

АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ

На правах рукопису

ЖИВОЛУБ Євген Леонідович

УДК 548.5

ВПЛИВ КРИСТАЛОГРАФІЧНОГО НАПРЯМКУ ВИРОЩУВАННЯ  
НА РОСТОВУ СТРУКТУРУ МЕТАЛЕВИХ МОНОКРИСТАЛІВ,  
РОЗБАВЛЕНИХ ІЦК ТА ІЦУ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ

Спеціальність 01.04.07 - Фізика твердого тіла

А в т о р е ф е р а т

дисертації на здобуття вченого ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Київ - 1993

7627.35

Роботу виконано в Інституті металофізики АН України.

ЛНБ України ім. В. Стефаника  
00814195 (S)

Наукові керівники: доктор фізико-математичних наук  
ФЕДОРОВ О.П.

доктор фізико-математичних наук  
ЗАСІМЧУК І.К.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук БАРАБАШ О.М.  
(Інститут металофізики АН України)

доктор фізико-математичних наук  
ОВРУЦЬКИЙ А.М.  
(Дніпропетровський держуніверситет)

Ведуча організація: Інститут кристалографії АН Росії


Захист відбудеться " 31 " травня 1993 р. о 14 годині  
на засіданні спеціалізованої ради К 016.37.01 Інституту мета-  
лофізики АН України.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту  
металофізики АН України.

Відгуки, що завірені печаткою, просимо направляти на  
адресу: 252680, ДСП, м.Київ-142, просп. Вернадського, 36,  
Інститут металофізики АН України.

Автореферат розіслано " 30 " квітня 1993 р.

/ Вчений секретар спеціалізованої  
ради К 016.37.01 доктор фізико-  
математичних наук

 О.П. ФЕДОРОВ

ЛНБ ім. В. Стефаника  
АН України

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. В останні роки проблему кристалографічних особливостей росту кристалів з малою ентропією плавлення (включаючи практично усі метали) вивчають досить інтенсивно. Новий інтерес до цієї проблеми виник у зв'язку з теоретичними роботами по дендритному росту, де було зроблено принциповий висновок про визначальну роль анізотропії поверхневої енергії у формуванні дендритної морфології. Небагаточисельні розрахункові та експериментальні роботи в галузі направленої кристалізації досі торкалися галузі малих відхилень від рівноваги і малих кутів поблизу низькоіндексних кристалографічних напрямків. У той же час, прями експерименти по спостереженню за фронтом кристалізації прозорих речовин в двомірному випадку відкрили нетривіальні наслідки, до яких призводить велике відхилення від кристалографічної орієнтації переважного росту. Відкриті ефекти дають можливість пояснити закономірності реального структуроутворення, але для цього необхідно було виконати послідовне вивчення структур росту, що формуються для різних орієнтацій кристалів у широкому інтервалі параметрів вирощування. Проблема кристалографічних особливостей морфології фронту зв'язана не лише з новим рівнем розуміння процесів твердження металів, але і з взаємною обумовленістю цих процесів і досягненням більш високих фізико-механічних властивостей матеріалів. Останні в значному ступені визначаються структурою малокутових меж (МКМ), що утворюються в процесі вирощування. Однак до цього часу кристалографічну обумовленість МКМ відзначали лише в загальному плані, не з'ясовуючи відносного внеску чинників, що пов'язані із структурою росту.

Основні завдання дослідження:

1. З'ясувати особливості формування структури монокристалів з різними типами решітки (ГЦК і ГЦУ) на початкових стадіях втрати стійкості для різних орієнтацій вирощування.
2. Визначити, чи виявлені раніше типи комірок (подовжені, рівновисеві) властиві відповідним орієнтаціям, або ж вони можуть здійснюватись для різних кристалографічних напрямків у залежності від умов вирощування.

3. Вивчити роль кристалографічної орієнтації вирощування у формуванні дендритної структури двокомпонентного сплаву.

4. Дослідити вплив ростової структури на закономірності утворення малокутових меж при різних заданих орієнтаціях вирощування.

#### Наукова новизна.

У роботі вперше досліджено еволюцію ростової структури, що залежить не лише від параметрів вирощення, але і від кристалографічної орієнтації. При цьому, на відміну від подібних робіт, застосоване прецизійне завдання орієнтації кристалів, а також широкий інтервал параметрів вирощення, що охоплює область від плоского до дендритного фронту кристалізації. Використані кристали з різною структурою решітки, що дозволило вперше збудувати загальну схему еволюції структури росту і МКМ для типових металевих кристалів.

#### Практична цінність.

Одержані в цій роботі морфологічні закономірності можуть послужити основою для цілеспрямованого модифікування ростової і дислокаційної структури у практиці вирощення монокристалів з завданням розподілом домішок і дефектів.

Виявлені ефекти плитування в сплавах з дендритною структурою дозволяють розробити засади технології, яка передбачає суттєве зниження структурної і концентраційної неоднорідності.

