

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ИМ. Л.В.КИРЕНСКОГО

Препринт № 213 Ф
КОРЧАГИН А.И., АЛЕКСАНДРОВ К.С.

СМЕШИВАЕМОСТЬ НАСЫЩЕННЫХ ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
РАСТВОРОВ I. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
ЛИНИИ ЛИКВИДУС В ПРОСТЫХ БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ

Красноярск, 1982

А н н о т а ц и я

Анализируется форма наиболее протяженных ветвей линий ликвидус в простых бинарных системах с эвтектикой и перитектикой. Установлено, что в ряде диаграмм состояния при движении вдоль ветви ликвидусов из области, где растворителем является первый компонент, в область другого растворителя, не происходит микроскопически непрерывного перехода от одного раствора к другому. Определены переходные точки для известных бинарных систем, рассмотрено строение жидких растворов над переходным участком, построен гомологический ряд линий ликвидус.

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЛИНЕЙ ИЖИВДУС
В ПРОСТЫХ БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ.

ФОРМА ЛИНЕЙ ИЖИВДУС

Подробное теоретическое определение концентрации насыщенения различными методами имеется, например, в [1-3]. Ниже мы приведем в удобной для дальнейшего форме лишь отдельные фрагменты анализа, касающиеся наиболее существенных упрощений, принимаемых в теории.

Для однокомпонентных веществ при равновесии двух фаз, когда

$$\begin{aligned} P_{\alpha} &= P_{\beta} \\ T_{\alpha} &= T_{\beta} \\ \mu_{\alpha}^i(T, P) &= \mu_{\beta}^i(T, P) \end{aligned} \quad (1)$$

дифференциальная форма уравнения кривой фазового перехода обычно представляется формулой Клапейрона-Клаузиуса [2]:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{H}{T(V_{\alpha} - V_{\beta})} \quad (2)$$

Здесь H , V_{α} и V_{β} - соответственно, молярная теплота перехода и объемы находящихся в равновесии фаз. Это уравнение является точным и, вообще говоря, применимо к равновесию $L-B$, $S-L$, $S-S$. Для интегрирования уравнения необходимо знать уравнение состояния каждой фазы $V_{\alpha} = f_{\alpha}(T, P)$ и $V_{\beta} = f_{\beta}(T, P)$ и зависимость теплоты перехода от температуры. Задача интегрирования существенно упрощается лишь для случая равновесия $L-B$ при сравнительно низких температурах ($T \ll T_{кр.}$), когда значительное объемное различие сосуществующих фаз дает особенно простой вариант решения. В этой области температур несомненный интерес представляет

он настолько разреженным, что его молярный объем с хорошей точностью подчиняется уравнению состояния идеального газа $V_0 = RT/p$ [2, стр.125]. Тогда

$$\frac{dP}{dT} = \frac{H \cdot P}{RT^2} \quad (3)$$

Принимая далее, $H = const$, после интегрирования получают

$$P = P_{\infty} \exp\left(-\frac{H}{RT}\right), \quad (4)$$

где P_{∞} - давление, которое имел бы простой газ при $T \rightarrow \infty$.

Растворимость твердых тел в жидкостях при бесконечно большом разбавлении может быть определена с помощью тех же условий фазового равновесия и закона Генри (при растворении газа концентрация раствора пропорциональна давлению газа) и часто представляется широко известной формулой Фредера-Де Шетелье:

$$\ln X = \frac{L_f(T - T_A)}{RT \cdot T_A} \quad (5)$$

Здесь L_f - теплота растворения компонента А, принятая равной его теплоте плавления при $T_{пл.}^A$. Выразив далее L_f/RT_A через В, а L_f/R через А, формулу (5) приводят к удобному в практическом отношении виду:

$$\ln X = B - A/T \quad (6)$$

Очевидно, что уравнение (6) по форме совпадает с (4). Таким образом, если принять за координатные оси $\ln X$ и $1/T$, то зависимость между идеальной растворимостью и температурой выразится прямой линией. Угловой коэффициент определяется L_f/R , а верхний предел линии имеет место при $T_{пл.}^A$ вещества А. Уравнение (6) выполняется редко.

