



У. ВАЙНГАРД

ВВЕДЕНИЕ
В ФИЗИКУ
КРИСТАЛ-
ЛИЗАЦИИ
МЕТАЛЛОВ



AN INTRODUCTION
TO THE
SOLIDIFICATION
OF METALS

by

W. C. WINEGARD, M. A. Sc., Ph. D.

Department of Metallurgy

University of Toronto

Toronto, Canada

THE INSTITUTE OF METALS

London, 1964

У. ВАЙНГАРД

ВВЕДЕНИЕ
В ФИЗИКУ
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
МЕТАЛЛОВ

Перевод с английского

О. В. АБРАМОВА

Под редакцией

Я. С. УМАНСКОГО

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР» МОСКВА 1967

Настоящая книга содержит элементарное физически наглядное описание процессов затвердевания металлов и сплавов. Просто и ясно изложены явления роста кристаллов, интерпретация диаграмм состояния, структуры роста и др. Значительное внимание уделено практическим вопросам выращивания монокристаллов и зонной очистке.

Книга будет полезной для инженеров-металловедов, металлофизиков, металлургов-литейщиков, а также может служить дополнительным пособием по курсам физического металловедения для студентов физико-технических вузов.

Редакция литературы по физике

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Невозможно управлять формированием структуры слитка, не зная физических закономерностей процесса кристаллизации, установленных в последние десятилетия.

Автору настоящей книги, канадскому металлургу Вайнгарду, удалось кратко и в доступной форме изложить эти закономерности и проиллюстрировать их примерами, относящимися к важнейшим типам сплавов, а также к таким развивающимся в последние годы технологическим процессам, как зонная очистка металлов и выращивание металлических монокристаллов. Важнейшие установленные закономерности наглядно интерпретируются и поясняются многочисленными диаграммами, схемами и хорошо выполненными фотографиями макро- и микроструктур.

Вайнгард ссылается в книге на ряд литературных источников (монографий, тематических сборников, отдельных статей), кроме того, после каждой главы указана рекомендуемая читателям дополнительная литература. Библиография автора не претендует на исчерпывающую полноту, что вполне естественно для книги, носящей характер учебного пособия. Однако полное отсутствие ссылок на советских авторов, в том числе на классические труды академика А. А. Бочвара (исследование эвтектической кристаллизации) и академика АН УССР В. И. Данилова (изучение структуры расплавленных металлов и процесса гетерогенного зарождения кристаллов) и т. д., побудило редактора несколько пополнить библиографию, сославшись на наиболее существенные отечественные труды; дополнены также и списки рекомендуемой литературы в конце каждой главы.

Некоторые положения и утверждения автора сформулированы недостаточно ясно или неполно, в связи с чем в переводе сделан ряд редакционных примечаний.

К сожалению, автор уделил недостаточно внимания важному вопросу об оценке вероятностей гомогенного и гетерогенного зарождения кристаллов при различных переохлаждениях расплава. Поэтому редактор счел целесообразным включить в книгу краткое изложение этого вопроса в виде приложения, помещенного в конце книги.

Эта книга будет полезна инженерам, начинающим исследователям и студентам-литейщикам, а также металловедам и металлофизикам, особенно тем, кто имеет дело с выращиванием монокристаллов и очисткой металлов путем зонной переплавки.

Проф. Я. С. УМАНСКИЙ

ПРЕДИСЛОВИЕ

В течение последних нескольких лет было проведено значительное количество исследований, посвященных процессу кристаллизации. Однако большинство полученных результатов опубликовано лишь в периодической литературе или частично затрагивается в книгах, посвященных более общим вопросам. В связи с этим желательно, и это является целью настоящей книги, изложить в простой, но достаточно строгой форме существующие представления о процессе кристаллизации. Настоящая книга рассчитана не на специалистов, а на начинающих; она будет полезна студентам последних курсов, научным работникам, не занимавшимся этим вопросом, металлургам, работающим в этой области, но не имеющим времени подобрать необходимую литературу.

Главная задача книги — показать связь структуры образующейся твердой фазы с условиями, при которых происходит кристаллизация, и, в частности, связь структуры со степенью переохлаждения жидкой фазы перед движущимся фронтом кристаллизации. Для этого проводится анализ различий между жидким и твердым состояниями вещества, рассматриваются процессы возникновения центров кристаллизации и формирования структуры чистых металлов и сплавов.

Глава «Интерпретация диаграмм состояния» может показаться длинной и скучной, но она была включена в таком виде по особой причине: в течение последних 12 лет я часто наблюдал, что студенты при анализе процессов кристаллизации сплавов придают неоправданно большое значение понятиям равновесия и средней концентрации в жидком и твердом состояниях. Поэтому в данной главе особое внимание обращено на концентрацию на границе раздела твердой и жидкой фаз, и процесс кристаллизации, протекающий в неравновесных условиях, рассматривается именно с этой точки зрения. Идеи,

развиваемые в последующих главах, могут быть значительно легче усвоены, если уяснить, что понятие средней концентрации играет весьма малую роль при описании процессов кристаллизации сплавов.

Одним из наиболее важных успехов, достигнутых в последние годы в проблеме кристаллизации, является создание теории концентрационного переохлаждения. Эта теория рассматривается в гл. 6 и широко используется в последующих главах при описании процесса кристаллизации сплавов и образования сегрегаций. Главы 11 («Зонная очистка») и 12 («Выращивание монокристаллов») написаны специально для лиц, которые собираются приступить к работе над одной из этих проблем, не имея предварительного опыта. Можно надеяться, что любой студент, изучив материал соответствующей главы, сможет приступить к экспериментам, в то же время продолжая более детальное изучение вопроса по рекомендуемой литературе.

Так как эту книгу следует рассматривать как «введение», ссылки на использованную литературу не приводятся, за исключением тех случаев, когда из этих работ были заимствованы таблицы и рисунки. Дальнейшие сведения по любому из затронутых вопросов могут быть найдены в работах, список которых приведен в конце каждой главы.

В процессе написания этой книги я получал постоянную помощь и поддержку от д-ра Л. Пиджена, д-ра Дж. Крэга и других коллег по работе в Торонто. Проф. Б. Чалмерс любезно просмотрел первый вариант рукописи, а многие студенты дали мне советы, как лучше изложить отдельные вопросы.

Я особенно благодарен моим бывшим сотрудникам д-ру Дж. Боллингу и д-ру Е. Холмсу за их детальное, требующее много времени критическое рассмотрение каждой главы монографии. Мне приятно поблагодарить мою жену и мисс Ирен Уорнок за их помощь при перепечатке и правке рукописи и м-ра А. Эйткена за изготовление рисунков.

У. ВАЙНГАРД

ВВЕДЕНИЕ

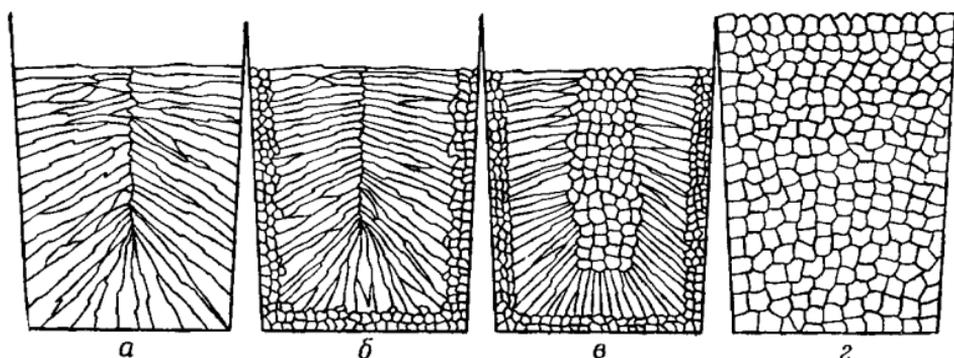
Когда говорят о кристаллизации, обычно подразумевают процесс типа превращения воды в лед. Общие закономерности этого процесса хорошо известны, но истинные перемещения атомов, происходящие при этом, еще неполностью выяснены. Металлы также могут переходить из жидкого состояния в твердое, но, как и в случае превращения воды в лед, механизм этого процесса не вполне ясен. Это одновременно удивительно и печально, так как металл на определенных стадиях изготовления из него большинства деталей или изделий претерпевает переход из жидкого состояния в твердое.

Когда деталь отлита в форму, структура, образующаяся сразу после затвердевания, определяет многие свойства изделия. Это справедливо даже для слитков, несмотря на распространенное, но неправильное мнение, что дефекты могут быть ликвидированы при ковке. На практике многие дефекты, проходя через все стадии изготовления, доходят до готового изделия, будь то подвеска автомобиля или ножки металлического стула. Наличие значительных дефектов не позволяет получить желаемые механические свойства, а колебания в химическом составе приводят к тому, что коррозионные и усталостные свойства в разных местах изделия становятся различными.

Для инженера и ученого важно получить в твердом состоянии металл, однородный по химическому составу, не содержащий значительных дефектов и обладающий определенными, одинаковыми по всему объему, механическими и физическими свойствами. Многие трудности, встречающиеся при получении такого металла, будут рассмотрены в этой книге. Одна из таких трудностей

заключается в том, что металлы состоят из неизотропных кристаллов, которые при затвердевании могут сгруппироваться таким образом, что образуется макроскопически анизотропное и поэтому неоднородное твердое тело.

После затвердевания макроструктура твердого тела простой формы может быть различной; схематическое представление о некоторых типах структуры дано на фиг. 1. На этих эскизах изображена макроструктура,



Фиг. 1. Возможная макроструктура слитков:

a — столбчатые зерна; *b* — мелкие равноосные и столбчатые зерна; *v* — мелкие равноосные, столбчатые зерна и равноосные зерна в центре; *z* — равноосные зерна.

обычно наблюдаемая после разрезания, затвердевшего слитка и выявления соответствующим травителем. Структура, приведенная на фиг. 1, *a*, называется столбчатой; слиток состоит из зерен столбчатой формы, которые в данном случае начали расти от стенки формы и протянулись вглубь до центра слитка. На фиг. 1, *b* представлен случай, когда большое число зерен возникло у стенки формы, но лишь небольшая их часть выросла по направлению к центру, образовав столбчатую структуру, приводящую к анизотропии свойств. Структура, изображенная на фиг. 1, *v*, наиболее часто встречается при литье сплавов в изложницу; слиток состоит из наружного слоя мелких равноосных кристаллов, зоны столбчатых кристаллов и центральной зоны равноосных кристаллов. Иногда сплавы затвердевают с образованием структуры, показанной на фиг. 1, *z*, где изображен

слиток с однородными равноосными кристаллами. Обычно это наиболее желательная структура, так как равноосные зерна имеют случайную ориентировку и одинаковые размеры во всех направлениях, что способствует образованию макроскопически изотропного и относительно однородного по химическому составу материала.

Слитки, затвердевающие с образованием структуры, показанной на фиг. 1, *а* или *б*, редко бывают однородными, так как обычно центр слитка обогащен различными растворимыми и нерастворимыми примесями. Сегрегация такого типа иногда может привести к тому, что данный материал должен быть признан негодным, если при его последующей обработке выявятся дефекты, обязанные наличию сегрегаций. Например, при прокатке нержавеющей стали на лист центральная зона слитка в конце концов при достижении определенной толщины окажется на поверхности листа. Если после прокатки и отжига выяснится, что лист негоден, так как он имеет много поверхностных дефектов, то фирма-изготовитель потеряет значительное количество времени и денег. Потерь можно было бы избежать, получив слиток с первичной мелкозернистой, равноосной структурой.

В данном случае наличие сегрегации привело лишь к материальным потерям. Можно указать на другие примеры, где сегрегация явилась причиной эксплуатационных аварий, приводивших к большим убыткам и даже человеческим жертвам. В общем сегрегация должна быть ликвидирована или по крайней мере сведена к минимуму, так как качество изделия определяется качеством его самого слабого звена. Если какая-либо часть детали содержит слишком мало или слишком много растворенных атомов примеси, свойства целой детали определяются свойствами этой зоны сегрегации. Однако имеются случаи, например в современных термоэлектрических и полупроводниковых устройствах, где желательно получить в материале неоднородность по химическому составу, а для ее создания необходимо понимать, как образуется химическая неоднородность и как ею можно управлять. Действительно, значительная часть настоящей книги посвящена вопросам изменения

концентрации растворенного вещества в твердом теле в процессе его кристаллизации.

До начала конкретного описания процесса кристаллизации в первую очередь необходимо рассмотреть различия в структуре и свойствах жидкостей и твердых тел. Эти различия определяют процессы, происходящие при превращении жидкости в твердое тело; изучение этих процессов и составляет задачу теории кристаллизации.

ЖИДКОСТИ И ТВЕРДЫЕ ТЕЛА

§ 1. Свойства твердых тел и жидкостей

Теория жидкого состояния значительно менее разработана, чем теории газообразного и твердого состояний вещества ¹⁾. Иногда жидкости при рассмотрении можно объединять с твердыми телами как вещества, обладающие определенным объемом, а иногда вместе с газами как «текущие» среды.

Что касается твердых тел, то их структура и свойства достаточно хорошо известны ²⁾. Рассмотрение ряда различий в свойствах металлов, находящихся в жидком и твердом состояниях, дает некоторое представление о том, что именно происходит при переходе из одного состояния в другое.

Это хорошо иллюстрируется на примере меди, данные о свойствах которой в твердом и жидком состояниях приведены в табл. 1.

¹⁾ В последние десятилетия наблюдается заметный прогресс в развитии теории жидкого состояния. Я. И. Френкель [31] разработал теорию, в которой подчеркивается близость природы жидкостей и твердых тел. Эта теория хорошо объясняет ряд закономерностей, характеризующих структуру и свойства жидкостей. Статистическая теория жидкостей, развитаемая Н. Н. Боголюбовым, М. Борном, Дж. Кирквудом (см. [32, 33]), ставит задачу строго вывести для жидкости уравнение состояния, связывающее объем, давление и температуру жидкости. — *Прим. ред.*

²⁾ Дифракционные методы, позволившие определить атомное строение многих тысяч твердых тел, применены и для анализа структуры жидкостей. Оказалось, что при плавлении металлов очень мало изменяются не только межатомные расстояния (что видно из табл. 1), но и координационное число, т. е. число ближайших соседей у каждого атома [33, 34]. Металлы, в твердом состоянии имеющие плотно упакованные решетки с координационным числом 12, после плавления сохраняют 11—12 соседей у каждого атома, у металлов с объемноцентрированной кристаллической решеткой сохраняется после плавления координационное число 8 и т. д. — *Прим. ред.*

Таблица 1

Свойства меди в твердом и жидком состояниях

Свойства при температуре плавления	Твердое состояние	Жидкое состояние
Плотность, $г/см^3$	8,32	7,93
Межатомное расстояние (между ближайшими соседями), Å	2,74	2,88
Электросопротивление, $мком \cdot см$	11	22
Коэффициент диффузии, $см^2/сек$	10^{-8}	10^{-5}
Параметры, определяющие «текучесть»	Модуль сдвига	Коэффициент вязкости

Основное различие между двумя состояниями заключается в величине коэффициента диффузии и в параметрах «текучести». Под «текучестью» понимается способность металла принимать форму сосуда. Она определяется скоростью деформации тела под действием приложенной к нему статической силы сдвига. Коэффициент диффузии характеризуется скоростью, с которой атомы могут перемещаться в веществе с места на место при их хаотическом движении. И «текучесть», и коэффициент диффузии сильно изменяются при плавлении, так как они зависят от структуры конденсированной фазы. Размещение атомов в жидкости является неупорядоченным и характеризуется отсутствием дальнего порядка, т. е. отсутствием правильного расположения атомов, периодически повторяющегося в трех измерениях; твердое тело можно представить себе как совокупность атомов, расположенных с почти идеальным дальним порядком.

Свойства, которые в сильной степени зависят от расстояния между атомами, а не от порядка в их расположении, незначительно изменяются при плавлении или затвердевании. Проводимость и плотность, например, не изменяются в такой сильной степени, как коэффициент

диффузии, и они могут рассматриваться, по крайней мере в первом приближении, как не зависящие от структуры. Здесь, однако, следует указать, что, хотя плотность существенно не изменяется при переходе из жидкого в твердое состояние, это изменение все же имеет важное практическое значение, что и будет рассмотрено в последующих главах.

§ 2. Температура кристаллизации

Одной из интересных особенностей перехода из жидкого состояния в твердое является то, что в чистом металле он протекает при постоянной температуре, которая является характерной для этого металла при определенном давлении. Эта температура кристаллизации зависит как от природы жидкой, так и от природы образующейся твердой фазы; например, сера затвердевает при температуре 114°C , если твердая фаза имеет моноклинную структуру, а в случае образования ромбической структуры затвердевание происходит при температуре 119°C . В обоих случаях жидкость имеет одну лишь структуру ближнего порядка, а две различные модификации твердой фазы обладают структурой дальнего порядка; этот переход от ближнего к дальнему порядку, происходящий при затвердевании, и является важной особенностью превращения.

Внутренняя энергия неупорядоченной жидкости должна быть выше, чем в случае упорядоченного твердого тела, и при переходе из одного состояния в другое должно наблюдаться выделение (или поглощение) тепла. Как известно из курсов элементарной физики и химии, теплота, выделяющаяся при превращении жидкости в твердое тело, называется скрытой теплотой плавления L . Из элементарной термодинамики может быть получена интересная связь скрытой теплоты плавления с температурой кристаллизации вещества.

Температура кристаллизации определяется как температура, при которой свободные энергии твердой и жидкой фаз равны. Другими словами, при температуре кристаллизации и жидкость, и твердая фаза обладают равными энергиями, способными произвести внешнюю

работу:

$$G_L = G_S^1),$$

где G_L — свободная энергия Гиббса в жидкости, а G_S — свободная энергия твердой фазы. Свободная энергия может быть определена следующим образом:

$$G = E - TS + PV, \quad (2.1)$$

где E — внутренняя энергия фазы;

T — абсолютная температура;

P — давление;

V — объем;

S — энтропия, являющаяся мерой неупорядоченности структуры фазы.

Именно из изменения энтропии, происходящего при переходе из жидкого состояния в твердое, можно установить рассмотренную ниже связь между теплотой плавления и температурой кристаллизации.

Так как энтальпию фазы можно определить как

$$H = E + PV, \quad (2.2)$$

то свободная энергия может быть выражена в виде

$$G = H - TS. \quad (2.3)$$

При температуре кристаллизации T_E свободная энергия жидкости равна свободной энергии твердой фазы

$$G_L = G_S \quad (2.4)$$

и

$$H_L - T_E S_L = H_S - T_E S_S. \quad (2.5)$$

А так как

$$H_L - H_S = L, \quad (2.6)$$

мы имеем

$$L = T_E \Delta S, \quad (2.7)$$

т. е.

$$\Delta S = \frac{L}{T_E}. \quad (2.8)$$

¹⁾ Эту величину часто называют полным термодинамическим потенциалом в отличие от свободной энергии Гельмгольца $E - TS = F$, которую обычно называют «свободной энергией». — *Прим. ред.*

Таким образом, мера изменения степени порядка при переходе жидкости в твердую фазу может быть получена как отношение скрытой теплоты плавления к температуре кристаллизации.

Существует много других соотношений, таких, как уравнения Клаузиуса — Клапейрона и Вант-Гоффа, которые можно вывести из основных термодинамических законов; с ними можно ознакомиться в любом из учебников термодинамики.

Изменение энтропии при кристаллизации. Структурные различия и, следовательно, различия в степени порядка между разными твердыми телами значительно меньше, чем между твердой фазой и жидкостью, поэтому изменение энтропии ΔS при превращении жидкого металла в твердый почти не зависит от структуры образующейся твердой фазы. Это положение иллюстрируется табл. 2¹⁾.

Таблица 2

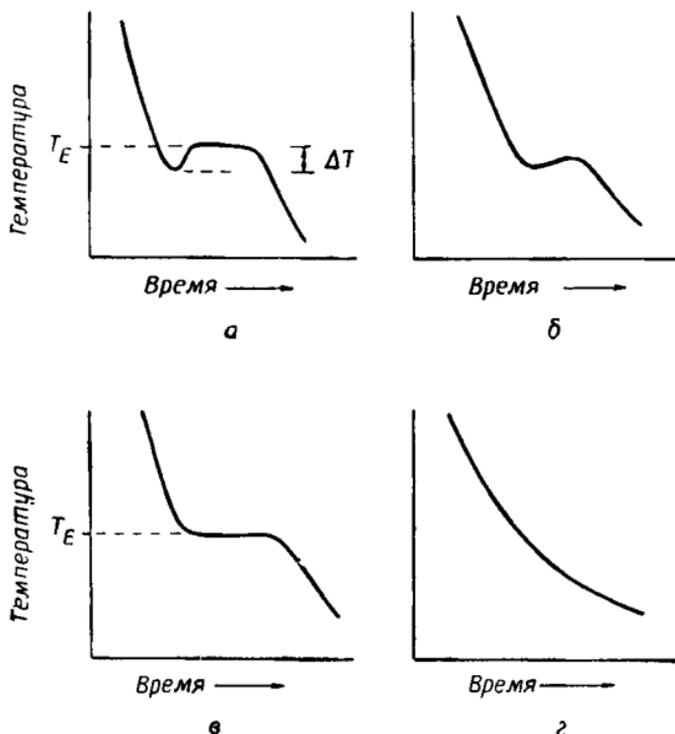
Изменение энтропии при кристаллизации различных металлов

Металл	Структура	Скрытая теплота, кал/г·атом	Температура кристаллизации, T °К	ΔS
Алюминий	Кубическая гранецентрированная	2500	993	2,6
Медь	То же	2700	1356	2,0
Свинец	» »	1300	600	2,2
Натрий	Кубическая объемноцентрированная	635	370	1,7
Цинк	Гексагональная плотноупакованная	1560	699	2,3

¹⁾ Эти соображения автора относятся лишь к металлам со структурами высокой симметрии (кубические решетки объемно- и гранецентрированная, гексагональная плотно упакованная). Уже при плавлении олова с тетрагональной решеткой энтропия возрастает на 3,5 ккал/град·г·атом, при плавлении галлия с ромбической

§ 3. Переохлаждение

Несмотря на справедливость утверждения о существовании только одной равновесной или термодинамической температуры кристаллизации, экспериментально



Фиг. 2. Кривые охлаждения в случаях:

а — кристаллизации чистого металла при возникновении переохлаждения; *б* — кристаллизации чистого металла, когда после переохлаждения температура превращения не поднимается до равновесной температуры кристаллизации; *в* — кристаллизации чистого вещества в отсутствие переохлаждения; *г* — затвердевания аморфного вещества.

часто наблюдается переохлаждение жидких металлов, так как их кристаллизация начинается при некоторой

решеткой и висмута — на 4,5 ккал/град · г · атом, а при плавлении германия и кремния — полупроводниковых элементов с решеткой алмаза — более чем на 6 ккал/град · г · атом. Изменение энтропии при аллотропическом превращении серого олова (с решеткой алмаза) в белое — на 3,9 ккал/град · г · атом, что значительно превышает изменение энтропии при плавлении всех охарактеризованных табл. 2 металлов. — Прим. ред.

более низкой температуре, чем принятая температура кристаллизации. Это явление иллюстрируется на фиг. 2, а, где приводится кривая охлаждения, показывающая изменение температуры со временем при затвердевании некоторого количества жидкости. Когда температура жидкости окажется ниже T_E , говорят, что жидкость находится в переохлажденном состоянии. Как только кристаллизация началась (если количество затвердевающего металла было достаточным), температура оставшейся жидкости быстро повышается до нормальной температуры кристаллизации вследствие выделения скрытой теплоты плавления. При кристаллизации небольшого количества металла выделившейся теплоты может оказаться недостаточно, чтобы поднять температуру до равновесной. В этом случае кривая охлаждения будет напоминать изображенную на фиг. 2, б.

В случае отсутствия переохлаждения, т. е. если нет задержки в зарождении кристаллов, кривая охлаждения похожа на приведенную на фиг. 2, в. Все металлы являются кристаллическими телами и имеют кривые охлаждения, аналогичные изображенным на фиг. 2, а — в. Однако некоторые вещества при затвердевании превращаются в аморфное твердое тело со структурой, напоминающей структуру переохлажденной жидкости. В этом случае в веществе не происходит изменения в степени порядка, не выделяется скрытая теплота и кривая охлаждения имеет вид, изображенный на фиг. 2, г.

Анализ процессов зарождения кристаллов необходим для выяснения причин возникновения значительных переохлаждений при затвердевании металлов, а также потому, что эти процессы оказывают сильное влияние на формирующуюся при кристаллизации структуру литого металла. В следующей главе с качественной точки зрения рассматриваются процессы зарождения кристаллов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА¹⁾

Chalmers В., Physical Metallurgy, New York — London, 1959.
(Имеется перевод: Б. Чалмерс, Физическое металловедение, Металлургиздат, 1963.)

¹⁾ Литература, отмеченная звездочкой, добавлена редактором перевода.

- Cottrell A. H., *Theoretical Structural Metallurgy*, London, 1955.
- Vineyard G. H., в сб. «Liquid Metals and Solidification», Cleveland, 1958, p. 1. (Имеется перевод в сб. «Жидкие металлы и их затвердевание», Metallurgizdat, 1962, стр. 7.)
- Nachtrieb N. H., в сб. «Liquid Metals and Solidification», Cleveland, 1958, p. 49. (Имеется перевод в сб. «Жидкие металлы и их затвердевание», Metallurgizdat, 1962, стр. 64.)
- Lewis G. N., Randall M., «Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances», New York — London, 1961.
- Frost V. R. T., в сб. «Progress in Metal Physics», ed. B. Chalmers, R. King, vol. V, London, 1954, p. 96. (Имеется перевод в сб. «Успехи физики металлов», т. II, Metallurgizdat, 1958, стр. 126.)
- Pippard A. B., *The Elements of Classical Thermodynamics*, Cambridge, 1957.
- *Френкель Я. И., *Кинетическая теория жидкостей*, Изд-во АН СССР, 1945.
- *Фишер И. З., *Статистическая теория жидкостей*, М., 1961.
- *Данилов В. И., *Строение и кристаллизация жидкостей*, Изд-во АН УССР, 1956.
- *Леонтович М. А., *Введение в термодинамику*, М., 1952.
- *Лоренц Г. А., *Лекции по термодинамике*, М., 1946.
- *Zwanzig R. W., Kirkwood J. M., Oppenheim J., *Journ Chem. Phys.*, 2, 2050 (1953).

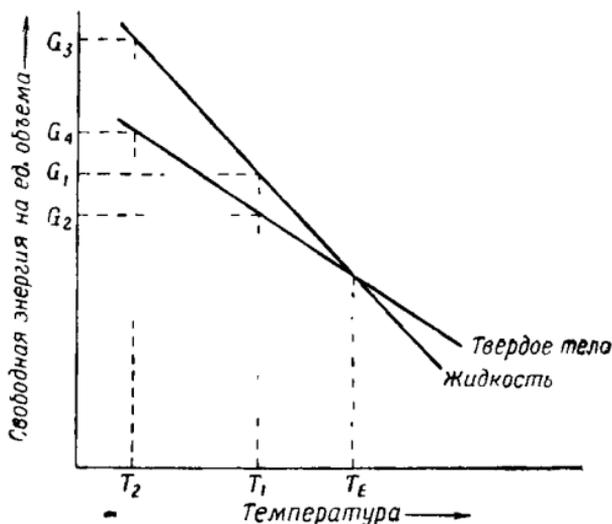
ЗАРОЖДЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ

§ 1. Гомогенное зарождение кристаллов

Зарождение кристаллов может быть определено как процесс образования в какой-либо ограниченной части объема новой фазы, отделенной от остального вещества границей раздела. В случае затвердевания зарождение заключается в образовании в жидкости мельчайших частиц твердой фазы (центров кристаллизации). Для ответа на вопрос о том, как и когда произошло зарождение центров кристаллизации, необходимо рассмотреть проблему зарождения как с термодинамической, так и с кинетической точки зрения.

С термодинамической точки зрения существует только одна температура, при которой чистый металл в твердом состоянии может находиться в равновесии с чистым жидким металлом. При этой температуре свободные энергии двух фаз равны, что схематически показано на фиг. 3. Ниже температуры кристаллизации или плавления T_E твердая фаза является стабильной, так как она обладает меньшей свободной энергией; выше температуры T_E — стабильна жидкая фаза. Ниже точки плавления металл должен находиться в твердом состоянии, так как в этом случае переходу из жидкого состояния в твердое соответствует уменьшение объемной свободной энергии системы. Например, превращение некоторого количества жидкости в твердую фазу при температуре T_1 приведет к уменьшению свободной энергии системы от G_1 до G_2 . Если превращение жидкости в твердое тело произойдет при температуре T_2 , то это вызовет еще более значительное уменьшение свободной энергии системы от G_3 до G_4 . Другими словами, чем больше величина переохлаждения, тем больше выигрыш в свободной энергии, получаемый при переходе из жидкого состояния в твердое.

Если изменение свободной энергии ΔG отрицательно при превращении переохлажденной жидкости в твердое тело, то почему это превращение не происходит сразу же после того, как температура расплава окажется ниже равновесной температуры кристаллизации? Выше рассматривалось лишь изменение объемной свободной энергии системы. Когда же атомы группируются таким



Фиг. 3. Изменение свободных энергий чистого металла в жидком и твердом состояниях в зависимости от температуры.

образом, что образуется зародыш или центр кристаллизации, то между ним и жидкостью возникает поверхность раздела. Образование поверхности раздела приводит к затрате энергии, что вызывает некоторое увеличение свободной энергии системы при возникновении зародыша. Зародыш может расти только в том случае, если суммарная свободная энергия системы уменьшается. Предположим, что жидкий металл в сосуде переохлажден до температуры T_1 (см. фиг. 3). Если образуется зародыш твердой фазы, это приведет к уменьшению объемной свободной энергии от G_1 до G_2 . Для зародыша сферической формы это изменение объемной свободной энергии ΔG_V равно $(G_1 - G_2) \frac{4}{3} \pi r^3$, где r — радиус образовавшегося зародыша, G_1 — свободная энергия еди-

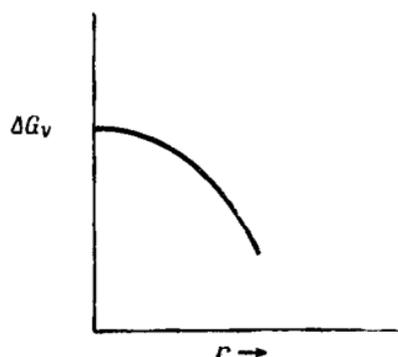
ницы объема жидкости, а G_2 — свободная энергия единицы объема твердой фазы. Можно показать, что $G_1 - G_2 = (G_L - G_S) = (H_L - H_S) - T(S_L - S_S) = L - T\Delta S$, где T — температура перехода; а так как из равенства (2.8) следует, что

$$\Delta S = \frac{L}{T_E},$$

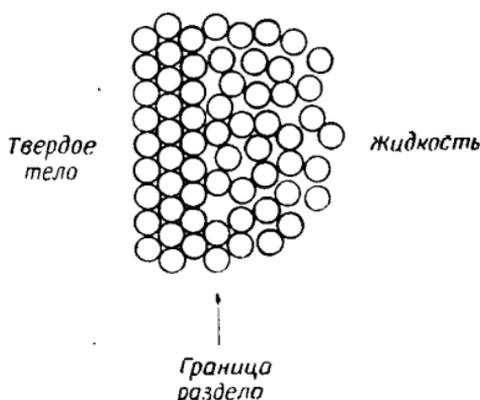
где T_E — термодинамическая температура кристаллизации, то для сферы радиусом r

$$\Delta G_V = (G_L - G_S) \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 = -\frac{L}{T_E} \Delta T \frac{4}{3} \pi r^3,$$

где ΔT — величина переохлаждения.



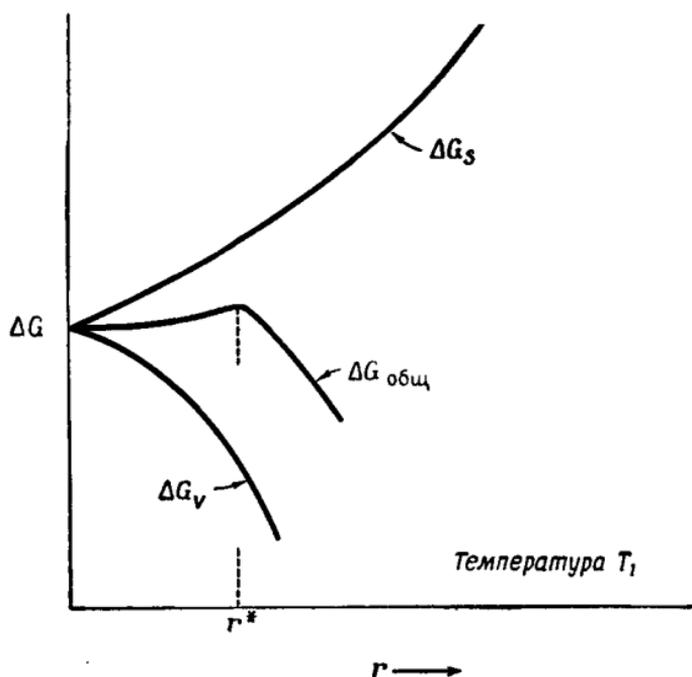
Фиг. 4. Изменение ΔG_V в зависимости от радиуса зародыша.



Фиг. 5. Граница раздела между твердой и жидкой фазами.

Зависимость ΔG_V от радиуса r приведена на фиг. 4. Однако как только образовался зародыш твердой фазы, возникла и граница раздела между твердой и жидкой фазами; возникновение этой границы раздела вызвало затрату энергии ΔG_S . Для сферического зародыша с радиусом r величина $\Delta G_S = 4\pi r^2 \gamma$, где γ — удельная поверхностная свободная энергия. Для иллюстрации возникновения поверхностной энергии рассмотрим границу раздела между жидкой и твердой фазами шириной по крайней

мере в один атом, схематически изображенную на фиг. 5. Упрощенно атомы на этой границе раздела могут рассматриваться как принадлежащие наполовину жидкости, наполовину твердой фазе и поверхностная энергия, приходящаяся на атом, может быть принята приблизительно равной половине скрытой теплоты плавления в



Фиг. 6. Изменение ΔG в зависимости от радиуса зародыша.

пересчета на атом. Действительно, эта оценка подтверждается экспериментами.

Общее изменение свободной энергии при образовании зародыша твердой фазы радиусом r может быть, таким образом, записано как сумма двух частей ΔG_V и ΔG_S , т. е.

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S = -L \frac{\Delta T}{T_E} \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 + 4\pi r^2 \gamma.$$

Зависимость обеих частей, а также суммарной свободной энергии системы от радиуса зародыша приведена

на фиг. 6. Из анализа кривых следует, что при некотором критическом значении радиуса r^* величина ΔG имеет максимум и может быть выражена как

$$\Delta G_{\text{макс}} = -L \frac{\Delta T}{T_E} \cdot \frac{4}{3} \pi r^{*3} + 4\pi r^{*2} \gamma^1),$$

где

$$r^* = \frac{2\gamma T_E}{L \Delta T}.$$

Если образуется зародыш с радиусом, большим чем r^* , то по мере его дальнейшего роста происходит уменьшение ΔG . Таким образом, любой зародыш с радиусом, большим чем r^* , является центром кристаллизации, способным к росту, а любой зародыш с радиусом, меньшим чем r^* , имеет тенденцию исчезнуть, так как всегда проявляется стремление к уменьшению свободной энергии системы²⁾.

Зависимость размеров критического зародыша от величины переохлаждения. При превращении переохлажденного до температуры T_1 (см. фиг. 3) жидкого металла в твердый произойдет некоторое уменьшение объемной свободной энергии системы. Если жидкость переохлаждена до температуры T_2 , то уменьшение

1) Вывод этой формулы можно найти, например, в [35], стр. 268. При кристаллизации из пересыщенного раствора

$$r^* = 2M\gamma\rho/R_0T \ln(C/C_\infty),$$

где M — молекулярный вес, ρ — плотность, R_0 — газовая постоянная, C/C_∞ — пересыщение. Если форма кристаллика — куб, то r^* — радиус шара, вписанного в этот куб, т. е. $r^* = a^*/2$, где a^* — ребро центра кристаллизации. — *Прим. ред.*

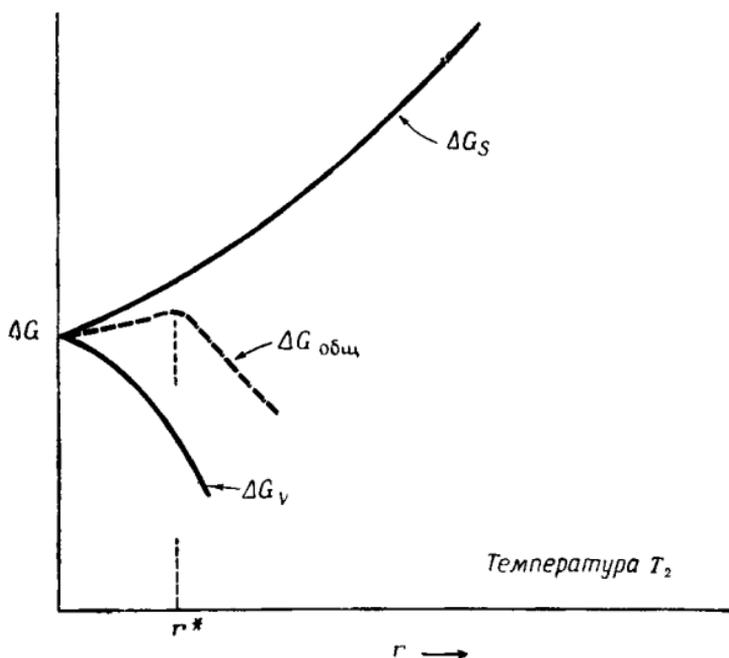
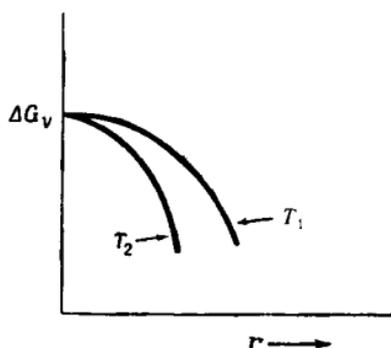
2) Если обозначить через ΔG_s^* максимальный прирост свободной энергии системы, соответствующий центру кристаллизации с радиусом r^* , то вероятность P того, что очень малый зародыш достигнет критического размера r^* , выражается так:

$$P = C e^{-\Delta G^*/k},$$

где k — постоянная Больцмана, а C — безразмерная константа. Величина P для малых переохлаждений чрезвычайно мала, поэтому-то и можно говорить, что кристаллический зародыш, размер которого меньше критического, имеет тенденцию исчезнуть, а не вырасти. — *Прим. ред.*

свободной энергии единицы объема, происходящее в результате превращения, будет более значительным. Причиной этого является то, что ΔG_V уменьшается более

Фиг. 7. Влияние температуры на изменение ΔG_V в зависимости от радиуса зародыша.

