

С. Х. КИПНИС и И. Л. РОГЕЛЬБЕРГ

ОБ ОДНОМ НЕОБХОДИМОМ ПРИЗНАКЕ ПРАВИЛЬНОСТИ ГРАНИЦ РАСТВОРИМОСТИ В ДВОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 9 IV 1951)

До настоящего времени отсутствует метод объективной оценки правильности построения границы растворимости, не требующий постановки специального экспериментального исследования. В большинстве случаев отсутствие ряда значений термодинамических величин, определяющих характер равновесия в исследуемой системе, делает невозможным аналитическое построение границы растворимости и аналитическую проверку достоверности отдельных результатов, полученных опытным путем.

Как известно, уравнение кривой растворимости твердого тела в жидкости, предложенное И. Ф. Шредером ⁽¹⁾, применимо также к кривым насыщения твердых растворов и в дифференциальной форме имеет вид:

$$\frac{d \ln x}{dT} = \frac{Q}{RT^2}, \quad (1)$$

где x — молекулярная (для металлов — атомная) концентрация растворимого вещества в насыщенном растворе, T — равновесная температура в °К, Q — теплота растворения 1 моля растворимого вещества при данной равновесной температуре.

Решение уравнения (1) в приложении к конкретным металлическим системам невозможно из-за отсутствия данных о величине теплот растворения и об их зависимости от температуры. Однако несомненно, что теплота растворения должна быть функцией, монотонно меняющейся с изменением температуры. Последнее справедливо, конечно, для интервала температур, в котором не происходит никаких превращений.

На основании изложенного представляется возможным использовать уравнение (1) для контроля хода кривой растворимости. Такая проверка заключается в установлении наличия нарушений в монотонности изменения теплоты растворения с изменением температуры. Для этого производится вычисление теплот растворения при помощи приближенного дифференцирования кривой растворимости, построенной по экспериментальным данным. С этой целью используется уравнение (1), разрешенное относительно теплоты растворения, в котором производная заменяется отношением конечных приращений:

$$Q = \frac{\Delta \ln x}{\Delta T} RT_{cp}^2. \quad (2)$$

Таким образом, для нахождения Q необходимо вычислить $\Delta \ln x$, ΔT и T_{cp}^2 и по найденным значениям определить величину теплоты растворения для различных участков кривой.

Пример такого расчета дан в табл. 1 для системы золото — индий. Теплота растворения индия в золоте в интервале температур 400—685° С непрерывно увеличивается с ростом температуры. Характер изменения величины Q , независимо от того, соответствуют ли указанные числа истинным значениям теплот растворения или нет, позволяет судить о правильности кривой растворимости, построенной по проверяемым экспериментальным точкам.

Таблица 1

Расчет теплот растворения для системы золото — индий

T в °К	Концентрация в ат. %, x *	$\ln x$	$\Delta \ln x$	T_{cp} в °К	ΔT	Q в кал/г-атом
958	12,92	2,5587				
923	12,53	2,5273	0,0314	940,5	35	1535
873	12,00	2,4849	0,0424	898	50	1351
823	11,52	2,4440	0,0409	848	50	1168
773	11,08	2,4051	0,0389	798	50	1148
723	10,68	2,3683	0,0368	748	50	673
673	10,32	2,3340	0,0343	698	50	663

* Цифры растворимости — по данным (2).

Следует отметить, что лишь нарушение монотонности изменения теплоты растворения свидетельствует о неблагополучии в ходе исследуемой кривой, так как сама по себе монотонность функции $Q = f(T)$

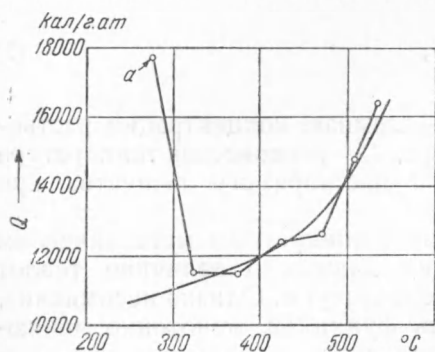


Рис. 1. Зависимость теплоты растворения висмута в магнии от температуры. Плавная линией указан наиболее вероятный ход кривой. a — ошибочная точка

является необходимым признаком правильности этого хода, но недостаточным. Это объясняется тем, что монотонному изменению величины Q может соответствовать множество кривых, отличающихся по абсолютным значениям концентрации и температуры.