#### Основні положення дисертаційної роботи, що виносять на захист:

1. Вплив орієнтації вирощування монокристалів металевих твердих розчинів на морфологію міжфазової межі і відповідну сегрегаційну субструктуру залежить від ступеня відхилення системи від рівноваги; він нехтовно малий при невеликих відхиленнях; визначає тип в області комірчастого росту; задає геометрію розташування дендритів при великих відхиленнях від рівноваги.

2. В залежності від взаємної орієнтації кристалографічного напрямку вирощування монокристалу і площин, що утворені напрямками переважного росту, характерними типами комірчастої структури є різновісні, подовжені комірки з неперервними міжкомірчаними проміжками, або хаотично розгалужені комірки.

3. Морфологія малокутових меж монокристалів металевих твердих розчинів, починаючи з певної ступені розвитку нестійкого фронту кристалізації, співпадає з характерними типами ростових комірок, що зумовлює характер залежності структурної досконалості монокристалів від напрямку вирощування і анізотропії досконалості монокристалів однієї і такої ж орієнтації.

Апробація роботи. Результати досліджень доповідались на:

VI Міжнародній конференції з росту кристалів, м. Москва, 1980 р.;

X Всесоюзній нараді "Одержання, структура, фізичні властивості і застосування монокристалів тугоплавких і рідких металів", м. Москва;

I Уральській школі з росту кристалів металів та інтерметалідів із розплаву, м. Свердловськ, 1990 р.;

II Уральській школі з росту кристалів металів та інтерметалідів з розплаву м. Свердловськ, 1991 р.;

III Всесоюзній конференції з росту кристалів, м. Харків, 1992 р.

Публікації. Матеріали дисертації опубліковані в 5 друкованих роботах, список яких наведено в кінці автореферату.

Структура і об'єм дисертації. Дисертація складається з вступу, чотирьох розділів, загальних висновків, узагальнення, списку літератури. Дисертація містить 207 сторінок (з них тексту 156 сторінок), таблиць 7, рисунків - 66, посилань на роботи вітчизняних і зарубіжних авторів 158.

### ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, сформульовано її мету і завдання. Наведені основні результати і положення, що винесені на захист.

В першому розділі викладено огляд вітчизняної і зарубіжної літератури з теми дисертації. Розглянуто модельні та феноменологічні теорії росту кристалів з розплаву при реалізації нормального та поширеного механізмів росту.

Проаналізовані публікації, присвячені питанню втрати стійкості плоскої міжфазової поверхні і розвитку комірчастої (дендритної) структури при направленому твердненні бінарних сплавів за нормальним механізмом. Основна увага дослідників звернута на зв'язок структури з ступенем відхилення від рівноваги ( визначається величиною швидкості  $R$ , температурним градієнтом  $G$  і концентрацією домішки  $C$  ). Найбільшим досягненням є критерій Чалмерса (а також його більш точні аналоги, а саме Маллінза-Секерки та ін.)  $\frac{G}{R} < \frac{mC_0(t-R)}{k_2}$ , який задовільно описує перехід від плоского до нестійкого комірчастого фронту.

Деякі теоретичні результати свідчать про значну роль, яку може грати анізотропія  $\sigma$  (поверхневої енергії) та  $B$  (кінетичного коефіцієнту) у формуванні комірчастої структури. Разом з тим існує і точка зору про нехтовну малість цього фактору у порівнянні з іншими ( $R$ ,  $G$ ,  $C$ ). Відомо декілька експериментальних робіт, які свідчать про важливість ролі кристалографічної орієнтації вирощення, однак послідовного вивчення проблеми досі не проводили. Зокрема, не було проведено систематичного вивчення комірчастої структури кристалів, що вирощені в однакових умовах від затравок, що орієнтовані в різних строго заданих кристалографічних напрямках.

В зв'язку з цим не досить послідовно вирішене і питання про взаємозв'язок між морфологією фронту кристалізації і дислокаційною структурою кристалів, що вирощують з розплаву. Одним з найбільше поширених недосконалостей монокристалів, одержаних в широкому діапазоні параметрів росту, є малокутові межі (МКМ), що утворюють в кристалі макро- та мікр мозаїку або блочну структуру. Відомо, що сильний та взаємопов'язаний вплив на розвиток МКМ та структурна досконалість монокристалів взагалі здійснює склад домішок, швидкість і кристалографічний напрямок вирощення. Однак кристалографічний аспект цього впливу в зв'язку із втратою стійкості плоского фронту кристалізації досі практично не вивчений.

На основі аналізу стану питання сформульовані основні цілі дослідження.

У другому розділі описуються методи одержання і дослідження ростової структури металевих монокристалів. Як матеріали вибрали системи  $Al-Si$  (0,1; 0,5; 2; 3; 5; 10 і 15 ат. %  $Si$ ) і  $Ni-Fe$

(33, 45, 67 і 75 ат. %  $Ni$ ,  $Ni_{67}Fe_{33} + 0,01$  ат. %  $C$ ,  $Ni_3Fe + 0,01$  ат. %  $C$ ) з ГПК, а також  $Zn-Cd$  (0,05 і 0,1 ат. %  $Cd$ ),  $Zn-Sn$  (0,07 і 0,5 ат. %  $Sn$ ) з ГШУ структурами.

