

К ВОПРОСУ О ПЛАВЛЕНИИ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

Д. Д. САРАТОВКИН и П. А. САВИНЦЕВ

Введение

Исследованиям эвтектических сплавов посвящено много работ, однако до сих пор не выяснен вопрос о причинах их низкоплавкости. В большинстве случаев эту низкоплавкость пытаются объяснить свойствами эвтектической структуры.

Мы подошли к вопросу об образовании и плавлении эвтектик с точки зрения современной теории строения твердого тела, изложенной в последнее время, главным образом, в работах советского ученого Я. И. Френкеля. Поэтому описанию наших экспериментов мы предпосылаем краткое изложение вопроса о строении реальных кристаллических тел и жидкостей и о механизме плавления.

Строение реальных кристаллических тел

Кристаллическим телам обычно приписывается правильное строение в виде пространственной решетки, в узлах которой расположены атомы. Тепловое движение объясняется колебаниями атомов около положения равновесия. Теория такого правильного строения кристаллов не может объяснить целый ряд процессов, происходящих в твердых телах, как например, испарение, растворение, диффузию. Для объяснения этих процессов следует отказаться от представления, согласно которому атомы кристалла лишь совершают малые колебания около положения равновесия. Надо полагать возможными значительные перемещения необратимого вида, которые связаны с отходом атомов от первоначального положения равновесия.

Атом, оторвавшийся от положения равновесия, переходит в новое положение равновесия в ранее свободном узле, или междоузлии. Такие переходы связаны с возникновением изъянов правильной кристаллической решетки в виде „дырок“, т. е. свободных внутренних узлов решетки, или же в форме дислоцированных атомов, т. е. атомов, внедрившихся в промежутки между узлами. Это может происходить как внутри кристалла, так и на его поверхности. Первое было рассмотрено А. Ф. Иоффе [7] в 1923 г. и названо им диссоциацией кристаллов. Диссоциация не может считаться законченной до тех пор, пока дислоцированный атом находится в непосредственной близости от покинутой им дырки, поэтому такое положение называется преддиссоциацией [1]. За нею может последовать или полная диссоциация, когда дислоцированный атом переместится в положение, более удаленное от исходного узла, или рекомбинация атома с дыркой, т. е. возвращение атома в исходное положение. Полная диссоциация может быть осуществлена не только путем перемещения дислоцированного атома, а также путем перехода оставленной им дырки в более удаленный узел решетки, в результате перехода атома, находившегося в этом узле, в узел, оставленный дислоцированным атомом [8]. Когда дислоцированный атом и его дырка не находятся в непосред-

ственной близости друг от друга, их можно считать полностью диссоциированными и они могут перемещаться независимо друг от друга.

Если внутри кристалла дислоцированные атомы и дырки возникают совместно, то на поверхности кристалла они могут образовываться независимо друг от друга. Перемещение их внутрь кристалла, по междоузлиям или узлам, ведет к образованию двух независимых видов нарушений структуры кристалла.

Дырки могут возникать также путем процесса „растворения в кристалле окружающей пустоты“ [1]. Этот процесс начинается со смещения поверхностного атома наружу без отрыва от поверхности кристалла и с укрепления на поверхности исходного слоя, что дает начало образованию более наружного слоя. В результате этого появляется „дырка“, как бы адсорбированная на поверхности кристалла, которая затем замещается атомом, находившимся ранее под ней. В итоге дырка как бы поглощается кристаллом из окружающего пространства.

Процесс возникновения дислоцированных атомов может идти независимо от образования дырок. Он аналогичен проникновению дырок с поверхности в глубь кристалла и начинается с перехода одного из поверхностных атомов в ближайшее междоузлие. После этого данный атом может переместиться в соседнее междоузлие, лежащее дальше от поверхности кристалла. Энергия связи, при перемещении по междоузлиям, практически не меняется.