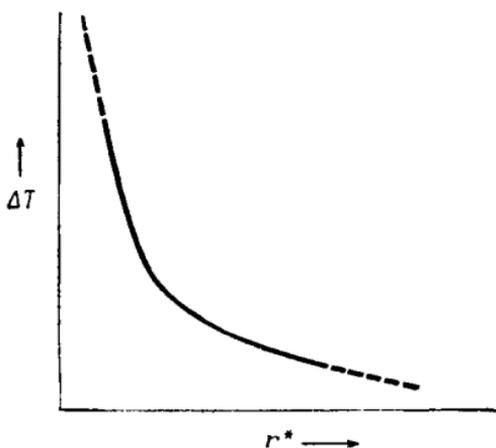


Фиг. 8. Изменение $\Delta G_{\text{общ}}$ в зависимости от радиуса зародыша при температуре T_2 .

быстро с увеличением радиуса r при температуре T_2 , чем при температуре T_1 , что может быть проиллюстрировано кривыми на фиг. 7.

Изменение свободной энергии ΔG_s , связанное образованием границы раздела между твердой и жидкой фазами, почти не зависит от температуры, и, следовательно, связь размеров критического зародыша с величиной переохлаждения определяется в основном только зависимостью ΔG_v от температуры, как показано на фиг. 6 и 8.

Вблизи от точки плавления размеры критического зародыша должны быть бесконечно большими, так как



Фиг. 9. Зависимость критических размеров зародыша от переохлаждения.

при приближении ΔT к нулю уменьшение объемной свободной энергии, связанное с превращением жидкости в твердую фазу, не может компенсировать увеличение поверхностной свободной энергии. По мере увеличения переохлаждения размеры критического зародыша уменьшаются, как показано на фиг. 9.

Максимальные переохлаждения, достигаемые при затвердевании малых капель. Приведенные выше рассуждения показывают, что для гомогенного зарождения кристаллов (т. е. зарождения в совершенно однородной среде) необходимо переохлаждение, однако на основании этих рассуждений невозможно оценить степень переохлаждения, необходимую для зарождения кристаллов. Изучение гомогенного зарождения кристаллов

наталкивается на серьезные экспериментальные трудности, связанные с получением металлов, очищенных от всех инородных частиц. Однако эти трудности могут быть устранены при делении объема металла на очень малые капли, изолированные друг от друга. Если в объеме жидкого металла и содержится небольшое число частиц примеси, то некоторые из капель не будут содержать посторонних частиц, и в них можно наблюдать гомогенное зарождение кристаллов. Переохлаждения, достигнутые при гомогенном зарождении кристаллов в каплях некоторых металлов, приведены в табл. 3¹⁾.

Таблица 3

Максимальные переохлаждения (ΔT), полученные методом малых капель [1]

Металл	ΔT , °C	Металл	ΔT , °C
Ртуть	77	Серебро	227
Олово	118	Медь	236
Свинец	80	Никель	319
Алюминий	130	Железо	295

Как следует из таблицы, величина переохлаждения, необходимая для начала гомогенного зарождения кристаллов, весьма велика, порядка $0,2 T_E$. Такие переохлаждения никогда не наблюдаются на практике; в реальных условиях величина переохлаждения колеблется от 1 до 10°C . Следовательно, в реальных условиях происходит не гомогенное, а гетерогенное зарождение, т. е. кристаллы образуются на поверхности постороннего твердого тела, присутствующего в системе. Рассмотрим характерные особенности такого зарождения.

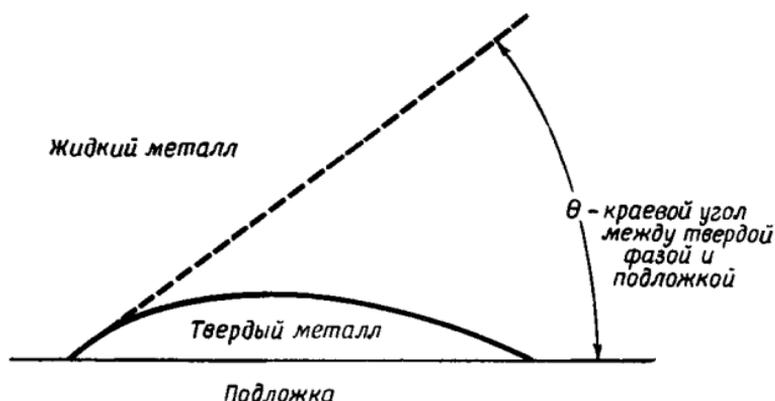
§ 2. Гетерогенное зарождение кристаллов

Образование зародышей на имеющейся в расплаве поверхности раздела — стенке сосуда или частицах нерастворимой примеси (подложке) — может произойти,

¹⁾ См. также данные, приведенные в [35]. — *Прим. ред.*

если эта поверхность смачивается жидким металлом. В этом случае образование зародышей на ней потребует меньшей затраты энергии. В связи с этим краевой угол между подложкой и находящимся на ней зародышем твердой фазы имеет важное теоретическое значение, хотя это и не может быть широко использовано на практике.

Если краевой угол θ мал, как это показано на фиг. 10, то поверхностная энергия границы раздела между твердой фазой и подложкой также мала. В этом случае из



Фиг. 10. Краевой угол между подложкой и твердой фазой.

атомов жидкого металла легко образуются зародыши твердой фазы на поверхности подложки. В случае если $\theta = 180^\circ$, подложка не оказывает существенного влияния на процессы зарождения, так как межфазная энергия на границе твердой фазы и подложки оказывается достаточно высокой. Эффективность любой частицы как катализатора зарождения зависит от краевого угла, который в свою очередь определяется такими факторами, как близость структур кристаллических решеток подложки и твердой фазы и химическая природа поверхности подложки. Если краевой угол мал, то зарождение происходит при незначительном переохлаждении, если же краевой угол велик, то необходимо большее переохлаждение. Большинство применяемых в промышленности металлов содержит достаточное количество различных нерастворимых примесей, и зарождение кристаллов в расплавах

этих металлов происходит при переохлаждениях 1—10° С. Если количество имеющихся в жидком металле нерастворимых примесей недостаточно для эффективного развития процессов гетерогенного зарождения, в расплав могут быть введены так называемые катализаторы зарождения¹⁾.

Катализаторы зарождения. Катализаторы зарождения — это вещества, которые намеренно вводятся в жидкий металл для стимулирования процессов образования зародышей. Эти вещества могут быть соединениями, нерастворимыми в расплаве и имеющими с образующейся твердой фазой малый краевой угол; они могут быть также и химическими элементами, которые, реагируя с жидким расплавом, образуют соединения,

¹⁾ Краевой угол смачивания θ в общем случае зависит не только от удельной поверхностной энергии γ_1 на границе раздела зародыш—подложка. По теореме Лапласа $\cos \theta = (\gamma_2 - \gamma_1) / \gamma_3$, где γ_2 и γ_3 — значения удельной поверхностной энергии на границах раздела подложка—расплав и зародыш—расплав.

Угол θ стремится к нулю, когда разность $\gamma_2 - \gamma_1$ приближается к величине γ_3 . Очевидно, в том случае, когда $\gamma_2 \approx \gamma_3$, угол θ при малых значениях γ_1 бывает очень мал.

Если обозначить работу образования центра кристаллизации при гомогенном процессе через $\Delta G_{\text{макс. гом}}$, то, как показал Фольмер (см., например, [36], стр. 283), работа образования центра кристаллизации на подложке $\Delta G_{\text{макс. гетер}}$ определяется следующим соотношением:

$$\Delta G_{\text{макс. гетер}} = \Delta G_{\text{макс. гом}} \frac{2 - 2 \cos \theta - \sin^2 \theta \cos \theta}{4}.$$

При $\theta = 0$ (полное смачивание подложки твердой фазой) эта величина, как и указано автором, обращается в нуль; при отсутствии смачивания ($\theta = 180^\circ$)

$$\Delta G_{\text{макс. гетер}} = \Delta G_{\text{макс. гом}}.$$

Величина γ_1 , малое значение которой при $\gamma_2 \approx \gamma_3$ обеспечивает хорошее смачивание при гетерогенной кристаллизации, зависит от того, насколько близки между собой физическая природа, тип кристаллической структуры и межатомные расстояния в кристаллизующемся веществе и веществе подложки. Наиболее сильное каталитическое действие оказывают находящиеся в расплаве твердые частицы, удовлетворяющие принципу физического, структурного и размерного соответствия по отношению к кристаллизующемуся веществу: именно при таком соответствии величина γ_1 близка к нулю. — *Прим. ред.*

способствующие развитию процессов зарождения. Как правило, механизм действия катализаторов в расплавах конкретных металлов бывает заранее неизвестен, и на практике катализаторы подбираются методом проб и ошибок.

Практическая важность управления процессом зарождения кристаллов. Может возникнуть вопрос: какими преимуществами обладает металл, в котором имело место гетерогенное зарождение кристаллов? Для чего вводить катализаторы зарождения, если образование зародышей все равно будет иметь место в результате действия инородных частиц, уже имеющихся в расплаве, когда переохлаждение будет достаточным для их действия? Ответ на вопрос заключается в том, что количество возникших зародышей твердой фазы определяет конечную структуру и, таким образом, свойства затвердевшего металла. Каждое зерно или кристалл растет из одного зародыша, и поэтому число зародышей, возникающих в расплаве, определяет размеры образовавшегося при кристаллизации зерна.

Для достижения высоких механических и, в частности, прочностных свойств желательна получение мелкозернистой структуры, а для этого необходимо, чтобы в расплаве возникло как можно большее число центров кристаллизации, а скорость охлаждения должна быть подобрана таким образом, чтобы возникшие центры кристаллизации имели возможность расти. Скорость охлаждения играет весьма существенную роль в процессах зарождения, так как образование центров кристаллизации происходит не одновременно во всем расплаве из-за того, что не вся жидкость находится при одной и той же температуре, или потому, что не все центры кристаллизации образуются при одной и той же степени переохлаждения. Первые образовавшиеся кристаллы будут расти до тех пор, пока не встретятся с другими; если время между актами возникновения центров кристаллизации достаточно велико, то кристаллы вырастают большими и при своем росте могут захватить некоторое количество частиц, которые могли бы стать центрами кристаллизации. При большой скорости охлаждения значительное

число имеющихся в расплаве частиц может стать центрами кристаллизации до того, как они будут захвачены растущими кристаллами. Добавление в расплав примесей, являющихся катализаторами, позволяет управлять процессом зарождения кристаллов.

Наиболее распространенными методами влияния на структуру литого металла являются подбор оптимальной скорости охлаждения и введение в расплав катализаторов зарождения; в последнее время для этой цели начинает применяться вибрация. Вибрирование отливки во время кристаллизации приводит к образованию мелкозернистой структуры, так как вибрация вызывает увеличение числа центров кристаллизации за счет размывания растущих кристаллов или повышения каталитической способности имеющихся в расплаве частиц. Однако этот частный вопрос, как, впрочем, и вся теория зарождения кристаллов, еще нуждается в дальнейшем развитии.

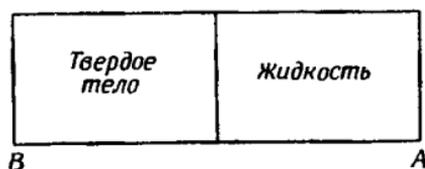
ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Hollomon J. H., в сб. «Thermodynamics in Physical Metallurgy», Cleveland, 1950, p. 161.
Гетерогенное зарождение кристаллов.
- Turnbull D., в сб. «Thermodynamics in Physical Metallurgy», Cleveland, 1950, p. 282.
Основы кристаллизации.
- Hollomon J. H., Turnbull D., в сб. «Progress in Metal Physics», ed. Chalmers, vol. IV, London, 1963, p. 333. (Имеется перевод в сб. «Успехи физики металлов», т. I, М., 1956, стр. 304.)
- Pound G. M., в сб. «Liquid Metals and Solidification», Cleveland, 1958, p. 87. (Имеется перевод в сб. «Жидкие металлы и их затвердевание», М., 1962, стр. 107.)
- *Уманский Л. С., Финкельштейн Б. Н., Блантер М. Е., Кишкин С. Т., Горелик С. С., Фастов Н. С., Физическое металловедение, Metallurgizdat, 1955.
- *Данилов В. И., в сб. «Проблемы металловедения и физики металлов», т. I, VII, М., 1949.
Некоторые вопросы кинетики кристаллизации металлов.
- *Кузнецов В. Д., Кристаллы и кристаллизация, М., 1953.
- *Данилов В. И., в сб. «Проблемы металловедения и физики металлов», т. II, III, М., 1951.
Влияние растворимых примесей на зарождение центров кристаллизации.
- *Духин А. И., в сб. «Проблемы металловедения и физики металлов», т. II, III, М., 1951.
Кристаллизация металлов и сплавов в малых объемах,

РОСТ КРИСТАЛЛОВ ПРИ ЗАТВЕРДЕВАНИИ
ЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ

Рост кристаллов начинается сразу же после возникновения в расплаве центров кристаллизации, и формирующаяся структура во многом определяется условиями роста и, в частности, величиной переохлаждения. Прежде чем останавливаться на механизме роста кристаллов, целесообразно рассмотреть пример, в котором металл, помещенный в горизонтально расположенную изложницу, или лодочку, находится в таких условиях, что одна его часть будет в жидком состоянии, а другая — в твердом, как это показано на фиг. 11. Для того чтобы

Фиг. 11. К определению условий неподвижности фронта кристаллизации.

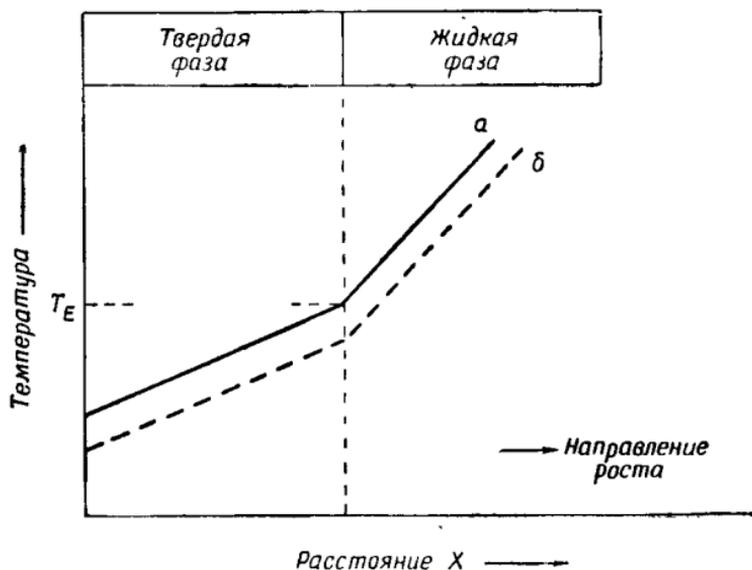


поддерживать границу раздела между жидкой и твердой фазами (фронт кристаллизации) в фиксированном положении, необходимо, чтобы твердая фаза была бы холоднее, чем жидкость, и при направлении теплового потока от *A* к *B* количество тепла, подводимое к *A*, должно быть равно количеству тепла, отводимому от *B*. Другими словами, тепловой поток в жидкости должен быть равен тепловому потоку в твердой фазе, т. е. должно выполняться уравнение непрерывности

$$K_S G_S = K_L G_L, \quad (4.1)$$

где K_S — теплопроводность твердой фазы,
 K_L — теплопроводность жидкости,
 G_S — температурный градиент в твердой фазе,
 G_L — температурный градиент в жидкости.

Рассмотренное выше положение схематически изображено на фиг. 12; кривая *a* соответствует случаю, когда фронт кристаллизации не перемещается, а остается неподвижным, так как температура на нем равна температуре кристаллизации T_E — единственной температуре, при которой твердая и жидкая фазы находятся в равновесии. Тот факт, что фронт кристаллизации не



Фиг. 12. Распределение температур в случаях:

a — неподвижного фронта кристаллизации; *b* — движущегося фронта кристаллизации.

перемещается, не означает, что движение атомов на нем прекратилось; атомы непрерывно покидают твердую фазу и присоединяются к ней, но при температуре кристаллизации скорости этих двух процессов равны. Для роста кристаллов необходимо, чтобы больше атомов присоединялось к твердой фазе, чем покидало ее, а для этого температура границы раздела должна быть несколько ниже равновесной температуры кристаллизации. Это означает, что для продвижения фронта кристаллизации необходимо некоторое переохлаждение расплава.

Рост кристаллов возможен как при положительном, так и при отрицательном температурных градиентах в жидкости; эти два случая будут рассмотрены отдельно.

§ 1. Рост кристаллов при положительном температурном градиенте в жидкости

Как упоминалось выше, если распределение температур в металле имеет вид, схематически изображенный кривой *a* на фиг. 12, то фронт кристаллизации остается неподвижным. В случае распределения температур, приведенном на кривой *b*, перед фронтом кристаллизации существует некоторое переохлаждение, и фронт может перемещаться. Если фронт кристаллизации перемещается с некоторой постоянной скоростью, то количество тепла, отведенное от фронта в твердую фазу, равно суммарному количеству тепла, подведенному к фронту из жидкости и выделившемуся в виде скрытой теплоты плавления (выделение скрытой теплоты плавления обусловлено протеканием процесса кристаллизации):

$$K_S G_S = K_L G_L + L_V R A, \quad (4.2)$$

где L_V — скрытая теплота плавления единицы объема металла,

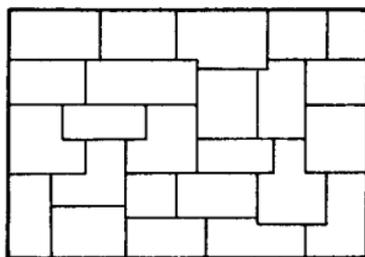
R — скорость перемещения фронта кристаллизации,
 A — площадь поперечного сечения образца.

Из приведенного выше уравнения непрерывности следует, что скорость отвода тепла от твердой фазы определяет скорость продвижения фронта кристаллизации.

Эксперименты, в которых жидкость быстро удалялась от растущих на фронте кристаллов (сливалась), показали, что структура фронта кристаллизации зависит от условий затвердевания. При затвердевании чистых металлов в случае положительного температурного градиента в жидкости фронт кристаллизации не имеет шероховатостей и по крайней мере до размера, большего чем 10^{-3} см является плоским и гладким. Однако образующаяся твердая фаза все же обладает рядом структурных несовершенств; такая макромозаичная субструктура часто наблюдается в монокристаллах. Эта субструктура, обычно называемая полосчатой, представляет собой совокупность шестигранных или квадратных стержней размерами $\sim 1 \times 1$ мм, отделенных друг от друга границами, расположенными под малыми углами. Эта разориентировка между соседними стержнями, или

угол между главными кристаллографическими осями соседних стержней, может колебаться от нескольких минут до 5° , но обычно все отклонения лежат в пределах $1-2^\circ$ от оси образца. Полосчатая субструктура, выявленная на верхней поверхности кристалла и приведенная на фото 1, образовалась в процессе кристаллизации и является результатом роста кристалла из одного общего центра кристаллизации [2]. Поперечное сечение образца с полосчатой субструктурой представлено на фиг. 13; в некоторых металлах такая субструктура может образоваться во всем кристалле, и отдельные субграницы могут проходить через весь кристалл.

Фиг. 13. Схема поперечного сечения образца с полосчатой субструктурой.

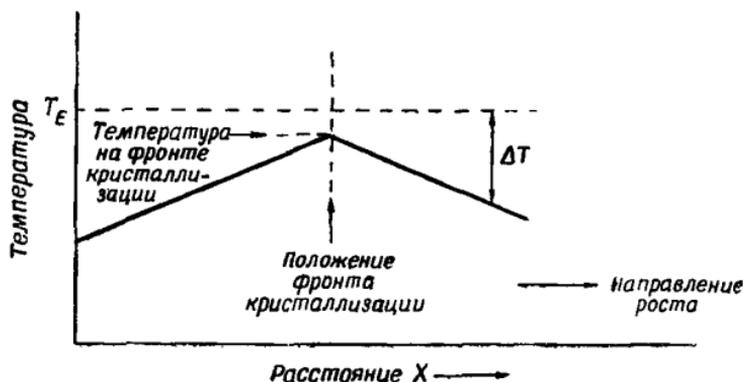


Предполагается, что малоугловые границы между стержнями представляют собой скопление различных несовершенств, и поэтому форма и характер субграниц определяется чистотой металла; они ровные и прямые в загрязненных металлах, но становятся все более и более неправильной формы (волнистыми) по мере увеличения чистоты металла. В настоящее время вопросы, связанные с образованием полосчатой субструктуры, еще являются спорными и поэтому не могут подробно быть рассмотрены в настоящей книге.

§ 2. Рост кристаллов при отрицательном температурном градиенте в жидкости

При отрицательном температурном градиенте в жидкости, схематически изображенном на фиг. 14, перед фронтом кристаллизации существует зона термического переохлаждения, т. е. жидкость в этой зоне имеет температуру ниже равновесной температуры кристаллизации. Если случайно на фронте кристаллизации обра-

зуются выступ, то его вершина будет находиться в области большего переохлаждения по сравнению с соседними участками на фронте кристаллизации, и этот образовавшийся выступ будет стремиться продвинуться дальше и расти в глубь расплава. Выделяющаяся при этом скрытая теплота плавления уменьшает переохлаждение на фронте в окрестности выступа. По мере развития этого процесса выступ превращается в иглу, в то время как скорость перемещения соседних участков на фронте кристаллизации несколько уменьшается. Аналогичным



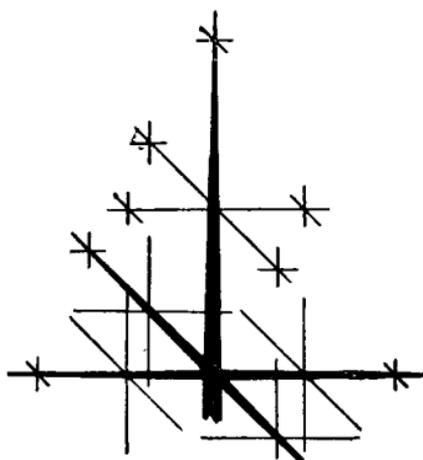
Фиг. 14. Рост кристаллов при отрицательном температурном градиенте в жидкости.

образом на игле образуются ветви, а эти ветви в свою очередь служат основой для следующих ветвей. Образующаяся в результате этого ветвистая структура, называемая дендритной¹⁾, представлена на фиг. 15 [3].

Кристаллографические особенности дендритного роста. Одной из интересных особенностей дендритного роста является то, что ось дендрита и его ветви растут в определенных кристаллографических направлениях; иллюстрацией этого положения может служить дендритная структура бикристалла свинца, приведенная на фото 2. Для осуществления дендритного роста кристал-

¹⁾ «Древовидной» — от греческого слова «дендрон» — дерево. Дендритная кристаллизация подробно рассмотрена в [36]. — Прим. ред.

лов в жидкости поддерживался отрицательный температурный градиент, и на некоторой стадии процесса не закристаллизовавшаяся еще жидкость была удалена для выявления образовавшихся дендритов. Несмотря на то что тепловой поток в бикристалле имел одно и то же направление, направления роста дендритов различны.



Фиг. 15. Схематическое изображение дендрита [3].

Все дендриты росли в направлении $\langle 100 \rangle$, т. е. в направлении ребра куба в кристалле свинца. Каждый дендрит растет из одного центра кристаллизации, что подтверждается одинаковой ориентировкой всех его ветвей, и, таким образом, весь дендрит со всеми своими ветвями представляет собой по существу монокристалл.

Направления дендритного роста. Следует отметить, что кристаллографические особенности дендритного строения связаны с преимущественным ростом дендритов по определенным кристаллографическим плоскостям. Например, в металлах с гранецентрированной кубической решеткой ось дендрита совпадает с направлением ребра куба, являющегося осью пирамиды, образованной четырьмя плотно упакованными плоскостями $\{111\}$. Эта ось может образоваться в результате преимущественного роста дендрита на этих четырех плоскостях.

Из приведенной ниже табл. 4, в которой не рассматривается детально механизм роста дендритов, следует, что направление дендритного роста связано с типом кристаллической решетки металлов.

Таблица 4

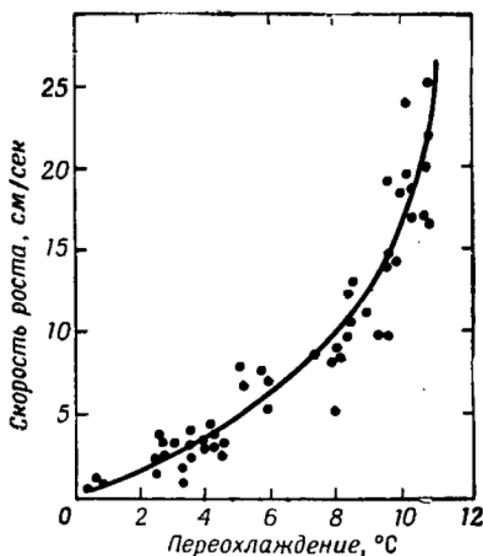
Направления дендритного роста [4]

Структура металлов	Направления дендритного роста
Гранецентрированная кубическая	$\langle 001 \rangle$
Объемноцентрированная кубическая	$\langle 001 \rangle$
Плотно упакованная гексагональная	$[0001]$
Тетрагональная (олово) . .	$\langle 110 \rangle$
Решетка алмаза	$\langle 112 \rangle$

Разориентировка дендритов. Как показывают эксперименты, соседние ветви одного и того же дендрита часто бывают несколько разориентированы друг относительно друга. Эта разориентировка, изменяющаяся от долей градуса до трех-четырех градусов, может вызываться механической вибрацией или конвекцией в жидкости. Только что образовавшиеся ветви тонкие и очень непрочные и могут быть легко смещены или сломаны.

Скорость дендритного роста. Скорость роста дендрита зависит от переохлаждения жидкости перед растущим кристаллом. Эта зависимость показана на фиг. 16, взятой из работы [5]. По мере увеличения переохлаждения скорость роста увеличивается; так, при переохлаждении в 5°C скорость роста составляет 5 см/сек . Пересчитав эту скорость на число атомов, присоединяющихся к твердой фазе в единицу времени, можно с удивлением отметить, что при такой большой скорости присоединения образующаяся твердая фаза является весьма совершенной. К настоящему времени было предпринято много

попыток построить теорию, связывающую скорость роста дендритов с величиной переохлаждения, однако ни одна из предложенных теорий не является достаточно



Фиг. 16. Скорость дендритного роста кристаллов олова в зависимости от переохлаждения [5].

общей и применимой для широкого круга материалов при различных условиях роста.

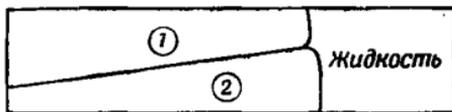
§ 3. Образование преимущественной ориентировки кристаллов (текстуры кристаллизации) в чистых металлах

При кристаллизации чистых металлов часто наблюдается, что образовавшаяся структура имеет определенную преимущественную ориентировку, т. е. многие зерна расположены так, что по крайней мере одна из главных кристаллографических осей каждого зерна ориентирована одинаковым образом. Образование преимущественной ориентировки кристаллов может быть связано с возникновением определенным образом ориентированных зародышей или с ростом кристаллов в определенных кристаллографических направлениях. Если

при кристаллизации имеет место «преимущественное» зарождение, т. е. происходит возникновение на подложке одинаковым образом ориентированных зародышей, и многие зерна начинают расти с определенной ориентировкой, то эта образовавшаяся преимущественная ориентировка может сохраняться в процессе роста кристаллов. С другой стороны, если зародыши ориентированы хаотично, то преимущественная ориентировка может возникнуть в процессе роста из них кристаллов.

Преимущественная ориентировка кристаллов в отсутствие дендритного роста. Рассмотрим процесс возникновения преимущественной ориентировки в двух различных случаях: 1) когда при кристаллизации не образуются дендриты и 2) когда рост носит дендритный

Ф и г. 17. Конкурирующий рост двух кристаллов.



характер. Может ли возникнуть преимущественная ориентировка, если в процессе кристаллизации дендриты не образуются? До настоящего времени не ясно, может ли «конкуренция» кристаллов при росте привести к образованию преимущественной ориентировки, но можно с определенностью сказать, что образование ориентированных зародышей приводит к образованию ориентированных кристаллов. Проведенные в этом направлении эксперименты не дают возможности разделить эффекты, связанные с конкурирующим ростом и образованием ориентированных зародышей. Рассматривая процессы роста, следует указать, что какой-либо кристалл вследствие зависимости скорости роста от кристаллографической ориентировки может расти быстрее и находиться впереди своих соседей, как это показано на фиг. 17. Эта возможность всегда существует для какого-либо одного кристалла по отношению к его соседям, но преимущество в скорости роста не является столь большим, чтобы привести к образованию преимущественной ориентировки

в отливке, где одновременно растут сотни кристаллов.

Преимущественная ориентировка кристаллов и дендритный рост. Остановимся на втором случае, когда кристаллизация носит дендритный характер. Недавние эксперименты показали, что в результате дендритного роста

Таблица 5

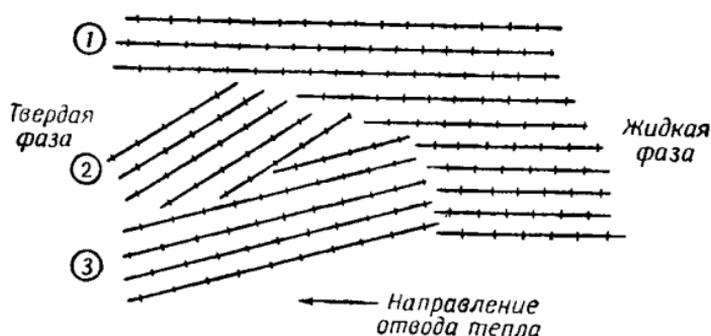
Связь между направлением дендритного роста и направлением преимущественной ориентировки [6]

Мет. лл	Структура	Направления дендритного роста		Направление преимущественной ориентировки
		наблюдаемое	ожидаемое	
Fe — Si β-латунь Na	О. ц. к То же » »	$\langle 100 \rangle$	$\langle 100 \rangle$ $\langle 100 \rangle$ $\langle 100 \rangle$	$\langle 100 \rangle$ $\langle 100 \rangle$
Al Cu Ag Au Pb	Г. ц. к. То же » » » » » »	$\langle 100 \rangle$	$\langle 100 \rangle$ $\langle 100 \rangle$ $\langle 100 \rangle$ $\langle 100 \rangle$ $\langle 100 \rangle$	$\langle 100 \rangle$ $\langle 100 \rangle$ $\langle 100 \rangle$ $\langle 100 \rangle$ $\langle 100 \rangle$
Cd Zn Mg	Г. п. у. То же » »	$\langle 210 \rangle$	$\langle 210 \rangle$ $\langle 210 \rangle$ $\langle 210 \rangle$	$\langle 210 \rangle$ $\langle 210 \rangle$ Точно не известно
Bi	Ромбоэдри- ческая			$\langle 111 \rangle$
β-Sn	Тетраго- нальная	$\langle 110 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 110 \rangle$

О. ц. к. — объемноцентрированная кубическая структура.
Г. ц. к. — гранецентрированная кубическая структура.
Г. п. у. — гексагональная плотно упакованная структура.

образуется четко выраженная преимущественная ориентировка кристаллов. В табл. 5 приведены индексы кристаллографических направлений, расположенных параллельно направлению теплового потока (оси преимущественной ориентировки), и направления дендритного роста для всех исследованных к настоящему времени металлов.

Во всех случаях эти два направления совпадают. Это подтверждает, что образование преимущественной ориентировки является следствием дендритного роста.



Ф и г. 18. Возникновение преимущественной ориентировки при дендритном росте кристаллов.

Для объяснения наблюдаемой связи следует остановиться на особенностях дендритного роста. Рассматривая рост дендритов двух зерен, необходимо подчеркнуть, что дендриты продвигаются в жидкость, переохлажденную на определенную величину. Скорость дендритного роста является функцией переохлаждения, и поэтому рост дендрита в направлении, совпадающем с направлением теплового потока, происходит с несколько большей, зависящей от величины переохлаждения скоростью. Если ось дендритов соседнего зерна не совпадает с направлением теплового потока, то он должен расти быстрее, чтобы в направлении теплового потока иметь такую же составляющую скорости роста, как и первый дендрит. Этого не может быть, так как скорость роста определяется переохлаждением, которое является одинаковым перед обоими кристаллами. В результате дендриты, растущие в направлении теплового потока, скоро

окажутся впереди, как показано на фиг. 18. Скрытая теплота плавления, выделенная в окружающую жидкость выдвинувшимися вперед дендритами, уменьшит величину переохлаждения и будет способствовать уменьшению скорости роста дендритов второго зерна. Развитие этого процесса должно привести к образованию преимущественной ориентировки.

§ 4. Резюме

В чистых металлах форма границы раздела жидкой и твердой фаз и структура образующейся твердой фазы зависят от распределения температур, существующего при кристаллизации. Если температурный градиент в жидкости G_L положительный при направленном тепловом потоке, то фронт кристаллизации является плоским, но на нем может развиваться макромозаичная субструктура. При отрицательном температурном градиенте переохлаждение, возникающее в жидкости, может быть достаточным для развития дендритной структуры и образования преимущественной ориентировки в поликристаллических образцах.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Chalmers B., Physical Metallurgy, New York—London, 1959. (Имеется перевод: Б. Чалмерс, Физическое металловедение, М., 1963.)
- Jackson K. A., в сб. «Liquid Metals and Solidification», Cleveland, 1958, p. 174. (Имеется перевод в сб. «Жидкие металлы и их затвердевание», М., 1962, стр. 200.)
- Martius U., в сб. «Progress in Metal Physics», ed. B. Chalmers, R. King, vol. V, London, 1954, p. 279.
Кристаллизация металлов.
- Winegard W. C., Met. Rev., 6, (21), 57 (1961).
Основы кристаллизации металлов.
- Elbaum C. E., в сб. «Progress in Metal Physics», ed. B. Chalmers, R. King, vol. VIII, London, 1959, p. 203.
Субструктуры в кристаллах, вырастающих из расплава.
- Walton D., Chalmers B., Trans. Met. Soc. AIME, 215, 447 (1959).
Образование выделенной ориентации в столбчатых зонах слитков.

- *Данилов В. И., Малкин В. И., в сб. «Проблемы металловедения и физики металлов», т. 25, М., 1951.
- *Уманский Я. С., Финкельштейн Б. Н., Блантер М. Е., Кишкин С. Т., Гарелик С. С., Фастов Н. С., Физическое металловедение, М., 1955.
- *Варма А., Рост кристаллов и дислокации, ИЛ, 1958.
- *Бартои В., Кабрера Н., Франк Ф., в сб. «Элементарные процессы роста кристаллов», ИЛ, 1961, стр. 11.
- *Хоингман Б., Рост и форма кристаллов, ИЛ, 1961.
- *Growth and perfection of crystals, ed. R. N. Doremus, New York — London, 1958.
- *Сб. «Рост кристаллов», Изд-во АН СССР, № 1, 1957; № 2, 1959; № 3, 1961¹⁾.

¹⁾ В этих сборниках содержатся также статьи по материалам гл. VI—XII.

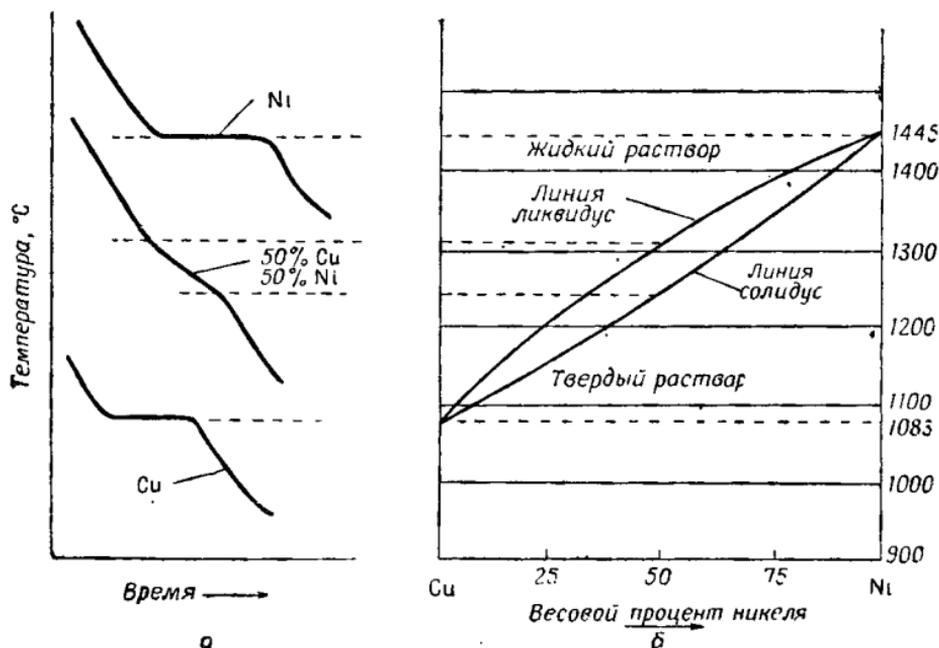
ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ

После рассмотрения процессов роста кристаллов в чистых металлах целесообразно перейти к рассмотрению этих процессов в сплавах. Однако до этого необходимо ознакомиться с различными типами существующих сплавов и с диаграммами состояния (фазовыми диаграммами). В настоящей главе приводится краткий обзор основных принципов построения и интерпретации простых диаграмм состояния бинарных сплавов.

Диаграмма состояния может быть построена по данным кривых охлаждения сплавов различного состава. Для примера рассмотрим систему медь — никель и определим температуры кристаллизации всех возможных сплавов этих двух элементов. На кривой охлаждения чистой меди имеется горизонтальный участок, соответствующий температуре кристаллизации, равной 1083°C ; аналогичная кривая для никеля дает температуру кристаллизации 1445°C . Кривые охлаждения, полученные при кристаллизации *сплавов* никеля с медью, отличаются от кривых охлаждения чистых металлов (фиг. 19, а). Скорость охлаждения меняется при температуре начала кристаллизации сплава вследствие выделения скрытой теплоты плавления; второе изменение скорости охлаждения наблюдается при температуре конца кристаллизации сплава. Все сплавы выбранной системы кристаллизуются в определенном интервале температур, и при любой температуре в этом интервале сплав состоит из смеси жидкой и твердой фаз.

Кривые охлаждения, полученные для ряда сплавов бинарной системы медь — никель, могут быть использованы

для построения диаграммы состояния, приведенной на фиг. 19, б. Кривая, отвечающая началу равновесной кристаллизации сплавов, называется *линией ликвидус*, кривая, проведенная через точки конца затвердевания сплавов, — *линией солидус*.