Монокристали вирощували вертикальним методом Бріджмена, від затравок, вісь яких співпадала з одним із обраних кристалографічних напрямків (  $(001)$ ,  $(110)$ ,  $(111)$ ,  $(11\bar{3})$  і  $(0001)$ ,  $(10\bar{1}0)$ ,  $(11\bar{2}0)$ ,  $(10\bar{1}1)$ ,  $(10\bar{1}3)$  ). Вибір кристалографічних орієнтацій вирощування був обумовлений міркуваннями різної симетрії взаємного розташування напрямку вирощення і напрямків переважного росту. В ряді випадків між затравкою і основною частиною кристалу створювалась зона змінної концентрації другого компоненту, так що різним поперечним перерізам відповідала різна ступінь відхилення від умов існування плоскої міжфазної межі. Одержані монокристали розрізались на зручні для дослідження зразки по різних кристалографічних площинах, вибір яких забезпечував можливість об'ємної реконструкції ростових структур. Було проведено спеціальне дослідження можливого впливу електроерозійної і хімічної різки на структурну досконалість приповерхневих шарів металевих монокристалів, що розрізають, це і забезпечувало вибір способу розрізання в кожному конкретному випадку, в залежності від матеріалу і завдань дослідження.

Металографічні дослідження проводились із використанням оптичних мікроскопів "МЕС-9" і "Неофот-2". Основними методами дослідження дислокаційної структури були рентгенівська топографія на відбиття, метод Гундарева-Есіна і дифрактометричні вимірювання з використанням двохкристального спектрометра.

Основні аналізи складу компонент металевих сплавів проводились методом рентгенівського флуоресцентного аналізу і хімічними методами.

Рентгенівський флуоресцентний аналіз проводився на приладі  $VRA 20$ .

В окремих випадках розподіл другого компоненту і домішок в об'ємі монокристалів проводили за допомогою локального рентгено-спектрального мікроаналізатора (локальність до 1 мкм) на приладах „*Cameca MS-46*“, „*Superprobe-733*“ та на растровому електронному мікроскопі  $BS-300$ , оснащеному рентгенівським

енергодисперсійним мікроаналізатором Link 860-2. Кількісний аналіз виконували за методикою з корегуванням еталонном.

В третьому розділі дисертації викладено результати дослідження морфології комірчастої структури монокристалів різних кристалографічних орієнтацій, одержаних при різному ступені відхилення від рівноваги плоскої міжфазної межі кристал-розплав, яка варіюється зміною швидкості росту  $R$  і концентрації домішки  $C$ . Зроблено спробу вирішити проблему відносного внеску анізотропії поверхневої енергії кристал-розплав у формуванні сегрегаційної субструктури металевих монокристалів, обумовленої втратою стійкості плоского фронту кристалізації.

Як показали дослідження, вплив кристалографічної орієнтації напрямку вирощування на морфологію сегрегаційної субструктури істотно залежить від ступеню відхилення від стійкості плоскої межі. При малому відхиленні (малій рушійній силі процесу) на поверхні поперечного шліфа спостерігаються узли або ноди, форма і хаотичний розподіл яких практично не залежить від орієнтації. З наведених даних випливає, що узлова структура реалізується для всіх напрямків вирощування кристалів з кубічною і гексагональною упаковкою.

Збільшення швидкості вирощування  $R$  або концентрації домішки  $C$  призводить до формування між вузлами перемичок, а подальша зміна морфології істотно відрізняється для різних кристалографічних орієнтацій вирощування. Так у випадку  $Al-Si$  та  $Fe-Ni$  для напрямку  $\langle 001 \rangle$  в поперечних перерізах вузли змінюються різновісними комірками, а в подовжніх перетинах при цьому виявляються витягнуті в напрямку роста елементи, які проходять через весь кристал. Це дозволяє зробити висновок, що в напрямку  $\langle 001 \rangle$  із початково хаотично розташованих вузлів розвивається "олівцева" або волокниста структура, яка є результатом стику щільно упакованих циліндрів. Подібна різновісна в поперечних перетинах структура, яка однак має більш яскраво виражену гексагональну форму, спостерігалась і для кристалів  $Zn-Cd$ ,  $Zn-Sn$ , що орієнтовані в напрямку до базису. В цих же умовах для напрямків вирощування  $\langle 110 \rangle$  ( $Al-Si$ ,  $Fe-Ni$ ) та  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ ,  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  ( $Zn-Cd$ ,  $Zn-Sn$ ) в поперечних перерізах утворюються видовжені комірки, витягнуті в напрямках  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ ,

