

**ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ КОНТАКТНОГО СЛОЯ
КРИСТАЛЛОВ**

П. А. САВИНЦЕВ, В. Е. АВЕРИЧЕВА

(Представлено профессором доктором А. А. Воробьевым)

Введение

Эвтектические сплавы отличаются от других неоднородных и однородных сплавов рядом свойств, одним из которых является, например, их легкоплавкость. Эвтектики в отличие от других сплавов кристаллизуются при постоянной температуре, отвечающей наиминимальной точке линии ликвидуса. Предполагается, что для получения эвтектики нужно или растворить тугоплавкий компонент в жидком легкоплавком или смешать жидкие компоненты, взятые в количествах, соответствующих эвтектическому составу. При затверждении такого раствора образуется сплав с определенной характерной для него эвтектической структурой. Во многих случаях отыскание эвтектической температуры и состава эвтектики данных компонентов является важной задачей практики.

Было предпринято много попыток рассчитать состав и температуру плавления эвтектик в зависимости от теплоты плавления, температуры плавления компонентов, образующих сплав, а также в зависимости от энергии решетки и теплоемкости [1, 2]. Однако надежного решения задачи еще не найдено.

Наиболее правильным остается трудоемкий способ построения диаграмм плавкости, заключающийся в снятии кривых охлаждения ряда сплавов данной системы при разной концентрации компонентов. В некоторых случаях и этот метод отыскания эвтектической точки системы оказывается неприемлемым, например, в случаях, когда при сплавлении компонентов происходят превращения их и образуются сложные системы, содержащие как чистые компоненты, так и продукты их превращений [3].

Рядом авторов [4, 5, 6] показано, что в месте контакта 2-х кристаллов, составляющих эвтектическую пару, появляется жидкая фаза.

Курнаков Н. С. и Ефремов Н. Н. [4], проводя опыты при комнатной температуре (15°C), связывали появление жидкости в произвольной смеси кристаллов метилового горчичного масла ($t_{\text{пл}} = 34^{\circ}$) и камфена ($t_{\text{пл}} = 49,3^{\circ}$), образующими эвтектику при $t = -8^{\circ}$, с видом диаграммы плавкости эвтектических систем и со значительным превышением температуры опыта над эвтектической температурой.

Из фиг. 1 видно, что область существования жидкой фазы при температуре опыта охватывает некоторый интервал концентраций. С прибли-

жением температуры опыта к эвтектической температуре этот интервал концентраций становится более узким. На основании этого Курнаков Н. С и Ефремов Н. Н. сделали вывод о том, что появление жидкости в смеси кристаллов неэвтектического состава возможно только при значительном превышении температуры опыта над эвтектической температурой. Для эвтектического же плавления необходим эвтектический состав компонентов или уже готовая эвтектическая структура.

Ошибочность вышеизложенных представлений показана работами Саратовкина Д. Д. и Савинцева П. А. [5, 7, 8], исследовавшими эвтектические пары органических веществ и металлов и показавшими, что для эвтектического плавления достаточен простой контакт твердых разнородных веществ при температуре, незначительно превышающей эвтектическую температуру. Появление жидкости на контактной поверхности кристаллов названо контактным плавлением [7]. Эвтектическая структура сплава обеспечивает контакт компонентов, а следовательно, и условия для контактного плавления. Таким образом, контактное плавление и является причиной низкотемпературности эвтектик [7].

Саратовкин Д. Д. и Савинцев П. А. показали, что сплав, образующийся при контактном плавлении металлов, является сплавом эвтектическим. Так возник «контактный метод» получения эвтектики, очень простой и, казалось, надежный.

Контактный метод нашел применение в практике как метод обнаружения эвтектических точек неизученных систем, главным образом, систем, образованных веществами, разлагающимися при нагреве до высоких температур [8, 9, 10], а также для обнаружения метастабильных эвтектик [3]. Считают [11], что по скорости определения и легкости выполнения метод контактного плавления наиболее прост из всех существующих способов определения температуры плавления эвтектик, как двухкомпонентных, так и многокомпонентных систем.

Метод контактного плавления использован [12] для определения эвтектических точек систем, компонентами которых являются неорганические соли и лед.

