

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. И. ДАНИЛОВ и Д. Е. ОВСИЕНКО

О СКОРОСТИ $\alpha \rightleftharpoons \beta$ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ
ПАРАДИХЛОРБЕНЗОЛА

(Представлено академиком И. П. Бардиным 19 VI 1950)

В последнее время в связи с попытками построения физической теории термической обработки металлов и сплавов интенсивному изучению подвергаются основные закономерности кинетики фазовых превращений в твердых металлах и сплавах.

Представляется, что существенные особенности механизма и кинетики фазовых превращений в твердом состоянии могут быть выяснены при изучении полиморфных превращений в монокристаллах. При этом не всегда обязательно проведение опытов на металлических монокристаллах. Более удобными являются кристаллы солей или органических веществ; в этом случае, как правило, легче получить правильный, хорошо очищенный монокристалл, легче подобрать удобный для наблюдения температурный интервал; прозрачность кристаллов позволяет относительно легче фиксировать фазовое превращение.

В настоящей заметке сообщаются результаты наблюдений полиморфного превращения $\alpha \rightleftharpoons \beta$ в монокристаллах парадихлорбензола.

В работе М. Ф. Вукса⁽¹⁾, исследовавшего изменение спектров малых частот при полиморфных превращениях проводились также и наблюдения над превращением $\alpha \rightleftharpoons \beta$ в монокристаллах парадихлорбензола. М. В. Вукс сообщает, что превращение можно наблюдать в одном и другом направлении и приводит значение температуры равновесия 32°. Существенно, что М. В. Вуксу удалось наблюдать $\alpha \rightleftharpoons \beta$ превращение именно в монокристаллах, когда по обе стороны от границы раздела парадихлорбензол оказывался прозрачным.

С точки зрения изучения основных закономерностей кинетики и механизма фазовых превращений в твердом состоянии особый интерес представляет определение зависимости скорости превращения от температуры.

В настоящем сообщении излагаются результаты исследования температурной зависимости скорости превращения $\alpha \rightleftharpoons \beta$ в монокристаллах парадихлорбензола.

Методика и результаты

Все измерения проведены на монокристаллах парадихлорбензола (чистый для анализа).

Жидким веществом наполнялась тонкостенная стеклянная трубка с диаметром 1,5—2 мм и длиной 100—120 мм, один конец трубки оттягивался на волосок. Часть образцов готовилась из перегнанного

в вакууме парадихлорбензола: при этом перегонка производилась непосредственно в стеклянную трубку, которая затем отпаивалась под вакуумом. Несколько образцов было приготовлено из неочищенного препарата. Парадихлорбензол перевести в стеклообразное состояние не удалось. Образцы неочищенного вещества переохлаждались на $7-10^{\circ}$ ($43-46^{\circ}$), перегнанного — на $13-20^{\circ}$ (до $33-40^{\circ}$).

При получении монокристаллов трубочка с веществом пропусклась при помощи часового механизма через вертикальную печь с температурой у верхнего конца 65° , а у нижнего 40° . Образцы не затравливались (трубка была запаяна с обоих концов). В нижнем узком конце при достижении „границы метастабильности“ возникали центры кристаллизации; „выживал“ один из них, который, затем по мере опускания трубки в печи продолжал расти.

Оказалось, что в некоторых случаях в трубке вырастал кристалл α -модификации, а в некоторых — β -модификации. В случае неочищенных, мало переохлаждавшихся, образцов, как правило, появлялась β -модификация. При рассматривании трубки с совершенно прозрачным монокристалльным образцом для определения модификации кончик образца погружался в баню с температурой $45-46^{\circ}$; при этом β -монокристаллы не обнаруживали никаких изменений, в то время как α теряли прозрачность.

Для исследования температурной зависимости скорости превращения удобно было пользоваться образцами с исходными α -монокристаллами.

Образец с α -монокристаллом помещался в баню с температурой $\sim 32^{\circ}$ и выдерживался в ней некоторое время, затем очень быстро волосный кончик образца погружался в баню с температурой $\sim 46^{\circ}$ и сразу же снова переносился в баню с температурой $\sim 32^{\circ}$. При 46° в капиллярном кончике центры β -модификации возникали мгновенно. При последующем выдерживании при 32° в узкой части трубки происходило формирование границы раздела между α -кристаллом и новой фазой. Постепенно граница становилась плоской и перемещалась в сторону α -фазы, β -фаза при этом оказывалась прозрачной, т. е. монокристалльной.

Изменение скорости превращения (роста) осуществлялось путем непосредственного наблюдения через отсчетный микроскоп за перемещением границы раздела α - и β -фазы.

При температурах выше $\sim 31^{\circ}$ граница раздела перемещалась в сторону α -фазы, ниже $\sim 31^{\circ}$ — в сторону β -фазы. Скорость перемещения быстро увеличивалась с удалением от 31° . Измерения возможно было провести в сравнительно узком интервале температур $25-34^{\circ}$. При температурах больше 34° в перегретом кристалле возникали центры β -кристаллов, что практически исключало возможность измерения линейной скорости превращения.

При больших скоростях ($v = 1,5-2$ мм/мин.) наблюдалось разрушение монокристалла, сопровождавшееся характерным потрескиванием, сильно искажалась граница раздела; это не позволяло провести измерение скорости превращения $\beta \rightarrow \alpha$ при температурах ниже $\sim 25^{\circ}$, хотя температурная зависимость именно в этой области представляет значительный интерес.

Необходимо отметить еще одно заслуживающее внимания обстоятельство. Почти во всех образцах при тщательном рассматривании их при помощи микроскопа (а иногда и невооруженным глазом) обнаруживаются дефекты в монокристаллах — небольшие трещины, иногда инородные включения.

