

ΣΥΝΕΔΡΙΑ ΤΗΣ 2^{ΑΣ} ΝΟΕΜΒΡΙΟΥ 1972

ΠΡΟΕΔΡΙΑ ΓΡΗΓ. ΚΑΣΙΜΑΤΗ

ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΙΣ ΜΗ ΜΕΛΩΝ

ΜΕΤΑΛΛΟΓΝΩΣΙΑ.— Μηχανισμός του διαχωρισμού των φάσεων διμερών εϋτηκτικών κραμάτων κατά την στερεοποίησίν των υπό σύγχρονον φυγοκέντρησιν, υπό Σ. Παπαμιχαήλ και Κ. Κονοφάγου*. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ Ἀκαδημαϊκοῦ κ. Καίσι. Ἀλεξοπούλου.

Εἶχομεν ἀποδείξει εἰς παλαιότεραν μας ἀνακοίνωσιν εἰς τὴν Ἀκαδημίαν Ἀθηνῶν (1) μεταξὺ ἄλλων ὅτι ἡ στερεοποίησις ἑνὸς διμεροῦς κράματος ὑποευτηκτικοῦ ἢ ὑπερευτηκτικοῦ ὑπὸ σύγχρονον φυγοκέντρησιν (10.000 - 40.000 περιστροφαι / min) ἔδει νὰ ἔχη ὡς ἀποτέλεσμα τὸν διαχωρισμὸν εἰς δύο σαφῶς διακρινομένας στρώσεις τοῦ προευτηκτικοῦ στερεοῦ καὶ τοῦ στερεοῦ, τὸ ὁποῖον θὰ προέκυπτεν ἀπὸ τὴν πῆξιν τοῦ εϋτηκτικοῦ ὑγροῦ.

Εἰς ἀνακοίνωσίν μας εἰς τὴν Ἀκαδημίαν Ἐπιστημῶν τῆς Γαλλίας (2) γενομένην ὑπὸ τοῦ Ἀκαδημαϊκοῦ κ. Paul Bastien, Καθηγητοῦ τῆς Φυσικῆς εἰς τὴν Ecole Centrale de Paris, ἐγνωρίσαμεν ὅτι ἐπετύχαμεν πειραματικῶς καὶ τὸν διαχωρισμὸν τῶν φάσεων διμερῶν κραμάτων εϋτηκτικῆς συνθέσεως, συγκεκριμένως δὲ τῶν κραμάτων Bi + Sn καὶ Pb + Sn. Μετὰ τὴν ἀνακοίνωσιν ταύτην παρέμενεν εἰσέτι ἓν βασικὸν θέμα: ἡ διερεύνησις τοῦ μηχανισμοῦ τοῦ φαινομένου τοῦ διαχωρισμοῦ τῶν δύο φάσεων τοῦ εϋτηκτικοῦ κράματος καὶ ἡ ἐπίρροια τῶν κυρίων παραγόντων ἐπ' αὐτοῦ.

Τὴν ἐπίδρασιν τῶν κυρίων παραγόντων, οἱ ὅποιοι ἐπηρεάζουν τὸ φαινόμε-

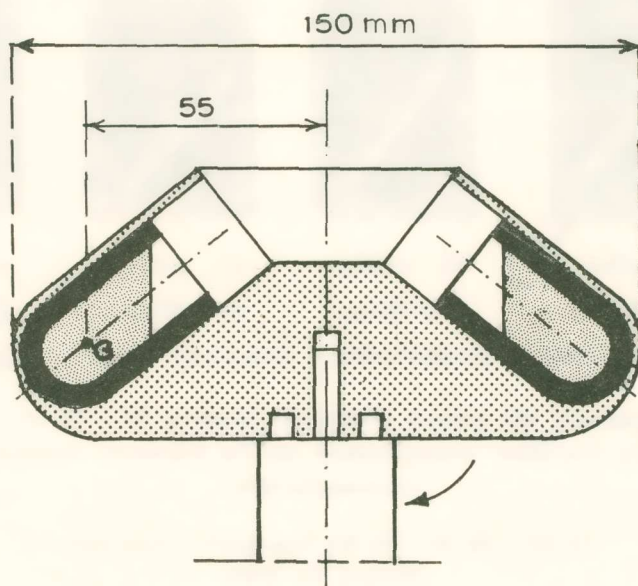
* SP. PAPAMICHAEL et C. CONOPHAGOS : Mécanisme de la séparation des phases d'alliages eutectiques binaires, par ultracentrifugation.

