

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. ЛИХТМАН и Б. М. МАСЛЕННИКОВ

**К ВОПРОСУ О КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО  
РАСПЛАВА**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 5 IV 1949)

Процесс кристаллизации металлического расплава и образования твердой фазы с различной степенью дисперсности обычно связывается с числом центров кристаллизации (числом зародышей) и скоростью их роста.

Можно считать установленным <sup>(1)</sup>, что вблизи от температуры кристаллизации в жидкой фазе уже содержатся зародыши будущей твердой фазы в виде отдельных лабильных атомных комплексов, внутри которых пространственное расположение атомов составляет кристаллическую решетку. Такие атомные комплексы не являются устойчивыми образованиями; они легко распадаются и вновь образуются, участвуя, как «броуновские частицы», в тепловом движении внутри жидкости. Рентгенографическое исследование жидкости при температуре, близкой к температуре кристаллизации, отчетливо показывает ближний порядок в относительном расположении атомов <sup>(2)</sup> при отсутствии дальнего порядка, который, как известно, является характерным свойством твердого кристалла.

По установившейся точке зрения, в обычных процессах кристаллизации происходит усиленный рост многочисленных зародышей, охватывающий всю массу расплава. Рост отдельных кристалликов продолжается до тех пор, пока они не сомкнутся с другими растущими кристалликами и не заполнят тем самым весь объем расплава. Возникшая таким образом поликристаллическая структура той или иной степени дисперсности в дальнейшем фиксируется при остывании металла. В том случае, когда удается создать незначительное число зародышей в очень малой части объема расплава, в результате взаимной конкуренции растущих зародышей один из них может оказаться в более благоприятном положении, и тогда он будет беспрепятственно прорасти в глубь расплава, образуя монокристалл.

Такое описание процесса кристаллизации металлического расплава, восходящее к Тамману, неполно и нуждается в существенном дополнении. Металлический расплав в обычных условиях начинает кристаллизоваться по периферии: у стенок сосуда и со свободной поверхности, и лишь постепенно граница твердого металл/расплав перемещается в глубь расплава. Кристаллические зерна, расположенные на этой границе, неизбежно будут втянуты в самопроизвольно протекающий процесс собирательной рекристаллизации, всегда связанный с убылью свободной энергии системы.

Практическая возможность осуществления этого процесса рекристаллизации, т. е. достаточно высокая его скорость, определяется исключительно высокой подвижностью атомов твердого тела при температуре

кристаллизации. Таким образом, в действительности при кристаллизации должны иметь место два процесса — процесс дальнейшего наращивания твердой фазы на границе металл/расплав и процесс собирательной рекристаллизации на этой границе в твердой фазе.

Роль собирательной рекристаллизации в формировании микроструктуры металла, т. е. его дисперсности, достаточно велика при не слишком высоких скоростях охлаждения расплава, а при медленном охлаждении эта роль становится решающей. Регулируя скорость охлаждения металлического расплава и тем самым ускоряя или замедляя процесс собирательной рекристаллизации, можно получать металл с любой заданной дисперсностью вплоть до монокристалла, независимо от формы сосуда и способа отвода тепла.

Для проверки этого положения мы помещали стеклянную пробирку диаметром до 2 см, наполненную расплавленным свинцом, в ванну с 4 кг расплавленного олова, нагретого на 20—30° выше точки плавления свинца (уровень свинца в пробирке на 1,5—2 см ниже уровня олова в ванне). После выключения печи большая масса расплавленного олова

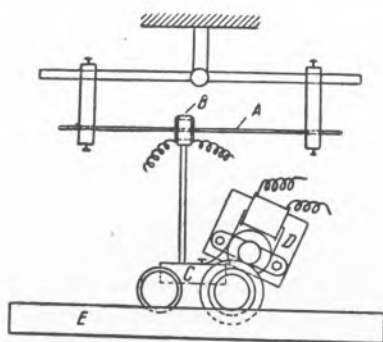


Рис. 1

медленно остывала. Когда температура олова опускалась ниже 250°, пробирка с застывшим свинцом извлекалась из ванны. В 10 подобных опытах мы неизменно получали в пробирке монокристалл свинца. Аналогичные опыты с цинком и кадмием в свинцовой ванне и с оловом в ванне из сплава Вуда дали тот же результат.

Вторая серия опытов состояла в том, что поликристаллическая проволока олова (а также свинца, цинка и алюминия) диаметром до 1 мм помещалась в тонкостенную кварцевую трубку А специально сконструированного прибора, изображенного на рис. 1. Печь В из нихромовой проволоки в форме тора перемещалась вдоль трубки с помощью каретки С. Печь вначале устанавливалась примерно на середине длины металлической проволоки, включался ток и затем запускался моторчик D, перемещающий каретку по полозьям Е. Температура в центре тора была достаточной для плавления олова (или свинца, цинка, алюминия), но не намного превышала ее. После того как каретка с печью достигала конца проволоки, ток выключался и проволока извлекалась из кварцевой трубки.

На рис. 2 дан снимок оловянной проволоки после опыта, протравленной в крепкой соляной кислоте. Та часть проволоки, которая плавилась в печи, всегда оказывалась монокристаллической. По другую сторону границы между расплавленной и не расплавленной частью проволоки на некоторое расстояние продолжается та же монокристаллическая структура, которая затем переходит в крупнозернистую и, наконец, на достаточно большом расстоянии от границы, становится обычной мелкозернистой. Такой результат получается только при достаточно медленном перемещении печи вдоль проволоки и указывает на тот же меха-

низ кристаллизации, что и первая серия опытов. На границе твердый металл/расплав успевает пройти собирательная рекристаллизация, которая создает как бы монокристаллическую затравку для следующих порций плавящегося металла.

Таким образом, в процессе кристаллизации металлического расплава существенную роль играет процесс собирательной рекристаллизации на границе твердый металл/расплав, формирующий микроструктуру твердого металла. Любой из существующих способов получения металлических монокристаллов из расплава или после пластической деформации — в процессе рекристаллизации обработки — имеет в основе своей процесс собирательной рекристаллизации и не связан ни с характером отвода тепла, ни с формой сосуда.



Рис. 2

Хорошо известные в литейном производстве браки отливок из-за крупной зернистости возникают по той же причине. Вместе с тем до сих пор процессу собирательной рекристаллизации при остывании расплава почти не уделялось внимания.

Отдел дисперсных систем  
Института физической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
10 III 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> П. А. Ребиндер, Исследования в области поверхностных явлений, 1936;  
Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, изд. АН СССР, 1945.  
<sup>2</sup> В. М. Данилов, Рентгенографический анализ жидкостей, 1936.