

О ПРИРОДЕ И ЛИНЕЙНОЙ СКОРОСТИ КОНТАКТНОГО ПЛАВЛЕНИЯ

П. А. САВИНЦЕВ, В. Е. АВЕРИЧЕВА, В. Я. ЗЛЕНКО, А. В. ВЯТКИНА

(Представлено научным семинаром радиотехнического факультета)

Контактное плавление веществ нашло применение в практике как метод получения новых сплавов [1] и как метод физико-химического анализа [2]. Однако природа контактного плавления до сих пор не раскрыта.

Было высказано предположение о том, что контактное плавление щелочно-галогидных кристаллов, образующих непрерывные ряды твердых растворов, сводится к образованию низкоплавкого твердого раствора в результате взаимной диффузии компонентов [3].

Наши опыты показали, что механизмы контактного плавления кристаллов с неограниченной растворимостью и кристаллов, образующих эвтектические сплавы, сходны.

Использован метод снятия рентгенограмм при высоких температурах, разработанный в институте Общей и неорганической химии АН СССР [4].

Исследуемые кристаллы растирались в мелкий порошок, засыпались в тонкостенный кварцевый капилляр с внутренним диаметром 0,4—0,6 мм и помещались в рентгеновскую камеру конструкции, описанной в [4]. Образцы нагревались до заданной температуры и выдерживались при этой температуре во время экспозиции 1,3—2,5 часа.

На рентгенограммах смеси порошков KCl и NaCl, снятых при 20°, 300°, 600°, обнаружены только линии компонентов, а при 635°C, т. е. при температуре на 25° меньшей температуры контактного плавления этих кристаллов, линии компонентов отсутствуют, вместо них появились линии твердого раствора.

По сведениям, имеющимся в литературе [5], кристаллы KCl и KJ образуют систему с ограниченной растворимостью, содержащую простую эвтектику. Контактное плавление кристаллов этой системы происходит при 600°C. Нами сняты рентгенограммы KCl, KJ эвтектического сплава и эвтектической смеси порошков этих кристаллов при температурах 20°, 300°, 550°, 580°. Ни при одной температуре на рентгенограммах сплава и смеси не обнаружено образования однородного твердого раствора компонентов. Однако при температуре $t \gg 550^\circ\text{C}$ линии рентгенограмм сплава и смеси смещены относительно линий рентгенограмм чистых KCl и KJ, снятых при этих же температурах, следовательно, периоды решеток KCl и KJ, содержащихся в сплаве

и в смеси, отличаются от периодов решеток чистых компонентов. Данные приведены в табл. 1.

При 300° изменение периодов решеток кристаллов происходит за счет теплового расширения, однако при $t \geq 550^\circ$ заметно проявляется действие диффузионного фактора, за счет которого период KCl в сплаве увеличивается быстрее, чем у чистого KCl, а период KI в сплаве уменьшается.

Процесс диффузии в кристаллах KCl—KBr, NaCl—NaBr, KCl—KI, приведенных в соприкосновение, изучался при температурах, близких к температуре контактного плавления.

Исследуемые монокристаллы порознь нагревались до заданной температуры, затем приводились в контакт и выдерживались при этой же температуре различное время (от 6 до 260 минут), по прошествии которого определялся состав на поверхности каждого из кристаллов. Использован рентгенографический метод обратной съемки.

Таблица 1
Изменение периода решеток KCl и KI в зависимости от температуры

Кристаллы	Температура опыта, °C	Период решетки, a (Å)		
		чистого комп.	в сплаве	в смеси
KCl	20	6,280	6,280	6,280
	300	6,306	6,306	6,306
	550	6,354	6,374	6,374
	570	—	6,446	—
	580	—	6,479	—
KI	20	7,050	7,050	7,050
	300	7,115	7,115	7,115
	550	7,213	7,080	7,080
	570	—	7,090	—
	580	—	7,010	—

Во всех случаях на поверхности кристаллов обнаружено образование твердых растворов, состав которых зависел от времени контактирования и температуры. Так, на поверхности кристалла KCl при температуре контактирования на 50°С меньшей, чем температура контактного плавления, за 200 минут образуется твердый раствор состава 60% мол KBr + 40% мол KCl, который соответствует твердому раствору минимума диаграммы плавкости системы KCl—KBr. На поверхности второго кристалла (KBr) образуется твердый раствор состава 30% мол KCl—70% мол KBr.

Время, требующееся для образования твердых растворов таких составов, уменьшается по мере приближения температуры опыта к температуре контактного плавления. При температуре контактного плавления образование указанных слоев происходит за несколько минут.

Аналогичные результаты получены для кристаллов NaCl и NaBr.

В случае контактирования кристаллов KCl и KI на поверхности каждого из них образуются ограниченные твердые растворы. В поверхностном слое KCl (толщиной $3 \cdot 10^{-3}$ см) при 550°, максимальное содержание KI составило 32% мол. При этих же условиях в поверхностном слое KI обнаружено только 12% мол KCl.

Рентгенографическое исследование смесей щелочно-галогидных кристаллов, проведенное при высоких температурах, а также изучение процессов диффузии при температурах, близких к температуре контактного плавления, показали наличие подготовительной стадии процесса контактного плавления, состоящей в растворении твердых компонентов.

Этот процесс имеет место как у кристаллов, образующих непрерывный ряд твердых растворов (NaCl—KCl, KBr—KCl, NaCl—NaBr), так и образующих эвтектические сплавы (KCl—KJ) и протекает с большей скоростью при температурах, близких к температуре контактного плавления.