νον, ἐμελετήσαμεν πειραματικῶς, τόσοσιν διὰ τὸ κράμα Bi + Sn τῆς ρηθείσης ἀνακοινώσεως, ὅσον καὶ διὰ τὸ κράμα Bi + Cd.

Τὰ ληφθέντα πειραματικὰ ἀποτελέσματα καὶ τὰ συμπεράσματά μας ἐκτίθενται εἰς τὴν παροῦσαν ἀνακοίνωσιν.

Κατὰ τὴν ἐκτέλεσιν τῶν σχετικῶν πειραμάτων ἐχρησιμοποίησαμεν φυγοκεντρικὴν μηχανὴν ἐφοδιασμένην διὰ κεφαλῆς (εἰκ. 1) δυναμένης νὰ περιστρέφεται μὲ συχνότητα περιστροφῆς ἕως 20.000 περιστροφῶν / min.

Ἡ θέρμανσις τῆς κεφαλῆς ἐγένετο ἐξωτερικῶς δι' ἠλεκτρικῆς ἀντιστάσεως.



Εἰκ. 1. Κεφαλὴ χρησιμοποιηθείσης φυγοκεντρικῆς μηχανῆς.
(Κλίμαξ: 2/3)

Τὸ κράμα εὐτηκτικῆς συνθέσεως εἰσήγετο εἰς ὑγρὰν κατάστασιν εἰς τὴν κεφαλὴν τῆς φυγοκεντρικῆς διατάξεως ἐντὸς σωληνίσκων ἐκ χάλυβος.

Ἡ ἐπιτυγχανομένη ἐντὸς τοῦ κράματος ἐπιτάχυνσις ἦτο τῆς τάξεως τῶν $25.000 \times g$ διὰ συχνότητα περιστροφῆς 20.000 περιστροφῶν/min καὶ ἀπόστασιν τοῦ κέντρου βάρους τοῦ κράματος ἀπὸ τοῦ ἄξονος περιστροφῆς τῆς τάξεως τῶν 55 mm.

Ὁ διαχωρισμὸς τῶν φάσεων ἐπιτυγχάνεται κατόπιν ἐπανειλημμένων διαδοχικῶν ἀνατήξεων καὶ στερεοποιήσεων, κατὰ τὰς ὁποίας ἡ ἀνάτηξις γίνεται εἰς θερμοκρασίαν ἑλαφρῶς ἀνωτέραν τῆς θερμοκρασίας τοῦ εὐτηκτικοῦ μετασχηματισμοῦ.

Εἰς τὴν εἰκόνα 2. δίδομεν τὴν ἐξέλιξιν τοῦ φαινομένου τοῦ διαχωρισμοῦ τῶν φάσεων συναρτήσει τοῦ συνολικοῦ ἀριθμοῦ τῶν κύκλων, ἀνατήξεων - στερεοποιήσεων, διὰ τὴν περίπτωσιν τοῦ διμεροῦς κράματος Bi + Cd καὶ διὰ συχνότητα περιστροφῆς 13.300 περιστροφῶν/min.

Παρατηροῦμεν ὅτι ἔχομεν διαχωρισμὸν τῶν φάσεων (ἀκραῖα στερεὰ διαλύματα) εἰς δύο στρώσεις, σαφῶς διακρινομένας, λόγῳ διαφορᾶς εἰδικοῦ βάρους. Μεταξὺ τῶν δύο αὐτῶν στρώσεων ὑπάρχει τρίτη στρώσις ἀποτελουμένη ἀπὸ τὴν