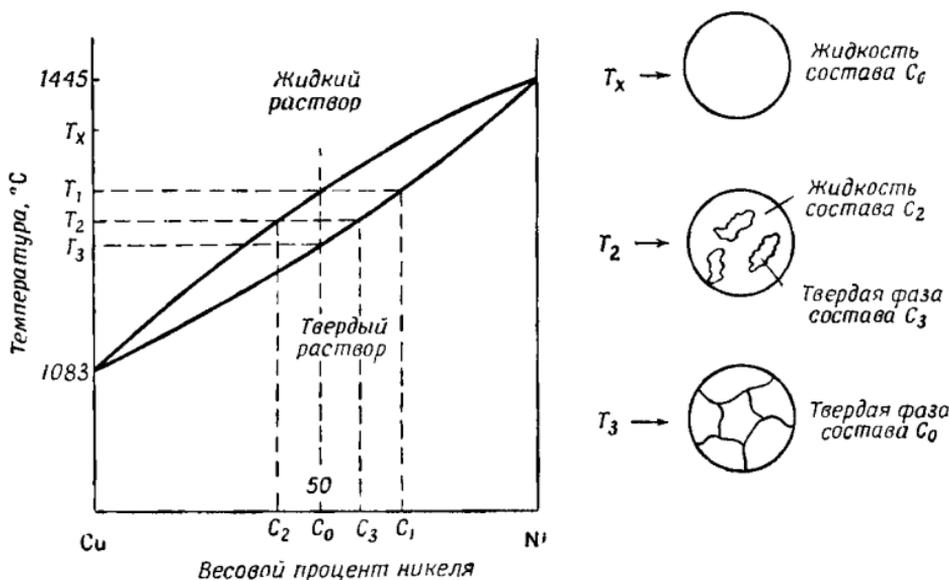


Фиг. 19. Кривые охлаждения и диаграмма состояния системы медь — никель.

На диаграммах состояния видны области существования сплавов в жидком и твердом состояниях и интервал кристаллизации; эти диаграммы позволяют металлургам определять равновесный состав жидкой и твердой фаз на любой стадии процесса затвердевания. Чтобы показать, как диаграмма может быть использована для этой цели, необходимо детально проанализировать процесс кристаллизации сплава; этот анализ может показаться несколько скучным, но он необходим для понимания процессов, происходящих при кристаллизации сплавов.

§ 1. Равновесная кристаллизация сплавов, образующих твердый раствор

Рассмотрим равновесную кристаллизацию сплава, содержащего 50% меди и 50% никеля, происходящую при столь медленном охлаждении тигля с жидким расплавом, что успевают пройти диффузионные процессы выравнивания концентрации в жидкой и твердой фазах и их составы остаются одинаковыми во всем объеме каждой фазы в течение всего времени кристаллизации.



Фиг. 20. Диаграмма состояния системы медь — никель.

Происходящие при равновесной кристаллизации процессы могут быть проанализированы на основе диаграммы состояния, приведенной на фиг. 20. По мере охлаждения температура расплава понижается от T_x до T_1 без каких-либо существенных изменений в состоянии жидкости. При температуре T_1 (температуре ликвидус для этого сплава) или чуть-чуть ниже нее в расплаве образуется первый кристаллик твердой фазы. Образовавшаяся твердая фаза имеет состав C_1 , определяемый пересечением линии, соответствующей температуре T_1 , с линией солидус; в условиях равновесия состав жидкой и твердой фаз зависит от температуры.

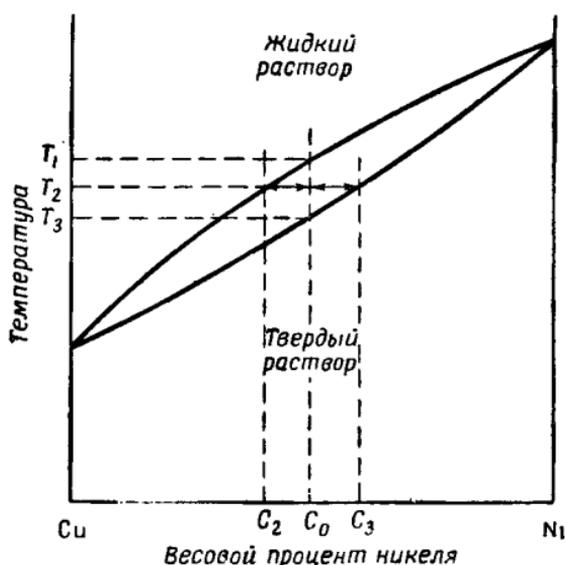
Образование небольшого количества твердой фазы состава C_1 должно привести к изменению состава прилегающей к ней жидкости, так как концентрация C_1 отлична от исходной концентрации C_0 в жидкости. Так как твердая фаза имеет состав C_1 , т. е. несколько обогащена никелем по сравнению с исходной жидкостью, то жидкость, непосредственно окружающая твердую фазу, должна быть обеднена никелем.

В случае равновесной кристаллизации дальнейшего понижения температуры не происходит до тех пор, пока состав жидкости не выравняется по всему объему за счет диффузии или конвекции. Когда это произойдет и вся жидкость будет иметь состав, отвечающий данной температуре, процесс кристаллизации будет продолжаться. Теперь состав жидкости будет несколько смещен влево от исходного состава 50% Ni — 50% Cu, и образующаяся из жидкости этого состава твердая фаза должна быть обогащена медью или обеднена никелем по сравнению с образовавшейся вначале твердой фазой состава C_1 . Таким образом, в случае равновесия при температуре T_2 , например, вся оставшаяся жидкость должна иметь состав C_2 , а вся образовавшаяся твердая фаза — C_3 . При этом состав образовавшейся вначале твердой фазы C_1 должен измениться вследствие диффузии атомов меди внутрь, а атомов никеля из нее в возникшую позже твердую фазу. Это выравнивание концентрации будет продолжаться до тех пор, пока средняя концентрация меди в твердой фазе не увеличится до C_3 . Диффузия в твердом теле протекает очень медленно, на несколько порядков медленнее, чем диффузия в жидкости, и поэтому она является контролирующим фактором при кристаллизации в равновесных условиях. Этот процесс диффузии в твердом состоянии протекает настолько медленно, что для затвердевания сплава объемом в несколько кубических сантиметров в равновесных условиях потребуется много лет. Несмотря на практическую неосуществимость кристаллизации в равновесных условиях, выяснение принципиальных вопросов этого процесса является весьма полезным.

По мере протекания процесса кристаллизации состав жидкой и твердой фаз изменяется в соответствии с их

равновесными значениями при данной температуре. При кристаллизации изменяется не только состав жидкой и твердой фаз, но одновременно количество твердой фазы увеличивается, а количество жидкости уменьшается до тех пор, пока при температуре T_3 последняя порция жидкости не затвердевает, образуя твердую фазу состава C_0 или 50% Ni — 50% Cu.

Правило рычага. Используя правило рычага, можно определить количество жидкой и твердой фаз при любой температуре в процессе кристаллизации. На фиг. 21



Фиг. 21. Диаграмма состояния системы медь — никель.

снова приведена диаграмма состояния системы никель — медь и рассмотрен сплав того же состава, что и раньше. При температуре несколько ниже, чем T_1 , количество твердой фазы в расплаве очень мало, а при температуре чуть выше T_3 весьма мало количество жидкости. При температуре T_2 состав жидкости — C_2 , а состав твердой фазы — C_3 . Из рассмотрения массового баланса можно определить количество жидкой и твердой фаз при температуре T_2 . Обозначим вес жидкой фазы через W_L ,

твердой через W_S , а общий вес жидкой и твердой фаз через W_0 . Суммарное количество никеля в твердой и жидкой фазах должно быть равно общему количеству никеля в сплаве, или

$$(W_L C_2) + (W_S C_3) = W_0 C_0 = (W_L + W_S) C_0,$$

$$W_S (C_3 - C_0) = W_L (C_0 - C_2).$$

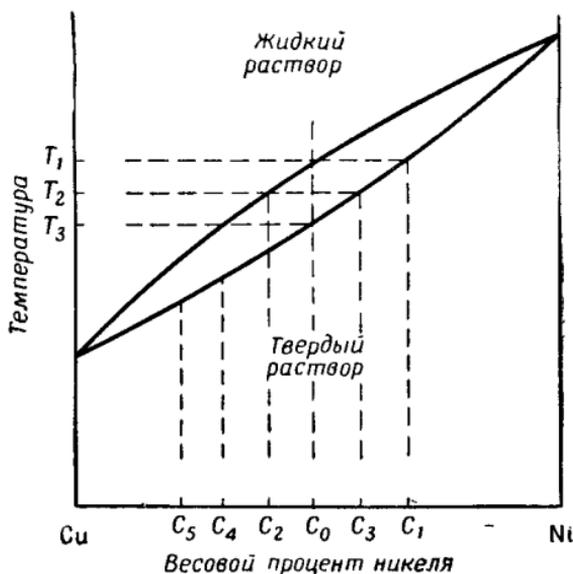
Так как $C_3 - C_0$ и $C_0 - C_2$ можно рассматривать как плечи рычага, принимая C_0 за точку опоры, то приведенное выше выражение известно под названием *правила рычага*. Количество жидкости, умноженное на плечо со стороны жидкости на диаграмме состояния, равно количеству твердой фазы, умноженному на плечо со стороны твердой фазы.

§ 2. Неравновесная кристаллизация сплавов, образующих твердый раствор

Рассмотрим кристаллизацию сплава состава 50% Cu — 50% Ni, протекающую в реальных условиях, существующих при обычном литье. Как и в предыдущем случае, первые кристаллы твердой фазы образуются при температуре T_1 (фиг. 22) и имеют состав C_1 . Так как образовавшаяся твердая фаза обогащена никелем по сравнению с жидкостью, жидкость, окружающая ее, будет обеднена никелем. Однако в этом случае выравнивание концентрации в жидкости не успевает произойти, и слой жидкости, непосредственно примыкающий к твердой фазе, остается с несколько пониженным содержанием никеля и повышенным содержанием меди. Кристаллизация происходит на границе раздела твердой и жидкой фаз, и поэтому следующий образующийся слой твердой фазы будет обогащен медью по сравнению со слоем, образующимся в равновесных условиях, так как он закристаллизовался из жидкости, более богатой медью.

В результате неравновесной кристаллизации образуется структура, состоящая из слоев с различным составом. Это может быть более ясно видно из анализа диаграммы состояния, приведенной на фиг. 22.

По мере протекания процесса кристаллизации состав твердой фазы изменяется от C_1 до C_3 при температуре T_2 . При достижении температуры T_3 состав твердой фазы изменяется от C_1 до C_0 ; при этом образовавшаяся в начале процесса твердая фаза имеет концентрацию C_1 , а твердая фаза, образовавшаяся при T_3 , имеет концентрацию C_0 . Так как конечная средняя концентрация всей



Фиг. 22. Образование дендритной ликвации в системе медь — никель.

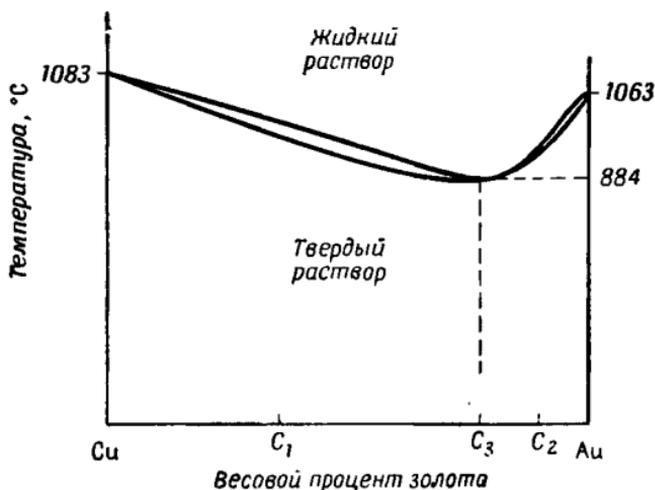
твердой фазы должна быть равна исходной концентрации C_0 , то при достижении температуры T_3 остается жидкость, имеющая концентрацию C_4 , C_5 и т. д.; эта жидкость превращается в твердую фазу той же концентрации и средний состав твердой фазы становится равным C_0 .

В выбранном сплаве различие в составе твердой фазы, образовавшейся в начале и конце процесса кристаллизации, может быть очень большим, что приводит к развитию внутрикристаллической ликвации и образованию характерной дендритной (coged) структуры. На фото 3 [7] приведена такая дендритная структура, часто наблюдаемая в сплавах. Травлением образца в кислоте

было выявлено различие концентрации от центра дендрита к его краям.

Кристаллы, образующиеся в сплавах, как правило, являются дендритами, так как во время кристаллизации часто наблюдается переохлаждение расплавов. Более детально этот вопрос будет рассмотрен в гл. 6.

Диаграмма состояния типа твердого раствора с минимумом. Другой тип диаграммы состояния с твердым раствором имеет вид, представленный на фиг. 23. Эта

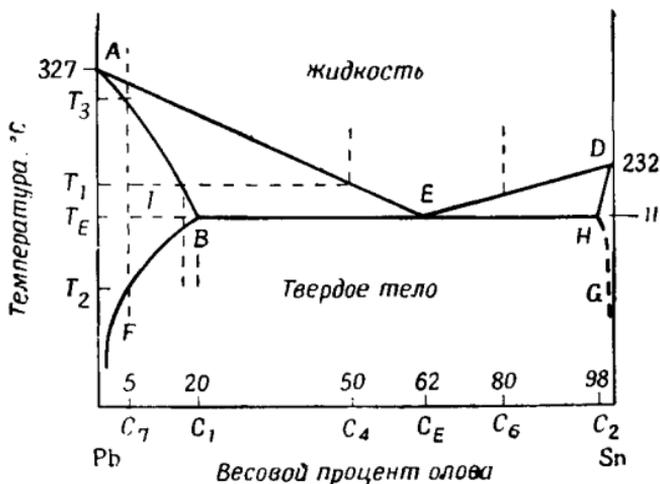


Фиг. 23. Диаграмма состояния (система медь — золото) с минимумом.

система выглядит более сложно, чем изображенная на фиг. 22, но в действительности также весьма проста. Она может быть представлена как состоящая из двух простых диаграмм типа твердого раствора, соединенных в точке C_3 . Кристаллизация сплава состава C_1 протекает точно так, как и любого сплава в системе медь—никель. Сказанное справедливо и для сплава состава C_2 . Только кристаллизация сплава состава C_3 протекает несколько иначе. Этот сплав не имеет температурного интервала кристаллизации, а затвердевает при постоянной температуре, как и чистый металл. Это, конечно, означает, что образующаяся твердая фаза имеет тот же самый состав, что и жидкость, из которой она образуется.

§ 3. Равновесная кристаллизация эвтектических сплавов

До сих пор рассматривались сплавы, образующие при затвердевании только один твердый раствор. Однако имеется много систем, в которых образуется больше чем одна твердая фаза, так как два металла могут быть растворимы друг в друге не во всех соотношениях. Система свинец—олово, диаграмма состояния которой представлена на фиг. 24, является хорошим примером такого случая. Для облегчения анализа этой



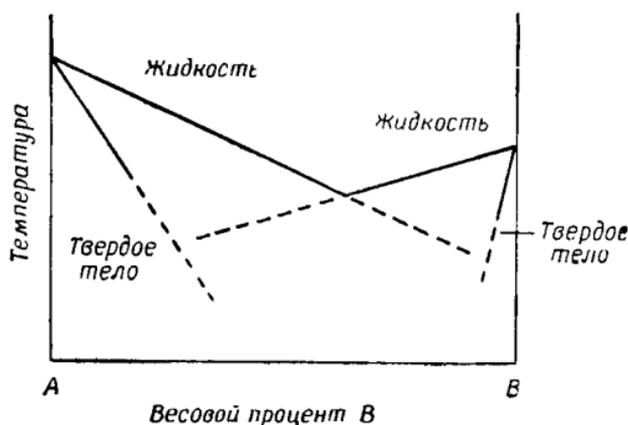
Фиг. 24. Диаграмма состояния системы свинец—олово.

диаграммы она может быть представлена как состоящая из двух диаграмм типа твердого раствора, совмещенных так, как показано на фиг. 25.

Кристаллизация любого сплава с содержанием олова от 0 до 20% или от 98 до 100% происходит точно так же, как и кристаллизация сплава, образующего твердый раствор. Линия AE (фиг. 24) является линией ликвидус, а AB — соответствующей линией солидус для сплавов, затвердевающих с образованием твердого раствора I. Для сплавов, образующих твердый раствор II, линия DE является линией ликвидус, а DH — линией солидус. Твердый раствор I представляет собой раствор олова в

свинце, а раствор II является твердым раствором замещения свинца в олове.

Рассмотрим кристаллизацию сплава состава C_E (см. фиг. 24). Расплав этого состава может быть охлажден до температуры, соответствующей линии BH . При этой температуре T_E , называемой эвтектической, расплав как бы находится на двух линиях ликвидус. В рассматриваемых ранее случаях в любой момент времени жидкость находилась в равновесии только с твердой фазой одного состава, а в данном случае жидкость находится в равновесии с твердой фазой состава C_1 и другой твердой фазой состава C_2 . Обе твердые фазы образуются из



Фиг. 25. Образование диаграммы состояния эвтектического типа при совмещении двух диаграмм состояния типа твердого раствора.

жидкости состава C_E , и такая смесь двух различных твердых фаз называется *эвтектикой*. Как правило, эвтектика представляет собой мелкодисперсную смесь кристаллов двух твердых фаз, образовавшихся из жидкости состава C_E .

Для более полного ознакомления с диаграммой состояния эвтектического типа целесообразно рассмотреть процесс кристаллизации сплава состава C_4 в равновесных условиях. Кристаллизация сплава начинается при температуре T_1 и продолжается с изменением состава жидкой фазы по линии AE по направлению к точке E , а состав твердой фазы изменяется по линии AB по

направлению к точке B . При какой-либо фиксированной температуре в интервале между T_1 и T_E состав всей твердой фазы и состав всей жидкости может быть определен точками пересечения линии, соответствующей этой температуре, с линиями AB и AE соответственно. При понижении температуры до T_E жидкость будет иметь состав C_E , лежащий на пересечении двух линий ликвидус, и начнется эвтектическое превращение. Структура слитка, кристаллизовавшегося при температуре, несколько более низкой, чем T_E , будет состоять из твердого раствора I состава C_1 , выделившегося в температурном интервале между T_1 и T_E , и эвтектики, состоящей из твердого раствора I состава C_1 и твердого раствора II состава C_2 . Конечно, состав всей твердой фазы остался C_4 (равный исходному), но часть твердой фазы имеет состав C_1 , а часть — состав $C_1 + C_2$ или C_E . Пример такой структуры приведен на фото 4 [8].

Сплав состава C_6 кристаллизуется аналогично сплаву состава C_4 ; он состоит из кристаллов первичной фазы состава C_2 и эвтектики. Более детально вопросы формирования структуры эвтектических сплавов будут рассмотрены в одной из последующих глав.

Растворимость компонентов в твердом состоянии. Положение линий BF и HG на диаграмме состояния (см. фиг. 24) не имеет какого-либо значения при рассмотрении процессов кристаллизации, так как все сплавы данной системы находятся в твердом состоянии ниже эвтектической температуры. Однако эти линии играют весьма существенную роль для определения состава твердой фазы при более низких температурах. Так, например, растворимость олова в твердом растворе I (раствор олова в свинце), так же как и растворимость соли в воде, зависит от температуры; в этом случае линии AB и BF показывают предельную растворимость олова в свинце в зависимости от температуры. При температуре T_1 свинец может содержать приблизительно до 16% олова в растворе, при температуре T_E — от 0 до 20% олова, в то время как при температуре T_2 предельная растворимость составляет только 5%.

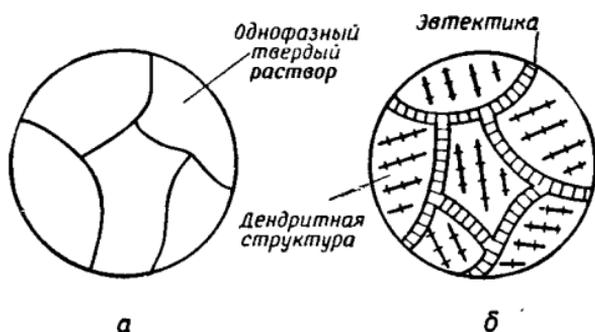
Чтобы проиллюстрировать значение линии растворимости, вернемся к рассмотрению сплава C_4 на фиг. 24. При температуре несколько ниже эвтектической этот сплав состоит из первичных кристаллов твердого раствора I состава C_1 и эвтектики, представляющей собой смесь кристаллов твердых растворов состава C_1 и C_2 . При понижении температуры из твердого раствора I должно выделяться олово, так как его растворимость в свинце с понижением температуры уменьшается, на что указывает ход линии BF . Выделение олова происходит в виде кристаллов твердого раствора на основе олова. Выделение избыточного олова наблюдается в соответствии с линией растворимости независимо от того, является ли твердый раствор I первичной твердой фазой, образовавшейся при кристаллизации, или он входит в эвтектику. В рассматриваемом случае выделение олова в виде кристаллов твердого раствора II происходит как из первичных кристаллов твердого раствора I, так и из кристаллов, входящих в эвтектику.

При температуре T_2 раствор I содержит только 5% олова, а остальное олово присутствует в виде выделившейся фазы твердого раствора II. При дальнейшем понижении температуры количество выделившейся фазы увеличится; состав этой фазы при любой температуре может быть определен пересечением линии, соответствующей выбранной температуре, и линии HG .

Точно так же, используя линии растворимости в твердом состоянии, можно проанализировать превращения, наблюдаемые в сплаве состава C_7 (раствор, содержащий 5% олова в свинце). Он кристаллизуется с образованием только твердого раствора I, содержащего 5% олова. При понижении температуры от T_3 до T_2 никаких изменений в сплаве не наблюдается, так как в данном температурном интервале свинец может удерживать это количество олова в твердом растворе. При температуре T_2 предельная растворимость олова в свинце составляет 5%, т. е. соответствует концентрации олова в выбранном сплаве. При понижении температуры ниже T_2 происходит выделение избыточного олова, и состав твердого раствора I изменяется по линии BF .

§ 4. Неравновесная кристаллизация эвтектических сплавов¹⁾

При кристаллизации сплава состава C_7 (см. фиг. 24) в равновесных условиях образуется однородный твердый раствор. Однако этот же самый сплав имеет совершенно другую структуру, если он кристаллизуется с обычной скоростью, так как в этом случае за время кристаллизации процессы диффузии в твердой и жидкой фазах



Фиг. 26. Схематическое изображение микроструктуры сплава состава C_7 после кристаллизации.

а — в равновесных условиях, *б* — в неравновесных условиях.

не успевают пройти. Неравновесная кристаллизация этого сплава аналогична рассмотренной в § 2; наиболее существенной чертой этого процесса является увеличение концентрации примеси перед фронтом кристаллизации. Это вызывает отклонение от исходной концентрации и приводит к образованию внутрикристаллической ликвации. При наличии в системе эвтектики концентрация жидкости может достигнуть эвтектической и произойдет образование эвтектики. В результате неравновесной кристаллизации в этом случае образуется дендритная структура твердого раствора и некоторое

¹⁾ Глубокий анализ неравновесной кристаллизации эвтектических сплавов дан А. А. Бочваром (См. также [32]). — Прим. ред.

количество эвтектики. Присутствие эвтектической составляющей в структуре оказывает существенное влияние на свойство сплава и полностью определяет последующую технологию обработки слитка или отливки.

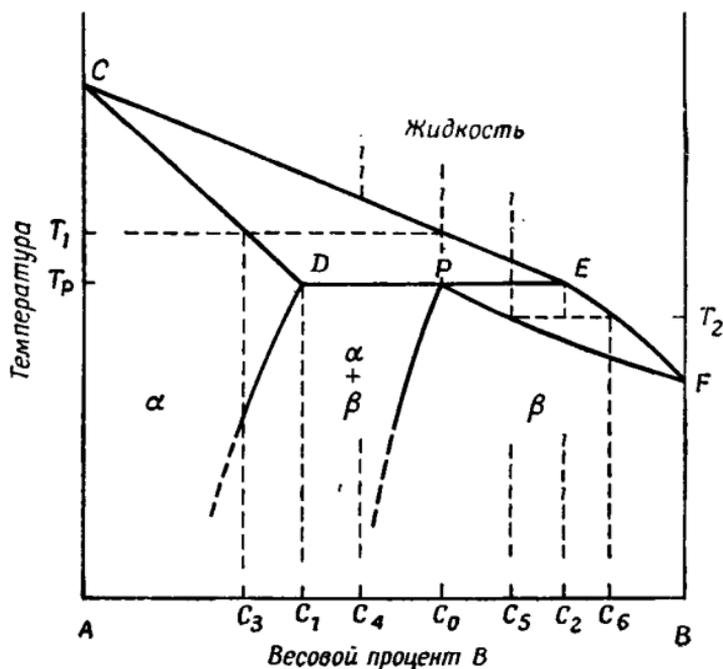
Образующиеся при кристаллизации в равновесных и неравновесных условиях структуры сплава при температуре несколько ниже эвтектической схематически представлены на фиг. 26.

§ 5. Равновесная кристаллизация сплавов, образующих перитектику

Примером диаграммы состояния системы с перитектикой служит диаграмма, представленная на фиг. 27. Сплав перитектического состава имеет концентрацию C_0 и образуется при температуре перитектического превращения T_p при соединении жидкости состава C_2 с твердой фазой состава C_1 .

Для рассмотрения наиболее существенных особенностей перитектического превращения проследим кристаллизацию сплава состава C_0 в равновесных условиях. При температуре T_1 образуются первые кристаллы твердой фазы состава C_3 . По мере протекания процесса затвердевания состав всей твердой фазы изменяется в соответствии с линией солидус CD по направлению к точке D состава C_1 ; состав жидкости изменяется по линии ликвидус CE по направлению к точке E состава C_2 . При температуре перитектического превращения T_p вся твердая фаза состава C_1 и вся жидкость состава C_2 вступают в реакцию и образуется новый твердый раствор β состава C_0 . Если вместо выбранного сплава перитектического состава C_0 рассматривать равновесную кристаллизацию сплава C_4 , то он будет кристаллизоваться аналогично сплаву C_0 до температуры перитектического превращения. Однако при температуре перитектического превращения в сплаве состава C_4 будет присутствовать некоторое избыточное количество выделившихся в первую очередь кристаллов твердого раствора α , которое остается после реакции с жидкостью и образования твердой фазы перитектического состава. В результате

образуется структура, состоящая из кристаллов первичного твердого раствора α и перитектики β . Для сплава C_5 справедлива противоположная ситуация; здесь наблюдается недостаток твердого раствора α при температуре перитектического превращения, и он будет полностью использован, в то время как некоторое количество жидкости останется после перитектической реакции.



Фиг. 27. Диаграмма состояния с перитектикой.

В результате реакции образуется твердая фаза перитектического состава и остается избыточное количество жидкости состава C_2 . Эта жидкость находится в равновесии с твердой фазой состава C_0 , и по мере протекания процесса кристаллизации состав жидкости изменяется по линии ликвидус EF до состава C_6 , в то время как состав твердой фазы изменяется по линии солидус PF по направлению к исходной концентрации сплава C_5 . При затвердевании последних капель жидкости при температуре T_2 окончательный состав твердой фазы примет значение C_5 .

§ 6. Неравновесная кристаллизация сплавов, образующих перитектику

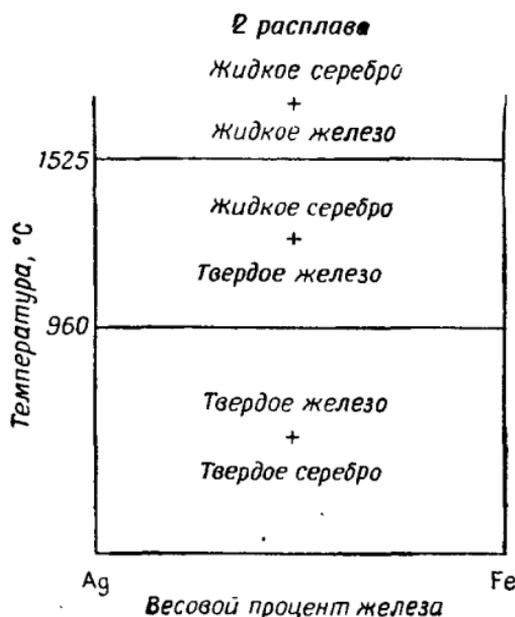
Как уже упоминалось выше, перитектическая реакция заключается в соединении жидкости с твердой фазой и образовании твердой фазы другого состава; в случае равновесной кристаллизации сплава состава C_0 предполагается, что за время затвердевания успевает пройти реакция всей твердой фазы со всей жидкостью. На практике, однако, кристаллы твердого раствора имеют определенную толщину и изменение их состава может происходить только на границе раздела твердой и жидкой фаз, где имеет место перитектическая реакция. Состав наружных участков кристалла может измениться до C_0 , в то время как состав внутренних останется C_1 . Это различие в составе между внутренними и наружными частями может быть выравнено только диффузией, требующей достаточно много времени. Вследствие этого сплавы перитектических систем сразу же после кристаллизации всегда содержат первичный твердый раствор (в данном случае α) и твердую фазу перитектического состава.

§ 7. Бинарные системы с полной нерастворимостью компонентов в жидком состоянии

Все диаграммы состояния, рассмотренные в настоящей главе, относятся к случаю полной растворимости компонентов в жидком состоянии и полной или частичной растворимости в твердом состоянии. Однако существуют бинарные системы, обладающие частичной растворимостью или полной нерастворимостью в жидком и твердом состояниях. Для ознакомления с диаграммой состояния системы, в которой не существует взаимной растворимости компонентов в жидком и твердом состояниях, целесообразно рассмотреть процесс кристаллизации любого сплава системы, приведенной на фиг. 28.

При очень высокой температуре два металла существуют в виде несмешивающихся жидкостей, и в таком состоянии без каких-либо изменений они находятся

вплоть до температуры кристаллизации железа. При этой температуре (1525°C) происходит кристаллизация чистого железа, в то время как серебро остается в жидком состоянии. Когда температура снижается до 960°C (температуры кристаллизации серебра), происходит затвердевание чистого серебра. При всех температурах



Фиг. 28. Диаграмма состояния системы серебро — железо.

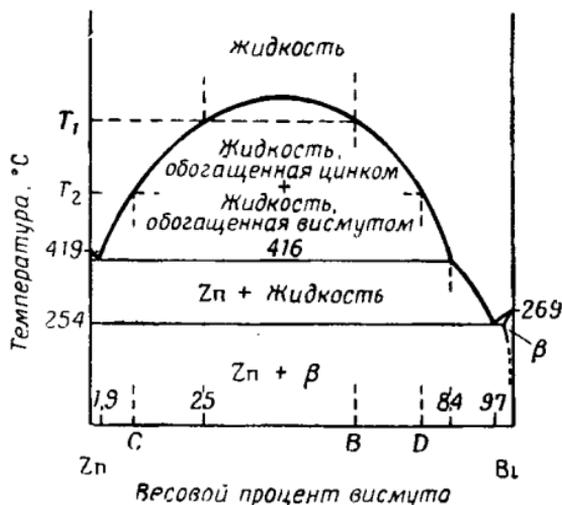
ниже 960°C оба металла практически не обладают взаимной растворимостью и существуют в виде различных твердых фаз.

§ 8. Бинарные системы с ограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии

В металлических системах часто встречается случай ограниченной растворимости компонентов в жидком состоянии. На фиг. 29 приведена диаграмма состояния такой системы. Чтобы поближе познакомиться с этой

диаграммой, рассмотрим кристаллизацию сплава, содержащего 25% висмута и 75% цинка.

Выше температуры T_1 два металла образуют однородный жидкий раствор, состояние которого не изменяется при понижении температуры вплоть до T_1 . При этой температуре жидкий раствор разделяется на два раствора: один исходной концентрации, а другой концентрации B . При дальнейшем понижении температуры



Фиг. 29. Диаграмма состояния системы цинк — висмут.

состав жидких растворов меняется и, в частности, при температуре T_2 в расплаве имеется раствор состава C , обогащенный цинком, и раствор состава D , обогащенный висмутом. Когда температура расплава достигает 416°C , выделение висмута из обогащенного цинком жидкого раствора приводит к снижению концентрации висмута в нем до 1,9%, в то время как обогащенный висмутом раствор состоит из 84% висмута и 16% цинка. При этой температуре обогащенная цинком жидкость разлагается с образованием твердой фазы, состоящей почти из чистого цинка, и жидкости состава 84% Bi — 16% Zn . Это превращение носит название *монотектической* реакции. При дальнейшем понижении температуры цинк продолжает кристаллизоваться из обогащенного

висмутом раствора до тех пор, пока жидкость не примет состав 97% Bi — 3% Zn; здесь произойдет эвтектическое превращение и образуется эвтектика, состоящая из кристаллов цинка и кристаллов твердого раствора на основе висмута.

В настоящей главе были разобраны лишь некоторые типы диаграмм состояния бинарных систем. Следует подчеркнуть, что и для любых бинарных сплавов, используя кривые охлаждения, можно построить диаграмму состояния. Принципы анализа диаграмм, изложенные в этой главе, разумеется, годятся для любых бинарных систем.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Smith M. C., Alloy Series in Physical Metallurgy, New York — London, 1956.

Bailey A. R., Text-book of Metallurgy, 2nd ed., London, 1961.

Hume-Rothery W., «Elements of Structural Metallurgy», Inst. Metals Monograph and Report Series, № 26, London, 1961.

Rhines F. N., Phase Diagrams in Metallurgy, New York — London, 1956.

Chalmers B., Physical Metallurgy, New York — London, 1959.
(Имеется перевод: Б. Чалмерс, Физическое металловедение, М., 1963.)

Cottrell A. H., Theoretical Structural Metallurgy, London, 1955.

*Курнаков Н. С., Введение в физико-химический анализ, ОНТИ, Л., 1936.

*Бочвар А. А., Металловедение, М., 1936.

*Штейнберг С. С., Металловедение, т. I, М., 1952.

*Пинес Б. Я., Очерки по физике металлов, изд-во Харьковского государственного университета, 1962

*Хансен М., Андерко К., Структуры двойных сплавов, М., 1962.

КОНЦЕНТРАЦИОННОЕ ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЕ

После обзора основных принципов, необходимых для построения и интерпретации диаграмм состояния, целесообразно приступить к рассмотрению структур роста кристаллов при затвердевании сплавов. Как в чистых металлах, так и в сплавах образующаяся структура непосредственно определяется величиной переохлаждения. В чистых металлах возникает только термическое переохлаждение расплава, в сплавах же переохлаждение может быть вызвано как изменением температуры расплава, так и его состава. Если переохлаждение вызывается изменением состава, связанным с изменением температуры, оно называется *концентрационным*¹⁾; это переохлаждение определяет структуры роста, обычно наблюдаемые в сплавах. Настоящая глава посвящена вопросам возникновения концентрационного переохлаждения в расплавах, а в гл. 7 рассматриваются структуры, образующиеся при росте кристаллов в сплавах.

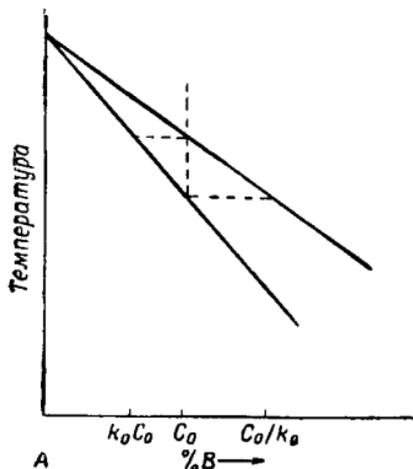
§ 1. Концентрационное переохлаждение при $k_0 < 1$

Одним из наиболее важных положений, отмеченных в гл. 5, является то, что в неравновесных условиях состав возникшей твердой фазы отличается от состава жидкости, из которой она образовалась; это приводит к возникновению в жидкости перед фронтом кристаллизации градиента концентрации. Так, например, если концентрация примеси в твердой фазе меньше, чем в жидкости, из которой образуется эта твердая фаза, то примесь

¹⁾ Этот термин более распространен в отечественной литературе, чем принятый автором термин constitutional — «структурное переохлаждение». — *Прим. ред.*

должна скапливаться в жидкости перед фронтом кристаллизации. Если время недостаточно для того, чтобы произошло равномерное распределение примеси по объему оставшейся жидкости, то перед фронтом кристаллизации возникает и сохраняется в процессе кристаллизации градиент концентрации. Этот градиент концентрации приводит к возникновению концентрационного переохлаждения, определяющего структуру, образующуюся в слитках сплавов.

Рассмотрим снова кристаллизацию простого бинарного сплава, имеющего диаграмму состояния, аналогичную приведенной на фиг. 30, где $k_0 < 1$. Коэффициент распределения k_0 равен отношению концентрации



Фиг. 30. Угол диаграммы состояния при $k_0 < 1$.

примеси в твердой фазе к ее концентрации в жидкости, находящейся в равновесии с этой твердой фазой. Процесс кристаллизации сплава можно описать с помощью математических выражений, но предварительно следует четко определить условия кристаллизации. Некоторые из этих условий могут не реализоваться на практике, но во всяком случае при анализе они являются необходимыми.

Предположим, что:

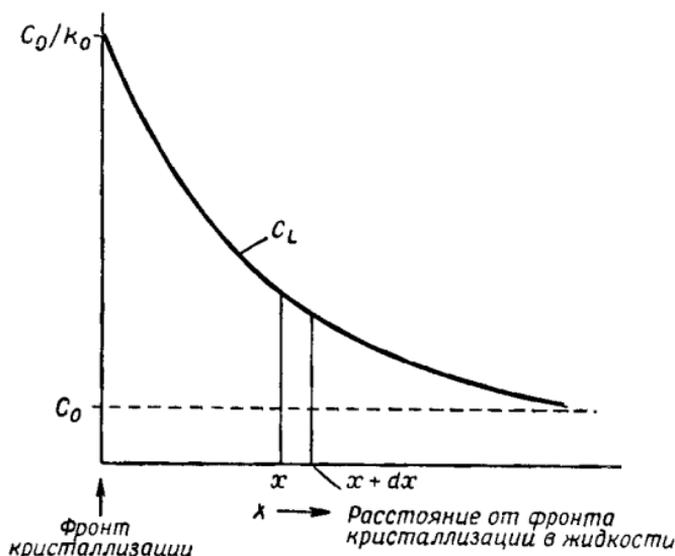
- 1) k_0 — постоянная величина (линии ликвидус и солидус предполагаются прямыми);
- 2) диффузией в твердой фазе можно пренебречь;
- 3) перемешивание в жидкости осуществляется только за счет диффузии;
- 4) на фронте кристаллизации поддерживается равновесие, т. е. состав образующейся твердой фазы равен произведению коэффициента распределения на концентрацию жидкости на фронте кристаллизации.

При направленной кристаллизации сплава состава C_0 первоначально образующаяся твердая фаза имеет концентрацию примеси $k_0 C_0$; это приводит к возникновению перед фронтом кристаллизации слоя жидкости с концентрацией примеси более высокой, чем C_0 . Следующий закристаллизовавшийся слой твердой фазы будет также иметь более высокую концентрацию примеси, так как он образовался из жидкости с повышенной концентрацией примеси. Концентрация примеси в жидкой и твердой фазах будет увеличиваться до тех пор, пока при постоянной скорости роста не установится стационарный режим, когда количество примеси, скапливающееся у фронта кристаллизации в единицу времени, будет равно количеству примеси, диффундирующей от фронта кристаллизации в объем жидкой фазы. В стационарном режиме установится определенное, характерное для данной скорости затвердевания, распределение примеси перед фронтом кристаллизации. Концентрация примеси у фронта кристаллизации достигает максимального или предельного значения C_0/k_0 (образующаяся при этом твердая фаза имеет состав C_0) и экспоненциально уменьшается по мере удаления от фронта кристаллизации до значения C_0 .

