

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Д. Д. САРАТОВКИН и П. А. САВИНЦЕВ

**КАПИЛЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ КОНТАКТНОМ ПЛАВЛЕНИИ
КРИСТАЛЛОВ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 21 VI 1951)

В 1941 г. нами было опубликовано сообщение, касающееся образования жидкой фазы в месте контакта двух кристаллов, составляющих эвтектическую пару ⁽¹⁾. В 1947 г., рассматривая эффект контактного плавления как причину низкоплавкости эвтектик, мы описали наши опыты с плавлением трех и четырех компонентов ⁽²⁾. В 1948 г. мы сделали попытку подойти к вопросу о плавлении эвтектических сплавов, исходя из представления Я. И. Френкеля ⁽³⁾ о реальном кристалле. Здесь эффект контактного плавления мы рассматривали как неизбежное следствие искажения решетки кристалла в месте контакта ее с другой решеткой ⁽⁴⁾. С. В. Авакян и Н. Ф. Лашко в своей работе, опубликованной в 1949 г., также указали на роль контактов между кристалликами отдельных компонентов в эвтектике ⁽⁵⁾.

Целью нашей дальнейшей работы было изучение процесса контактного плавления.

а) Поместив крупинку олова на свежееобнаженную плоскость базиса монокристалла цинка, мы производили нагревание кристалла в сосуде с канифолью, непрерывно наблюдая за крупинкой. В момент достижения температуры плавления эвтектики олово—цинк, т. е. 199°, крупинка исчезла, а вся плоскость базиса покрывалась серым налетом. Микроскопическое исследование показало, что налет этот представляет собой тончайший слой эвтектики олово—цинк. Из описанного опыта следовало, что образующаяся в месте контакта жидкость не остается каплей на месте, а растекается по поверхности кристалла, смачивая ее.

б) Два одинаковых поликристаллических кусочка олова и цинка, величиною с горошину каждый, помещались в одну пробирку с канифолью, рядом друг с другом. После нагревания до температуры, немного превышающей температуру плавления эвтектики, как только начиналось контактное плавление, кусочки охлаждались и извлекались из пробирки. Было обнаружено, что, кроме спекания друг с другом, оба они покрыты со всех сторон тонким слоем сплава олово—цинк. Очевидно, что образовавшаяся в момент плавления жидкость немедленно растекалась по поверхности обоих кусочков, смачивая их. Такие же результаты были получены и в опытах с другими металлическими парами: висмут — олово, висмут — свинец, свинец — сурьма.

в) Палочки из свинца и олова толщиной в 1 мм, касаясь своими концами, лежали на дне сосуда с канифолью. После нагревания до температуры 183°,3 в месте контакта появилась небольшая капля жидкости. Эта капля как бы всасывалась палочками, контакт нарушался

и плавление прекращалось. Для продолжения плавления необходимо было вновь привести палочки в соприкосновение.

г) На пластину свинца, лежащую в тигле с канифолью, ставили вертикально палочку из олова. Как только при плавлении появлялась жидкость, она немедленно растекалась по пластине свинца и, смачивая палочку олова, поднималась по ней на высоту 5 мм.

Во всех опытах, так же как и в предыдущих исследованиях, канифоль играла роль среды, растворяющей поверхностные окислы и облегчающей контакт.

д) На предметное стекло помещалась капля расплавленного орто-нитрофенола. Эта капля растекалась, образуя слой не более 1 мм. После охлаждения орто-нитрофенол закристаллизовывался в поликристаллическую пластинку. На эту пластинку помещался маленький кристаллик альфа-нафтиламина. Наблюдение в микроскоп при увеличении 40 велось с самого момента соприкосновения обоих веществ. Так как комнатная температура была 15—18° и превышала температуру плавления эвтектики упомянутых веществ (14°), плавление начиналось сразу же в момент соприкосновения. Следует отметить, что температуры плавления обоих веществ (45 и 48°) много выше той температуры, при которой наблюдалось плавление. Образующаяся жидкость быстро начинала всасываться в трещинки между кристалликами орто-нитрофенола, растекаясь по пластинке подобно тому, как капля чернил растекается на фильтровальной бумаге. В дальнейшем трещинки расширялись, превращались в каналы, напоминающие местами капиллярные кровеносные сосуды. По этим каналам быстро текла жидкость, движение которой было хорошо заметно благодаря увлечению ею мелких крупинок различных примесей.