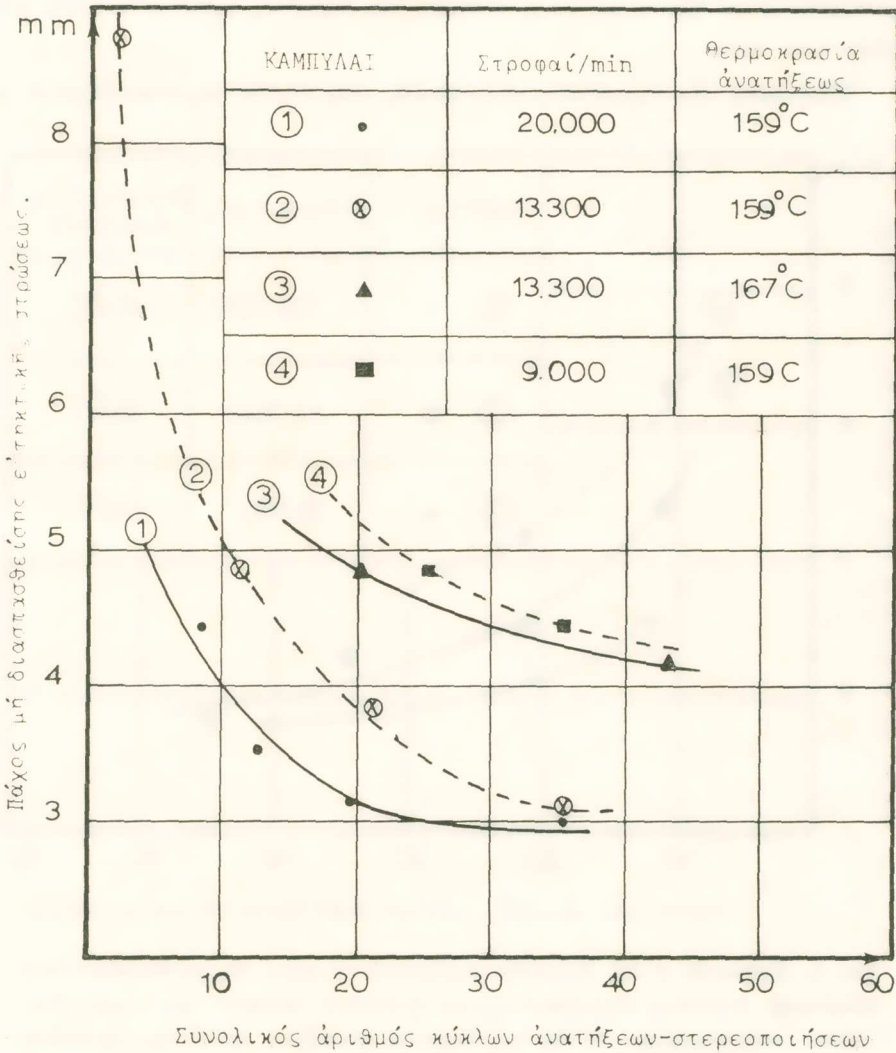
Εἰκ. 2. Διαχωρισμὸς τῶν φάσεων εὐτηκτικοῦ κράματος Bi + Cd μετὰ 11 - 21 - 35 καὶ 45 κύκλους ἀνατήξεων - στερεοποιήσεων καὶ διὰ συχνότητα περιστροφῆς 13.300 περιστροφῶν/min.

(1) Cd. (2) Bi. (3) Μὴ διαχωρισθὲν εὐτηκτικόν.
(Κλίμαξ εἰκ. 9/10)

ἀρχικὴν φάσιν ἤτοι τὸ μὴ διαχωρισθὲν εὐτηκτικόν. Τὸ πάχος τῆς ἐν λόγῳ στρώσεως ἐλαττοῦται συναρτήσει τοῦ συνολικοῦ ἀριθμοῦ τῶν κύκλων ἀνατήξεων - στερεοποιήσεων, ὅπως δεικνύουν τὰ διαγράμματα τῶν εἰκόνων 3 καὶ 4. Τὸ πάχος τοῦτο δὲν μηδενίζεται τελικῶς.

Ἡ αὐτὴ εἰκὼν εἶχε παρατηρηθῆ καὶ διὰ τὰ κράματα Bi + Sn καὶ Pb + Sn. Ἡ σύστασις τῶν ἀνωτέρω τριῶν στρώσεων παρατηρεῖται καὶ δι' ἐπιμελημένης μικρογραφικῆς ἐξετάσεως τῶν στρώσεων, ὅπως δίδεται εἰς τὴν εἰκόνα ὑπ' ἀριθ. 5.

