

В. В. КОРЧАЖКИН, М. И. ЗАХАРОВА

## СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ РАСПАДЕ ПЕРЕСЫЩЕННОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА ТАНТАЛА В КОБАЛЬТЕ

Приводятся результаты исследований тантала в кобальте методом рентгеновского и электрономикроскопического анализа.

По диаграмме состояния Co—Ta [1] в кобальте растворяется при температуре 1250°C 13 вес. % Ta, при 750°C — 6,8 вес. % Ta, при комнатной температуре — около 5 вес. % Ta.

При распаде пересыщенного твердого раствора выделяется равновесная фаза  $\beta$ —Co<sub>3</sub>Ta. По данным Драгсдорфа [1], она имеет гексагональную структуру ( $a=9,411$  Å,  $c=15,50$  Å), по данным Понсиньева [2] — ромбоэдрическую ( $a=6,969$  Å,  $\alpha=43^\circ 42'$ ). Однако исследование начальных стадий распада твердого раствора в температурном интервале от 600 до 900°C, проведенное в работах Драгсдорфа, Чуистова [1, 3], показало, что вначале выделяется метастабильная фаза  $\alpha$ —Co<sub>3</sub>Ta с гранецентрированной кубической структурой, когерентная с матрицей ( $a=3,647$  Å). С увеличением времени отпуска происходит рост выделяющихся кристаллов  $\alpha$ —Co<sub>3</sub>Ta фазы, что при некоторой их критической величине приводит к нарушению когерентности и превращению гранецентрированной структуры  $\alpha$ —Co<sub>3</sub>Ta в ромбоэдрическую  $\beta$ —Co<sub>3</sub>Ta.

Кроме того, после выделения некоторого количества фазы  $\alpha$ —Co<sub>3</sub>Ta в обедненном танталом твердом растворе происходит аллотропное превращение гранецентрированной кубической структуры в гексагональную.

В данной работе изучались кристаллоструктурные изменения, которые происходят на начальных стадиях распада пересыщенного твердого раствора в сплаве Co — 10 вес. % Ta.

Исследование проводилось методами: рентгеновского анализа на поликристаллах, методом аномального диффузного рассеяния рентгеновских лучей на монокристаллах и методом электронномикроскопического анализа тонких фольг на просвет. Монокристаллы выращивались методом медленной кристаллизации в индукционной печи в атмосфере аргона по методу Бриджмена. Фольга для электронномикроскопического исследования приготавливалась путем электрополировки в электролите состава: хлорная кислота 240 мл, уксусная ледяная кислота—750 мл, вода (20—30) мл. Исследование распада твердого раствора Co—Ta проводилось после изотермического отпуска при 750°C. Закаленные с 1250°C в воду образцы сплава Co—Ta представляли собой твердый

раствор с гранецентрированной кубической решеткой. Период твердого раствора равен 3,564 Å.

После отпуска при 750°C в течение 5 мин на дебаеграммах, снятых с крупнозернистых образцов исследуемого сплава, около брегговских максимумов матрицы, из которых состоят дебаевские линии, видны сателлиты (рис. 1, а). После 20 мин отпуска сателлиты приближаются к

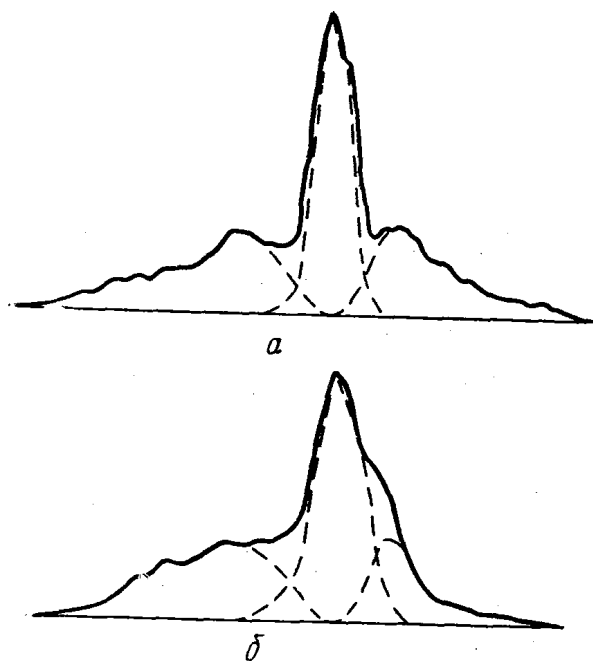


Рис. 1. Микрофотометрические кривые рефлекса (200), излучение Со. а — отпуск при 750°C 5 мин, б — отпуск при 750°C 20 мин

линиям матрицы и становятся асимметричными (рис. 1, б). С увеличением времени отпуска до 1,5 час сателлиты сливаются с максимумами матрицы.