Распределение примеси перед движущимся фронтом кристаллизации приведено на фиг. 31. По мере продвижения фронта кристаллизации существующее распределение примеси как бы перемещается в глубь жидкости состава C_0 и при этом образуется твердая фаза состава C_0 . Характер распределения примеси в области, близкой к фронту кристаллизации, определяется: 1) скоростью отвода примеси от фронта кристаллизации в глубь жидкости и 2) процессом скопления примеси у фронта кристаллизации при образовании твердой фазы.

Скорость отвода примеси от фронта кристаллизации определяется коэффициентом диффузии примеси в жидкости D , в то время как процесс накопления примеси определяется скоростью перемещения фронта кристаллизации R . Из анализа кривой, приведенной на фиг. 31, следует, что количество примеси, подводимой за счет диффузии к единице поверхности, находящейся на рас-

стоянии x от фронта кристаллизации, равно $-D(\partial c/\partial x)_x$. Количество примеси, диффундирующее в глубь расплава с поверхности, находящейся на расстоянии $x+dx$, равно $-D(\partial c/\partial x)_{x+dx}$. Результирующий диффузионный поток примеси, приходящийся на единицу объема, можно выразить следующим образом: $D(\partial^2 c/\partial x^2)$. Поток из этого же элемента объема, обусловленный процессом кристаллизации, равен $R(\partial c/\partial x)$.



Фиг. 31. Установившееся распределение примеси в жидкости перед движущимся фронтом кристаллизации.

Для стационарного режима можно записать

$$D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) + R \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) = 0.$$

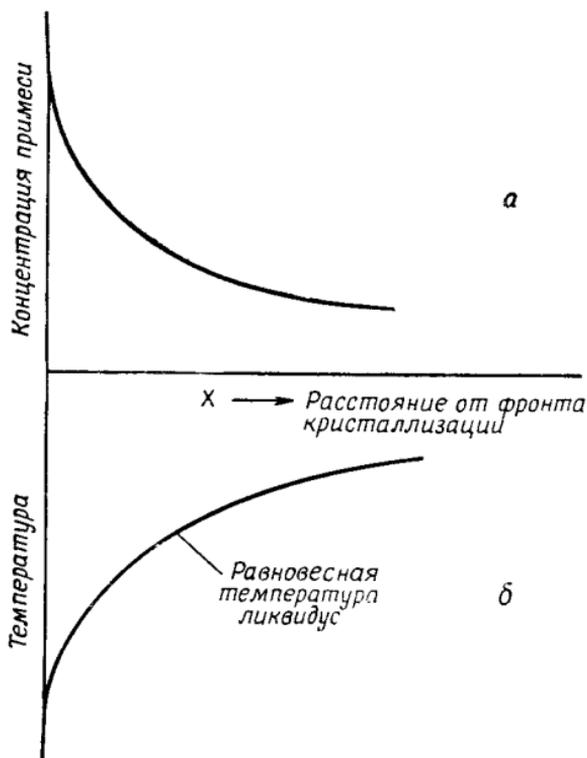
Решение этого уравнения имеет вид

$$c_L = c_0 \left(1 + \frac{1 - k_0}{k_0} e^{-\frac{R}{D} x} \right), \quad (6.1)$$

где c_L — концентрация примеси жидкости в точке x ,
 c_0 — исходная концентрация примеси в расплаве,
 k_0 — коэффициент распределения примеси,

R — скорость перемещения фронта кристаллизации,
 D — коэффициент диффузии примеси в жидкости,
 x — расстояние от выбранной точки в жидкости до фронта кристаллизации.

При больших значениях x концентрация C_L равна C_0 , если же $x=0$, то C_L равна C_0/k_0 ; схематически это показано на фиг. 31. В стационарном режиме образующаяся на фронте кристаллизации твердая фаза имеет состав C_0 .



Фиг. 32. Образование в жидкости зоны концентрационного переохлаждения.

a — концентрация примеси в жидкости перед фронтом кристаллизации; b — распределение температуры ликвидус перед фронтом кристаллизации.

Возникновение переохлаждения вблизи фронта кристаллизации связано не только с образованием обогащенного примесью слоя, но и с распределением температур у фронта кристаллизации. Жидкость в любой точке x (фиг. 31) имеет свою равновесную температуру

ликвидус, которая может быть или непосредственно получена из диаграммы состояния, или рассчитана по данным этой диаграммы в предположении, что коэффициент распределения k_0 и наклон линии ликвидус m являются постоянными величинами. Используя эти предположения, можно определить температуру ликвидус для жидкости любого состава из следующего выражения:

$$T_L = T_0 - (mC_L), \quad (6.2)$$

где T_L — температура ликвидус жидкости состава C_L , а T_0 — температура кристаллизации чистого металла.

Используя выражения (6.1) и (6.2), можно получить равновесную температуру ликвидус для жидкости любой концентрации:

$$T_L = T_0 - mC_0 \left(1 + \frac{1-k_0}{k_0} e^{-\frac{R}{D}x} \right). \quad (6.3)$$

Кривая распределения примеси в жидкости, описываемая выражением (6.1), и кривая равновесной температуры ликвидус, описываемая выражением (6.3), схематически представлены на фиг. 32 (*a* и *б* соответственно).

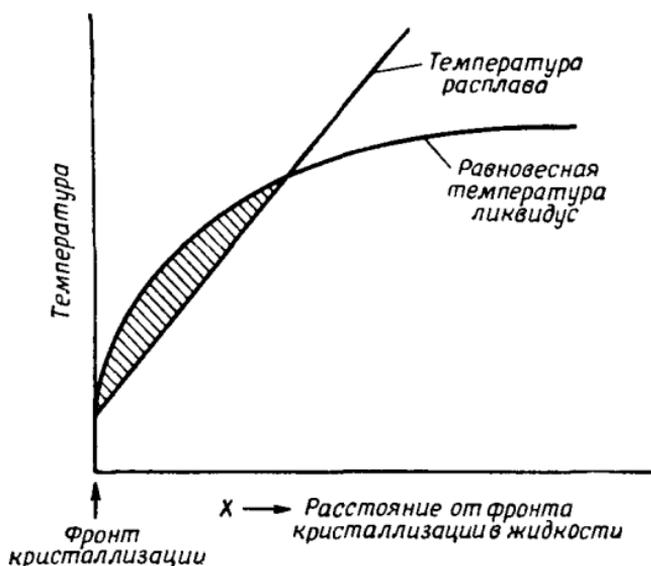
Температура ликвидус, определенная для какой-либо точки жидкости перед фронтом кристаллизации по кривой, приведенной на фиг. 32, *б*, не является фактической температурой, соответствующей этой точке. Так как предполагается, что затвердевание происходит только на движущемся фронте кристаллизации, то температура на нем T_1 должна соответствовать равновесной температуре ликвидус для жидкости, находящейся на фронте кристаллизации при стационарном режиме. Другими словами,

$$T_1 = T_0 - \frac{mC_0}{k_0}. \quad (6.4)$$

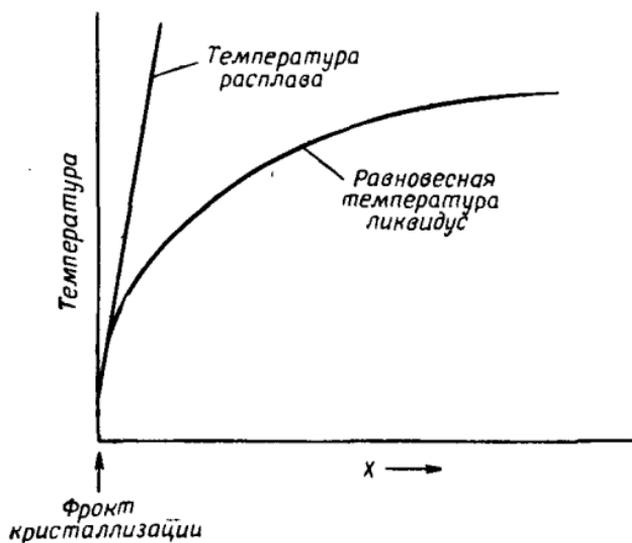
Температура любой точки x в жидкости может быть записана в виде

$$T = T_1 + G_L x, \quad (6.5)$$

где G_L — температурный градиент в жидкости, а T — фактическая температура в точке x . Используя выражения



Ф и г. 33. Развитие концентрационного переохлаждения.



Ф и г. 34. Устранение зоны переохлаждения при увеличении G_L .

(6.4) и (6.5), можно получить

$$T = T_0 - \frac{mC_0}{k_0} + G_L x \quad (6.6)$$

При наложении графика этой температуры на кривую равновесной температуры ликвидус, приведенную на фиг. 33, видно, что некоторая часть жидкости перед фронтом кристаллизации имеет температуру, более низкую, чем ее температура ликвидус. Это переохлаждение, названное концентрационным, является следствием возникновения в жидкости градиента концентрации.

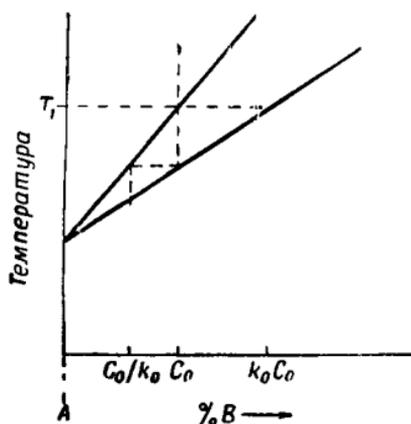
Зона переохлаждения может быть ликвидирована, если градиент температуры в расплаве сделать равным или большим, чем градиент температуры ликвидус у фронта кристаллизации (фиг. 34). Это имеет место, если выполняется следующее соотношение:

$$\frac{G_L}{R} \geq \frac{mC_0}{D} \left(\frac{1-k_0}{k_0} \right). \quad (6.7)$$

§ 2. Концентрационное переохлаждение при $k_0 > 1$

Рассмотренные выше положения справедливы также

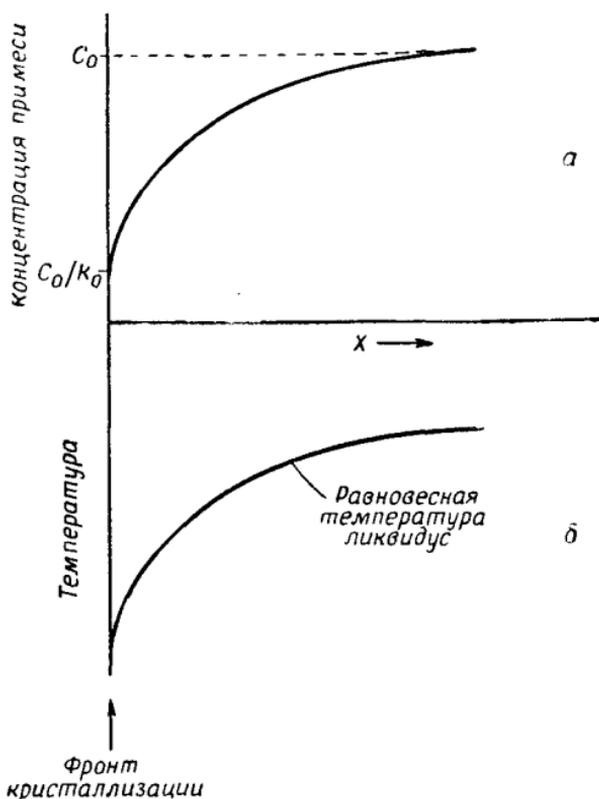
Фиг. 35. Угол диаграммы состояния при $k_0 > 1$.



для случая, когда $k_0 > 1$; этот случай отвечает диаграмме состояния, приведенной на фиг. 35. Твердая фаза, выделившаяся в начале процесса кристаллизации из расплава состава C_0 , имеет состав $k_0 C_0$, что вызывает уменьшение концентрации примеси вблизи фронта кристаллизации. Вследствие диффузии в жидкости примесь будет перемещаться по направлению к фронту, чтобы выравнять образовавшийся градиент концентрации. Кривая распределения примеси при стационарном режиме имеет перевернутый вид по сравнению со случаем, когда $k_0 < 1$. Эта кривая приведена на фиг. 36. Если кривую распределения примеси в жидкости пересчитать на кривую

температур ликвидус, то температурная кривая будет иметь ту же форму, что и приведенная на фиг. 32, б.

Таким образом, возникновение концентрационного переохлаждения при определенном распределении примеси и температуры в жидкости перед фронтом кристаллизации не зависит от того, больше или меньше единицы



Ф и г. 36. Образование зоны концентрационного переохлаждения при $k_0 > 1$.

a — установившееся распределение примеси в жидкости;
б — распределение температуры ликвидус перед фронтом кристаллизации.

величина k_0 . Концентрационное переохлаждение определяет структуру на фронте кристаллизации в сплавах и является одним из наиболее важных понятий, рассмотренных в настоящей книге.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Tiller W. A., Jackson K. A., Rutter J. W., Chalmers B., *Acta Met.*, 1, 428 (1953).
Перераспределение атомов примесей в процессе кристаллизации металлов.
- Elbaum C. E., в сб. «Progress in Metal Physics», vol. VIII, London, 1959, p. 203.
Субструктуры в кристаллах, выросших из расплава.
- Hurle D. T. J., в сб. «Progress in Materials Science», vol. X, Oxford, 1962, p. 102 (имеется перевод в сб. «Процессы роста и выращивание монокристаллов», изд-во «Мир», 1963).
Механизм роста кристаллов из расплава.
- *Леммлейн Г. Г., Секториальное строение кристаллов, изд-во АН СССР, 1948.
- *Кузнецов В. Д., Кристаллы и кристаллизация, М., 1953.
- *Иванцов Г. П., ДАН СССР, 81, 179 (1951).
- *Каменецкая Д. С., в сб. «Рост кристаллов», т. 8, изд-во «Наука», 1967 (в печати).

**СТРУКТУРЫ РОСТА В СПЛАВАХ, ОБРАЗУЮЩИХ
ТВЕРДЫЙ РАСТВОР**

При анализе процессов кристаллизации чистых металлов рассматривались только две возможные формы роста кристаллов: с образованием плоского фронта кристаллизации и дендритная. Точно такие же формы роста встречаются и при кристаллизации сплавов; кроме того, при определенной величине концентрационного переохлаждения может иметь место ячеистый рост кристаллов. Образующаяся ячеистая структура легко может быть выявлена на свободной верхней поверхности образца или на фронте кристаллизации в сплавах, образующихся из расплава.

§ 1. Ячеистая структура

Эта структура состоит из ряда параллельных элементов, имеющих форму стержней и расположенных в направлении кристаллизации. Стержни имеют в поперечном сечении форму правильных шестиугольников, и выявленная методом слива оставшейся жидкости структура на фронте кристаллизации представляет собой совокупность шестиугольных ячеек (фото 5 [9]). Верхняя свободная поверхность кристаллов, обладающих такой структурой, волнистая, как показано на фото 6 [10].

Центр ячейки выдвинут в жидкость больше, чем ее границы, и при $k_0 < 1$ границы ячейки обогащены примесью. Эти данные могут быть объяснены в соответствии с теорией концентрационного переохлаждения. Предположим, что кристалл растет при таких условиях, что примесь скапливается впереди движущегося фронта кристаллизации и возникает переохлаждение. Любой, случайно образующийся на фронте кристаллизации

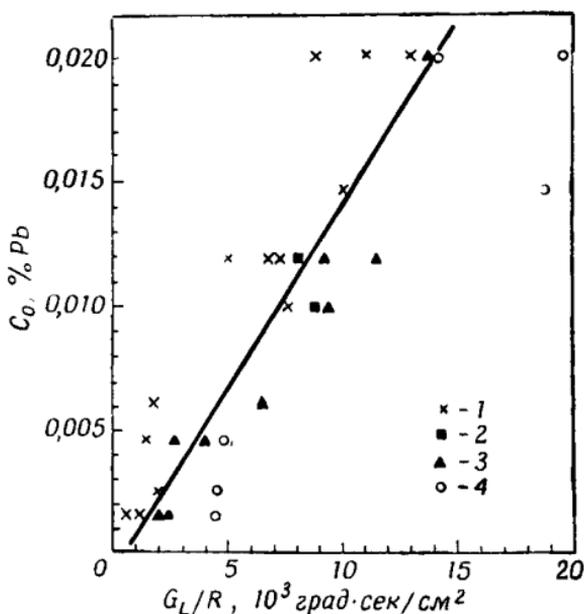
выступ попадает в область концентрационного переохлаждения, что приводит к его развитию. Так как примесь отводится образовавшимся выступом точно так же, как и гладким участком фронта, то возникший выступ становится устойчивым образованием на фронте кристаллизации. Другими словами, выступ создает свой собственный слой с повышенной концентрацией примеси, что способствует возникновению переохлаждения. Вследствие того что примесь от выступа отводится в направлении, параллельном фронту кристаллизации, рост выступа в этом направлении затруднен, и поэтому он занимает ограниченную площадь на фронте кристаллизации. Ряд таких выступов, каждый из которых оказывает определенное влияние на близлежащую поверхность фронта кристаллизации, образует ячеистую структуру, представленную на фото 5.

В результате возникновения *бокового диффузионного потока* примесь скапливается на границах ячеек при $k_0 < 1$. Если $k_0 > 1$, границы ячеек обеднены примесью; это положение может быть подтверждено при анализе структуры, выявленной на фронте кристаллизации в сплаве олова с сурьмой (фото 7) [11]. Тонкие линии, видимые на фотографии, представляют собой царапинки, нанесенные щеткой на поверхности фронта кристаллизации; грубая линия нанесена лезвием бритвы. Видно, что центр ячеек несколько выступает над плоскостью, а для того чтобы образовавшаяся структура на фронте кристаллизации была устойчивой при существующем температурном градиенте, центр ячеек должен иметь более высокую температуру плавления, чем их граница. Таким образом, если $k_0 > 1$, центр ячейки должен быть обогащен примесью.

Количественные соотношения между условиями образования ячеистой структуры и переохлаждением. Для выяснения количественной связи между условиями образования ячеистой структуры и величиной концентрационного переохлаждения были проведены эксперименты на очень чистых (очищенных зонной плавкой) материалах. Образцы с известной концентрацией примеси выращивались с различными скоростями при разных темпера-

турных градиентах для того, чтобы выяснить изменения в структуре фронта кристаллизации при наличии переохлаждения, т. е. при

$$\frac{G_L}{R} \leq m \frac{C_0}{D} \left(\frac{1 - k_0}{k_0} \right). \quad (7.1)$$



Фиг. 37. Условия образования ячейчатой структуры в очищенном зонной плавкой олове с добавками свинца [12].

1 — ячейки; 2 — неправильные ячейки; 3 — точки; 4 — плоский фронт кристаллизации.

Если кристаллы растут при таких условиях, что переохлаждение не возникает, фронт кристаллизации гладкий. Если отношение G_L/R несколько меньше, чем следует из равенства в формуле (7.1), то на фронте кристаллизации появляются очень маленькие выступы, образующие так называемую точечную структуру. Если условия кристаллизации таковы, что в соответствии с выражением (7.1) в сплаве возникает значительное переохлаждение, то на фронте кристаллизации образуется ячейчатая структура. Данные опытов со свинцом, растворенным в олове, приведены на фиг. 37 [12].

Эксперименты по исследованию формы ячеистой структуры в зависимости от величины переохлаждения подтвердили линейную связь между G_L/R и C_0 . Эти эксперименты показали также, что в сплавах, кристаллизующихся в отсутствие значительного переохлаждения, фронт кристаллизации является плоским, как и в чистых металлах.

§ 2. Переход от ячеистой структуры к дендритной

При дальнейшем увеличении термического или концентрационного переохлаждения ячеистая структура превращается в дендритную. При наличии в жидкости термического переохлаждения (при отрицательном температурном градиенте) какая-либо ячейка, оказавшись впереди своих соседей, начинает расти быстрее и развиваться, образуя ветви дендрита. Однако в большинстве случаев дендритная структура в сплавах является следствием возникновения концентрационного переохлаждения. Если переохлаждение становится больше некоторой критической величины, при которой еще происходит образование ячеистой структуры, то на всех ячейках начинают образовываться ветви и они превращаются в дендриты.

Как и в случае образования ячеистой структуры, эксперименты, поставленные для выяснения количественных закономерностей образования дендритной структуры, были проведены на очень чистых металлах. В отличие от случая образования ячеистой структуры в настоящее время нет количественной теории образования дендритной структуры в сплавах, так как в противоположность случаю плоского фронта кристаллизации распределение примесей впереди ячеистого фронта кристаллизации не может быть точно рассчитано для различных условий роста. Если предположить, что распределение примесей не сильно отличается от распределения, существующего перед плоским фронтом кристаллизации, то образование дендритной структуры будет зависеть от величины концентрационного переохлаждения и, таким образом, от C_0 , R и G_L .

Эксперименты, аналогичные проведенным для определения условий образования ячеистой структуры, были поставлены и для определения условий, необходимых для начала дендритного роста [13]. На фото 8 приведена структура фронта кристаллизации в образцах, кристаллизовавшихся при условии фиксированного C_0 , а отношение $G_L/R^{1/2}$ изменялось от образца к образцу. С уменьшением $G_L/R^{1/2}$ ячейки становятся неустойчивыми, и их границы начинают искривляться, пока при определенном значении $G_L/R^{1/2}$ не начнется образование на них ветвей и они не превратятся в настоящие дендриты.

Этот переход можно также наблюдать по виду ветвей на верхней свободной поверхности кристаллов, представленной на фото 9, где приводится ячеистая структура (а) и дендритная структура (б) [14].

Выяснение точной связи между условиями кристаллизации и началом дендритного роста было проведено в экспериментах со сплавами ряда бинарных систем. Результаты опытов сведены на графике, представленном на фиг. 38, где сопоставляется структура фронта кристаллизации с условиями роста кристаллов. Параметр $G_L/R^{1/2}$, определяющий условия роста, выбран таким для того, чтобы получить на графике линейную зависимость; дендритный рост имеет место при

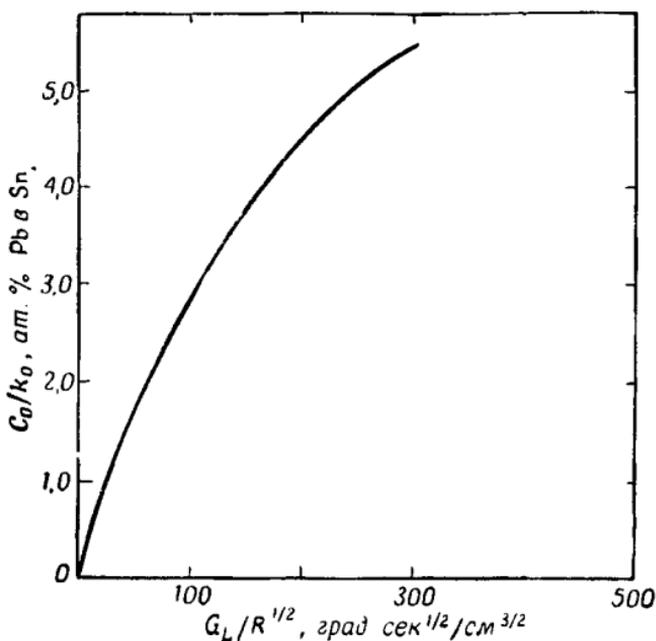
$$\frac{G_L}{R^{1/2}} \leq \frac{AC_0}{k_0}, \quad (7.2)$$

где A — экспериментально определяемая постоянная.

Из полученных данных следует, что величина A мало зависит от природы сплава. В общем случае можно сказать, что дендритный рост преобладает над ячеистым при таких условиях кристаллизации, когда отношение $G_L/R^{1/2}$ мало, а величина C_0 велика; выполнение этих двух условий приводит к увеличению концентрационного переохлаждения.

В рассмотренных выше положениях, касающихся перехода от ячеистой структуры к дендритной, предполагалось, что $k_0 < 1$ и что C_0/k_0 является параметром, характеризующим понижение температуры ликвидус, выраженное через концентрацию примеси, скапливающейся у фронта кристаллизации. Если $k_0 > 1$, жидкость

у фронта кристаллизации обеднена примесью, $C_0/k_0 < C_0$ и полученные для этих систем данные не могут быть нанесены на график, приведенный выше. В этом случае необходимо ввести «эквивалентное» k_3 , выбранное таким образом, чтобы выполнялось соотношение $C_0/k_3 > C_0$.



Фиг. 38. Условия перехода от ячеистой к дендритной структуре в сплаве олова со свинцом.

Это «эквивалентное» k_3 может быть получено следующим образом:

$$k_3 = \frac{k_0}{2k_0 - 1}. \quad (7.3)$$

§ 3. Дендритные структуры в сплавах

В общих чертах дендритная структура в сплавах похожа на структуру дендритов в чистых металлах, за исключением того, что в дендритах сплавов имеется субструктура, напоминающая ячеистую. Образование такой субструктуры на дендритах, растущих в расплаве, содержащем некоторое количество примеси, находится в

соответствии с теорией. Ветвь дендрита отталкивает атомы примеси так же, как и плоский фронт кристаллизации; скопление примеси и существующее концентрационное переохлаждение приводят к образованию ячеек на ветвях дендритов.

Несмотря на то что дендритная структура в сплавах наблюдалась сравнительно давно, существует весьма небольшое число исследований, в которых устанавливались бы количественные закономерности, касающиеся связи скорости роста, разветвленности и других особенностей дендритной структуры, с величиной переохлаждения. Однако известно, что скорость роста дендритов в сплавах значительно меньше, чем в чистых металлах при одной и той же степени переохлаждения; это, очевидно, связано с тем, что некоторое количество примесей должно отводиться от движущейся вершины дендрита. Хотя не существует достаточно надежных данных, тем не менее можно сказать, что разветвленность дендритов увеличивается с ростом переохлаждения. Это следует из того, что с увеличением переохлаждения размеры дендритов возрастают, а следовательно, они становятся более разветвленными.

§ 4. Преимущественная ориентировка кристаллов в сплавах

Недавно проведенные эксперименты дают основание предположить, что наблюдаемая преимущественная ориентировка кристаллов в слитках сплавов связана с дендритным ростом, хотя в некоторой степени она может проявляться в случае ячеистого роста и при образовании плоского фронта кристаллизации. Образование преимущественной ориентировки кристаллов в слитках сплавов при дендритном росте может быть подтверждено отклонением границы зерен при различном направлении дендритного роста в соседних зернах. При росте «расходящихся» дендритных систем в соседних зернах дендриты удаляются друг от друга, вследствие чего вблизи границы зерен должны образовываться новые дендриты. Эти новые дендриты образуются таким образом, что зерно с системой дендритов, направленных

вдоль теплового потока, перемещается в сторону и вытесняет менее благоприятно ориентированное зерно; схематически это показано на фиг. 18 (стр. 43).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Rutter J. W., в сб. «Liquid Metals and Solidification», Cleveland, 1958, p. 243. (Имеется перевод в сб. «Жидкие металлы и их затвердевание», М., 1962, стр. 272.)
- Winegard W. G., Met. Rev., 6 (21), 57 (1961).
Основы кристаллизации металлов.
- Bell J. A., Winegard W. C., Jour. Inst. Metals (будет опубликована).
Дендритные структуры в сплавах свинец—олово.
- *Леммлейн Г. Г., Секториальное строение кристаллов, изд-во АН СССР, 1948.
- *Голиков И. Н., Дендритная кристаллизация в стали, М., 1958.
- *Новиков И. И., Золотаревский В. С., Дендритная ликвация в сплавах, изд-во «Наука», 1966.
- *Бойко Э. Н., Борисова А., Миронов К. Е., в сб. «Рост кристаллов», т. 7, изд-во «Наука», 1967 (в печати).
- *Керн Р., в сб. «Рост кристаллов», т. 8, изд-во «Наука», 1967 (в печати).
- *Овсненко Д. Е., Засимчук И. К., Тезисы доклада на Международном симпозиуме по росту кристаллов, 1966.

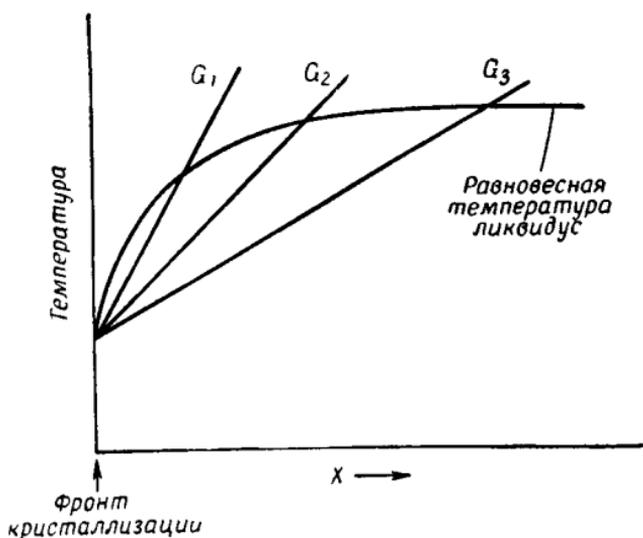
**ЗАРОЖДЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ ПЕРЕД ДВИЖУЩИМСЯ
ФРОНТОМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ**

Как было показано в гл. 7, структуры роста, образующиеся в зерне в процессе кристаллизации, зависят от величины переохлаждения. Переохлаждение определяет не только внутреннюю структуру зерна, но и расположение отдельных зон кристаллов в слитке. Например, образование зоны мелких равноосных кристаллов в наружной части слитка, рассмотренное в гл. 1, является результатом гетерогенного зарождения кристаллов в области термического переохлаждения, вызываемого быстрым отводом тепла через стенку изложницы. Зона столбчатых кристаллов в слитке образуется, когда в результате «конкурирующего» роста часть кристаллов выклинивается, а оставшиеся продолжают расти, и переохлаждение перед фронтом кристаллизации недостаточно для зарождения новых кристаллов.

Наиболее трудно объяснить образование в слитках сплавов и загрязненных металлов центральной зоны равноосных кристаллов. Наличие в этой зоне равноосных кристаллов дает возможность предположить, что переохлаждение в ней было достаточным для гетерогенного зарождения значительного числа кристаллов перед фронтом. Термическое переохлаждение в этой зоне не может возникнуть, так как центр слитка, как правило, является более горячим, чем его наружная часть. Очевидно, возникающее в зоне переохлаждение концентрационное, а температурный градиент в жидкости остается положительным.

Для анализа причин зарождения кристаллов перед движущимся фронтом кристаллизации целесообразно рассмотреть приведенную на фиг. 39 кривую температуры ликвидус, вид которой определяется сегрегацией

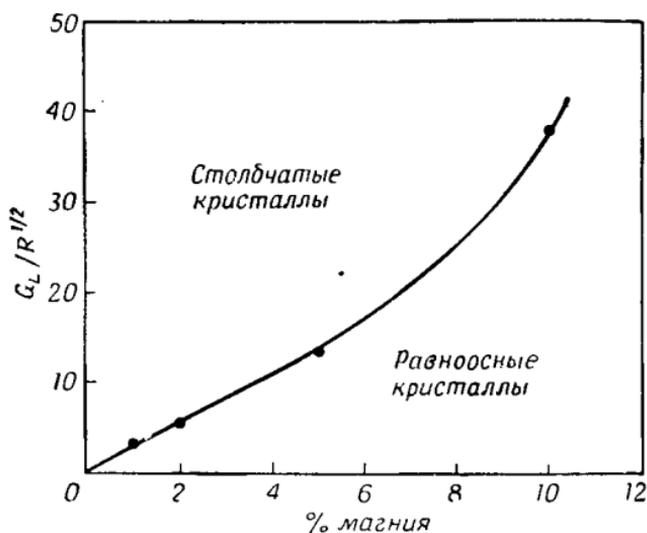
примесей перед *плоским* фронтом кристаллизации. Если температурный градиент в жидкости уменьшается от G_1 до G_2 и G_3 , то величина переохлаждения увеличивается, и это увеличение может оказаться достаточным для зарождения кристаллов в жидкости перед фронтом кристаллизации. В случае *дендритного* роста кристаллов можно построить диаграмму, аналогичную приведенной на фиг. 39, если точно известно распределение примесей



Фиг. 39. Зависимость концентрационного переохлаждения от температурного градиента в жидкости.

в жидкости. Сделав такое предположение, можно считать, что зарождение центров кристаллизации происходит в результате концентрационного переохлаждения и, таким образом, зависит от C_0 , G_L и R . Ряд экспериментов, проведенных со сплавами системы алюминий — магний [15], подтверждают эту гипотезу. Алюминиевые слитки, содержащие различное количество магния, кристаллизовались в контролируемых условиях при направленном росте кристаллов. Во время кристаллизации на различных расстояниях от стенки изложницы измерялись скорость продвижения фронта кристаллизации и температурный градиент жидкости. На определенном расстоянии от стенки изложницы наблюдался переход от столбчатой дендритной структуры к равноосным ден-

дритам. Полученные данные, связывающие параметры роста, определяющие переход, с количеством примеси, приведены на фиг. 40; они могут быть объяснены на основе теории концентрационного переохлаждения. Отношение $G_L/R^{1/2}$ было использовано только для удобства, чтобы получить на графике линейную зависимость. Выбранное отношение не имеет большого значения, так как для больших слитков могут быть получены результаты,



Фиг. 40. Условия перехода от столбчатой к равноосной структуре при кристаллизации сплавов системы алюминий — магний [15].

которые лучше описываются какой-либо другой функцией от этих параметров роста. Гораздо важнее то, что переход от одной формы роста к другой качественно зависит от G_L и R так же, как и величина переохлаждения. В соответствии с этим данные, приведенные на фиг. 40, могут быть интерпретированы следующим образом: если величина R постоянна, а концентрация C_0 достаточно велика, то, чтобы получить переохлаждение, необходимое для зарождения кристаллов, требуется определенное значение G_L . С уменьшением содержания примеси C_0 градиент температур G_L также должен уменьшиться, чтобы возникло переохлаждение, необходимое для образования центров кристаллизации.

§ 1. Методы управления структурой отливок

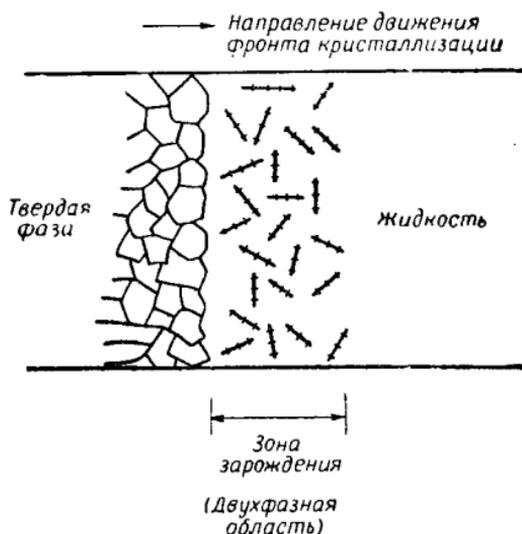
Очень часто особенности образующейся при кристаллизации литой структуры рассматриваются лишь в зависимости от скорости кристаллизации, так как этот параметр является наиболее удобным для измерения. Однако из рассмотрения теории концентрационного переохлаждения следует, что температурный градиент в жидкости также играет весьма важную роль в формировании окончательной структуры отливки. Более того, скорость роста в свою очередь определяется температурным градиентом в жидкости. При большом температурном градиенте значительное количество тепла должно быть отведено через фронт кристаллизации и, следовательно, скорость кристаллизации будет небольшой. Для иллюстрации того, как с помощью температурного градиента G_L на практике можно влиять на структуру отливок, целесообразно рассмотреть несколько примеров.

Предположим, что для некоторых целей желательно получить слиток с полностью столбчатой структурой. Это может быть достигнуто, если переохлаждение в жидкости не будет столь большим, чтобы вызвать зарождение кристаллов перед фронтом кристаллизации. Для этой цели необходимо использовать такую технологию получения слитка, при которой градиент G_L достаточно велик, что приводит к увеличению отношения G_L/R или $G_L/R^{1/2}$. Такая технология может заключаться в эффективном использовании прибыльной части слитка, необходимой для того, чтобы верхняя часть слитка в течение некоторого времени поддерживалась в расплавленном состоянии и при высокой температуре; кроме того, можно использовать высокую температуру разливки или водоохлаждаемую изложницу для поддержания высокого G_L во время кристаллизации. Существует много других приемов увеличения G_L , аналогичных рассмотренным выше. Из анализа структур, приведенных на фото 10 для иллюстрации рассмотренных выше положений, следует, что высокая температура разливки препятствует развитию процессов зарождения перед фронтом кристаллизации [16].

Получение однородной по составу и свойствам отливки является обычной задачей, стоящей перед литейщиками. Для этого необходимо получить в отливке однородную равноосную структуру. Для получения такой структуры нужно переохладить всю отливку, а когда переохладение будет достаточным, произойдет зарождение кристаллов одновременно по всей жидкости, что приведет к образованию равноосной структуры. Однако такая отливка будет пористой, так как твердая фаза не может «подпитываться» жидкостью во время кристаллизации; т. е. жидкость с верхней части слитка не сможет проникать сквозь ветви дендритов, чтобы заполнить многочисленные усадочные поры, образовавшиеся при кристаллизации в нижней части слитка.

Другой метод получения равноосной структуры заключается в том, чтобы осуществить перемещение зоны зарождения кристаллов от наружной части отливки к внутренней части. Используя этот прием, можно добиться того, что скорость зарождения кристаллов перед движущимся фронтом кристаллизации будет увеличиваться по мере его движения; если ширина зоны зарождения будет ограничена, то жидкость сможет проникать к образовавшимся в результате кристаллизации порам. Зона зарождения будет достаточно узкой, если область переохладения узкая, что может быть достигнуто при использовании некоторых приемов, основанных на теории концентрационного переохладения и гетерогенного зарождения. Обращаясь к фиг. 39, можно отметить, что при температурном градиенте G_2 зона переохладения имеет определенную ширину при максимальной величине переохладения $\Delta T_{\text{макс}}$; протяженность зоны переохладения и величина $\Delta T_{\text{макс}}$ увеличиваются при уменьшении градиента до G_3 . Для конкретного катализатора, присутствующего в жидкости и вызывающего гетерогенное зарождение, понижение градиента до G_3 может привести к весьма существенному и нежелательному расширению зоны зарождения. Необходимый для образования узкой зоны зарождения (фиг. 41) градиент температуры или температурные условия могут быть найдены лишь экспериментальным путем.

Рассмотренные выше соображения, несмотря на их качественный характер, могут быть весьма полезными для решения многих практических задач литейного дела. Хотя в настоящее время и нет данных об активности катализаторов зарождения в зависимости от переохлаждения, тем не менее проведенные опыты показывают, что введение в расплав растворимых примесей для создания



Фиг. 41. Зона зарождения кристаллов перед фронтом кристаллизации.

переохлаждения и катализаторов зарождения для развития процессов гетерогенного зарождения приводит к уменьшению размеров зерна в отливках, что видно из фото 11. Вводившаяся в этих опытах [17] медь способствует созданию концентрационного переохлаждения, а титан, соединяясь с углеродом и образуя карбид титана, действует как катализатор зарождения¹⁾.

¹⁾ Растворимые примеси влияют на процесс кристаллизации и на структуру слитка не только благодаря тому, что они вызывают концентрационное переохлаждение. Некоторые растворимые примеси («поверхностно-активные») снижают поверхностное натяжение на границе кристалл—расплав, уменьшают критический радиус зародыша r^* , работу его образования $\Delta G_{\text{макс}}$ и склонность к переохлаждению (см., например, [35], стр. 407). — Прим. ред.

