

С. В. АВАКЯН и Н. Ф. ЛАШКО

О ПРИРОДЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 11 I 1949)

Эвтектика есть сплав из компонентов, обладающих ограниченной взаимной растворимостью, состоящий из совокупности фаз и имеющий наименьшую, по сравнению со сплавами, достаточно близкими по составу, температуру плавления и кристаллизации. Несмотря на это, ряд исследователей рассматривал эвтектические сплавы как близкие к химическим соединениям (1-4), большинство же исследователей считает эвтектики механическими смесями (5-7).

Указанные выше признаки отличают эвтектические сплавы от других сплавов, но не включают в себя необходимые и достаточные условия образования и устойчивого сосуществования фаз эвтектических сплавов. Накопленные экспериментальные данные об эвтектиках дают возможность сформулировать эти необходимые и достаточные условия. Сформулируем их в виде следующих трех принципов.

Первый принцип (однородности). Аддитивная совокупность фаз, образующих эвтектический сплав, всюду однородна. Под однородной совокупностью будем понимать следующее: в достаточно малой произвольно взятой области состав сплава должен быть постоянным. Введение этого принципа продиктовано условием невариантности температуры плавления и затвердевания эвтектических сплавов.

Второй принцип (контактности). В достаточно малом произвольно взятом объеме эвтектического сплава составляющие его фазы имеют общий контакт. Данный принцип вытекает из общих представлений, развиваемых авторами о природе эвтектики, согласно которым свойства эвтектических сплавов определяются своеобразным промежуточным состоянием среды, образованной в месте взаимного общего контакта фаз сплава в результате взаимного пристраивания их кристаллических решеток.

Третий принцип (равновероятности). Вероятность первичного возникновения зародышей в жидком эвтектическом сплаве одинакова для всех фаз. Этот принцип неизбежно вытекает из предположения, что первичная кристаллизация отдельных фаз возникает вследствие статистических флуктуационных процессов местных концентрационных и температурных изменений в жидких эвтектических сплавах. Впервые этот принцип, для случая бинарной эвтектики, был сформулирован Н. Ф. Лашко (8) и А. А. Бочваром (9).

При формулировке принципа контактности мы исходили из следующих фактов и допущений. В бинарных жидких эвтектиках собственно эвтектическая кристаллизация (10-12) начинается только после осуществления контакта самостоятельно возникших, вследствие флуктуационных процессов, зародышей двух фаз. Неоднократно было показано, что при простом контакте двух твердых металлов, образующих простую эвтектику, оплавление металлов по месту контакта наступает уже при температуре плавления соответствующей эвтектики (13,14).

Нами показано, что плавление эвтектических сплавов происходит не только при контакте двух металлов, образующих бинарную эвтектику, но и при контактировании 3 и 4 фаз, образующих тройную и четверную эвтектики. При экспериментах, как и следовало ожидать, образование эвтектики в месте контакта зависело от способа осуществления контакта, что видно из прилагаемой табл. 1.

Таблица 1

Пластика I	Т. пл. в °С	Пластика II	Т. пл. в °С	Т-ра кон- такти- плавл. в °С	Время до на- чала плавл. в час.	Примечание
Pb	327	Bi	271	130—135	~ 1,0	Плавнение наступило То же » » Местное оп- лавление в не- большом чи- сле обл.
Sn — Pb (эвтектика)	183	Bi	271	100—105	~ 2,0	
Pb — Cd (эвтектика)	248	Bi	271	95—100	~ 2,0	
Pb — Cd — Sn (эвтектика)	145	Bi	271	75—68	~ 2,5	
Pb — Sn (эвтектика)	183	Cd — Bi	144	75—68	~ 4	

Жидкая фаза в месте контакта возникала при температуре на 5—10°С выше эвтектической температуры. В структуре выплавленного вещества были представлены все составляющие эвтектику фазы. Получить пятифазную эвтектику путем такого контактирования 5 разных фаз не удалось.

Для дальнейшего важно сделать допущение о природе вещества, находящегося в контакте и вблизи его. Будем считать, что оно по свойствам и структуре находится в промежуточном состоянии по отношению к свойствам решеток прилегающих фаз. Возможность существования такого промежуточного вещества в случае бинарных систем доказана в экспериментах по осаждению одного кристаллического вещества на другом. Как известно, осаждаемое вещество, приспособившись к силовому полю подкладки, может принимать в тонких слоях структуру, не свойственную ему в свободном состоянии⁽¹⁵⁾. В частности, высокая твердость, получаемая иногда в электролитических осадках, объяснялась искажающим влиянием силового поля подкладки⁽¹⁶⁾.

