ИЗВЕСТИЯ

ТОМСКОГО ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА имени С. М. КИРОВА

Том 86

1958 r.

ИЗНОС КРИСТАЛЛОВ И ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СИСТЕМ КСІ — К₂Сго₄ Ві — Sn ПРИ ВЗАИМНОМ ШЛИФОВАНИИ С АБРАЗИВНЫМ ПОРОШКОМ

П. А. САВИНЦЕВ и Л. Е. АБРАМОВИЧ

(Представлено академиком В. Д. Кузнецовым)

В работе определялся износ кристаллов по способу взаимного шлифования, широко применяемому В. Д. Кузнецовым [1] для определения поверхностных энергий хрупких тел.

Будем рассматривать износ как одно из свойств сплава. Связь между свойствами сплавов и их составом была сформулирована Н. С. Курнаковым [2] и известна под названием "Правило Курнакова". В применении к эвтектическим сплавам это правило гласит, что изменение свойства в зависимости от состава графически выражается прямой линией. Это означает, что эвтектическая точка на диаграмме состав—свойство ничем себя не проявляет, то есть она не выделяется никакими особыми свойствами от близких по составу сплавов. Однако А. Сапожников [3] наблюдал увеличение твёрдости эвтектических сплавов из свинца и олова по сравнению со сплавами, близкими к ним по составу.

А. Сапожников и М. Сахаров [4, 5], изучая механические свойства и микроструктуру сплавов кадмия и цинка, нашли, что эвтектический сплав на кривой твёрдость—состав выделяется максимумом. Эти же авторы нашли, что эвтектический сплав алюминий –цинк отличается большей твёрдостью от соседних с ним сплавов.

А. Сапожников и Гайдуков [**6**] при измерении твёрдости сплавов сурьмы с цинком обнаружили, что в точке, близкой к эвтектике, получается явно выраженный минимум.

Н. Курнаков и его ученики [7] объясняли увеличение твёрдости эвтектических сплавов внутренними натяжениями, появляющимися при быстрой кристаллизации. Необходимое условие применимости прямолинейных диаграмм заключается в том, что затвердевшая система должна находиться в устойчивом (отожжённом) состоянии. При этом эвтектическая смесь не выделяется особыми свойствами от близких по составу сплавов. Эти выводы Н. С. Курнакова подтвердили опытами со сплавами кадмия с цинком А. Глазунов и М. Матвеев [8]. Они отжигали образцы в течение 72 часов (одна партия) и 900 часов (другая партия). Оказалось, что при отжиге в 72 часа диаграмма твёрдости не изображается прямой линией, а имеет ясно выраженный максимум, соответствующий эвтектике. После отжига в 900 часов диаграмма твёрдости изображается прямой линией. Прямолинейные зависимости для отожжённых образцов наблюдались Курнаковым также на графиках электропроводность—состав, давление истечения—состав.

Противоположное Н. С. Курнакову утверждал П. Я. Сальдау [9]. Он писал, что составы, соответствующие эвтектике, резко отличаются от соседних составов большей твердостью, большим электросопротивлением, большим давлением истечения. Особое положение эвтектических точек сохраняется и после длительного отжига. Это объясняется, по П. Я. Сальдау, тем, что эвтектический сплав-сплав, имеющий особое строение и обладающий особыми, только ему присущими, свойствами.

П. Я. Сальдау исследовал сплавы системы свинец олово; причём состав сплавов, близких к эвтетике, отличался на 0,5%. Твёрдость сплавов определялась до отжига, после двух- и шестинедельного отжига при температуре 170°. Оказалось, что твёрдость образца с эвтектической структурой остаётся всегда большей, чем твёрдость образцов, имеющих концентрацию, близкую к эвтектической. Нужно заметить, что степень отличия твёрдости эвтектических сплавов от смежных сплавов с увеличением продолжительности отжига уменьшается. Однако и при длительном отжиге выделение эвтектической точки сохраняется. Эти свойства эвтектик, как указывает П. Я. Сальдау, объясняются их более высокой степенью дисперсности по сравнению со смежными по составу сплавами.

А. Ф. Капустинский и Б. А. Шмелёв [10] находили теплоту активации Q сплавов Ві — Sn. Для определения Q использовалось Q

уравнение $K = ze^{-RT}$, где K—константа скорости реакции, z—коэффициент пропорциональности, R—универсальная газовая постоянная, T—абсолютная температура. Измеряя температурную зависимость константы K, можно было найти величину Q, характеризующую данный процесс. Авторы определяли скорость каталитического разложения перекиси водорода на сплавах Bi—Sn. Образцы в виде пластинок $10 \times 10 \text{ м.м}^2$ укреплялись на мешалке, которая погружалась в раствор перекиси водорода. Края пластинки и обратная сторона защищались пицеином. Опыты проводились в термостате при 30, 40 и 50° ($\pm 0,1^{\circ}$) при постоянной скорости вращения мешалки. Разложение определялось отбором проб данного раствора и измерением его концентрации.

