Вестник московского университета

rw _____

№ 4-1965

УДК 548.0:669.783

М. И. ЗАХАРОВА, Ю. А. ТУМАНЬЯН

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЗАИМНОЙ ОРИЕНТИРОВКИ КРИСТАЛЛОВ ТВЕРДОГО РАСТВОРА Ge в AI И ВЫДЕЛЯЮЩИХСЯ КРИСТАЛЛОВ ГЕРМАНИЯ

Распад пересыщенного а твердого раствора Ge в Al после 6 часов отпуска при 310° C и 20 часов при 218° C приводит к выделению равновесной модификации германия в ориентированном и неориентированном состояниях. В работе обнаружено две ориентировки германия.

 $(122)_{\text{Ge}} \| (100)_{\alpha}; \quad [\bar{411}]_{\text{Ge}} \| [011]_{\alpha}$

 $(100)_{\text{Ge}} \parallel (100)_{\alpha}; \quad [001]_{\text{Ge}} \parallel [001]_{\alpha}.$

Растворимость германия уменьшается с понижением температуры от 5,1 вес. % при 424° С до 0,30 вес. % при 20° С, поэтому отпуск закаленного сплава A1 с 4 вес. % Ge приводит к выделению из пересыщенного а твердого раствора кристаллов германия.

В литературе имеются исследования взаимной ориентировки кристаллов кубической гранецентрированной с тетрагональной [1], с гексагональной [2] и с кубической объемноцентрированной [3] решетками, но не исследовалась взаимная ориентация кристаллов кубической гранецентрированной решетки с решеткой типа алмаза, как это имеет место в сплаве Al—Ge.

Определение ориентировки кристаллов германия проводилось после отпуска сплава в течение 6 часов при 310° С и 20 часов при 218° С по рентгенограммам вращения и лауэграммам монокристаллов пересыщенного а твердого раствора Ge (4 вес. %) в А1. Монокристаллы изготавливались методом медленной кристаллизации из расплава и гомогенизировались при температуре 425° С в течение двух суток. Съемка рентгенограмм вращения производилась на Си-излучении, монокристаллы а твердого раствора ориентировались осями [100] и [011] параллельно оси вращения.

После отжига при указанных температурах на рентгенограммах вращения при ориентировке монокристалла осью [100] параллельно оси вращения четко выявляются 0,1 и 2-я слоевые линии твердого раствора и располагающиеся между ними 7 дополнительных слоевых линий выделившегося германия. Кроме того, на рентгенограмме видны дебаевские кольца германия слабой интенсивности. Сохранение дебаевских

50

колец после стравливания поверхности кристалла показывает, что неориентированное выделение не является поверхностным эффектом.

Таким образом, основная часть германия выделяется определенным образом ориентированной по отношению к матрице, но имеется также некоторая часть неориентированно выделившегося германия. Максимумы ориентированного выделения не нарушают симметрию матрицы (см. рис.), т. е. выделение второй фазы происходит по всем кристаллографически идентичным плоскостям.

При ориентировке монокристалла матрицы осью [100] параллельно оси вращения расстояние между 1, 2, 3, 4, 5, 6 и 7-й слоевыми линиями

выделяющейся фазы соответствует периоду идентичности 16,92 Å. Такая величина периода идентичности дает основание предположить, что кристаллы германия выделяются в ориентировке

> $[122]_{Ge} \parallel [100]_{a}$. (1)

Среди семи слоевых линий германия по своей сильной интенсивности выделяются третья и шестая. Это можно объяснить присутствием отражений от кристаллов германия. выделившихся во второй ориентировке одновременно с первой. Если для этой второй ориентировки принять третью линию за первую, а шестую за вторую, то



Лауэграмма сплава Al — 4% Ge после отпуска при 310° С ([001] параллельно лучу)

период идентичности германия по этим слоевым линиям равен 5,64 Å, т. е. совпадает со значением постоянной Ge, что отвечает ориентировке (2)

 $[100]_{Ge}$ [[100]_a.

Следовательно, величина периодов идентичности указывает на возможность выделения германия в двух ориентировках:

> $[122]_{Ge} || [100]_a$ $[100]_{Ge} \parallel [100]_{a}$

Исходя из этих ориентировок и учитывая закономерности погасания для решетки типа алмаза, были рассчитаны все возможные отражения от плоскостей решетки германия на Си-излучении и сопоставлены с максимумами, имеющимися на рентгенограмме вращения (см. табл. 1).

 $\{044\}, \{444\}, \{335\}$ Интенсивность отражений от плоскостей не превышает 7% интенсивности наиболее сильного отражения $\{111\},\$ поэтому естественно максимумы от этих плоскостей на рентгенограмме отсутствуют. Как видно из табл. 1, присутствие выделившихся кристаллов германия, ориентированных осью [100] параллельно [100], доказывается наличием отражения {026} на нулевой и второй слоевых линиях и отражения {133} на первой *. Кроме того, интенсивность отражений, общих для первой и второй ориентировки, больше рассчитанных значений.