На первый взгляд кажется, что атом не может поместиться в междоузлиях решетки, особенно в случае решетки компактноупакованной. Это было бы верно, если бы недислоцированные атомы были прочно связаны с узлами решетки. На самом деле они могут смещаться из своих нормальных положений под действием дислоцированного атома так, чтобы дать ему необходимое место. Вследствие этого дислоцированный атом окружен упруго-напряженной областью.

Число дырок N' и дислоцированных атомов N'' в кристалле с общим числом атомов N определяется его температурой и объемом или давлением. Значения N' и N'' могут быть не одинаковы, ибо как дырки, так и дислоцированные атомы, возникшие внутри кристалла, могут диффундировать независимо друг от друга к его поверхности и исчезать на ней, если число их превышает статистически равновесное значение; точно так же, как дополнительные дырки или дислоцированные атомы могут диффундировать от поверхности кристалла внутрь, возникая путем „растворения пустоты“ или „саморастворения“, т. е. перехода атомов поверхностного слоя в междоузлия. Следовательно, при данной температуре и давлении, реальный кристалл в состоянии статистического равновесия можно рассматривать как „насыщенный раствор“ N' дырок и N'' дислоцированных атомов в кристаллической решетке, состоящей из $N - N''$ правильно расположенных атомов и содержащей $N - N'' + N'$ узлов, между которыми могут распределяться эти атомы и дырки.

Дырки образуют в кристаллической решетке твердый раствор типа замещения, в том смысле, что каждая дырка замещает отсутствующий атом решетки. Дислоцированные атомы образуют твердый раствор типа внедрения, располагаясь в междоузлиях, т. е. внедряясь в решетку. Образование дырок связано с увеличением макроскопического объема кристалла, а образование дислоцированных атомов — с уменьшением.

При внезапном понижении температуры кристалла дырки и дислоцированные атомы образуют своего рода пересыщенный раствор, который должен приближаться к новой точке насыщения путем рекомбинации и диффузии. При этом лишние дырки могут коагулировать друг с другом, образуя микроскопические полости внутри кристалла, со значительной внутренней поверхностью.

Тепловое движение атомов кристалла

Нарушители порядка в кристалле (дырки и дислоцированные атомы) сохраняют свое положение только в течение некоторого среднего времени τ . После этого они переходят в одно из эквивалентных положений на расстояние δ . Число эквивалентных положений равно координационному числу решетки, т. е. числу ближайших соседей. Отношение $\frac{\delta}{\tau}$ может рас-

сматриваться как средняя скорость движения „нарушителя“ в кристаллической решетке. Это движение носит беспорядочный характер, ибо последовательные перемещения, из которых оно складывается, имеют независимые друг от друга направления. Перемещение „нарушителей“, таким образом, можно рассматривать как движение молекул газа и уподобить средней длине свободного пробега λ . Отличие будет то, что в газе длины пробегов не одинаковы, тогда как „нарушители“ имеют элементарные перемещения, всегда равные δ . Кроме того, направление пробега газовой молекулы произвольно, а элементарные перемещения имеют направления, ограниченные координационным числом решетки.

Таким образом, тепловое движение в кристаллах, по крайней мере при высоких температурах, не представляет из себя лишь одни колебания около неизменных положений равновесия, а является усложненным рядом элементарных перемещений положений равновесия по узлам решетки или междоузлиям. Кроме того, возможны перемещения из узла в соседнее междоузлие (диссоциация) или из междоузлия в ближайший свободный узел (рекомбинация). В итоге атомы блуждают по всему кристаллу, непрерывно перемешиваясь, подобно частицам газа, только значительно медленнее. Это дает возможность рассматривать твердое тело, как синтез идеального кристалла и идеального газа.

Самодиффузия и диффузия примесей в кристаллах

Перемешивание или самодиффузия атомов в кристаллах, согласно изложению Френкеля [1], может происходить тремя путями:

- 1) перемещением дырок;
- 2) перемещением дислоцированных атомов в связи с возникновением их в одном месте решетки, в результате диссоциации, и исчезновением в другом, в результате рекомбинации с дырками;
- 3) путем непосредственной пересадки двух или более соседних атомов.