Авторы нашли, что теплота активации Q сплавов Bi—Sn резко изменяется с составом, достигая максимума в точке, соответствующей эвтектической концентрации. Досадным является то, что в этих интересных опытах теплота активации для сплавов эвтектической концентрации авторами не измерялась, а получена продолжением двух кривых до эвтектической точки.

В наших опытах определялся относительный износ по способу взаимного шлифования кристаллов с абразивным порошком КЗ-100. Теория этого метода дана В. Д. Кузнецовым [1]. Им же была произведена экспериментальная проверка теории на кристаллах галоидных солей щелочных металлов. Оказалось, что затраченная на взаимное шлифование хрупких металлов энергия поровну распределяется между кристаллами; интересно и то, что отношение сощлифованных масс мало зависит от марки абразивного порошка и скорости его подсыпки. Необходимым условием применения этого метода является отсутствие сколов крупных частиц кристаллов, т. е. получаемые при шлифовании порошки должны состоять из малых частичек примерно одинаковых размеров.

15. Изв. ТПИ, т. 86.

Будем считать один из кристаллов эталонным и обозначим его сошлифованный объём V_0 , а сошлифованный объём исследуемого сплава пусть будет равен V. Тогда за относительный износ может

быть выбрано отношение $\frac{V}{V_o}$. В наших опытах объемы рассчитыва-

лись из определения масс кристаллов *M* до опыта и после опыта. Плотности кристаллов находились взвешиванием кристаллов, с точностью до 1 *мг* в воздухе и в жидкости, не растворяющей кристалл.

В качестве эталонного кристалла при исследовании системы $KCI - K_2CrO_4$ мы выбирали монокристалл KCI, выращенный по способу Киропулоса [11]. Шлифование производилось о плоскость куба указанного выше кристалла. Результаты опытов даны в таблице 1, из которой видно, что сплав эвтектической концентрации резко отличается по относительному износу от сплавов соседних концентраций. Эвтектическому сплаву соответствует максимальный относительный износ.

Таблица 1

Измеряемая величина	Состав сплава: % мол К2СгО4											
	0	10	20	30	30,51)	33	40	60	80	100		
$M : M_0$	1	0,79	0,83	1	2,8	1,2	1,2	0,95	4,3	9,1		
$V:V_0$	1	0,76	0,77	0,90	2,5	1,1	0,95	0,80	3,3	6,1		
· · · ()		0,10	0,11	0,00	2,0	.,1	,	0,00	0,0			

Относительный износ сплавов системы KCl – K₂CrO₄

Примечание к таблице 1. *Мо* и V₀-сошлифованная масса и объем эталона (КСІ) *М* и V-сошлифованная масса и объем сплава.

При исследовании системы Bi — Sn мы выбрали в качестве эталона кристалл Bi. Результаты, полученные при взаимном шлифовании сплавов Bi—Sn о кристалл Bi, даны в таблице 2, из которой видно, что сплав эвтектической концентрации обладает износом почти в 2 раза большим, чем износ сплавов соседних концентраций.

Известно, что В. Д. Кузнецов связал относительный износ с поверхностной энергией хрупких кристаллов [1]. Воспользуемся его теорией для того, чтобы оценить поверхностную энергию о исследованных нами кристаллов.

Поверхностную энергию кристаллов системы $KC1-K_2CrO_4$ можно рассчитать по величине относительного износа $\frac{V}{V_0}$ и поверхностной энергии σ_0 эталонного монокристалла.

Эвлектика

Таблица 2

Измеряемая величина	Состав сплава, % висмута											
	0	10	20	30	40	50	581)	60	70	80	90	100
$M : M_0$	0,34	0,36	0,41	0,55	0,55	0,91	1,6	0,99	1,1	1,0	1,1	1
$V V_0$	0,45	0,47	0,51	0,66	0,70	1,1	1,9	1,0	1,2	1,1	1,1	1

Относительный износ сплавов висмут-олово

Поверхностная энергия σ_0 монокристалла KCl была теоретически рассчитана рядом учёных [1, 12]. Результаты этих расчётов даны в таблице 3, из которой видно, что значения σ_0 , полученные различными авторами, значительно отличаются друг от друга.

Таблица З

Авторы	Борн и Штерн	Френкель	Дент
Поверхностная энергия в <i>эрг]см</i> ²	107,8	121	56

Поверхностная энергия кристалла КСІ для грани (100)

В своих работах В. Д. Кузнецов [1] отдаёт предпочтение вычислениям поверхностной энергии, которые выполнены Борном и Штерном.