Таким образом:

1. Явление контактного плавления **впервые обнаружено** у веществ, образующих системы с эвтектикой.

2. Явление контактного плавления **изучено** на органических веществах и металлах, представляющих эвтектические системы.

3. Явление контактного плавления **использовано** для обнаружения эвтектических точек неизученных систем, образованных органическими веществами, некоторыми неорганическими солями и металлами.

Распространенным стало убеждение в том, что контактное плавление является особенностью пар веществ, образующих эвтектические системы, т. е. механические смеси.

Контактное плавление щелочно-галогидных кристаллов

Многие физические свойства сплавов щелочно-галогидных кристаллов связаны с молекулярным взаимодействием компонентов. Молекулярное взаимодействие проявляется и в явлении контактного плавления. Контактное плавление щелочно-галогидных соединений ранее не было обнаружено, однако изучение его представляет как теоретический, так и практический интерес.

В работе Саратовкина Д. Д. и Савинцева П. А. [13] эвтектическое (контактное) плавление рассматривается как следствие искажения решетки одного кристалла в месте контакта ее с решеткой другого кристалла. Очевидно, этот фактор должен проявиться и при контакте некоторых веществ, обладающих неограниченной растворимостью друг в друге. В этом случае следует ожидать контактного плавления у веществ, образующих ряд твердых растворов.

Очевидно, необходимо выяснить, является ли контактное плавление общим свойством веществ, а также оценить метод контактного плавления как метод обнаружения эвтектических точек.

Нами проведено исследование со щелочно-галогидными солями марки Х. Ч.

1. Порошок тугоплавкого компонента расплавлялся и закристаллизовывался в фарфоровом тигле. Менее тугоплавкий компонент закристаллизовывался в виде цилиндрического стержня в специальной изложнице из никеля. Затем цилиндрический образец своим основанием помещался на поверхность первого компонента и образовавшаяся система помещалась в тигельную печь. Так обеспечивался непрерывный контакт поверхностей кристаллов при их нагревании. Температура поверхности соприкосновения измерялась в процессе нагревания с помощью хромель-алюмелевой термопары. Одновременно проводилось визуальное наблюдение. Момент появления жидкости фиксировался по замедлению роста температуры и визуально. Жидкость появлялась при температуре, значительно меньшей, чем температура плавления компонентов.

В некоторых опытах кристаллы нагревались до температуры контактного плавления порознь, а затем приводились в соприкосновение. Жидкость появлялась только при контактировании кристаллов.

Результаты исследования приведены в таблице 1.

Из таблицы 1 видно, что контактное плавление наблюдается у всех исследованных щелочно-галогидных кристаллов независимо от того, образуют ли они эвтектические системы или непрерывный ряд твердых растворов. Порядок понижения температуры плавления контактирующих поверхностей относительно температур плавления чистых компонентов приблизительно одинаков как для веществ первой, так и для веществ второй группы. Для некоторых систем понижение температуры достигает нескольких десятков и сотен градусов.

2. Как показано ранее, в результате контактного плавления веществ, представляющих систему с эвтектикой, образуется эвтектический сплав. Для выяснения характера сплава, полученного методом контактного плавления веществ, образующих твердые растворы, нами сняты рентгенограммы сплавов по методу Дебая — Шерера. В таблице 2 приведены диаметры интерференционных линий рентгенограмм сплава и компонентов, его образующих. Из таблицы 2 видно, что линии рентгенограммы смещены как относительно линий КСl, так и относительно линий КВг. Следовательно, контактный сплав КСl—КВг является твердым раствором. Подобные рентгенограммы получены и для контактных сплавов КСl—NaBr, КВг—NaBr.

3. Из приведенных данных вытекает следующее: контактное плавление наблюдается не только у щелочно-галогидных кристаллов, образующих эвтектики, но и у кристаллов, образующих твердые растворы, следовательно, методом контактного плавления невозможно решить вопрос о взаимной растворимости щелочно-галогидных солей. В результате контактного плавления их образуются как механические смеси, так и твердые растворы.

