

PACS: 64.70.Dv, 61.66.Dk, 61.72.Mm

И.М. Галушко

О ВОЗМОЖНЫХ ПРИЧИНАХ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В СПЛАВЕ ПЕРИТЕКТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Cu–Ge

Национальная металлургическая академия Украины
49600, г. Днепропетровск, пр. Гагарина, 4

Статья поступила в редакцию 27 ноября 2002 года

С помощью металлографического и рентгеноструктурного анализов медленно охлажденного сплава Cu + 13 ат.% Ge показано, что недорастворившиеся в перитектической реакции метастабильные кристаллы α -твердого раствора германия в меди в результате мартенситного превращения переходят в стабильную ξ -фазу.

В работах, посвященных исследованию метастабильных фаз [1,2], отмечается, что метастабильные модификации могут образовываться при сверхбыстром ($V_{\text{охл}} = 10^5\text{--}10^7$ К/с) охлаждении расплава [1] или в условиях высоких давлений [2]. При этом механизм формирования метастабильных фаз обычно связывается с влиянием внешних факторов – высоких давлений или сверхбольших $V_{\text{охл}}$ расплава [1,2].

В работе [3] проанализировано влияние напряжений, возникающих вследствие упругих искажений кристаллической решетки, на устойчивость метастабильных фаз в перитектических системах сплавов. Высказано предположение о том, что при больших переохлаждениях расплава ниже температуры перитектической горизонтали после образования вокруг первичной фазы сплошной оболочки перитектической фазы метастабильная первичная фаза может переходить в стабильную перитектическую по бездиффузионному (мартенситному) механизму. Если при этом формирующиеся мартенситные кристаллы прорывают оболочку, возникает трехфазный контакт между жидкой, первичной и перитектической фазами, и перитектическая реакция проходит в условиях трехфазного контакта.

Задачей настоящей работы является экспериментальная проверка рассмотренных в [3] возможных механизмов перехода метастабильная первичная–стабильная перитектическая фаза.

Объектом исследования выбрана система Cu–Ge, отличающаяся: 1) относительно высокой ($T_{\text{п}} = 823^\circ\text{C}$) температурой перитектической горизонтали, в связи с чем диффузионные процессы должны проходить быстро; 2) широкой областью гомогенности перитектической фазы в большом температурно-

концентрационном интервале. Последняя особенность строения перитектической диаграммы состояния Cu–Ge-сплавов позволяла при неполном перитектическом превращении, обусловленном формированием сплошной оболочки перитектической фазы вокруг первичных кристаллов, ожидать появления структурных превращений в твердом состоянии, связанных с переходом метастабильная первичная–стабильная перитектическая фазы.

Перитектическая реакция в системе Cu–Ge идет по схеме $\text{Ж} + \alpha \rightarrow \xi$, где α -фаза является твердым раствором германия в меди с ГЦК-решеткой, а ξ -фаза – промежуточным соединением, имеющим гексагональную решетку типа А3 с периодами $a = 0,25845\text{--}0,26035$ нм и $c = 0,42243\text{--}0,42230$ нм [4,5].

Для исследований из электролитической меди и германия полупроводниковой чистоты получили сплав, содержащий по данным химического анализа 13 ат.% Ge (погрешность составляла $\pm 0,5\%$). Сплав перегревали на 100 К выше температуры линии ликвидус и выдерживали 10 мин, а затем медленно охлаждали в печи СНО с контролируемой скоростью $V_{\text{охл}} = 8 \cdot 10^{-3}$ К/с. Из полученных слитков вырезали образцы для металлографического и рентгеноструктурного анализов. Для выявления микроструктуры их травили 20%-ным водным раствором персульфата аммония. Рентгеноструктурный фазовый анализ осуществляли на установке УРС-60 в дебаевских камерах в медном излучении. Количество фазовых составляющих определяли по известной методике [6].

