

КОНТАКТНОЕ ПЛАВЛЕНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

П. А. САВИНЦЕВ, Б. Ф. УФИМЦЕВ

(Представлено научным семинаром радиотехнического факультета)

В науке и технике находят большое применение легкоплавкие эвтектические сплавы, температура плавления которых ниже температуры плавления исходных компонентов. Известны двойные и тройные эвтектические сплавы, значительно реже встречаются эвтектики из четырех и пяти компонентов. Неизвестны легкоплавкие сплавы из шести и более компонентов.

Получение сплавов из большого числа компонентов представляло бы значительный теоретический и практический интерес, так как при этом расширялся бы круг сплавов, обладающих полезными свойствами.

В ряде работ [1, 3] высказывались мнения о том, что эвтектики из пяти и более компонентов не существуют и не могут быть получены.

Иенеке [1] доказывал невозможность существования многокомпонентных эвтектических систем, исходя из геометрических соображений: эвтектики представляют собой смесь разнородных кристаллов. Поэтому в m -фазной эвтектике должен осуществляться контакт m различных веществ. В одной же точке могут контактировать максимум 4 кристалла. Следовательно, возможны только двух-, трех- и четырехкомпонентные эвтектические системы.

С. В. Авакян и Н. Ф. Лашко [2] подвергли критике высказывания Иенеке. Они приводят геометрическую схему, в которой иллюстрируется возможность контакта шести разнородных кристаллов. Ограниченное число фаз в эвтектике вытекает, по их мнению, из принципа, согласно которому возникновение эвтектики определяется вероятностью образования контакта m фаз. Для нахождения вероятности такого события С. В. Авакян и Н. Ф. Лашко предлагают формулу

$$p_m = C_N^m p^m (1-p)^{N-m},$$

где N — число возможных объектов исследования (для эвтектик из элементов совпадает с числом химических элементов).

p — вероятность возникновения зародыша любой из m фаз в любом из единичных объемов.

$p = \frac{\kappa}{N}$, где κ — среднее число объектов в единице объема.

C_N^m — число сочетаний из N по m .

Если N достаточно велико и $p = \frac{\kappa}{N}$ достаточно мало, то приходим к уравнению Пуассона

$$p_m = \frac{\kappa^m}{m!} \exp(-\kappa)$$

при $\kappa = 1$ получается

$$p_m = \frac{1}{m!}.$$

Отсюда видно, что вероятность сосуществования элементов заметно уменьшается с увеличением числа фаз. Относительная вероятность возникновения m -фазной эвтектики по отношению к двухфазной будет равна:

$$\frac{p_m}{p_2} = \frac{2!}{m!} = \frac{1}{3 \cdot 4 \cdot 5 \dots (m-1)m}.$$

Расчеты, выполненные по этой формуле, показали следующее:

Число фаз, m	2	3	4	5	6
$p_m : p_2$	1	0,3333	0,0833	0,0166	0,0022

Из приведенных значений видно, что вероятность существования эвтектики с числом фаз более четырех очень мала. Этим С. В. Авакян и Н. Ф. Лашко объясняют отсутствие в справочной литературе данных о многокомпонентных эвтектиках с числом фаз более четырех. М. Х. Глузман и В. П. Рубцова [3] используют выводы С. В. Авакян и Н. Ф. Лашко для полного отрицания возможности определения температуры плавления систем из пяти и более компонентов методом контактного плавления.

Выводы Глузмана и Рубцовой являются несостоятельными.

Малая вероятность существования поликомпонентных эвтектик совсем не означает полного их отсутствия. Опытами [4] обнаружены эвтектики из семи компонентов.

При применении метода контактного плавления к поликомпонентным системам была использована интересная особенность получающихся жидких капель. Если на поверхность кристалла A поместить частицу кристалла B и проводить нагревание, то по достижении температуры контактного плавления образуется жидкость, которая будет растекаться по поверхности кристалла A [5]. Это объясняется тем, что поверхностное натяжение жидкой эвтектической капли σ в точке плавления t меньше суммы поверхностных натяжений кристаллов $\sigma_A + \sigma_B$ при той же температуре.

Для отыскания тройной эвтектики можно на пленку затвердевшей двойной эвтектики на кристалле A поместить крупинку компонента C и проводить нагревание в прежнем порядке до появления капель тройной эвтектики. Затем таким путем можно получить четырехкомпонентные, пятикомпонентные, шестикомпонентные и т. д. сплавы.

Для получения большого количества расплава кристаллы А, В, С и т. д. должны быть больших размеров.

Легкоплавкие многокомпонентные сплавы, обнаруженные нами методом контактного плавления, приводятся в табл. 1. Есть основание ожидать существование легкоплавких сплавов и с числом элементов, большим указанного в табл. 1.

Таблица 1

Температура контактного плавления органических систем

Число компонентов	Компоненты	Температура контактного плавления, °С
2	Альфа-нафтол+бета-нафтол	+74,0
3	Альфа-нафтол+бета-нафтол+альфа-нафтиламин	+40,0
4	Альфа-нафтол+бета-нафтол+альфа-нафтиламин+орто-нитрофенол	+9,0
5	Альфа-нафтол+бета-нафтол+альфа-нафтиламин+орто-нитрофенол+бета-нафтиламин	+4,0
6	Альфа-нафтол+бета-нафтол+альфа-нафтиламин+орто-натрофенол+бета-нафтиламин+резорцин	-26
7	Альфа-нафтол+бета-нафтол+альфа-нафтиламин+орто-нитрофенол+бета-нафтиламин+резорцин+камфора	-58
8	Альфа-нафтол+бета-нафтол+альфа-нафтиламин+орто-нитрофенол+бета-нафтиламин+резорцин+камфора+бензойная кислота	-61
9	Альфа-нафтол+бета-нафтол+альфа-нафтиламин+орто-нитрофенол+бета-нафтиламин+резорцин+камфора+бензойная кислота+нафталин	-63
10	Альфа-нафтол+бета-нафтол+альфа-нафтиламин+орто-нитрофенол+бета-нафтиламин+резорцин+камфора+бензойная кислота+нафталин+альфа-хлоруксусная кислота	-65
11	Альфа-нафтол+бета-нафтол+альфа-нафтиламин+орто-нитрофенол+бета-нафтиламин+резорцин+камфора+бензойная кислота+нафталин+альфа-хлоруксусная кислота+фенол	-82

Таким образом, контактное плавление возможно и в системах, состоящих из большого числа компонентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Јапеске Е., Kurzgefasstes Handbuch aller Legierungen, 1937.
2. Авакян С. В. и Лашко Н. Ф., О природе эвтектических сплавов. ЖФХ, т. 23, вып. 3, 315, 1949.
3. Глузман М. Х. и Рубцова В. П., Определение эвтектического плавления трех-и четырехкомпонентных органических систем., ЖОХ, т. 27 (89), вып. 3, 704, 1957.
4. Савинцев П. А. и Вяткина А. В., Поликомпонентные легкоплавкие сплавы. Известия вузов МВО СССР, Физика № 4, 1958.
5. Саратовкин Д. Д. и Савинцев П. А., Капиллярные явления при контактом плавлении., ДАН СССР, т. 80, № 4, 1951.