§ 2. Структуры роста, образующиеся при сварке

Исследование структуры литого металла обычно производится в отливках, однако его также целесообразно проводить и при сварке, так как сварной шов можно рассматривать как небольшую отливку. Кроме того, при сварке управление параметрами роста G_L и R легко осуществимо, хотя их значения иногда точно не известны.

Проведенные недавно в некоторых странах исследования показали, что в одном шве может быть найден целый набор различных структур: ячейки, столбчатые дендриты, равноосные дендриты. Все эти структуры можно не только получить, но и управлять их развитием, изменяя условия роста, как это следует из теории концентрационного переохлаждения. Эти данные имеют большое значение в практике сварки, так как свойства изделия в большой степени определяются свойствами шва. Несколько подробнее этот вопрос будет рассмотрен в гл. 13.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Winegard W. C., Chalmers B., Trans. Amer. Soc. Metals, **46**, 1214 (1954).

Переохлаждение и рост дендритов в сплавах.

Ruddle R. W., The Solidification of Castings, Inst. Metals Monograph and Report Series. № 7, 2nd edn., London, 1957.

Winegard W. C., Met. Rev., **6** (21), 57 (1961).

Основы кристаллизации металлов.

Walker J. L., в сб. «Liquid Metals and Solidification», Cleveland, 1958, p. 319. (Имеется перевод в сб. «Жидкие металлы и их затвердевание», М., 1962, стр. 355.)

*Бочвар А. А., Исследование механизма и кинетики кристаллизации сплавов эвтектического типа, ОНТИ, М., 1935.

*Новиков И. И., Золотаревский В. С., Дендритная ликвация в сплавах, изд-во «Наука», 1966.

СЕГРЕГАЦИЯ (ЛИКВАЦИЯ) В СПЛАВАХ

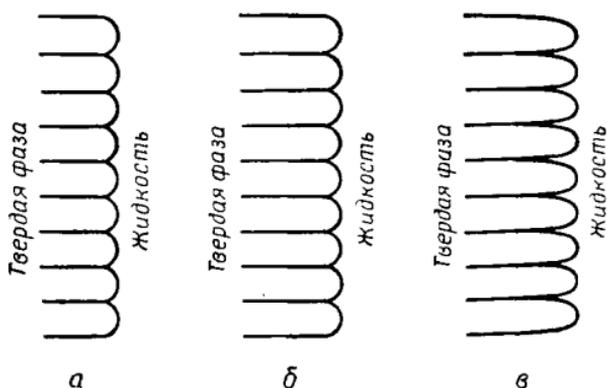
Рассмотренный в предыдущих главах процесс формирования структуры связан с возникновением в расплаве концентрационного переохлаждения, являющегося в свою очередь следствием различия в составе твердой и жидкой фаз в процессе кристаллизации. Это различие в составе не только вызывает переохлаждение при подходящих температурных условиях, но и приводит к сегрегации, или, ликвации, примеси в затвердевшем сплаве.

Различают ликвацию двух типов: внутрикристаллическую и зональную. Внутрикристаллическая, или дендритная, ликвация заключается в различии концентрации примеси на сравнительно небольших расстояниях, соизмеримых с ячейками, дендритами, зернами, в то время как зональная ликвация проявляется в различии в составе между наружной и центральной зонами отливки или слитка. Оба типа ликвации будут рассмотрены в настоящей главе.

§ 1. Внутрикристаллическая ликвация

Внутриячейчатая ликвация. Как было показано в гл. 7, ячейчатая субструктура часто образуется при затвердевании в результате возникновения концентрационного переохлаждения. Границы ячеек обогащены примесью, если $k_0 < 1$, и обеднены при $k_0 > 1$. Если при образовании ячейчатой структуры у фронта кристаллизации имеется зона жидкого расплава, обогащенного примесью (при $k_0 < 1$), то возникновение сегрегации примеси у границ ячеек обязано *боковому диффузионному потоку* примеси от вершины растущего выступа. Количество примеси, которое действительно достигнет границы ячейки, трудно

измерить, однако оно зависит от k_0 и глубины выемки между ячейками. На фиг. 42 схематически показана ячеистая структура на фронте кристаллизации; по мере увеличения переохлаждения (от случая *a* к *в*) выемки между ячейками становятся глубже, что должно приводить к обогащению границ ячеек примесью вследствие



Фиг. 42. Изменение формы ячеистого фронта кристаллизации при увеличении переохлаждения от *a* до *в*.

диффузии примеси от вершины ячейки. Концентрация примеси на границах может в несколько раз превышать концентрацию в центре ячейки.

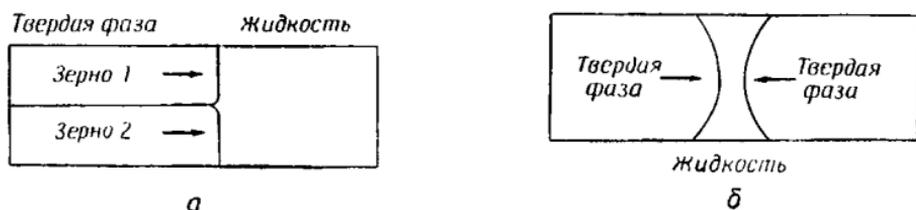
Дендритная ликвация. Наиболее известный тип внутрикристаллической ликвации — ликвация между дендритами, или так называемая «осевая» ликвация, заключается в том, что ось дендрита (core) имеет состав, сильно отличающийся от состава его наружных областей.

Следует подчеркнуть, что дендритная ликвация также является следствием *бокового диффузионного потока*, вызывающего отвод примеси в межосевое пространство.

Выявление дендритной ликвации наиболее часто производится металлографическими методами (фото 3), а использование радиоактивных изотопов позволяет показать, что концентрация примеси на границе между

двумя дендритами может быть весьма высокой. Действительно, часто наблюдается, что в этих областях образуется эвтектика или перитектика, если они имеются на диаграмме состояния, к которой принадлежит данный сплав.

Виутризеренная ликвация. Существование вблизи границ зерна областей, обогащенных примесью, так же как и существование дендритной ликвации известно довольно давно. Также хорошо известно, но редко подробно рассматривается то обстоятельство, что степень



Фиг. 43. Образование границы зерен.

а — параллельно направлению роста; б — при росте равноосных зерен.

ликвации зависит от характера образования границ. Для анализа этого положения рассмотрим два случая, представленных на фиг. 43; на схеме *а* изображена граница, расположенная параллельно направлению теплового потока, а на схеме *б* — граница, образуемая при равноосном росте зерен.

В случае *а* скопление примеси на границе зависит от ориентировки двух зерен по отношению к границе. Если оба зерна ориентированы таким образом, что скапливающаяся у фронта кристаллизации примесь отводится по направлению к границе между зернами, то концентрация примеси на этой границе может быть весьма высокой. Аналогичное положение может наблюдаться в случае образования на фронте кристаллизации такой субструктуры, как ячейки или дендриты, соприкасающиеся на границе между зернами; примесь, перемещающаяся впереди этой субструктуры, может частично скапливаться на границе зерен.

Однако обычно при кристаллизации отливок, или слитков, внутризеренная ликвация наблюдается в случае образования равноосных зерен (фиг. 43, б), где область, прилегающая к границам зерен, кристаллизуется в последнюю очередь. Перед движущейся границей раздела между твердой и жидкой фазами имеется область жидкости, обогащенной примесью, и эта обогащенная примесью жидкость в конце концов кристаллизуется, образуя обогащенную примесью твердую фазу. В случае образования равноосной структуры область вблизи границ зерен является местом скопления значительного количества примеси, так как два обогащенных примесью слоя, соприкасаясь при кристаллизации, образуют область с очень высокой концентрацией примеси. За редким исключением, находящийся вблизи границ зерен материал имеет эвтектический или перитектический состав.

§ 2. Зональная ликвация

Нормальная (прямая) ликвация. В случае развития нормальной ликвации центр слитка имеет более высокое содержание примеси, чем его наружная часть. Образование более высокой концентрации примеси в центре слитка происходит в результате того, что примесь выталкивается движущимся фронтом кристаллизации и скапливается в зоне, затвердевающей в последнюю очередь. Наблюдаемое в затвердевшем слитке распределение примеси зависит от многих факторов и, в частности, от кристаллической структуры слитка. Для случая направленного роста кристаллов при плоском фронте кристаллизации (в отсутствие ячеистой или дендритной структуры) могут быть рассчитаны кривые распределения примеси в зависимости от расстояния для различных условий кристаллизации.

Кривая распределения примеси в зависимости от расстояния. Следует рассмотреть три возможных случая распределения примеси в слитке в зависимости от условий кристаллизации. Сделанные выше предположения необходимо дополнить еще рядом положений, характерных

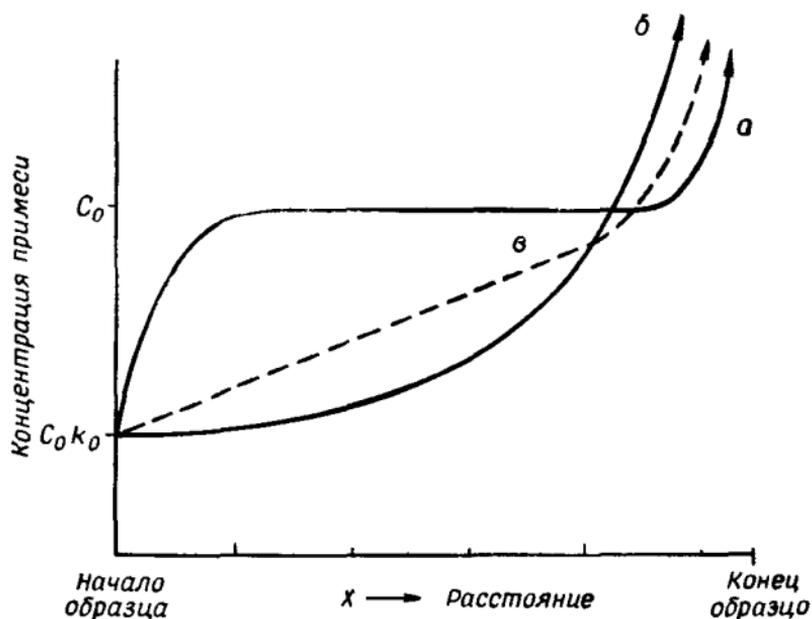
для каждого из рассматриваемых случаев в отдельности. Условия, налагаемые в первом случае, аналогичны условиям, принятым при анализе теории концентрационного переохлаждения (см. гл. 6). В этом случае направленная кристаллизация, протекающая с одного конца стержня, происходит при следующих условиях:

- 1) перемешивание в жидкости осуществляется только за счет диффузии;
- 2) диффузия в твердой фазе отсутствует;
- 3) при затвердевании на фронте кристаллизации поддерживается равновесие;
- 4) k_0 — постоянная величина.

Как отмечалось выше, при таких условиях вскоре после начала затвердевания перед движущимся фронтом кристаллизации образуется обогащенный примесью слой жидкости. Эта примесь может быть удалена из слоя либо при кристаллизации в твердую фазу, либо за счет диффузии — в объем жидкости. Образовавшаяся в начале процесса твердая фаза имеет состав $C_0 k_0$, но по мере протекания процесса кристаллизации концентрация примеси в твердой фазе быстро возрастает до значения C_0 , в то время как состав жидкости вблизи фронта кристаллизации изменяется до C_0/k_0 . При постоянных условиях роста состав твердой фазы остается постоянным и равным C_0 до тех пор, пока не начнется кристаллизация последней части образца, когда последняя порция жидкости с высоким содержанием примеси перейдет в твердое состояние такого же состава, так как находящаяся в жидкости примесь не может быть никуда отведена. Кривая распределения примеси по длине образца, образовавшегося при таких условиях кристаллизации, приведена на фиг. 44 (кривая а).

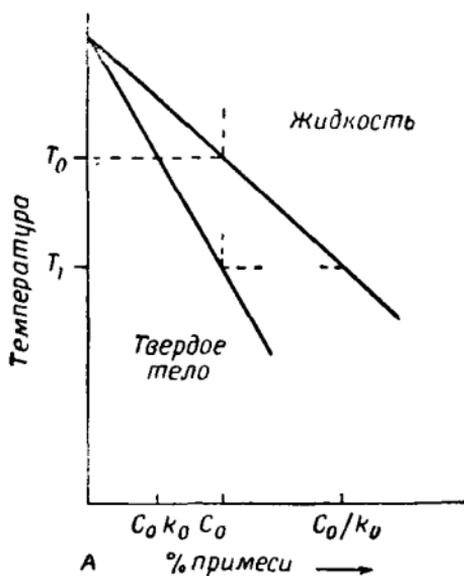
Обращаясь к диаграмме состояния данной системы, представленной на фиг. 45, следует указать, что большая часть процесса кристаллизации происходила при температуре T_1 .

Во втором случае требования (2)—(4) остаются прежними, но вместо требования (1) предполагается, что в жидкости осуществляется полное перемешивание. Как и раньше, образовавшаяся в начале процесса твердая фаза имеет состав $C_0 k_0$, но отводимая примесь пол-



Фиг. 44. Распределение концентрации примеси вдоль образца, закристаллизовавшегося в различных условиях.

а — при переносе жидкости только за счет диффузии; *б* — при полном перемешивании жидкости; *в* — при частичном перемешивании жидкости за счет конвекции.



Фиг. 45. Угол диаграммы состояния с образованием твердого раствора.

ностью перемешивается в оставшейся жидкости, так что увеличение концентрации примеси вблизи фронта кристаллизации лишь очень незначительно. Вследствие этого состав следующей порции твердой фазы лишь слегка превышает C_0k_0 . По мере протекания процесса кристаллизации концентрация примеси в твердой фазе постепенно увеличивается в соответствии с увеличением концентрации примеси в оставшейся жидкости. Вблизи конца образца, когда объем оставшейся жидкости становится мал, содержание примеси в твердой фазе весьма быстро увеличивается до очень больших значений. Окончательное распределение примеси вдоль образца в этом случае представлено на фиг. 44 (кривая *б*); обращаясь к диаграмме состояния, можно отметить, что в этом случае процесс кристаллизации происходит в температурном интервале между T_0 и T_1 , а температура, при которой произошла кристаллизация последней части жидкости, значительно ниже T_1 , так как концентрация примеси в образовавшейся твердой фазе была существенно выше C_0 .

Третий из рассматриваемых случаев является более реальным, но он значительно труднее поддается количественному описанию, так как предполагается, что в жидкости имеет место частичное перемешивание. Все остальные предположения остаются такими же, как и в рассмотренных выше двух случаях. Как и следует ожидать, концентрационная кривая *в* лежит где-то между двумя первыми (см. фиг. 44). Перемешивание жидкости может происходить за счет тепловой конвекции, вибрации или естественной конвекции, обусловленной различием в плотностях обогащенной и обедненной примесью жидкости. В случае большой скорости роста кристаллов времени для протекания конвекции бывает недостаточно, но, когда скорость роста мала, может происходить естественная конвекция. При незначительном перемешивании в жидкости кривая *в* приближается к кривой *а*, в случае интенсивного перемешивания кривая *в* смещается по направлению к кривой *б*. Итак, изменяя интенсивность перемешивания, можно определенным образом сдвигать кривую распределения примеси.

Трудно дать какие-либо конкретные рекомендации относительно условий кристаллизации, при которых в жидкости имеет место интенсивная естественная конвекция, так как используемые на практике системы обладают существенными различиями. Однако можно ожидать, что в бинарном сплаве двух металлов с мало отличающимися плотностями конвекция будет менее интенсивной, чем в случае кристаллизации сплава металлов с существенным различием в их плотностях. В качестве рабочего правила можно указать, что если скорость роста кристаллов больше или равна ~ 20 см/час, то концентрационные кривые близки к кривой *a*, при меньшей скорости они приближаются к кривой *b*.

Следует еще раз подчеркнуть, что рассмотренные выше кривые относятся к случаю направленной кристаллизации с плоским фронтом.

В случае образования ячеистой или дендритной структуры концентрация примеси в твердой фазе выше, чем рассчитанная для плоского фронта кристаллизации, и концентрационные кривые приближаются к кривой *a*. Общая сегрегация в этом случае зависит не только от скорости роста, но и от величины *концентрационного переохлаждения*. Прежде чем кончить обсуждение вопросов, связанных с нормальной ликвацией, следует отметить, что *концентрационные различия в макромасштабе могут быть почти полностью ликвидированы*, если слиток будет кристаллизоваться с образованием равноосной структуры.

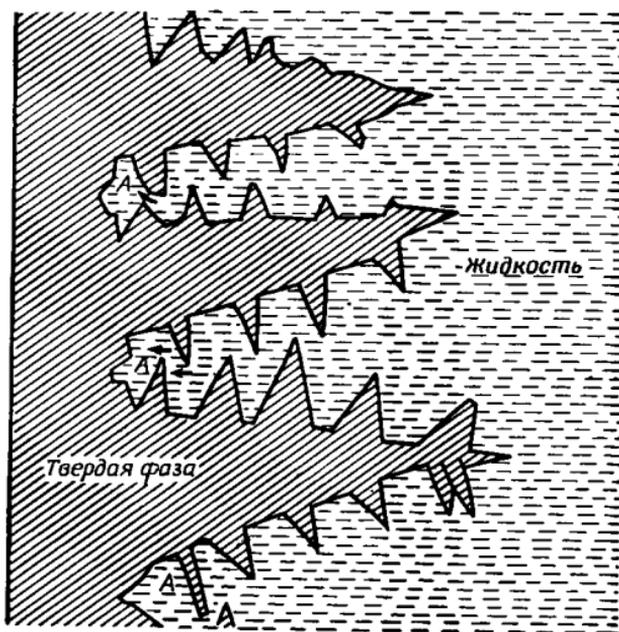
Обратная ликвация. Как указывалось в гл. 2, изменение объема при кристаллизации может иметь важные практические последствия. Одним из этих последствий является развитие ликвационных явлений, известных как *обратная ликвация*; при этом концентрация примеси в поверхностных зонах слитка оказывается выше, чем в центральной, даже при $k_0 < 1$. Этот тип ликвации может проявляться в одной или сразу двух формах: в первом случае распределение примеси является противоположным наблюдаемому при нормальной ликвации; во втором случае это обратное распределение примеси сопровождается появлением выделений на поверхности

отливки. Эти выделения имеют очень высокое содержание примеси и носят название «наплывы», или «выпотевание»; последнее название связано с «выпотеванием» олова, т. е. образованием выделений с высоким содержанием олова в наружной части слитков сплавов меди с оловом.

Прежде чем пытаться объяснить образование ликвации этого типа, полезно рассмотреть условия, способствующие ее образованию. Обратная ликвация наблюдается *только* в сплавах, склонных к усадке, и при увеличении скорости кристаллизации ликвационные явления проявляются в большей степени. Чаще всего ликвация этого типа наблюдается при столбчатом росте кристаллов в сплавах с широким температурным интервалом кристаллизации, т. е. большим расстоянием между линиями ликвидус и солидус и при наличии в жидкости растворенного газа. Несколько труднее установить точную связь между пористостью в центре слитка и обратной ликвацией, но часто одно явление сопровождается другим. Примером развития обратной ликвации может служить приведенная на фото 12 [18] автордиограмма образца сплава меди с 10% олова, затвердевавшего в направлении от наружных слоев к внутренним; темные области на фотографии представляют собой зоны повышенного содержания олова.

Все вышеизложенные факты могут быть объяснены возникновением при усадке междендритного потока обогащенной примесью жидкости. При кристаллизации сплава с образованием дендритной структуры междендритные каналы содержат жидкость с высокой концентрацией примеси, возникающей в результате действия бокового диффузионного потока. При усадке во время кристаллизации обогащенная примесью жидкость устремляется по направлению к основаниям дендритов *A* на фронте кристаллизации (области *A* показаны на фиг. 4б [4]) и заполняет любые имеющиеся полости. Этот обратный поток будет пронизывать слой за слоем, пока жидкость не израсходуется или пока весь слиток не закристаллизуется. В результате этого процесса наружная часть слитка будет содержать большее количество примеси, чем это можно было ожидать, так как объемная

усадка, происходящая при кристаллизации, способствовала проникновению жидкости с высоким содержанием примеси в наружные слои. Столбчатый рост кристаллов обеспечивает наиболее сильное развитие ликвации этого

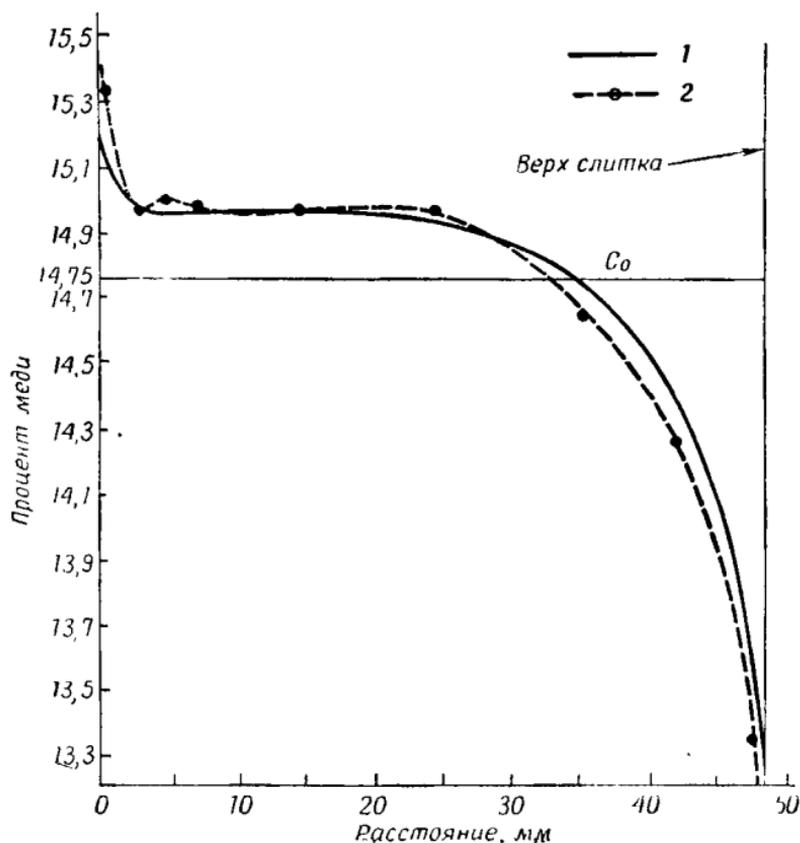


Фиг. 46. Схема, иллюстрирующая образование обратной ликвации [4].

типа, так как длинные междендритные каналы, образующиеся в процессе роста, способствуют проникновению обогащенной примесями жидкости к наружным слоям отливки.

В результате возникновения обратного потока образуется обратная ликвация и следует еще раз подчеркнуть, что этот тип ликвации является следствием объемных изменений, выталкивания примеси границей раздела и бокового потока примеси к междендритным каналам. Так как эти явления характерны для нормального процесса сегрегации, то полезно еще раз рассмотреть особенности сплавов, склонных к обратной ликвации. Во-первых, эти сплавы должны обладать усадкой при

кристаллизации; в металлах, расширяющихся при затвердевании, обратная ликвация не наблюдается. Во-вторых, коэффициент распределения примеси в сплаве должен быть мал, что означает, что этот сплав склонен



Фиг. 47. Экспериментальная и расчетная кривые распределения примеси при обратной ликвации в сплаве системы алюминий — медь [19].

1 — расчет; 2 — эксперимент.

к образованию нормальной ликвации. Сплавы с малым значением коэффициента k_0 обычно обладают большим температурным интервалом кристаллизации; температурный интервал довольно часто используется в качестве параметра при обсуждении этой проблемы, хотя более правильно в качестве параметра использовать k_0 .

Однако при образовании выделений, связанных с обратной сегрегацией, весьма существенное значение имеет температурный интервал или низкая температура кристаллизации обогащенной примесью жидкости. Если в междендритных каналах находится сплав с низкой температурой кристаллизации и если на поверхностной корке слитка образовались трещины или при вытаскивании из изложницы она перегрелась, то находящийся в междендритных каналах сплав может расплавиться, если он уже не был в расплавленном состоянии, и вытечь наружу на поверхность. В результате этого образуется «выпотевание», часто наблюдаемое при затвердевании слитков некоторых сплавов.

Предложенный механизм возникновения обратной ликвации подтверждается согласием экспериментальных данных и количественных оценок, сделанных на основе рассмотренной теории; на фиг. 47 приведены расчетные и экспериментальные данные распределения примеси в сплаве алюминия с медью [19].

Обратной ликвацией можно управлять, вызывая образование мелкой равноосной структуры, препятствующей потоку жидкости в обратном направлении, но ликвидировать ее полностью нельзя. Даже в последнем случае междендритные каналы могут существовать и концентрация примеси в некоторых из них, доходящих до поверхности слитка, может быть достаточно высокой для образования выделений, несмотря на то что макроскопическое распределение примеси по сечению слитка может быть весьма однородным.

Ликвация по удельному весу. Если жидкая или твердая фаза разделяются вследствие различия в плотности, то это называется *ликвацией по удельному весу*. Сплавы системы сурьма—свинец с большим содержанием сурьмы являются хорошим примером сплавов, склонных к ликвации этого типа. Образующиеся первичные кристаллы сурьмы поднимаются наверх расплава, так как они значительно легче, чем оставшаяся жидкость. Так как изменить плотности фаз нельзя, то подавить развитие ликвации можно лишь увеличением скорости кристаллизации всей отливки для того, чтобы составляющие

не имели времени всплыть или опуститься в нижнюю часть отливки.

Можно привести много примеров ликвации по удельному весу, наблюдаемой в различных сплавах, возможное развитие этого типа ликвации может быть легко предсказано из анализа состава сплава и плотности его составляющих. Несмотря на то что обычно ликвация по удельному весу является весьма нежелательной, она дает эффективный путь разделения материалов и может быть использована в практических целях.

Слоистая ликвация. Одной из наиболее часто встречаемых при кристаллизации форм ликвации является изменение состава сплава в слоях, параллельных фронту кристаллизации. На фото 13 приведена автордиограмма образца сплава системы свинец — полоний с развитой слоистой ликвацией; более темные участки на фотографии представляют собой области, обогащенные полонием [21]. Изменения в составе при возникновении слоистой ликвации могут быть связаны с изменением условий роста, механическими нарушениями или структурными изменениями на фронте кристаллизации.

Если процесс затвердевания происходит с постоянной скоростью, то перед движущимся фронтом кристаллизации скапливается примесь; состав образующейся твердой фазы определяется составом жидкости. Если скорость кристаллизации неожиданно увеличится, то эта обогащенная примесью жидкость закристаллизуется, образовав слой твердой фазы с высоким содержанием примеси. Образование обогащенного примесью слоя происходит потому, что процессы, определяющие вынос примеси от фронта кристаллизации в объем расплава (диффузия и конвекция), не успевают пройти и, таким образом, примесь остается в этом слое. Такое же явление, но только связанное с уменьшением количества примеси в слое, может произойти, если механическая вибрация или перемешивание уменьшат количество примеси у фронта кристаллизации. В этом случае начало вибрации будет определять начало образования слоя, обедненного примесью.

Как следует из ряда экспериментов, образование слоев может происходить в отсутствие внешнего влияния на скорость кристаллизации и механической вибрации. В этих случаях возникновение ликвационных слоев, возможно, связано с возникновением концентрационного переохлаждения или со структурными изменениями на фронте кристаллизации. Предположим, что при кристаллизации сплава образуется плоский фронт кристаллизации и перед ним возникает слой жидкости, обогащенной примесью. Как показано в гл. 7, плоский фронт кристаллизации является устойчивым при определенных условиях роста, но при некотором уменьшении отношения G_L/R или при увеличении концентрации примеси в жидкости перед фронтом кристаллизации на нем образуется ячеистая структура. В случаях образования ячеек количество примеси в твердой фазе возрастает, что приводит к уменьшению концентрации примеси в жидкости. Это уменьшение концентрации примеси в жидкости перед фронтом кристаллизации может быть достаточным, чтобы вызвать обратный переход к плоскому фронту кристаллизации, если условия роста будут близкими к тем, которые необходимы для такого перехода. Однако изменения в концентрации примеси в твердой фазе, вызываемые этим процессом, наблюдаются весьма редко, так как только случайно условия кристаллизации могут оказаться такими, что переход от плоского к ячеистому фронту кристаллизации может быть реализован.

Используя подобные приведенным выше рассуждения, можно объяснить наблюдаемое изменение состава, если условия роста близки к тем, которые требуются для перехода от ячеистой к дендритной структуре или от столбчатых дендритов к равноосным. Так, в частности, структура может изменяться от столбчатой к равноосной по сечению отливки. К сожалению, существует еще мало данных о связи слоистой ликвации с изменениями структуры.

Как указывалось в гл. 1, ликвация является весьма нежелательным явлением, неблагоприятно влияющим на механические и физические свойства металлов.

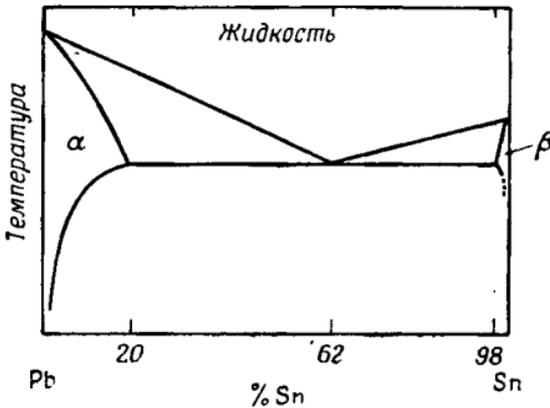
Важный вывод, который может быть сделан из проведенного выше рассмотрения ликвационных явлений, заключается в том, что, меняя условия кристаллизации, можно свести ликвацию к минимуму.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Pfann W. G., *Zone Melting*, New York — London, 1958. (Имеется перевод: В. Пфанн, Зонная плавка, М., 1960.)
- Winegard W. C., *Met. Rev.*, 6 (21), 57 (1961).
Основы кристаллизации металлов.
- Hanson D., Pell-Walpole W. T., *Chill-Cast Tin Bronze*, London, 1951.
- *Голиков И. Н. Дендритная ликвация в стали, М., 1958.
- *Киргинцев А. Н., Математическая теория процесса зонной плавки, Изд-во Сибирского филиала АН СССР, 1960.
- *Иванцов Г. П., ДАН СССР, 81, 179 (1951).

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

До сих пор рассматривались процессы роста кристаллов в чистых металлах и однофазных сплавах, образующих твердый раствор. В этой главе будет показано, что идеи, использованные при анализе процессов



Фиг. 48. Диаграмма состояния системы свинец — олово.

роста кристаллов и образования различных структур в однофазных сплавах, могут быть успешно применены к более сложным сплавам в эвтектических системах.

Представленная на фиг. 48 диаграмма состояния сплавов свинец—олово принадлежит к диаграммам эвтектического типа. Сплав эвтектического состава содержит 62% Sn и 38% Pb и при эвтектической температуре состоит из смеси кристаллов двух фаз: твердого раствора на основе свинца, содержащего 20% олова, и твердого раствора на основе олова с 2% свинца. Эвтектические сплавы всегда являются смесью двух твердых

фаз, а распределение и форма (морфология) твердых фаз в зернах эвтектики может весьма существенно различаться в разных бинарных системах. Прежде чем рассматривать особенности образования различных эвтектических структур в конкретных системах, необходимо классифицировать образующиеся структуры и попытаться объяснить их образование с точки зрения теории кристаллизации.

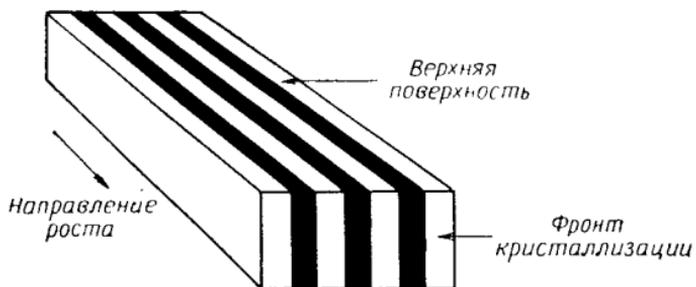
Со времени первых исследований терминология, используемая при описании структур эвтектических сплавов, осталась почти без изменения; в зависимости от вида и распределения двух твердых фаз, образующих эвтектику, различаются структуры: пластинчатая, глобулярная, стержневая и игольчатая (аномальная). Примером эвтектики пластинчатого типа может служить микроструктура в сплаве свинец—олово, приведенная на фото 14 [21]; схематически эта структура изображена на фиг. 49. Темные пластины представляют собой фазу на основе свинца, а светлые — на основе олова.

Как показывает само название, эвтектика стержневого типа состоит из совокупности стержней одной фазы, внедренных в матрицу непрерывной второй фазы так, как это показано на фото 15, где приведена микроструктура сплава кадмий—олово [22]. Эта структура схематически изображена на фиг. 50; темные стержни представляют собой фазу на основе кадмия, а светлая непрерывная матрица — фазу на основе олова.

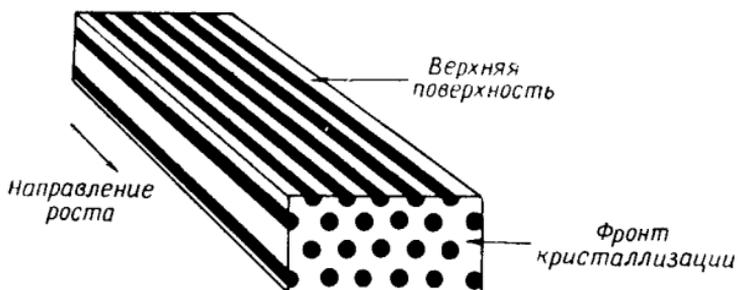
Эти два типа эвтектических структур часто путают с глобулярной структурой, так как форма наблюдаемых частиц зависит от угла между секущей плоскостью шлифа и направлением расположения структурных составляющих.

Эвтектики глобулярного типа не особенно распространены, но все же встречаются в некоторых важных сплавах, используемых в промышленности. Например, фаза Cu_2O в системе $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{O}$ выделяется в виде частиц сферической формы, микроструктура этого сплава представлена на фото 16 [23]. Схематическое изображение этой структуры приведено на фиг. 51.

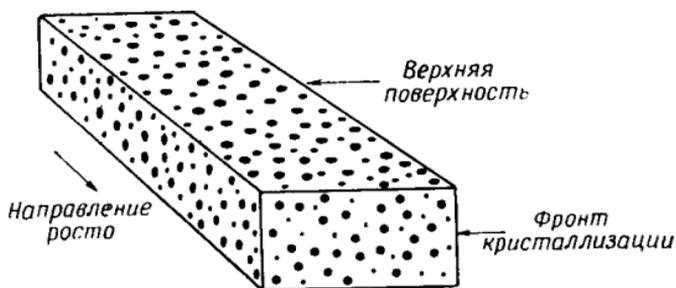
Термин «игольчатые» используется для такого типа эвтектик, где вторая фаза имеет нерегулярную форму,



Фиг. 49. Схематическое изображение роста пластинчатой эвтектики.

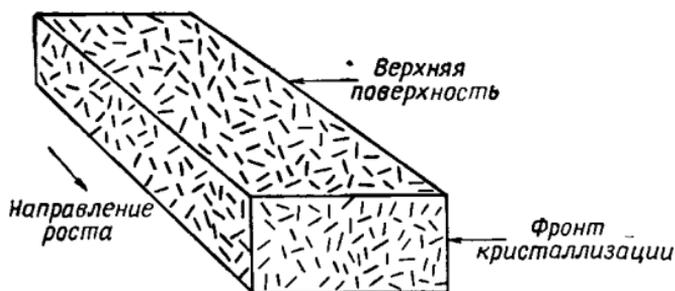


Фиг. 50. Схематическое изображение роста стержневой эвтектики.



Фиг. 51. Схематическое изображение роста глобулярной эвтектики.

часто напоминающую иглы, и беспорядочно ориентирована по отношению к непрерывной матрице. Хорошим примером эвтектики такого типа является структура в сплаве алюминий — кремний, приведенная на фото 17 [24]. Кремний выделяется в форме игл, окруженных твердым раствором на основе алюминия. Так как кристаллы кремния расположены беспорядочным образом, то вид микроструктуры на шлифе не зависит от положения плоскости микрошлифа. Схематически это изображено на фиг. 52.



Ф и г. 52. Схематическое изображение роста эвтектики игольчатого типа.

Как будет показано ниже, образующаяся структура эвтектики зависит от условий кристаллизации и количества присутствующих примесей точно так же, как и структура сплавов типа твердого раствора. С этой точки зрения классификация эвтектик в зависимости от формы и распределения фазы представляется нецелесообразной. С другой стороны, такая классификация может весьма полно охарактеризовать систему, так как микроструктура определяет механические свойства эвтектики.

§ 1. Факторы, определяющие структуру эвтектики

Несмотря на то что тип эвтектической структуры, образующейся в различных бинарных сплавах, не может быть предсказан с достаточной определенностью, все же имеется довольно много данных, показывающих важность ряда параметров для определения типа структуры.

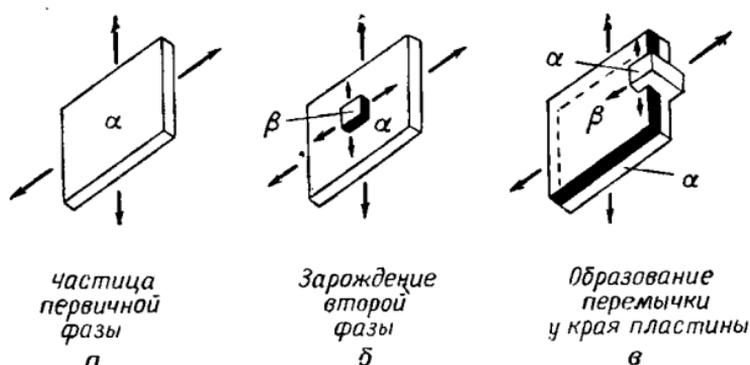
Например, если эвтектика такова, что составы двух твердых фаз на диаграмме состояния эквидистантны по отношению к составу жидкости эвтектического типа, или если нет большого различия в удельных объемах, занимаемых каждой из двух твердых фаз, то часто наблюдается пластинчатая или стержневая структура. В системах Pb—Sn, Al—Zn и Cd—Sn это положение выполняется. Образование второй фазы в виде игл или выделений нерегулярной формы часто наблюдается в системах, где эвтектическая точка сдвинута ближе к составу одной из твердых фаз и где фаза, присутствующая в сплаве в небольшом количестве, обладает высокой анизотропией роста. Например, в системе Al—Si при 12% кремния образуется эвтектика игольчатого типа, состоящая из твердых фаз состава 1,5% Si — 98,5% Al и 99% Si — 1% Al. Частицы кремния, имеющие решетку алмаза, занимают 15% общего объема.

Изложенные выше общие правила имеют исключения, и требуется проведение еще многих исследований механизма кристаллизации эвтектических сплавов, прежде чем будет разработана достаточно полная теория, объясняющая образование структур различных типов. Однако имеется достаточное количество исследований, посвященных изучению процессов роста и формирования структуры в эвтектических сплавах; на основании данных этих исследований может быть дано количественное описание процесса кристаллизации в сравнительно простом случае образования эвтектики пластинчатого типа.