$\langle 10\bar{1}0 \rangle$  відповідно. В повздовжніх перерізах по площинам  $\{110\}$ ,  $\{11\bar{2}0\}$ ,  $\{10\bar{1}0\}$  відповідно вона виявляється у вигляді регулярних меж, витягнутих вздовж всього кристалу в напрямку тепловідведення, а в повздовжніх перерізах  $\{001\}$  і  $\{0001\}$  кристалу  $\{11\bar{2}0\}$  такі домішкові межі мають нерегулярний характер: виявляються елементи як орієнтовані паралельно осі кристалу, так і ті, що віхляються від неї до найближчих, що лежать в цій площині, напрямках переважного росту  $\langle 001 \rangle$  і  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  відповідно. Подібні нерегулярні структури з різно орієнтованими елементами виявляються і в повздовжніх перетинах кристалів орієнтації  $\langle 111 \rangle$  і  $\langle 11\bar{3} \rangle$ , а їх поперечні перерізи демонструють розупорядковану структуру. Збільшення рушійної сили процесу веде до подальшої еволюції морфології комірчастої структури, що відбиває евалюцію форми міжфазної межі. Так в поперечних перерізах кристалів орієнтації  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ ,  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  після стадії розбиття видовжених комірок на рівновісні їх межі, паралельні площинам  $\{001\}$  і  $\{0001\}$  відповідно, спрямляються, набуваючи строгої кристалографічної направленості та простягаючись на весь переріз кристалу. В поперечних перерізах кристалів  $\langle 111 \rangle$  і  $\langle 11\bar{3} \rangle$  відбувається перехід до структури, утвореної трикутниками і променями відповідно. Ці фігури утворені слідами площин  $\{001\}$  (ГПК) або  $\{0001\}$  (ГШУ). Останні перетворення відповідають переходу до комірчасто-дендритної і далі до дендритної морфології. Саме на цій стадії в кристалах орієнтації  $\langle 111 \rangle$  і  $\langle 11\bar{3} \rangle$  починають проявлятися регулярні кристалографічно орієнтовані елементи сегрегаційної субструктури. На більш ранній стадії, як вже було відзначено, в цих кристалах і в перерізах  $\{001\}$  і  $\{0001\}$  відповідно кубічних і гексагональних кристалів орієнтації  $\langle 110 \rangle$  і  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  має місце нерегулярна структура, що слабо виявляється.

Раніше подібні структури - "що розгалужуються" - з елементами, які орієнтовані як в напрямку тепловідводу, так і в напрямку переважного росту (НПР) і що не мають глибоких міжкомірчастих канавок, виявлялись в деякому інтервалі швидкостей росту прямим спостереженням на двомірному препараті морфології фронту кристалізації прозорих речовин з кубічною решіткою в разі незбіжності напрямків вирощення (НВ) з НПР [1]. Стаціонарні ж (що не розгалужуються) комірки реалізувались лише у випадку збіжності НВ

з одним із НПР ( $\langle 001 \rangle$  в кубічній решітці) і відповідно перпендикулярності до двох інших.

При поширенні виявленого ефекту на тривимірний випадок враховувалось, що напрямком найбільш швидкого росту у об'ємі можуть бути не тільки НПР ( $\langle 001 \rangle$  для кубічних кристалів) але і інші напрямки, що лежать в площині, утвореній НПР (для кубічних кристалів таких площин - три, для ГЦУ - одна площина базису). В перерізі кристалу, що перпендикулярний до такої площини, всі напрямки, що лежать в ній, є напрямками найбільш швидкого росту. Тому умова утворення стаціонарних комірок у об'ємному кристалі формується таким чином.

Стаціонарний ріст має місце в тому випадку, коли НВ або перпендикулярний до всіх НПР, або лежить в площині, що утворена напрямками (двома або більше) переважного росту.

Конкретний вигляд комірок залежить від того, у скількох площинах, що утворені НПР, одночасно лежить НВ. Якщо лише в одній, то стаціонарний ріст реалізується лише вздовж однієї системи вісей, що є лінією перетину тіла кристалу вказаними площинами. Тоді в поперечних перерізах спостерігаються видовжені комірки. Якщо НВ лежить одночасно в двох різних таких площинах, кожна з яких утворена двома НПР, то поверхні комірок в тілі кристалу утворюють на відміну від попереднього випадку не одну, а дві системи паралельних площин, тобто в цьому випадку можливе утворення замкнених комірок. Очевидно, що така ситуація можлива лише у високосиметричних кубічних кристалах, де напрямок вирощення  $\langle 001 \rangle$  лежить одночасно в двох взаємно перпендикулярних площинах  $(010)$  і  $(100)$ .

Близька картина повинна реалізовуватись для ГЦУ кристалів при вирощуванні в напрямку базису  $\langle 0001 \rangle$ . В цьому разі всі НПР лежать в одній площині, а НВ перпендикулярно до неї. З позиції сформульованої умови існує безкінечна кількість площин, що перпендикулярні площині базису і що проходять через вісь вирощування, в яких реалізується стаціонарний ріст. Тобто в цьому разі комірки повинні являти собою ідеальні циліндри, що витягнуті у напрямку росту. Поперечний переріз кристалу має бути утворений лініями ідеально укладених циліндрів, тобто шестикутниками. В разі, коли напрямок вирощення не лежить в жодній з площин, що утворені НПР, стаціонарний ріст неможливий і реалізується

об'ємно-розгалужені структури, що характерні для так званих похилих орієнтацій (  $\langle III \rangle$  ,  $\langle IIS \rangle$  ,  $\langle IO\bar{I}I \rangle$  ,  $\langle IO\bar{I}S \rangle$  ).

