

В. С. КОГАН и Б. Я. ПИНЕС

ДИАГРАММА РАВНОВЕСИЯ СИСТЕМЫ In — Pb*(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 4 X 1952)*

Сплавы In — Pb были впервые исследованы Н. С. Курнаковым и Н. А. Пушиным⁽¹⁾, установившими по данным измерений температур затвердевания для этой системы диаграмму равновесия типа «сигара», типичную для непрерывного ряда твердых растворов. Указанная диаграмма приводится до последнего времени в некоторых справочниках⁽²⁾. После того как рентгенографически выяснилась неизоморфность индия и свинца, т. е. невозможность образования непрерывного ряда твердых растворов, система In — Pb изучалась еще рядом авторов^(3,4), но полученные результаты не привели к непротиворечивой диаграмме равновесия. Н. В. Агеев и В. А. Агеева⁽³⁾ на основании рентгенографических и тепловых измерений предложили диаграмму, включающую область смеси двух фаз — α (твердый раствор свинца в индии) и β (твердый раствор индия в свинце). Эта диаграмма не согласуется с обнаруженным позднее⁽⁴⁾ рентгенографически наличием новой γ -фазы, имеющей решетку, отличную от α - и β -фаз, а также с установленными в широком интервале концентраций тепловыми эффектами при 159,2 и 171,9°.

Валентинер и Хаберштроу⁽⁴⁾ высказали предположение, что происхождение указанных тепловых эффектов связано с образованием и распадом γ -фазы, которую они рассматривали как высокотемпературную фазу, равновесную в интервале температур 159,2—171,9°. Однако упомянутые предположения экспериментально проверены не были, а диаграмма равновесия, которая могла бы быть построена на их основании, оказывается в противоречии с законами термодинамики.

Сплавы системы In — Pb нами изучались двумя способами:

а) методом рентгеноструктурного анализа (при различных температурах в высокотемпературной камере и при комнатной температуре после термической обработки);

б) измерением электросопротивления образцов в интервале температур от комнатной до температуры плавления и выше.

Образцами для рентгеноструктурного анализа служили участки пленки сплава переменной концентрации, полученного одновременным испарением и конденсацией компонент в вакууме, по методу, предложенному С. А. Векшинским⁽⁵⁾. Для получения сплава и определения локального состава в отдельных его точках применялась методика, описанная ранее⁽⁶⁾.

Образцы для электрических измерений готовились в виде тонких нитей (диаметром $\sim 0,05$ мм) продавливанием через очко. Такая нить, нагреваемая в масляной ванне до температуры 200—250°, и после плавления сохраняет свою форму, вследствие действия сил поверх-

ностного натяжения. Это позволяет вести электрические измерения и тогда, когда образец находится в жидкой фазе.

Результаты рентгеноструктурного анализа. а) Использование длинноволнового излучения $\text{Cr } K\alpha$ позволило бесспорно констатировать существование γ -фазы. Применение в прежних работах (^{3,4}) $\text{Cu } K\alpha$ излучения практически приводило к наложению части линий α - и γ -фаз (например, 220, 202, 311 γ -фазы и 202, 220, 113 α -фазы) и совпадению линий 113 и 222 γ -фазы с линией 222 β -фазы; это вызвало противоречия в индировании рентгенограмм, так что в одном и том же интервале концентраций одними авторами была получена смесь двух фаз ($\alpha + \beta$), а другими — новая фаза (γ). Схема линий α -, β - и γ -фаз приведена на рис. 1.

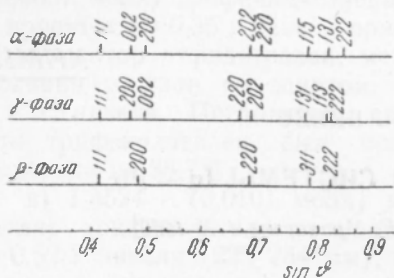


Рис. 1. Схема линий на рентгенограммах сплавов системы $\text{In} - \text{Pb}$ (излучение $\text{Cr } K\alpha$)

утверждали обратное). Концентрационные границы существования фаз при комнатной температуре оказались при этом следующими: α -фаза 0—13 ат. % Pb , γ -фаза 14—30% и β -фаза 32—100%.

в) Смеси двух фаз (наличие двух систем линий на рентгенограммах) при температуре около 160° и после закалки образцов от этой температуры были обнаружены в гораздо более широком интервале концентраций, чем у отожженных образцов (при 14—20 ат. % Pb $\alpha + \gamma$ -фазы, при 30—34 ат. % Pb $\gamma + \beta$ -фазы).

г) На рентгенограммах образцов с составом 25—29 ат. % Pb присутствуют только линии γ -фазы вплоть до температуры плавления.