Самодиффузия атомов, расположенных в узлах решетки, может идти путем возникновения и исчезновения дислоцированных атомов на поверхности кристалла, без всякого участия дырок или же при возникновении их путем диссоциации и исчезновении путем рекомбинации с дыркой. Участие дырок в этом процессе рекомбинации является пассивным и не связано существенно с их подвижностью. Хевеш и полагает, что перемешивание атомов в кристалле может осуществляться путем одновременной пересадки двух соседних атомов, которые как бы обмениваются местами друг с другом. Можно предполагать, в этом случае, что пересадка двух соседних атомов осуществляется через промежуточное состояние, при котором оба атома оказываются дислоцированными, и одновременно возникают две дырки, которые сразу же вслед за этим закрываются.

Механизм протекания самодиффузии может быть с небольшими изменениями перенесен на диффузию атомов примеси, образующей в рассматриваемом кристалле твердый раствор, путем внедрения посторонних атомов в междоузлия основной кристаллической решетки (например, раствор

углерода в железе). В этом случае диффузия протекает путем перемещения по междоузлиям.

Диффузия примесей при замещении может протекать теми же вышеуказанными тремя путями, что и самодиффузия, т. е. перемещением по междоузлиям, переходом в оказавшуюся поблизости подвижную дырку в решетке основного вещества и непосредственной переменой места постороннего атома с соседним атомом данного вещества.

Самодиффузия в кристаллических телах должна обуславливать их текучесть. Вязким течением кристаллов Френкель [2] считает возможным объяснить спекание кристаллического порошка при высоких температурах, не слишком далеко отстоящих от температуры плавления. Процесс сводится к тому, что малые кристаллические зерна, под влиянием молекулярного (атомного) сцепления, срастаются друг с другом в компактное кристаллическое тело. Находящиеся между ними пустоты, которые первоначально сообщаются друг с другом, в конце концов оказываются окруженными со всех сторон компактным кристаллическим веществом и постепенно сокращаются в размерах, стремясь с течением времени совершенно исчезнуть.

Поверхностное ползание атомов на кристаллах

Френкель [3] высказывает предположение о том, что в состоянии статистического равновесия поверхность кристалла должна быть образована не одними лишь основными гранями, но так же и гранями, к ним близкими. Возникновение последних можно рассматривать как результат тепловых флуктуаций. Поэтому при температурах, отличных от абсолютного нуля, естественные грани кристалла должны обладать некоторой „шероховатостью“. На них образуются как бы ступеньки из атомных слоев. Длина ступеньки с течением времени изменяется путем присоединения или отнятия отдельных атомов, способных перемещаться по ступенькам независимо друг от друга. В отсутствии статистического равновесия это ведет к изменению формы кристалла. Подобное изменение формы кристалла имеет место в опытах Лукирского [4] с нагреванием монокристаллов каменной соли. Из кристалла вытачивались шарики, диаметром от одного до нескольких сантиметров, которые полировались и прогревались в печи в течение нескольких часов при температурах значительно более низких, чем температура плавления каменной соли. Температура колебалась от 720 до 760°. После нагревания шариков на них появлялись грани, соответствующие кристаллографической симметрии его осей.

Образование равновесной фигуры из неравновесной может происходить или при помощи многократного испарения и конденсации, или же за счет ползания поверхностных атомов. Теплота активации ползания значительно меньше, чем теплота испарения. Поэтому более вероятно изменение формы вследствие ползания атомов.

Порядок в расположении атомов решетки

Кристаллы, образованные атомами одного сорта, называются *унарными*. К ним относятся атомы металлов. Решетки, состоящие из атомов двух различных сортов, называются *бинарными*.