Степень расширения трещин в каналы зависела от разницы между температурой опыта и температурой плавления эвтектики: чем больше была эта разница, тем сильнее расширялись трещины за счет растворения орто-нитрофенола в жидкости, которая в месте контакта была сначала эвтектического состава. Если кристаллик альфа-нафтиламина был достаточных размеров, он проплавлял пластинку орто-нитрофенола насквозь и оказывался лежащим на стекле. При этом, разумеется, он, так же как орто-нитрофенол, весь был пропитан жидкостью, проникшей в него по трещинам. Процесс плавления прекращался, когда контакт обоих веществ нарушался. Вся жидкость всасывалась обоими веществами и кристаллик оказывался посреди островка стекла, окруженного орто-нитрофенолом.

е) При температуре 14,5—15° на стекло помещались пластинки альфа-нафтиламина и орто-нитрофенола, приготовленные вышеописанным способом. Когда путем сдвигания одной из них они приводились в соприкосновение, немедленно появлялось хорошо наблюдаемое плавление. Образующаяся жидкость всасывалась в пластинки и контакт нарушался. Для продолжения плавления необходимо было вновь привести пластинки в соприкосновение.

Опыты с указанными органическими соединениями очень удобны для наблюдения, так как цвет образующейся жидкости сильно отличается от цвета орто-нитрофенола.

В результате всех проведенных нами опытов процесс контактного плавления может быть схематично представлен следующим образом (см. рис. 1).

Оба кристалла компонентов А и В находятся при температуре $T_0 + \Delta T$, где T_0 — температура плавления эвтектики А—В, а ΔT — температура перегрева. Здесь, так же как и при любом другом случае плавления, необходим некоторый перегрев, так как при $\Delta T = 0$ имеет место равновесие между жидкой и твердыми фазами. В месте контакта обоих кристаллов, благодаря поглощению скрытой теплоты плав-

ления, температура должна упасть до температуры плавления эвтектики. Здесь образуется жидкость эвтектического состава. Эта жидкость вследствие смачивания ею обоих кристаллов начинает перемещаться по их поверхностям. При этом она неизбежно нагревается на ΔT градусов, что ведет к растворению в ней того кристалла, который она смачивает. Таким образом, каждый кристалл покрывается жидкостью с избытком содержания вещества кристалла против эвтектического состава. Этот избыток зависит от температуры перегрева ΔT .

В случае, если кристаллы содержат трещины и поры, жидкость проникает в них, производя соответствующее растворение. Трещины, находящиеся вблизи места контакта, в случае ухода по ним жидкости на большое расстояние и в большом количестве, могут быть расширены очень значительно. Кристалл в этом случае становится подобным губке.

Описанный процесс быстро прекращается вследствие нарушения контакта, если оба кристалла неподвижны. В большинстве случаев сила тяжести заставляет кристаллы непрерывно перемещаться, поддерживая контакт.

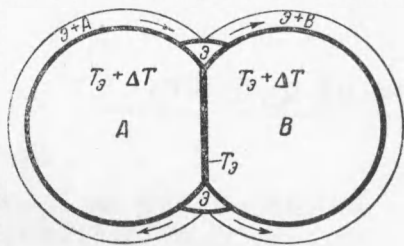


Рис. 1

Томский политехнический институт

Поступило
14 III 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. Д. Саратовкин и П. А. Савинцев, ДАН, 33, № 4 (1941).
- ² Д. Д. Саратовкин и П. А. Савинцев, ДАН, 58, № 9 (1947).
- ³ Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, 1945. ⁴ Д. Д. Саратовкин и П. А. Савинцев, Изв. Томск. политехн. ин-та, 66, 3 (1948).
- ⁵ С. В. Авакян и Н. Ф. Лашко, ДАН, 65, № 1 (1949).