Правило, що викладене вище, дозволяє передбачити вид комірчастих структур для кристалів (кубічних та ГШУ), що вирощені в різних кристалографічних напрямках. Відповідні схеми наведені в дисертації.

Подальше збільшення швидкості вирощення  $R$  або концентрації домішки  $C$  спричиняє до формування дендритів, у яких стовбур і вітки мають кристалографічну орієнтацію  $\langle 001 \rangle$  ГПК,  $\langle IO\bar{I}O \rangle$  (ГШУ). Дендритну структуру вивчали для всієї області концентрацій, що відповідає твердому розчину  $Al-Si$  :  
 $C = 2+10 \text{ wag. } \%$  , при різних швидкостях вирощення  $R = 0,4 \div 2,5 \text{ мм/хвил.}$

При твердненні без затравок утворювались кристали, орієнтація котрих у всьому інтервалі швидкостей і концентрацій була довільною. При цьому кристалографічна орієнтація дендритів, що утворюють такі кристали, строго відповідала напрямку  $\langle 001 \rangle$  . У випадку вирощення від затравок монокристал складається з дендритів  $\langle 001 \rangle$  , похилених до кристалографічного напрямку осі вирощення. Збільшення концентрації від 2 до 10 %  $Si$  підвищує дисперсність дендритів (зменшується відстань між вітками другого порядку). При цьому концентрація кремнію в стовбурі практично не змінюється і навіть для зразків з  $C = 10$  вагових %  $Si$  складає не більше 0,3 %. Для всіх орієнтацій вирощення в інтервалі концентрацій від 2 до 12 %  $Si$  і швидкостей  $R < 1,8 \text{ мм/хв.}$  для якого характерний дендритний ріст, спостерігалась плитоподібна структура. Плита являє собою практично безструктурну пластину, що майже не містить кремнію ( $C = 99,95 \%$   $Al$  для всього концентраційного інтервалу). Плити співпадають з площинами  $\{001\}$  , що проходять через дендритні стовбури. Для монокристалів, вирощених в напрямку  $\langle 001 \rangle$  , виявляються дві такі площини, які утворюючи решітку, розбивають кристал на паралелепіпеди, витягнуті вздовж осі вирощення. Для монокристалів  $\langle 110 \rangle$  чітко виявляється одна група площин, що паралельна осі вирощення. Для монокристалів  $\langle 111 \rangle$  існує три групи площин, які дають в поперечному перерізі трикутники, а для орієнтації  $\langle IIS \rangle$  таких груп площин - дві. У той же час, при орієнтації осі росту  $\langle 110 \rangle$  і  $\langle IIS \rangle$  в площинах типу

{001} , що складають великі кути ( $45^\circ$  і  $72^\circ$ ) із віссю кристалу, суцільні плити не утворюються.

Одержані морфологічні дані дозволяють зробити висновок, що утворення плит зумовлене двома факторами – розвитком дендритів в кристалографічних напрямках 001 і послідовною їх коагуляцією. При цьому цей процес відбувається у певному інтервалі параметрів вирошення. Утворення плит відбувається в тому разі, коли час співіснування твердої та рідкої фаз досить великий, а саме, коли локальний час тверднення перевищує час, що необхідний для проходження процесу коагуляції віток  $\tau_3 > \tau_K$ .  $\tau_3$  визначається співвідношенням  $\tau_3 = \frac{T_L - T_e}{G \cdot R}$ , де  $G \cdot R$  має смисл швидкості охолодження, а  $T_L$  і  $T_e$  – температура ліквідуса і евтектики, відповідно. Очевидно, що збільшення швидкості вирошення призводить до зменшення  $\tau_3$  і тому, починаючи з певного значення  $R$  (у нашому випадку 1,8 мм/хв.), процес коагуляції не встигає завершитись до повного тверднення об'єму і плита не утвориться. Збільшення середньої концентрації домішки повинно приводити до аналогічного ефекту, але зникнення плит спостерігалось при значенні  $C$ , близькому до евтектичного. Тобто, швидкість перетворення дендритних віток слабо залежить від середньої концентрації сплаву і визначається головним чином різницею концентрацій в різних ділянках поверхні з різною кривиною.

Показано, що інтенсивність плитоутворення обумовлюється не лише геометрією розташування "плитоутворюючих площин" і відповідному зменшенню  $\tau_3$ . Дійсно, зміна кута  $\varphi$  на  $45^\circ$  ( $\tau_3$  на 30 %) привела до майже повного зникнення плити, тобто до ефекту настільки ж сильному, що і збільшення швидкості в 5 разів. Можна припустити, що головну роль тут відіграють конвекційні потоки, які впливають на кінетику процесу в тим більшій ступені, чим сильніше відхилена "плитоутворююча площина" від вертикалі. У цьому випадку потік розплаву, який вирівнює концентраційні градієнти у міжвітті, запобігає процесові коагуляції віток. В реальному випадку утворення плити, з усієї видимості, визначають два етапи. На першому відбувається процес збільшення радіусу бокових віток за рахунок перевідкладення речовини на них з віток більш високих порядків. А на другому – злиття сусідніх бокових віток. Згідно з проведеннями оцінками, лімітуючою стадією процесу є перший етап.