Если не делать каких-либо допущений о характере раствора,

то в общем случае зависимость растворимости от температуры можно найти из уравнения, вывод которого приводится в [3]:

$$\frac{\partial \ln X}{\partial T} = \frac{L(T)}{RT^2} - \frac{(\partial \ln a / \partial T)_{PX}}{(\partial \ln a / \partial \ln X)_{PT}} \quad (7)$$

Без учета второго члена в правой части, уравнение (7) дает после интегрирования результат, совпадающий с формулой (6). Второй член можно рассматривать как поправку на неидеальность. Если активность растворяемого компонента известна как функция температуры и концентрации, то зависимость растворимости от температуры по уравнению (7) может быть определена точно. Однако практически использование данного уравнения для количественных расчетов затрудняется отсутствием в большинстве случаев данных о теплотах растворения и коэффициентах активности при различных температурах и составах. Изменение коэффициента активности компонента с температурой связано со значением перпендикулярной молярной теплоты смешения этого компонента. Чем больше теплота смешения, тем больше влияние изменения температуры на величину этого коэффициента. Учет теплоты смешения компонентов при термодинамической обработке данных о равновесии осложняется малочисленностью и несистематизированностью опытных данных. Более подробное обсуждение вопроса можно найти в [1,3].

Выбор различных моделей растворов для описания кривых фазового равновесия в настоящее время достаточно велик, но лишь в отдельных случаях удается получить удовлетворительное согласие с экспериментом, как правило, в сравнительно небольшой области концентрации растворенного вещества. Применимость той или иной модели определяется сравнением с экспериментом по кривым моноэвпериментного равновесия. Однако, как показывает анализ, даже очень хорошее

согласие расчетных и экспериментальных кривых еще не означает адекватности выбранной модели и рассматриваемого объекта. Такое заключение вытекает из того факта, что часто при хорошем описании линия ликвидус неудовлетворительно предсказываются термодинамические функции раствора, такие, как теплоты и энтропии смешения, а также термодинамические свойства образующихся в системе соединений [1]. Например, значения параметров смешения, рассчитанные с использованием разных опорных (экспериментальных) точек на одной и той же кривой ликвидус, могут различаться в системе Bi-Cd в 24 раза [5]. Не случайно, что до сих пор предпринимаются попытки аппроксимировать кривые равновесия с помощью классических многочленов, рациональных дробей или других функций (например, [5-7]), не являясь физической сущности подгоночных параметров.

Все известные попытки описать линию ликвидус подразумевают, что при движении вдоль ветви ликвидус в области, обогащенной одним компонентом, например А, в область, обогащенную другим компонентом В, происходит непрерывный переход от раствора на основе А к раствору на основе В. Однако представление о непрерывном переходе от одного жидкого раствора к другому при движении вдоль ветви ликвидус, часто простирающейся почти через всю концентрационную область, не очевидно или нереально применительно к бинарным системам, в которых взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии мала или отсутствует, поскольку близкий порядок в твердом и жидком состояниях плотных металлов различается мало. В данной работе анализируется этот переход на примере металлических бинарных систем.

Рассмотрим простые (без интерметаллических соединений, по крайней мере, в высокотемпературной области, где изучается равновесие) бинарные диаграммы состояния с эвтектикой или перитектикой, когда взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии ограничена или отсутствует. По данным [8-11], изучены достаточно надежно и пригодны для анализа линии ликвидус систем, приведенных в табл. I. Нами рассматривалась наиболее протяженная ветвь ликвидус, определяющая растворимость, как правило, тугоплавкого компонента В (в табл. I указан вторым) и простирающаяся от эвтектической точки до точки плавления растворяемого ($T_{пл.}$). В качестве последнего в нескольких случаях взяты для оценки общности результатов интерметаллические соединения. Все линии ликвидус построены на рис. I-7 в традиционных полулогарифмических ($\ln C - T_{пл}/T$), а также логарифмических координатах ($\ln C - \ln T_{пл}/T$).

Как можно видеть на представленных графиках, лишь в ограниченно небольшом числе случаев растворимость твердых металлов в жидких может рассматриваться как идеальная в форме ликвидус близка к линейной (рис. Iа).

В других системах форма кривых становится более сложной. Однако на графиках 2б-6б можно заметить общую тенденцию: в средней части кривых растворимости выделяется участок, наклон которого отличается от наклона крайних частей и последовательно возрастает, приближаясь к вертикальному положению. Обратим внимание, что выделенный участок в логарифмических координатах всегда имеет прямолинейную форму и на диаграммах состояния соответствует менее или более пологому участку ликвидус, горизонтальное положение которого означает "разрыв" растворимости и появление над

Таблица I

Координаты крайних точек рассматриваемых ветвей линий ликвидус.