Мы рассчитали поверхностную энергию сплавов KCl--K₂CrO₄, ориентируясь на эти же данные, то есть положили поверхностную энергию эталонного кристалла KCl $\sigma_0 = 108 \ \textit{эрг/см}^2$. Результаты определения σ , таким образом, приведены в таблице 4, из которой видно, что эвтектический сплав ($31,5^0/_0$ K₂CrO₄ + 68,5% KCl) имеет поверхностную энергию в несколько раз меньшую, чем σ сплавов соседних концентраций.

Таблица 4

Измеряемая величина	Состав сплава, % мол К2СгО4											
	0	10	20	30	31,51)	33	40	60	80	100		
M o : M	1	1,26	1,20	1,0	0,37	0,83	0,91	1,05	0,23	0,11		
5 Эрг/см ²	108	142	139	120	44,5	101	113	139	33,2	16,2		
σ : σ ₀	1	1,31	1,29	1,11	0,41	0,93	1,05	1,29	0,29	0,15		

Поверхностная энергия сплавов КСІ-К₂СгО₄

Эвтектика

По способу взаимного шлифования мы определяли также поверхностную энергию поликристалла КСІ. Оказалось, что с поликристалла КСІ больше в 1,5 раза поверхностной энергии грани куба монокристалла КСІ. Эти результаты находятся в согласии со следующими расчётами В. Д. Кузнецова [1], которые выполнены для кристаллов NaCl, но справедливы и для кристаллов подобных им по структуре, то есть для кристаллов КСІ.

Обозначим поверхностную энергию граней (100), (110) н (111) кристалла КСІ и подобных галогенидов через σ_0 , σ_1 и σ_2 . Из опытов но сколу монокристаллов NaCl получено, что $\sigma_2 = 1,73 \sigma_0$, а $\sigma_1 = 1,41 \sigma_0$. Будем считать, что при сечении поликристалла мы встречаемся с одной из указанных выше трёх групп граней. В кристалле 6 граней (100), 12 граней (110) и 8 граней (111). Итого 26 граней. Вероятности встречи граней (100), (110), (111) будут соответственно равны 6: 26 = 0,23, 12: 26 = 0,46 и 8: 26 = 0,31.

Поэтому средняя поверхностная энергия плоскости сечения поликристалла при беспорядочном расположении граней кристаллитов будет равна

$$\sigma = -\frac{23 \cdot 1 + 46 \cdot 1,41 + 31 \cdot 1,73}{100} \sigma_0 = 1,46 \sigma_0.$$

Такое соотношение, пишет В. Д. Кузнецов [1], будет справедливо для любого кристалла из галогенидов щелочных металлов.

Наши опыты с КСІ подтверждают эти расчёты. Кроме вычислений, в которых мы брали $\sigma_0 = 108 \ \frac{gp}{cM^2}$, мы сделали и другие вычисления, определив просто относительные значения поверхностных энергий $\frac{\sigma}{\sigma_0}$. Результаты таких расчётов также приведены в таб-

лице 4, из которой видно, что эвтектическая точка резко отличается от соседних по концентрации сплавов минимальным значением отно-

сительной поверхностной энергии $\frac{\sigma}{\sigma_0}$.

При расчёте поверхностной энергии σ сплавов Bi — Sn мы в качестве эталонного кристалла, имеющего поверхностную энергию σ_0 , выбрали кристалл Bi и вычислили относительные значения поверхностных энергий $\frac{\sigma}{\sigma_0}$. Результаты этих расчётов приведены в таблице 5, из которой видно, что эвтектический сплав отличается от сплавов соседних концентраций минимальным значением относительной поверхностной энергии.

Интересно сравнить найденные нами значения поверхностной энергии с с теми, которые получены при определении с жидких расплавов висмут-олово [13].

Обозначения в таблице $5: M_0$ — сошлифованная масса Bi, M — сошлифованная масса сплава, D — плотность сплава, D_0 — плотность Bi, $\frac{z}{z_0}$ — отношение поверхностной энергии сплава к поверхностной

энергии висмута.

