

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Я. В. ГРЕЧНЫЙ

**ОБ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДВОЙНЫХ СПЛАВОВ
И КВАЗИ-ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ**

(Представлено академиком И. П. Бардиным 13 III 1952)

В настоящей работе сообщаются результаты исследования кристаллизации сплавов камфоры (К) с нафталином (Н) и с бензойной кислотой (Б). Согласно классификации В. И. Данилова (¹), все эти вещества относятся ко второй группе. Их не удастся перевести в стеклообразное состояние ни при каких достижимых скоростях охлаждения. При кристаллизации эти вещества не оказывают взаимного затравочного влияния и практически нерастворимы в твердом состоянии. В исследованных системах второй компонент (Н и Б) и доэвтектические сплавы больше переохлаждаются, чем первый компонент (К) и заэвтектические сплавы. Интервал между минимальной температурой, при которой жидкость остается весьма длительное время метастабильно устойчивой (верхняя граница метастабильности ВГМ), и максимальной температурой, при которой кристаллические зародыши образуются безинкубационно (нижняя граница метастабильности НГМ), больше у второго компонента (Н, Б) и в заэвтектических сплавах. Камфорная ветвь ликвидуса более крупная, чем у вторых компонентов.

Применив для двойных сплавов эвтектического типа методику определения инкубационного периода кристаллизации, разработанную В. И. Даниловым (²) для чистых веществ, мы определили ВГМ и НГМ жидкости как до стадии первичной, так и до стадии эвтектической кристаллизации. Буквенные индексы, стоящие у ВГМ и НГМ, указывают на компонент, кристаллизующийся в первую стадию. Индекс ε указывает на ВГМ и НГМ жидкости до начала эвтектической кристаллизации.

На рис. 1 а и б приведены диаграммы стабильного и метастабильного равновесия исследованных сплавов. Ввиду сходства диаграмм обеих систем на рис. 1 в в более крупном масштабе приведена общая для рассматриваемых случаев схематическая диаграмма. Линия $E'E''$, являющаяся геометрическим местом точек, соответствующих концентрациям и температурам, при которых образование зародышей обоих компонентов равновероятно, показана на диаграммах по экспериментальным данным.

Из анализа диаграммы, приведенной на рис. 1 в, можно сделать следующие выводы:

1. Удаление ВГМ_К от НГМ_К и ВГМ_К от НГМ_Б, а также удаление этих границ от ликвидуса возрастают при увеличении содержания в сплаве второго компонента и достигают максимума в сплавах, характеризующихся равной вероятностью образования зародышей обоих компонентов.

2. На диаграммах ВГМ и НГМ жидкости до начала эвтектической кристаллизации, если ей предшествует первичная, с достаточной точностью выражаются горизонтальными прямыми.

3. Для доэвтектических сплавов продолжение ВГМ_э (горизонталь *ут*) проходит через точку пересечения продолжения ветви ликвидуса первого компонента K_K с ВГМ_Б (на рис. 1 в точка *О*). Продолжение НГМ_э (горизонталь *ФС*) проходит через точку пересечения продолжения той же ветви ликвидуса с НГМ_Б (на рис. 1 в точка *п*). Подобные соотношения между соответствующими линиями наблюдаются и для заэвтектических сплавов. Сказанное свидетельствует о том, что эвтектическая кристаллизация начинается

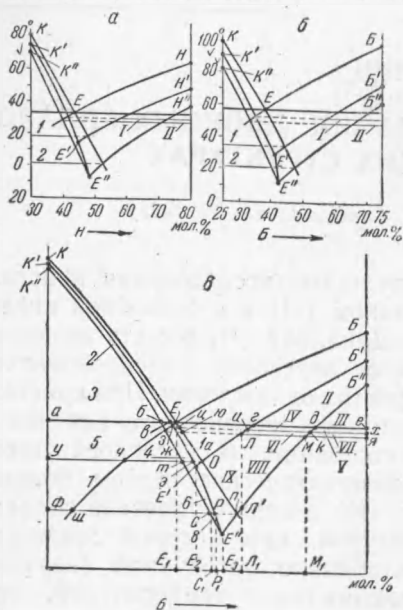


Рис. 1. а — диаграмма стабильного равновесия системы К — Н; б — диаграмма метастабильного равновесия системы К — Б; в — схематическая диаграмма метастабильного равновесия. $K'E'$ — ВГМ_К, $E'B'$ — ВГМ_Б, $K''E''$ — НГМ_К, $E''B''$ — НГМ_Б, *УТ* и *ху* — ВГМ_э, *ФС* и *ЯЛ* — НГМ_э

только при таком переохлаждении, при котором вследствие продолжающейся или начавшейся кристаллизации одного компонента, например К, жидкость настолько пересыщается компонентом Б, что достигается ВГМ_Б.