В бинарных ионных кристаллах, типа каменной соли, возможны четыре вида нарушений правильности кристаллической решетки: дислоцированные положительные и отрицательные ионы и соответствующие им дырки [1]. В бинарных неионных кристаллах, например, интерметаллических сплавах, наблюдаются более существенные нарушения порядка, которые выражаются не в частичной диссоциации решетки при высоких

температурах, а в нарушении правильного чередования атомов в ее узлах [1]. Как пример, можно указать сплав $CuAu$ (50% Au , 50% Cu), где атомы обоих сортов образуют простую кубическую решетку, в узлах которой при низких температурах они чередуются так же, как ионы Na и Cl в решетке каменной соли. Аналогичное строение у бета-латуни $CuZn$, только здесь каждый атом одного сорта окружен не шестью, а восемью атомами другого сорта. С повышением температуры указанное правильное чередование атомов все более нарушается и, начиная с некоторой температуры, становится беспорядочным.

Уменьшение порядка в чередовании атомов решетки может быть уподоблено плавлению и называется альтернативным плавлением [1].

Если с повышением температуры степень порядка в чередовании разнородных атомов непрерывно уменьшается и при некоторой температуре скачкообразно обращается в нуль (связано с поглощением внутренней теплоты), то такой переход называется переходом первого рода (наблюдается, например, в сплаве Cu_3Au).

В других сплавах, например $CuAu$, степень порядка уменьшается непрерывно, вплоть до полного его исчезновения при температуре T_0 . Это сопровождается аномальным ростом теплоемкости, которая снова становится нормальной выше температуры T_0 , называемой температурой Кюри. Такой переход называют переходом второго рода [1].

В ионных кристаллах правильное чередование атомов обуславливается силами электрического притяжения и отталкивания. В неионных кристаллах это может быть объяснено тем, что атомы разного сорта сильнее притягиваются друг к другу, чем атомы одинакового сорта. При этом потенциальная энергия всей системы имеет минимальное значение.

В интерметаллических сплавах пересадка двух атомов разного сорта на место друг друга сопровождается увеличением энергии на величину средней энергии теплового движения при сравнительно небольших температурах и может протекать при температурах, далеких от температуры плавления. Такая пересадка может идти путем непосредственного обмена местами или диффузионным перемешиванием при движении атомов через междоузлия и дырки.

Порядок, когда расположение атомов A и B учитывается не по отношению друг к другу, а по отношению к узлам решетки, разделяемым на свои и чужие, называют порядком на больших расстояниях, дальним порядком [1]. Если же под правильным расположением атомов понимают преобладание атомов A вокруг атома B или наоборот, независимо от того, как расположен центральный атом, т. е. находится ли он на своем или чужом месте, то такой порядок называют ближним.

Плавление

При высоких температурах и небольших давлениях жидкости имеют сходство с газами, однако, при температурах, близких к температуре кристаллизации, жидкости могут быть сравниваемы с твердыми телами. Являясь фазой промежуточной между твердой и газообразной, жидкости обнаруживают переходные свойства и примыкают в области высоких температур и больших удельных объемов к газам, а в области низких температур и малых удельных объемов — к твердым телам. Однако, до последнего времени в физике преобладало сближение жидкостей с газами и игнорировалось сходство жидкостей с твердыми телами. Причина этого может быть объяснена успехом теории Ван-дер-Ваальса.

Рассмотрим свойства твердого тела, сближающие его с жидкостью.

При плавлении объем большинства веществ увеличивается незначительно (около 10%). Скрытая теплота плавления бывает очень мала по

сравнению со скрытой теплотой испарения. Это можно считать подтверждением того, что силы сцепления при плавлении ослабляются незначительно; расстояние между частицами при увеличении объема на 10% увеличивается на 3.3%. Опыты показывают, что при плавлении теплоемкость или почти совсем не меняется или несколько увеличивается. Это говорит за то, что тепловое движение в жидкости при температуре, близкой к плавлению, будет практически таким же, как и в твердых телах, т. е. будет выражаться в малых колебаниях атомов около положения равновесия, а для двуатомных или более сложных молекул еще и во вращательных качаниях около равновесных ориентаций.