Таблица 1

Температура контактного плавления щелочно-галогидных кристаллов

	Компонент А	Компонент В	Температура плавления компонентов		Температура контактного плавления	Понижение температуры относительно компонент		
			А	В		А	В	
1	LiCl	KCl	606	768	410	195	360	Эвтектические системы
2	KCl	NaF	768	995	665	100	330	
3	KJ	NaCl	686	800	555	130	245	
4	KJ	KBr	686	728	630	255	95	
5	KJ	KCl	686	768	545	140	220	
6	NaCl	NaF	800	995	680	120	315	
7	NaCl	LiF	800	870	665	135	205	
8	KF	NaF	980	995	740	240	255	
9	LiF	NaF	870	995	685	185	310	
10	NaCl	LiCl	800	606	585	215	20	Системы, содержащие химическое соединение
11	NaCl	KBr	800	728	680	140	90	
12	KBr	KCl	728	768	710	20	60	Системы, образующие твердые растворы
13	KCl	NaCl	768	800	660	110	140	
14	NaBr	KCl	740	768	590	150	190	
15	KJ	NaBr	686	740	500	185	240	
16	NaJ	KJ	661	686	530	130	155	
17	KBr	NaBr	728	740	620	110	120	
18	NaJ	NaBr	661	740	586	75	155	
19	LiCl	NaBr	606	740	530	75	210	Системы, диаграммы состояния которых неизвестны
20	LiCl	NaJ	606	661	470	135	190	
21	LiCl	KF	606	980	575	30	405	
22	NaBr	KF	740	980	635	105	345	
23	NaJ	KBr	661	728	585	75	140	
24	LiCl	KBr	606	728	390	215	340	
25	LiCl	KJ	606	686	440	165	250	
26	LiCl	NaF	606	995	570	35	425	
27	NaJ	KCl	661	768	590	70	180	
28	KCl	LiF	768	870	710	60	160	
29	KJ	LiF	686	870	590	95	280	
30	NaBr	LiF	740	870	620	120	250	
31	KF	LiF	980	870	600	380	270	

Контактное плавление органических веществ

В следующей серии опытов нами обнаружено контактное плавление органических веществ, могущих образовывать твердые растворы. Парахлорбромбензол с паранитрохлорбензолом образуют непрерывный ряд твердых растворов с понижающейся линией солидуса и ликвидуса. Подобная диаграмма плавкости характеризует и твердые растворы параниодбромбензола с парадибромбензолом.

Таблица 2

Расстояние между симметричными интерференционными линиями рентгенограмм KCl, KBr и их контактного сплава

Вещество \ № интерфер. линий	1	2	3	4
	KBr	28,28 мм	39,75	46,70
конт. сплав KBr—KCl	28,95 "	41,07	47	50,5
KCl	29,50 "	41,5	50,8	59,5

Нами измерены температуры плавления указанных веществ, а также температуры плавления смеси порошков их, взятых в произвольном соотношении.

Значения температур указаны в таблице 3.

Таблица 3

Температура контактного плавления органических веществ

№№	Компоненты	Температура плавления	Температура контактного плавления	Понижение температуры относительно компонент
1	Парахлорбромбензол	62,5	59,5°	3°
	Паранитрохлорбензол	82,5		23°
2	Параниодбромбензол	88	83°	5°
	Парадибромбензол	88		5°

Понижение температуры контактного плавления по отношению к температуре плавления чистых компонентов составляет приблизительно от 5 до 27%, т. е. эффект контактного плавления проявляется в значительной степени.

Выводы

1. Обнаружено контактное плавление щелочно-галогидных кристаллов, образующих как эвтектические системы, так и твердые растворы.
2. Обнаружено контактное плавление органических веществ, образующих непрерывный ряд твердых растворов.
3. Метод контактного плавления без дополнительных исследований нельзя использовать для обнаружения эвтектических точек щелочно-галогидных кристаллов.

4. Сомнительно применение контактного метода для обнаружения эвтектических точек органических веществ, т. к. на основании этого метода возможен неправильный вывод о наличии эвтектики в системе, не содержащей ее.