Очевидно такой же процесс имеет место и во всех других системах, в которых обнаруживается контактное плавление.

Наличие контактного плавления может рассматриваться, как доказательство существования взаимной растворимости компонентов. Это подтверждено опытами по измерению теплоты образования эвтектического сплава KCl—K₂CrO₄, компоненты которого считаются взаимно нерастворимыми. Кроме этого, измерена теплота образования эвтектического сплава KCl—KJ. Использована методика, разработанная и описанная Иванкиной М. С. [6]. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Теплота образования твердых эвтектических сплавов

Сплавы	Время хранения (час)	Теплота образования, ккал/моль
KCl — K ₂ CrO ₄	до 24	0,250 ± 0,080
	до 72	0,180 ± 0,030
	до 220	0,08 ± 0,01
KCl — KJ	до 120	0,18 ± 0,07

Теплота образования эвтектического сплава KCl—KJ не зависит от времени; теплота образования эвтектического сплава KCl—K₂CrO₄ резко уменьшается со временем хранения.

Определена скорость контактного плавления легкоплавких металлов в зависимости от температуры.

Кристаллы нагревались порознь до температуры, превышающей температуру контактного плавления на определенное число градусов (перегрев Δt), а затем приводились в соприкосновение. Определялось время, в течение которого верхний образец высотой в 1,5 мм полностью расплавлялся при постоянной температуре перегрева. За величину линейной скорости контактного плавления v принято отношение высоты образца ко времени расплавления.

При перегреве, превышающем 5°C, линейная скорость контактного плавления зависит от температуры t по закону:

$$v = Ae^{-\frac{U}{RT}} \quad (1)$$

Значения энергии активации U и температуры контактного плавления приведены в табл. 3.

Линейная скорость контактного плавления возрастает при перемещении верхнего образца по поверхности нижнего, увеличивается с уменьшением площади соприкосновения компонентов, увеличивается

с увеличением давления на образцы. Энергия активации от всех перечисленных факторов не зависит и остается постоянной для данной пары металлов. Однако энергия активации растет с увеличением молекулярной концентрации компонентов (табл. 4) [7].

Таблица 3

Линейная скорость контактного плавления

Система	$t_{к.п.}$	$U \left(\frac{\text{ккал}}{\text{гатом}} \right)$	$v \left(\frac{\text{см}}{\text{сек}} \right)$	$\Delta t^\circ \text{C}$
Sn — In	119	55,9	$7,14 \cdot 10^{-4}$	11
Sn — Bi	140	102,3	$6,21 \cdot 10^{-4}$	11
Sn — Pb	183	133,2	$2,77 \cdot 10^{-4}$	11
Pb — Bi	125	78,5	$0,87 \cdot 10^{-4}$	11
Cd — Bi	144	148,3	$2,24 \cdot 10^{-4}$	11
(Sn — Pb) — Bi	96	39,7	$4,4 \cdot 10^{-5}$	18
(Sn — Pb) — Cd	145	59,8	$13 \cdot 10^{-5}$	12

При перегреве, меньше чем 5°C , наблюдается более резкая, чем в формуле (1), зависимость линейной скорости контактного плавления от температуры.

Таблица 4

Сопоставление энергии активации с молекулярной концентрацией

Компоненты		Молекулярная концентрация			$U \left(\frac{\text{ккал}}{\text{гатом}} \right)$
I	II	α_1	$\alpha_2 > \alpha_1$	$\alpha_2 < \alpha_1$	
Sn	Bi	61		47	102,3
Sn	Pb	61		55	133,2
Sn	In	61	64		55,9
Sn	Cd	61	77		90,9
Bi	Pb	47	55		78,5
Bi	Sn	47	61		102,3
Bi	Cd	47	77		148,3

Линейная скорость контактного плавления и энергия активации уменьшаются с увеличением числа компонентов в системе (табл. 3).

На основании всего изложенного можно сделать следующие выводы.

Первая стадия процесса контактного плавления заканчивается образованием на границе соприкосновения кристаллов слоя, соответствующего сплаву с минимальной температурой плавления. Вслед за этим появляется жидкая прослойка, и дальнейшее протекание процесса контактного плавления должно быть связано с растворением твердых компонентов в образовавшейся жидкости.

Для характеристики этой стадии процесса контактного плавления может быть использована линейная скорость контактного плавления, связанная с физико-химическими характеристиками компонентов и их расплава.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воробьев А. А., Вяткина А. В., Савинцев П. А., Легкоплавкие сплавы на основе многокомпонентных эвтектик и твердых растворов. Удостоверение о регистрации № 10136 от 17. VII—58 г., выданное комитетом по делам изобретений и открытий при Совете Министров СССР.
 2. Глузман М. X. и Рубцова В. П., Определение эвтектического плавления трех- и четырехкомпонентных органических систем.
 3. Саратовкин Д. Д., О контактном плавлении веществ, дающих твердые растворы, Изв. вузов, Физика, № 2, 176, 1958.
 4. Кузнецов В. Г., Рентгенографический анализ при высоких и низких температурах, ЖНХ, 1, № 7, 1956.
 5. Радищев В. П., Об обменном разложении в отсутствие растворителя, ЖОХ, т. 5, в. 4, 1935.
 6. Иванкина М. С., Зависимость теплоты образования твердых растворов щелочно-галогидных солей от их состава, Изв. вузов, Физика, № 3, 165, 1958.
 7. Савинцев П. А., О связи физических свойств кристаллов с молекулярной концентрацией, ДАН СССР, т. 110, № 5, 1956.
-