Такой же процесс, повидимому, имеет место и при кристаллизации эвтектики. Так называемый „термический наклеп“^(17—20) в эвтектических сплавах можно объяснить особенностями кристаллизации эвтектик, способствующих искажению решетки промежуточного вещества. Трудность снятия термического наклепа путем отжига объясняется той же причиной.

Особенности поведения эвтектических сплавов при коррозии можно объяснить также наличием в месте контакта фаз вещества с особым промежуточным состоянием (меньшей энергией активации; меньшей температурой плавления, чем прилегающие фазы, и т. д.). Многие исследователи, считаящие, что эвтектические сплавы являются механической смесью, утверждали, что эти сплавы должны сильнее корродировать, чем близлежащие за- и доэвтектические сплавы, и что их склонность к коррозии будет определяться коррозиестойчивостью менее благородной фазы и ее электрохимическим потенциалом^(21—23).

Между тем, ряд исследований^(24—27), проведенных на сплавах Zn — Cd, показал, что многие эвтектические сплавы обладают большей сопротивляемостью коррозии, чем сплавы с близким химическим составом. Это указывает на то, что электрохимический потенциал в месте контакта фаз эвтектических сплавов нельзя отождествлять с элек-

трохимическим потенциалом контакта, осуществляемого, например, механическим путем. При учете особенностей состояния вещества, находящегося в местах контакта всех фаз эвтектики, остается в силе концепция электрохимической теории коррозии. Если же считать, что эвтектический сплав является механической смесью, то надо поставить под сомнение и эту общепринятую теорию коррозии (см., например, (27)).

На основании вышеуказанных принципов можно получить важные выводы об ограниченности числа фаз в эвтектических сплавах. В свое время Иенеке (28) пытался из чисто геометрических соображений доказать невозможность существования эвтектик с числом фаз больше четырех.

Можно показать, что первые два принципа допускают существование эвтектик с числом фаз выше четырех. В подтверждение этого приведем частный случай. Будем считать, что фазы расположены в виде волокон. Тогда можно ограничиться рассмотрением плоской задачи. Сечения фаз на плоскости, имеющие обычно случайные очертания, непрерывно заполняющие плоскость, можно представить как топологическое преобразование отдельных геометрически правильных фигур, без пропусков заполняющих плоскость. Как известно, такое заполнение плоскости можно осуществить с помощью параллелограммов или треугольников.

В полученных фигурах можно разместить различные фазы, обозначив их цифрами таким образом, что в достаточно малой произвольно выбранной области найдутся точки общего контакта более чем 4 фаз. На рис. 1, например, показана возможность осуществления принципа контакта для 6 фаз с топологическим преобразованием контуров отдельных фаз.

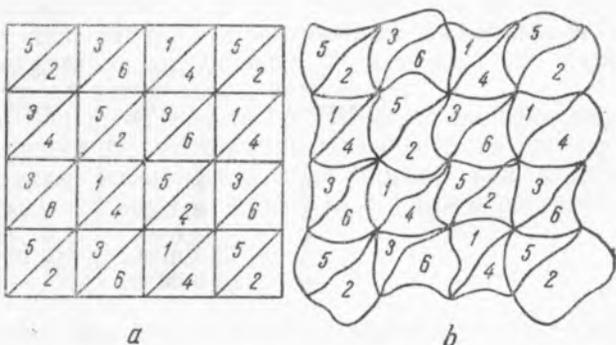


Рис. 1

В полученной области можно разместить различные фазы, обозначив их цифрами таким образом, что в достаточно малой произвольно выбранной области найдутся точки общего контакта более чем 4 фаз. На рис. 1, например, показана возможность осуществления принципа контакта для 6 фаз с топологическим преобразованием контуров отдельных фаз.

