

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Я. В. ГРЕЧНЫЙ

**О ВЕРОЯТНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
ЗАРОДЫШЕЙ В ДВОЙНЫХ СПЛАВАХ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО ТИПА**

(Представлено академиком И. П. Бардиным 5 III 1952)

В ряде работ (1-4), посвященных вопросу эвтектической кристаллизации, был поднят вопрос о зависимости вероятности образования кристаллических зародышей (К. З.) каждой из фаз от концентрации жидкого раствора. В настоящей работе приводятся результаты экспериментов по определению указанной зависимости для следующих сплавов эвтектического типа: камфора (К) — бензойная кислота (Б); К — нафталин (Н); К — ортохлорнитробензол (О); К — парадибромбензол (П). Все перечисленные вещества по склонности к переохлаждению, в соответствии с классификацией В. И. Данилова (5), относятся к группе металлов, не имеющих твердых растворов, и образуют диаграммы фазового равновесия эвтектического типа.

Для определения зависимости вероятности образования кристаллических зародышей каждой из фаз в сплавах различной концентрации (С) при различных переохлаждениях (ΔT) экспериментально определялось «время ожидания» до появления первого зародыша одного из компонентов по методике, разработанной В. И. Даниловым (6) для чистых веществ. Воспользоваться этой методикой для исследования сплавов при температурах ниже эвтектической возможно только в том случае, если кристаллы каждого из компонентов не оказывают взаимного затравочного влияния, что имеет место во всех исследовавшихся системах. Известно, что точность определения «времени ожидания», с помощью которого определяется инкубационный период кристаллизации (τ), оказывается тем больше, чем быстрее исследуемый образец принимает температуру, соответствующую температуре изотермической выдержки. Поэтому применялись образцы малых размеров, а режим их охлаждения был ступенчатым. Расплав находился в тонких стеклянных трубочках, запаянных с обоих концов. Наблюдение за кристаллизацией производилось визуально в жидкостном термостате с применением восьмикратной лупы. Во всех образцах объем расплава брался по возможности одинаковым и равнялся 0,04 см³. Для приближения к условиям самопроизвольной кристаллизации исследуемые вещества очищались от примесей многократной перекристаллизацией и, в большинстве случаев, дополнительной перегонкой. Помимо этого, сплавы перегревались настолько, что обеспечивалась дезактивация неудаленных нерастворимых примесей. Для определения среднего значения инкубационного периода кристаллизации сплава $\bar{\tau}$ строилась частотная кривая значений τ при изотермической выдержке, для чего производилось 100—200 определений. В качестве примера на рис. 3 а

приведены частотные кривые значений τ при различных ΔT для сплава К—Н с 90% содержанием Н.

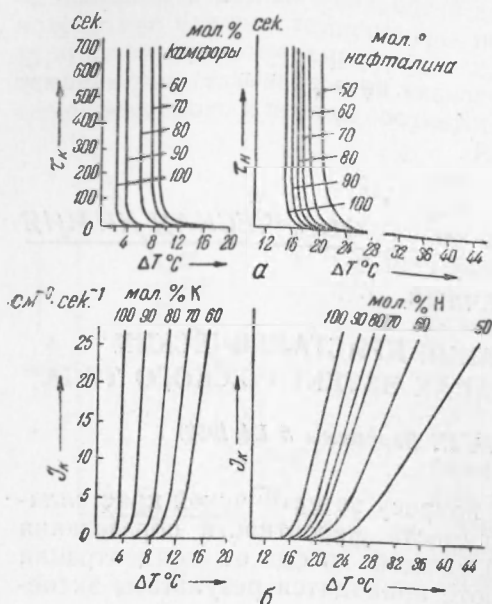


Рис. 1

ностью к переохлаждению обладают (чем больше содержание сплава к переохлаждению увеличится, до определенного предела) по мере удаления его состава от чистого компонента. Эта зависимость иллюстрируется рис. 2, на котором в координатах ΔT (С) нанесены изовероятностные кривые образования К. З.

На рис. 3, наряду с диаграммой фазового равновесия системы К—Н, изображены еще 5 изовероятностных кривых в координатах T (С).

