

К ВОПРОСУ О КОНТАКТНОМ ПЛАВЛЕНИИ ВЕЩЕСТВ, ДАЮЩИХ ЭВТЕКТИКИ

П. А. САВИНЦЕВ

Образование двойных эвтектик рядом авторов [1, 2, 3] объясняется характером междумолекулярного взаимодействия. Так, при температуре несколько ниже эвтектической взаимодействие между однородными атомами (А—А или В—В) больше, чем взаимодействие между разнородными атомами (А—В).

При температуре несколько выше эвтектической взаимодействие между разнородными атомами больше, чем между однородными. Подобное изменение взаимодействия происходит в некотором температурном интервале [1, 3]. Повидимому, эту гипотезу можно принять для объяснения образования тройных и четверных эвтектик и контактного плавления компонентов, дающих эвтектики в опытах [4, 5]. В этих работах показано, что для эвтектического плавления совершенно не обязательна эвтектическая структура. Последняя не определяет низкоплавокости эвтектик.

Следует напомнить, что на возможность подобных опытов для двойных эвтектик указывал еще казанский проф. Ф. М. Флавицкий [6]. Он считал, что эвтектика представляет химическое соединение и образование жидкой фазы в контакте двух кристаллов представляет проявление химизма. Работы Флавицкого были многими забыты в связи с тем, что была отвергнута теория химической природы эвтектик.

К этому вопросу вновь возвратились Н. С. Курнаков и Н. Н. Ефремов [7], наблюдавшие образование двойных жидких эвтектик в контакте двух кристаллов. В их опытах кусочки камфена, имеющего температуру плавления $49,3^\circ$, и метилового горчичного масла (температура плавления 34°) приводились в контакт в пробирке при комнатной температуре 15° , в результате чего в пробирке через некоторое время появлялась жидкость. Диаграмма состояния этой системы, полученная авторами, совершенно не имеет твердых растворов, эвтектика содержит 84% камфена и плавится при температуре минус 8° . В опытах соотношение компонентов не было эвтектическим. Появление жидкости в этих условиях авторы объясняют тем, что температура опыта значительно превышает эвтектическую температуру.

Благодаря этому „область существования жидкой фазы при обыкновенной комнатной температуре лежит в очень большом интервале концентраций—между $14—76,5\%$ мол. горчичного масла“. По этой причине в рассматриваемом опыте „ожижение не связано с узкими границами весовых отношений, а легко происходит в широких пределах изменения состава смеси“ [7].

Затем авторы исследовали системы камфен-нафталин, камфен-фенантрен, метиловое горчичное масло-нафталин. Эвтектические концентрации и температуры этих систем приведены в табл. 1.

„В этих трех системах крайние пределы существования жидкой фазы при 15° гораздо более сближены между собой, по сравнению с системой

камфен-метиловое горчичное масло. Так например, камфен с фенантреном дает жидкость при 15° только в границах концентраций между 9—10% мол. фенантрена* (подчеркнуто нами) [7].

Таблица 1

Состав	Температура затвердевания °С
86% мол. камфена + 14% мол. нафталина	+ 7,5
90,5 мол камфена + 9,5% мол. фенантрена	+ 13,5
65% мол. метил. горчич. масла + 35% мол. нафталина	+ 4,0

Таким образом Курнаков и Ефремов утверждают, что при концентрации компонентов, значительно отличающейся от эвтектической, и небольшом перегреве плавления в контакте наблюдаться не будет.

Саратовкин и Савинцев [4] наблюдали контактное плавление при концентрации компонентов, значительно отличающейся от эвтектической, и небольшом превышении температуры опыта над эвтектической температурой. Опыты проводились с веществами, образующими двойные, тройные и четверную эвтектики. Позже аналогичные опыты были выполнены Авакяном и Лашко [5].

Однако в этих опытах [4, 5] явление контактного плавления для тройных и четверной эвтектик наблюдалось не в чистом виде. Так, для наблюдения контактного плавления компонентов, дающих тройные эвтектики, брался кусочек двойной эвтектики и приводился в контакт с третьим компонентом и вся система нагревалась на несколько градусов выше температуры плавления тройной эвтектики. Аналогично поступали авторы и при наблюдении контактного плавления для компонентов, дающих четверную эвтектику. Здесь наблюдалось плавление в контакте кусочка из тройной эвтектики и четвертого компонента. К тому же результату можно было прийти, приводя в контакт два кусочка двойных эвтектик.

Непосредственные наблюдения плавления в контакте трех или четырех компонентов никем не описаны. В то же время получение эффекта контактного плавления при непосредственном контакте трех или четырех компонентов представляется интересным с точки зрения гипотезы о взаимодействии однородных и разнородных атомов.

Описываемые нами опыты поставлены для доказательства возможности контактного плавления для трех и четырех компонентов.

В отличие от предыдущих авторов [4, 5] мы воспользовались не массивными кусками металла, а порошками.

Увеличение дисперсности компонентов приводит к возрастанию общей поверхности контакта между ними, тем самым облегчая контактное плавление. Малая дисперсность к этим результатам не приводит.

Мы проводили опыты с порошками размером от 0,1 мм до 1,0 мм. Порошки изготовлялись из Pb, Bi, Sn. Необходимые температуры поддерживались ультратермостатом с точностью до ±0,05°С. Измельченный металл просеивался сквозь сита соответствующих размеров. Отобранные пробы помещались в пробирки и заливались раствором борной кислоты и глицерина для удаления окислов и обеспечения чистоты контактирующих поверхностей. В остальном методика эксперимента не отличалась от описанной [4]. Результаты опытов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость температуры контактного плавления порошков из свинца—олова—висмута от диаметра частиц

Диаметр частиц в мм	0,1	0,18	0,25	0,50	0,75	1,0
Температура в °C	100,2	100,6	101,2	103,4	104,6	107,2

Увеличение температуры плавления при росте размеров частиц объясняется видимо тем, что при этом уменьшается вероятность встречи одновременно трех разнородных частиц.