§ 2. Образование пластинчатой эвтектики

Образование центров кристаллизации. При охлаждении жидкости эвтектического состава рост кристаллов начинается после образования центров кристаллизации одной из твердых фаз, образующих эвтектику. Рост кристаллов возникшей фазы продолжается до тех пор, пока концентрация отводимого ими второго компонента на фронте кристаллизации не станет достаточной для

образования центров кристаллизации второй фазы¹⁾. Зарождение кристаллов второй фазы может произойти беспорядочно в объеме жидкости или на кристаллах первой фазы. В случае зарождения на кристаллах первой фазы начинается рост кристаллов двух фаз и происходит эвтектическая кристаллизация. Если вторая фаза беспорядочно возникает в объеме жидкости, то на кристаллах второй фазы, возможно, происходит зарождение кристаллов первой фазы и начинается эвтектический



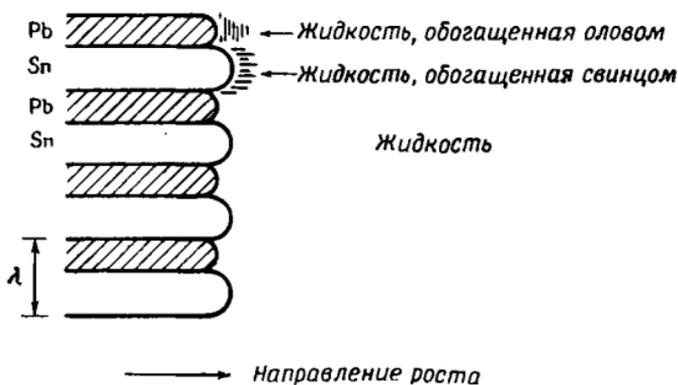
Ф и г. 53. Образование новой пластины [22].

рост. В любом случае при кристаллизации происходит рост обеих фаз в поперечном и продольном направлениях до тех пор, пока градиент концентрации не приведет к образованию нового слоя, возникающего или при зарождении новых центров на пластине или вследствие перекрытия края пластины одной фазой другой фазой, как показано на фиг. 53 [22]. Механизм «перекрытия» представляется наиболее вероятным при образовании пластинчатой структуры; он подтверждается наличием определенной ориентировки пластин прерывной фазы, наблюдаемой во многих эвтектических сплавах. Образовавшиеся пластины начинают расти в жидкости в по-

¹⁾ Как показал А. А. Бочвар [37] (см. также [39], стр. 160 и [40], стр. 316), на самом деле в расплаве эвтектического состава первичные кристаллы обеих фаз часто образуются независимо друг от друга. Собственно эвтектическая кристаллизация начинается в момент сближения перемещающихся в процессе роста граней пары кристаллов обеих фаз. — *Прим. ред.*

перечном и продольном направлениях, как показано на фиг. 49.

Форма фронта кристаллизации. В данном случае фронт кристаллизации не может быть плоским и гладким, так как кристаллы двух твердых фаз, растущих совместно, обладают различными свойствами. Так, например, в сплаве эвтектического состава системы Pb—Sn пластины олова обладают большей теплопроводностью, чем пластины свинца, и с этой точки зрения



Фиг. 54. Возможная форма фронта кристаллизации в эвтектике свинец — олово.

они должны расти впереди свинцовых. Другим существенным фактором является количество примеси, отводимое каждой пластиной; значение k_0 для раствора свинца в олове существенно меньше, чем для раствора олова в свинце, и, следовательно, концентрация свинца перед пластинами олова должна быть более высокой, чем концентрация олова перед пластинами свинца. Это должно привести к тому, что пластины свинца будут расти впереди пластин олова. Совокупность этих факторов, так же как и величина поверхностного натяжения между фазами, определяет точную форму фронта кристаллизации. В системе Pb—Sn непрерывная фаза на основе олова растет несколько впереди кристаллов фазы на основе свинца и фронт кристаллизации, возможно, имеет вид, схематически изображенный на фиг. 54.

Ширина пластин. Из табл. 6 видно, что ширина пластин λ , определяемая, как показано на фиг. 54, в сплаве эвтектического состава системы Pb—Sn уменьшается с

Таблица 6

**Ширина пластин в эвтектике Pb—Sn
в зависимости от скорости
кристаллизации [25]**

Скорость кристаллизации R , мм/мин	Ширина пластин λ , мк
1,5	1,2
10	0,6
18	0,5

увеличением скорости кристаллизации. Это может быть объяснено на основе представлений об отводе примеси от фронта кристаллизации. При эвтектической температуре каждая из растущих совместно двух твердых фаз имеет свой определенный состав и отводит то количество примеси, которое не может быть ею усвоено (аккомодировано). Для поддержания определенной формы пластины при фиксированном составе фазы необходимо, чтобы примесь (олово), отводимая пластинами свинца, успевала продиффундировать к одной из пластин олова. Таким образом, ширина пластины должна быть такой, чтобы примесь смогла продиффундировать на необходимое расстояние за время, определяемое скоростью кристаллизации. При увеличении скорости кристаллизации время для диффузии примеси перед фронтом кристаллизации уменьшается. Ширина пластины при этом также должна уменьшиться, укорачивая таким образом пути диффузии; это приводит к тому, что выделившаяся впереди одной из пластин примесь успевает продиффундировать к соседней пластине, обеспечивая тем самым условия, необходимые для дальнейшего роста.

Конечно, для полного снятия диффузионных ограничений необходимо, чтобы пластина была атомных

размеров, так что диффузионные пути измерялись бы одним — двумя межзатомными расстояниями. Пластины могли бы быть такой малой ширины, если бы это не приводило к образованию огромного числа границ между ними. Увеличение протяженности границ раздела в системе приводит к увеличению ее энергии, и, следовательно, система стремится к уменьшению протяженности границ. При заданной скорости кристаллизации ширина пластины определяется совокупностью факторов, связанных со стремлением системы к уменьшению путей диффузии и уменьшению протяженности межпластинчатых границ.

Эта качественная картина роста пластинчатых эвтектик не является еще законченной, но она может служить многообещающим началом.

§ 3. Кристаллизация сплавов, образующих эвтектики непластинчатого типа

Многие положения, предложенные для объяснения процессов роста пластинчатых эвтектик, справедливы и для эвтектик стержневого типа, так как и в этом случае имеет место рост эвтектики, возникшей в результате зарождения и роста кристаллов двух фаз и обладающей правильным расположением составляющих и общей поверхностью раздела. Эвтектики же глобулярного и игольчатого типа представляют собой более сложные образования. Обычно наблюдаемые в этих эвтектиках структуры являются результатом непрерывного гетерогенного зарождения второй фазы в жидкости впереди фронта кристаллизации; это подтверждается произвольной ориентировкой частиц прерывной фазы по отношению к матрице. Вследствие этой беспорядочной ориентировки эвтектики в таких системах, как Al—Si, Pb—Sb и др., называются «аномальными». Этот термин является весьма неудачным, так как он подразумевает появление чего-то необычного при образовании структур в этих сплавах, между тем, как было показано в гл. 8, зарождение кристаллов перед фронтом кристаллизации в действительности довольно часто наблюдается при кристаллизации сплавов. Однако в эвтектических сплавах

образуются центры кристаллизации не матрицы, а частиц второй фазы, что приводит к уменьшению градиента концентрации и переохлаждения. В результате роста возникшего зародыша кристаллы второй фазы примут неправильную (игольчатую) форму, если они обладают анизотропией роста, и глобулярную форму, если скорость роста кристаллов во всех направлениях приблизительно одинакова.

Можно привести ряд примеров эвтектической кристаллизации, когда вторая фаза возникает в самом конце процесса кристаллизации. В таких случаях обычные формы эвтектики не образуются, а вторая фаза выделяется по границам зерен, где кристаллизация происходит в последнюю очередь. Наблюдаемая при этом структура напоминает структуру дендритной ликвации в сплавах, образующих твердый раствор, и могла бы быть спутана с нею, если бы состав сплава не являлся эвтектическим. Эвтектика этого типа называется *разъединенной* (divorced).

§ 4. Зерна, ячейки и распределение фаз в эвтектических сплавах

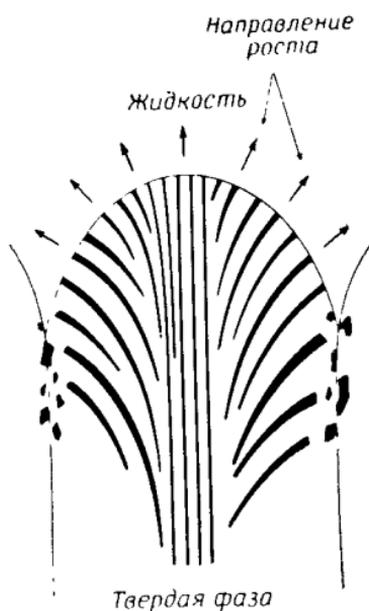
В гл. 7 было показано, что в сплавах типа твердого раствора наличие примеси может вызывать образование ячеистой субструктуры. Так как при росте эвтектики каждая пластина отводит некоторое количество примеси, целесообразно рассмотреть вопрос о возможности образования ячеистой субструктуры в эвтектических сплавах. Рассмотрим рост пластин эвтектики, образованной из очень чистых компонентов — свинца и олова, и при этом будем считать, что возникшие пластины олова будут отталкивать только атомы свинца, а пластины свинца — только атомы олова. Эксперименты, проведенные с этой системой, показывают, что в таких условиях ячеистая субструктура не образуется, так как примесь всегда может быть усвоена (аккомодирована) твердой фазой при простом изменении λ , приводящем к уменьшению путей диффузии примеси.

Образование новых более тонких пластин может уменьшить пути диффузии для олова, отводимого пла-

стинами свинца, и для свинца, отводимого пластинами олова, но это не приводит к аккомодации третьего элемента, если он присутствует в расплаве и отводится пластинами обоих типов. Наличие третьего элемента может вызвать концентрационное переохлаждение и привести к образованию устойчивой ячеистой субструктуры на фронте кристаллизации. На фото 18 приведена микроструктура верхней поверхности эвтектического сплава Pb—Sn, выплавленного из не очень чистых компонентов; на фотографии видны выступающие в жидкость ячейки, границы ячеек расположены в углублениях на фронте кристаллизации [25]. Структура фронта кристаллизации того же кристалла представлена на фото 19.

Анализ микрошлифа, изготовленного в плоскости, параллельной фронту кристаллизации, показывает, что характер распределения фаз вблизи границ ячеек изменяется (фото 20) [26]. Такая ячеистая структура, или колонии, обычно наблюдается в промышленных эвтектических сплавах. Для анализа причин наблюдаемых изменений в расположении фаз следует обратиться к схеме, приведенной на фиг. 55, где изображен вид сверху на ячеистую структуру на фронте кристаллизации. Так как рост всегда происходит в направлении, перпендикулярном к фронту кристаллизации, искривление фронта, происходящее при образовании выступающих ячеек, вызывает изменение в форме фазы, выделяющейся вблизи границы.

Таким образом, в структуре обычных эвтектических сплавов, образованных из не очень чистых компонентов, можно наблюдать три различные структуры: зерна,



Фиг. 55. Расположение частичек фаз на движущемся ячеистом фронте кристаллизации.

эвтектические колонии, или ячейки, и эвтектическая смесь; каждая из этих структур является субструктурой по отношению к предшествующей.

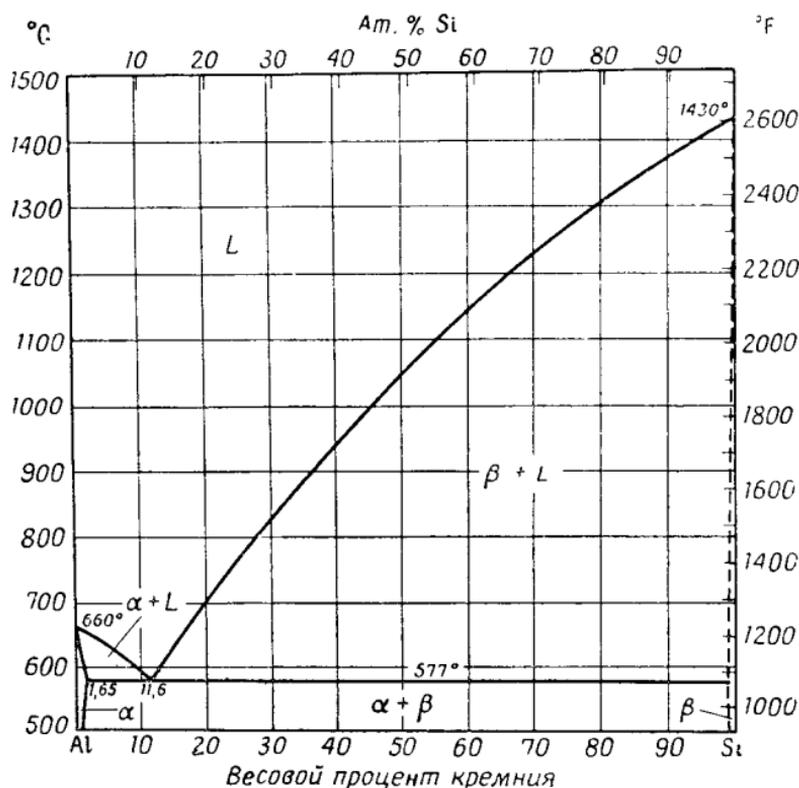
§ 5. Модифицирование

Как указывалось ранее в этой главе, распределение эвтектических фаз зависит от присутствия примесей и условий кристаллизации.

Так, в частности, изменением скорости роста или добавлением специальной примеси может быть изменен характер выделений в аномальной эвтектике. Например, введение натрия в эвтектику алюминий—кремний или разливка сплава с малым перегревом приводит к образованию второй фазы в виде глобулярных, а не игольчатых выделений. Вследствие того что сплавы системы алюминий—кремний имеют важное практическое значение, весьма желательно установить причины структурных изменений, наблюдаемых в этих сплавах. Для объяснения эффекта модифицирования, наблюдаемого в сплавах этой системы, было предложено много теорий. Обзор всех или хотя бы одной из этих теорий не является целью настоящей книги. Но тем не менее представляется целесообразным проанализировать эффект модифицирования, используя положения, рассмотренные ранее.

Прежде всего необходимо остановиться на некоторых особенностях модифицирования. Следует отметить, что, во-первых, модифицирование оказывает влияние на величину переохлаждения; во-вторых, при введении натрия эвтектическая точка на диаграмме фазового состояния (фиг. 56) сдвигается в сторону кремния; в-третьих, необходимое для модифицирования количество натрия весьма мало и составляет $\sim 0,01\%$ и, наконец, что форма модифицированных кристаллов кремния не зависит от того, как производилось модифицирование. Структурные изменения, вызываемые модифицированием, видны из сравнения микроструктур, представленных на фото 21 [27], где приведены структуры модифицированной и немодифицированной эвтектик. Из предста-

вленных фотографий видно, что число частиц кремния значительно больше в модифицированном сплаве, чем в немодифицированном, а это в свою очередь означает, что модифицирование стимулировало развитие процес-



Фиг. 56. Диаграмма состояния системы алюминий—кремний.

сов зарождения кристаллов. Это соответствует приведенному выше положению, что в результате модифицирования изменяется величина переохлаждения; чем больше переохлаждение, тем более интенсивно протекают процессы зарождения, что приводит к образованию более мелких частиц.

Почему и как происходит интенсификация процессов зарождения кристаллов в модифицированном сплаве? По крайней мере два ответа могут быть даны на этот

вопрос. Во-первых, увеличение количества центров кристаллизации может происходить, если предположить, что повышение концентрации модификатора перед растущими кристаллами будет препятствовать их росту до больших размеров. Если частицы не имеют возможности расти, то по мере протекания процесса кристаллизации должно происходить зарождение новых кристаллов. Во-вторых, возможной причиной увеличения числа центров может явиться то, что под действием модификатора процессы зарождения кристаллов кремния резко замедляются и в конце концов происходят при большей величине переохлаждения, чем в отсутствие третьего компонента. Другими словами, потенциальные зародыши при введении модификатора как бы «отравляются» и их действие не проявляется до тех пор, пока не будет достигнута определенная степень переохлаждения; когда это переохлаждение достигнуто, происходит зарождение очень большого числа центров кристаллизации и образуется большое число мелких кристаллов кремния. В более общей форме и в соответствии с рассмотренными выше положениями можно сказать, что модифицирование приводит к замедлению роста и стимулированию зарождения кристаллов.

Конечно, существует весьма обширный материал, относящийся к кристаллизации эвтектических сплавов, однако даже рассмотренные здесь особенности кристаллизации этих сплавов показывают, что с помощью довольно простых рассуждений можно достаточно полно проанализировать весьма сложные структуры, образующиеся в эвтектических сплавах.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Tiller W. A., в сб. «Liquid Metals and Solidification», Cleveland, 1958, p. 276. (Имеется перевод в сб. «Жидкие металлы и их затвердевание», М., 1962, стр. 307.)
- Scheil E., Zs. Metallkunde, 45, 298 (1954).
Эвтектическая кристаллизация.
- Portevin A. M., Journ. Inst. Metals, 29, 239 (1923).
Структура эвтектик.
- Winegard W. C., Met. Rev., 6 (21), 57 (1961).
Основы кристаллизации металлов.

Chadwick G. A., в сб. «Progress in Materials Science», vol. XII (2), Oxford, 1963, p. 99.

*Бочвар А. А., Механизм и кинетика кристаллизации сплавов эвтектического типа. ОНТИ, М., 1935.

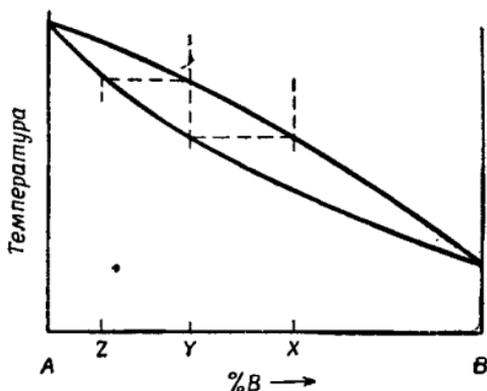
*Добаткин В. И., Слитки алюминиевых сплавов, М., 1960.

*Гречный Я. В., Изв. АН СССР, ОТН, № 3, 77 (1956).

*Григорович В. Р., в сб. «Физико-химические основы металлургических процессов», М., 1964, стр. 196.

ЗОННАЯ ОЧИСТКА

При рассмотрении сегрегационных явлений в гл. 9 подчеркивалось, что образование сегрегаций весьма нежелательно, о чем следует всегда помнить. Но то, что при затвердевании сплавов возникающая твердая фаза



Фиг. 57. Диаграмма состояния системы с непрерывным рядом твердых растворов.

всегда отличается по составу от жидкости, из которой она образовалась, может быть использовано для очистки металлов.

Обращаясь к диаграмме состояния, приведенной на фиг. 57, можно показать, что первая порция твердой фазы, образующейся из расплава с исходным составом X, будет иметь состав Y. Совершенно очевидно, что если эту первую возникшую порцию твердой фазы изъять из тигля, расплавить и затем дать ей возможность закристаллизоваться снова, то первая порция, образовавшаяся из этого расплава, будет иметь состав Z

и, повторяя эту операцию достаточное число раз, можно в конце концов получить очень небольшое количество чистого металла. Конечно, при таком методе получения чистого металла возникают трудности, связанные с отделением первых малых порций образовавшейся твердой фазы от остального расплава. Предложенный Пфанном метод зонной очистки является тем практическим путем, который позволяет отделить первую порцию твердой фазы от всей остальной.

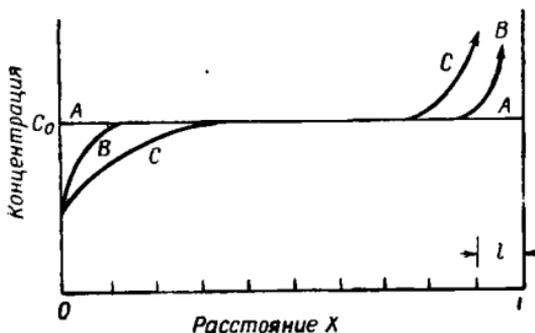
Суть метода состоит в том, что на одном конце образца металла, подвергаемого очистке, создается расплавленная зона и эта зона медленно перемещается вдоль образца; по мере перемещения зоны происходит образование твердой фазы, более чистой, чем жидкость, из которой она образуется; этот процесс продолжается до тех пор, пока расплавляемая с другой стороны зоны твердая фаза имеет исходную концентрацию примеси. После перемещения зоны по всему образцу по его длине возникает градиент концентрации; возникновение этого градиента зависит от условий кристаллизации, что подробно рассматривалось в разделе «Нормальная ликвация» (см. гл. 9). После того как зона достигнет конца образца, она снова создается в его начале, где теперь находится металл, более чистый, чем он был перед первым проходом и, следовательно, металл, кристаллизующийся при перемещении зоны, будет чище, чем он был после первого переплава. Если коэффициент распределения примеси k_0 меньше единицы, то, очевидно, примеси будут отводиться к концу образца и после нескольких зонных проходов в начале образца может быть получен очень чистый материал. Наоборот, если коэффициент распределения примеси больше единицы, количество примеси в начале образца будет больше, чем в конце.

§ 1. Эффективность очистки

Эффективность очистки зависит от многих факторов, и в частности от интенсивности перемешивания жидкости, длины расплавленной зоны и скорости ее переме-

щения. Представляется целесообразным рассмотреть роль каждого из этих факторов в отдельности.

Перемешивание жидкости. Как уже отмечалось выше, твердая фаза, образующаяся при затвердевании сплава, содержит обычно меньше примеси, чем жидкость, из которой она кристаллизуется. Это приводит к тому, что жидкость, находящаяся в непосредственном контакте



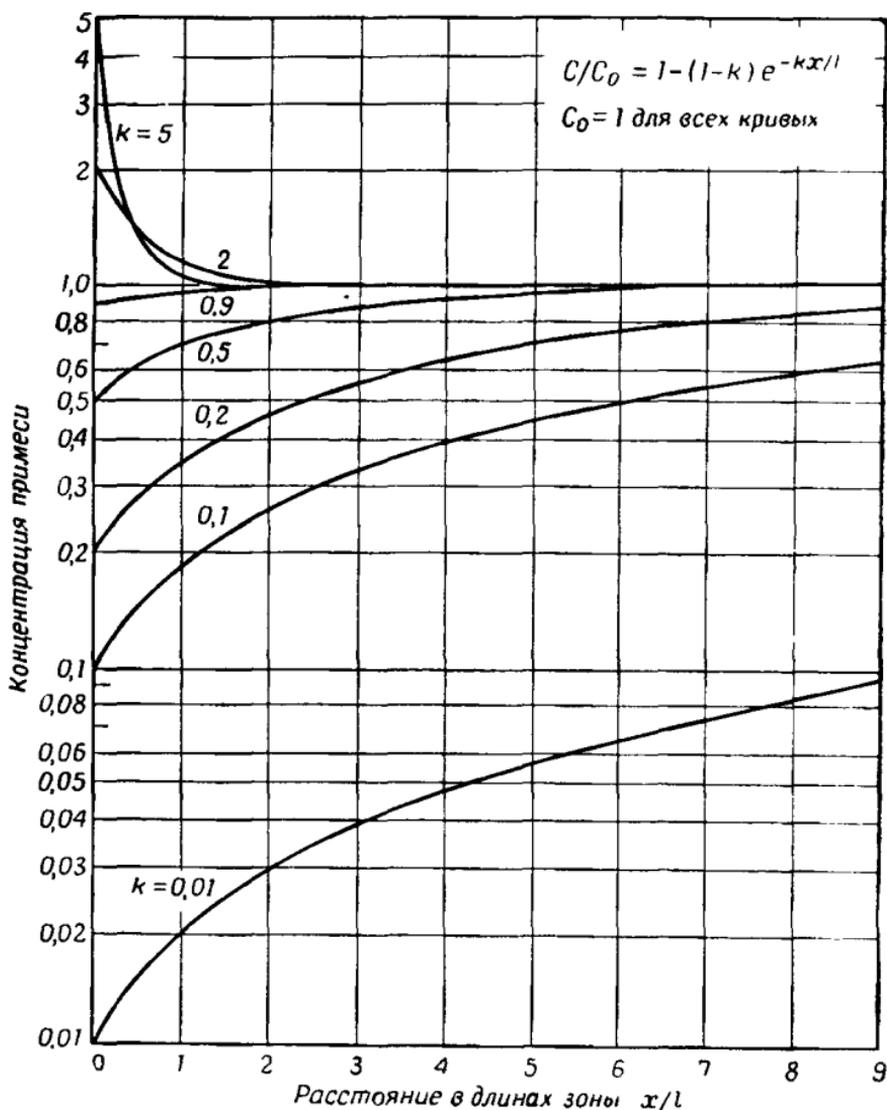
Фиг. 58. Кривые распределения примеси в твердой фазе после одного прохода расплавленной зоны при различных условиях.

A — исходное распределение; *B* — перенос вещества только за счет диффузии в жидкости; *C* — полное перемешивание жидкости.

с твердой фазой, обогащается примесью и, если в жидкости отсутствует конвективное перемешивание, концентрация примеси в жидкости на фронте кристаллизации быстро возрастает до C_0/k_0 . Как только это произойдет, концентрация примеси в образующейся твердой фазе становится C_0 . Если такое положение будет иметь место при перемещении расплавленной зоны в процессе очистки, то степень очистки будет очень небольшой, так как металл только первых двух или трех миллиметров образца будет иметь более низкую концентрацию примеси.

Кривые распределения примеси до и после прохода расплавленной зоны длиной l по образцу длиной L приведены на фиг. 58. Кривая *A* представляет собой начальное распределение примеси вдоль образца; кривая *B* — распределение после одного прохода зоны через образец

в случае, если перемешивание в жидкости осуществляется только за счет диффузии. На кривой *C* приведено



Фиг. 59. Кривые распределения примеси после одного прохода зоны при различных значениях k_0 [28].

распределение примеси в образце после одного прохода зоны при полном перемешивании жидкости. Эта кривая отличается от кривой *B*, так как примесь, отводимая от

фронта кристаллизации, перемешивается с остальной жидкостью в зоне и концентрация образующейся твердой фазы не достигает C_0 до тех пор, пока вся жидкость в зоне не принимает состав C_0/k_0 . В обоих случаях (кривые B и C) предполагается, что сплав, расплавляющийся на границе зоны, имеет состав исходной концентрации C_0 .

Из фиг. 58 можно видеть, что для эффективной очистки необходимо интенсивное перемешивание. По этой причине создание зоны с помощью индукционного нагрева предпочтительнее, чем использование печи сопротивления, где перемешивание осуществляется только с помощью естественной и тепловой конвекций. С этой же точки зрения низкочастотный индукционный нагрев лучше, чем высокочастотный. Другим способом интенсификации перемешивания является вращение образца во время процесса очистки; это достаточно просто может быть осуществлено в методе «плавающей зоны», рассмотренном ниже в этой главе. При наличии интенсивного перемешивания распределение примесей вдоль образца после одного прохода зоны может быть выражено уравнением

$$\frac{C}{C_0} = 1 - (1 - k_0) e^{-k_0 x/l}, \quad (11.1)$$

где C — концентрация примеси в твердой фазе в точке X ;

C_0 — исходная концентрация примеси;

k_0 — коэффициент распределения примеси;

x — расстояние от начала образца;

l — длина зоны.

Как следует из уравнения (11.1), степень очистки сильно зависит от коэффициента распределения примеси. Это может быть проиллюстрировано графиками, приведенными на фиг. 59 [28], где представлены кривые распределения примеси после одного прохода при различных значениях k_0 .

Длина зоны. Одной из наиболее важных особенностей кривых, приведенных на фиг. 58, является то, что при $k_0 < 1$ они имеют вогнутость книзу, в то время как кри-

вые распределения примеси при направленной кристаллизации полностью расплавленного стержня вогнуты кверху (см. фиг. 44). Это означает, что при направленной кристаллизации может быть удалено большее количество примеси и, таким образом, может быть достигнута большая степень очистки, чем при одном проходе зоны. С этой точки зрения с первого взгляда может показаться, что лучше провести серию процессов направленной кристаллизации, чем использовать зонную очистку. Эти положения справедливы лишь до тех пор, пока рассматривается степень очистки при однократном процессе направленной кристаллизации, но совершенно неверны при повторении процесса направленной кристаллизации. В частности, когда весь образец расплавляется во второй раз, примесь, удаленная к концу образца во время первого процесса направленной кристаллизации, перемещается к его началу и происходит выравнивание концентрации во всем расплаве. Вторичное проведение направленной кристаллизации в этом почти однородном расплаве дает очень небольшое увеличение степени очистки. При использовании же метода зонной очистки примесь, которая была удалена в конец образца, не может переместиться в его начало.

Для того чтобы произвести очистку металла наиболее эффективным образом, целесообразно провести направленную кристаллизацию, а затем зонную очистку. Однако это вызовет существенное усложнение необходимой аппаратуры. Значительно проще провести перемещение зоны несколько раз по образцу, увеличивая при каждом проходе степень очистки.

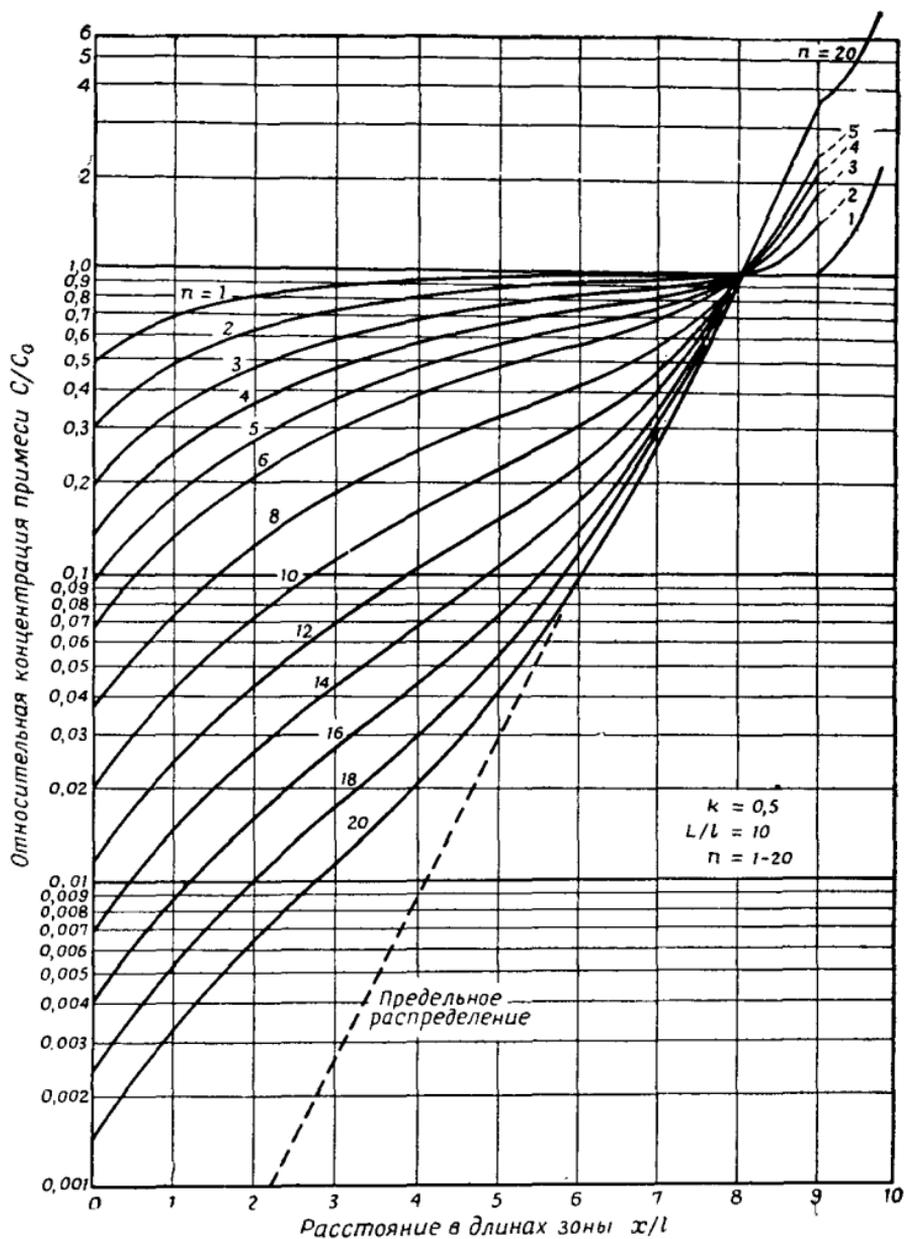
Так как после первых нескольких проходов в образце образуется градиент концентрации примеси, то длина зоны должна быть как можно короче, чтобы препятствовать расплавлению и попаданию в зону загрязненного материала со стороны границы раздела, где осуществляется плавление. Чем короче будет длина зоны, тем ниже будет концентрация примеси в ней и, таким образом, чище образующаяся твердая фаза. С другой стороны, если рассматривать только первый проход, длина зоны должна быть возможно большей и поэтому для

эффективного проведения всего процесса очистки должна быть выбрана оптимальная длина зоны. Как хорошее рабочее правило можно рекомендовать длину зоны $l < 0,1$ от общей длины образца.

Скорость перемещения зоны. Если расплавленная зона создается с помощью индукционного нагрева, то в жидкости имеет место интенсивное перемешивание, и даже при сравнительно больших скоростях перемещения зоны может быть достигнута эффективная очистка металла. В случае нагрева с помощью обычных печей сопротивления перемешивание в зоне осуществляется лишь естественной или тепловой конвекцией. Как указывалось в гл. 9, посвященной образованию сегрегаций, интенсивное перемешивание за счет конвекции может происходить только при малых скоростях роста и больших температурных градиентах в жидкости; это, следовательно, накладывает ограничения на скорость движения зоны. Большинство из легкоплавких металлов могут быть достаточно эффективно очищены за двадцать проходов зоны при использовании печи сопротивления, перемещающейся со скоростью 25 мм/час.

Достигаемая степень очистки. Часто задается вопрос, действительно ли происходит очистка при зонной плавке и какая степень очистки может быть достигнута. Зонная очистка действительно имеет место, но окончательное распределение примеси после многократных проходов зоны трудно оценить. Если, однако, предположить, что в жидкости происходит полное перемешивание, то достижимая степень очистки может быть рассчитана; расчетные кривые приведены на фиг. 60.

К сожалению, на практике трудно достигнуть степени очистки, близкой к расчетной, так как почти невозможно добиться полного перемешивания в жидкости. Из большинства экспериментальных результатов видно, что степень очистки не столь велика, как это следует из теоретического анализа, и эффективность очистки при использовании любой конкретной аппаратуры должна быть оценена экспериментально.

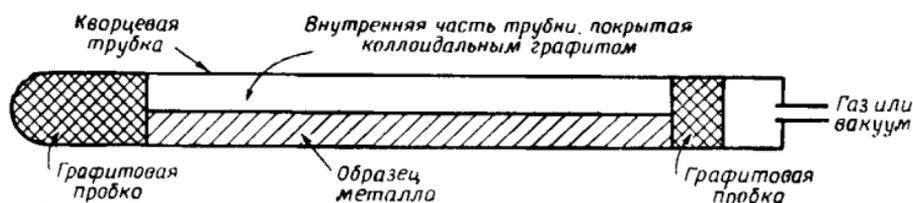


Фиг. 60. Кривые распределения примеси после нескольких проходов зоны при полном перемешивании жидкости [28].

§ 2. Методы зонной очистки

В настоящее время для зонной очистки применяется ряд методов, некоторые из них достаточно сложны. Ниже будут рассмотрены простые и наиболее распространенные методы.

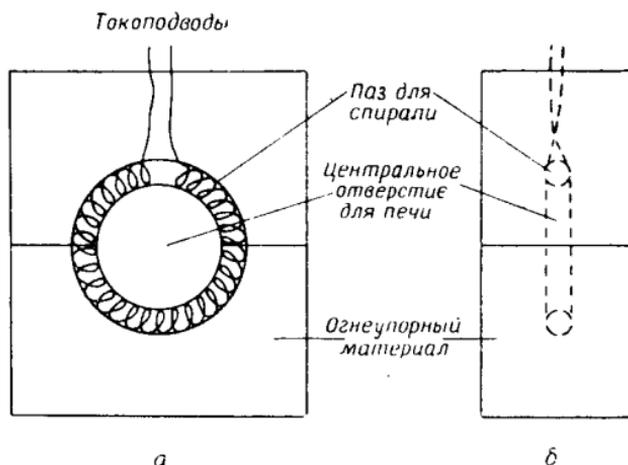
Очистка в контейнере. Материалы, используемые для контейнера, не должны взаимодействовать с металлом и загрязнять его во время процесса очистки. Наиболее часто для этой цели употребляются графит, который может быть обработан механическим путем, плавленный



Фиг. 61. Слиток и контейнер, подготовленные для зонной очистки.

кварц и стекло. При использовании стеклянных или кварцевых трубок внутренняя нижняя часть трубки покрывается коллоидным спиртовым раствором графита и тщательно просушивается; кроме того, на концах трубки помещаются графитовые пробки для того, чтобы образец занимал правильное положение, как показано на фиг. 61. Как только решен вопрос о выборе материала контейнера, необходимо выбрать метод нагрева для получения расплавленной зоны. Как уже отмечалось выше, для эффективной очистки необходимо интенсивное перемешивание в жидкости, и поэтому желателен выбор такого метода нагрева, при котором наряду с расплавлением осуществлялось бы перемешивание жидкости; с этой точки зрения индукционный нагрев наиболее удобен. Однако индукционный нагрев дорог при использовании нескольких нагревателей для создания зон. Для легкоплавких металлов, таких, как олово, свинец, цинк, алюминий, целесообразно применять нагреватели сопротивления. Нагреватель сопротивления простой формы

показан на фиг. 62. Для металлов с высокой температурой плавления необходимо использовать индукционный или электроннолучевой нагрев. Зонную очистку, как правило, желательно вести в вакууме или атмосфере водорода или инертных газов, чтобы избежать окисления металла во время его расплавления.

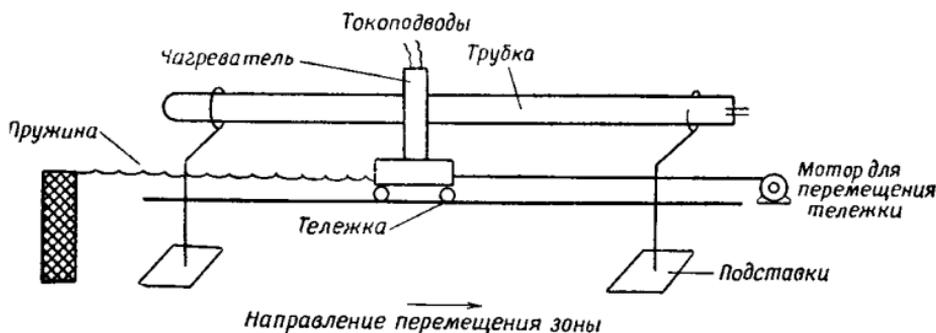


Ф и г. 62. Простые нагреватели сопротивления для зонной плавки.
а — вид спереди; б — вид сбоку.