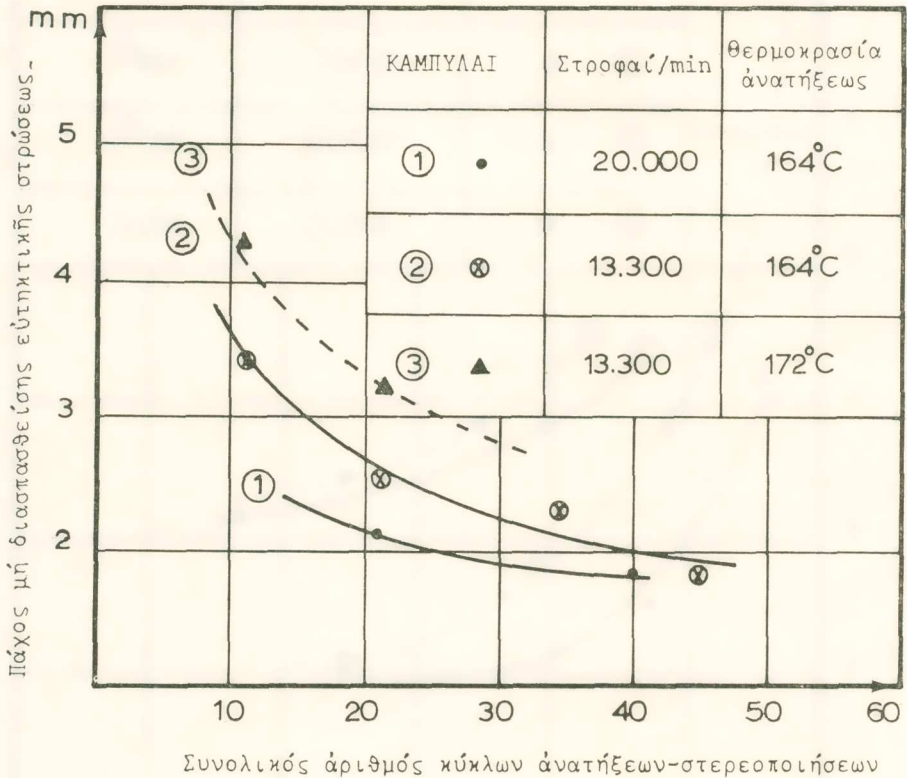
Αὕξησις τῆς συχνότητος περιστροφῆς ἀπὸ 13.300 περιστροφῶν/min εἰς 20.000 περιστροφῶν/min ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὴν ἐλάττωσιν τοῦ πάχους τῆς στρώσεως τοῦ μὴ διασπασθέντος εὐτηκτικοῦ. Τοῦτο δεικνύουν τὰ διαγράμματα



Εικ. 3. Κράμα Bi + Sn. Καμπύλαι παρέχουσαι τὸ πάχος τῆς μὴ διασπασθείσης εὐτηκτικῆς στρώσεως συναρτήσεσι 1) τοῦ συνολικοῦ ἀριθμοῦ τῶν κύκλων ἀνατήξεων - στερεοποιήσεων, 2) τῆς θερμοκρασίας ἀνατήξεως καὶ 3) τῆς συχνότητος περιστροφῆς.

τῶν εἰκόνων 3 καὶ 4. Ὄταν ὁ συνολικὸς ἀριθμὸς τῶν κύκλων ἀνατήξεων - στερεοποιήσεων εἶναι ἀρκετὰ μεγάλος, τὸ πάχος τῆς στρώσεως φαίνεται νὰ τείνη πρὸς ὀριακὴν τινα τιμὴν.

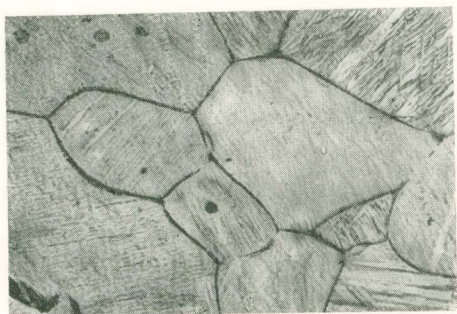
Ἐλάττωσις τῆς συχνότητος περιστροφῆς ἀπὸ 13.300 περιστροφῶν/min εἰς



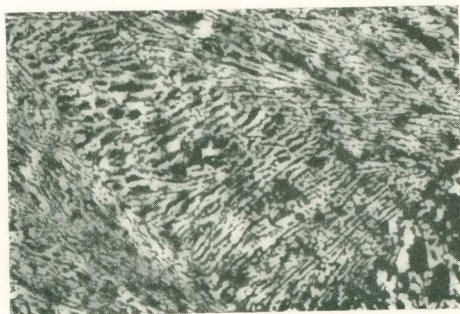
Εἰκ. 4. Κρῶμα Bi + Cd. Καμπύλαι παρέχουσι τὸ πάχος τῆς μὴ διασπασθείσης εὐτηκτικῆς στρώσεως συναρτήσῃ 1) τοῦ συνολικοῦ ἀριθμοῦ τῶν κύκλων ἀνατήξεων - στερεοποιήσεων, 2) τῆς θερμοκρασίας ἀνατήξεως καὶ 3) τῆς συχνότητος περιστροφῆς.

