

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

И.М. Галушко

## О ВОЗМОЖНЫХ ПРИЧИНАХ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В СПЛАВЕ ПЕРИТЕКТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Cu–Ge

Национальная metallургическая 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 at.% 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 сверхбыстро ( $V_{\text{охл}} = 10^5\text{--}10^7 \text{ К/с}$ ) 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  $\alpha$ -фаза является твердым раствором германия в меди с ГЦК-решеткой, а  $\xi$ -фаза – промежуточным соединением, имеющим гексагональную решетку типа A3 с периодами  $a = 0,25845\text{--}0,26035$  нм и  $c = 0,42243\text{--}0,42230$  нм [4,5].

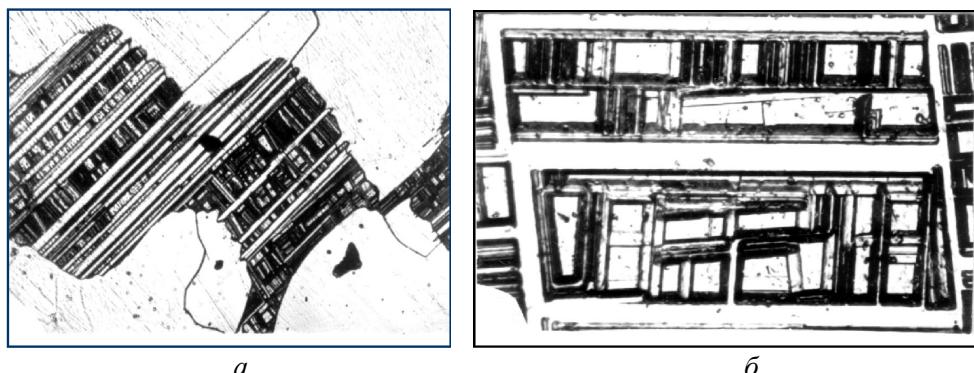
Для исследований из электролитической меди и германия полупроводниковой чистоты получили сплав, содержащий по данным химического анализа 13 ат.% Ge (погрешность составляла  $\pm 0,5\%$ ). Сплав перегревали на 100 К выше температуры линии ликвидус и выдерживали 10 мин, а затем медленно охлаждали в печи 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  $\xi$ -фазы вокруг первичных  $\alpha$ -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  $\xi$ -фазы. Дальнейший рост перитектической  $\xi$ -фазы осуществляется в процессе ее однофазной (не связанной с растворением первичных кристаллов) кристаллизации.

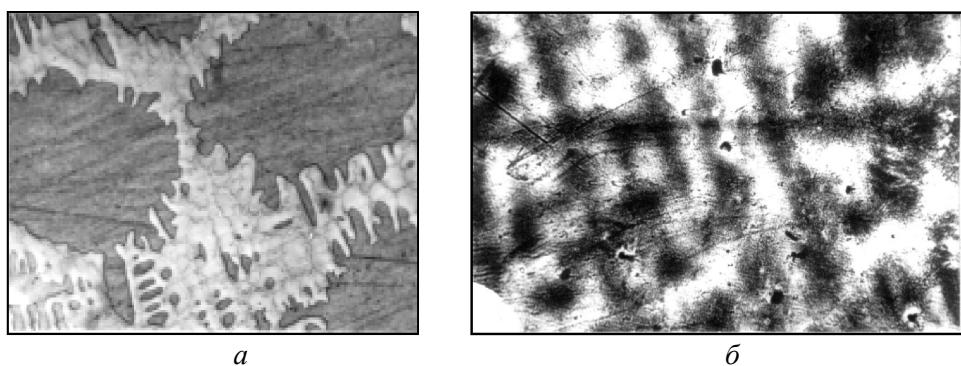
Количественное соотношение фазовых составляющих оказалось следующим:  $\alpha$ -фазы – 22%;  $\xi$ -фазы – 76%, пор – 2%. В соответствии с диаграммой состояния в сплаве Cu + 13 ат.% Ge до начала перитектической реакции в равновесии с жидкостью должно находиться 84% первичных кристаллов. В процессе указанной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

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

Рентгеноструктурный анализ образцов, микроструктура которых приведена на рис. 1, выявил только две фазы, обозначенные на равновесной диаграмме состояния:  $\alpha$ -твердый раствор германия в меди (на рис. 1 и 2,а он темный) и  $\xi$ -фазу (на рис. 1 и 2,а 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: *а* – общая картина,  $\times 100$ ; *б* – морфологические особенности мартенситной структуры,  $\times 500$ . На микроснимках:  $\xi$ -фаза – белая,  $\alpha$ -фаза – темная



**Рис. 2.** Микроструктура сплавов: *а* – Cu + 13 ат.% Ge, закаленного из двухфазной области Ж +  $\alpha$ ,  $\times 200$ ; *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,*а*. Резкой закалкой после выдержки в двухфазной области (жидкость +  $\alpha$ -кристаллы) фиксируется однородная  $\alpha$ -фаза. Для сопоставления с исследуемым сплавом Cu + 13 ат.% Ge был выплавлен сплав Cu + 6 ат.% Ge, в котором  $\alpha$ -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  $\alpha$ -твердого раствора.

Наблюдаемое мартенситное превращение можно объяснить, базируясь 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  $\alpha$ -твердого раствора в  $\xi$ -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  $\xi$ -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  $\alpha$ -твердого раствора в  $\xi$ -фазу является влияние внешнего фактора – деформации исследуемых образцов.

Таблица  
Данные рентгеноструктурного анализа сплава Cu + 13 ат.% Ge

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

В нашем случае кристаллы метастабильного первичного  $\alpha$ -твердого раствора окружены сплошной оболочкой перитектической  $\xi$ -фазы. Они имеют состав, близкий к составу перитектической  $\xi$ -фазы, и стремятся к бездиффузионному переходу в  $\xi$ -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  $\alpha$ -твердого раствора в стабильную  $\xi$ -фазу является, по-видимому, влияние внутреннего фактора – возникающих напряжений кристаллической решетки  $\alpha$ -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  $\alpha$ -твердого раствора германия в меди обладают округлыми формами роста (рис. 2,*a*). Прорыва оболочки при их распаде не наблюдается (рис. 1,*a*). 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<sub>7</sub>, осуществляемый первичными кристаллами соединения Cr<sub>2</sub>Al<sub>11</sub>, 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, Металлургиздат, 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 of 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  $\alpha$ -solid solution of germanium in copper pass into a stable  $\xi$ -phase as a result of the martensite transformation.

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

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