На диаграмме, приведенной на рис. 1 в, выделено 17 областей. В каждой области либо по-разному происходит кристаллизация, либо различен характер фазового равновесия. В области 1 (выше линии *КЕБ*) жидкость стабильна. В области 1 а (*КЕББ' E' K'*) жидкость метастабильно устойчива весьма продолжительное время, исчисляемое часами и сутками.

Рассмотрим 7 областей левой части диаграммы. В области 2 ($K' K'' бв$) происходит инкубационно, а в области 3 ($K'' ба$) либо безинкубационно (при быстром охлаждении), либо продолжается начавшаяся еще в области 2 (при недостаточно быстром охлаждении) кристаллизация компонента К. При изотермических выдержках в пределах этих областей устанавливается стабильное равновесие между кристаллами К и жидкостью, состав которой определяется на диаграмме точкой пересечения изотермы с ликвидусом.

В области 4 (*бвэт*), так же как и в области 2, инкубационно кристаллизуется компонент К или же продолжается его кристаллизация, если она началась еще ранее в области 2. При изотермической выдержке устанавливается метастабильное равновесие между кристаллами К и жидкостью, состав которой на диаграмме соответствует точке пересечения изотермы с продолжением линии ликвидуса (*з*). При этом, хотя жидкость и оказывается пересыщенной компонентами Б, однако кристаллизация его, а значит и эвтектическая, не начинается весьма длительное время, потому что пересыщение не достигает ВГМ_Б. В области 5 (*абту*) наблюдается равновесие, подобное только что описанному, но, в отличие от области 4, здесь кристаллизация только продолжается, начавшись при более высоких температурах. Затормозить кристаллизацию компонента К в области 3 оказалось невозможным никакими достижимыми скоростями охлаждения. При изотермических выдержках в областях 6 (*тэЕ' РС*) и 7 (*утСФ*) происходит полная кристаллизация сплавов в две стадии. В первую стадию либо инкубационно кристаллизуется компонент К (в области 6), либо продолжается рост ранее образо-

вавшихся кристаллов этого компонента (области 7). При этом жидкость либо во всем объеме, либо только в контакте с растущими кристаллами К пересыщается компонентом Б, принимая состав, отвечающий какому-то промежуточному значению между $ВГМ_Б$ и $НГМ_Б$, и кристаллизация его, а значит и эвтектическая, происходит инкубационно.

Если температура изотермической выдержки близка к верхней границе этих областей, то инкубационный период кристаллизации компонента Б велик, и поэтому до начала его кристаллизации успевает установиться метастабильное равновесие кристаллов К со всей жидкостью, приобретающей в этих условиях однородный состав и температуру во всем объеме. Образование кристаллических зародышей компонента Б оказывается при этом возможным в любой точке жидкости и не приурочивается к месту контакта жидкости с кристаллами К. При этом, как только появляется зародыш Б, сейчас же происходит образование эвтектической колонии, так как вблизи зародыша жидкость стремится приобрести состав, соответствующий одной из точек кривой $чш$, которая располагается значительно ниже $НГМ_К$. Если выдерживать сплавы выше, но вблизи $НГМ_Э$, то инкубационный период кристаллизации компонента Б будет мал. Поэтому кристаллизация его начинается до установления во всем объеме сплава метастабильного равновесия и, как правило, в контакте растущих кристаллов К с жидкостью или вблизи его, давая начало собственно эвтектической кристаллизации.

При изотермических выдержках в области 8 ($СРЕ''$) сплавы кристаллизуются по-разному в зависимости от скорости охлаждения, предшествовавшего выдержке. Если сплавы охлаждать настолько медленно, что в области 6 успевает начаться первичная и эвтектическая кристаллизация, то в области 8 продолжается эвтектическая кристаллизация до завершения ее. Если скорость охлаждения такова, что в области 6 начинается только первичная кристаллизация, то в области 8 неизбежно безинкубационно происходит эвтектическая кристаллизация. Если сплавы охлаждать настолько быстро, что в области 8 не успевают образоваться зародыши компонента К, то в области 8 инкубационно образуются зародыши этого компонента, и сейчас же на их базе безинкубационно происходит эвтектическая кристаллизация, так как жидкость в контакте с зародышами К, стремясь принять равновесный состав, должна пересытиться компонентом Б в большей степени, чем это соответствует положению $НГМ_Б$. Таким образом, при резком охлаждении сплавов до области 8 с последующей изотермической выдержкой они инкубационно кристаллизуются в один прием с образованием только эвтектических колоний, образование которых инициируется компонентом К.