9.000 περιστροφῶν/min ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὴν αὐξήσιν τοῦ πάχους τῆς στρώσεως τοῦ μὴ διασπασθέντος εὐτηκτικοῦ.

Ἡ ἐπίδρασις τῆς θερμοκρασίας ἀνατήξεως καὶ συγκεκριμένως τῆς διαφορᾶς $\Delta\theta = \theta\alpha - \theta\epsilon$ ἔνθα $\theta\alpha =$ Θερμοκρασία ἀνατήξεως καὶ $\theta\epsilon =$ Θερμοκρασία εὐτηκτικοῦ μετασχηματισμοῦ, ἐπὶ τοῦ πάχους τῆς στρώσεως τοῦ μὴ διασπασθέντος εὐτηκτικοῦ, εἶναι βασική.



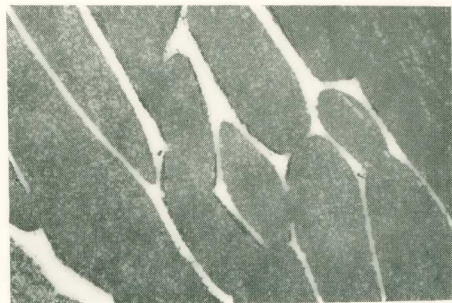
1



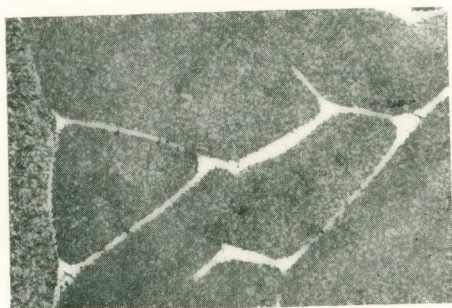
2



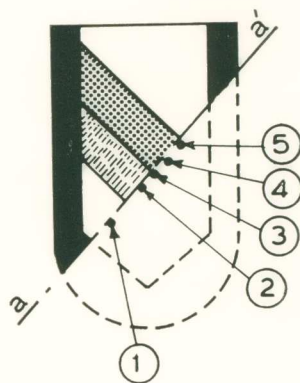
3



4

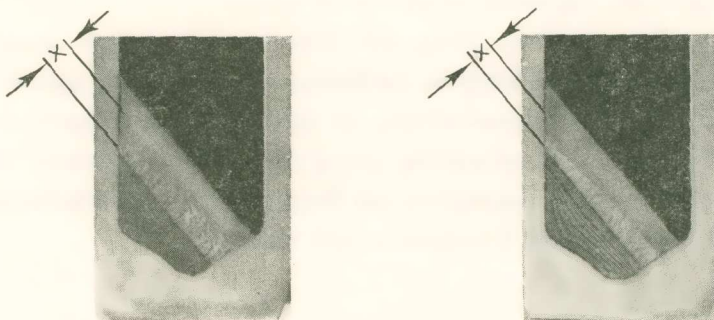


5

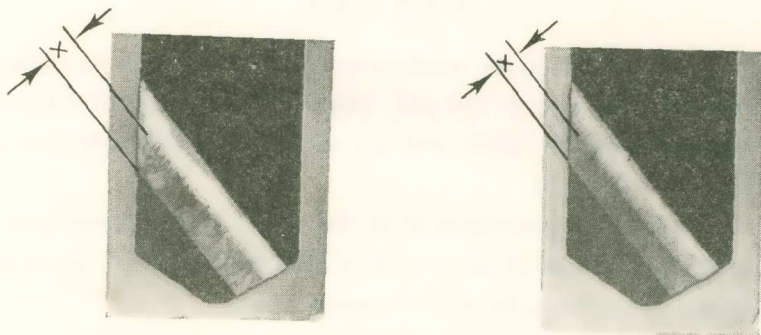


Εικ. 5. Μικρογραφίαι τών ληφθεισών στρώσεων δια τὸ διμερὲς κράμα Bi + Cd μετὰ 35 κύκλους ἀνατίξεων - στερεοποιήσεων καὶ διὰ συχνότητα περιστροφῆς 13.800 περιστροφῶν / min. Αἱ μικρογραφίαι ἐλήφθησαν εἰς τὰ σημειούμενα σημεῖα εἰς τὸ σχετικὸν σχῆμα.

