

Б. А. МОВЧАН, Н. Н. БОРИСОВА

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ГРАНИЦ КРИСТАЛЛИТОВ ПРИ ЗАТВЕРДЕВАНИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

(Представлено академиком Б. Е. Патоном 27 I 1975)

Известно, что в литых металлах и сплавах, не претерпевающих полиморфных превращений, наблюдаются вторичные границы, в общем случае произвольно ориентированные по отношению к зонам срастания первичных кристаллитов — первичным границам. В работах ^(1, 2) высказано предположение, что образование указанных границ обусловлено движением и перестроением дислокаций, возникающих ниже фронта кристаллизации, в более стабильные дислокационные конфигурации, а сам процесс классифицирован как полигонизация литых металлов и сплавов. Киносъемка поверхности затвердевающих металлов ^(2, 3) и закалка после неравновесной кристаллизации ^(3, 4) позволили установить некоторые особенности кинетики образования вторичных границ и дислокационную структуру метастабильных границ с углом разориентации 7–25°. Ниже приводятся некоторые данные о механизме формирования вторичных границ, в частности, при затвердевании прозрачного нитрата натрия NaNO_3 .

Выбор NaNO_3 обусловлен, в первую очередь, значением энтропии плавления ~ 2 кал/град·моль, близким к величинам энтропии плавления металлов, и относительно низкой температурой плавления 306,8° С, удобной для эксперимента. Плавление и затвердевание слоя NaNO_3 толщиной 0,1–0,2 мм осуществлялось на поверхности кварцевого стекла в простом приспособлении, установленном на предметном столике металлографического микроскопа МИМ-7. Киносъемка выполнялась в проходящем свете камерой Киев 16-У со скоростью 16 кадров в 1 сек.

На рис. 1 показаны отдельные кинокадры процесса столбчатой кристаллизации NaNO_3 . Переохлаждение на межфазной поверхности было 17,8°, средняя скорость охлаждения непосредственно после затвердевания составляла 11° в 1 сек., уменьшаясь затем по мере охлаждения.

Кадр *a* (рис. 1) фиксирует зубчатый фронт кристаллизации, движущийся со средней скоростью 0,37 мм/сек. Непосредственно к фронту кристаллизации примыкает затвердевший слой шириной 0,19 мм с характерной полосчатой субструктурой, наблюдаемой при выращивании металлических монокристаллов ^(5, 6). За этим слоем следует область с ячеистой субструктурой, которая формируется по истечении инкубационного периода, равного 0,5 сек. На границе полосчатой и ячеистой субструктур происходит слияние — коалесценция сложных линейных субграниц путем образования тройных стыков (отмечены стрелкой). Следует отметить наличие качественной зависимости между степенью почернения границ субструктурных элементов и их угловой разориентировкой: чем больше разориентировка, тем менее прозрачны эти участки для проходящего света. Слияние двух линейных субграниц сопровождается увеличением угла разориентации результирующей субграницы и развитием ячеистой субструктуры. Коалесценция линейных субграниц, как известно, протекает при полигонизации деформированных монокристаллов ⁽⁷⁾, она наблюдалась также при отжиге литого никеля ⁽³⁾.

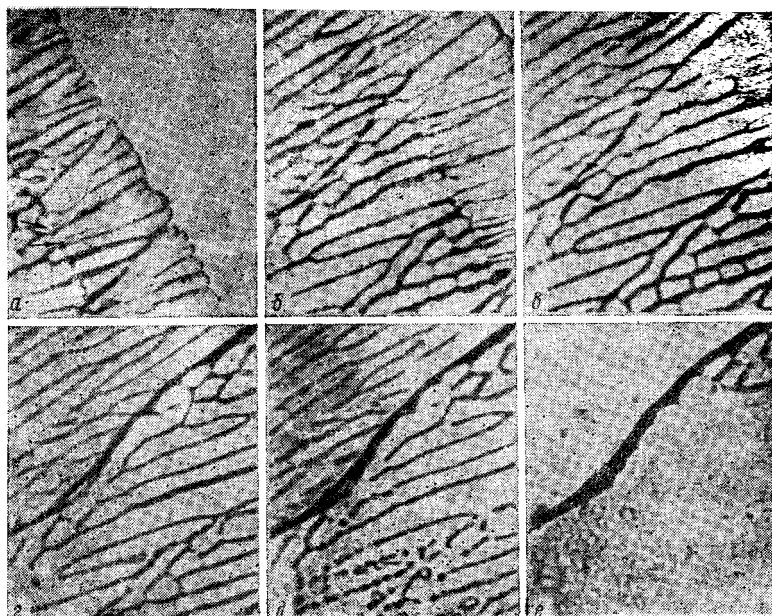


Рис. 1. Кристаллизация NaNO_3 , $135\times$

Последовательное перемещение областей полосчатой и ячеистой субструктуры за фронтом кристаллизации демонстрирует кадр *б* (рис. 1). Интервал между кадрами *а* и *б* составляет 0,57 сек.

