

**СОБИРАТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ
ПРИ ЗАРОЖДЕНИИ И РОСТЕ КРИСТАЛЛОВ ФЕРРИТОВ
В РАСПЛАВЛЕННОМ РАСТВОРЕ**

А. Н. КОНДАКОВ, А. М. КУЗЬМИН, Б. Ф. НИФАНТОВ

При кристаллизации ферритов иттрия и свинца в процессе наблюдений над зарождением кристаллов удалось обнаружить признаки, указывающие на собирательные явления при формировании зародышевых пленок в поверхностном слое раствора. В пленках наблюдалась ориентировка отдельных игловидных кристаллитов, соответствующая кристаллическому строению будущего монокристалла, что может служить указанием на механизм последовательной агрегации и ориентации «дозародышевых» молекулярных ассоциаций.

Существование агрегатов молекулярных комплексов в насыщенных и ненасыщенных растворах общепризнано [1—6]. Представление об ассоциированных комплексах расширено теоретическими выводами о существовании в расплавленных растворах кристаллизующихся и антикристаллизующихся молекулярных ассоциаций — кластеров [5]. Признается, что в многокомпонентных системах возникновение и рост зародышей кристаллизующей фазы осуществляется путем последовательного укрупнения «дозародышей» до критических размеров [2, 4]. Исследованиями А. Убеллоде, в частности, показано, что зародыши кристаллов формируются только из упорядоченных кристаллизующихся кластеров [5]. В предкристаллизационный период, по мере увеличения плотности расплава, можно ожидать появления микрообластей с ориентированным расположением кристаллизующихся кластеров среди хаотично расположенных антикристаллизующихся молекулярных ассоциаций. Именно в указанных микрообластях следует ожидать участки флуктуаций с высокими пересыщениями, которые необходимы для зарождения и роста кристаллов согласно молекулярно-кинетической теории.

При исследовании спонтанного зарождения ферритов свинца и иттрия получены данные, подтверждающие изложенный выше механизм кристаллозарождения и роста. Кристаллизация указанных ферритов осуществлялась в расплавленном растворе, приготовленном из окисей железа, иттрия, свинца и фторида свинца, взятых в следующей пропорции: $8Y_2O_3 \cdot 22Fe_2O_3 \cdot 30PbO \cdot 40PbF_2$ (в весовых процентах). Благодаря гравитационной дифференциации и испарению части раствора в указанной системе первые кристаллы всегда появлялись в поверхностной пленке расплава, где в первую очередь создавалось пересыщение, необходимое для зарождения кристаллов.

Исследования велись путем прямого визуального наблюдения за начальным ростом кристаллов в поверхностной пленке расплава с помощью микроскопа с последующим микроскопическим изучением стро-

ения выросших кристаллов в плоскости их первоначального роста. Кристаллизация осуществлялась в открытых платиновых тиглях объемом около 40 куб. см, заполненных расплавленным раствором на 0,2 объема. Для проведения опытов печь предварительно прогревалась, затем в нее вводился тигель и производилось нагревание до температуры полного растворения (1220—1250° С).

При охлаждении расплава в выключенной печи при температуре, близкой к точке кристаллизации на поверхности расплава, наблюдались мгновенные локальные флюктуации свечения. При температуре пересыщения кристаллы обычно появлялись в участках «потускнения» в виде точечных центров и сгустков размерами от долей миллиметра до первых миллиметров. Сгустки — субкристаллы, как бы «проявлялись» на поверхности расплава подобно фотоотпечатку в проявителе. Вследствие того, что кристаллы ферритов обладают по сравнению с раствором меньшей плотностью, они всплывают, частично выступая над поверхностью расплава, в результате чего можно наблюдать первоначально сформированные зародышевые постройки, которые имеют различную степень совершенства.

Наиболее отчетливо строение и стадии становления зародыша удалось изучить на примере роста кристаллов магнетоплюмбита. Зародышевая часть кристаллов характеризуется микрошероховатостью (рис. 1) и сложена отдельными, очень мелкими игловидными кристаллитами или их скелетными шестилучевыми агрегатами, причем первые из них подчиняются общему для данного кристалла гексагональному облику (рис. 2). Следовательно, можно предполагать, что кристаллиты затравочной пленки формируются в участках ориентированных скоплений дозародышевых молекулярных комплексов, которые в предкристаллизационный период сами укладываются по кристаллохимическому типу строения решетки будущей твердой фазы.

Агрегирование кристаллизуемых кластеров и рост кристаллитов, вероятно, осуществляются собирательным путем, механизм которого можно проиллюстрировать на примере изученного нами роста рядом расположенных кристаллов бихромата калия. При параллельном размещении двух равных по размерам кристаллов хромпика в пересыщенном растворе наблюдалось их одновременное и быстрое разрастание преимущественно с внутренней стороны вплоть до образования монокристалла. Размещение двух одинаковых кристаллов, разориентированных друг относительно друга на 180° приводило к преимущественному разрастанию их наружных граней. В конечном итоге образовывался двойник. При параллельном размещении мелких кристаллов между крупными наблюдался равноправный рост всех кристаллов с



Рис. 1. Микрошероховатый рельеф зародышевой поверхности кристалла магнетоплюмбита. Ув. 10^х.

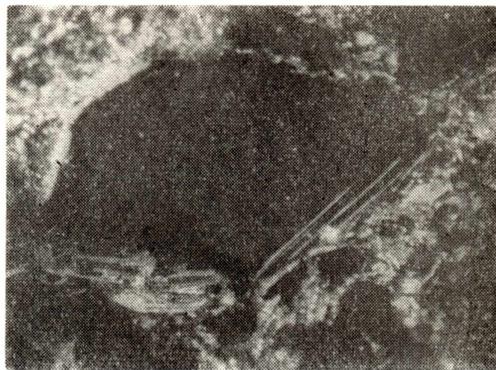


Рис. 2. Гексагональная ориентировка игловидных кристаллитов и их агрегатов. Ув. 40^х.

образованием одного крупного кристалла. Косо размещенные мелкие кристаллы между параллельно ориентированными крупными кристаллами угнетались в росте и даже растворялись. Отсюда можно предполагать, что при собирательных процессах растворению и уничтожению подвергаются лишь те из кластеров и кристаллитов, ориентировка которых не совпадает с общим кристаллографическим направлением более крупных параллельно расположенных соседей.

Изложенное выше позволяет сделать следующие очевидные выводы.

1. В расплавленных растворах рост кристаллов ферритов и их зарождение контролируются собирательными процессами, которые имеют место как в предкристаллизационный период, так и после него.

2. В предкристаллизационный период кристаллизуемые кластеры образуют протоскелет будущей скелетной постройки твердой фазы.

3. Разрастание скелетных построек твердой фазы происходит преимущественно за счет тех кристаллитов, которые имеют общую со скелетом кристаллографическую ориентировку.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Блюм и Дж. О'М. Бокрис. Строение расплавленных солей. «Мир», М., 1966, стр. 7.
2. Р. О. Гриздейл. Теория и практика выращивания кристаллов. Изд. «Металлургия», М., 1968, стр. 176.
3. А. М. Кузьмин. Изв. Сиб. отд. АН СССР, 6, 1958, стр. 10.
4. Н. Н. Сирота. Кристаллизация и фазовые переходы. Изд. АН БССР, Минск, 1962, стр. 11.
5. А. Убеллоде. Плавление и кристаллическая структура. «Мир», М., 1969, стр. 311.
6. Я. И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей. М.-Л., 1945.