Ἐλάττωσις τοῦ ΔΘ συνεπάγεται δυνατότητα ἐπιτεύξεως τελικοῦ ὀριακοῦ πάχους τῆς μὴ διασπασθείσης εὐτηκτικῆς στρώσεως μικροτέρας τιμῆς ὡς ἀποδεικνύουν τὰ πειραματικά μας ἀποτελέσματα (εἰκόνες ὑπ' ἀριθ. 6 καὶ 7).



Εἰκ. 6. Ἐπίδρασις τῆς θερμοκρασίας ἀνατήξεως ἐπὶ τοῦ πάχους τῆς μὴ διασπασθείσης εὐτηκτικῆς στρώσεως διὰ τὸ διμερὲς κράμα Bi + Sn. Συχνότης περιστροφῆς δι' ἄμφότερα τὰ δείγματα : 13.300 περιστροφαι / min. Συνολικὸς ἀριθμὸς κύκλων ἀνατήξεων - στερεοποιήσεων διὰ τὸ δείγμα (α) 43, διὰ τὸ δείγμα (β) 37. Θερμοκρασία ἀνατήξεως διὰ τὸ δείγμα (α) 167° C, διὰ τὸ δείγμα (β) 159° C. (Κλίμαξ εἰκόνων : 1/1).



Εἰκ. 7. Ἐπίδρασις τῆς θερμοκρασίας ἀνατήξεως ἐπὶ τοῦ πάχους τῆς μὴ διασπασθείσης εὐτηκτικῆς στρώσεως διὰ τὸ διμερὲς κράμα Bi + Cd. Συχνότης περιστροφῆς δι' ἄμφότερα τὰ δείγματα : 13.300 περιστροφαι / min. Συνολικὸς ἀριθμὸς ἀνατήξεων - στερεοποιήσεων : 11. Θερμοκρασία ἀνατήξεως διὰ τὸ δείγμα (α) 172° C, διὰ τὸ δείγμα (β) 164° C. (Κλίμαξ εἰκόνων : 9/10).

Δέον ἐπίσης νὰ τονισθῇ ὅτι ἡ ταχύτης ἀναθερμάνσεως καὶ ἡ μορφή τῆς καμπύλης τοῦ κύκλου θερμάνσεως - ἀποψύξεως παίζει σπουδαῖον ρόλον.

Θεωροῦμεν ὅτι τὸ φαινόμενον τοῦ διαχωρισμοῦ καθίσταται δυνατόν, καθ' ὅσον κατὰ τὴν ταχέαν ἀνάτηξιν εἰς θερμοκρασίαν ἐλαφρῶς ἀνωτέραν τῆς θερμο-

κρυστάλλου εὐτηκτικοῦ μετασχηματισμοῦ, ἀνατίθεται μόνον ἡ ζώνη τοῦ μὴ διαχωρισθέντος εὐτηκτικοῦ, ἐντὸς τῆς ὁποίας διαλύεται μικρὸν μόνον τμήμα τῶν ἐν ἐπαφῇ μετὰ τῆς ζώνης εὐρισκομένων στερεῶν διαλυμάτων. Ἐξ ἄλλου καὶ ἡ τετηγμένη ζώνη δὲν παραμένει τετηγμένη ἐπὶ μακρόν.