Эксперименты показали, что при кристаллизации сплава Cu + 13 ат.% Ge перитектическая реакция не доходит до конца вследствие образования сплошной оболочки перитектической ξ -фазы вокруг первичных α -кристаллов. Такое экранирование приводит к тому, что перитектическая реакция, начавшаяся в условиях трехфазного контакта жидкой, первичной и перитектической фаз, в дальнейшем подавляется из-за резкого уменьшения скорости диффузии компонентов через твердофазную оболочку ξ -фазы. Дальнейший рост перитектической ξ -фазы осуществляется в процессе ее однофазной (не связанной с растворением первичных кристаллов) кристаллизации.

Количественное соотношение фазовых составляющих оказалось следующим: α -фазы – 22%; ξ -фазы – 76%, пор – 2%. В соответствии с диаграммой состояния в сплаве Cu + 13 ат.% Ge до начала перитектической реакции в равновесии с жидкостью должно находиться 84% первичных кристаллов. В процессе указанной реакции их доля уменьшилась на 62%.

С помощью металлографического анализа обнаружено мартенситное превращение кристаллов α -твердого раствора, недорастворившихся в процессе перитектической реакции, в стабильную ξ -фазу (рис. 1).

Рентгеноструктурный анализ образцов, микроструктура которых приведена на рис. 1, выявил только две фазы, обозначенные на равновесной диаграмме состояния: α -твердый раствор германия в меди (на рис. 1 и 2, a он темный) и ξ -фазу (на рис. 1 и 2, a она светлая). Существенных изменений в топографии линий на рентгенограммах не обнаружено. Результаты фазового анализа приведены в таблице.

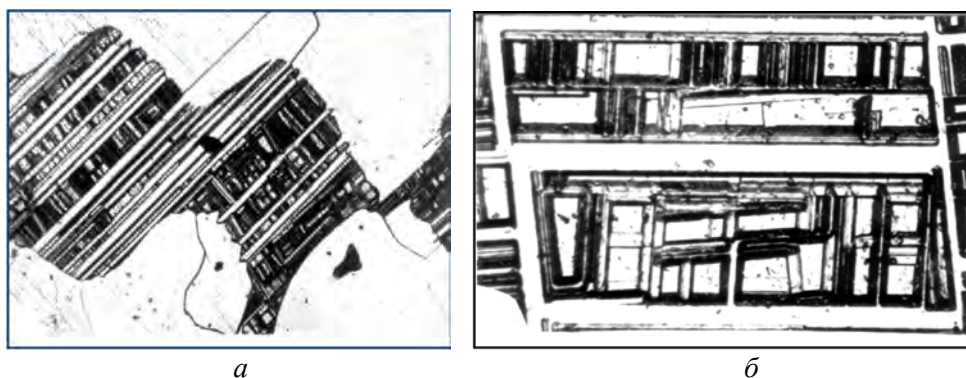


Рис. 1. Микроструктура сплава Cu + 13 ат.% Ge: *a* – общая картина, $\times 100$; *б* – морфологические особенности мартенситной структуры, $\times 500$. На микроснимках: ξ -фаза – белая, α -фаза – темная

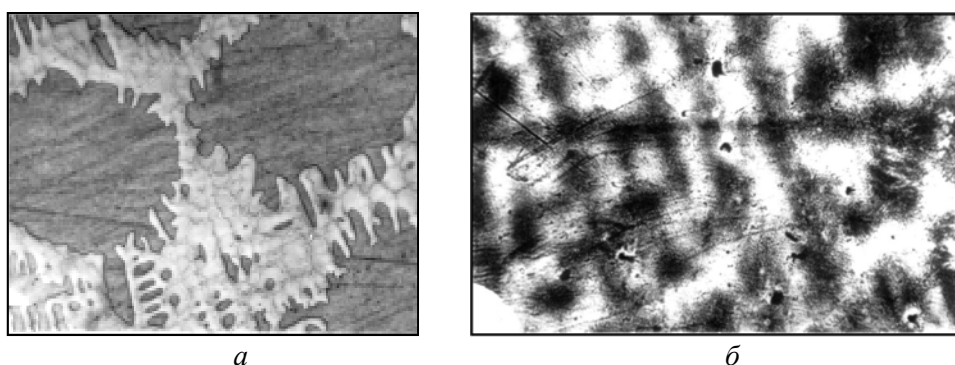


Рис. 2. Микроструктура сплавов: *a* – Cu + 13 ат.% Ge, закаленного из двухфазной области Ж + α , $\times 200$; *б* – Cu + 6 ат.% Ge, $\times 50$