Ю. Я. Клячко и А. Л. Кунин [13] измеряли поверхностное натяжение жидких сплавов олово — висмут по способу отрывания кольца [14]. Они получили, что при значительном перегреве выше

22**8**

Таблица 5

Измеряемая величина	Состав сплава, % Ы											
	0	10	20	30	40	50	581)	60	70	80	90	100
$M_0: M$	2,9	2,8	2,4	1,8	1,8	1,1	0,6	1,1	0,95	0,97	0,95	1,0
D	7,26	7,45	7,85	8,15	8,02	8,45	8,56	8,75	8,95	9,15	9,5	9,8
$D: D_0$	0,74	0,76	0,80	0,83	0,82	0,85	0,87	0,89	0,91	0,93	0,96	1,0
σ : σ 0	2,15	2,13	1,92	1,50	i 1,47	0,93	0,52	0,98	0,86	0,90	0,91	1,0

Поверхностная энергия сплавов Bi—Sn

температуры кристаллизации эвтектическая точка не сказывается на ходе зависимости поверхностного натяжения от концентрации сплава. Поверхностное натяжение эвтектических сплавов при температуре, несколько большей температуры плавления эвтектики, ниже поверхностного натяжения каждого из компонентов сплава.

Авторы считают, что при небольшом перегреве сохраняется эвтектическая структура, и поэтому сплав обнаруживает минимальное поверхностное натяжение. При достаточном перегреве эта структура разрушается, и сплав ведёт себя "нормально".

Ю. А. Клячко и Л. Л. Кунин указывают, что особые свойства эвтектических структур объясняются тем, что они не представляют собой просто смеси, а являются химическими соединениями.

Однако химическая природа твёрдых эвтектик и жидких эвтектических расплавов при небольшом перегреве была опровергнута многими опытами, в том числе рентгеновскими исследованиями В. И. Данилова [15]. Он показал, что вблизи эвтектической точки можно проводить аналогию между структурой жидких и твёрдых эвтектических сплавов. Позже к этим же выводам пришел К. Бунин [16] из опытов по центрифугированию жидких эвтектических сплавов висмут-олово. Отсюда становится понятным, почему эвтектическая точка, выделяющаяся у твёрдых сплавов, выделяется и в случае расплавов при небольшом перегреве.

Заключение

Оныты по взаимному шлифованию кристаллов KCl — K₂CrO₄ и Bi — Sn показывают, что эвтектические сплавы обладают максимальным износом по сравнению со сплавами, близкими к ним по составу.

Оценка значений поверхностной энергии указанных выше систем, произведенная на основании теории В. Д. Кузнецова, разработанной для хрупких тел, говорит о том, что эвтектические сплавы должны обладать минимальной поверхностной энергией.

В опытах по взаимному шлифованию кристаллов принимал участие Е. М. Симагина.

Эвтектика

1. Кузнецов В. Д. Взаимное шлифование хрупких тел, ХТФ, т. 22, вып. 9, 1952.

2. Курнаков Н. С. Введение в физико-химический анализ. ОНТИ, Химтеорет. 1940.

3. Сапожников А. Твердость сплавов свинца и олова. ЖРФХО. т. 39, 1907.

4. Сапожников А. и Сахаров М. Твёрдость и микроструктура сплавов кадмия и цинка. ЖРФХО т. 39, 1907.

5. Сапожников А. и Сахаров М. Механические свойства и микро-структура сплавов кадмия и цинка, ЖРФХО, т. 39, 1907. 6. Сапожников А. и Гайдуков. Твёрдость сплавов сурьмы и цинка, ЖРФХО, т. 40, 1908.

7. Курнаков Н. С. и Жемчужный С. Ф. Твёрдость металлических твёрдых растворов и определённых химических соединений. ЖРФХО, т. 40, 1908.

8. Глазунов А.И. и Матвеев М. М. Твердость и электропроводность сплавов цинка с кадмием. Известия Петроградского политехнического института, т. 19, 1913.

9. Сальдау П. Я. Специальные свойства эвтектических и эвтектоидных металлических сплавов. Домез, № 7 (13), 1930. 10. Капустинский А. Ф. и Шмелёв Б. А. Диаграмма состав—

теплота активации. Известия АН СССР, ОХН № 5, 1940.

11. S. Kyropoulos. Ein Verfahren zur Herstellung grosser Kristalle. Z. s. f. anorg. und allgem. Chem., 154, 1926. 12. B. M. D e n t The effect of boundary distortion on the surface energy of a

crystal. Phil. Mag. 8, 1929.

13. Клячко Ю. А. и Кунин Л. М. О поверхностном натяжении эвтектических сплавов. ДАН СССР, т. 64, № 1, 1949.

14. Кунин Л. Л. и Клячко Ю. А. Прибор для измерения поверхностного натяжения жидких металлов. Заводская лаборатория, т. 14, № 6, 1948. 15. Данилов В. И. Рентгенографические исследования жидкостей. Изв.

АН СССР, серия физическая, т. 5, № 1, 1941.

1. Бунин К. К вопросу о строении металлических эвтектических сплавов Изв. АН ČССР, ОТН № 2, 1946.

