

М. И. ЗАХАРОВА

ИЗМЕНЕНИЕ КРАЕВОЙ РАСТВОРИМОСТИ МЕТАЛЛОВ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ ПОД ВЛИЯНИЕМ ДАВЛЕНИЯ ПРИ ВСЕСТОРОННЕМ СЖАТИИ

(Представлено академиком Н. Т. Гудцовым 4 VII 1949)

Диаграммы состояния исследуются обычно только при атмосферном давлении, хотя известно, что превращения в жидком и твердом состояниях будут изменяться с давлением. Термодинамическая трактовка явления изменения растворимости с давлением привела к выводу уравнения:

$$\frac{dL}{dp} : \frac{dL}{dT} = - \frac{\Delta v}{H} T, \quad (1)$$

в котором изменение растворимости с давлением dL/dp определяется температурным коэффициентом растворимости dL/dT , изменением объема при растворении 1 г-мол в состоянии равновесия Δv , теплотой растворения H и температурой T .

Хотя это уравнение было выведено уже в конце прошлого столетия⁽¹⁾, однако при опытной его проверке экспериментаторы встретились с большими трудностями даже при исследовании жидких растворов. Главная трудность заключалась в получении действительно насыщенного раствора и в определении его концентрации. Естественно, что при определении растворимости металлов в твердом состоянии этого рода затруднения становятся неизмеримо больше, что и явилось, вероятно, причиной отсутствия экспериментальных исследований по изменению растворимости металлов в твердом состоянии в зависимости от давления, несмотря на важность этого вопроса.

Определение растворимости с изменением давления при высоких температурах, естественно, еще больше затрудняет экспериментальное исследование. При низких температурах в твердых растворах равновесие устанавливается чрезвычайно медленно.

Учитывая все эти факторы, в данной работе для определения растворимости металлов при повышенном давлении была выбрана методика всестороннего сжатия цилиндрических образцов в металлических матрицах. Использование пресса Бринеля позволило производить всестороннее сжатие образцов $d = 6$ мм под давлением $10\,000$ кг/см² при любых выдержках при исследуемой температуре. Исследования производились в диапазоне температур $400-800^\circ$.

Исходя из положения, что рост кристаллов второй фазы в твердом состоянии определяется диффузией атомов растворенного элемента, и учитывая уменьшение коэффициента диффузии с понижением температуры, в наших опытах продолжительность взаимодействия всестороннего сжатия увеличивалась с 2 до 30 час. при понижении T от 800 до 400° . Только применение таких длительных выдержек позволило достигнуть равновесной концентрации твердого раствора при повышенном давлении.

Концентрация твердого раствора определялась рентгеновским методом по прецизионному измерению постоянной решетки твердого раствора. При каждой температуре испытания равновесие считалось установившимся при данном давлении только в том случае, если увеличение времени выдержки под давлением не приводило к изменению постоянной решетки твердого раствора.

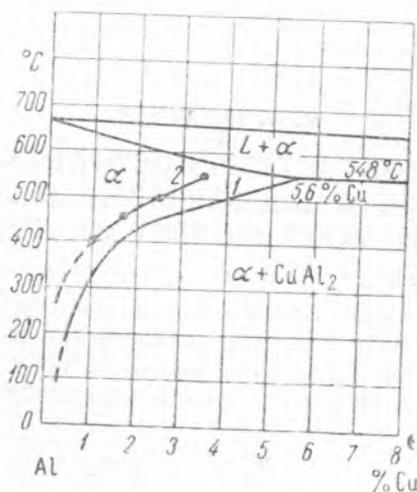


Рис. 1. Диаграмма состояния Al—Cu. 1—кривая растворимости при атмосферном давлении; 2—кривая растворимости при давлении 10 000 кг/см²

Как видно из уравнения (1), в зависимости от знака Δv растворимость с изменением давления будет или уменьшаться или увеличиваться. Проведенное исследование трех твердых растворов: меди в алюминии, цинка в меди и алюминия в меди доказало различный эффект давления в разных системах. Как видно из табл. 1, растворимость меди в алюминии и цинка в меди при повышении давления уменьшается, в то время как растворимость алюминия в меди увеличивается.

Таблица 1

Твердый раствор	Температура в °C	Предельная концентрация растворенного элемента	
		при атмосферном давлении	при давлении 10 000 кг/см ²
Цинк в меди	650	37	30,5
	500	38,4	31,5
	400	38,7	31,5
Алюминий в меди	800	9,8	13,5
	650	9,8	12,7
	500	9,8	11,6
Медь в алюминии	550	5,6	3,6
	500	4,0	2,5
	450	2,5	1,4
	400	1,7	1,1

Сплав Al с 4% Si при температуре 500° является однофазным при атмосферном давлении и тот же сплав, как видно из табл. 1 и рис. 1, должен быть двухфазным при давлении 10 000 кг/см².

Микроскопическое исследование показало, что, действительно, после 2-часового воздействия давления при всестороннем сжатии при температуре 500° сплав Al с 4% Si является двухфазным. Это подтверждает реальность полученных значений растворимости при давлении 10 000 кг/см².

Равновесное состояние, достигнутое при высоком давлении, сохраняется при комнатной температуре. При последующем отжиге при повышенных температурах растворимость постепенно изменяется, достигая предельного значения растворимости при атмосферном давлении. Чем выше температура отжига, тем скорее протекает этот процесс, что указывает на то, что скорость процесса изменения растворимости с давлением определяется скоростью диффузии атомов растворенного элемента в твердом растворе.

З а к л ю ч е н и е

Концентрация твердого раствора, равновесная для атмосферного давления, изменяется под воздействием высокого давления при всестороннем сжатии. Для установления концентрации, равновесной для повышенного давления, требуется длительное время от 2 до нескольких десятков часов. Чем ниже температура, при которой исследуется растворимость, тем медленнее устанавливается равновесие.

Физический факультет
Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова

Поступило
22 VI 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ E. Cohen und W. Schut, Piezochemie, 1919, S. 375.