В правой части диаграммы имеется 8 областей. В областях II—VIII характер кристаллизации и фазового равновесия подобен описанным выше и отличается только тем, что первым кристаллизуется не компонент К, а Б. Необходимо остановиться на особенностях кристаллизации сплавов при изотермических выдержках в области IX ($ЛЛ' E'' E'$). При выдержках в этой области характер кристаллизации сплавов не зависит от режима их охлаждения, потому что жидкость в период охлаждения до этой области настолько устойчива, что кристаллизация ее не начинается даже при медленном охлаждении. При выдержках в области IX сплавы инкубационно кристаллизуются в один прием с образованием эвтектических колоний. Для начала эвтектической кристаллизации оказывается достаточным появление только зародышей компонента Б, потому что жидкость в контакте с ними, стремящаяся приобрести равновесный состав, в такой степени пересыщается компонентом К, что достигается $НГМ_К$ и кристаллизация его (а значит, и эвтектическая) происходит безинкубационно. Необходимо еще указать на особенности кристаллизации сплавов с составом, лежащим между точками $E_2 — P_1$ и $P_1 — E_3$. При быстром охлаждении первых сплавов кристаллизация их

в области IX не начинается, и если затем охлаждение сплавов приостановить в области b , то, как уже известно, образуются первичные кристаллы H и затем эвтектические колонии. Если же эти сплавы изотермически выдерживать в области IX или же достаточно медленно охлаждать их в пределах этой области, то кристаллизация происходит в один прием с образованием только эвтектических колоний. В этом случае замедленное охлаждение и уменьшение переохлаждения, вопреки установившимся взглядам, способствуют образованию квази-эвтектических структур. При достаточно быстром охлаждении сплавов, располагающихся между точками P_1 и E_3 , кристаллизация в области IX также не начинается, но затем в области δ они закристаллизовываются также в один прием с образованием эвтектических колоний.

Из сказанного следует, что образование квази-эвтектических структур для сплавов с составом, лежащим между P_1 и E_3 , оказывается обязательным и не зависящим от режима их охлаждения. Однако при выдержках этих сплавов в области IX эвтектическая кристаллизация инициируется компонентом B , а при быстром прохождении этой области — компонентом K . Понятно, что длительность инкубационного периода эвтектической кристаллизации в первом и втором случаях оказывается разной.

Итак, сплавы с составом, лежащим между точками P_1 и L_1 , независимо от режима их охлаждения, обязательно кристаллизуются в один прием с образованием квази-эвтектических структур.

С возрастанием скорости охлаждения квази-эвтектическая область, отделяющая структурно доэвтектические сплавы от структурно заэвтектических, расширяется, так как выделяющиеся до начала эвтектической кристаллизации кристаллы избыточного компонента не успевают разрастись до размеров, позволяющих отнести их к первичным выделениям.

Существенно, что в рассмотренном случае, когда наклон двух ветвей ликвидуса различен и склонность к переохлаждению структурно доэвтектических и структурно заэвтектических сплавов также заметно различна, причем вторые переохлаждаются больше первых, квази-эвтектическая область располагается полностью в области заэвтектических концентраций. В этом случае сплавы с эвтектической и заэвтектическими концентрациями, лежащими между E_1 и P_1 , содержат первичные выделения компонента K и структурно являются доэвтектическими. Следует также отметить, что в рассматриваемом случае для начала эвтектической кристаллизации структурно доэвтектические сплавы должны быть переохлаждены больше, чем структурно заэвтектические.

Автор выражает благодарность проф. К. П. Бунину за ценные советы и Т. М. Шпаку за помощь при проведении экспериментов.

Днепропетровский металлургический институт
им. И. В. Сталина

Поступило
19 VI 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. И. Данилов, ЖЭТФ, 19, 3 (1949). ² В. И. Данилов и Ю. А. Кристал, ЖЭТФ, 19, 4 (1949). ³ Я. В. Гречный, ДАН, 74, № 2 (1950).