5. Контактное плавление, очевидно, наблюдается у всех пар веществ, образующих системы с понижающейся линией ликвидуса.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Капустинский, Тр. ВНИИМС, в. 109, 10, 1936.
2. М. Усанович, ДАН СССР, 112, № 4, 1957.
3. М. Х. Глузман, А. Л. Гершунс, Л. С. Палатник, Д. Е. Плоткина, Р. С. Мильнер. ЖФХ, 27, в. 9, 1953.
4. Н. С. Курнаков, Н. Н. Ефремов. Известия Петроградского политехнического института, 18, 1912.
5. Д. Д. Саратовкин, П. А. Савинцев. ДАН СССР, 33, в. 4, 1941; ДАН СССР, 80, в. 4, 1951.
6. С. В. Авакян и Н. Ф. Лашко, ДАН СССР, 65, № 1, 1949.
7. Д. Д. Саратовкин и П. А. Савинцев. ДАН СССР, 58, в. 9, 1947.
8. М. Х. Глузман, А. Л. Гершунс, Я. Е. Гегузин. ЖПХ, 26, 1953.
9. М. Х. Глузман, В. П. Рубцова. ЖАХ, II, 1956.
10. М. Х. Глузман, В. П. Рубцова. Аптечное дело, № 1, 15, 1957.
11. М. Х. Глузман и В. П. Рубцова. ЖОХ, 27, 3, 1957.
12. В. Б. Черногоренко. ЖНХ, 1, 2, 1956.
13. Д. Д. Саратовкин и П. А. Савинцев. Известия ТПИ, 66, № 3, 1948.

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
3	11 стр.	10^{16}	10^{-6}
9	9 стр.	$5 \cdot 10^{-9}$ сек	$5 \cdot 10^{-9}$ сек
11	1 стр.	$2 \div 3 \cdot 10^{-8}$ сек	$2 \div 3 \cdot 10^{-8}$ сек
29	6 стр.	10^{-6} см/сек	10^6 см/сек
29	2 стр.	большой	большин
30	3 стр.	10^{-6} сек	10^{-6} сек
32	6 стр.	спаянности	спайности
33	17 стр.	10^{-8} сек	10^{-8} сек
34	3 стр.	10^{-6} сек	10^{-6} сек
34	4,5 стр.	$10^{-4} - 10^{-1}$ сек	$10^{-4} - 10^{-1}$ сек
34	19 стр.	10^{-8} и 10^{-6} см/сек	10^{-8} сек и 10^6 см/сек
56	форм. 9	В конце фигурной скобки следует — 1.	
65	3 стр.	формулу	форму
91	5 стр.	1350 ом и $R_T = 30 \text{ ком}$	$R_T = 1350 \text{ ом}$ $R_T = 30 \text{ ком}$
107	6 стр.	$\tau = 10^{-6}$ сек	$\tau = 10^{-6}$ сек
109	16 стр.	образцов	микротвердости образцов
111	4 стр.	E	$E_{\text{пр}}$
112	рис. 9, 5 стр.	поле однородное	поле неоднородное
116	12 стр.	Винчелла	Винчелл
123	7 стр.	спаянность	спайность
128	32 стр.	40 мол %	90 мол %
170	1 стр.	ангенса	тангенса
217	15 стр.	При введении примесей типа внедрения	При введении примесей в твердые растворы типа внедрения
218	24 стр.	Измерялась зависимость	Определялась зависимость
219	8 стр.	хлористый рубидий	бромистый калий
219	22 стр.	хранения из монокристаллов	хранения монокристаллов
220	фиг. 2	В точке начала координат слева по оси $\lg z$ следует поставить — 12	
228	1 стр.	выражение	выражение
228	5 стр.	огла	тогда
228	6 стр.	арфора	фарфора
228	7 стр.	каркасном	в каркасном
228	8 стр.	етальной	детальной
228	16 стр.	гатушек	катушек
228	форм. 3	C_g	C_g
242	2 стр.	Из фиг. 1	Из диаграммы плавкости
244	11—12 стр.	рентгенограммы смещены	рентгенограммы сплава смещены
251	24 стр.	с ионизованном	с ионизированным
301	7 стр.	монизирующих	ионизирующих
302	18 стр.	-процентного	50-процентного
306	9 стр.	95% монокристалла	95% плотности монокристалла
325	24 стр.	группы	II группы
332	6 стр.	$10^7 - 10^8$ ом/сек	$10^7 - 10^8$ см/сек
343	1 стр.	„438—1“	„ИЗВ—1“
394	8 стр.	Co	Co