Во время превращения движущаяся граница раздела при приближении к дефекту монокристалла деформируется, причем заметное искривление границы наблюдается до того как граница раздела достигнет самого дефекта. Граница как бы огибает дефектный участок — скорость превращения становится неодинакова на различных участках

фронта кристаллизации, при этом максимальная скорость может оказаться значительно меньше скорости, с которой фронт передвигался до дефекта. Если трещина мала, то фронт кристаллизации в конце концов огибает трещину, за трещиной выравнивается (см. рис. 1) и скорость приобретает прежнее значение (как и до встречи фронта с изъяном); при этом участок вокруг дефекта теряет прозрачность.

В случае большой трещины фронт кристаллизации может вовсе не пройти через дефектный участок. (Возможно, что в случаях полного прекращения превращения, наблюдавшегося в настоящей работе, трещины были сквозными.)

Результаты определения температурной зависимости превращения $\alpha \rightleftharpoons \beta$ приведены на рис. 2.

В области малых отклонений от точки равновесия измерения производились, как правило, через одну десятую градуса. Для каждой температуры производилось много измерений в различных участках образцов (не содержащих дефектов), дававших почти совпадающие результаты. Кривые построены по средним значениям.

Кривая рис. 2а отвечает температурной зависимости для всей области температур, в которой проведены измерения. Кривая рис. 2б представляет ту же зависимость для области вблизи точки равновесия в большем масштабе. Левые ветви обеих кривых отвечают превращению $\beta \rightarrow \alpha$, правые $\alpha \rightarrow \beta$. Скорость превращения равна нулю при температуре $30,8^\circ$. Таким образом точкой равновесия превращения $\alpha \rightleftharpoons \beta$

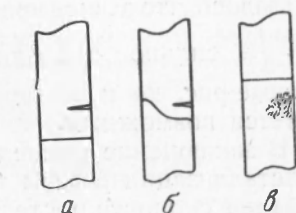


Рис. 1. Схематическое изображение изменения границы раздела между α - и β -фазами при встрече с дефектом в монокристалле. а — граница (Г) до встречи с дефектом, б — граница огибает дефект, в — граница прошла дефект; на месте дефекта осталось непрозрачное „облачко“

парадихлорбензола следует считать $30,8^\circ$. Затем, что это значение не сильно отличается от приводимого М. Ф. Виксом (32°). При отклонении от точки равновесия скорость v быстро растет.

Заметим, что в нашем случае не наблюдалось явлений затухания превращения, происходящего при постоянной температуре, подобного тому, которое описано Г. Б. Равичем и В. А. Вольновой (²),

однако возможно, что описанное выше искривление фронта кристаллизации вблизи дефектных мест находится в определенной связи с изотермическим затуханием.

Можно думать, что в обоих случаях причиной затухания являются напряжения, возникающие вследствие изменения объема при полиморфном превращении.

Представлялось интересным кривые $V(\Delta T)$, полученные в настоящей работе, сопоставить с теоретической зависимостью V от ΔT , какая имела бы место, если бы скорость роста определялась вероятностью зарождения двумерного зародыша на растущей грани. Для этого случая были получены следующие выражения для $V^{(3)}$:

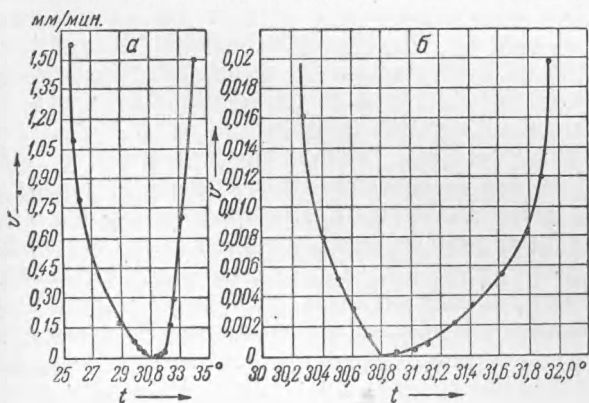


Рис. 2.

$$V = k_1 l^{-\frac{k_1}{T}} l^{-\frac{k_2}{T\Delta T}} \quad (\text{Фольмер и Мардер}) \quad (1)$$

и

$$V = \frac{k_1}{\Delta T^2} l^{-\frac{k_2}{T}} l^{-\frac{k_3}{T\Delta T}} \quad (\text{Странский}). \quad (2)$$

Оказалось, что зависимость экспериментальных значений $\ln V$ и $\ln(V\Delta T^2)$ от $\frac{1}{\Delta T}$ сильно отклоняется от прямолинейной и, следовательно, кривые рис. 2а и 2б описать при помощи формул (1) и (2) не представляется возможным.

В заключение приведем некоторые данные о зарождении центров кристаллизации β -фазы в перегретой α -фазе, наблюдаемые при исследовании скорости роста β -кристаллов. Оказывается, что α -монокристалл парадихлорбензола, перегретый на $2-3^\circ$, т. е. при температуре $33-34^\circ$ может находиться в метастабильном состоянии неопределенно долгое время. При перегревах $\sim 4^\circ$ ($\sim 35^\circ$) в монокристалле, как правило, возникают в отдельных местах β -центры, однако легко удается наблюдать перегревы и около $8-9^\circ$ ($39-40^\circ$).

Если погрузить монокристалл в баню с температурой 40° или выше, то на поверхности монокристалла возникает множество β -центров и наблюдается „помутнение“ образца.

Лаборатория металлофизики
Академии наук СССР

Поступило
7 IV 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Ф. Вукс, ЖЭТФ, 7, 270 (1937). ² Г. Б. Равич и В. А. Вольнова, ДАН, 66, 417 (1949). ³ И. Н. Странский и Р. Каишев, Усп. физ. наук, 21, 408 (1939).