О том, что мартенситное превращение происходило в затвердевших образцах при температурах ниже температуры перитектической горизонтали, свидетельствует рис. 2,*a*. Резкой закалкой после выдержки в двухфазной области (жидкость + α -кристаллы) фиксируется однородная α -фаза. Для сопоставления с исследуемым сплавом Cu + 13 ат.% Ge был выплавлен сплав Cu + 6 ат.% Ge, в котором α -твердый раствор является стабильным и при комнатных температурах. Мартенситных структур в этом сплаве также не обнаружено. На микроснимке (рис. 2,*б*) видна только ликвационная микронеоднородность α -твердого раствора.

Наблюдаемое мартенситное превращение можно объяснить, базирясь на результатах работ [8,9]. В [8] теоретически и экспериментально обоснована возможность бездиффузионного перехода ГЦК-структуры в ГПУ. В [9] с помощью рентгеноструктурного анализа исследован переход α -твердого раствора в ξ -фазу при различных степенях деформации однофазных сплавов меди с 9–11 ат.% Ge. Показано, что при малых (около 2%) степенях деформации образуется дефектная $9R$ -решетка, которая при увеличении степени де-

формации (до 30% по данным [9]) переходит в ГПУ-решетку ξ -фазы. Мартенситные превращения при переходе ГЦК-решетки в ГПУ представлены в статье [9] схемой: ГЦК \rightarrow ПС \rightarrow ГПУ. Механизм подобных перестроек связывается с появлением деформационных дефектов упаковки, приводящих к нарушению плотноупакованных слоев ГЦК-решетки и формированию промежуточных структур (ПС), прежде чем сформируется ГПУ-решетка. Причиной же указанных структурных переходов α -твердого раствора в ξ -фазу является влияние внешнего фактора – деформации исследуемых образцов.

Таблица

Данные рентгеноструктурного анализа сплава Cu + 13 ат.% Ge

№ п/п	$I_{отн}$	d_{hkl} (эксперимент)	α -твердый раствор, $a = 0,36357$ нм [7]		ξ -фаза, $a = 0,26035$ нм, $c = 0,42230$ нм [5]		Фаза
			hkl	d_{hkl}	hkl	d_{hkl}	
1	Слабая	2,254	–	–	100	2,254	ξ
2	Сильная	2,103	111	2,099	002	2,111	α, ξ
3	Очень сильная	1,997	–	–	101	1,989	ξ
4	Слабая	1,817	200	1,817	–	–	α
5	Средняя	1,546	–	–	102	1,541	ξ
6		1,296	220	1,285	110	1,301	α, ξ
7	Слабая	1,199	–	–	103	1,194	ξ
8	Средняя	1,106	–	–	112	1,108	
9	Слабая	1,090	311	1,096	201	1,089	α, ξ
10		1,052	222	1,049	004	1,055	
11		0,995	–	–	202	0,994	
12	Очень слабая	0,959	–	–	104	0,956	ξ
13	Слабая	0,880	–	–	203	0,879	
14		0,835	331	0,834	211	0,835	α, ξ
15		0,817	420	0,813	114	0,820	
16		0,791	–	–	212, 105	0,790	ξ

В нашем случае кристаллы метастабильного первичного α -твердого раствора окружены сплошной оболочкой перитектической ξ -фазы. Они имеют состав, близкий к составу перитектической ξ -фазы, и стремятся к бездиффузионному переходу в ξ -фазу, вследствие чего в них могут возникать упругие искажения кристаллической решетки, приводящие к появлению дефектов

упаковки. Помимо этого, образованию и развитию дефектов упаковки, вероятно, способствуют термические напряжения, возникающие при охлаждении образцов. Основной причиной наблюдаемого бездиффузионного перехода метастабильного α -твердого раствора в стабильную ξ -фазу является, по-видимому, влияние внутреннего фактора – возникающих напряжений кристаллической решетки α -твердого раствора.

