

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ

П. А. САВИНЦЕВ

(Представлено научным семинаром по диэлектрикам)

Эвтектики имеют большое практическое применение. Многие технически важные сплавы содержат одну или несколько эвтектик.

Одним из интересных свойств эвтектик является их низкоплавкость: эвтектики имеют температуру плавления более низкую, чем температура плавления компонент. Считалось, что эта особенность эвтектик объясняется свойствами эвтектических структур, которые образуются из жидкого расплава при его затвердевании [1].

Опытами [2] было показано, что эвтектическое плавление можно наблюдать и тогда, когда нет готовых эвтектических структур. Плавление имеет место в контакте двух и более веществ, обладающих взаимной ограниченной растворимостью в твердом состоянии и растворяющихся друг в друге в жидком состоянии, при нагревании контакта до температуры много меньшей температуры плавления компонент. Это явление было названо [3] явлением (эффектом) контактного плавления. Исследования показали, что температура контактного плавления совпадает с температурой эвтектического плавления.

Явление контактного плавления было использовано в работе [4] для определения температуры плавления большого числа органических эвтектик. Авторы [4] указывают на то, что обычный метод определения температур плавления эвтектик путем наблюдения за кривыми охлаждения сплавов реагирующих компонент оказался непригодным вследствие того, что при сплавлении компонент образуются сложные по своему составу системы, содержащие помимо основных продуктов реакции также и вещества, образующиеся в результате дальнейших последовательных превращений, и вещества, выделяющиеся в процессе реакции.

Нами была показана [5] связь некоторых свойств кристаллов и сплавов с молекулярной концентрацией $\alpha = \frac{D}{M} 10^3$, где D — плот-

ность, а M — молекулярный вес вещества. Представляет интерес исследовать связь температуры контактного плавления с величиной α . В опытах [2] контактное плавление наблюдалось при любом соотношении компонент. Это дает право под величиной α эвтектик понимать величину пропорциональную $(\alpha_1 + \alpha_2)$, где α_1 и α_2 — молекулярная концентрация веществ, образующих эвтектику.

Сопоставление температуры контактного плавления с $(\alpha_1 + \alpha_2)$ в случае большого количества пар идет лучше, если одна из компонент остается постоянной и, следовательно, остается неизменной величина α_1 . В табл. 1 сделано сопоставление температуры контактного эвтектического плавления с величиной $(\alpha_1 + \alpha_2)$. Из табл. 1 видно, что с увеличением молекулярной концентрации $(\alpha_1 + \alpha_2)$ повышается температура контактного плавления. При сопоставлениях, выполненных в табл. 1, различаются случаи, когда $\alpha_1 > \alpha_2$ и когда $\alpha_1 < \alpha_2$.

Таблица 1

Сопоставление температуры контактного плавления с молекулярной концентрацией $(\alpha_1 + \alpha_2)$

Система	t пл. °C	$(\alpha_1 + \alpha_2)$ см ⁻³ моль		Система	t пл. °C	$(\alpha_1 + \alpha_2)$ см ⁻³ моль	
		$\alpha_1 > \alpha_2$	$\alpha_1 < \alpha_2$			$\alpha_1 > \alpha_2$	$\alpha_1 < \alpha_2$
Bi—Pb Bi—Sn Bi—Cd	125 139 144	— — —	102 108 124	Cu—Sb Cu—P Cu—Ag *Cu—Mn	535 707 779 862	195 210 238 274	— — — —
Sn—Cd Sn—Zn	177 199	— —	138 166	Fe—S Fe—Ti *Fe—V	985 1430 1442	203 233 253	— — —
n—B n—Pb	139 183	108 116	— —	Fe—C Fe—B	1145 1165	330 352	— —
Cd—Bi Cd—Sn	144 177	124 138	— —	*LiCl—NaCl LiCl—KCl LiCl—RbCl	552 352 312	86 75 45	— — —
Zn—Sn Zn—Cd	199 266	171 182	— —	*KCl—KBr *KCl—KJ	716 584	48 45	— —
Pb—Sn Pb—Cd	183 248	— —	116 132	RbCl—NaCl *RbCl—CsCl	541 440	— —	60 47
Ag—Bi Ag—Ti Ag—As Ag—Si	262 287 540 830	145 156 160 183	— — — —	*KBr—KJ KBr—KF KBr—LiBr	589 581 348	41 — —	— 63 62
Ag—Cu Ag—Be	779 878	— —	238 303	KOH—KBr KOH—KJ	300 250	60 57	—
Au—Ti Au—Si	120 370	156 183	—				
*Au—Cu Au—Ni	895 950	238 247	— —				

* Твердые растворы с понижающимся ликвидусом.