Ἐντὸς τῆς τετηγμένης ζώνης καὶ ἰδιαιτέρως εἰς τὰ ὅρια αὐτῆς ὑπάρχει μεγάλη ἀνομοιογένεια ἀπὸ ἀπόψεως συνθέσεως λόγω ἑλλείψεως χρόνου ὁμοιογενοποιήσεως. Αἱ ὑψηλαὶ περιεκτικότητες ἐν σχέσει πρὸς τὴν περιεκτικότητα τοῦ εὐτηκτικοῦ εἰς τὰ ὅρια τῆς τετηγμένης ζώνης εἶναι ἐκεῖναι, αἱ ὁποῖαι ἐπιτρέπουν τὴν πραγματοποίησιν τοῦ φαινομένου τοῦ διαχωρισμοῦ ὡς ἐὰν ἐπρόκειτο διὰ τὸν διαχωρισμὸν ὑποετηκτικοῦ ἢ ὑπερευτηκτικοῦ κράματος.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Κ. Κ ο ν ο φ ά γ ο ς - Σ. Π α π α μ ι χ α ή λ.— Πρακτικά Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν, **43** (1968), 390.
2. S p. P a p a m i c h a e l - C. C o n o p h a g o s.—Comptes Rendues Acad. Sc. Paris C. t. 275 (9 Oct. 1972).

R É S U M É

Par des communications antérieures des ces mêmes chercheurs ont été présentées la théorie et des prévisions sur l'ultracentrifugation des alliages en solidification ainsi que des résultats expérimentaux sur certains alliages eutectiques.

Par la présente communication on examine le mécanisme de la séparation des phases des alliages eutectiques tels que Bi + Sn et Bi + Cd et l'influence de certains facteurs fondamentaux.

La tête de la centrifugeuse est présentée à la figure 1.

La vitesse de rotation a été de 20.000 tours/min.

Le chauffage électrique est extérieure.

La séparation des phases s'obtient par des cycles rapides de ré-fusions - solidifications (Durée de réfusioin 5 minutes, de solidification 15 minutes).

À la figure 2 on donne le résultat obtenu pour l'alliage Bi + Cd après 11 - 21 - 35 et 45 cycles. On observe finalement deux couches, de Cadmium et de Bismuth et une autre couche intermédiaire de l'eutectique non séparé.

On constate que l'épaisseur de cette dernière couche diminue si la vitesse de rotation augmente. Si nous appelons $\Delta\theta$ la différence entre la température du cycle de réfusioin et la température eutectique, on constate que l'épaisseur de la couche de l'eutectique citée diminue si $\Delta\theta$ diminue.

Les résultats expérimentaux sont présentés aux figures 3 et 4.

Le temps de réalisation du cycle réfusioin-solidification joue un rôle important. Une courte durée du cycle favorise l'opération en empêchant l'accomplissement de la diffusion.

★

Ὁ Ἀκαδημαϊκὸς κ. **Καίσι. Ἀλεξόπουλος**, παρουσιάζων τὴν ἀνωτέρω ἀνακοίνωσιν, εἶπε τὰ ἑξῆς :

«Πρὸ τετραετίας εἶχον τὴν τιμὴν νὰ ἀνακοινώσω εἰς τὴν Ἀκαδημίαν Ἀθηνῶν ἐργασίαν τῶν κ. κ. Κ. Κονοφάγου, καθηγητοῦ τοῦ Ἐθνικοῦ Μετσοβίου Πολυτεχνείου καὶ νῦν κοσμήτορος τῆς Σχολῆς Χημικῶν Μηχανικῶν, καὶ Σ. Παπαμιχαήλ, ἐπιμελητοῦ, ἐπὶ ἰδιαζόντων φαινομένων τὰ ὁποῖα ἀναμένονται εἰς μεταλλικὰ κράματα ὑποβαλλόμενα εἰς φυγοκέντροσιν. Ἡ θεωρητικὴ ἐκείνη ἐργασία βασιζομένη ἐπὶ τῆς μελέτης τῶν διαγραμμάτων φάσεων κατέληγε εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι ρυθμιζομένη ψῦξις, καταλήγουσα εἰς βραδεῖαν στερεοποίησιν, θὰ ἰδύνατο νὰ ἀποτελέσῃ μέθοδον καθάρσεως τοῦ ἐνὸς τῶν δύο μετάλλων, ἐφ' ὅσον τὸ ὑλικὸν θὰ εὐρίσκητο ἐντὸς πεδίου βαρῦτητος τεχνητῶς ἠῦξημένου, τὸ δὲ διάγραμμα φάσεων θὰ εἶχεν ἀπλῆν μορφήν.

Ἐὰν ἀντιθέτως τὸ διάγραμμα προέβλεπε ὑπαρξιν εὐτήκτου κράματος, τότε ἡ μέθοδος θὰ ἔδιδε κατὰ τὴν πῆξιν στερεὰν φάσιν ἐμπλουτισμένην εἰς καθαρὸν εὐτήκτον κράμα.