№ п/п	Система А-В	T _э К.	G _э от. %	T _В Тпл. К.	№ п/п	Система А-В	T _э К.	G _э от. %	T _В Тпл. К.
1.	<i>Tl-Au</i>	404	27,7	1336	26.	<i>Al-Be</i>	918	2,5	1557
2.	<i>Ga-Al</i>	300	9	932	27.	<i>Ga-Sn</i>	290	8,5	505
3.	<i>Ga-Zn</i>	298	5	692	28.	<i>Sn-Al</i>	228	2,2	933
4.	<i>Pb-Sb</i>	525	17,5	903	29.	<i>Bi-Cu</i>	543	0,46	1356
5.	<i>Ga-Ge</i>	300	0	1213	30.	<i>Pb-Ag</i>	577	4,7	1233
6.	<i>Sn-Ge</i>	509	0	1213	31.	<i>Hg-Ag</i>	573	2,4	1233
7.	<i>In-Ge</i>	429	0	1200	32.	<i>Zn-Ge</i>	671	5,5	1231
8.	<i>Ga-Si</i>	573	0	1670	33.	<i>Bi-Ag</i>	535	4,7	1233
9.	<i>Al-Si</i>	850	11,3	1700	34.	<i>Li-Cu</i>	452	0	1356
10.	<i>Al-Ge</i>	773	35	1213	35.	<i>In-Si</i>	429	0	1670
11.	<i>Tl-Sb</i>	468	29,6	903	36.	<i>Ag-As</i>	813	25,3	1090
12.	<i>Au-Si</i>	643	31	1875	37.	<i>Ag-De</i>	1154	10,5	1555
13.	<i>Au-Ge</i>	633	27	1209	38.	<i>Pb-Ge</i>	600	0	1209
14.	<i>Bi-Ge</i>	673	0,3	1209	39.	<i>Na-Ag</i>	373	0	1233
15.	<i>Sn-Bi</i>	412	46	544	40.	<i>Ag-Pl</i>	1458	18,2	2042
16.	<i>Ag-Si</i>	1113	10,6	1688	41.	<i>Cu-Fe</i>	1370	3,2	1806
17.	<i>Ag-Ge</i>	924	25,9	1218	42.	<i>Cu-Ca</i>	1373	1,29	1773
18.	<i>Sn-Zn</i>	471	15	692	43.	<i>Ag-Cu</i>	1052	40	1356
19.	<i>Cd-Zn</i>	539	26,5	598	44.	<i>Cr-Ni</i>	1618	46	1728
20.	<i>In-Zn</i>	416	4,8	692	45.	<i>Au-Ti</i>	1388	10	1753
21.	<i>Pb-Cd</i>	521	28	594	46.	<i>Ni-BeNi</i>	1430	28,2	1745
22.	<i>Sn-Pb</i>	456	26,1	600	47.	<i>Au-Fe</i>	1441	56,5	1800
23.	<i>Cs-Na</i>	265	30	370	48.	<i>Au-Co</i>	1273	27	1770
24.	<i>Sb-Si</i>	872	0,3	1687	49.	<i>Zn-Al</i>	655	11,3	933
25.	<i>Hg-Al</i>	473	0,5	933	50.	<i>Tl-Ge</i>	575	0,04	1209

ликвидусом купола несмешиваемости (бинодальной кривой).

Представленные (на рис.1-7) графики позволяют предположить, что вся совокупность кривых ликвидус образует систему линий, форма которых последовательно трансформируется от близкой к прямой, описывающей идеальную растворимость, до прерывистой кривой, когда в жидком состоянии появляется область несмешиваемости. Бинарные системы, относящиеся к последнему случаю, можно расположить в порядке возрастания "разрыва" растворимости ΔC до значений, соответствующих полной несмешиваемости жидкостей (табл.2).

Наиболее распространенная форма линий ликвидус (рис.2-5) представляется сложной кривой, которую следует рассматривать как состоящую из трех независимых частей (рис.6). Верхний участок кривой описывает равновесие жидкого раствора на основе А-компонента с α -кристаллами ($L_A \rightleftharpoons S_A^k$) солидусного состава. Нижний участок кривой соответствует равновесию жидкого раствора на основе В-компонента с α -кристаллами ($L_B \rightleftharpoons S_A^k$). Средняя часть кривой описывает "непрерывный" переход от жидкости на основе В к жидкости на основе А-компонента, находящихся в равновесии с твердой α -фазой. Этот участок ликвидуса в дальнейшем будем называть переходным ($L_{mix} \rightleftharpoons S_A^k$). Определение физической сущности явления перехода и характере слияния крайних участков ликвидус представляется нам важным обстоятельством в теоретическом и прикладном отношении.