Контактное плавление объясняется [6] с помощью гипотезы о взаимодействии между однородными и разнородными атомами: при температуре ниже эвтектической преобладает взаимодействие между однородными атомами, а при температуре выше эвтектической, наоборот, — между разнородными атомами. Температура перехода от одного типа взаимодействия между частицами к другому типу взаимодействия зависит от концентрации частиц, образующих кристаллы: чем больше концентрация частиц, тем выше температура, при которой имеет место изменение в типе взаимодействия.

Следует обратить внимание на то, что в табл. 1 представлены и твердые растворы, которые обладают температурой плавления более низкой, чем температура плавления компонент. В этом отношении данные твердые растворы схожи по своим свойствам с эвтектиками. К числу рассматриваемых твердых растворов относится большинство твердых растворов, образованных щелочно-галогидными солями.

Таблица 2

Сопоставление температуры контактного плавления на границе двойная эвтектика — третья компонента, образующих тройную эвтектику, с молекулярной концентрацией третьей компоненты

Система	t пл. эвт. °C	α_3 см ⁻³ моль
(Bi—Cd)—Pb	92,6	55
(Bi—Cd)—Sn	104,4	61
(Bi—Sn)—Pb	97,5	55
(Bi—Sn)—Cd	104,4	77
(Sn—Cd)—Bi	104,4	47
(Sn—Cd)—Pb	146,4	55
(Sn—Cd)—Zn	164,7	105
(Pb—Cd)—Bi	92,6	47
(Pb—Cd)—Sn	146,4	61
(Pb—Sn)—Bi	97,5	47
(Pb—Sn)—Cd	146,2	77

Контактное плавление удалось наблюдать и для веществ, образующих тройные эвтектики. В этих опытах [3] приводились в соприкосновение порошинки трех веществ или же контактировали кусочки двойных эвтектик с третьим веществом, образующие между собой тройную эвтектику. При сопоставлении молекулярной концентрации с температурой контактного плавления трех веществ предполагается наличие двойной эвтектики. В этом случае температуру контактного плавления можно связать с молекулярной концентрацией третьей компоненты. Из табл. 2 следует, что с увеличением α_3 температура контактного плавления повышается.

В табл. 3 сопоставлены температура перехода двойных эвтектических сплавов свинца в сверхпроводящее

состояние с молекулярной концентрацией ($\alpha_1 + \alpha_2$).

Для построения табл. 3 использованы данные [7]. Из табл. 3 следует, что с увеличением ($\alpha_1 + \alpha_2$) температура перехода понижается.

Молекулярная концентрация ($\alpha_1 + \alpha_2$) связана с механическими свойствами эвтектических сплавов. В. П. Шишкин с сотрудниками [8—10] определяли твердость по Бринелю сплавов висмут-олово, кадмий-висмут, кадмий-свинец, кадмий-олово, свинец-олово, олово-цинк, кадмий-цинк. Связь между твердостью сплавов Н и температурой испытания t , установленная [8], имеет вид:

$$H = ke^{-\beta t},$$

где k — константа для данного сплава,
 β — температурный коэффициент твердости.

Таблица 3

Сопоставление температуры перехода двойных эвтектических сплавов свинца в сверхпроводящее состояние с молекулярной концентрацией ($\alpha_1 + \alpha_2$)

Сплавы	Pb—As	Pb—P	Pb—Ag	Pb—Au
T °абс.	8,4	7,8	7,2	7,0
$(\alpha_1 + \alpha_2)$ см ⁻³ моль $\alpha_1 < \alpha_2$	117	125	152,6	152,8

В. П. Шишочкин и В. А. Агеева [9] нашли для сплавов системы свинец-висмут, что температурный коэффициент твердости имеет наибольшее значение для сплава, имеющего эвтектический состав. Эти результаты они объясняют предположением о существовании зависимости между температурным коэффициентом твердости и температурой плавления сплава: чем меньше температура плавления, тем выше температурный коэффициент.

В. П. Шишочкин, И. Р. Коган и П. А. Вихорева [10] провели исследование с системой цинк-кадмий при условии предварительного длительного отжига образцов (460 час). В этой системе наибольший температурный коэффициент твердости имеет сплав эвтектического состава.

В табл. 4 сопоставлены температурный коэффициент твердости по Бринелю β двойных эвтектических сплавов с молекулярной концентрацией компонент ($\alpha_1 + \alpha_2$). Из табл. 4 видно, что с увеличением молекулярной концентрации абсолютное значение температурного коэффициента твердости уменьшается.