Жидкости, как и твердые тела, могут выдерживать без разрыва очень большие растягивающие усилия, когда они сводятся к всестороннему отрицательному давлению, исключающему возможность течения. Это можно осуществить при охлаждении ртути, помещенной в запаянный стеклянный сосуд, который она полностью заполняет при высокой температуре. Майер [1] показал, что таким образом ртуть можно растянуть на 1.4%, что соответствует отрицательному давлению около 100 атмосфер.

Прилагая к жидкости большие давления, можно перевести ее в твердое состояние и при температуре выше обычной температуры кристаллизации.

Наконец, видимая кристаллическая структура твердых тел не может быть причиной резкого различия твердого и жидкого состояний. Рентгеновскими методами обнаружено, что расположение частиц при температурах, близких к температуре кристаллизации, не является, как в газах, беспорядочным, а оказывается сходным с тем правильным расположением, в которое жидкость переходит при кристаллизации. Она как бы состоит из очень большого числа беспорядочно ориентированных субмикроскопических кристалликов.

Подводя итоги сравнения жидкого и твердого состояний, мы должны сказать, что в отношении плотности, величины сил сцепления и характера теплового движения различие между ними незначительное. Большее различие в расположении и ориентации частиц, но и оно не резкое. Исходя из этого, можно рассматривать переход из твердого состояния в жидкое, как непрерывное изменение степени порядка при температуре плавления от единицы до нуля.

В 1932 г. Френкель выдвинул теорию, согласно которой нарушения дальнего порядка в кристалле сводятся к „дыркам“ (пустым узлам кристаллической решетки) и что плавление начинается тогда, когда число этих дырок превысит определенное значение.

В 1939 г. Ленард-Джонс и Девоншайр предложили схему плавления, основанную на дырках и дислоцированных атомах. Процесс разупрочнения кристалла они сводят к постепенной диссоциации решетки при переходе атомов из узлов в междоузлия. При этом междоузлия данной кристаллической решетки рассматривались как узлы другой кристаллической решетки, вставленной в первую. При низких температурах все узлы второй решетки свободны, т. е. представляют собою дырки, а узлы основной решетки-заняты. Поэтому кристалл можно рассматривать, как бинарный сплав из A атомов и B дырок, расположенных в строгом чередовании. С повышением температуры степень дальнего порядка в чередовании атомов и дырок постепенно уменьшается, и когда обращается в нуль, кристалл превращается в жидкость.

При нагревании объем тела, как правило, увеличивается. Когда объем тела увеличится по сравнению с минимальным объемом V_0 (соответствующим $p=0$ и $T=0$) примерно на 50%, достигается предел прочности тела; оно становится абсолютно „мягким“. Значительное размягчение тела должно иметь место еще задолго до объема V^* , при котором это тело

существует в виде аморфной массы. Сохранение правильной кристаллической структуры возможно в этом случае при снижении температуры по сравнению с обычной температурой плавления. В пределе ($V = V^*$) температура плавления должна стремиться к абсолютному нулю.

При $T > 0$ тепловые колебания атомов могут быть причиной локального разрыва тела при объемах, далеких от предельного V^* . Такие локальные разрывы должны иметь временный характер и должны быстро вновь „залечиваться“. Однако, вследствие указанных локальных и кратковременных разрывов, правильное расположение атомов в узлах решетки, связь их с узлами, как положениями равновесия, должны нарушаться и тем больше, чем выше температура и больше объем.

Свойства жидкостей

Жидкость, при температуре близкой к температуре равновесия с кристаллом, отличается от кристалла при небольших давлениях относительно большим удельным объемом. Последний при плавлении увеличивается примерно на 10%, т. е. на величину, приблизительно соответствующую теоретическому пределу прочности твердых тел при всестороннем растяжении. Практически твердое тело разрывается при меньших растяжениях, что может быть объяснено наличием микрополостей (кавитаций) в виде трещин, дырок и т. д.