Подобная картина наблюдается для порошков компонентов, образующих четверную эвтектику (Pb, Sn, Bi, Cd).

Таким образом, наши опыты показали возможность эвтектического контактного плавления непосредственно в месте соприкосновения трех (четырех) компонентов, образующих эвтектики. Так как явление контактного плавления для двух, трех, четырех компонентов наблюдается при одинаковой постановке опытов, то это говорит в пользу возможности распространения гипотезы о взаимодействии однородных и разнородных частиц в двойных эвтектиках на тройные и четверные эвтектики.

Представляет интерес изучить влияние на взаимодействие атомов, дающих эвтектику некоторых примесей, которые образуют с одним из компонентов твердые растворы. Системой, отвечающей этим условиям, является система из свинца—олова—висмута—сурьмы.

Здесь висмут и сурьма образуют неограниченные твердые растворы, а олово, висмут и свинец—эвтектику. Если привести в соприкосновение кусочки твердого раствора сурьма—висмут и эвтектики свинец—олово, то на границе встретятся три сорта атомов (свинец, олово, висмут), взаимодействие которых будет осложнено тем, что висмут входит в решетку сурьмы или, наоборот, когда висмута больше, чем сурьмы.

Мы поставили перед собой задачу определить температуру плавления на указанной выше границе. Твердый раствор сурьма—висмут брался различной концентрации от 10 до 90% Bi. Для его получения сплавлялись технически чистые висмут и сурьма в фарфоровом тигле под слоем флюса. Затем образцы в виде пластинок из висмута и сурьмы контактировались с пластинками из эвтектики свинец—олово и с помощью ультратермостата определялась температура контактного плавления. Результаты опытов приводятся в табл. 3, из которой следует увеличение температуры плавления с увеличением процента сурьмы в твердом растворе сурьма—висмут.

Это можно, видимо, объяснить тем, что увеличение процента сурьмы означает уменьшение на контактной поверхности числа атомов висмута, образующих с атомами олова и свинца тройную эвтектику.

Таблица 3

% сурьмы в твердом растворе	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Температура контактного плавления °C	96,8	97,4	98,0	99,4	101,0	102,4	112,0	126,2	152,2	180

По данным Г. Таммана [8] самый низкоплавкий сплав в системе свинец—сурьма—олово плавится при температуре 189°, тогда как эвтектика свинец—олово плавится при температуре 183°. Нам кажется, что объяснение этому надо искать в только что описанных наших опытах.

Затем были поставлены опыты по изучению контактного плавления на границе между твердым раствором свинец—висмут и чистым висмутом. Согласно диаграмме состояния растворимость висмута в свинце в твердом виде составляет 37%. Следовательно, сплавля свинец и висмут в количествах, не превышающих 37% висмута, мы получим однофазную систему. Если же количество висмута будет больше 37%, то в затвердевшем сплаве будет присутствовать эвтектика.

Сплавлением под слоем флюса свинца и висмута мы получали твердый раствор, содержащий 5, 10 и 30% висмута. Эти сплавы контактировались с образцами из висмута и с помощью ультратермостата определялась температура контактного плавления. Результаты приведены в табл. 4.

Таблица 4

% висмута в твердом растворе свинец-висмут	0	5	10	30
Температура контактного плавления °С	126,2	126,0	125,8	125,5

Эти опыты показали, что с увеличением процента висмута в твердом растворе висмут—свинец температура контактного плавления на границе указанного твердого раствора и висмута уменьшается.

Полученные результаты, видимо, можно объяснить изменением взаимодействия между атомами в твердом растворе по сравнению с взаимодействием атомов в чистом металле.

Это находится в соответствии с утверждением, что температура плавления в первом приближении определяет силы связи между атомами. В нашем же случае твердый раствор имеет температуру плавления более низкую, чем чистый свинец.

Выполненные нами опыты приводят к следующим выводам:

1. Гипотеза молекулярных взаимодействий, объясняющая образование двойных эвтектик, может быть распространена на тройные и четверную эвтектики.

2. Температура контактного плавления зависит от степени дисперсности компонента. Чем меньше размеры соприкасающихся кристалликов, тем ниже температура плавления.

3. Атомы посторонних веществ, не образующих с данной парой эвтектических смесей, могут значительно повысить температуру контактного плавления, затрудняя встречу соответствующих атомов. Так, система свинец + олово — висмут + сурьма имеет более высокую температуру плавления, чем система свинец + олово — висмут.

Выражаю большую благодарность руководителю работы доценту Городецкому А. Ф. за ценные указания и критические замечания при ее выполнении.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Д а н и л о в. Изв. АН СССР, серия физическ., 5, 1, 1941.
2. Я. И. Ф р е н к е л ь Введение в теорию металлов, 1948.
3. К Б у н и н. Изв. АН СССР, Отделение технических наук 2, 1946.
4. Д. Д. С а р а т о в к и н и П. А. С а в и н ц е в. ДАН СССР, 33,4, 1941; 58,9, 1947.

5. С. В. Авакян и Н. Ф. Лашко. ДАН СССР, 65,1, 1949.
 6. Ф. М. Флавицкий. Исследование эвтектического сплава азотнокислых солей серебра и аммония по методу плавления. ЖРХО, 41, 739, 1909.
 7. Н. С. Курнаков и Н. Н. Ефремов. Изв. Петроградского политехн. института 18, 105, 1912.
 8. Г. Тамман. Металлография, стр. 419, 1931.
-