Как известно, уравнение (1) применимо к разбавленным растворам в тех случаях, когда растворимая фаза не меняет своего состава в исследуемом интервале температур. Однако для установления нарушений в монотонности изменения величин Q эти обстоятельства не имеют значения, так как в основе метода контроля лежит не нахождение

истинной теплоты растворения, а определение характера ее изменения.

Обнаруживаемое нарушение монотонности изменения теплоты растворения часто подсказывает, в чем следует искать причину ошибок в определении границ растворимости. Так например, недостаточная длительность отжига при сравнительно низких температурах, не обеспечивающая достижения равновесного состояния, приводит к ошибочным результатам, которые четко выявляются при подсчетах величины теплоты растворения. Иллюстрацией этого может служить проверка границы растворимости висмута в магнии, построенной Футом и Джеттом (3) (см. рис. 1).

Скачок в значении теплоты растворения в интервале температур 250—300°С следует отнести, по всей вероятности, за счет указанного выше вида ошибки эксперимента. Другой причиной столь резкого отклонения величины Q от монотонного хода могла быть недостаточная точность в определении малых концентраций висмута.

Предлагаемый метод, независимо от того, какая из двух названных причин имела место в действительности, является весьма чувстви-

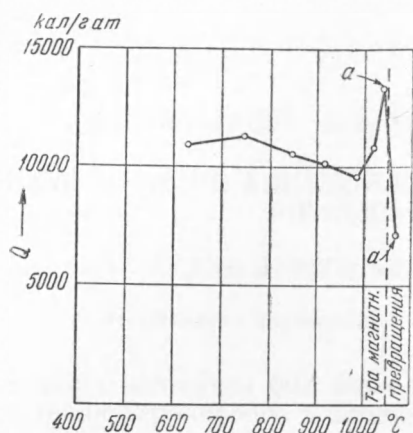


Рис. 2. Зависимость теплоты растворения кобальта в меди от температуры. Цифры растворимости по танним (4). a — ошибочные точки;

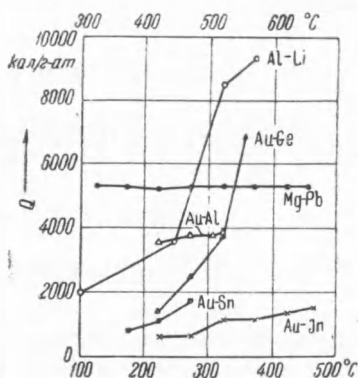


Рис. 3. Зависимость теплоты растворения олова, алюминия и германия в золоте, свинца в магнии и лития в алюминии от температуры. Нижняя шкала температур для систем Mg—Pb и Au—Ge, верхняя — для остальных систем

тельным и указывает на необходимость уточнить ход кривой растворимости висмута в магнии в области низких температур.

Кривая изменения теплоты растворения для системы Cu—Co, изображенная на рис. 2, может служить интересным примером другого типа. Резкий скачок величины Q при температуре 1050—1070°С обязан своим появлением существованию магнитного превращения кобальта (1045°С).

Такой характер изменения величины Q свидетельствует о том, что растворимость кобальта в меди должна описываться двумя кривыми, пересекающимися при температуре магнитного превращения кобальта.

Предложенным методом были проверены границы растворимости многих двойных систем на основе меди, алюминия, золота, серебра, магния и других металлов. Некоторые примеры графически изображены кривыми на рис. 3, из которого следует, что в реальных двойных системах изменение теплоты растворения носит разнообразный характер. Это обстоятельство должно служить предметом специального обсуждения, ибо оно имеет большое значение для оценки попыток уточнения уравнения Шредера (см., например (5)).

Поступило
22 II 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Ф. Шредер, Горн. журн., № 11, 272 (1890). ² E. A. Owen, and E. A. O'Donnel-Roberts, Journ. Inst. Metals, 71, No. 5, 213 (1945). ³ F. Foote and E. R. Jette, Metals Technology, 7, No. 8 (1940). ⁴ G. Tamman u. W. Oelsen, Zs. anorg. allg. Chem., 186, 260 (1930). ⁵ М. В. Мальцев, Сборн. научных трудов МИЦМиЗ, в. 8, 67 (1940).