

В. Т. БОРИСОВ, А. И. ДУХИН, Г. И. МИРОШНИЧЕНКО

ИССЛЕДОВАНИЕ СВЯЗИ МЕЖДУ СКОРОСТЬЮ РОСТА И СОСТАВОМ ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПЕРЕСЫЩЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 7 IV 1975)

В ряде работ показано, что пересыщенные твердые растворы образуются при достаточно больших скоростях роста кристаллов сплава ^(1, 2). Одной из важнейших задач при изучении этого процесса является нахождение связи между скоростью роста и степенью пересыщения образующихся твердых растворов. Следует отметить, что до настоящего времени изучалась лишь качественная связь между степенью пересыщения и скоростью охлаждения исследуемого образца ⁽³⁻⁵⁾. В настоящей работе предлагается метод непосредственного определения состава пересыщенного твердого раствора для системы перитектического типа и на этой основе исследуется указанная зависимость.

Эксперименты проводились с органической системой парахлорнитробензол — парабромнитробензол ($n\text{-C}_6\text{H}_4\text{ClNO}_2$ — $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{BrNO}_2$) перитектического типа ⁽⁶⁾, в которой имеются две кристаллографически различающиеся фазы α и β . Кристаллы этих веществ оптически прозрачны, имеют относительно низкие температуры плавления. Это дало возможность определять в поляризованном свете фазовый состав твердого сплава, измерять скорости роста и наблюдать структурные изменения.

Схема установки показана на рис. 1. Исследуемый сплав (1) расплюснен в тонкий (10–15 мк) слой, расположенный между кварцевым стеклом (2) и полированной латунной подложкой (3), охлаждаемой жидкостью (4), которая поступает из термостата (5). Температура подложки измерялась медь-константановой термопарой (6) (точность измерения температуры $0,5^\circ\text{C}$), показания которой записывались потенциометром ЭПП-09М (7). Различные скорости роста достигались изменением температуры термостатированной жидкости. Наблюдение роста кристаллов и последующих фазовых превращений осуществлялось в поляризованном свете с помощью микроскопа типа Nu (8). Все процессы кинематографировались.

Если после затвердевания однородного жидкого сплава состава C_0 (рис. 2) образуются две однородные твердые фазы составов C_α и C_β , в относительных количествах α и $(1-\alpha)$, то из баланса массы

$$C_0 = \alpha C_\alpha + (1-\alpha) C_\beta. \quad (1)$$

Экспериментально определялась доля α по возможно большему числу полей препарата. Фактически в опытах метастабильная α -фаза частично распадалась на смесь α - и β -фаз, составы которых соответствуют равновесным точкам M_1 и M_2 . При подсчете доли α распавшаяся масса (во время роста она представляла собой пересыщенную α -фазу) засчитывалась так же, как и нераспавшаяся α -фаза, поскольку нас интересует соотношение фаз, имевшее место непосредственно после кристаллизации.

Результаты экспериментального определения α представлены графиком на рис. 3. Доля α монотонно возрастает от равновесного значения 0,16 до 1, насыщение наблюдается при скорости 3–4 см/сек.

равновесного состава (30 вес.% парабромнитробензола). С увеличением скорости степень пересыщения увеличивается, и при скоростях порядка 3 см/сек достигается насыщение. Заметим, что на кривых C_α и α (рис. 3 и 4) насыщение наблюдается в одном и том же интервале скоростей.

Согласно (2) теперь может быть получен состав образующейся при кристаллизации β -фазы. Результаты для различных скоростей роста пред-

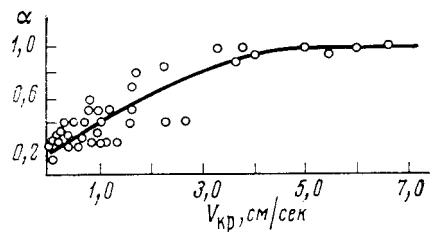


Рис. 3. Зависимость доли α -фазы от скорости кристаллов $V_{кр}$ для сплава 40 вес.% $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{BrNO}_2$

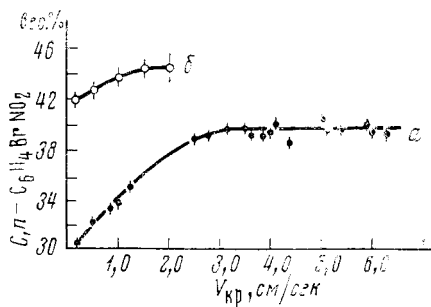


Рис. 4. Зависимость составов α - (а) и β - (б) фаз от скорости роста кристаллов $V_{кр}$

ставлены на рис. 4, б. По мере приближения к насыщению $\alpha \rightarrow 1$, количество β -фазы уменьшается и стремится к 0, поэтому продолжение этой линии в область скоростей больших 2 см/сек оказывается невозможным. Как видно из графиков на рис 4, по мере увеличения степени пересыщения α -фазы концентрация второй образующейся фазы (β) увеличивается. Таким образом, при кристаллизации в данной системе наблюдалось пересыщение только одной фазы, в то время как другая фаза растет недосыщенной по сравнению с соответствующей предельной растворимостью (41,7 вес.% парабромнитробензола). Кроме того, заслуживает внимания то обстоятельство, что концентрации растущих фаз монотонно возрастают по мере увеличения скорости роста, за исключением области малых ее значений.

Институт металловедения и физики металлов
Москва

Поступило
7 IV 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Т. Борисов, А. И. Духин, Механизм и кинетика кристаллизации, Минск, 1969.
- ² В. Т. Борисов, А. В. Гаврилова и др., Рост и дефекты металлических кристаллов, Киев, 1972.
- ³ И. С. Мирошниченко, Рост и дефекты металлических кристаллов, Киев, 1972.
- ⁴ В. С. Giessen, R. H. Willens, Phase Diagrams, v. 3, N. Y., London, 1970.
- ⁵ T. R. Anantharaman, C. Suryanarayana, J. Materials Sci., v. 6, 1111 (1971).
- ⁶ J. Timmermans, The Physico-Chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solutions, v. 4. N. Y.— London, 1960.