

ТВЕРДОРАСТВОРНОЕ УПРОЧНЕНИЕ И ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ АЛЮМИНИЙ – ПЕРЕХОДНЫЙ МЕТАЛЛ

В.О. Абрамов, А.Н. Белоконов, В.А. Миляев, С.В. Хабаров, А.В. Ширков

На примере твердых растворов 3d-металлов в алюминии показано, что основным фактором, определяющим величину твердорастворного упрочнения, является изменение природы химической связи между элементами твердого раствора, а не степень искажения кристаллической решетки.

В последнее время активно проводятся работы по изучению материалов, получаемых методами быстрой закалки и находящихся в термодинамически неравновесном состоянии. Одним из объектов, получаемых таким способом, являются сплавы алюминия с переходными металлами. Высокие скорости закалки позволяют в этом случае существенно расширить границы областей растворимости этих металлов в алюминии. Получение компактных материалов из таких быстрозакристаллизованных сплавов улучшает комплекс конструкционных и специальных свойств изделий. В связи с этим важной проблемой является изучение изменений свойств данных сплавов в зависимости от природы легирующего элемента. Для таких объектов наблюдается упрочнение твердого раствора, которое обычно связывают с возникновением внутренних напряжений, вызванных внедрением атомов растворенных элементов в упругую матрицу. Однако в /1/ указывалось на то, что величина эффекта зависит не только от изменения периода решетки твердого раствора, но и от положения растворенного элемента в Периодической таблице. Это дает основание предположить существование зависимости степени упрочнения от разности валентностей растворителя и растворенного элемента, которая на сегодняшний день практически не исследовалась. Целью настоящей работы является изучение факторов, оказывающих влияние на величину твердорастворного упрочнения, на примере быстрозакристаллизованного алюминия, легированного переходными металлами.

Исследования проводились на серии сплавов Al-(0,5 – 5) ат.% ПМ (где ПМ – Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni), закаленных экстракций расплава быстровращающимся диском /2/, при этом скорость охлаждения составляла 10^6 К/с. Полученные таким образом чешуйки компактировались по методике, описанной в /3/. Рентгеновские исследования, выполненные на дифрактометре ДРОН-3М, не показали наличия интерметаллидных фаз в компактах, что свидетельствует о сохранении пересыщенных твердых растворов переходных металлов в алюминиевой матрице. Период кристаллической решетки (ПКР) данных сплавов определялся из положения линии (422) алюминия. Измерения микротвердости образцов проводились на приборе ПМГ-3, нагрузка на индентор при испытании составляла 100 г. Особенности электронной структуры твердых растворов были изучены методом оже-спектроскопии на установке LAS-2200. Все спектры записывались в одном режиме работы усилительного тракта. Непосредственно перед съемкой поверхность образца очищали травлением ионами аргона с энергией 4 кэВ. Согласно /4/, в таких сплавах не наблюдается значительных изменений состава при ионной бомбардировке.

На рис. 1 показаны изменения микротвердости сплавов, содержащих 0,5 ат.% примеси, в зависимости от природы легирующего элемента. Как видно из рисунка, наблюдается значительное твердорастворное упрочнение этих сплавов, причем значение микротвердости возрастает при переходе от одного элемента к другому в ряде легирующих компонентов от Ti до Co и снижается по сравнению со сплавами, легированными Co и Fe, при использовании в качестве добавки Ni. Здесь же приведены ПКР соответствующих сплавов. Следует отметить, что изменения значений ПКР хорошо коррелируют с атомными объемами вводимых элементов. При этом корреляция между ПКР и микротвердостью отсутствует: например, для сплавов, содержащих Cr, Fe, Co, Ni, значения ПКР близки, а величины микротвердости существенно различаются. Таким образом, можно сделать вывод, что твердорастворное упрочнение для данного ряда сплавов не может быть объяснено с точки зрения искажения кристаллической решетки.

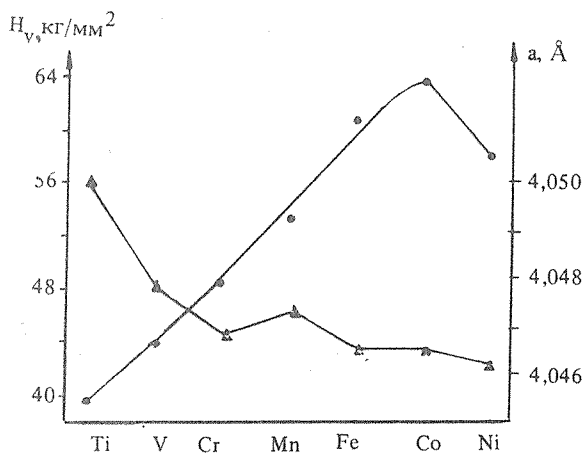


Рис. 1. Изменение микротвердости H_v (●) и периода решетки a (▲) сплавов системы Al-PM в зависимости от легирующего элемента.

