Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. К. СЕМЕНЧЕНКО, Э. КРИСТИАН и В. И. ИВЕРОНОВА

О ВЛИЯНИИ ПРИМЕСЕЙ НА ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ОЛОВА

(Представлено академиком А. В. Шубниковым 26 I 1955)

Одним из нас указывалось (1), что должен существовать параллелизм между влиянием примесей при малых концентрациях на поверхностное натяжение и рекристаллизацию. Однако экспериментальных работ, в которых проводились бы параллельные исследования влияния каких-либо примесей на поверхностное натяжение жидкой фазы и на рекристаллизацию получающихся из нее твердых сплавов, не существует. Мы решили провести такое исследование, использовав данные по поверхностному натяжению оловянных сплавов, полученные рядом сотрудников лаборатории физики растворов Московского государственного университета, в том числе и одним из авторов настоящей работы (Э. Кристиан).

Предполагая наличие указанной связи, мы исходили из следующих соображений. Все поверхностно-активные примеси адсорбируются на гранях кристалла, заполняя частично или целиком их поверхность, тогда как концентрация инактивных премесей на поверхности незначительна. При деформации образуются новые, большей частью неравновесные грани, и поверхностная концентрация примесей на этих гранях не соответствует равновесной. Нагревание приводит прежде всего к повышению поверхностной концентрации, а тем самым и адсорбции, если и не до ее равновесного значения, то во всяком случае до значений, близких к равновесному. Но если мы имеем дело с поверхностно-активной, т. е. с положительно адсорбирующейся примесью, дальнейший рост грани или ее преобразование в равновесную замедляется и проходит с достаточной скоростью только при температуре более высокой, чем для чистого металла,— температура рекристаллизации повышается.

В случае инактивной примеси ее концентрация на гранях мала, и на первый взгляд кажется, что температура рекристаллизации должна быть такой же, как и у чистого металла. Однако по теоретическим представлениям, развиваемым одним из авторов (2), инактивными являются атомы, силовые поля которых сильнее силовых полей атомов металла-растворителя. Поэтому инактивные примеси должны способствовать всем стадиям процесса кристаллизации, начиная от возникновения равновесных зародышей и кончая формированием равновесных граней. Следовательно, мы можем ожидать, что наиболее инактивные примеси окажутся способными снижать температуру рекристаллизации.

Для проверки этих выводов мы исследовали влияние на рекристаллизацию олова следующих примесей: Na (1,06 ат.%), Bi (0,58 ат.%), Al (0,83 ат.%), Mn (1,05 ат.%), Zn (1,68 ат.%) и Te (0,03 ат.%). Поверхностное натяжение соответствующих сплавов было определено Н. Л. Покровским и Н. Д. Галаниной (3) (Sn — Na), Н. Л. Покровским и В. Б. Лазаревым (4) (Sn — Al, Sn — Bi), Н. Л. Покровским и М. Саидовым (Sn — Mn, Sn — Zn) и Н. Л. Покровским и Э. Кристиан (Sn — Te). Na, Bi, Te оказались поверхностно-активными; Al, Mn, Zn — инактивными.

Образцы чистого Sn и сплавов с Na, Bi, Al, Zn получались в высоком вакууме в специальном приборе. Образцы сплавов с Mn, Te получались путем прокатки имевшихся сплавов. Ввиду того что сплавы были приготовлены из различного олова, были изготовлены образцы из Sn тех же сортов.

Деформация осуществлялась путем сжатия образцов. Мы нашли, что оптимальной является деформация в 20%, поскольку ей соответствовали наиболее ясно выраженные дебаевские кольца на снимках. Поскольку Sn рекристаллизуется уже при комнатной температуре, мы производили деформацию при $T = 0°$. Отжиг проводился при $T = 30$; 40; 50 и 60°

Таблица 1

Примесь	Влияние на поверхност. натяж.		Влияние на рекристаллиз.		Влияние на полимерн. превращ.		Влияние на величину зерна	
	теор.	эксп.	теор.	эксп.	теор.	эксп.	теор.	эксп.
Al	Инакт.	Инакт.	Способств.	Способств.	Способств.	Способств.	Нет	Нет
Mn	„	„	То же	То же	То же	То же	„	„
Zn	„	„	То же	Задерж.	То же	То же	„	Уменьш.
Te	Акт.	Акт.	Задерж.	„	Задерж.	То же	Уменьш.	„
Bi	„	„	„	„	„	Задерж.	„	„
Na	„	„	„	„	„	Неизвестн.	„	„

в продолжение 30 мин. в обычном водяном термостате. Образцы находились в стеклянных ампулах и охлаждались после отжига до комнатной температуры. Температура отжига определялась ртутным термометром с точностью до $\pm 1°$.