Ограниченность возможного числа фаз в эвтектических сплавах следует только из третьего (физического) принципа равновероятности. Это можно усмотреть из следующих рассуждений. Вероятность существования многофазных эвтектик, несомненно, однозначно и монотонно связана с вероятностью возникновения в заданном месте совокупности из n зародышей разных фаз, распределенных с какой-то средней плотностью по всему объему сплава. Для нахождения вероятности такого события используем классическую схему определения вероятности различного распределения N разных объектов в m_0 объемах, при условии, что попадание любого объекта в любой из объемов (в нашем случае возникновения зародыша любой из n фаз) равновероятно и равно P . Тогда вероятность нахождения в данном объеме m объектов, как известно, равна:

$$P_m = C_N^m P^m (1 - P)^{N-m}.$$

Если N достаточно велико и $P = k/N$ достаточно мало (где k — среднее число объектов в единице объема), то получим известное соотношение Пуассона:

$$P_m = \frac{k^m}{m!} e^{-k}.$$

озьмом случай распределения N элементов в единичных объемах. Вероятность попадания любого элемента в любой единичный объем достаточно мала, что дает право применить формулу Пуассона (при $k = 1$). Следовательно, вероятность существования в данном объеме m зародышей фаз (принцип однородности и контактности) можно представить в виде:

$$P_m = 1/et !$$

В табл. 2 сопоставлены относительные значения вероятностей P_m/P_2 , приведенные к вероятности среднего распределения двух элементов и отношения числа экспериментально определенных m -фазных простых эвтектик (без наличия химического соединения) к числу двойных эвтектик (²⁹). Таких простых бинарных эвтектик оказалось 49. По данным Иенеке (³⁰), найдено 14 тройных простых эвтектик и 5 четверных простых эвтектик. Пятерные эвтектики не обнаружены.

Таблица 2

Число элементов	Относит. вероятность P_m/P_2	Относит. число m -фазных эвтектик
2	1	1
3	0,3333	0,2857
4	0,0833	0,1020
5	0,0166	0,02
6	0,0028	—

Сопоставление относительной вероятности совместного существования m -элементов и относительного числа m -фазных эвтектик ясно указывает на ограниченность возможного существования числа фаз в эвтектиках вследствие практически ничтожной вероятности совместного существования в указанном смысле выше 4 фаз.

Поступило
18 XII 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Горбов, ЖРФХО, 41, в. 8 (1909). ² D. Stockdale, J. Inst. Met., 43, No. 1 (1930). ³ Н. В. Гевелинг, Тр. В. В. А., № 7, 33 (1936). ⁴ Rudberg, App. Chim. et Phys., 48, 353 (1831). ⁵ А. Финдлей, Правило фаз и его применение, 1935. ⁶ Н. С. Курнаков и С. Ф. Жемчужный, Изв. СПб Политехн. ин-та, 9 (1908). ⁷ Большая сов. энциклопедия, 63, 94. ⁸ Н. Ф. Лашко, Тр. Харьк. ун-та (1940). ⁹ А. А. Бочвар, Структура и литье цветных металлов и сплавов, 1945. ¹⁰ А. А. Бочвар, Механизм и кинетика кристаллиз. сплав. эвтектич. типа, 1935. ¹¹ К. Бунин и С. Раппопорт, Металлург, № 11 (1938). ¹² Я. В. Гречный, там же, № 10—11 (1939). ¹³ Hallock, Phil. Soc., Washington, Febr., 1888. ¹⁴ Д. Д. Саратовкин и П. А. Савищев, ДАН, 33, 303 (1941). ¹⁵ П. Д. Данков, Изв. сектора физ.-хим. анализа, 16, в. 1 (1943). ¹⁶ Н. Ф. Лашко, Тр. Харьк. ун-та (1939). ¹⁷ А. М. Глазунов и М. И. Матвеев, Изв. СПб. Политехн. ин-та, 24 (1906). ¹⁸ P. Salday, J. Inst. Met., 16, 289 (1929). ¹⁹ А. В. Сапожников, ЖРФХО, 40, 92 (1908). ²⁰ В. К. Першке и И. Р. Блинов, Химич. сопротивление материалов, 1940, стр. 26. ²¹ В. Аносков и С. Погодин, Основные начала физ.-хим. анализа, 1947. ²² А. А. Бочвар, Металловедение, 1945, стр. 180. ²³ В. О. Крениг, Коррозия металлов, 1938, стр. 77. ²⁴ В. Скорчеллетти и А. Шульпин, Химич. разрушение металлов, 1935, стр. 115, 116. ²⁵ E. Gibe u. A. Burgkhardt, Z. Metallk., N. 7 (1929). ²⁶ Н. Курнаков и А. Ахназаров, Изв. СПб Политехн. ин-та, 24, 129 (1915). ²⁷ Ю. А. Клячко, ДАН, 56, № 7 (1947). ²⁸ E. Jännecke, Kurzgefasstes Handb. aller Legierungen, 1937. ²⁹ М. Гансен, Структуры бинарных сплавов, 1941. ³⁰ E. Jännecke, Z. Metallk., N. 11 (1937).