

ПРЕВРАЩЕНИЕ МАРТЕНСИТНОГО ТИПА В МОНОКРИСТАЛЛАХ ГАЛОГЕНИДОВ КАЛИЯ

Ю. Ф. КОЗЛОВ

Введение

После облучения в реакторе и некоторой выдержки при комнатной температуре в монокристаллических образцах хлорида и бромиды калия часто наблюдаются значительные по размерам бесцветные рекристаллизованные зоны. Процесс последовательной закономерной перестройки кристалла развивается из зародышей на поверхности образцов. При этом в глубь кристалла прорастают равновесной формы, ориентированные в положение, близкое двойниковому, зерна новой фазы, обладающие химическим составом и структурой материнского кристалла. Во всех случаях рост зерен в области их выхода на поверхность образца сопровождается образованием рельефа, характерного для мартенситных превращений. Согласно определениям, приводимым в [1, 2], рассматриваемое превращение может классифицироваться как мартенситное.

Обычно под мартенситными понимаются самоподдерживающиеся бездиффузионные превращения в некоторых металлах, по природе подобные переходам первого рода. Отмечаемая в [3] родственность пластической деформации двойникованием и мартенситных превращений (м. п.) основывается не только на сходстве внешних проявлений. Аномалия пластических свойств некоторых металлов при низких температурах непосредственно связывается с низкотемпературным полиморфизмом [4]. В процессах, осуществляющихся кооперативным перемещением атомов, существенной является ориентационная устойчивость решетки. Эта мысль последовательно проводилась в работах Степанова [5]. В теории м. п. Шайля [2] предполагается, что при температуре превращения исходная решетка становится неустойчивой.

Щелочногалогенидные кристаллы (щ. г. к.) существенно отличаются от известных материалов, подверженных м. п., типом связи, энергией связи, отсутствием аллотропических переходов при нормальных условиях во всем температурном интервале их существования. Пластическая деформация этих кристаллов путем двойникования возможна при относительно высоких температурах [6, 7, 8]. В интервале отношений ионных радиусов 0,73—1,0, исходя только из электростатического взаимодействия, более выгодной структурой их могла быть структура C_s , Cl . Возможность существования структуры $NaCl$ в этом интервале объясняется увеличивающейся взаимной поляризацией ионов [9, 10]. Согласно [11] KCl и KBr при комнатной температуре обладают резко выраженной упругой анизотропией, связанной с отклонением симметрии распределения зарядов во внешних слоях ионов от сферической. Таким образом, по крайней

мере в КС1 можно было ожидать аномалий, связанных с неустойчивостью решетки.

Изучение низкотемпературного самоподдерживающегося двойниковаия в щ. г. к. само по себе представляет известный интерес. Кроме того, наблюдаемое структурное изменение указывает на возможность влияния отмеченных структурных особенностей на процессы нарушения и восстановления решетки кристаллов во время облучения и после него.

Краткое описание превращения и некоторые результаты наблюдений

Под наблюдением находились образцы из монокристаллов, выращенных из расплава солей марки Х. Ч. и Ч. Д. А. Кристаллы выращивались в фарфоровых тиглях на воздухе и после изготовления специально не отжигались. Поверхность образцов после скалывания дополнительно не обрабатывалась. Во время наблюдений образцы находились при температуре $18 \pm 4^\circ\text{C}$.

Одним из важных результатов наблюдений можно считать установление факта, что из рассматриваемого ряда кристаллов только в КС1 превращение имеет место без применения специальных мер. В кристаллах КВг превращение идет после облучения их в реакторе. В КД превращение наблюдалось значительно реже, только после облучения в деформированных областях кристалла. В других кристаллах превращение не наблюдалось.

