействия приводили к дроблению зерен, в результате чего отдельные пятна на рентгенограмме размывались, образуя сплошные дебаевские кольца. Это еще раз свидетельствует о том, что γ' -мартенсит возникает только из α -фазы.

Пластическая деформация при комнатной температуре образцов с γ' -фазой приводит к ($\gamma' \rightarrow \kappa$)-превращению. Следовательно, γ' -фазу можно рассматривать как промежуточную при ($\alpha \rightarrow \kappa$)-превращении, и перестройку решеток при (г.д.к. $\rightarrow$ г.п.у.)-переходе в исследуемых сплавах допустимо представить схемой $\alpha \rightarrow \gamma' \rightarrow \kappa$.

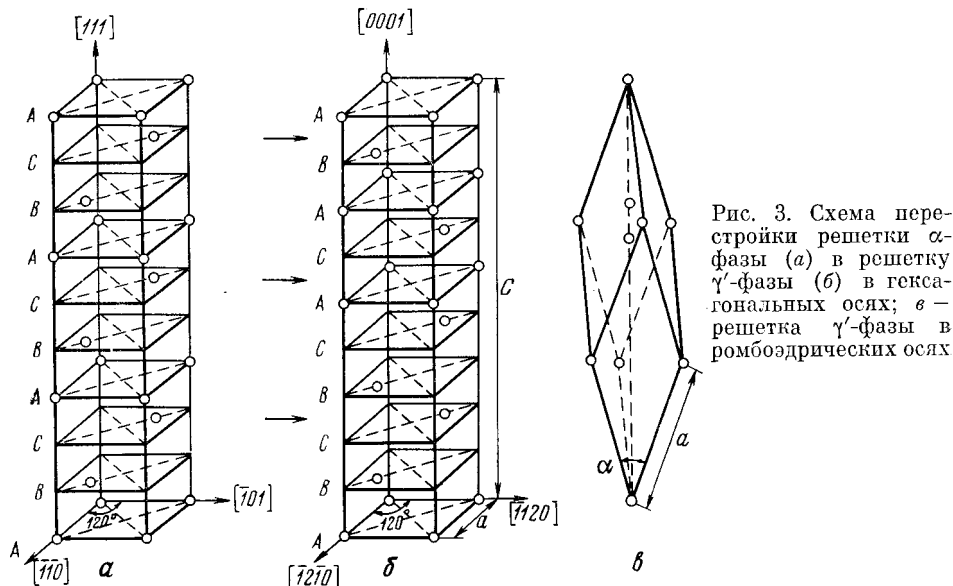


Рис. 3. Схема перестройки решетки α -фазы (а) в решетку γ' -фазы (б) в гексагональных осях; в — решетка γ' -фазы в ромбоэдрических осях

Поскольку эти превращения протекают при комнатных температурах, где диффузия атомов меди и кремния происходит крайне медленно, можно предполагать, что эти превращения являются мартенситными. На мартенситный характер ($\alpha \rightarrow \kappa$)-превращения в таких сплавах при деформации указывал также Нишияма (¹⁰).

В заключение отметим, что 9-слойные 9R-фазы с решеткой, аналогичной решетке γ' -фазы, образуются также при мартенситном ($\beta' \rightarrow \beta_1'$)-превращении в сплавах Cu—Al (¹¹), Cu—Zn (¹²), Cd—Se (¹³) и др. Однако ввиду того, что в системе Cu—Al происходит атомное упорядочение ($\beta \rightarrow \beta'$), возникающая β_1' -фаза является упорядоченной (¹⁴). Это приводит к появлению 18-слойной решетки. Самарий и некоторые сплавы с редкоземельными металлами иттриевой и цериевой подгруппы имеют полиморфную модификацию с 9-слойной решеткой 9R (¹⁵, ¹⁶).

Таким образом, можно полагать, что структуры с 9-слойной решеткой представляют собой одну из разновидностей многослойных структур, которые возникают в металлах и сплавах при фазовых переходах.

Институт металлофизики
Академии наук УССР
Киев

Поступило
20 XI 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. Barrett, Trans. AIME, v. 188, 123 (1950). ² S. D. Dahlgren, W. F. Flamagon, D. H. Polonis, Trans. Met. Soc. AIME, v. 236, 1071 (1966). ³ J. Gronostajski, Pr. Inst. Tech. Bud. Mask. PW, Ser. Stud. i Mat. v. 1, № 1, 71 (1970). ⁴ J. Gronostajski, Arch. Hutn., v. 12, № 3, 309 (1967). ⁵ M. B. Kasen, R. Toggart, D. H. Polonis, Trans. ASM, v. 60, 144 (1967). ⁶ K. R. Kinsman, H. J. Aaronson, E. Eichen, Met. Trans., v. 2, 1041 (1971). ⁷ Л. И. Лысак, Б. И. Николин, ДАН, т. 153, 812 (1963). ⁸ Н. В. Белов, Структура полных кристаллов и металлических фаз, М., 1947. ⁹ Л. И. Лысак, Б. И. Николин, И. Б. Гончаренко, УФК, т. 17, 1943 (1972). ¹⁰ З. Нишияма, Мартенситные превращения (яп), Марудзэк КК, 1971. ¹¹ Z. Nichijama, S. Kajiawara, Japan. J. Appl. Phys., v. 2, 478 (1963). ¹² S. Kajiawara, J. Phys. Soc. Japan, v. 30, 1757 (1971). ¹³ C. C. Koch, P. G. Morton, C. McHargue, Met. Trans., v. 2, 1095 (1971). ¹⁴ Г. В. Курдюмов, В. Мирецкий, Т. Стеллецкая, ЖТФ, т. 8, 1959 (1938). ¹⁵ Е. М. Савицкий, В. Ф. Терезова и др., Сплавы редкоземельных металлов, М., 1962. ¹⁶ В. Н. Свечников, Г. Ф. Кобзенко, Э. Л. Маргынчук, Сб. Металлофизика, № 59, Киев, 1974.