В то же время в работе /5/ отмечалось, что при взаимодействии алюминия с металлами 3d-ряда в сплавах происходит перенос заряда и образующаяся химическая связь имеет значительную ионную составляющую. Для выяснения влияния особенностей электронной структуры на их твердорастворное упрочнение были проведены исследования данных сплавов методом оже-электронной спектроскопии. Спектры, соответствующие оже-переходам, в которых участвуют валентные электроны, несут информацию о локальной плотности состояний в валентной зоне вещества. Для переходных металлов имеются четко разделенные переходы с участием внутренних и валентных уровней, и в /6/ показано, что отношения интенсивностей переходов LMM, LMV и LVV отражают изменения заселенности 3d-зоны при химическом взаимодействии. Отношение интенсивностей спектров $I(LMV)/I(LMM)$ в чистом титане составляет 1,1 и уменьшается в сплаве до значения 0,85, приближаясь к соответствующему отношению в чистом Sc, что, согласно /6/, указывает на уменьшение заселенности 3d-уровня при взаимодействии с алюминием (рис. 2). Аналогичные изменения наблюдаются и в случае V. В то же время спектры Cr практически не меняются при его сплавлении, что свидетельствует об электрической нейтральности этого элемента в твердом растворе.

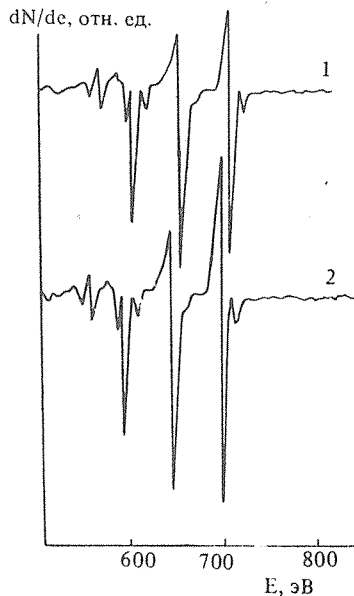
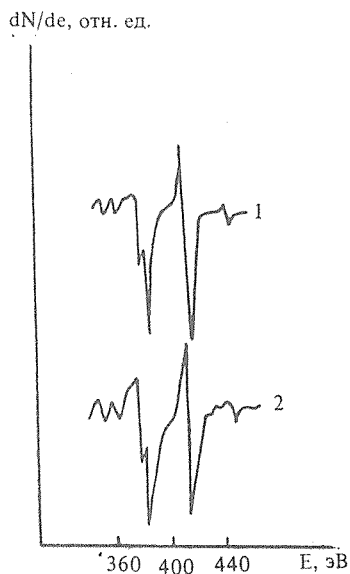


Рис. 2. Оже-спектры Ti в чистом состоянии (1) и в сплаве (2).

Рис. 3. Оже-спектры Fe в чистом состоянии (1) и в сплаве (2).

Значительные изменения наблюдаются при введении в алюминий металлов конца 3d-ряда. В этом случае происходит увеличение относительных интенсивностей переходов с участием валентных электронов; так, значения отношений $I(LMV)/I(LMM)$ и $I(LVV)/I(LMM)$, составляющие для чистого Fe 1,30 и 1,35, увеличиваются для сплава соответственно до 1,7 и 2,3 (рис. 3). Для чистого Ni $I(LMV)/I(LMM) = 2$, $I(LVV)/I(LMM) = 3,20$, а для сплава — соответственно 3,1 и 4,4.

Из анализа спектров можно сделать вывод, что Fe, Co, Ni в алюминии ведут себя как сильные акцепторы, и происходит значительный перенос электронов на эти атомы. Такое перераспределение заряда в сплавах находится в хорошем согласовании с данными работы [5], где перенос заряда в указанных сплавах определялся методом комптоновского рассеяния. В этой работе приводятся следующие значения переноса заряда с атомов алюминия на атом переходного металла: для сплавов Al-Fe, Al-Co и Al-Ni значения Δq равны соответственно 0,65, 0,85 и 0,60 электрона на атом. Следовательно, в сплавах Al с переходными металлами Co имеет наиболее сильную акцепторную способность и в этом случае наблюдается и наиболее сильное твердорастворное упрочнение.

Таким образом, приведенные выше данные свидетельствуют о том, что основным фактором, определяющим твердорастворное упрочнение данных сплавов, является изменение природы химической связи между элементами твердого раствора, а не степень искажения кристаллической решетки, и наибольшее значение микротвердости наблюдается для сплавов, где легирующим компонентом являются наиболее сильные акцепторы (Fe, Co, Ni). Наименьшее значение микротвердости наблюдается для сплавов, где легирующими компонентами являются доноры V и Ti.

ЛИТЕРАТУРА

1. Симс Ч., Хагел Д. Жаропрочные сплавы. М., Metallurgia, 1976, с. 566.
2. Мирошниченко И. С. Закалка из жидкого состояния. М., Metallurgia, 1982, с. 186.
3. Абрамов О. В. и др. Физика и химия обработки материалов, № 5, 117 (1987).
4. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, под ред. Бриггса Д., Сиха Н.П., М., Мир, 1987, с. 600.
5. Manninen S. et al. Physica Status Solidi(b), 107, 749 (1981).
6. Дементьев А. П., Джибути Т. М., Раховский В. И. Поверхность, № 3, 96 (1987).

Институт общей физики АН СССР

Поступила в редакцию 10 апреля 1989 г.