Гексаэдрические зерна мартенситной фазы в щ. г. к. имеют четкое пирамидальное строение (рис. 1). Полосы, благодаря которым разли-

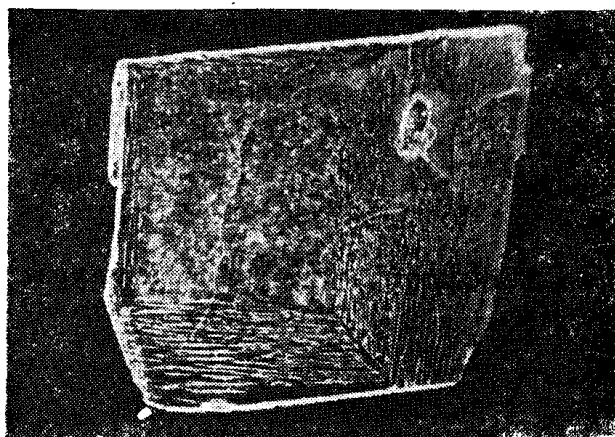


Рис. 1. Пластина мартенситного зерна из облученного монокристалла хлорида калия

чаются пирамиды роста, представляют собой следы скольжения. Из геометрии и последовательности появления следов пластической деформации можно сделать вывод, что в процессе превращения некоторое время идет основная деформация с накоплением упругой энергии несоответствия решетки. После достижения некоторого критического ее значения в мартенситном зерне, в непосредственной близости от границы раздела фаз, развивается скольжение. Примеси, которым отводится существенная роль в проявлении

пирамид роста в случае роста кристаллов из раствора, здесь играют второстепенную роль, в той мере, в какой они участвуют в упрочнении и разупрочнении кристалла. Неправильности строения пирамид роста не связываются с неравномерностью распределения примесей в исходном кристалле, зато легко просматривается зависимость их от упругого противодействия материнского кристалла. В области выхода зерна на поверхность расстояние между областями скольжения согласуется с размерами ступенек рельефа.

В необлученных кристаллах КС1 грани зерна обладают выпуклой, линзовидной формой. Линзовидная форма поверхности раздела являет-

ся характерной для м. п. и указывает на существование упругого взаимодействия между мартенситной и материнской фазой. В кристаллах, упрочненных облучением, зерна обладают более правильной формой.

Следы скольжения в мартенситной фазе представляют группы уплощенных, каплеобразных пор (рис. 2 а и рис. 2 б). Внешне, по геометрии, в общем случае они напоминают размноженные петли дислокаций, переходящие в параллельные плоскости, в плоскости скольжения $[110]$. В некоторых случаях группы представляют сплошную пору, непрерывно переходящую через $[110]$ в параллельную плоскость, так что слой пирамиды роста декорируется почти сплошной пирамидальной порой, обращенной основанием в сторону роста зерна. Для полноты сходства группы пор с петлями дислокаций рис. 2 а следует сравнить с фото 25 и 26 [12], изображающими декорированные медью дислокации в кремнии. Можно предположить, что сходство здесь не только внешнее. Скопление дислокаций в области скольжения создает поле напряжений, которые интенсифицируют диффузию вакансий к ядру скопления. Пирамидальные поры в слоях, ступеньки на гранях растущего зерна могут служить признаком слоистого роста фазы.

Мартенситные зерна облученных кристаллов КС1 благодаря декорированным вакансиями следам скольжения имеют четко выраженное слоистое строение. Как отдельные видимые поры, так общий их объем заметно больше, чем в необлученных кристаллах. Группы из пор в необлученных кристаллах так часто расщепляются и переходят в другие плоскости скольжения, что пирамиды роста имеют скорее волокнистое строение, чем слоистое. Изменение в схеме скольжения после облучения здесь аналогично наблюдаемому при пластической деформации других материалов после упрочнения или облучения.