Исследование распада твердого раствора Со—Та при той же температуре отпуска на монокристаллах производилось после выдержки в широком интервале времени от 30 сек до 48 час. После 30 сек отпуска на рентгенограмме неподвижного кристалла, ориентированного направлением [110] параллельно вертикали, около брегговских максимумов матрицы (200) и (311) имеется диффузное хало от сферических зародышей. Диаметр зародышей, определенный по размерам диффузного хало, равен 20 Å. После одной минуты отпуска около максимумов матрицы (111) и (311) появляются широкие диффузные штрихи по направлениям  $\langle 100 \rangle$ .

Штрихи возникают благодаря тому, что под влиянием полей упругих напряжений диффузия атомов принимает направленный характер и зоны образуют двумерные пластинки параллельные плоскостям  $\{100\}$  матрицы. Эти пластинчатые зоны обогащены танталом, и рассеивающая способность их отличается от рассеивающей способности матрицы.

С увеличением времени отпуска до 5 мин диффузные штрихи по направлениям  $\langle 100 \rangle$  становятся более узкими, т. е. двумерные пластинки становятся больше по размерам. При дальнейшем увеличении времени отпуска интенсивность штрихов уменьшается, на их концах появляются дополнительные рефлексы — сателлиты, и после трех часов отпуска при 750°C между максимумами матрицы и сателлитами появляются области нулевой интенсивности. При этом около максимумов матрицы типа  $(hk0)$  выявляются сателлиты по двум направлениям  $\langle 100 \rangle$ , около максимумов типа  $(hkl)$  — по трем направлениям  $\langle 100 \rangle$ . С увеличением времени отпуска сателлиты стягиваются к основным узлам матрицы (рис. 2).

Известно, что расстояние между сателлитами и основными отражениями от матрицы обратно пропорционально величине периода модуляции. Так как в сплаве Со—Та отмечается изотермический рост периода модуляции и не наблюдаются сателлиты второго порядка, то можно говорить, что распад протекает не по спинодальному механизму, а путем локального образования сначала сферических зон, затем двумерных пластинок, периодически расположенных по направлениям  $\langle 100 \rangle$ . Двумерные пластинки, окаймленные с обеих сторон обедненной танталом матрицей, в этом случае составляют «комплексы» Гинье, толщина

которых и определяет величину периода модуляции [4]. Толщина комплексов в сплаве Co—Ta растет с увеличением времени отпуска от 45 Å после 5 мин до 155 Å после 24 час (см. таблицу).

Кроме максимумов матрицы с сателлитами, обусловленными периодическим расположением комплексов, на рентгенограммах качания на нулевой и первой слоевых линиях выявляются размытые диффузные от-

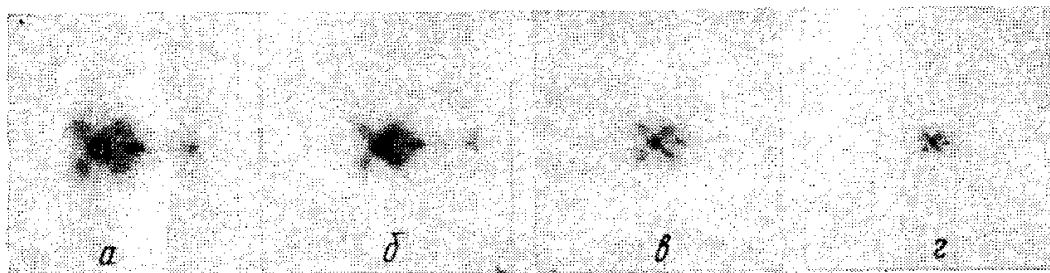


Рис. 2. Картина сателлитов около максимума (111) на рентгенограммах сплава Co—Ta после отпуска при 750°C в течение: а—3 час, б—6 час, в—12 час, г—24 час

ражения. Эти отражения вызваны образованием в поверхностных слоях монокристалла частиц метастабильной гранецентрированной фазы, близкой по содержанию тантала к  $\alpha$ -Co<sub>3</sub>Ta-фазе. С увеличением времени отпуска от 5 мин до 48 час размытие отражений от частиц этой метастабильной фазы уменьшается, что соответствует росту частиц от 40 до 250 Å (см. таблицу).

Кроме того, на рентгенограммах качания через максимумы (111) и (200) твердого раствора проходят длинные диффузные штрихи по направлениям  $\langle 111 \rangle$ , указывающие на образование в матрице дефектов упаковки.