Процес перетворення через коагуляцію спостерігають не лише в дендритній області, але й в області комірок. Відмінність полягає в тому, що в останньому випадку, коагулюють не бокові вітки, а сусідні циліндричні комірки.

В четвертому розділі дисертації приведені дані з морфології малокутових меж монокристалів різних кристалографічних орієнтацій, що в поєднанні з результатами попереднього розділу дозволяє розглянути взаємодію дислокаційної та сегрегаційної (комірчастої) субструктур, а також оцінити роль останньої у формуванні мозаїки, утвореної МКМ.

Виявлено суттєву відмінність характеру мозаїчної структури, що формується в умовах збереження плоскої поверхні розділення фаз і у випадку комірчастої морфології міжфазної межі. Це простежується на прикладі кристалів алюмінію, цинку і сплавів *Ni-Fe*. У останньому випадку плоска форма фронту кристалізації зберігалась при швидкостях вирощення 0,08 і 0,3 мм/хв, а також на початкових ділянках (до 2/3 об'єму кристалу) при швидкості 0,6 мм/хв. У всіх випадках збільшення рушійної сили процесу кристалізації приводило до зниження структурної досконалості монокристалів, що одержували: збільшення кількості малокутових меж, збільшенню дезорієнтовок між елементами мозаїки. У випадку кристалів  $Zr_5$  і  $Zr_4$ , що вирощені в умовах збереження плоскої поверхні розділення фаз, практично для всіх досліджених кристалографічних орієнтацій вісі росту вдавалось уникнути формування МКМ. Але, якщо внаслідок будь-яких причин (при тих самих умовах вирощення) такі межі утворювались, їх форма і просторове розташування в тілі кристалу суттєвим чином залежали від його кристалографічної орієнтації. Так, для кристалів орієнтації  $\langle 0001 \rangle$  мозаїчна структура мала приблизно рівновісну форму, для  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  і  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  характерною виявилась система взаємно перпендикулярних в перерізах меж, при чому переважними були межі, площини яких співпадали з повздовжніми кристалографічними площинами типу  $\{11\bar{2}0\}$  і  $\{10\bar{1}0\}$  відповідно. В кристалах чистого алюмінію також, межі, що проходили через всю їх довжину, переважно розташовувались в повздовжніх площинах  $\{110\}$  для орієнтації  $\langle 110 \rangle$ ,  $\{211\}$  для  $\langle 111 \rangle$ , а у випадку орієнтації  $\langle 11\bar{3} \rangle$ , площина меж складала невеликий кут з віссю кристалу. Крім того, кристали *Ni-Fe* орієнтації  $\langle 110 \rangle$  (особливо початкові ділянки при

швидкості 0,6 мм/хв) демонстрували систему меж, що лежать в позадвожніх площинах  $\{001\}$  і  $\{110\}$ , а у випадку орієнтації

001 мозаїка мала приблизно рівновісний характер. Таким чином, на стадії росту, що характеризується плоским фронтом і відсутністю значних сегрегацій, ефект розчиненої домішки у випадку  $Zn$  не приводив до формування МКМ, а збільшення швидкості вирощення для  $Ni-Fe$  вело до зниження ступеню їх досконалості, наростання числа і потужності субмеж, тоді як форма останніх ( $Zn$ ,  $Al$ ,  $Ni-Fe$ ) визначається, по всій видимості, анізотропією пластичних характеристик кристалів.

Картина істотно змінюється при зміні умов росту, що приводять до втрати стійкості плоского фронту і утворенню домішкових субструктур. В поперечних перерізах кристалів орієнтації  $\langle 001 \rangle$  і  $\langle 0001 \rangle$  мозаїка не змінює своєї ізотропної форми, в той час, як для орієнтацій  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ ,  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  в поперечних перерізах спостерігається тенденція до розташування МКМ вздовж меж видовжених комірок. При достатньо розвинутій комірчастій структурі відбувається вибудова МКМ вздовж домішкових сегрегацій: в поперечних перерізах кристалів  $\langle 001 \rangle$  і  $\langle 0001 \rangle$  рівновісні субзерна повторюють форму рівновісних, а в поперечних перерізах орієнтацій  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ ,  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  - повторюють форму видовжених комірок або їх блоків. Ефект відслідження формою субзерен форми ростових комірок реалізується незалежно від досконалості кристалу. Тобто, незважаючи на збільшення кутів розузгодження блоків мозаїки, можливий такий перерозподіл субмеж, в результаті якого реалізується істотне зниження дезорієнтації у певних кристалографічних перерізах кристалу.

Таким чином, в монокристалах металевих твердих розчинів на стадії комірчастого росту роль домішки у формуванні дислокаційної структури істотно змінюється у порівнянню плоского кута фронту кристалізації. Існування сегрегаційної субструктури нав'язує певну морфологію субмежам незалежно від їх середньої дезорієнтації.

Розглянемо більш детально випадки утворення рівновісних, видовжених і нерегулярних комірок.