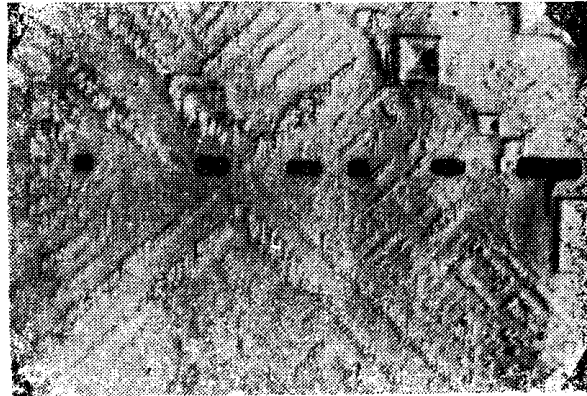


Рис. 2 а

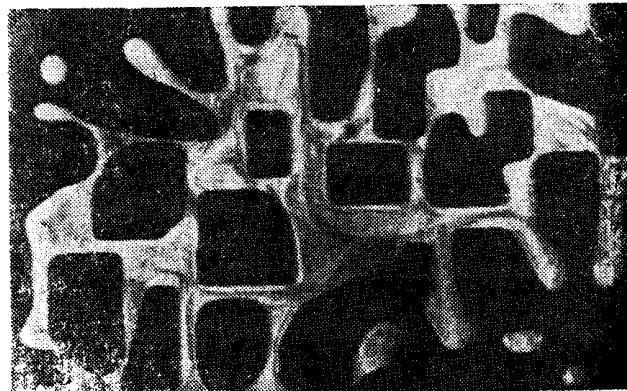


Рис. 2 б. Вид группы пор во взаимно перпендикулярных направлениях в зерне облученного хлорида калия. Увеличение 300 X.

а — выход пор на поверхность скола, «розетка» саморастворивания.
б — свет рассеивается на объединенной группе пор

Кинетика превращения и действие различных факторов

Видимые зародыши фазы возникают быстрее на свежих сколах относительно старых кристаллов. Скрытый период для кристаллов КС1 составляет 4—6 месяцев, т. е. соответствует первой стадии старения [13]. По некоторым признакам потенциальные зародыши, на которых впоследствии при благоприятных условиях растут зерна, закладываются при выращивании монокристалла. Повышение концентрации зародышей может быть достигнуто облучением.

При неизменных внешних условиях и при отсутствии каких-либо воздействий изменение скорости роста зерна в направлении нормали к поверхности раздела фаз имеет периодический характер. В фиксированных случаях наблюдалось до четырех периодов, включающих ускорение и замедление роста. В облученных кристаллах того же химического состава наблюдается один период. Моменту торможения роста всегда соответствует сгущение следов скольжения. Сгущение следов сменяется интенсивным дроблением их. Область дробления интенсивно рассеивает свет. Картина травления поверхности в области замедления процесса напоминает декорированную картину перемены винтовыми дислокациями плоскостей скольжения (фото 56 [12]). В облученных и необлученных кристаллах величина зон, соответствующих периодам, отличается по размерам и составляет 1,0 и 0,3 см соответственно. На пересечении зон сгущения смежных пирамид роста чаще всего наблюдается изменение направления роста на перпендикулярное и «захват» растущим зерном областей непревращенного материнского кристалла.

В одном и том же образце, в его смежных областях, в один и тот же момент времени скорости развития отдельных зерен могут существенно отличаться. Они малы по абсолютной величине в сравнении со скоростью образования мартенсита в стали, но достаточно велики, чтобы указывать на бездиффузионный способ превращения. В период ускоренного развития зерна абсолютная скорость нормального перемещения границы фаз может характеризоваться величиной 0,1 см/сутки. Скорость развития слоев может оцениваться величиной значительно большей.

Границы слабо разориентированных блоков материнского кристалла не являются препятствием для развития зерна, зерно в блочном кристалле также вырастает блочным. Достаточно провести на поверхности образца риску иглой или индентором, чтобы прекратить в дальнейшем превращение в значительной области кристалла. Царапины на поверхности дают зародыши скольжения, легко развивающиеся в целые области скольжения [14]. Таким образом, области скольжения в матрице являются трудно преодолимым препятствием для распространения фазы.

Кроме аккомодационных напряжений, периодически снимающихся скольжением в мартенситной фазе, можно предположить существование напряжений, обусловленных несоответствием относительных объемов фаз. Накопление энергии несоответствия объемов может привести к развитию пластической деформации матрицы, к торможению процесса. Малые пластически деформированные зоны в матрице зерно обходит, окружая его облаком пор (рис. 1). Объяснение периодичности развития мартенситных зерен вытекает из изложенного.