Эти данные подтверждают предположение о выделении кристаллов германия в двух ориентировках.

^{*} Первая и вторая слоевые линии второй ориентировки будут соответственно третьей и шестой для первой ориентировки.

	Расчетные {					
	[122] _{Ge} [100] _a	[100] _{Ge} [100] _α	{ <i>п к ι</i> } выявленные на рентгенограмме			
0	{022} {044}	{022} {004} {026}	{022} {004} {026}			
1	$\{111\}\ (113)\ \{133\}\ \{115\}\ \{135\}\ \{335\}\ \{155\}$		$\{111\}\ \{113\}\ \{115\}\ \{135\}\ \{335\}$			
2	$\{022\}$ $\{224\}$ $\{026\}$		$\{022\}\ \{224\}\ \{026\}$			
3	$\{111\}\ \{113\}\ \{333\}\ \{135\}\ \{155\}\ \{117\}$	$\{111\}$ $\{113\}$ $\{133\}$ $\{115\}$ $\{135\}$ $\{155\}$ $\{117\}$	$\{111\}\ \{113\}\ \begin{cases}333\\115\end{cases}\ \{135\}\ \{135\}\ \{155\}$			
4	$\{004\}$ $\{224\}$ $\{044\}$ $\{444\}$		{004} {224}			
5	$\{111\}$ $\{113\}$ $\{133\}$ $\{115\}$ $\{335\}$		$\{111\}$ $\{113\}$ $\{133\}$ $\{115\}$ $\{135\}$			
6	{022} {224}	{022} {224} {026}	$\{022\}$ $\{224\}$ $\{026\}$			
7	$\{113\}$ $\{133\}$ $\{115\}$ $\{335\}$ $\{155\}$ $\{117\}$		{113} {133} {115}			

Таблица 1

Для подтверждения справедливости соотношений (1) и (2) снимались рентгенограммы вращения монокристаллов а твердого раствора, ориентированных осями [011] параллельно оси вращения.

Расчет, аналогичный вышеизложенному, дал следующие результаты:

$[4\overline{1}\overline{1}]_{Ge}||[011]_{\alpha}$

 $[011]_{Ge} || [011]_{\alpha}$

Именно такие соотношения и должны быть, если справедливы условия (1) и (2). Две взаимные ориентировки матрицы и выделившегося германия на основании данных, полученных по рентгенограммам вращения, можно записать так:

 $(100)_{\alpha} || (122)_{Ge}; [011]_{\alpha} || [4\overline{1}\overline{1}]_{Ge}$ $(100)_{\alpha} || (100)_{Ge} [001]_{\alpha} || [001]_{Ge}$

Полученные результаты по взаимной ориентировке твердого раствора Ge в Al и выделившихся кристаллов германия были проверены другим методом. Этот метод заключается в определении координат узлов выделяющейся фазы в обратной решетке матрицы по серии лауэграмм исходного монокристалла при его последовательных поворотах [4] или по рентгенограмме вращения [5].

Если структура матрицы кубическая и кристаллы второй фазы выделяются во всех идентичных ориентировках одного типа взаимного сопряжения матрицы и выделяющейся фазы, то, как следует из работы Силкока и др. [4] и из работы Багаряцкого [5], можно определить структуру и ориентировку выделяющейся фазы.

В данной работе по рентгенограмме вращения, полученной при условии [100]—матрицы параллельно оси вращения, проверялось две ориентировки выделившегося германия.

На рентгенограмме вращения при совпадении направления [100] матричного кристалла с осью вращения узлу обратного пространства матрицы с координатами \varkappa_1 , \varkappa_2 , \varkappa_3 в общем случае должны соответствовать три отражения на слоевых линиях с координатами $\zeta_i = \varkappa_1$, \varkappa_2 , \varkappa_3 , расположенные на дебаевском кольце. Это дает возможность по расположению слоевых линий вычислить \varkappa_1 , \varkappa_2 , \varkappa_3 для узлов второй фазы в обратном пространстве матрицы.

Таким образом, для определения ориентировки выделившейся фазы необходимо ζ выразить в масштабе векторов обратной решетки матрицы. Координаты слоевых линий фазы выделения в масштабе своей решетки выражаются целыми числами *n*. Чтобы выразить ζ в обратной решетке матрицы, следует *n* разделить на отношение периодов идентичности *i*/*I* выделившейся фазы и матрицы, т. е.

$$\zeta = \frac{n}{i/l} \; .$$

Для проверки правильности полученных и1, и2, и3 служит соотношение

$$\varkappa_1^2 + \varkappa_2^2 + \varkappa_3^2 = \frac{4a^2}{\lambda^2} \sin \vartheta,$$

где *а* — постоянная решетки матрицы.

