

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. И. ДАНИЛОВ и Д. С. КАМЕНЕЦКАЯ

О «СФЕРОИДИЗАЦИИ» МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ*(Представлено академиком И. П. Бардиным 19 VI 1950)*

При опытах с кристаллизацией чистого натрия и натрия с добавками ртути было замечено явление «сфероидизации» небольших твердых частиц металла при выдерживании его в области температур, близких к точке плавления. Описанию этого явления посвящено настоящее сообщение.

Образцы для исследования кристаллизации натрия, использовавшиеся затем также для изучения «сфероидизации», готовились путем двухкратной перегонки натрия в вакууме; первая перегонка проводилась через стеклянный фильтр, вваренный в стеклянный (стекло «пирекс») перегонный сосудик. Дважды перегнанный натрий собирался в стеклянный отросток, который затем отпаивался. Встряхиванием полученной таким образом ампулы на ее стенки наносились капельки расплавленного натрия, за поведением которых велось наблюдение при помощи отсчетного микроскопа через стенки ампулки.

Содержание случайных растворимых примесей в исследуемых образцах оценивалось по температуре плавления и ее размытости.

При определении точки кристаллизации в наших условиях опыта можно было измерять температуру с точностью до $\sim 0,1^\circ$. Если считать, что случайные примеси не растворимы в твердом натрии, то оценка содержания в нем возможных примесей при понижении температуры плавления на $0,1^\circ$ дает величину порядка 0,01 ат. %.

Введение небольших добавок ртути в натрий осуществлялось следующим образом. При перегонке натрия на некоторое время прекращалось вымораживание паров ртути вакуумного насоса. Оказалось, что, регулируя время свободного доступа паров ртути к жидкому натрию, можно легко получать образцы натрия с добавками в пределах от 0 до 0,5 ат. % ртути.

При исследовании кристаллизации образцов натрия и натрия с примесью ртути ампула с расплавленным металлом вводилась в водяной термостат, температура которого поддерживалась постоянной с точностью до $\pm 0,05^\circ$ при помощи ультратермостата. При охлаждении образца на $3-4^\circ$ ниже температуры его плавления металлические капельки, осевшие на стенках ампулы, закристаллизовывались. После полного затвердевания, происходившего относительно быстро (за 6-40 сек. для капелек размером от 0,002 до 0,03 см³), на поверхности «капелек» натрия появлялась отчетливая сетка линий. Возможно, что этой сеткой ограничивались зерна натрия, однако мы не можем с определенностью говорить о зернистой структуре твердой частицы натрия, так как закристаллизовывание частицы могло произойти в результате образования и зарастания одного дендрита. Для дальнейшего, однако, это обстоятельство не столь существенно, и слово «зерно» будет применяться для ха-

рактеристики поверхности твердой частицы. В случае больших переохлаждений по виду сетки всегда можно было говорить о «мелкозернистой» структуре с наличием характерных групп продолговатых параллельных друг другу зерен; при меньших переохлаждениях поверхность оказывалась крупнозернистой.

Структуры образцов чистого натрия и натрия с добавками ртути от 0,1 до 0,5 ат. % заметно не отличались.

Во всех случаях затвердевшая капля представлялась состоящей из зерен, плотно уложенных таким образом, что огибающая их поверхность оказывалась весьма близкой к поверхности исходной жидкой капли, которую можно считать сферической, особенно для капелек малых размеров.

Внешняя поверхность каждого зерна значительно отклонялась от сферической вследствие наличия «канавок» между соседними зернами. Характер внешней поверхности зерна естественно связан с равновесной формой кристаллов, характеризующейся плоскими гранями и ребрами; он должен зависеть от изменения скорости образования центров с переохлаждением.

Нами была сделана попытка обнаружить явление рекристаллизации во время выдерживания ампулки с твердой «капелькой» натрия при температурах, близких к точке плавления. Предполагалось также, что с уменьшением числа зерен и увеличением их размера и для натрия будет наблюдаться явление, аналогичное тому, которое наблюдалось Лукирским на кристалле каменной соли ⁽¹⁾ и Шаскольской на кристалле алюмо-калиевых квасцов ⁽²⁾. Ожидалось, что форма «твердой капли» все больше будет отклоняться от сферической вследствие того, что отдельные зерна будут совершенствовать свою равновесную кристаллическую форму. При этом в соответствии с опытами Лукирского и Шаскольской отклонения от исходной формы, близкой к сферической, следовало, казалось, ожидать и в случае чистого натрия, и в случае натрия с добавками ртути.