На поверхности образцов КС1, облученных большими интегральными потоками нейтронов, часто наблюдаются поликристаллические корки, рекристаллизация в этих случаях не распространяется далее чем на 0,01 см. В контрольных образцах в то же время вырастают отдельные зерна с размерами $0,2 \times 0,2 \times 0,3$ см. Таким образом, в наличии двойное действие облучения: стимулирующее, выражающееся в увеличении концентрации потенциальных зародышей, и подавляющее — в относи-

тельном уменьшении зерен. Нейтронное облучение и дополнительные механические напряжения могут стимулировать и тормозить мартенситное превращение в стали [15]. Подобное действие указанных факторов в нашем случае можно объяснить их способностью создавать как напряженные области кристалла, способствующие зарождению фазы, так и области скольжения, препятствующие ее развитию.

Различие относительных объемов в нашем случае может быть обусловлено различием дефектности решеток фаз. Тогда увеличение расстояния между сгущениями в облученных кристаллах может указывать на сравнимую дефектность превращенной и непревращенной областей кристалла.

Явления на поверхности

В дополнение к изложенному следует остановиться на особенности поведения поверхности сколов мартенситного зерна. Эта особенность заключается в способности ее к саморастравливанию. Поверхность обычных, контрольных образцов и сколов непревращенной области кристалла КС1 благодаря умеренной их гигроскопичности долгое время остается чистой. Изображенные поверхности сколов на рис. 3 а и 3 б получены

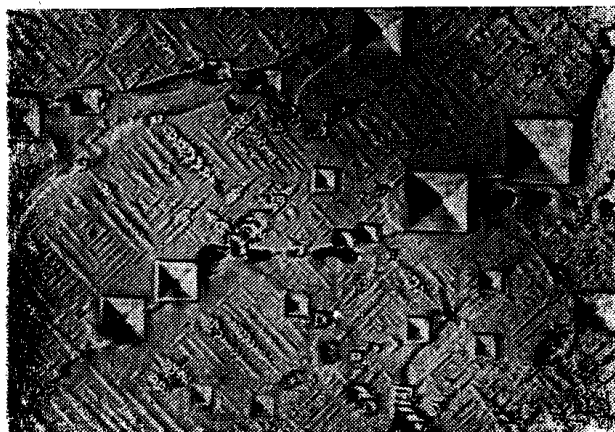


Рис. 3 а. Картины саморастравливания и результат кратковременного действия уксусной кислоты на поверхность скола мартенситного зерна из необлученного кристалла.
а — система крупных и мелких ямок саморастравливания

через несколько минут после изготовления сколов без применения каких-либо травителей. Крупные ямки саморастравливания укладываются в известные схемы расположения выходов полупетель дислокаций в системе плоскостей скольжения. Выходы петель на рис. 3 а связываются с краями расщепленного слоя из пор. Часто выходы дислокаций, декорированные саморастравливанием, являются продолжением группы пор в плоскости [100].

«Розетки из малых ямок травления легко убираются действием травителя, но в конце естественного развития представляют образования правильной скелетной формы. Дно образований наклонено к поверхности скола, края образуют значительные уступы (рис. 3 б). Если представить

действие «травителя» постоянным и учесть форму ямок травления, то розетки получаются при прерывистом движении незакрепленных краев винтовых дислокаций в плоскостях скольжения зерна. Наблюдаемое

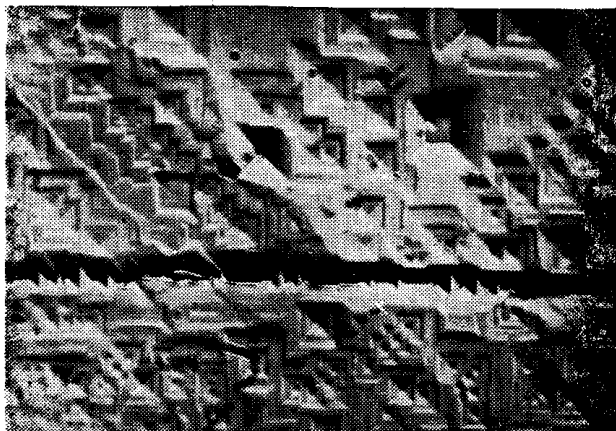


б — одна из последних стадий развития «розеток». Снимки сделаны через несколько минут после образования поверхности.