В табл. 2 представлены значения координат узлов германия ж₁, ж₂, ж₃, определенные указанным методом по рентгенограмме вращения. Параллельно с этим были рассчитаны координаты узлов второй фазы, исходя из предполагаемой ориентировки:

 $[100]_{\alpha} || [122]_{Ge}.$

53

Все рассчитанные координаты узлов, которые могли дать отражение на рентгенограмме вращения, имеются в табл. 2 экспериментальных значений ×1, ×2, ×3.

Таблица	2
---------	---

{ <i>hkl</i> } _{Ge}	n	ų	κ1	×2	×3	{hkl} _{Ge}	п	æ	\varkappa_1	\varkappa_2	×3
{111}	1 3 5	0,24 0,72 1,19	0,24 0,72 0,24	$ \begin{array}{ } 0,24 \\ 0,72 \\ 0,24 \end{array} $	1,19 0,72 1,19	{224}	2 4 6	0,48 0,95 1,43	0,48 0,48 0,95 1,43	0,95 0,95 2,39 1,43	3,34 3,34 2,39 2,86
{022}	0 2 6	0 0,48 1,43	0 0,48 0	1,43 0,48 1,43	1,43 1,91 1,43	{333}и {115}	1 3 5	0,24 0,72 1,19	0,24 0,72 1,19	2,62 0,72 1,67	2,61 3,58 3,10
{113} - 1 - 1	1 3 5 7	0,24 0,72 1,19 1,67	0,24 0,72 1,19 0,24 1,19	1,67 0,72 1,19 1,67 1,19	1,67 2,15 1,67 1,67 1,67	{135}	7	1,67 0,24 0,72	1,19 0,24 0,72 0,24	1,67 1,19 2,15 1,19	3,10 4,05 3,58 4,05
{004}	04	0,95	0,95	0 1,91	2,86	{026}	5 0 2 6	0 0,48 1,43	0 0,48 0	1,43 2,39 1,43	4,29 3,82 4,29
{133}	1 3	0,24 0,72	$0,24 \\ 0,24 \\ 0,72 \\ 1,10$	0,24 1,67 2,15	3,10 2,62 2,15 2,62	{335}	1	0,24	0,24	1,19	4,53
· ·	7	1,67	0,24	1,19	2,62	{155} и {117}	1 3	0,24 0,72	0,24 0,72 0,72	3,10 0,72 3,58	4,05 5,10 3,58

 Π римечание.
 \varkappa_1 \varkappa_2 \varkappa_3 расположены в порядке возрастания абсолютной величины их значений.

Координаты ж₁ ж₂ ж₃ рассчитывались в решетке германия относительно осей {122} и затем были выражены в масштабе векторов обратного пространства матрицы. Переход от координатных осей {001} к осям {122} производился согласно матрице преобразования (см. табл.)

	×1	×2	\varkappa_3
×1′	1/3	2/3	2/3
×2′	2/3	1/3	-2/3
×3′	2/3	_2/3	1/3

Однако в табл. 2 имеются координаты узлов, которых не должно быть для одной ориентировки { 100 }_{α} || { 122 }_{Ge}: {0; 0; 2,86}, {0,72; 2,15; 2,15}, {0; 1,43; 4,29}.

Эти узлы соответствуют отражениям плоскостей {004}_{Ge} {133}_{Ge} {026}_{Ge}. Как указывалось, при расчете ориентировки первым способом именно эти плоскости дают отражения от кристаллов германия второй ориентировки.

Выделение германия из твердого раствора Ge (4 вес. %) в Al в процессе изомет-

рического отпуска при 218° С сопровождается сравнительно небольшим повышением микротвердости от 38 до 60 кГ/мм² после этпуска в течение

1 часа. Дальнейшее увеличение времени отпуска приводит к обратному понижению микротвердости.

Небольшое повышение микротвердости сплава Al с 4 вес. % Ge в процессе отпуска при 218° С подтверждает рентгеновские данные о выделении при этой температуре равновесной модификации германия, так как выделение неравновесной фазы приводит обычно к более значительному повышению твердости.

При выделении стабильной модификации германия не соблюдается принцип структурного и размерного соответствия, что, по-видимому, и обусловливает появление неориентированного и двух типов ориентированного выделения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Preston G. D. Phil. Mag., 26, 855, 1938.

- 2. Лысак Л. И., Никоклин Б. И. «Физика металлов и мсталловедение», 16, 256, 1963.
- 3. Курдюмов Г. В., Ивенсен А. «Вестник металлопромышленности», № 9—10, 163, 1930.
- 4. Silcock L. M., Heal J. T., Hardy R. N. Journal Institute of Metals, 82, 239-248, 1953.
- 5. Багаряцкий Ю. А. «Кристаллография», 3, вып. 1, 10, 1958.

Поступила в редакцию 26. 4 1964 г.

Кафедра физики кристаллов