С первых же опытов стало ясным, что явление рекристаллизации в наших условиях опыта наблюдается легко. Что же касается формы затвердевших капель, то оказалось, что, в противоположность ожидавшемуся эффекту, при дальнейшем выдерживании образцов натрия и натрия с добавками ртути при температурах, более или менее близких (см. ниже) к температуре плавления, наблюдается сглаживание поверхности и приближение формы твердой «капли» к сферической.

Были поставлены опыты с серией образцов. Исследовался натрий без добавок с температурой плавления 97,6° и натрий с добавками 0,1, 0,2, 0,3 и 0,5 ат. % ртути (всего 15 образцов). Размеры частиц колебались (в разных образцах) от 0,5 до 5 мм в диаметре.

Образцы расплавлялись и вносились в термостат с температурами на несколько градусов (до 20°) ниже температуры плавления, где они закристаллизовывались. Для исследования процесса сглаживания поверхности при температурах выше границы метастабильности натрия и натрия с добавками ртути, образцы вносились в термостат закристаллизованными.

При более или менее длительных выдержках образцов в термостате с температурами, близкими к точке плавления, происходило сглаживание поверхности закристаллизованных частиц натрия с приближением ее к сферической во всех без исключения случаях.

В процессе сглаживания поверхности образцы без добавок и с добавками ртути вели себя несколько по-разному.

При выдерживании в термостате образцов натрия без добавок границы зерен становились все менее резкими, и при достаточных выдержках поверхность полностью сглаживалась и принимала сферическую

форму. Никаких признаков оплавления при этом обнаружить не удалось. Дальнейшие нагревы и охлаждения образцов не изменяли их поверхности.

Образцы натрия с добавками ртути, предварительно полностью закристаллизованные, при выдерживании в термостате с температурой ниже температуры их плавления (до $\Delta t = 20^\circ$) начинали оплавляться, канавки между зернами расширялись, в них появлялась жидкость *. В конце концов поверхность совсем сглаживалась. Существенно, что никаких признаков выступающих граней, ребер или углов (кристаллов сплава) не обнаруживалось. По внешнему виду поверхности нельзя было сказать, полностью ли она затвердела или «твердая капля» покрыта тонкой пленкой жидкого сплава. При охлаждении этих образцов до комнатной температуры наблюдалось небольшое «сморщивание» поверхности, свидетельствовавшее о наличии на поверхности твердой «капли» тонкого слоя жидкости.

Оказалось, что скорость процесса сглаживания поверхности зависит от температуры. Для характеристики скорости сглаживания поверхности были построены экспериментальные кривые зависимости времени начал заметного сглаживания поверхности от температуры для двух образцов натрия — без добавки и с добавкой 0,3 ат. % ртути (рис. 1). При этом ход кривых для обоих образцов различен: в случае образца натрия без добавки кривая расположена в интервале переохлаждений $\Delta t = 7,5-0,2^\circ$ ($t = 90-97,4^\circ$); в случае образца натрия с добавкой 0,3 ат. % ртути — в интервале $\Delta t = 18-14^\circ$ ($t = 78-82^\circ$).

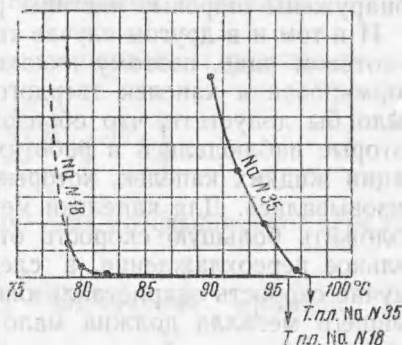


Рис. 1. Зависимость времени начала сглаживания поверхности от температуры для образцов чистого натрия (№ 35) и натрия с добавкой 0,35 ат. % ртути (№ 18)

Как следует из рассмотрения кривых (рис. 1), скорость сглаживания поверхности зависит в значительной мере не только от температуры, но и от содержания ртути.

В табл. 1 приведены температуры, при которых за время $\tau \sim 10-15$ мин. успевает произойти заметное сглаживание поверхности образцов с различным содержанием ртути.