Все четыре сорта Sn (техническое, применявшееся для сплавов Sn — Na; техническое, очищенное обычным способом; техническое, послужившее для приготовления сплавов Sn — Al, Sn — Bi; техническое, очищенное длительным нагреванием в вакууме, применявшееся для приготовления сплавов Sn — Zn, Sn — Mn, Sn — Te имели одну и ту же температуру рекристаллизации, равную 30°. Техническое Sn имело состав (в %): Sn 99,56, As 0,02, Fe 0,02, Cu 0,03, Pb 0,25, Bi 0,05, Sb 0,05, S 0,02. После прогревания в вакууме: Sn 99,93, As 0,005, Pb 0,0001, Bi 0,0003, Sb 0,01, S 0,0005, Fe 0,02, Cu 0,03.

По влиянию на температуру рекристаллизации примеси, как и следовало ожидать, распались на две группы. I — Al и Mn, понижающие температуру рекристаллизации, повидимому, до температуры несколько ниже комнатной. II — Na, Bi, Te и Zn, повышающие температуры рекристаллизации на величину порядка 20—30°. Действие Al и Mn совпадает с ожидаемым на основании взглядов одного из нас, изложенных в начале этой работы, поскольку оба они являются повышающими поверхностное натяжение Sn, поверхностно инактивными. Из примесей II группы действие Na, Bi и Te совпадает с ожидаемым: они понижают поверхностное натяжение Sn, являются поверхностно-активными и повышают температуру рекристаллизации. Zn ведет себя аномально: повышая поверхностное натяжение, он повышает и температуру рекристаллизации.

Представляет интерес сопоставить полученные нами результаты для рекристаллизации с данными, имеющимися для влияния тех же примесей на переход $Sn_\alpha \rightleftarrows Sn_\beta$, представляющий собою возникновение новой фазы; переход этот подобен кристаллизации, но в фазе, находящейся в том же агрегатном состоянии. Однако так как с термодинамической точки зрения общие законы должны быть одинаковыми в обоих случаях, мы можем ожидать параллелизма в действии примесей на оба процесса, так же как и на кристаллизацию из жидкой фазы.

В табл. 1 мы приводим сопоставление результатов по поверхностному натяжению, рекристаллизации, полиморфному превращению $Sn_{\alpha} \rightleftarrows Sn_{\beta}$ и микроструктуре, полученных как нами, так и другими исследователями, для всех шести сплавов. Как видно из этой таблицы, в большинстве случаев влияние примесей на поверхностное натяжение, рекристаллизацию, переход $Sn_{\alpha} \rightleftarrows Sn_{\beta}$ и величину зерна идет параллельно. Исключением является Te, который, понижая поверхностное натяжение, повышает температуру рекристаллизации. уменьшает величину зерна, но способствует переходу $Sn_{\alpha} \rightleftarrows Sn_{\beta}$ и Zn, который, повышая поверхностное натяжение, способствует переходу $Sn_{\alpha} \rightleftarrows Sn_{\beta}$, но повышает температуру рекристаллизации и уменьшает величину зерна.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
15 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. К. Семенченко, Тр. конференции по модифицированию чугуна при АН СССР, изд. АН СССР, 1942. [2] В. К. Семенченко, ЖФХ, **1**, 285 (1932). [3] Н. Л. Покровский, Н. Д. Галанина, ЖФХ, **23**, 324 (1949). [4] В. К. Семенченко, Н. Л. Покровский, В. Б. Лазарев, ДАН, **89**, 1021 (1953).