явление демонстрирует возможный путь быстрой перестройки кристалла при низких температурах. Независимо от механизма образования ямок травления явление подтверждает существование значительной напряженности мартенситного зерна. Травимость поверхности скола в необлученном и облученном кристалле под действием обычных травителей сравнима с травимостью поверхности облученных в реакторе кристаллов (рис. 3 в).

Заключение

Факт наблюдения превращения, обладающего всеми необходимыми признаками мартенситного превращения, именно в тех кристаллах, которые отличаются от родственных указанными существенными особенностями, является подтверждением правильности проведенной классификации, правильности развиваемого представления о внутренней природе превращения. Этот факт позволяет также сделать вывод, что мартенситное



в — ямки травления кислотой в области слоя из пор (темная полоса). Увеличение 300 X

превращение не частное, характерное для узкой группы материалов явление, а более общее физическое явление, свойственное кристаллическому состоянию.

На рассмотренном примере подтверждается мысль [16], что двойникование следует понимать не как случайный процесс, развивающийся на гранях кристалла, но как проявление стадийности развития кристаллического состояния. Вероятно, особенности строения внешних электронных слоев ионов, изменяемость их в зависимости от окружения играют существенную роль не только в процессах формирования кристалла из разных сред, но и в процессах перестройки кристалла под действием внутренних и внешних сил.

Изучение спонтанного, гетерогенно зарождающегося самоподдерживающегося двойникования ставит вопрос о причинах, вызывающих явление, о механизме автокатализа. Начало процессу дают достаточно мощные нерегулярности решетки. Можно предположить, что возможность продолжения процесса в основном определяется ориентационной неустойчивостью решетки. Процесс контролируется диффузией в полях возникающих напряжений. Механизм превращения — дислокационный. В процессе расходуется часть энергии связи, которая в силу дефектности реальных кристаллов обычно не используется.

Автор выражает благодарность за постоянное внимание к работе и обсуждение результатов профессору А. А. Воробьеву.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Курдюмов. Изв. АН СССР, отд. матем. и ест. наук, с. хим., 2, 271, 1936.
2. Б. А. Билби, И. В. Христиан. УФН, 70, 3, 515, 1960.
3. М. В. Классен-Неклюдова. Механическое двойникование кристаллов, Изд. АН СССР, 1960.
4. И. А. Гиндин, Б. Г. Лазарев, Я. Д. Стародубцев, В. И. Коткевич. ЖЭТФ, 35, 802, 1957.
5. А. В. Степанов. Изв. АН СССР, с. физ., 17, 342, 1953.
6. Н. А. Бриллиантов, И. В. Обреимов. ЖЭТФ, 7, 8, 878.
7. М. В. Классен-Неклюдова. ЖЭТФ, 12, 9, 349, 1942.
8. А. В. Степанов, А. В. Донской. ЖЭТФ, 24, 7, 161, 1954.
9. Г. Б. Бокий. Кристаллохимия, Изд. МГУ, 1960.
10. Г. Лейбфрид. Микроскопическая теория механических и тепловых св. кристаллов. Изд. ФМЛ, М.—Л., 1963.
11. Л. А. Калинин. Кристаллография, 7, 4, 639, 1962.
12. Дислокации и механические свойства кристаллов. Сборн. перев. под ред. М. В. Классен-Неклюдовой, ИИЛ, 1960.
13. М. Н. Трескина. Старение твердых растворов (дисс.), Томск, ТПИ, 1961.
14. Э. М. Надгорный, А. В. Степанов. Кристаллография, 8, 4, 641, 1963.
15. А. И. Захаров, О. П. Максимова. ДАН СССР, 114, 1195, 1957.
16. Л. А. Варданянц. Триада теория двойниковых образований минералов. Изд. Арм. ССР, Ереван, 1950.