В. П. Шишочкин и И. Д. Запорожец [11] определили твердость по Бринелю при различных температурах нескольких тройных и одной четверной эвтектик. Они нашли, что температурный коэффициент твердости тройных эвтектических сплавов еще в большей степени превышает температурный коэффициент твердости компонент, чем температурный коэффициент двойных сплавов. Если для двойных эвтектических сплавов коэффициент β в 2—3 раза больше β чистых металлов, то для тройных эвтектических сплавов он больше в 3—4 раза, для четверного эвтектического сплава в 4—5 раз больше β чистых металлов. В результате отжига, продолжавшегося в течение 120—240 часов при температуре на 20—30° ниже эвтектической, твердость и температурный коэффициент твердости уменьшались, однако уменьшение было не слишком велико.

В табл. 4 сопоставлены температурный коэффициент твердости по Бринелю тройных эвтектических сплавов с молекулярной концентрацией α_3 третьей компоненты.

Из табл. 4 видно, что в каждой группе сплавов с увеличением α_3 уменьшается абсолютное значение температурного коэффициента твердости по Бринелю.

Таким образом, молекулярная концентрация может рассматриваться как величина, характеризующая многие свойства эвтектических сплавов. С увеличением молекулярной концентрации растет температура плавления двойных и тройных эвтектик, убывает температура

перехода в сверхпроводящее состояние двойных эвтектических сплавов свинца, уменьшается абсолютное значение температурного коэффициента твердости по Бринелю двойных и тройных эвтектических сплавов.

Таблица 4

Сопоставление температурного коэффициента твердости по Бринелю эвтектических сплавов с молекулярной концентрацией

Сплавы	$-\beta \cdot 10^4$	$(\alpha_1 + \alpha_2) \text{ см}^{-3} \text{ моль}$		$\alpha_3 \text{ см}^{-3} \text{ моль}$
		$\alpha_1 > \alpha_2$	$\alpha_1 < \alpha_2$	
Pb—Cd	57	—	132	—
Pb—Sn	75	—	116	—
Cd—Sn	53	138	—	—
Cd—Pb	57	132	—	—
Cd—Bi	88	124	—	—
Bi—Cd	88	—	124	—
Bi—Sn	117	—	108	—
Sn—Pb	77	116	—	—
Sn—Bi	117	108	—	—
(Bi—Cd)—Pb	128	—	—	55
(Bi—Cd)—Zn	63	—	—	105
(Pb—Bi)—Sn	131	—	—	61
(Pb—Bi)—Cd	128	—	—	77
(Pb—Sn)—Bi	131	—	—	47
(Pb—Sn)—Cd	73	—	—	77

ЛИТЕРАТУРА

1. Технический словарь для работников тяжелой промышленности, 1847, 1939.
2. Саратовкин Д. Д. и Савинцев П. А. Образование жидкой фазы в месте контакта двух кристаллов, составляющих эвтектическую пару. ДАН СССР, **33**, № 4, 1951.
3. Саратовкин Д. Д. и Савинцев П. А. Эффект контактного плавления как причина низкотемпературности эвтектик, ДАН СССР, **58**, № 9, 1947.
4. Глузман М. Х., Гершунс А. Л., Палатник М. С., Плоткина Д. Е. и Мильнер Р. С. Квазиравновесные эвтектики в системах типа ангидрид-амин. ЖФХ., **27**, в. 9, 1304, 1953.
5. Савинцев П. А. К вопросу о связи электрической прочности кристаллов с их поверхностной энергией. Изв. Томского политехн. ин-та, **91**, 199, 1956.
6. Савинцев П. А. К вопросу о контактном плавлении веществ, дающих эвтектики. Изв. Томского политехн. ин-та, **68**, в. 1, 190, 1951.
7. Сборник физических констант под редакцией Я. Г. Дорфмана и С. Э. Фриша, 1937.
8. Шишочкин В. П. О твердости металлов и их сплавов при различной температуре. Цветные металлы, № 4, 483, 1930.

9. Шишкин В. П. и Агеева В. А. Твердость легкоплавких металлических сплавов при различных температурах. Цветные металлы № 2, 119, 1932.
10. Шишкин В. П., Коган И. Р. и Вихорева П. А. Температурный ход упрочнения при пластической деформации сплавов, ЖТФ, 7, в. 5, 477, 1937.
11. Шишкин В. П. и Запорожец И. Д. Температурный коэффициент твердости эвтектических сплавов. Цветные металлы № 5 — 6, 88, 1937.
-