На верхнем (L_A) и нижнем (L_B) участках кривой ликвидус (рис.2-7) в качестве растворителя выступают разные компоненты. Такое заключение является тривиальным и основывается на факте, что эти участки обычно расположены в области сплавов, обогащенных соответствующим компонентом. Положение нижнего участка не

Таблица 2.

Координаты крайних точек областей несовместности в
некоторых бинарных системах

№ п/п	Система А-В	Интервал несовместности		T_0 К	T_D К	$\frac{T_B}{T_D}$	C_K вт. %	$\frac{T_0 - T_D}{T_0}$
		(вт. %)	ΔC %					
1.	Pb-Ni	44-88	44	1770	1613	1,07	74	0,09
2.	Ag-Mn	50-96	46	-	1460	1,04	-	-
3.	Ga-Cd	27-77	50	568	555	1,07	50	0,023
4.	Pb-Cu	33-85	52	1263	1227	1,1	76	0,029
5.	Cu-Cr	42-94	52	-	1473	1,23	-	-
6.	Ga-Bi	8-61	53	535	495	1,1	30	0,075
7.	Ca-La	5-68	63	1170	1038	1,15	30	0,113
8.	Bi-Zn	37-100	63	870	691	1,0	83	0,21
9.	Tl-Cu	17-85	68	-	1241	1,09	-	-
10.	Na-Ca	4-78	74	1450	983	1,13	25	0,32
11.	Ag-Cr	15-96	81	-	1720	1,2	-	-
12.	Cu-V	4-86	82	-	1800	1,2	-	-
13.	Ga-Be	15-99	84	-	1520	1,02	-	-
14.	In-Al	11-95	84	1200	910	1,02	65	0,24
15.	Tl-Zn	15-100	85	1100	690	1,01	80	0,37
16.	Bi-Al	13-100	87	1570	930	1,0	80	0,41
17.	Bi-Si	13-100	87	-	1687	1,0	-	-
18.	Na-Li	8-96	88	580	444	1,02	64	0,23-0,38
19.	Ga-Pb	2-94	92	880	586	1,02	42	0,34
20.	Tl-Ni	5-98	93	-	1660	1,04	-	-
21.	Ga-Tl	2-96	94	850	560	1,03	40	0,34
22.	Pb-Zn	6-100	94	1060	690	1,00	72	0,35
23.	Pb-Si	3-97	94	2320	1670	1,0	-	-
24.	Hg-Ga	4-99	95	480	300	1,00	50	0,37
25.	Ag-Ni	1-97	96	-	1700	-	-	-
26.	Cd-Al	0-98	98	-	920	1,01	-	-
27.	Pb-Al	1-99	98	-	933	1,0	-	-
..	Tl-Al	0-100	100	-	933	1,0	-	-

всегда столь однозначно. Рассмотрим более подробно правую часть типичной диаграммы состояния, показанную на рис.8. Область β -твердого раствора ограничена двумя линиями - линией сольвус S_{α}^{β} , описывающей равновесие между двумя твердыми фазами ($\alpha \rightleftharpoons \beta$), и линией солидус S_{β}^{α} . Оценивая положение друг относительно друга линий сольвус S_{α}^{β} и ликвидус L_{α} , описывающих равновесие α -кристаллов с твердой и жидкой фазами, можно выделять диаграммы состояния, на которых наклон (т.е. температурная зависимость растворимости) линий сольвус S_{α}^{β} и нижнего участка линии ликвидус L_{α} в полуделогарифмических координатах $\ln C - 1/T$ практически совпадает (например, системы *Ag-Pt*, *Ag-Cu*, *Cu-Fe*, *Cu-Co*, *Au-Fe*, *Ni-Be*, *Au-Ti*, *Au-Co*), при этом изменение (скачок) растворимости, происходящее при плавлении растворителя, может быть в сторону возрастания или уменьшения (рис.9-10). Очевидно, что в системах различных примесей будут по разному реагировать на структурные изменения, происходящие при плавлении одного и того же растворителя и по скачкам растворимости можно, таким образом, оценить соответствующую реакционную способность.