В жидкости, в результате флуктуаций, обусловленных тепловым движением, так же возникают кавитации, или „атомы пустоты“. В макроскопически однородном теле флуктуации могут быть гомофазные и гетерофазные. В результате гомофазных флуктуаций однородность тела в малых объемах не изменяется существенным образом. Гетерофазные флуктуации приводят к образованию зародышей новой фазы (твердой или газообразной, в зависимости от температуры).

Появление в жидкости дырок можно рассматривать как частный случай гетерофазных флуктуаций, и дырки рассматривать как пузырьки пара, если бы они были настолько велики, чтобы вместить достаточное число частиц пара. Это может иметь место в жидкости лишь при температуре, близкой к температуре кипения. При меньших температурах дырки слишком малы, и не имеет смысла говорить о наполнении их паром. В этих случаях дырки следует считать „пустыми“. Необходимо заметить, что дырки жидкостей отличны от дырок твердых тел. В жидкостях понятие узлов и междоузлий теряет смысл. Дырки следует теперь понимать, как расширенные промежутки между молекулами, которые не имеют ни определенных размеров, ни определенной формы и которые могут спонтанно возникать, расширяться, сжиматься и вновь исчезать, а также перемещаться путем закрытия в одном месте и возникновения в другом.

Изложенная „дырочная“ схема жидкого состояния применима в области невысоких температур и давлений. Вблизи критической температуры плотность жидкости становится малой и понятие дырок утрачивает всякий смысл.

Жидкая фаза в месте контакта двух кристаллов, не дающих твердых растворов

В случае контакта двух кристаллов, атомы которых могут давать твердые растворы, мы получаем диффузию атомов A в кристалл B и атомов B в кристалл A . Механизм этой диффузии описан выше. Иначе дело обстоит в том случае, когда твердого раствора образоваться не может. Развивая вышеописанные положения, мы исходим из того, что всякий атом примеси искажает решетку кристалла не только тогда, когда находится

внутри ее, но и находясь на ее поверхности. В случае контакта двух кристаллов, не растворяющихся друг в друге, поверхность каждого кристалла соприкасается с посторонними атомами и, следовательно, поверхностный слой на некоторую глубину должен оказаться искаженным. Степень дальнего порядка в чередовании атомов и дырок в этом слое должна оказаться меньше, чем в глубине кристалла и, таким образом, температура плавления этого слоя понижается. В случае плавления поверхностного слоя одного из контактирующих кристаллов, это плавление не может распространяться вглубь, так как с более глубокими слоями контактируют свои же атомы, не вызывающие там понижения температуры плавления. Однако следует помнить, что оба контактирующих кристалла находятся в равных условиях, поверхностные слои их обоих плавятся при более низкой температуре, чем температуры их плавления. При достижении этой пониженной температуры плавления поверхностного слоя более тугоплавкого кристалла мы будем иметь в месте контакта два тонких слоя двух оплавившихся кристаллов—две жидкости. Наличие капиллярий в этих жидкостях дает возможность им диффундировать друг в друга, т. е. перемешиваться, что не могло иметь места для кристаллов. В результате такого перемешивания, до более глубоких слоев каждого кристалла, не расплавившихся ранее, проникают посторонние атомы, контактируют с ними, разрыхляют их и вызывают дальнейшее плавление. Таким образом, оба кристалла плавятся при температуре более низкой, чем температура плавления каждого из них. Эта температура и есть температура плавления эвтектики.

Следует заметить, что только до момента, когда начнется плавление более тугоплавкого компонента, поверхность его кристаллов сплошь контактирует с посторонними атомами. Когда появится смесь расплавов обоих компонентов, тогда поверхность каждого кристалла будет контактировать с жидкостью, в которой посторонние атомы составляют лишь некоторый процент. Мы имеем жидкость вполне определенного процентного состава. Нетрудно видеть, что уменьшение количества посторонних атомов, контактирующих с кристаллом, должно вести к уменьшению скорости плавления этого кристалла, т. е. массы его, расплавившейся в единицу времени, но из этого следует постоянство эвтектического состава при температуре плавления эвтектики.