Рівновісні комірчки (характерні для орієнтації  $\langle 001 \rangle$  ПЦК і  $\langle 0001 \rangle$  ПЦУ кристалів). Як було вже відзначено, такі комірчки є результатом утворення "олівцевої" структури, тоді як вихідна

циліндрична форма кристалу виявляється складається з менших циліндрів, межі яких не розвітляються, а проходять через всю його довжину. Внутрішні області кожного такого малого циліндра – волокна практично не містять МКМ, а біля межі можливе збільшення їх щільності. Взаємодія комірчастої структури і проростання з затравки границь грубої полосчастості відбувається так. Конфігурація і потужність межі можуть залишатись практично незмінними, але вона набуває хвильову форму, що відповідає окресленням рівноосних комірок, по межах яких МКМ він перетинає кристал. Може також відбуватись зміщення межі в цілому до периферії або навпаки – до центру кристалу, в залежності від макроформи фронту кристалізації – опуклої чи ввігнутої. Таким чином, в цьому випадку змінюється лише масштаб і деякі особливості структури, а її характер лишається таким самим, як і у чистому металі.

Видовжені комірки ( $\langle 110 \rangle$  ПЦК,  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ ,  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  ПЦУ кристалів). Цей випадок відрізняється від попереднього не тільки геометричною формою стаціонарних комірок. Як показано в гл. 3, в тому разі крім стаціонарних між'ячейістих меж, що проходять через весь кристал і співпадають з кристалографічними площинами  $\{001\}$  і  $\{00\bar{1}\}$ , існують також розгалуженні межі, перпендикулярні до перших, протяжність яких обмежена товщиною окремої платівки. Вважаємо, що вплив цих меж на МКМ суттєво різний.

Якби були тільки межі подовжених комірок, що проходять через кристал, то подібно до попереднього випадку спостерігалось б розбиття структури МКМ, характерної для чистого металу (лише в даному разі на пластині). Однак в дійсності відбувається ще й помітний вихід МКМ з тіла пластини до їх меж, або до верхньої поверхні кристалу. Особливо наочно це демонструється взаємодією домішкової субструктури з смугастими межами, що проростають із затравки. Розміщена попередньо в повздовній площині  $\{110\}$  така межа відчуває по мірі розвитку домішкової субструктури деякий збурюючий вплив з боку останньої. З одного боку, її ділянки, що перетинаються з площинами  $\{001\}$  стаціонарних домішкових субмеж, виявляються закріпленими, а з іншого, ділянки, що лежать в областях комірок, які розвітляються під їх впливом, прагнуть просунутись у напрямках  $[1\bar{1}0]$  або  $[\bar{1}10]$  до бокової поверхні кристалу. Результатом цього процесу є повна перебудова межі із

формуванням ділянок, що перпендикулярні до вихідних і співпадають з площинами  $\{001\}$  стаціонарних меж комірок. Необхідно відмітити деякі особливості, властиві кристалографічному напрямку вирощення  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  ГЦУ кристалів. Внаслідок збігу одного з НПР з повздовжньою віссю кристалу, існує можливість формування в цьому випадку на етапі розбиття подовжених комірок на рівновісні відносно подовжених сегрегаційних меж, що витягнуті в напрямку вирощення і лежать в повздовжніх площинах типу  $\{11\bar{2}0\}$ .

Похилені орієнтації. У випадку похилених орієнтацій (особливо  $\langle III \rangle$  ГЦК кристалів) існують лише комірки, що розвітлюються під різними кутами від осі кристалу до його бокової поверхні (для  $\langle III \rangle$  всі три кути дорівнюють  $45^\circ$ ). В цьому разі не утворюються протяжні бар'єри, що проходять крізь весь кристал і в той самий час існують фактор, який сприяє виведенню МКМ з тіла кристалу. Тому кристал  $\langle III \rangle$  у найбільшому ступені вивільняється від МКМ, і від меж, що проростають із затравки.

Приведені результати свідчать про істотний вплив кристалографічного напрямку вирощування на структурну досконалість монокристалів, розбавлених ГЦК і ГЦУ твердих розчинів. Як було відзначено, найбільша ступень досконалості властива кристалам, які вирощені в напрямку  $\langle III \rangle$ . У випадку орієнтацій  $\langle I10 \rangle$ ,  $\langle I1\bar{2}0 \rangle$  і в певній мірі  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ , існує анізотропія розподілу МКМ в різних кристалографічних перерізах одного й того ж кристалу, причому в одних перерізах дезорієнтації можуть не перевищувати декількох кутових мінут, тоді як в інших досягають величини в декілька градусів. На противагу до таких орієнтацій в поперечних перерізах кристалів, що вирощені в напрямках  $\langle 001 \rangle$  і  $\langle 0001 \rangle$ , спостерігають близьку до рівновісної форми мозаїку і відсутній суттєвий модифікуючий вплив сегрегаційної структури на МКМ, що приводить до характерних результатів, подібних описаним у двох попередніх випадках.