Поэтому наблюдаемый скачок растворимости естественно попытаться связать с реакцией примесных атомов на изменения структурного порядка при плавлении: например, скачок растворимости может быть вызван разрушением дальнего порядка, одинаковый наклон кривых S_{α}^{β} и L_{α} - только с сохранением при плавлении ближнего порядка. В [12] на примере сплавов на основе свинца было показано, что несмешиваемость компонентов в твердом состоянии может сохраняться также и в жидком состоянии. Отсюда следует, что факторы, контролирующие образование твердого раствора (размерный, электроотрицательность и т.д.) также действуют и после плавления и могут привлекаться для анализа несмешиваемости

или растворимости в жидком и твердом состоянии растворителя.

Более обстоятельно сопоставление растворимости в твердой и жидкой фазах некоторых металлов провел Б.Б.Гуллен с сотрудниками [13-14]. Определяя концентрации эвтектики и перитектики как предельную растворимость элемента в жидкой основе сплава, авторы сопоставляли значения этой величины с предельной растворимостью в твердом растворе на примере сплавов на основе магния. При этом отмечены случаи совпадения растворимостей. Было установлено, что значения растворимости в твердом и жидком магнии при температуре эвтектики и перитектики изменяются симметрично с положением растворенных элементов в периодической системе. В случае эвтектических превращений и нижних перитектик растворимость добавок в жидкой фазе больше, чем в твердой. В случае верхних перитектик растворимость добавок в твердой фазе выше, чем в жидкой. Аналогичные результаты получены и для других сплавов.

Таким образом, близость или совпадение наклонов кривых растворимости L_B и S_B^S (рис.8) свидетельствует, что в соответствующем температурно-концентрационном интервале ближний порядок в твердом и жидком растворах остается идентичным.

Точки перехода C_H и C_K на кривой ликвидуса, между которыми заключен участок, описывающий переход от одного растворителя к другому, определены нами графически в пределах погрешности эксперимента и их координаты представлены в таблице 3. В зависимости от положения эвтектической точки каждая ветвь ликвидуса может состоять из трех, двух или одного (верхнего) участков. Например, в системах *Hg-Ag*, *Bi-Ag*, *Zn-Ge*, *Cd-Zn*, *Pb-Ag*, *Bi-Cu*, *Sn-Bi* (рис.2-4) отсутствует нижний участок анализируемой ветви ликвидуса, соответствующий жидкому раствору на основе легкоплавкого ком-

Таблица 3.

Координаты точек перехода C_H и C_K

№ п/п	Система	Нижняя точка перехода					Верхняя точка перехода				
		T_H	C_H	C_H	ΔC_H	$T_{пл.}$	T_K	C_K	C_K	ΔC_K	$T_{пл.}$
		К	вт. %	вт. %	вт. %	T_H	К	вт. %	вт. %	вт. %	T_K
1.	Ag-Ge	1070	48,0	56,0	8,0	1,41	1130	73,0	63,0	10,0	1,08
2.	Sn-Pb	500	42	52	10	1,19	540	68	60	8	1,11
3.	Ag-As	900	35	55	20	1,21	920	65	42	23	1,18
4.	Sn-Zn	615	50	70	20	1,12	645	85	62	23	1,08
5.	Cs-Na	325	55	78	23	1,13	360	90	64	26	1,05
6.	Ag-Si	1560	42	65	23	1,08	1620	77	50	27	1,04
7.	In-Si	1480	10	39	29	1,13	1620	73	27	46	1,05
8.	Sn-Al	780	25	55	30	1,2	880	80	45	35	1,06
9.	Pb-Ge	1070	12	42	30	1,3	1160	70	27	43	1,04
10.	Al-Be	1300	23	54	31	1,2	1480	80	47	33	1,05
11.	Ag-Pl	1770	36	68	32	1,16	1900	80	52	32	1,07
12.	Sb-Si	1480	15	50	35	1,14	1570	63	25	38	1,07
13.	In-Zn	620	38	77	39	1,2	655	89	53	36	1,06
14.	Bi-Ge	1080	19	60	41	1,2	1160	80	38	42	1,04
15.	Pb-Cd	540	45	85	40	1,1	550	90	52	42	1,07
16.	Li-Cu	975	4,0	50	46	1,4	1190	80	15	56	1,14
17.	Cu-Co	1240	20	70	50	1,09	1290	80	30	50	1,05
18.	Ag-Be	1300	24	74	50	1,2	1320	70	30	40	1,2
19.	Na-Ag	970	10	63	53	1,27	1040	70	13	57	1,18
20.	Hg-Al	800	16	70	54	1,16	870	80	26	54	1,07
21.	Cu-Fe	1650	17	72	55	1,09	1700	80	25	55	1,05
22.	Sn-Bi	-	-	-	-	-	500	85	-	-	1,1
23.	Cd-Zn	-	-	-	-	-	635	83	-	-	1,09
24.	Bi-Cu	-	-	-	-	-	1180	78	-	-	1,14
25.	Pb-Ag	-	-	-	-	-	950	70	-	-	1,3
26.	Zn-Ge	-	-	-	-	-	810	23	-	-	1,52
27.	Bi-Ag	-	-	-	-	-	700	52	-	-	1,75
28.	Hg-Ag	-	-	-	-	-	700	30	-	-	1,75
29.	Zn-Al	-	-	-	-	-	810	62	-	-	1,16
30.	Ag-Cu	-	-	-	-	-	1290	80	-	-	1,05