Ἡ θεωρία προέβλεπε ἰδιαιτέρως ἀποτελεσματικὸν διαχωρισμὸν ἐὰν τὰ εἰδικὰ βάρη τῶν δύο φάσεων — στερεᾶς καὶ ὑγρᾶς — παρουσίαζον μεγάλας διαφοράς.

Ἐν τῷ μεταξύ ἐγένοντο πειράματα τὰ ὁποῖα ἐπηλήθευσαν πλήρως τὰς θεωρητικὰς προβλέψεις. Ὡς εὐρέθη, διαχωρισμὸς ἐπέρχεται, ἀλλὰ ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ἐπανειλημμένων ἀνατήξεων. Τὰ ἀρχικὰ ἀποτελέσματα ἀνεκοινώθησαν εἰς τὴν Ἀκαδημίαν Ἐπιστημῶν τῶν Παρισίων ὑπὸ τοῦ Ἀκαδημαϊκοῦ κ. Paul Bastien.

Σήμερον ἔχω τὴν τιμὴν νὰ ἀνακοινώσω ἀπόψεις τῶν ἀνωτέρω ἐρευνητῶν ἐπὶ νεωτέρων πειραματικῶν ἀποτελεσμάτων των καὶ συγκεκριμένως ἐπὶ ἀποτελεσμάτων διασπάσεως διμερῶν κραμάτων εὐτηκτικῆς συνθέσεως. Τὰ εὐτηκτικῆς συν-

θέσεως διμερῆ κράματα ἐθεωρεῖτο ὅτι δὲν διασπῶνται διὰ φυσικῶν μεθόδων. Δὲν διασπῶνται π. χ. διὰ τῆς μεθόδου τῆς τήξεως κατὰ ζώνας.

Εἰς τεχνητὸν πεδῖον βαρύτητος ἐντάσεως τῆς τάξεως τῶν $20.000 \times g$ διεπιστώθη ἡ διάσπασις π. χ. τοῦ εὐτηκτικοῦ κράματος $Bi + Sn$ εἰς τὰ μέταλλα ἐκ τῶν ὁποίων τοῦτο ἀποτελεῖται ἦτοι τὸ Bi καὶ τὸν Sn .

Τὸ αὐτὸ παρετηρήθη καὶ διὰ τὸ κράμα $Bi + Cd$.

Διεπιστώθη ὅτι τοῦτο δὲν ἐπιτυγχάνεται διὰ μιᾶς καὶ μόνης, ἔστω καὶ βραδυτάτης πήξεως, ἐπιτυγχάνεται ὅμως δι' ἰδιαιτέρας τεχνικῆς, συνισταμένης ἐξ ἐπαλειμμένων κύκλων ταχειῶν ἀνατήξεων καὶ στερεοποιήσεων.

Οἱ ἐρευνηταὶ εἰς τὴν ἐργασίαν ταύτην ἐρμηνεύουσι τὸ φαινόμενον τοῦ διαχωρισμοῦ τῶν μετάλλων διὰ τῆς μεθόδου των καὶ δίδουσι τὰ πειραματικὰ ἀποτελέσματα, ἐπὶ τοῦ ρόλου τῶν κυρίων παραγόντων, οἱ ὁποῖοι διέπουν τὸ φαινόμενον.

Τὰ ἤδη ἐπιτευχθέντα ἀποτελέσματα εἶναι ἰδιαιτέρως ἐνδιαφέροντα καὶ διαφαίνεται ἡ δυνατότης νὰ χρησιμοποιηθῶσιν καὶ εἰς πρακτικὰς μεταλλουργικὰς ἐφαρμογὰς.

Ὡς γνωρίζομεν, διὰ τὴν συνέχισιν τῶν ἐρευνῶν των οἱ ἐρευνηταὶ προβλέπουν τὴν κατασκευὴν ἐιδικῆς φυγοκεντρικῆς μηχανῆς δυναμένης νὰ περιστρέφεται μὲ ταχύτητα τῆς τάξεως τῶν 40.000 περιστροφῶν' *min* καὶ ἐχούσης τὴν δυνατότητα συγχρόνου θερμάνσεως ἕως $1000^{\circ} C$.