Эксперименты, подтверждающие эффект контактного плавления для двух компонентов

Наши предположения о существовании вышеописанного эффекта проверялись нами сначала на органических соединениях, дающих эвтектические пары [5]. Работа производилась в следующем порядке. В пробирку, опущенную в банку с водой, насыпались кристаллики обоих веществ и вода медленно нагревалась. При температуре несколько выше эвтектической, но далекой до температуры плавления отдельных веществ, появлялась жидкость. Всего нами было исследовано семь эвтектических пар (табл. 1).

Эти опыты показали, что для органических соединений существует контактное (эвтектическое) плавление. Далее исследование велось на металлических парах. В первых опытах брались мелкие кусочки обоих металлов в эвтектической пропорции и помещались в тигель с канифолью, тигель нагревался до температуры на 10—20° выше эвтектической и выдерживался около получаса, после чего следовало охлаждение. В результате из тигля выпадал кусок сплава. Канифоль применялась с целью предохранить металлы от окисления, дать тем самым место контакту чистых металлов.

Таблица 1

Эвтектическая пара		Т-ра плавления вещества	Т-ра плавления эвтектики	Замечено плавление при т-ре
1.	Альфа-хлоруксусная кислота	61°.7	46°.7	50°
	Бензойная кислота	121°.5		
2.	Орто-нитрофенол	45°	29°	38°
	Нафталин	80°.1		
3.	Орто-нитрофенол	45°	14°	16°
	Альфа-нафтиламин	48°		
4.	Бензойная кислота	121°	70°	71°
	Нафталин	80°.1		
5.	Нафталин	80°.1	61°	70°
	Альфа-нафтол	93°.5		
6.	Нафталин	80°.1	32°.3	37°
	Камфара	179°		
7.	Нафталин	80°.1	30°.5	38°
	Дифениламин	52°.1		

В следующих опытах то же самое проделывалось с произвольным количеством металлов. Результаты были такими же, только вместе с расплавом выпадали кусочки, не вошедшие в эвтектику. После этого опыты проводились с массивными кусками металлов, положенными друг на друга. Плавление всегда начиналось в месте контакта и, в зависимости от выдержки, металлы или расплавлялись совсем или въедались друг в друга.

Нами были исследованы четыре пары, приведенные в табл. 2.

Таблица 2

Эвтектическая пара		Температура плавления металла	Температура плавления эвтектики
1.	Сурьма	671°	247°
	Свинец	327°	
2.	Свинец	327°	125°
	Висмут	271°	
3.	Свинец	327°	181°
	Олово	232°	
4.	Кадмий	383°	140°
	Висмут	271°	

В результате этих опытов можно сказать, что и металлы, составляющие эвтектическую пару, плавятся в контакте при нагревании их до тем-

пературы несколько выше эвтектической. Необходимо только обеспечить удаление окислов с обоих металлов в месте контакта. Специально поставленные опыты с парой свинец-висмут показали, что плавление начинается сразу же, как только температура в месте контакта, повышаясь, проходит точку плавления эвтектики.

Эффект контактного плавления для трех и четырех компонентов

Переходя к тройной эвтектике [6], следует отметить, что она имеет температуру плавления более низкую, чем температура плавления любой пары из трех компонентов, входящих в ее состав. Где же должна появиться жидкая фаза в момент начала плавления? Если тройная эвтектика представляет собою смесь кристаллов трех компонентов, то каждый из них, различными участками своей поверхности, соприкасается с поверхностями кристаллов других компонентов. В этих местах, следовательно, может появиться жидкая фаза при температурах плавления двойных эвтектик. Однако нетрудно видеть, что в конгломерате кристаллов трех сортов существуют линии, в которых сходятся кристаллы всех этих сортов, здесь как бы имеет место контакт трех кристаллов. Именно здесь и должна появиться жидкая фаза трехкомпонентного состава, при достижении температуры плавления тройной эвтектики.