Зона должна перемещаться от одного конца образца к другому, поэтому либо нагреватель должен быть установлен на перемещающейся тележке, либо трубка должна протягиваться через стационарно установленный нагреватель. Простая установка для зонной плавки с одним нагревателем показана на фиг. 63. Когда нагреватель достигает конца образца, включается механизм, возвращающий нагреватель в первоначальное положение. Таким образом может быть осуществлено несколько проходов без непосредственного контроля, необходимого вначале для установления оптимальной длины зоны (регулируемым мощностью нагревателя). Для ускорения процесса очистки вдоль образца могут быть установлены два или несколько нагревателей для того, чтобы одновременно можно было перемещать по стержню несколько зон. В этом случае возвращающий механизм должен быть отрегулирован таким образом, чтобы

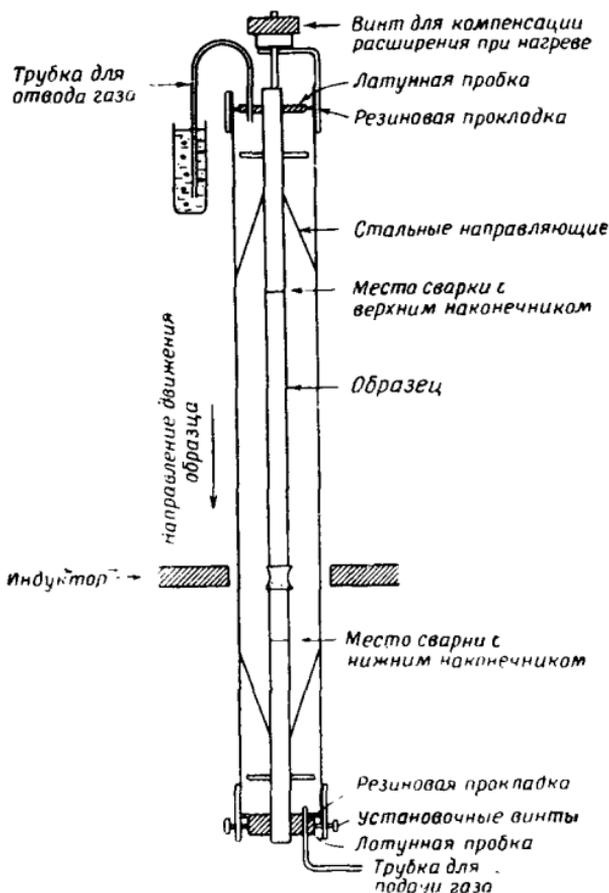
нагреватели быстро подходили к расплавленной зоне, которая перед этим была оставлена другим нагревателем.

Этот описанный в общих чертах метод, при котором используется один или несколько перемещающихся горизонтально нагревателей, является вполне пригодным для большинства металлов и наиболее простым.



Фиг. 63. Схема несложной установки для зонной очистки.

Вертикальная очистка без контейнера. Так как некоторые металлы и полупроводники являются столь активными, что они не могут быть расплавлены в контейнерах без взаимодействия с ними, был разработан метод очистки без контейнера — обычно он называется методом «плавающей зоны». При использовании этого метода образец из металла, подвергаемого очистке, устанавливается вертикально и закрепляется с двух концов для того, чтобы при расплавлении зоны жидкость поддерживалась силами собственного поверхностного натяжения между закрепленными частями образца. Для иллюстрации особенностей данного метода на фиг. 64 приведена схема установки для зонной очистки железа [29]. В этой установке очистка производится в кварцевой трубке с внутренним диаметром 25 мм; через отверстие в латунной пробке, помещенной в нижней части трубки, внутрь объема подается аргон. Он выходит через аналогичное отверстие в верхней пробке. Установка с образцом перемещается вниз с заданной скоростью относительно одновиткового индуктора. Процесс очистки может быть повторен столько раз, сколько нужно для получения необходимой степени чистоты материала.



Ф и г. 64. Установка для вертикальной зонной очистки с использованием образца, закрепленного в стальных направляющих.

Последовательность операций при проведении одного прохода зоны была следующей [29]:

- а) образец длиной около 10 см устанавливался между двумя наконечниками в трубке, и через трубку пропускался в течение часа очищенный аргон;
- б) образец приваривался к наконечникам с помощью индукционного нагрева; сначала приваривался верхний наконечник;
- в) в нижней части образца из железа создавалась расплавленная зона длиной 6 мм;
- г) в результате объемного расширения при плавлении жидкость принимала грушеобразную форму; перемещением верхнего наконечника вверх жидкости придавалась цилиндрическая форма;
- д) с помощью мотора осуществлялось перемещение образца вниз со скоростью 25 мм/час;
- е) после перемещения вдоль всего образца зона закристаллизовывалась; при этом происходило некоторое перемещение верхнего наконечника вниз для компенсации усадки металла.

После восьми проходов было найдено, что содержание углерода и серы уменьшилось до одной четверти от их исходного значения, содержание фосфора уменьшилось вдвое, в то время как кислород и азот были почти полностью удалены. Другие элементы также были удалены из начальной части стержня.

Так как метод плавающей зоны обычно применяется для металлов с высокой температурой плавления, очистка происходит не только за счет зонной плавки, но и за счет ионизации и возгонки многих имеющихся примесей.

Как указывалось в начале этой главы, существует много различных установок для зонной очистки металлов. Установки, описанные здесь, имеют то преимущество, что они достаточно просты и удобны в эксплуатации. В случае необходимости могут быть также достаточно легко построены более сложные установки.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Pfann W. G., *Zone Melting*, New York — London, 1958. (Имеется перевод: В. Пфанн, *Зонная плавка*, М., 1960.)
- Pfann W. G., *Met. Rev.*, 2 (5), 29 (1957).
- Pfann W. G., в сб. «*Liquid Metals and Solidification*», Cleveland, 1958, p. 218. (Имеется перевод в сб. «*Жидкие металлы и их затвердевание*», М., 1962, стр. 242.)
- Pfann W. G., «*Solid-State Physics*», vol. IV, New York — London, 1957, p. 423.
- Техника зонной плавки и рост кристаллов.
- *Парр Н., *Зонная очистка и ее технология*, М., 1963.
- *Нашельский А. Я., *Основы зонной плавки*, ГИРЕДМЕТ, 1962.
- *Киргинцев А. Н., *Математическая теория процесса зонной плавки*, Изд-во Сибирского филиала АН СССР, 1960.
- *Вигдорович В. Н., Нашельский А. Я., *Зонная плавка (обзор зарубежной литературы)*, Цветметинформация, 1965.
- *Романенко В. Н., *ФТТ*, 1, 1679 (1959).
- *Заборонок Г. Ф., Зеленцов Т. И., Ронжин А. С., Соколов Б. Г., *Электронная плавка металлов*, М., 1965.

ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ИЗ РАСПЛАВА

Для практики и решения многих научных задач, в частности для изучения процессов кристаллизации и пластической деформации, необходимо использование монокристаллов и часто монокристаллов с заданной ориентировкой определенных кристаллографических плоскостей и направлений по отношению к оси образца. Получение монокристаллов не является сложной задачей, но требует применения некоторых специальных приемов и методов.

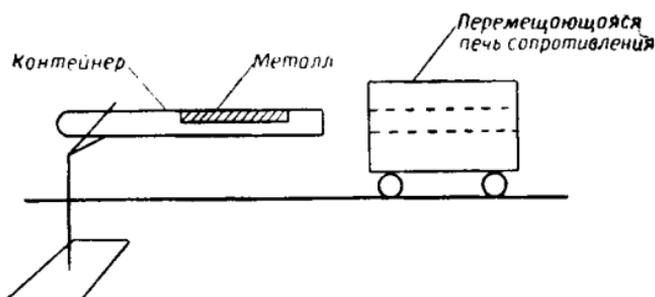
Так как в настоящей книге излагаются лишь вопросы кристаллизации при затвердевании, то в ней будет рассмотрено только выращивание монокристаллов из раствора; однако следует указать, что монокристаллы могут быть также получены при росте из пара, из жидких растворов и при перестройке атомов в процессах, происходящих в твердом состоянии. Прежде чем начать конкретное рассмотрение простых вопросов, связанных с выращиванием монокристаллов из расплава, необходимо определить понятие «монокристалл».

Термин «монокристалл» может быть применен к образцу, выросшему из одного центра кристаллизации таким образом, что ни одна его часть не имеет разориентировки по отношению к другой больше чем в 5° . Можно также определить монокристалл как кристалл, ограниченный только внешней поверхностью, что в значительной степени отличает его от большого кристалла, окруженного границами зерен в поликристаллическом материале. Монокристалл может не быть совершенным; как правило, он обладает различными структурными несовершенствами, некоторые из них упоминались ранее и будут снова отмечены в этой главе.

В настоящее время наиболее широко используются три основных метода выращивания монокристаллов из расплава: метод Чалмерса, в котором выращивание производится в горизонтальном контейнере, метод Бриджмена — в вертикальном контейнере и метод Чохральского, в котором монокристалл выращивается без контейнера. Наиболее простой и имеющий ряд преимуществ над другими метод Чалмерса будет рассмотрен более детально, чем два остальных. Получение монокристалла является относительно простой задачей, если имеется затравочный монокристалл, но иногда получение этого затравочного, или исходного, кристалла представляет собой сложную проблему.

§ 1. Метод Чалмерса

Метод Чалмерса заключается в расплавлении металла в горизонтальном контейнере и постепенной кристаллизации его с одного конца. Необходимая для этого



Фиг. 65. Схема простой установки для выращивания монокристаллов методом Чалмерса.

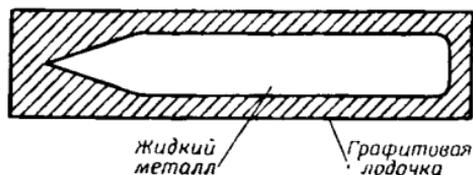
аппаратура схематически представлена на фиг. 65. Контейнер, или лодочка, обычно изготавливается из угля или графита. Расплавление металла происходит при продвижении печи на контейнер; затем печь медленно начинает перемещаться вправо (фиг. 65), что вызывает кристаллизацию металла с левой стороны графитовой лодочки; по мере движения лодочки происходит постепенное затвердевание металла со скоростью 1—10 мм/мин до тех пор, пока весь образец не закристаллизуется. Если при

выращивании монокристалла происходит интенсивное окисление металла, то процесс нужно вести в вакууме или в атмосфере инертных газов, для чего контейнер может быть помещен в стеклянную трубку. В качестве материала трубки могут быть использованы стекла пирекс и викор или чистый кварц; выбор зависит от температуры плавления металла. Использование стекла в качестве материала трубки позволяет наблюдать за фронтом кристаллизации в течение всего процесса выращивания. Рассмотренная аппаратура может быть применена для металлов с температурой плавления не выше, чем у меди. При выращивании монокристаллов металлов с высокой температурой плавления, где окисление часто представляет собой весьма серьезную проблему, более целесообразно применять быстрый индукционный нагрев при специальном выборе материала контейнера и инертного газа. Однако обыкновенная направленная кристаллизация металла не обязательно приводит к образованию монокристалла, для этого необходимо применить ряд специальных приемов.

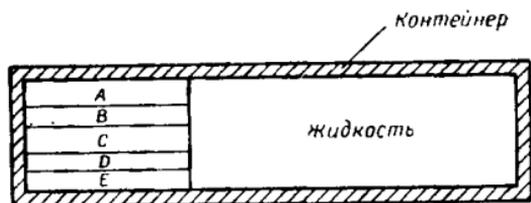
Методы получения затравок. Когда образец начинает кристаллизоваться, может произойти зарождение одного или нескольких центров кристаллизации. Если образуется один центр кристаллизации, то его рост приведет к образованию монокристалла; при возникновении нескольких центров кристаллизации монокристалл может быть получен, если в процессе роста все кристаллы, кроме одного, выклинятся. Приспособление, используемое для того, чтобы при зарождении образовался только один центр кристаллизации, схематически представлено на фиг. 66. Один из концов контейнера имеет острый угол для того, чтобы металл, залитый в контейнер, как бы «сходил» в одной точке. С помощью стеклянной или графитовой палочки металлы с низкой температурой плавления и малым значением поверхностного натяжения могут быть введены в этот острый угол. В этом случае в вершине острого угла, возможно, образуется один центр кристаллизации. Для металлов с высокой температурой плавления или с высоким значением

поверхностного натяжения обычно используется метод, при котором один кристалл растет за счет других.

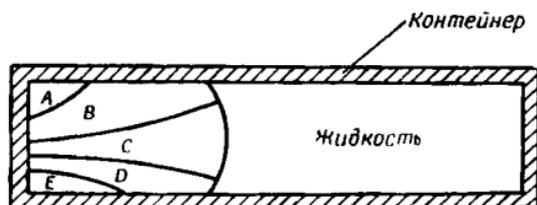
Кристалл будет расти за счет других, если определенным образом управлять формой фронта кристалли-



Фиг. 66. Форма контейнера, при которой возможно зарождение одного центра кристаллизации в расплаве.



Фиг. 67. Образование ровного фронта кристаллизации при росте кристаллов.



Фиг. 68. Образование изогнутого фронта кристаллизации.

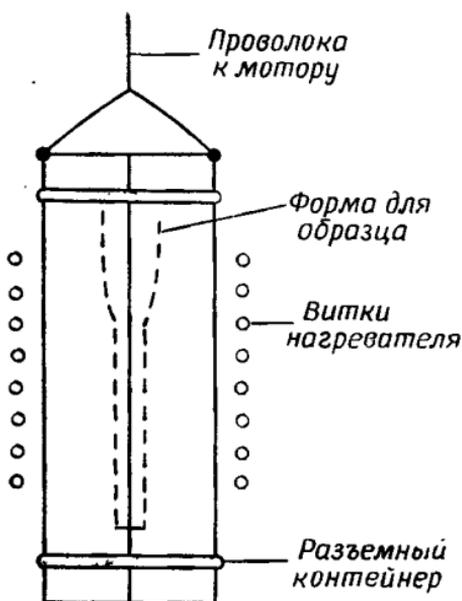
зации. Предположим, что в начале процесса кристаллизации возникло несколько кристаллов и что эти кристаллы (A—E) растут параллельно направлению теплового потока, как показано на фиг. 67. Так как рост кристаллов всегда происходит в направлении, перпендикулярном к фронту кристаллизации, то границы зерен между кристаллами обычно продолжают оставаться па-

раллельными оси образца до тех пор, пока фронт кристаллизации ровный. Если с помощью специальных приемов изменить направление отвода тепла таким образом, чтобы фронт кристаллизации имел выпуклую форму по отношению к жидкости, то границы между кристаллами начнут расходиться по направлению к сторонам лодочки, как показано на фиг. 68. В этом случае в результате роста останется только кристалл *C*. Для применения этого метода необходимо, чтобы отвод тепла через лодочку был как можно меньше по сравнению с отводом тепла через металл. Это может быть достигнуто при использовании тонкостенных лодочек, изготовленных из материала с низкой теплопроводностью, таких, как лавит или нитрид бора; в некоторых случаях может быть необходимо даже изолировать стенки и дно лодочки.

В рассмотренном выше случае предполагалось, что при росте кристаллов границы между ними располагаются перпендикулярно к фронту кристаллизации. К сожалению, это выполняется не всегда. Причина заключается в том, что некоторые кристаллы могут быть более благоприятно кристаллографически ориентированы для роста и вследствие этого развиваться и вытеснять остальные кристаллы даже тогда, когда по вышеприведенным соображениям они сами должны были бы исчезнуть. Обращаясь к фиг. 68, можно сказать, что обычно границы между кристаллами *B* и *C* не подходят к стенке контейнера, а проходят вдоль всего образца. Однако преимущественное развитие одного кристалла может происходить лишь за счет его большей скорости роста, и если скорость кристаллизации мала, а температурный градиент достаточно высок, чтобы препятствовать возникновению переохлаждения, возможность получения монокристалла становится весьма реальной.

Если металл обладает ярко выраженной анизотропией роста в определенных направлениях, то это может быть использовано для получения затравок при выращивании достаточно длинных образцов; другие кристаллы будут вытеснены так, как показано на фиг. 69. Кристалл *C* должен был бы вытеснить все остальные,

можно получать монокристаллы квадратного, прямоугольного или круглого сечения; сечение монокристалла определяется формой контейнера. Разъемный контейнер должен быть достаточно длинным для того, чтобы вывести усадочную пористость в верхнюю часть образца. Затравка, если она используется, должна быть весьма



Фиг. 72. Схема установки для выращивания монокристаллов методом Бриджмена.

определения таким образом положения фронта кристаллизации. Однако главным недостатком этого метода является то, что в нем трудно вырастить монокристалл с заданной ориентировкой; это связано со сложностью правильной установки затравки. Вопрос о выращивании монокристаллов с заданной ориентировкой будет рассмотрен ниже в настоящей главе.

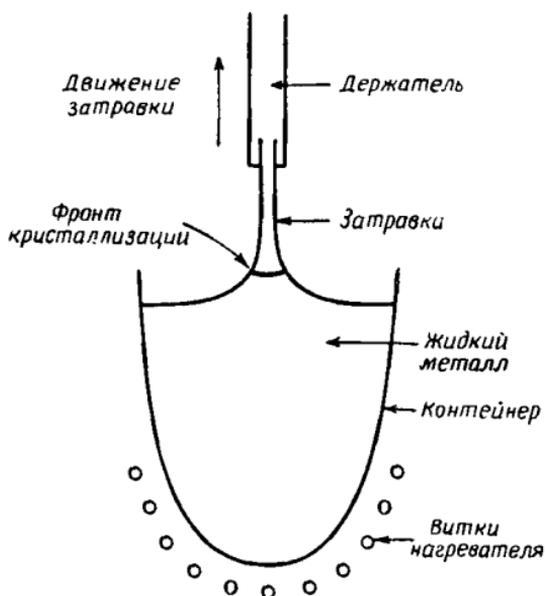
§ 3. Метод Чохральского

При наличии затравки для получения монокристаллов может быть использован метод Чохральского. На фиг. 73 приведена принципиальная схема этого метода.

тщательно установлена в контейнере, чтобы предотвратить протекание металла между затравкой и контейнером. Этим методом при использовании высококачественных длинных контейнеров можно получать очень тонкие кристаллы.

Существенным недостатком данного метода является то, что фронт кристаллизации не виден в процессе затвердевания; это делает процесс получения затравок более сложным. Этот недостаток может быть частично преодолен установкой термопар в контейнер для измерения температур и

Затравка погружается в контейнер с жидким металлом и затем вытягивается вверх так, что рост кристалла происходит от затравки по направлению к жидкому металлу. Главным достоинством этого метода является то, что граница раздела между твердой и жидкой фазами не касается контейнера и поэтому со стороны контейнера не оказывается какое-либо влияние на металл при



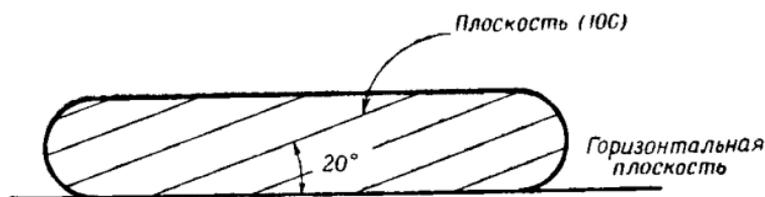
Фиг. 73. Схема установки для выращивания монокристаллов методом Чохральского.

его расширению или сжатию. К недостаткам этого метода можно отнести то, что поперечное сечение образца обычно изменяется в процессе вытягивания, так как скорость вытягивания и температура ванны не могут быть поддержаны строго постоянными.

§ 4. Выращивание монокристаллов с заданной ориентировкой

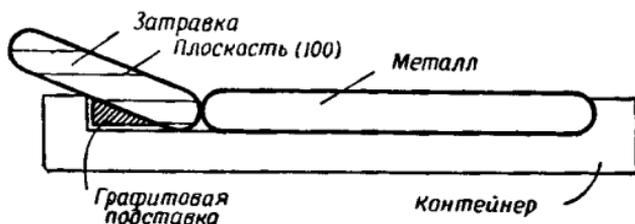
Для получения кристаллов с заданной ориентировкой необходимо при их выращивании использовать затравку. Например, предположим, что имеется монокристалл

металла с гранецентрированной кубической решеткой, ориентированный так, что плоскость грани куба (100) составляет угол 20° с осью образца (фиг. 74). Если необходимо получить монокристалл с плоскостью (100), лежащей в горизонтальной плоскости образца, то проще



Фиг. 74. Плоскость (100) составляет угол 20° с осью образца.

всего это осуществить, используя метод Чалмерса. Затравка помещается в лодочку таким образом, чтобы плоскость (100) была расположена горизонтально, затем в лодочку добавляется металл, как показано на фиг. 75.



Фиг. 75. Затравка установлена таким образом, что плоскость (100) расположена горизонтально.

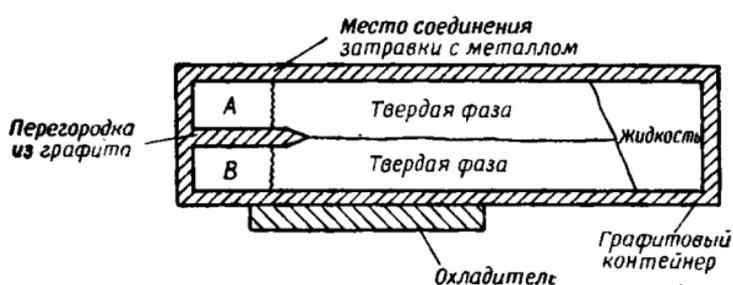
Обычно затравка не закрепляется, если углы поворота сравнительно малы, но это необходимо сделать при больших углах поворота. После того как затравка и металл помещены в контейнер, производится установка печи; печь располагается так, чтобы расплавить весь металл и конец затравки. После соединения расплавов металла и затравки печь приводится в движение в обратном направлении; при этом начинается рост кристаллов от затравки. В рассматриваемом случае (фиг. 75) плоскость (100) в образовавшемся кристалле будет рас-

положена параллельно оси образца и затравка может быть отделена от полученного монокристалла одним из рассмотренных выше методов.

Получение монокристаллов с заданной ориентировкой легко осуществимо при использовании методов Чалмерса и Чохральского, но является весьма сложным при использовании метода вертикального контейнера, так как в этом случае затравка должна помещаться в нижнюю часть столба жидкого металла.

§ 5. Выращивание бикристаллов с заданными ориентировками

Бикристалл представляет собой образец, содержащий два монокристалла и имеющий, таким образом, одну границу между ними. Бикристаллы могут быть легко



Фиг. 76. Использование охладителя для изменения угла между фронтом кристаллизации и осью образца.

получены методом Чалмерса. Затравки помещаются рядом в лодочке, лодочка наполняется металлом, и после того, как произошло расплавление и слияние расплавов затравки и металла, начинается движение печи с заданной скоростью. Если два кристалла ориентированы симметрично по отношению к оси образца, то обычно не представляет большой трудности получить бикристалл с границей раздела, расположенной параллельно оси образца.

В случаях, когда ориентация двух кристаллов не является симметричной по отношению к границе, один из кристаллов может обладать большей скоростью роста и

граница между кристаллами может перемещаться по направлению к одной из стенок лодочки. Такое положение может быть исправлено более быстрым удалением тепла от стенки лодочки, примыкающей к кристаллу, склонному к исчезновению. Для этого обычно у этой стенки лодочки помещаются охладители, способствующие более быстрому отводу тепла и изменению угла между фронтом кристаллизации и осью образца. На фиг. 76 схематически представлен случай выращивания бикристалла в лодочке с охладителем, установленным так, чтобы граница между кристаллами была расположена параллельно оси образца. Без охладителя фронт кристаллизации был бы расположен перпендикулярно к оси и кристалл *B* должен был бы исчезнуть. Тот же самый метод регулирования угла между осью и границей раздела можно использовать для устранения случайно образовавшейся до конца образца границы, не отклоняющейся с помощью других способов.

§ 6. Некоторые другие вопросы, связанные с выращиванием монокристаллов

Один из первых вопросов, возникающих при работе с монокристаллами, связан с определением монокристалльности образца; наиболее простым методом выявления монокристалльности является травление образца. Действие травителя на поверхность металла зависит от ориентировки кристалла по отношению к этой поверхности, и поэтому данный кристалл может быть вытравлен значительно глубже, чем соседний. Из-за различия в травимости кристаллы по-разному отражают свет и зерна поликристаллического образца легко видны после травления; если же в образце имеется только одно зерно, то весь образец после травления будет обладать одной и той же отражательной способностью. Травление следует рассматривать как наиболее простой метод определения монокристалльности образца; результаты травления желательно подтвердить методами рентгеновского анализа; положение дифракционных пятен на лауэграммах, снятых с различных мест поверхности, должно оставаться постоянным,

При выращивании монокристаллов необходимо обратить внимание на состояние поверхности контейнеров, или лодочек. Различие коэффициентов термического расширения металла и материала контейнера может привести к возникновению напряжений в металле, если он каким-либо образом механически связан с контейнером. По этой причине поверхность контейнера должна быть как можно более гладкой и свободной от каких-либо пор.

Следует еще раз подчеркнуть, что кристаллы, полученные из расплава, как правило, обладают различными структурными несовершенствами (некоторые из них рассматривались в предыдущих главах). Эти дефекты проявлялись в образовании полосчатости, ячеистой и дендритной субструктур, во многом определяющих механические свойства кристалла. Как отмечалось выше, образование ячеистой и дендритной субструктур может быть устранено увеличением температурного градиента в жидкости для снятия концентрационного переохлаждения. В специальной литературе также рассматриваются методы устранения полосчатой субструктуры.

При рассмотрении вопросов получения монокристаллов предполагалось, что монокристаллы всех металлов могут быть получены при выращивании из расплава. Однако такие металлы, как железо, титан, цирконий, претерпевают фазовые переходы при охлаждении от температуры плавления до комнатной температуры. В этом случае не только процессы кристаллизации, но и процессы фазовых переходов в твердом состоянии определяют размеры и ориентировку зерен.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Lawson W. D., Nielsen S., Preparation of Single Crystals, New York—London, 1958 (имеется перевод в сб. «Процессы роста и выращивание монокристаллов», изд-во «Мир», 1963).
- Hurle D. T. J., в сб. «Progress in Materials Science», Vol. X, Oxford, 1962, p. 102 (имеется перевод в сб. «Процессы роста и выращивание монокристаллов», изд-во «Мир», 1963).
- Механизм роста металлических монокристаллов из расплава,

- Chalmers В. «Modern Research Techniques in Physical Metallurgy», Рост кристаллов и методы исследования, Cleveland, 1953. р. 170.
- «Рост кристаллов», сб. под ред. Шубникова А. В., Шефталя Н. Н., М., 1956.
- Buckley Н., Crystal Growth, New York — London, 1951 (имеется перевод: Г. Бакли, Рост кристаллов, ИЛ, 1953).
- Martius U., в сб. «Progress in Metal Physics» (ed. В. Chalmers, R. King), Vol. V, London, 1954, p. 279.
Кристаллизация металлов.
- Chalmers В., Canad. Journ. Phys., 31, 132 (1953).
Выращивание монокристаллов и бикристаллов при контролируемой кристаллизации расплава.
- Growth and Perfection of Crystals, eds. Doremus R. H., Roberts В. W., Turnbull D., New York — London, 1958.
- Honeycombe R. W. K., Met. Rev., 4 (13), 1 (1959).
Рост монокристаллов металлов.
- *Кузнецов В. Д., Кристаллы и кристаллизация, Изд-во АН СССР, 1953.
- *Процессы роста и выращивания монокристаллов, сб. под ред. Шефталя Н. Н., изд-во «Мир», 1963.
- *Малли Дж. У., Кристаллизация, М., 1965.
- *Бирман Б. И., в сб. «Рост кристаллов», т. 7, изд-во «Наука», 1967 (в печати).
- *Ески В. О., Романов Е. П., Смирнов Л. В., в сб. «Рост кристаллов», т. 7, изд-во «Наука», 1967 (в печати).

НЕКОТОРЫЕ ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

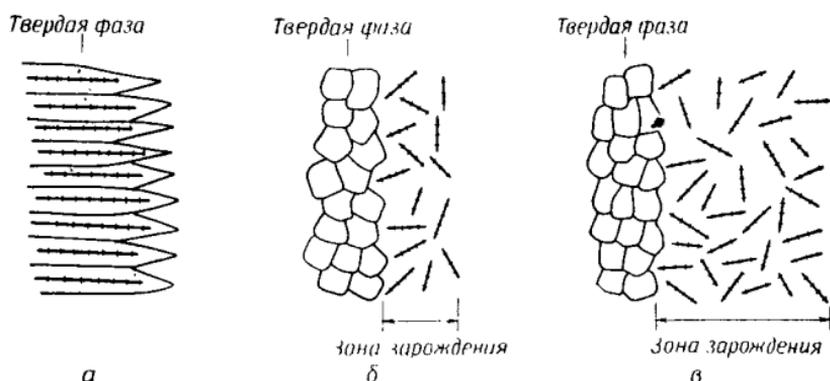
Как отмечалось в гл. 1 настоящей книги, для инженера и исследователя весьма важно получить в твердом состоянии металл, однородный по химическому составу, не содержащий значительных дефектов и обладающий определенными, одинаковыми по всему объему, физическими и механическими свойствами. В связи с этим представлялось целесообразным изложить в простой форме теорию кристаллизации, знание основ которой весьма полезно студентам, ученым в лаборатории и инженерам на производстве. Сложные вопросы, такие, как образование дислокации в кристаллах, методы получения качественных отливок, не были, да и не должны были быть рассмотрены, как выходящие за рамки данной монографии. Однако желательно разобрать три — четыре специальных вопроса, представляющих интерес для практики, чтобы показать, как теория кристаллизации может быть использована для нужд практики. Эти вопросы выбраны лишь в качестве иллюстрации, и это вовсе не означает, что только в этих случаях теория может быть полезна для практики. Все выбранные вопросы являются общими для большинства процессов литья; читатель должен быть более или менее знаком с основами литейного дела, прежде чем приступить к рассмотрению изложенных ниже вопросов.

§ 1. Образование усадочной пористости

Получение отливки высокого качества было бы весьма легкой задачей, если бы при кристаллизации большинства металлов и сплавов не происходила усадка. Так как для детального изложения процессов

образования усадочной пористости и анализа всех факторов, связанных с проблемой заполнения формы, требуется несколько глав, то здесь будет рассмотрен только один аспект этой проблемы, относящийся к образованию микропористости между дендритами.

На фиг. 77 схематически изображены три возможных случая кристаллизации, приводящих к образованию: а) столбчатой структуры, б) равноосной при узкой зоне



Фиг. 77. Три возможных случая кристаллизации.

а — столбчатая структура; *б* — равноосная структура при узкой зоне зарождения центров кристаллизации; *в* — равноосная структура при широкой зоне зарождения центров кристаллизации.

зарождения центров кристаллизации и в) равноосной при широкой зоне зарождения в жидкости. В каждом случае рост кристаллов может носить дендритный характер, и при этом возможности заполнения образовавшихся в результате усадки междендритных каналов уменьшаются от случая *а* к *в*, а для получения качественной отливки необходимо, чтобы к каждой точке на границе раздела подводилась жидкость по мере протекания процесса усадки. Поступление жидкости в последнем случае почти невозможно, так как питающая жидкость должна подводиться к границе раздела (справа налево на диаграмме) через большую двухфазную зону, а в этой двухфазной зоне, представляющей собой зону дендритов с жидкостью в междендритных каналах, путь жидкости к границе раздела весьма длинен и извилист.

Таким образом, при кристаллизации с широкой зоной или областью зарождения в отливке может образоваться микропористость. Развитие микропористости в случае, проиллюстрированном на фото 22 [30], может быть предотвращено уменьшением длины зоны зарождения (фиг. 77, б). Методы, которые могут быть применены для уменьшения длины зоны зарождения, рассматривались выше.

§ 2. Регулирование размеров зерна в отливке

В гл. 8 указывалось, что в промышленности весьма часто требуется получение отливок однородных по составу и свойствам. Такая отливка должна иметь мелкое равновесное зерно, которое может быть получено при управлении процессами зарождения кристаллов. Процессы зарождения могут регулироваться как числом возникающих центров кристаллизации, так и шириной зоны переохлаждения, в которой они возникают. Для образования мелкозернистой структуры необходимо, чтобы зона зарождения была узкой (фиг. 77, б), но число образующихся в ней центров кристаллизации должно быть как можно больше. Для некоторых металлов известны эффективные катализаторы зарождения, и для получения мелкой однородной структуры необходимо только подобрать температурный градиент G_L . В других случаях для получения мелкозернистой структуры должны подбираться не только условия роста, но и различные катализаторы зарождения. Подбор катализаторов производится эмпирическим путем, так как в настоящее время еще не существует каких-либо правил, облегчающих выбор.

§ 3. Образование сегрегации

Несмотря на то что процесс образования сегрегации рассматривался уже в нескольких местах книги, полезно и в настоящем разделе остановиться на некоторых сторонах этого вопроса. Перераспределение примеси является составной частью процесса кристаллизации сплавов, и поэтому на практике полное устранение

сегрегации маловероятно. Однако на практике все же необходимо стремиться к устранению сегрегации, так как, в частности, зональная ликвация, приводящая к неоднородности физических свойств отливки, не может быть полностью ликвидирована при последующей обработке. Как указывалось ранее, лучшим способом устранения ликвации является создание равноосной структуры, которое происходит при использовании катализаторов зарождения, действующих в переохлажденном на необходимую величину расплаве.

Внутрикристаллическая ликвация представляет собой дефект, который не может быть практически ликвидирован при литье, но, к счастью, может быть полностью устранен при термообработке.

§ 4. Управление структурой при сварке

Когда говорят о регулировании размеров зерна, обычно имеют в виду отливку. Однако эта проблема имеет важное значение и при сварке. В сварном шве могут образовываться все рассмотренные в гл. 7 и 8 структуры: ячейки, столбчатые и равноосные зерна дендритов. С точки зрения теории концентрационного переохлаждения не только может быть объяснено существование этих структур, но и могут быть предложены методы управления ими.

Параметры роста R и G_L в процессе сварки редко бывают известны, но они могут быть легко изменены и рационально подобраны. Например, скорость кристаллизации R можно регулировать изменением скорости перемещения дуги. Температурный градиент в жидкости G_L может быть повышен увеличением температуры дуги за счет повышения напряжения или силы тока или может быть понижен предварительным прогревом той части металла, которая будет свариваться. Следует указать, что именно градиент в жидкости оказывает наиболее существенное влияние на образующуюся структуру; наиболее часто упоминающийся при сварке градиент в твердой фазе важен по другим причинам.

При сварке, так же как и в процессах литья, структура твердой фазы, образующейся сразу после кристал-

лизации, определяет свойства сварного шва. Даже если в твердом состоянии имеют место какие-либо превращения, сегрегация, возникшая при кристаллизации, может быть обнаружена из структурной неоднородности материала, в котором произошло превращение.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Ruddle R. W., *The Solidification of Castings*, Inst. Metals Monograph and Report Series, № 7, 2nd edn, London, 1957.
- Taylor H. F., Flemings M. C., Wulff J., *Foundry Engineering*, New York — London, 1959.
- Hanson D., Pell-Walpole W. T., *Chill-Cast Tin Bronze*, London, 1951.
- Metallurgical Aspects of the Control of Quality in Non-Ferrous Castings*, Inst. Metals Monograph and Report Series, № 22, London, 1957.
- *Гуляев Б. Б., *Затвердевание и неоднородность стали*, М., 1950.
- *Бунин К. П., Иванцов Т. И., Малиночка Я. Н., *Структура чугуна*, М., 1952.
- *Гуляев Б. Б., *Литейные процессы*, М., 1960.
- *Добаткин В. И., *Слитки алюминиевых сплавов*, М., 1960.
- *Новиков И. И., Золотаревский В. С., *Дендритная ликвация в сплавах*, Изд-во «Наука», 1966.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hollomon J. H., Turnbull D., в сб. «*Progress in Metal Physics*», ed. B. Chalmers, Vol. IV, London, 1953, p. 356. (Имеется перевод в сб. «*Успехи физики металлов*», т. I, М., 1956, стр. 304.)
2. Teghtsoonian E., Chalmers B., *Canad. Journ. Phys.*, **29**, 370 (1951).
3. Weinberg F., Chalmers B., *Canad. Journ. Phys.*, **29**, 382 (1951).
4. Chalmers B., *Physical Metallurgy*, New York — London, 1959, p. 235. (Имеется перевод: *Физическое металловедение*, М., 1963.)
5. Rosenberg A., Winegard W. C., *Acta Met.*, **2**, 342 (1954).
6. Walton D., Chalmers B., *Trans. Met. Soc., AIME*, **215**, 447 (1959).
7. Bell J. A., M. A. Sc. thesis, Univ. Toronto, 1962.
8. Greaves R. H., Wrighton H., *Practical Microscopical Metallography*, London, 1957.

9. Rutter J. W., в сб. «Liquid Metals and Solidification», Cleveland, 1958, p. 243. (Имеется перевод в сб. «Жидкие металлы и их затвердевание», М., 1962, стр. 272.)
10. Rutter J. W., Chalmers B., *Canad. Journ. Phys.*, **31**, 15 (1953).
11. Plaskett T. S., Winegard W. C., *Canad. Journ. Phys.*, **37**, 1555 (1959).
12. Walton D., Tiller W. A., Rutter J. W., Winegard W. C., *Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng.*, **203**, 1023 (1955).
13. Plaskett T. S., Winegard W. C., *Canad. Journ. Phys.*, **38**, 1077 (1960).
14. Tiller W. A., Rutter J. W., *Canad. Journ. Phys.*, **34**, 96 (1956).
15. Plaskett T. S., Winegard W. C., *Trans. Amer. Soc. Metals*, **51**, 222 (1959).
16. Walker J. L., в сб. «Liquid Metals and Solidification», Cleveland, 1958, p. 319. (Имеется перевод в сб. «Жидкие металлы и их затвердевание», М., 1962, стр. 355.)
17. Cibula A., *Journ. Inst. Metals*, **76**, 321 (1949—1950).
18. Winegard W. C., *Amer. Foundryman*, **23**, (4), 140 (1953).
19. Youdelis W. V., MacEwan J. U., Kirkaldy J. S., *Physical Chemistry of Process Metallurgy*, Vol. 8, Pt II, New York — London, 1961, p. 865.
20. Stewart M. T., Thomas R. W., Wauchope K., Winegard W. C., Chalmers B., *Phys. Rev.*, **83**, 657 (1951).
21. Winegard W. C., Majka S., Thall B. M., Chalmers B., *Canad. Journ. Chem.*, **29**, 320 (1951).
22. Tiller W. A., в сб. «Liquid Metals and Solidification», Cleveland, 1958, p. 276. (Имеется перевод в сб. «Жидкие металлы и их затвердевание», М., 1962, стр. 307.)
23. Portevin A. M., *Journ. Inst. Metals*, **29**, 232 (1923).
24. Hultgren R., *Fundamentals of Physical Metallurgy*, New York, 1952.
25. Chilton J. P., Winegard W. C., *Journ. Inst. Metals*, **89**, 162 (1960—1961).
26. Weart H. W., Mack D. J., *Trans. Met. Soc. AIME*, **212**, 664 (1958).
27. Dyke R. H., *Trans. Amer. Found. Soc.*, **59**, 21 (1951).
28. Pfann W. G., *Solid-State Physics*, vol. IV, New York — London, 1957, p. 423. (см. также В. Пфанн, Зонная плавка, М., 1960.)
29. Williams W. M., Craig G. B., Winegard W. C., *Canad. Min. Met. Bull.*, **55**, 35 (1962).
30. Hanson D., Pell-Walpole W. T., *Chill-Cast Tin Bronze*, London, 1951.

