

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. А. ЮРКОВ

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ Pb — Sb

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 1 VI 1953)

На природу металлических эвтектик существует две точки зрения.

Некоторые авторы (^{1, 2}) склонны рассматривать эвтектические сплавы, как особые химические соединения металлов. Целочисленность соотношений между атомами компонент, наличие теплового эффекта образования эвтектик считаются указанием на химический характер связи между атомами металлов, образующих эвтектику. Однако переход от связей металлического типа к связям химическим сопровождается, как известно, такими изменениями физических свойств сплавов, которые не наблюдаются в эвтектиках.

Согласно более широко распространенному мнению, опирающемуся, в основном, на многочисленные металлографические исследования, эвтектические сплавы представляют собой механическую смесь микрокристалликов компонент. Подобная точка зрения также не может быть полностью согласована с целым рядом экспериментальных данных о физических и физико-химических свойствах эвтектик (^{3, 4}). К числу данных, трудно согласуемых с указанной точкой зрения, относится нелинейность кривых состав — свойство.

К сожалению, в настоящее время остается неясным вопрос о том, какие именно физические свойства эвтектических сплавов удовлетворяют правилу смещения. Выяснение этого вопроса, несомненно, позволило бы уточнить наши представления о природе эвтектических сплавов. Воспользоваться в данном случае литературным материалом не всегда представляется возможным, поскольку физические свойства эвтектик исследовались, как правило, на различных образцах, различного состава. Поэтому было бы желательно располагать данными о различных свойствах одних и тех же образцов.

В настоящей заметке излагаются результаты исследований линейного расширения, плотности, электросопротивления, и термо-эдс сплавов Pb — Sb, выполненных в соответствии с вышеуказанным требованием. По имеющимся данным (⁵), эвтектике соответствует сплав, содержащий 13% Sb. Т. пл. эвтектики 247°. Сплав Pb — Sb проводится обычно как пример чистой эвтектики.

Материал для исследований готовился путем сплавления отвешенных количеств Pb и Sb в отпаянных ампулах, эвакуированных до давлений $\approx 10^{-3}$ мм рт. ст. Плавление проводилось в качающейся печи. Из полученных слитков отливались образцы цилиндрической формы длиной 45—50 мм при диаметре 5—6 мм.

Химический анализ образцов не проводился. Состав последних принимался равным весовым отношениям Pb и Sb, загруженных в ампулы. Вследствие возможной неоднородности слитков действительный состав

образцов мог несколько отличаться от рассчитанного по весу компонентов, но, повидимому, не более чем 0,1%. Поскольку основное внимание уделялось исследованию свойств эвтектики, большая часть образцов имела состав, близкий к эвтектическому.

Измерения коэффициента линейного расширения δ проводились в кварцевом dilatометре, конец которого помещался в термостат. Температура последнего устанавливалась с помощью специальной циркуляционной установки. Колебания температуры в процессе измерений не превышали 1—2°. Изменение длины образцов на 4—5 μ фиксировались вполне надежно. Для чистых Pb и Sb значения δ в интервале температур 10—100° оказались, по нашим измерениям, близкими к табличным.

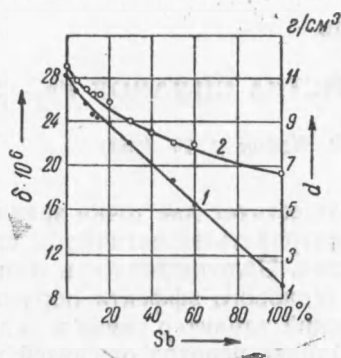


Рис. 1. Изменение коэффициента линейного расширения (1) и плотности (2) сплавов Pb—Sb

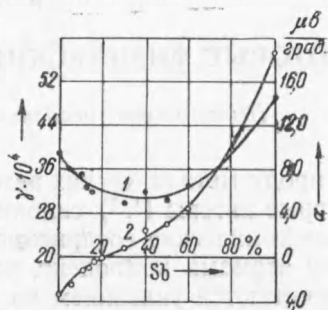


Рис. 2. Изменение температурного коэффициента сопротивления (1) и термо-эДС (2) сплавов Pb—Sb

Результаты измерений среднего коэффициента линейного расширения $\delta = \frac{1}{l} \frac{\Delta l}{\Delta t} \cdot 10^{-6}$ представлены на рис. 1. Плотность исследуемых образцов определялась пикнометром с точностью до единиц во второй значущей цифре после запятой. Как видно из рис. 1, изменение δ с изменением состава образцов практически удовлетворяет правилу смешения.

Плотность образцов с повышением содержания Sb убывает несколько быстрее, чем по линейному закону. Измеренная плотность эвтектики приблизительно на 6% меньше плотности, рассчитанной по правилу смешения. Относительно быстрое изменение δ и d вблизи ординаты Pb, возможно, обусловлено растворимостью Sb в Pb.

Для тех же образцов компенсационным методом измерялся коэффициент электросопротивления γ и термо-эДС пары сплав — Cu — α . Результаты измерений $\gamma = \frac{1}{R} \frac{\Delta R}{\Delta t} \cdot 10^{-4}$ в интервале 10—100° представлены кривой 1 на рис. 2. Из исследованных свойств сплавов Pb—Sb температурный коэффициент сопротивления оказался наиболее чувствительным к изменению состава образцов.

При измерениях термо-эДС образец зажимался между двумя медными блоками, температура которых поддерживалась неизменной для всех образцов и составляла 10 и 100°, соответственно. Возникновение термо-эДС в цепи из неоднородных проводников обусловлено, как принимается в настоящее время, превышением скачка потенциала в горячем сплае над холодным. Кроме того, в неоднородно нагретом проводнике возникает разность потенциалов вследствие диффузии носителей заряда из области высоких в область низких температур. Экспериментально определяется суммарный эффект.

В металлических проводниках необходимо, по мнению А. Ф. Иоффе, наряду с движением электронов учитывать возможность движения дырок.

Пользуясь в этом случае представлениями, принятыми в физике полупроводников, примем положительный знак заряда горячего конца образцов за указание на преимущественную диффузию электронов, отрицательный — на преимущественную диффузию дырок. При построении кривой α — состав значения α ($\mu\text{в/град}$), соответствовавшие преимущественной диффузии электронов, считались отрицательными.

Результаты измерений (кривая 2 на рис. 2) представляют, как нам кажется, особый интерес. Знак термо-эдс для образцов, содержащих менее 20% Sb, соответствовал преимущественной диффузии электронов. С повышением содержания Sb термо-эдс исследованных образцов уменьшалась и при 20% Sb практически равнялась нулю. При большем содержании Sb знак термо-эдс соответствовал преимущественной диффузии дырок. Последнее обстоятельство находится в соответствии с данными о знаке постоянной Холла для Sb.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что отношение числа валентных электронов Pb к числу валентных электронов Sb приблизительно равно весовому содержанию Pb в сплаве, для которого $\alpha = 0$.

Автор весьма признателен А. И. Иващенко и В. А. Лебедеву за помощь в работе.

Архангельский лесотехнический институт
им. В. В. Куйбышева

Поступило
4 III 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. В. Гевелинг, Тр. Акад. В. В. Ф. им. Жуковского, сборн. 7 (1934).
² Г. М. Бартенев, Уч. зап. МГУ, в. 134, кн. 5 (1950). ³ Ю. А. Клячко, ДАН, 56, 719 (1947). ⁴ Ю. А. Клячко, Л. Л. Куни, ДАН, 64, 85 (1949).
⁵ Справ. Техн. энцикл., 2, 1929.