Так как контактирование трех кристаллов по линии осуществить значительно труднее, чем контакт поверхностей двух кристаллов, а сам эффект контактного плавления труднее заметить, мы производили опыты следующим образом. Кусок эвтектического сплава олова и свинца отшлифовывался и шлиф прижимался к куску кадмия. При нагревании такого контакта до температуры на пять градусов выше температуры плавления тройной эвтектики, но ниже чем температура плавления двойных эвтектик олово-кадмий, свинец-олово, свинец-кадмий, удавалось после 30-минутной выдержки получить спекание обоих кусков. Так как кусок эвтектики состоял из конгломерата кристаллов олова и свинца, а ни один из этих металлов при такой температуре не спекается с кадмием, то нет сомнения в том, что жидкая фаза образовывалась там, где сетка границ между зернами свинца и олова соприкасалась с кадмием.

Переходя к эвтектике четверного состава, мы получаем контакт четырех кристаллов в виде точек; именно в этих точках и должна появиться жидкая фаза. Нами был взят кусок тройной эвтектики свинец-кадмий-олово; на поверхности шлифа такого образца, безусловно, должны быть точки, в которых сходились кристаллы всех трех компонентов. Шлиф висмута, приложенный к этой поверхности, в указанных точках контактировал со всеми тремя компонентами. После часовой выдержки при температуре 80° оба куска спекались. Эта температура на 10° выше температуры плавления четверной эвтектики свинец-олово-кадмий-висмут, но значительно ниже любой тройной, составленной из имеющихся четырех компонентов.

Выводы

Рассмотрев в общих чертах современную теорию строения кристаллов и жидкостей, мы сделали попытку доказать, с точки зрения этой теории, необходимость появления жидкой фазы в месте контакта таких двух кристаллов, атомы которых не могут давать твердых растворов. Появление жидкости должно здесь иметь место при температуре значительно более низкой, чем температура плавления обоих кристаллов.

Высказанные предположения подтверждены опытами, из которых следует, что температура плавления эвтектик не является свойством эвтектических структур. Плавление это имеет место всегда, когда по одной поверхности, линии или точке контактируют кристаллы разных веществ, могущих составить эвтектику. Эвтектические структуры только облегчают существование таких контактов. Таким образом, правильно было бы говорить не об эвтектическом плавлении, а об эффекте контактного плавления, который является причиной плавления эвтектических структур.

Случаи появления жидкой фазы в месте контакта трех или четырех кристаллов, конечно, отличаются от рассмотренного нами случая контакта двух кристаллов. Однако не приходится сомневаться в том, что и здесь объяснение надо искать при помощи теории, изложенной Френкелем в его трудах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Френкель Я. И.—Кинетическая теория жидкостей, 1945.
2. Френкель Я. И.—Вязкое течение в кристаллических телах, ЖЭТФ, 16, 20, 1946.
3. Френкель Я. И.—О поверхностном ползании частиц у кристаллов и естественной шероховатости кристаллических граней, ЖЭТФ, 16, 39, 1936.
4. Лукирский П. И.—Опыты с монокристаллами каменной соли, ДАН, XVI, 300, 1945.
5. Саратовкин Д. Д. и Савинцев П. А.—Образование жидкой фазы в месте контакта двух кристаллов, составляющих эвтектическую пару, ДАН, XXXIII, 4, 1941.
6. Саратовкин Д. Д. и Савинцев П. А.—Эффект контактного плавления, как причина низкотемпературности эвтектик, ДАН, LVIII, 9, 1947.
7. Joffe A. Ann. d. Phys. 72, 461, 1923.
8. Frenkel I., ZS. f. Phys. 35, 652, 1926.