понента β , возможно, часть переходного. Поскольку значению отклонения и свойствам жидкостей эвтектического состава всегда уделяется особое внимание, представляется важным уточнить, на каких участках ликвидус расположены эвтектическая точка. Ранее это обстоятельство не учитывалось.

Сопоставим полученные (табл.3) значения координат точек перехода на линии ликвидус с имеющимися литературными данными.

ЛИТЕРАТУРНЫЕ ДАННЫЕ О СУЩЕСТВОВАНИИ ТОЧЕК ПЕРЕХОДА И ПОЛОЖИХ УЧАСТКОВ НА ЛИНИЯХ ЛИКВИДУС.

В различных работах неоднократно указывалось, что экспериментально обнаруживаемые "точки перегиба" и пологие (почти горизонтальные) участки на линии ликвидус являются признаком ограниченной смешиваемости компонентов в жидком состоянии. Например, форма кривой ликвидус системы индий-кремний аналогична получаемой для систем с разрывом растворимости в жидком состоянии в большом интервале составов. Однако при детальном исследовании таких сплавов расслаивание не обнаруживается [II, стр.336].

Рассмотрим некоторые количественные результаты и сравним их с данными, приведенными в табл.3.

а) Система $In-Zn$, $C_N \sim 38$ ат.%, $C_K \sim 89$ ат.% Zn (табл.3). В [II, стр.539] сообщается, что на кривой ликвидус этой системы в области богатых цинком сплавов рядом эвтектин был обнаружен "перегиб" при ~ 90 ат.% цинка, причем тенденция богатых цинком сплавов к расслоению подтверждена в нескольких работах. Максимальная теплота смешения положительна и приходится на сплав с 60 ат.% цинка, примерно равноудаленном (по данным табл.3) от обеих точек перехода.

д) Система $Sn-Pb$, $C_H \sim 42$ ат.%, $C_K \sim 68$ ат.% Pb (табл.3).
В работе [15] было установлено, что активность олова в растворах с содержанием свинца от 0 до 40 ат.% следует закону Рауля, дальнейшее уменьшение концентрации олова ведет к положительному отклонению от закона Рауля. Активность свинца, рассчитанная по экспериментальным данным в интервалах 0,7-1,0 и 0,026-0,3, показывает незначительное положительное отклонение от закона Рауля. Таким образом, найденные нами нижняя и верхняя точки перехода обнаруживаются и подтверждаются измерениями термодинамических характеристик этой системы.

в) Система $Pb-Ge$, $C_H \sim 12$ ат.%, $C_K \sim 70$ ат.% Ge (табл.3).
В работе [16] изучалось образование и распад метастабильных твердых растворов в сплавах $Pb-Ge$, полученных закалкой из расплава и охлаждением из пара. В сплавах, богатых свинцом, при увеличении концентрации германия наблюдали уменьшение периода решетки после закалки из расплава, при этом в метастабильных твердых растворах фиксируется до 13% германия. При концентрации германия более 15 ат.% наряду с ПЖ твердым раствором наблюдали появление кристаллов германия, количество которых возрастало с увеличением концентрации германия. Если предположить (в соответствии с рис.8), что расплав, начиная с содержания 12 ат.% германия, представляет собой микроскопическую смесь жидких растворов на основе свинца и на основе германия, то появление в структуре закаленного сплава кристаллического германия можно предвидеть.