Электронномикроскопическое исследование тонких фольг на просвет проводилось при 750°C в течение 5 мин, 20 мин, 3 час, 6 час, 12 час, 24 час и 100 часов. При всех временах отпуска на электронных фотографиях выявляются сечения пластинок, расположенных периодически параллельно  $\langle 100 \rangle$ . Пласти-

тинки, обогащенные танталом, чередуются со слоями матрицы, обедненной танталом (рис. 3 и 4). Периодичность такой модулированной структуры не является совершенной; в некоторых участках электронных микрофотографий наблюдается отклонение от строгой периодичности. После 20 мин отпуска на микродифракции наблюдаются максимумы сверхструктуры, указывающие, что в пластинках твердого раствора, обогащенных танталом и параллельных направлениям  $\langle 100 \rangle$ , атомы Co и Ta принимают упорядоченное расположение по типу Cu<sub>3</sub>Au.

Толщина комплекса, состоящего из пластинок, обогащенных танталом и слоев матрицы, обедненной им после 20 мин отпуска, равна 65 Å.

После коротких времен отпуска от 5 до 20 мин модулированная

Изменение периода модуляции и размера частиц  $\alpha$ -Co<sub>3</sub>Ta фазы со временем отпуска, температура отпуска 750°C

Время отпуска	Период модуляции (Å) (толщина комплекса)		Размер частиц $\alpha$ -Co <sub>3</sub> Ta фазы
	результ. рентг. анализа	электронномикр. данные	
5 мин.	45	50	40
20 мин.	60	65	50
40 мин.	65	—	60
1,5 час.	70	—	—
3 час.	80	80	65
6 час.	105	120	80
12 час.	125	—	120
24 час.	185	220	—
48 час.	—	—	250

структура на электронных фотографиях наблюдается, но сверхструктурные максимумы на микродифракции отсутствуют. Это указывает на то, что в обогащенных танталом пластинках его содержание является переменным и достигает концентрации 25 ат. % только после отпуска в течение 20 мин. С увеличением времени отпуска от 5 мин до 24 час толщина комплексов возрастает от 50 до 220 Å (см. таблицу). Результаты элек-



Рис. 3. Структура сплава Co—Ta после отпуска 20 мин 750°C (увеличение 135 000)

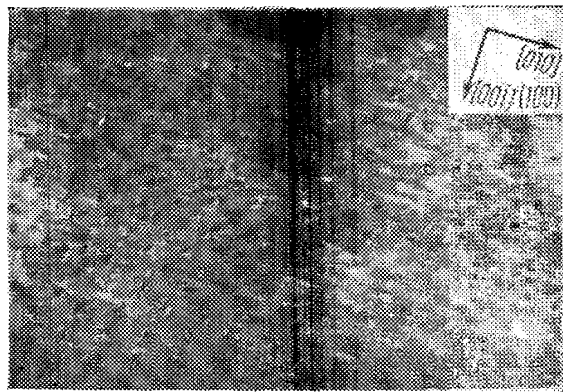


Рис. 4. Структура сплава Co—Ta после отпуска 6 час 750°C (увеличение 90 000)

тронномикроскопического анализа по толщине комплексов совпадают с данными рентгеновского анализа. После 100 час отпуска при 750°C на электронных фотографиях на фоне модулированной структуры наблюдаются выделения пластинчатых кристаллов равновесной для данной температуры отпуска ромбоэдрической фазы  $\beta$ -Co<sub>3</sub>Ta. Размер пластинок  $\beta$ -Co<sub>3</sub>Ta-фазы порядка 200×1000 Å. Количество кристаллов фазы  $\beta$ -Co<sub>3</sub>Ta увеличивается со временем отпуска.

Таким образом, установлено, что в твердом растворе Co 10 вес. % Ta сначала образуются сферические зоны, обогащенные танталом, затем благодаря взаимодействию упругих напряжений около зон они выстраиваются в пластинки, расположенные параллельно плоскостям матрицы {100}, образуя периодическую структуру.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Dragsdorf R. D., Forgeng W. D. Acta Cryst., 15, 531, 1962.
2. J. C. M. A. Ponsloer, van Vucht J. H. N. Philips Res. Repts., 22, 161—169, 1967.
3. Кокорин В. В., Чуистов К. В. «Физика металлов и металловедение», 21, 311, 1966.
4. Guinier A. Acta Met., 3, 510, 1955.

Поступила в редакцию  
1.8 1969 г.

Кафедра  
физики твердого тела