Указанная ячеистая субструктура весьма неустойчива и по мере дальнейшего охлаждения постепенно трансформируется в макроскопическую большеугловую границу кристаллитов. Этот переход демонстрируют кадры *в*, *г*, *д*, *е* соответственно через 0,75; 2,1; 5,1; 12,3 сек. по отношению к кадру *а*. На кадре *в* видна некоторая направленность увеличения разориентировки границ отдельных ячеек. В результате формируется прерывистый контур будущей границы. Этот контур можно различить и на предыдущем кадре. Из сравнения кадров *б*, *в*, *г* и *д* следует, что постепенное увеличение контраста макроскопической границы сопровождается исчезновением общих границ субзерен в первую очередь в ее окрестности. Наиболее вероятно, что постепенное исчезновение общих границ обусловлено перемещением дислокаций от границ в участки, где происходит постепенное увеличение разориентации, т. е. в формирующуюся макроскопическую границу. Завершение указанного процесса коалесценции сопровождается образованием четкой макроскопической границы (рис. 1, *е*).

Подобные процессы коалесценции субзерен присущи ранним стадиям рекристаллизации деформированных поликристаллов (⁽⁸⁻¹⁰⁾ и др.). В ⁽¹¹⁾ рассмотрен возможный механизм коалесценции субзерен, включающий переползание дислокаций вдоль исчезающей границы и некоторый поворот решетки, контролируемый граничной диффузией.

Следует особо отметить, что процесс коалесценции, проявляющийся в постепенном исчезновении общих границ субзерен, не является единственным процессом, ответственным за исчезновение субструктуры. Кадр *г* и особенно *д* показывают, что одновременно с исчезновением общих границ в некоторых участках формируются замкнутые, часто почти сферические субструктурные образования, которые в дальнейшем также исчезают: по мере охлаждения их размеры постепенно уменьшаются и они как бы растворяются в матрице.

На рис. 2*а* показана микроструктура участка поверхности затвердевшего NaNO_3 с подобной субструктурой, не успевшей исчезнуть в резуль-

тате быстрого охлаждения. Дополнительные наблюдения показали, что образование отмеченного типа остаточной субструктуры связано с миграцией границ ранее сформировавшейся субструктуры, например, вследствие сближения двух субграниц сложной кривизны, возникновения перемычек и последующего обособления почти сферических образований. Эти стадии отмечены соответственно стрелками 1, 2 и 3 на рис. 2а. Указанная последовательность формирования остаточной субструктуры четко проявляется в образцах с первичными дендритными формами роста, вызванными большой степенью переохлаждения, и, по-видимому, с более высокими внутренними напряжениями.

На основании проведенного выше анализа вторичных явлений в затвердевших образцах NaNO_3 можно сделать вывод, что образование макроскопической границы кристаллитов происходит в некотором температурном интервале ниже солидуса в результате сложного многостадийного процесса полигонизации, включающего коалесценцию полигонов посредством образований тройного стыка и исчезновения общей границы, миграции субграниц и растворения остаточной субструктуры. Температурный интервал полигонизации NaNO_3 в диапазоне исследуемых скоростей охлаждения ($5-15^\circ$) составляет примерно $20-60^\circ$.

Можно провести четкую параллель между рассмотренными особенностями полигонизации NaNO_3 и металлических материалов. Вторичные границы в металлах и сплавах также начинают формироваться ниже фронта кристаллизации и их контраст постепенно увеличивается по мере охлаждения аналогично рис. 1 (², ³). К сожалению, непрозрачность металлических объектов не позволяет наблюдать перестройку субструктуры при кипящем слое поверхности в процессе затвердевания. Некоторую информацию о неравновесной субструктуре дает металлография образцов после неравновесной кристаллизации и закалки (³, ⁴). В высоколегированных сплавах аустенитного класса на основе никеля и железа, дополнительно легированных молибденом, вследствие замедления термически активируемого движения дислокаций можно относительно небольшими скоростями охлаждения ($20-40^\circ$ в 1 сек.) зафиксировать незавершенную стадию формирования границ — остаточную сферическую субструктуру (рис. 2б, 3).

Кинетика рассмотренных стадий полигонизации и степень их завершения определяют структуру и свойства вторичных границ в литых материалах.