г) Система $Sn-Al$, $C_H \sim 25$ ат.%, $C_K \sim 80$ ат.% Al (табл.3).
Для сплавов алюминий-олово зависимость скорости ультразвука от концентрации неоднородна [17]. Как известно, скорость ультра-

звуке минимальна в смесях, и кривая обращена выпуклостью к оси концентрации.

Скорость звука рассчитывалась в предположении аддитивности внутренней энергии

$$a^2 = \omega_1 \cdot a_1^2 + \omega_2 \cdot a_2^2,$$

где a — скорость звука в смеси, a_1 и a_2 — скорость звука в чистых компонентах, ω_1 и ω_2 — массовые доли компонентов. Отклонение от аддитивности меняется с концентрацией и максимально (6%) для 50 ат. % сплава (при 1100°C), примерно равноудаленном от точек перехода.

д) Система $Pb-Cd$, $C_H \sim 45,5$ ат. %, $C_K \sim 90$ ат. % Cd (табл.3). В [18] изучались магнитные свойства и межмолекулярные взаимодействия в сплавах системы свинец-кадмий. Было установлено, что зависимость магнитной восприимчивости λ от состава сплавов является линейной функцией содержания компонентов, что свойственно обычно смесям. Поэтому авторы предположили, что компоненты данной системы должны иметь ограниченную смешиваемость в жидком состоянии. Несмешиваемость проявляется в образовании микрогруппировок кадмия и свинца и проявляется максимальной у сплавов с 55–60 ат. % кадмия, у которых тепловой эффект смешения максимален. С повышением температуры устойчивость таких образований уменьшается. В обобщающей работе [12] бинарные системы на основе свинца как одного из компонентов подразделяются на:

- 1) системы с плавной линией ликвидус ($Pb-Bi$, $Pb-Sn$);
- 2) системы с линией ликвидус, имеющей "перегиб" (например, $Pb-K$, $Pb-Ag$, $Pb-Sb$);
- 3) системы с неполной смешиваемостью ($Cu-Pb$, $Pb-Zn$, $Pb-Al$).

При исследовании структуры сплавов над учетом линии ликвидуса между точками "перегибов", методом центрифугирования было обнаружено, что обычно считавшаяся гомогенной жидкость распадается на две сопряженные фазы, имеющие составы, примерно соответствующие "экстремумам перегибов". Разграничение между сопряженными фазами наблюдали в системах свинец-кадмий и свинец-сурьма микроскопически в продольном разрезе центрифугированных слитков.

В [11, т. IV, стр. 189] для системы свинец-кадмий наряду с данными о непрерывной растворимости компонентов в жидком состоянии также приводятся сведения о наличии области несмешиваемости в интервале составов, соответствующих пологому участку на кривой ликвидуса. По данным Камара [12], разрыв растворимости в жидком состоянии в этой системе должен иметь место в области составов 36-55 ат. % кадмия. Этот вывод сделан по результатам химического анализа слитков равного состава, закаленных от 300-500° во время центрифугирования. Расплав с 60 ат. % кадмия после центрифугирования при 500 С в течение 16 часов расплавился на два слоя с содержанием 50 и 65 ат. % кадмия соответственно. С другой стороны, сплавы, закаленные из жидкого состояния (на 50-100 С выше ликвидуса), подвергались рентгеноструктурному анализу и были найдены только фазы соответствующие равновесной диаграмме состояния (т.е. однородный раствор). Обобщая исследования расплавов на основе свинца, Камар с соавторами заключает, что системы свинец-кадмий и свинец-сурьма нестациональны при содержании 36-55 ат. % кадмия и 35-65 ат. % сурьмы соответственно, однако на диаграммах равновесия нет видимых указаний на несмешиваемость, также бинарные расплавы обычно считаются смешиваемыми во всех пропорциях и при всех температурах. Аналогич-

ное включение сделано в [II, т.3, стр.131].

Для объяснения этих результатов была предложена концепция начинающейся "микросмешиваемости" в жидкости, что согласно настоящей работе, действительно происходит в температурно-концентрационном интервале между точками перехода. Подобная начинающаяся несмешиваемость или микросмешиваемость хорошо известна для керамических систем, но до последнего времени не изучалась в металлических сплавах. Теплота смешения ΔH этих сплавов - обычный купол с максимумом на середине или слегка смещенный. Другие свойства меняются монотонно.