Вислідна субструктура утворена МКМ різного походження. По-перше, це субмежі, що проростають із затравки або утворюються поблизу фронту кристалізації і виходять на фазову межу. По-друге, в глибині кристалу позаду фронту на сегрегаціях, що утворюються, зароджуються окремі дислокації і їх накопичення, котрі можуть утворювати межі за механізмом, що близький до полігонізації. Однак поза залежність від їх походження, кристалографічні особливості

структури МКМ зумовлені структурою комірчастого фронту кристалізації, котра задає геометрію домішкових сегрегацій, що утворюються в процесі росту.

Вважаємо, що приведені результати однозначно свідчать про вирішальну роль міжкомірчастих меж у формуванні певної морфології мозаїчної структури. Обговорені експериментальні результати відносяться до металів із різною структурою і пластичними властивостями; між тим, одержані дані з морфології сегрегаційної і дислокаційної (МКМ) структур виявляють схожі тенденції, що може свідчити про достатню спільноту простежених закономірностей.

### ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Вплив кристалографічної орієнтації вирощування металевих монокристалів на морфологію фазової межі і відповідну структуру домішкових сегрегацій істотно залежить від ступеня відхилення системи від рівноваги. Ним можна нехтувати на початковій стадії втрати рівноваги плоского фронту і утворення структури вузлів (нод).

2. В області комірчастого росту орієнтація вирощування контролює утворення яскраво виражених стаціонарних (видовжених, рівновісних), або розгалужених комірок. У першому випадку утворюються неперервні протяжні домішкові сегрегації, тоді як у другому - характерні хаотично розміщені ділянки, відносно менш збагачені домішками. Реалізація різних типів структури пов'язується з можливістю стаціонарного росту елементів структури тільки вздовж певних кристалографічних напрямків (площин, утворених напрямками переважного росту).

3. На стадії дендритного росту морфологія кристала визначається тільки взаємною орієнтацією вісі вирощування і НІР дендритів. Повільне затвердіння дендритних кристалів (на прикладі  $Al-Si$ ) супроводжується утворенням плит, співпадаючих з стовбурами вихідних дендритів, що відповідає кристалографічним площинам  $\{001\}$  кубічної решітки.

4. Комірчаста й дендритна структура є найбільш впливовим фактором, який контролює морфологію субзерен в монокристалах металевих твердих розчинів. Більша частина малокуткових меж вистроюється впродовж меж комірчастих волокон або дендритів, в результаті

чого морфологія субзерен, починаючи з деякого ступеня розвитку комірчастого фронту кристалізації, відтворює морфологію стаціонарних комірок (дендритів) – подовжених чи рівновісних, в залежності від напрямку вирощування.

5. Ступінь структурної досконалості монокристалів залежить від кристалографічного напрямку їх вирощування і виявляє характерну кристалографічну анізотропію в кристалах із заданим напрямком. Це обумовлено орієнтаційною залежністю морфології комірчастої або дендритної структури.

### Л і т е р а т у р а

І. Борисов А.Г., Федоров О.П., Маслов В.В. Особливості дендритної і комірчастої морфології фронту при вирощенні кристалу в різних кристалографічних напрямках // Кристалографія. – 1991. – Т. 36. – Вип. 5 – С. 1267.

Основні результати дисертації опубліковані в роботах:

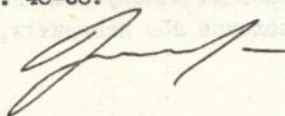
1. Засімчук І.К., Живолуб Є.Л., Овсієнко Д.Є. Субструктура залізонікелевих монокристалів в залежності від умов вирощування і складу сплаву // Тугоплавкие металлы, сплавы и соединения с монокристаллической структурой. – М.: Наука, 1984. – С.108-115.

2. Засімчук І.К., Живолуб Є.Л., Павлова Є.П. Кристалоструктурні порушення, що виникають поблизу поверхні при різанні металевих монокристалів електроерозійним та хімічним методами // Поверхность. – 1984. – № 9. – С. 142-148.

3. Живолуб Є.Л., Засімчук І.К. Кристалографічні аспекти розвитку полосчастої структури в монокристалах цинку, що вирощені з розплаву // Металлофізика. – 1988. – Т. 10. – № 4. – С. 53-60.

4. Живолуб Є.Л., Федоров О.П., Овсієнко Д.Є. Комірчаста і дендритна структура монокристалів  $Al-Si$ , вирощених в різних кристалографічних напрямках // Металлофізика. – 1991. – Т. 13. – № 11. – С. 81.

5. Федоров О.П., Живолуб Є.Л. Про механізм формування плито-подібної структури в сплавах  $Al-Si$  // Металлофізика. – 1991. – Т. 13. – № 12. – С. 48-58.



Підп. до друку 22 04 95 р. Формат 60x84/16. Папір оvs.  
Друк. оvs. Умов. друк. л. 1.5. Умов. фарб.-відб. 7,5  
Обл.-вид.л. 0,3 . Тираж 60 прим. Замовлен. 857

---

Інститут проблем матеріалознавства  
ім. І.М.Францевича АН України  
252680, Київ-680, ДСП, вул.Кржижанівського, 3.

Дільниця Оперативної поліграфії  
Інституту проблем матеріалознавства  
ім. І.М.Францевича АН України  
252680, Київ-680, ДСП, вул.Кржижанівського, 3.

AB 27.330

**AB 27.330**