Институт электросварки им. Е. О. Патона
Академии наук УССР
Киев

Поступило
24 I 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Мовчан, ДАН, т. 120, № 3, 521 (1958). ² Б. А. Мовчан, Изв. АН СССР, ОТН, Металлургия и топливо, № 5, 77 (1959). ³ Б. А. Мовчан, Границы кристаллитов в литых металлах, Киев, «Техніка», 1970. ⁴ Б. А. Мовчан, Т. А. Молодкина, ДАН, т. 197, № 5, 1057 (1971). ⁵ E. Teghtsoonian, B. Chalmers, Canad. J. Phys., v. 29, 5 (1951). ⁶ E. Teghtsoonian, B. Chalmers, ibid., v. 30, 5 (1952). ⁷ У. Р. Хиббард, К. Дж. Данн, Сб. Ползучесть и возврат, М., Металлургиздат, 1961. ⁸ Х. Ху, Сб. Возврат и рекристаллизация металлов, М., Металлургия, 1966, стр. 326. ⁹ Е. Э. Засимчук, Е. А. Максименко, Металлофизика, Респ. межвед. сб., в. 30, 1969, стр. 121. ¹⁰ N. Ryum, Acta metallurg., v. 17, № 7, 831 (1969). ¹¹ J. C. Li, J. Appl. Phys., v. 33, № 10, 2598 (1962).

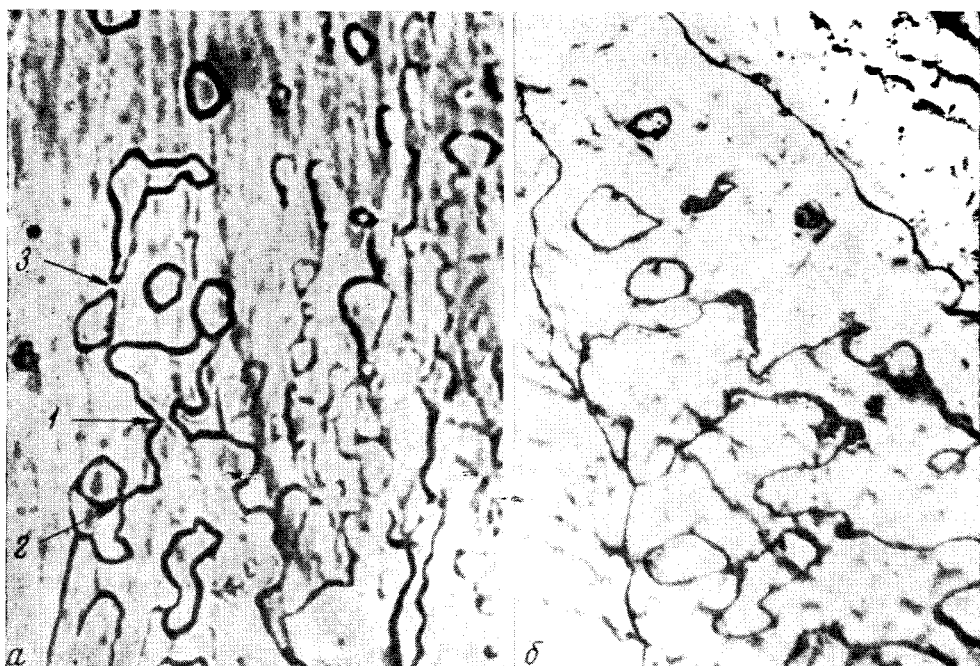


Рис. 2. Макроструктура NaNO_3 , $200\times$ (а) и литого сплава X15H60M2, $450\times$ (б)

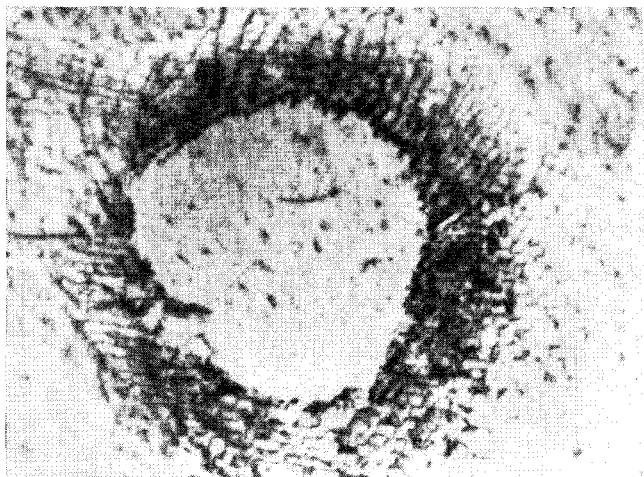


Рис. 3. Дислокационные сетки, образующие границу сферической субструктуры в литом сплаве никеля (20% Cr; 12,7% Mo). Трансмиссионная электронная микроскопия, $27\,000\times$