Результаты электрических измерений.

а) У сплавов с содержанием 15—25 ат. % Pb при $\sim 160^\circ$ наблюдается появление жидкой фазы, вызывающее резкое повышение удельного сопротивления образца. При температуре около 170° количество жидкой фазы скачком увеличивается (появление жидкой фазы у сплавов с содержанием Pb менее 15 ат. % наблюдается при температурах несколько более низких, чем 160°).

б) При концентрации Pb более 25 ат. % начало появления жидкой фазы сдвигается постепенно в сторону более высокой температуры, и при 28 ат. % Pb наблюдается только один излом на кривых удельного сопротивления — при 170° .

в) Появление жидкой фазы при температуре около 170° наблюдается вплоть до состава 36 ат. % Pb . При составе 40 ат. % Pb жидкая фаза появляется при 185° .

Некоторые кривые температурной зависимости удельного электро-

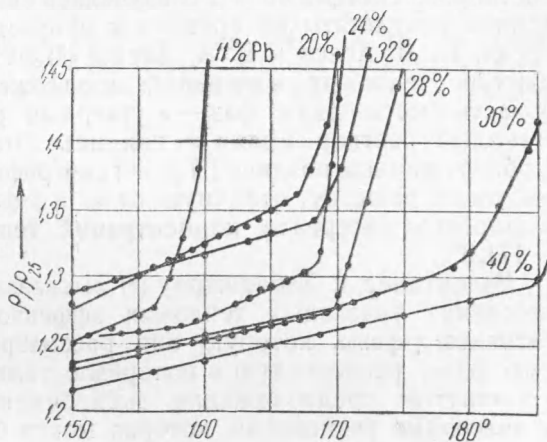


Рис. 2

сопротивления приведены на рис. 2 (по оси ординат отложено отношение удельного электросопротивления к его значению при 25°).

Диаграмма равновесия системы In—Pb. Совокупность полученных данных позволила установить диаграмму равновесия системы In—Pb (см. рис. 3), которая не противоречит экспериментальным результатам, полученным в прежних работах, и в то же время свободна от недостатков и противоречий, имевшихся в ранее предлагавшихся диаграммах равновесия этой системы.

Основные характерные черты полученной диаграммы равновесия системы In—Pb:

а) Узкие области смеси двух фаз $\alpha + \gamma$ и $\gamma + \beta$, расширяющиеся при температурах, близких к плавлению (в работе Валентинера и Хаберштроу эти области при комнатной температуре указаны значительно более широкими, повидимому, за счет присутствия неравновесных фаз).

б) Появление жидкой фазы при температуре 160° у сплавов состава 20—25 ат. % Pb и при температуре около 170° для сплавов состава 28—36 ат. % Pb (Валентинер и Хаберштроу объясняли тепловые эффекты в этих температурно-концентрационных интервалах превращениями в твердой фазе).

в) Отсутствие превращений в γ -фазе при температуре $\sim 160^\circ$ в интервале концентраций 25—30 ат. % Pb (в прежних работах температура 160° рассматривалась как температура превращения сплавов с составом до 30—35 ат. % Pb).

г) Широкая область расслоения жидкость + β при температурах выше 170° соответствует общим контурам диаграммы равновесия In—Pb, предложенной Агеевым и Агеевой, и гораздо шире, чем это представлено у Валентинера и Хаберштроу.

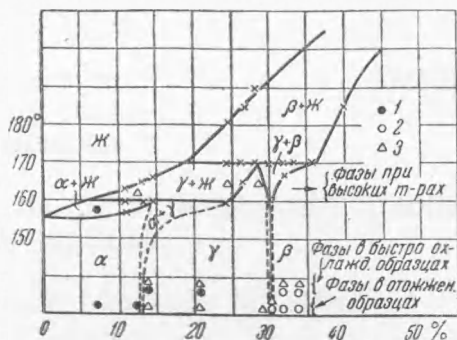


Рис. 3. Рентгеноструктурный анализ: 1 — α -фаза, 2 — β -фаза, 3 — γ -фаза

Поступило
12 IX 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. С. Курнаков, Н. А. Пушин, Z. anorg. Chem., 52, 430 (1907).
² М. Хансен, Структура бинарных сплавов, 1941. ³ Н. В. Агеев, В. А. Агеева, J. Inst. Met., 2, 311 (1936). ⁴ S. Valentiner, A. Haberstro, Z. f. Phys., 110, 727 (1938). ⁵ С. А. Векшинский, Новый метод металлографического исследования сплавов, М.—Л., 1944. ⁶ В. С. Коган, Б. Я. Пинес, ЖТФ, 18, 377 (1948).