Из рис. 1 и табл. 1 видно, что примесь ртути заметно ускоряет процесс сглаживания в том смысле, что резко понижает температуру, при которой процесс этот протекает сравнительно быстро.

Процесс сглаживания поверхности наблюдается не только в образцах, содержащих ртуть, но, как упоминалось выше, и в образцах натрия без добавок, в которых не обнаружено следов жидкости даже при длительных выдержках при температурах, совсем близких к температуре плавления (до $97,4^\circ$). В то же время процесс сглаживания поверхности

* Эвтектическая температура для сплава натрий — ртуть вблизи чистого натрия равна $21,5^\circ$; в нашем случае добавки ртути таковы, что плавление становилось заметным при значительно более высоких температурах — от 80 до $97,5^\circ$ — в зависимости от количества ртути соответственно от $0,5$ до 0 ат. %.

в этих образцах (без добавок) происходил неизменно и очень отчетливо. Следует еще отметить, что процесс сглаживания поверхности, с приближением ее формы к сферической, происходил в каждом зерне в отдельности и в частицах в целом.

Нам известны две работы, в которых наблюдались сферические частицы твердых металлов. При электронно-микроскопическом исследовании дымовых налетов на асбестовой подкладке А. Б. Шехтер, С. З. Рогинский и С. Сахарова ⁽³⁾ наблюдали шарообразные частицы золота, хлористого калия, а также овальные частицы серебра, алюминия, меди и хлористого натрия. Размеры шариков лежали в пределах 50—2000 Å. При оптическом исследовании структуры налетов кадмия, цинка, селена и мышьяка, полученных испарением в вакууме или в инертных газах ⁽⁴⁾, обнаружены шаровые частицы размером от 0,008 до 0,6 мм.

И в том и в другом случае твердые сферические частицы обнаружены в готовом виде, поэтому никаких опытных данных о самом процессе формирования капелек твердого металла в этих работах нет. Можно было бы допустить, что образование твердых частиц дымового налета, которые наблюдались в работах ^(3, 4), проходило через стадию конденсации жидких капелек, которые при дальнейшем остывании закристаллизовывались. Для капелек металла малых размеров естественно предположить большую скорость отвода тепла через поверхность и значительное переохлаждение, а следовательно, и очень большую в этом случае скорость закристаллизовывания; в таких условиях форма затвердевшего металла должна мало отличаться от формы жидкой капли. Если принять такой механизм образования сферических частиц твердого металла, то наблюдавшиеся в работах ^(3, 4) округлые формы частиц дымовых осадков можно не связывать с равновесной формой.

В настоящей работе удалось проследить за процессом сфероидизации твердого металла, форма которого первоначально отклонялась от сферической, и поэтому в нашем случае имеются уже основания рассматривать сфероидизацию как процесс, приближающий частички твердого натрия к равновесной форме. Это следует из того, что скорость процесса сфероидизации растет при температурах, при которых подвижность молекул резко возрастает в связи с приближением к плавлению (см. рис. 1). При этом равновесной оказалась не ограниченная кристаллическая форма, как этого можно было ожидать на основании опытов Лукирского и Шаскольской, а сферическая.

На основании опытов с образцами натрия, содержащими ртуть, можно высказать предположение, что процесс сфероидизации каким-то образом связан с наличием растворенных в металле примесей и возникновением на поверхности вблизи точки кристаллизации жидкой пленки.

Заметим, что выдержки, которые применялись в нашей работе, не превышали нескольких суток. Возможно, что при более длительных выдержках, порядка нескольких месяцев (как, например, в опытах Шаскольской) можно было бы обнаружить образование граней кристаллов. В наших опытах не обнаружено признаков каких-либо изменений на поверхности частиц после их сфероидизации.

Институт металловедения и физики металлов
ЦНИИЧМ

Поступило
19 VI 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. И. Лукирский, ДАН, 46, № 7, 330 (1945). ² А. В. Шубников, Как растут кристаллы, М.—Л., 1935. ³ А. Б. Шехтер, С. З. Рогинский и С. Сахарова, Изв. АН СССР, ОХН, № 5 (1946). ⁴ V. Kohlschütter u. C. Ehlers, Zs. f. Elektrochem., 18, 373 (1912).