Как видно из рис. 3, эти кривые по виду похожи на кривые ликвидуса. Очевидно, что точки E_1, E_2, E_3, E_4, E_5 (рис. 3) отвечают условиям равной вероятности образования К. З. камфоры и нафталина ($I_K = I_H$ и $\tau_K = \tau_H$). Как видно из рис. 3, состав сплава, отвечающего этому условию, зависит от степени переохлаждения. С возрастанием переохлаждения положение точки, отвечающей равной вероятности образования К. З. обоих компонентов, смещается вправо, т. е. в сторону возрастания концентрации нафталина, обладающего большей склонностью к переохлаждению по сравнению с камфорой. Линия E_1E_5 , являющаяся геометрическим местом точек, удовлетворяющих условию $I_K = I_H$,

наклонена вправо и расположена в области заэвтектических концентраций. На рис. 3 также видно, что склонность к переохлаждению

Определив таким способом τ для ряда сплавов и для ряда значений переохлаждения, мы построили графики зависимости τ от ΔT .

Принимая скорость образования К. З. $I = 1/\tau v$ см⁻³ сек⁻¹, где v — объем жидкости в образце, можно построить графики зависимости I, τ от ΔT . На рис. 1 в качестве примера приведены графики зависимости τ и I от ΔT для нескольких сплавов К—Н. Очевидно, что эти кривые характеризуют также зависимость вероятности образования К. З. (W) от ΔT , так как W пропорциональна I . На рис. 1 буквенные индексы, стоящие у τ и I , указывают на компонент, К. З. которого образуются в сплаве в первую очередь.

Из анализа кривых рис. 1 следует, что минимальной склонности к переохлаждению обладают чистые компоненты и что склонность к переохлаждению увеличивается (как видно из дальней-

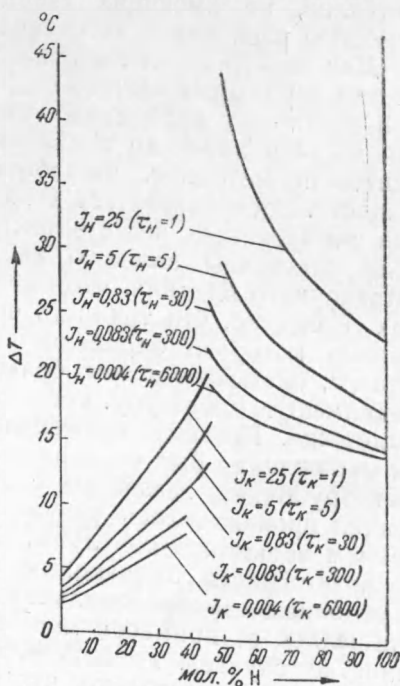


Рис. 2

сплавов К—Н увеличивается при изменении их состава от чистого компонента до концентрации, отвечающей условию равенства I_K и I_H , достигая при этом максимума.

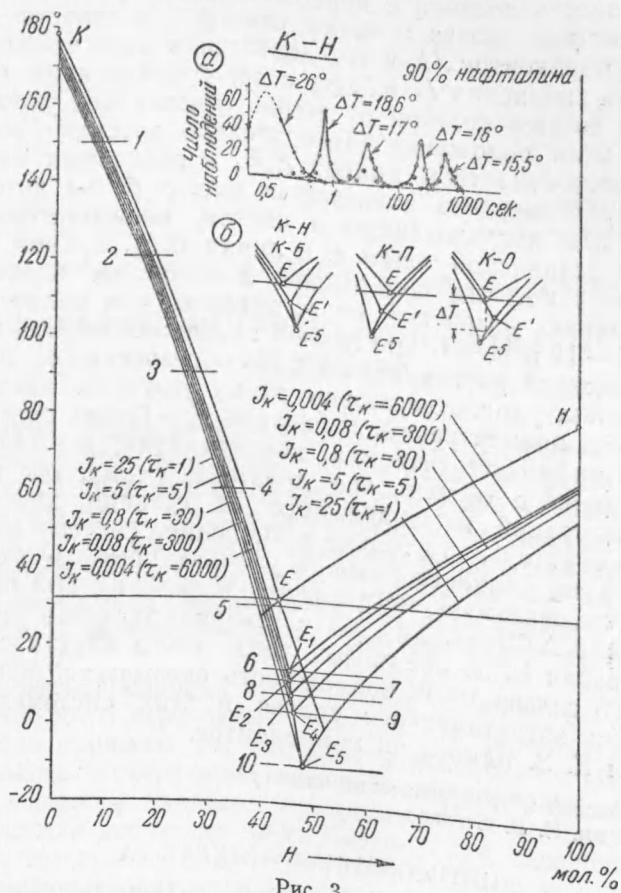


Рис. 3

Если на рис. 3 провести ряд изотерм (1—10), то очевидно, что по точкам пересечения каждой из них с изовероятностными кривыми термы этой зависимости, построенные в полулогарифмической шкале, приведены на рис. 4 (левые кривые отвечают зависимости I_K , τ_K от C , правые — зависимости I_H , τ_H от C).