В исследованной системе Cu–Ge первичная фаза обладает округлыми формами роста. Напряжения, обусловленные упругими искажениями ее кристаллической решетки, и возникающие при этом внутренние давления будут примерно одинаковыми вдоль границы раздела кристалла первичной и оболочки перитектической фаз. Прорыв оболочки в системах, где первичная фаза обладает округлыми формами роста, менее вероятен, чем в системах, где она обладает гранными формами роста. Экспериментальные данные настоящей работы подтверждают указанную точку зрения. Первичные кристаллы α -твердого раствора германия в меди обладают округлыми формами роста (рис. 2,а). Прорыва оболочки при их распаде не наблюдается (рис. 1,а). Он будет облегчаться в тех системах, где первичная фаза обладает гранными формами роста. В местах соприкосновения ребер граней кристаллов первичной фазы с оболочкой напряжения, вызываемые упругими искажениями кристаллической решетки, и соответственно внутренние давления будут максимальными, и в этих местах возможен прорыв оболочки.

Приведенные рассуждения подтверждаются экспериментальными данными, полученными при исследовании структурообразования перитектики алюминий-хромистых сплавов [10]. В работе [10] зафиксирован прорыв оболочки перитектической фазы CrAl_7 , осуществляемый первичными кристаллами соединения $\text{Cr}_2\text{Al}_{11}$, обладающими хорошо выраженными гранными формами роста. Разрыв оболочки приводит к последующей ее фрагментации и установлению трехфазного контакта жидкой, первичной и перитектической фаз, в условиях которого скорость перитектической реакции резко возрастает. Таким образом, возможность прорыва оболочки следует связывать не только с появлением напряжений, обусловленных упругими искажениями кристаллической решетки, но и с кристаллогеометрией первичной фазы.

1. *И.С. Мирошниченко*, Закалка из жидкого состояния, Металлургия, Москва (1982).
2. *В.Ф. Башев*, ФТВД **8**, № 1, 93 (1998).
3. *Я.В. Гречный, В.Н. Ипатова*, в сб.: Механизм и кинетика кристаллизации, Наука и техника, Минск (1969).
4. *М. Хансен, К. Андерко*, Структуры двойных сплавов, Metallurgizdat, Москва (1962), т. 2.
5. *Р.П. Эллиот*, Структуры двойных сплавов, Металлургия, Москва (1970).
6. *С.А. Салтыков*, Стереометрическая металлография, Металлургия, Москва (1970).
7. *W.B. Pearson*, Handbook of Lattice Spacings of Metals and Alloys, Pergamon Press, Oxford, v. 1 and 2 (1958 and 1968).

8. Я.С. Уманский, Б.Н. Финкельштейн, М.Е. Блантер и др., Физическое металловедение, Металлургиздат, Москва (1955).
9. Б.И. Николин, А.И. Устинов, ФММ **44**, 813 (1977).
10. Н.И. Варич, Б.Н. Литвин, П.Ф. Роздайбеда, Изв. АН СССР, Металлы № 4, 145 (1977).

I.M. Galushko

ON POSSIBLE REASONS OF STRUCTURE FORMATION IN THE ALLOY OF PERITECTIC SYSTEM Cu–Ge

With the help the metallographic and roentgenostructural analyses of the slowly cooled Cu + 13 at.% Ge alloy it is shown that not-dissolved in the peritectical reaction metastable crystals of the α -solid solution of germanium in copper pass into a stable ξ -phase as a result of the martensite transformation.

Fig. 1. Microstructure of an alloy Cu + 13 at.% Ge: *a* – general pattern, $\times 100$; *b* – morphological features of the martensite structure, $\times 500$. On the microsnapshots: ξ -phase is white, α -phase is grey

Fig. 2. Microstructure of alloys: *a* – Cu + 13 at.% Ge tempered from biphasе region $L + \alpha$, $\times 200$; *b* – Cu + 6 at.% Ge, $\times 50$