- 31*. Френкель Я. И., Кинетическая теория жидкостей. Изд-во АН СССР, 1945.
- 32*. Фишер И. З., Статическая теория жидкостей, Физматгиз, 1961.
- 33*. Виньярд Дж., в сб. «Жидкие металлы и их затвердевание», М., 1962, стр. 7.
- 34*. Данилов В. И., Строение и кристаллизация жидкости, Изд-во АН УССР, 1956.
- 35*. Духин А. А., «Проблемы металловедения и физики металлов», Шестой сборник трудов, М., 1959.
- 36*. Саратовкин Д. Д., Дендритная кристаллизация, М., 1957.
- 37*. Бочвар А. А., Исследование механизма и кинетики кристаллизации сплавов эвтектического типа, ОНТИ, М., 1935.
- 38*. Гречный Я. В., ЖФХ, **30**, 184 (1956).
- 39*. Бочвар А. А., Металловедение, М., 1956.
- 40*. Уманский Я. С., Финкельштейн Б. Н., Блантер М. Е., Кишкин С. Т., Фастов Н. С., Горелик С. С., Физическое металловедение, М., 1955.

Приложение

ВЕРОЯТНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ ЦЕНТРА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ ГОМОГЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ПЕРЕОХЛАЖДЕННОМ РАСПЛАВЕ

Я. С. Уманский

Из законов статистической физики следует, что имеется конечная вероятность P перехода любой системы через энергетический барьер $\Delta G_{\text{макс}}$:

$$P = C e^{-\Delta G_{\text{макс}}/kT}, \quad (1)$$

где $k = 1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/град, а C — константа, значение которой зависит от характера процесса, от условий, в которых он протекает, и т. д.

Формула (1) применима и к зарождению центров кристаллизации. Очевидно, скорость образования центров кристаллизации n (т. е. число центров, возникающих за единицу времени в единице объема закристаллизовавшейся жидкости) пропорциональна величине P . Поэтому интересно оценить эту величину.

Как показал Гиббс, энергетический барьер $\Delta G_{\text{макс}}$, который необходимо преодолеть при образовании равновесного зародыша любой новой фазы, равен одной трети его поверхностной энергии

$$\Delta G_{\text{макс}} = \frac{1}{3} \sum S_i^* \gamma_i, \quad (2)$$

где γ_i — удельная поверхностная энергия i -го участка поверхности равновесного зародыша, а S_i^* — площадь этого участка. В простейшем случае гомогенного зарождения центра кристаллизации, все грани которого имеют одно и то же поверхностное натяжение по отношению к жидкости, имеем

$$\Delta G_{\text{макс}} = \frac{1}{3} S^* \gamma.$$

Учитывая выражение для радиуса равновесного зародыша (стр. 25), можно так записать уравнение (2)

в случае кристаллизации из переохлажденного расплава (форма зародыша — кубик с ребром $a^* = 2r^*$):

$$\Delta G_{\text{макс}} = \frac{1}{3} \gamma S^* = \frac{1}{3} \gamma 6 (2r^*)^2 = \frac{32\gamma^3 T_E^3}{L^2 (\Delta T)^2} \quad (3)$$

и соответственно

$$\lg P = \lg C - \frac{32\gamma^3 T_E \lg e}{L^2 (\Delta T)^2 k} \quad (4)$$

Рассмотрим конкретный пример — гомогенную кристаллизацию железа при разных переохлаждениях 100, 200 и 295° (последнее значение соответствует, как указано в табл. 3, максимальному переохлаждению, достигнутому при кристаллизации в мельчайших каплях очень чистого металла, т. е. при гомогенной кристаллизации).

Для железа удельная поверхностная энергия на границе кристалл — расплав $\gamma = 200$ эрг/см², $T_E = 1803^\circ$, $L = 3,64$ ккал/г · атом = 0,48 ккал/см³ = $2 \cdot 10^{10}$ эрг/см³,

$$\lg P/C = - \frac{32 \cdot 200^3 \cdot 1800 \cdot 0,434}{4 \cdot 10^{20} \cdot 1,38 \cdot 10^{-16} \cdot (\Delta T)^2} = \frac{3,5 \cdot 10^5}{(\Delta T)^2}$$

Результаты сведем в таблицу

ΔT	100°	200°	295°
$-\lg \frac{P}{C}$	35	8,8	4

Таблица показывает, что незначительное уменьшение переохлаждения (с 295° до 200°, т. е. примерно на 6% от абсолютной температуры плавления) уменьшает вероятность образования равновесного зародыша при гомогенной кристаллизации почти в 100 000 раз. Очевидно, практически гомогенная кристаллизация не происходит — слишком велика конкуренция кристаллизации гетерогенной, поскольку в расплаве всегда присутствуют частицы веществ — катализаторов, на поверхности которых работа образования центров кристаллизации значительно выше, а вероятность образования — на много порядков выше. Рассмотрим в качестве примера случай,

когда кристаллизующаяся твердая фаза (железо) «смачивает» поверхность частиц нерастворимого вещества так, что краевой угол смачивания $\theta = 45^\circ$ (случай, средний между идеальной смачиваемостью и полным ее отсутствием). В соответствии с формулой, приведенной в примечании к стр. 30, в этом случае

$$\frac{\Delta G_{\text{гетер}}}{\Delta G_{\text{гом}}} = \frac{2 - 2 \cos 45^\circ - \cos 45^\circ \sin^2 45^\circ}{4} =$$

$$= \frac{2 - 2 \cdot 0,707 - 0,707^3}{4} = 0,06.$$

Следовательно, для гетерогенного зарождения при переохлаждении $\Delta T = 100^\circ$ в этом случае — $\lg P_{\text{гетер}}/C' = -0,06$ $\lg P_{\text{гом}}/C = -2$, так что сколь сильно не отличаются постоянные C' и C , даже при таком слабом смачивании гетерогенная кристаллизация делается возможной уже при переохлаждении в 100° .

При гетерогенном зарождении на частицах с $\theta = 30^\circ$ работа образования равновесного зародыша еще впятеро меньше, кристаллизация в этом случае начинается при совсем незначительном переохлаждении. Именно так действуют частицы, поверхность которых удовлетворяет принципу структурного и размерного соответствия по отношению к решетке кристаллизующегося вещества.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора перевода	5
Предисловие	7
Глава 1. Введение	9
Глава 2. Жидкости и твердые тела	13
§ 1. Свойства твердых тел и жидкостей	13
§ 2. Температура кристаллизации	15
§ 3. Переохлаждение	18
Дополнительная литература	19
Глава 3. Зарождение кристаллов	21
§ 1. Гомогенное зарождение кристаллов	21
§ 2. Гетерогенное зарождение кристаллов	28
Дополнительная литература	32
Глава 4. Рост кристаллов при затвердевании чистых металлов	33
§ 1. Рост кристаллов при положительном температурном градиенте в жидкости	35
§ 2. Рост кристаллов при отрицательном температурном градиенте в жидкости	36
§ 3. Образование преимущественной ориентировки кристал- лов (текстуры кристаллизации) в чистых металлах	40
§ 4. Резюме	44
Дополнительная литература	44
Глава 5. Интерпретация диаграмм состояния	46
§ 1. Равновесная кристаллизация сплавов, образующих твердый раствор	48
§ 2. Неравновесная кристаллизация сплавов, образующих твердый раствор	51

§ 3. Равновесная кристаллизация эвтектических сплавов	54
§ 4. Неравновесная кристаллизация эвтектических сплавов	58
§ 5. Равновесная кристаллизация сплавов, образующих перитектику	59
§ 6. Неравновесная кристаллизация сплавов, образующих перитектику	61
§ 7. Бинарные системы с полной нерастворимостью компонентов в жидком состоянии	61
§ 8. Бинарные системы с ограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии	62
Дополнительная литература	64
Глава 6. Концентрационное переохлаждение	65
§ 1. Концентрационное переохлаждение при $k_0 < 1$	65
§ 2. Концентрационное переохлаждение при $k_0 > 1$	72
Дополнительная литература	74
Глава 7. Структуры роста в сплавах, образующих твердый раствор	75
§ 1. Ячеистая структура	75
§ 2. Переход от ячеистой структуры к дендритной	78
§ 3. Дендритные структуры в сплавах	80
§ 4. Преимущественная ориентировка кристаллов в сплавах	81
Дополнительная литература	82
Глава 8. Зарождение кристаллов перед движущимся фронтом кристаллизации	83
§ 1. Методы управления структурой отливок	86
§ 2. Структуры роста, образующиеся при сварке	89
Дополнительная литература	89
Глава 9. Сегрегация (ликвация) в сплавах	90
§ 1. Внутрикристаллическая ликвация	90
§ 2. Зональная ликвация	93
Дополнительная литература	104
Глава 10. Кристаллизация эвтектических сплавов	105
§ 1. Факторы, определяющие структуру эвтектики	108
§ 2. Образование пластинчатой эвтектики	109

§ 3 Кристаллизация сплавов, образующих эвтектики непластинчатого типа	113
§ 4. Зерна, ячейки и распределение фаз в эвтектических сплавах	114
§ 5. Модифицирование	116
Дополнительная литература	118
Глава 11. Зонная очистка	120
§ 1. Эффективность очистки	121
§ 2. Методы зонной очистки	128
Дополнительная литература	132
Глава 12. Выращивание монокристаллов из расплава	133
§ 1. Метод Чалмерса	134
§ 2. Метод Бриджмена	139
§ 3. Метод Чохральского	140
§ 4. Выращивание монокристаллов с заданной ориентировкой	141
§ 5. Выращивание бикристаллов с заданными ориентировками	143
§ 6. Некоторые другие вопросы, связанные с выращиванием монокристаллов	144
Дополнительная литература	145
Глава 13. Некоторые практические приложения теории кристаллизации	147
§ 1. Образование усадочной пористости	147
§ 2. Регулирование размеров зерна в отливке	149
§ 3. Образование сегрегации	149
§ 4. Управление структурой при сварке	150
Дополнительная литература	151
Литература	151

ПРИЛОЖЕНИЕ

Я. С. Уманский. Вероятность образования центра кристаллизации при гомогенной кристаллизации в переохлажденном расплаве	154
--	-----

У. Вайнгард

**ВВЕДЕНИЕ В ФИЗИКУ
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛОВ**

Редакторы *Е. Перова* и *Е. Куранский*
Художник *А. В. Шипов*
Художественный редактор *П. Ф. Некундэ*
Технический редактор *А. В. Грушин*
Корректор *А. Ф. Рыбальченко*

Сдано в производство 18/1 1967 г.

Подписано к печати 27/IV 1967 г.

Бумага 84×108¹/₃₂—2,69 бум. л.

печ. л. 9,03, в т/ч вкл. 6. Уч.-изд. л. 7,51.
Изд. № 2/3750. Цена 66 к. Зак. 523.

ИЗДАТЕЛЬСТВО „МИР“

Москва, 1-й Рижский пер., 2

Ленинградская типография № 2 имени
Евгении Соколовой Главполнграфпрома
Комитета по печати при Совете Министров
СССР. Измайловский проспект, 29.

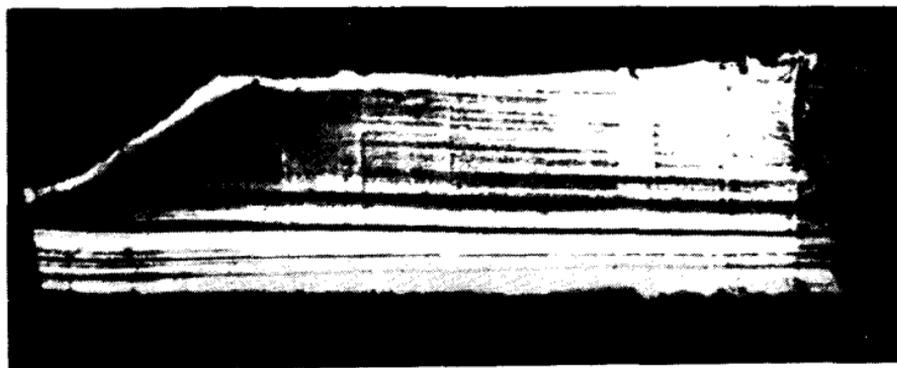


Фото 1. Верхняя поверхность образца с полосчатой субструктурой.
× 1 [2].

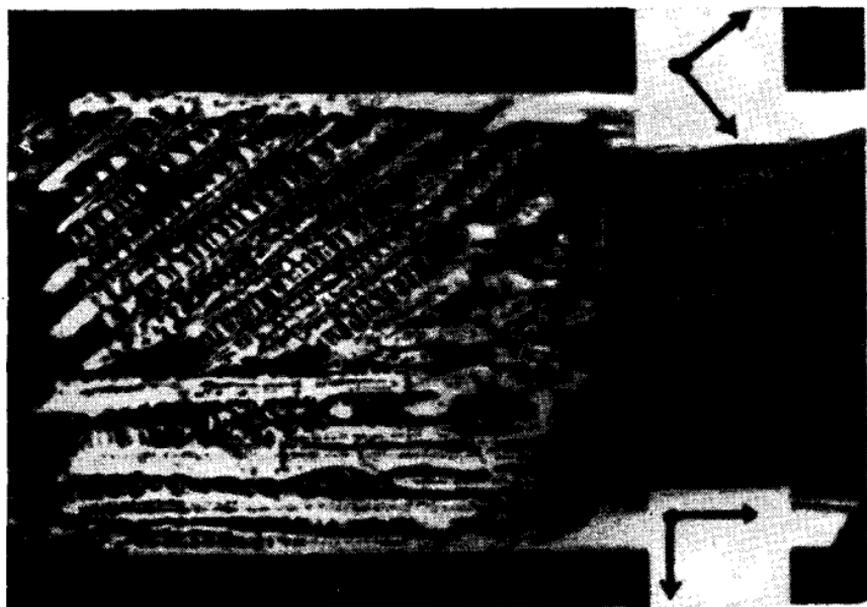


Фото 2. Кристаллографические особенности дендритного роста.
× 1 [3].

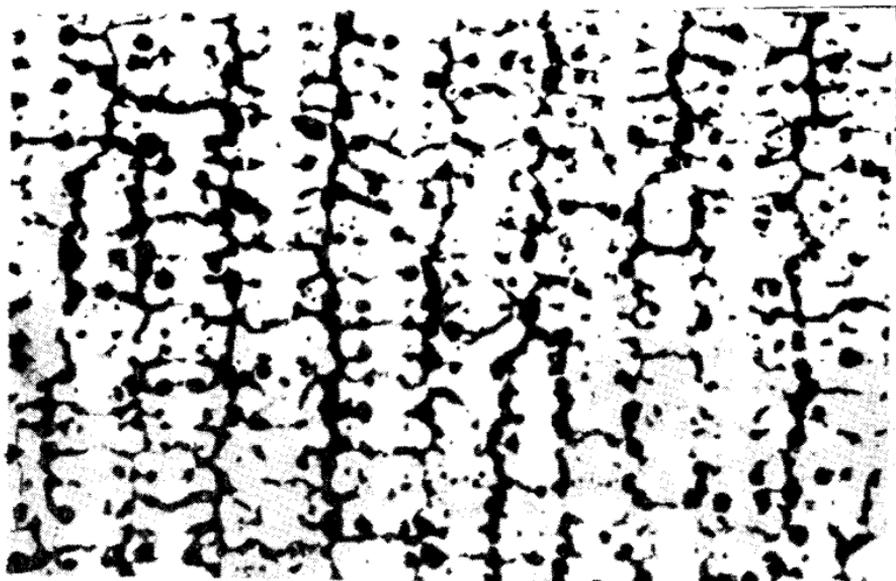


Фото 3. Дендритная ликвация в сплаве олова с 2% свинца.
Темные участки обогащены свинцом. $\times 30$ [7].

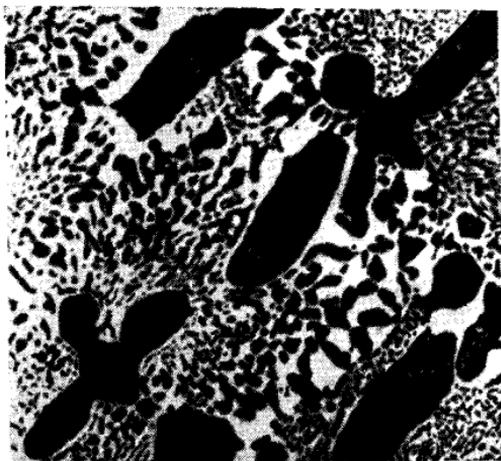


Фото 4. Микроструктура сплава, со-
держашего 50% свинца и 50% олова.
Темные участки — первичные кристаллы твердого
раствора на основе свинца; эвтектика состоит из
смеси твердых растворов на основах свинца и
олова. $\times 200$ [8].

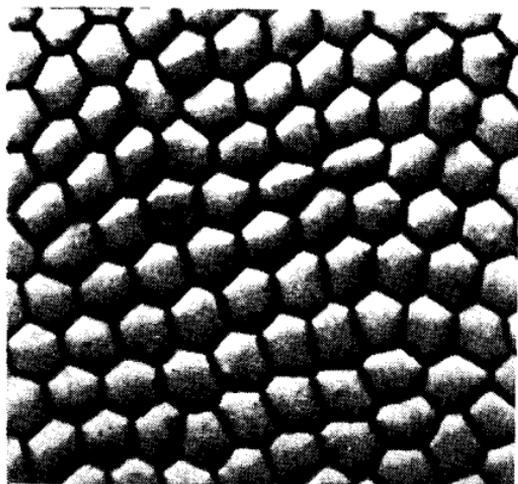


Фото 5. Ячеистая субструктура на
фронте кристаллизации.
× 80 [9].

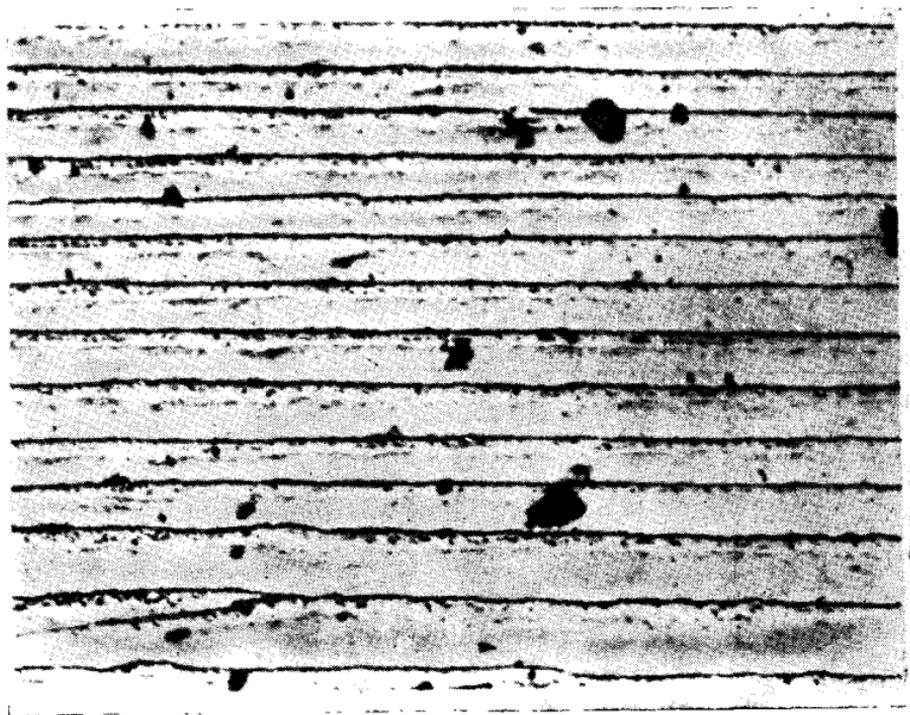


Фото 6. Верхняя поверхность кристалла, имеющая волнистую
структуру.
× 100 [10].

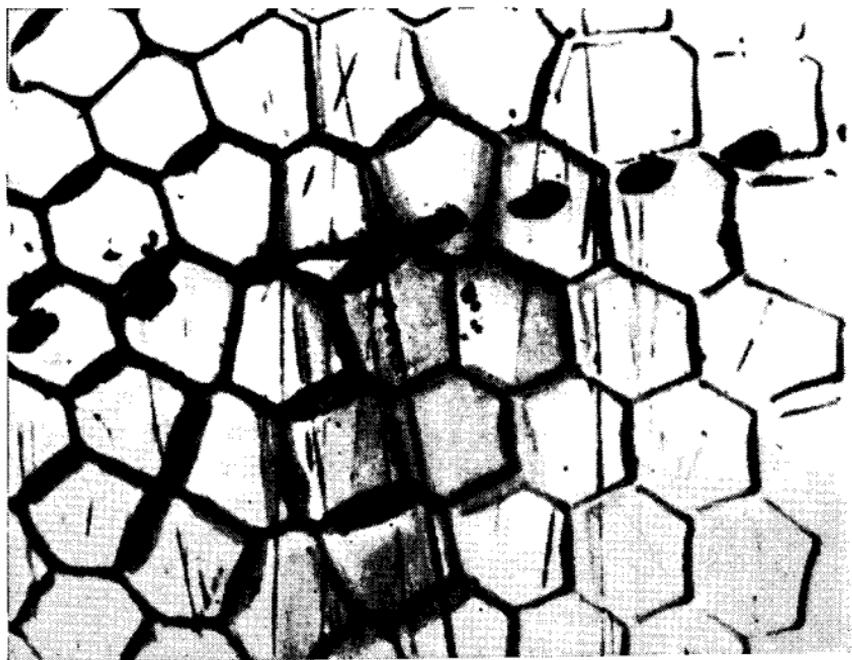


Фото 7. Структура фронта кристаллизации сплава олова с сурьмой.
 $\times 100$ [11].

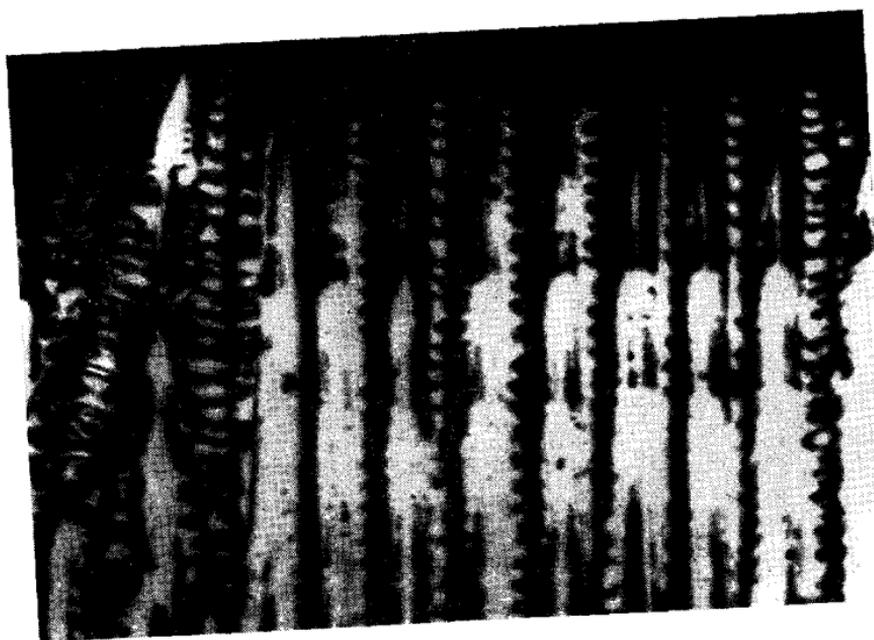


Фото 8. Структура фронта кристаллизации сплава олова с 0,2 ат. % свинца при различных значениях $G_L/R^{1/2}$.

а) 430, б) 350, в) 200, г) 60, д) 30.
 $\times 150$ [13].



a



б

Фото 9. Верхняя поверхность кристаллов, растущих из расплава.
a — ячеистая структура; *б* — дендритная структура. $\times 125$ [14].

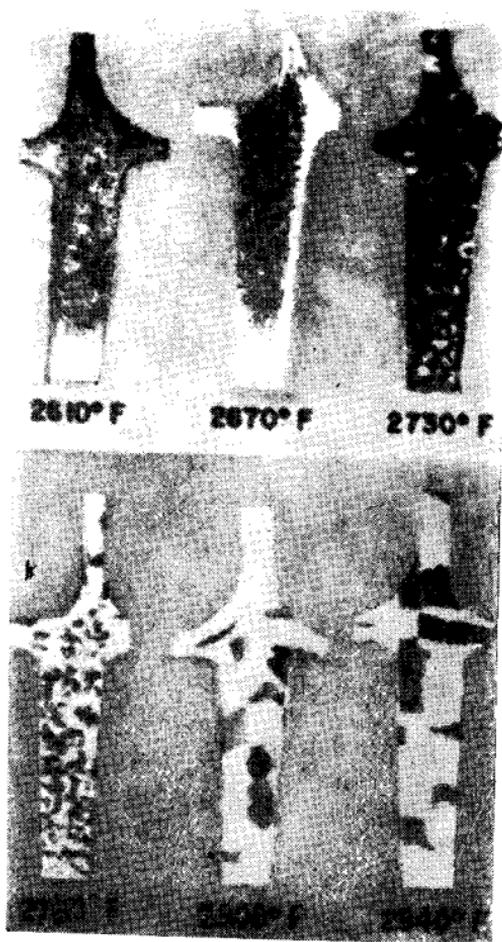


Фото 10. Влияние температуры раз-
ливки на структуру отливки.
× 116.

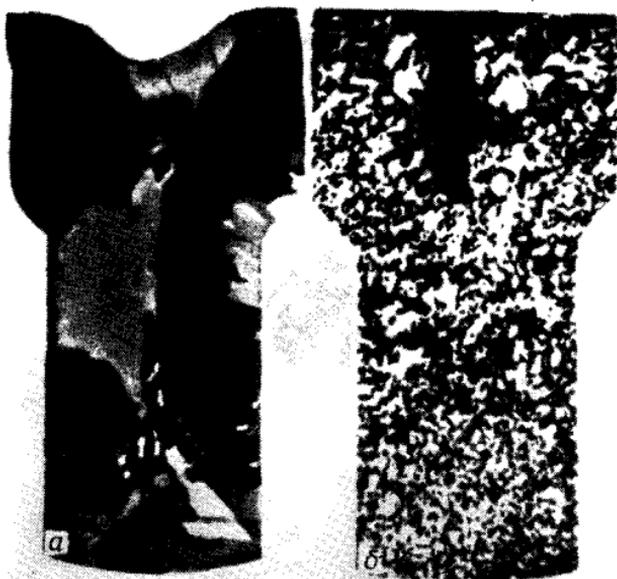


Фото 11. Измельчение зерна при введении в расплав катализаторов зарождения.

a — алюминий высокой чистоты; *б* — алюминий, содержащий 0,5% меди и 1,1% титана. $\times 1/2$ [17].



Фото 12. Авторадиограмма образца сплава меди с 10% олова.

Темные участки обогащены оловом. $\times 7$ [18].

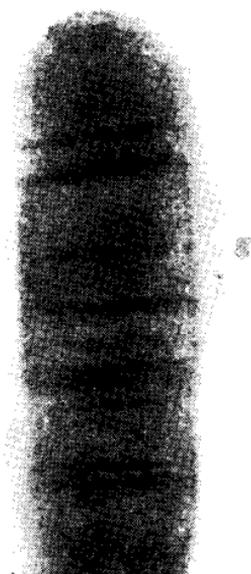


Фото 13. Авторадиограмма образца сплава свинца с полонием с развитой слоистой ликвацией.

Слой расположены параллельно фронту кристаллизации. $\times 1$ [20].

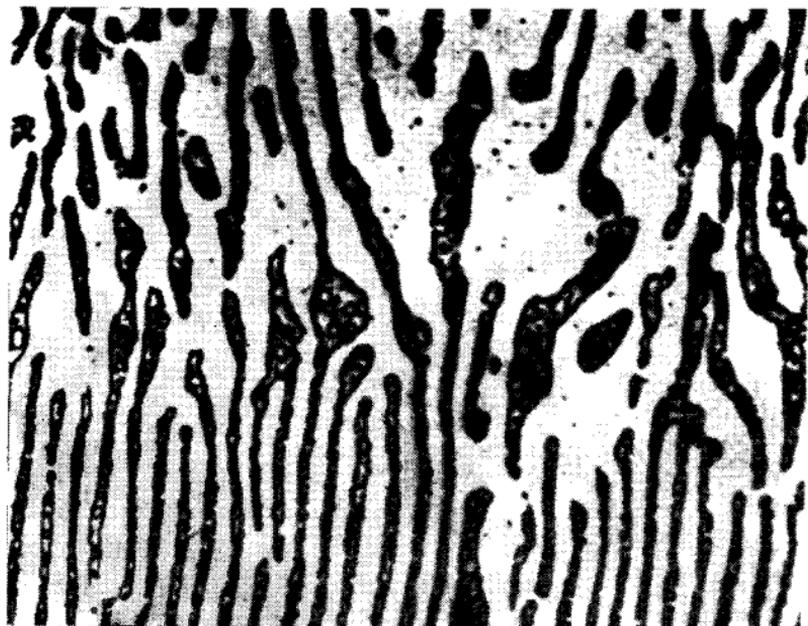


Фото 14. Микроструктура эвтектики в сплаве свинец — олово.
× 1000 [21].



Фото 15. Микроструктура эвтектики в сплаве кадмий — олово.
× 500 [22].

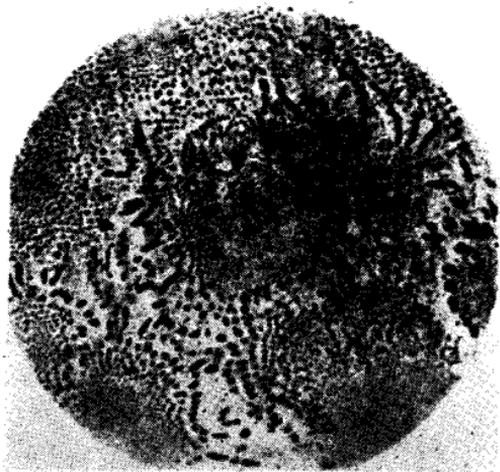


Фото 16. Микроструктура эвтектики
в сплаве $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{O}$.

× 24 [23].

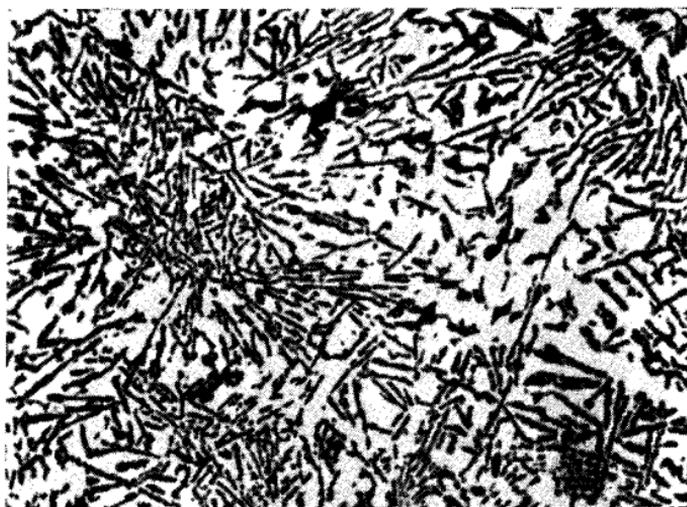


Фото 17. Микроструктура эвтектики в сплаве алю-
миний — кремний.

× 100 [24].

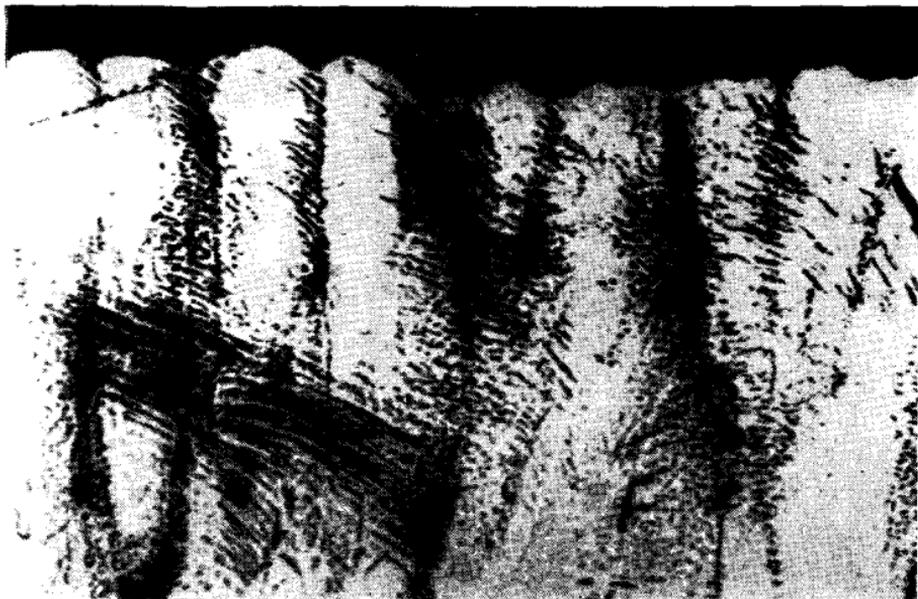


Фото 18. Верхняя поверхность фронта кристаллизации в эвтектике сплава свинец — олово.

× 100 [25].



Фото 19. Структура фронта кристаллизации эвтектики сплава свинец — олово.

× 100 [25].

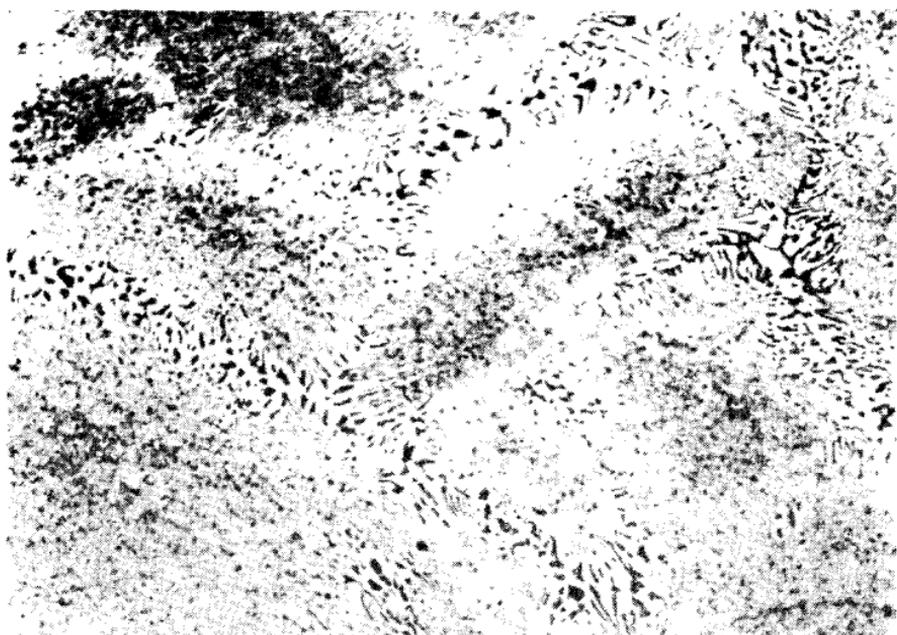


Фото 20. Микроструктура в плоскости, параллельной фронту кристаллизации, в эвтектике сплава алюминий — цинк.
× 120 [26].

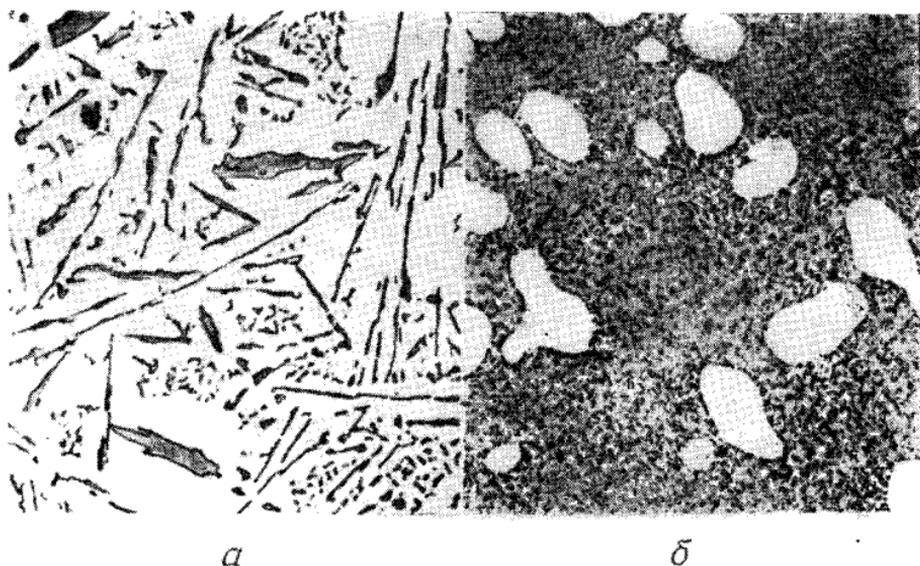


Фото 21. Структура эвтектики сплава алюминий — кремний.
a — немодифицированного; *b* — модифицированного. × 200 [27].

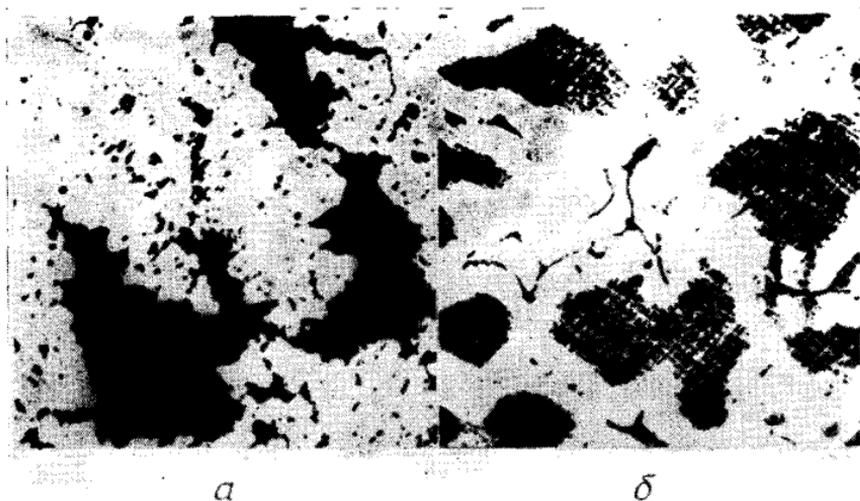


Фото 22. Междендритная пористость в 10%-ной оловянистой бронзе.

a — грубая пористость. $\times 150$; *b* — мелкие трещинки. $\times 250$ [30].