Из анализа рис. 4 вытекает, что скорость образования К. З. камфоры I_K с уменьшением ее содержания в сплаве падает заметно быстрее, чем I_H с уменьшением содержания нафталина в сплаве, и что с увеличением содержания в сплавах К и Н до концентрации, отвечающей равенству I_K и I_H , скорость изменения I_K и I_H (τ_K и τ_H) с изменением C падает, т. е. изотермы зависимости I, τ от C

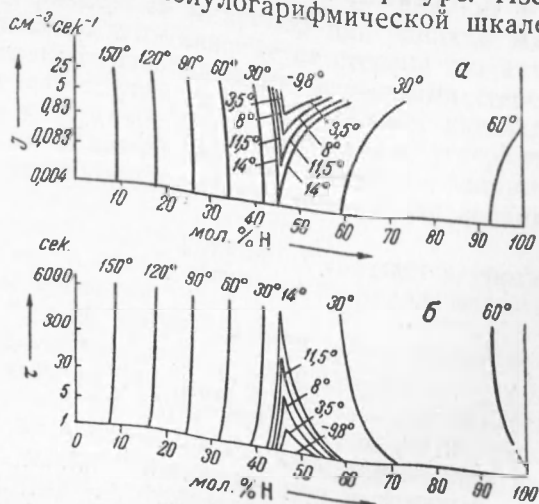


Рис. 4

делаются при этом более пологими. Необходимо отметить, что во всех остальных исследованных системах, так же как и в приведенной, склонность сплавов к переохлаждению увеличивается с приближением состава сплава к точке равной вероятности образования К. З. обоих компонентов (А и Б), достигая в этой точке максимума, и что скорость изменения I_A и I_B (τ_A и τ_B) с изменением C возрастает при удалении состава сплавов от точки, отвечающей условию $I_A = I_B$.

Наряду с этим положение (относительно эвтектической точки) и наклон равновероятностной кривой E_1E_5 в различных системах оказываются различными, что показано на рис. 3 б, на котором приведены схемы для исследованных систем, показывающие взаимное положение эвтектической точки E и линии E_1E_5 , причем во всех схемах предусмотрено, что содержание компонента, более склонного к переохлаждению, возрастает слева направо. Как видно из рис. 3 б, в системах К — Н и К — Б при любых переохлаждениях, при которых делается возможной равная вероятность образования К. З. обоих компонентов, сплавы, удовлетворяющие этому условию, лежат в области заэвтектических концентраций. В системе К — П эти сплавы расположены в области доэвтектических концентраций, а в сплавах К — О они располагаются в области как доэвтектических, так и заэвтектических концентраций в зависимости от степени переохлаждения. Существенно отметить, что только в последней системе эвтектический сплав, т. е. сплав, удовлетворяющий условию трехфазного равновесия и имеющий минимальную температуру плавления при определенном переохлаждении ΔT (рис. 3 б), удовлетворяет условию равной вероятности образования К. З. обеих фаз, тогда как в других системах для эвтектического сплава такая возможность оказывается исключенной и кристаллизация эвтектического сплава в этих системах начинается с образования К. З. одного из компонентов.

Днепропетровский металлургический институт
им. И. В. Сталина

Поступило
23 III 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Бочвар и О. С. Жадаева, Изв. АН СССР, ОТН, № 4—5 (1944).
² С. В. Авакян и Н. Ф. Лашко, ЖФХ, 23, 3 (1949). ³ С. В. Авакян и Н. Ф. Лашко, Тр. Моск. авиац. технол. ин-та, в. 4, 75 (1948). ⁴ С. В. Авакян и Н. Ф. Лашко, ДАН, 65, № 1 (1949). ⁵ В. И. Данилов, ЖЭТФ, 19, 3 (1949).
⁶ В. И. Данилов и Ю. А. Криштал, ЖЭТФ, 19, 4 (1949).