Напомним, что металлические растворы, когда $H_{AB} < 1/2 (H_{AA} + H_{BB})$ относятся к растворам, в которых взаимодействие между разнородными атомами сильнее, чем между однородными, и их образование сопровождается выделением тепла (ΔH_m - величина отрицательная). Эти растворы проявляют отрицательное отклонение от закона Рауля, они не являются хаотичными и содержат группировки атомов с ближним порядком.

Более сильное взаимодействие между однородными атомами ($H_{AB} > 1/2 (H_{AA} + H_{BB})$) приводит к поглощению теплоты смешения, ΔH_m принимает положительное значение, кривые активности жидкого раствора указывают на положительные отклонения от закона Рауля, происходит образование кластеров, в основном, из группировок AA или BB атомов.

В [12] показано, что за исключением сплавов свинец-висмут и свинец-олово, все растворы на основе свинца проявляют положительные отклонения от закона Рауля. Значительными положительными отклонениями и объясняют существование несмешиваемости в системах Pb-Sn и Pb-Zn.

В случаях, когда при температурах вблизи ликвидуса притяжение между однородными атомами более сильное, чем между разнородными, становится возможным существование кластеров. "Потенциальная несмешиваемость", предполагаемая горизонтальной линией ликвидуса, экспериментально была обнаружена в системах медь-железо и медь-кобальт [8-II]. С ростом температуры раствор становится более хвотичным и величина положительного отклонения от закона Рауля соответственно уменьшается.

Анализ применения интегральных термодинамических потенциалов Гиббса, энthalпии и энтропии смещения в зависимости от атомного номера, радиуса атома, структуры и электроотрицательности компонентов замещения в твердых и жидких растворах на основе кадмия не привел к каким-либо обобщенным правилам, предсказывающим характер смещения компонентов [27].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ О СТРОЕНИИ РАСПЛАВОВ НАД ПОЛОЖИМ УЧАСТКОМ ЛИКВИДУСА.

Как известно, прямое изучение структуры жидкостей может быть выполнено с помощью дифракции рентгеновских лучей, нейтронов и электронов. Здесь мы напомним некоторые общие положения теории, необходимые для обсуждения экспериментальных данных.

В простейшем случае при анализе дифракции в жидкостях рассматривают два атома, которые рассеивая лучи, вызывают их взаимную интерференцию, если рассеянные лучи имеют одну и ту же длину волны. Когерентное рассеяние обуславливается упорядоченным расположением атомов. Распределение рассеивающих частиц в реальном пространстве соответствует распределение интенсивностей (амплитуд) в обратном пространстве, получаемое преобразованием Фурье. Опреде-

даваемая таким образом интерференционная картина зависит от относительного расположения этих атомов, описываемого с помощью парной функции распределения $g(r)$ [28-30].

Не все рассеянное излучение имеет ту же длину волны, как и первичное. Некоторая его часть, связанная с наличием в веществе элементов беспорядка в расположении атомов, рассеивается нерегулярно. В структурном анализе используется только когерентное рассеяние. Некогерентное рассеяние дает непрерывный фон (вклад в суммарную интенсивность рассеяния), что затрудняет оценку интенсивности максимумов. Поэтому оно всегда вычитается из экспериментальной кривой интенсивности.

Важнейшее различие между нейтронами и рентгеновскими лучами состоит в сильном различии их энергий при одной и той же длине волны, которое может составлять несколько порядков [30]. При этом энергия теплового нейтрона сравнима с энергией возбуждения решетки. В процессе неупругого рассеяния обычно считается положительной энергия $\hbar\omega$, переданная образцу в виде излучения

$$\hbar\omega = E - E'$$

в неупругое рассеяние сопровождается сильным изменением энергии рассеивающей частицы. Напротив, для рентгеновских лучей всегда можно положить $E \sim E'$. В случае рентгеновских лучей упругий и неупругий процессы всегда происходят почти с одним и тем же переданным импульсом \vec{q} , в то же время в случае нейтронов требуются специальные меры, чтобы сохранить одно и то же \vec{q} при разных переданных энергиях. Упругое брегговское рассеяние нейтронов происходит только при тех \vec{q} , которые совпадают с вектором обратной решетки [31-33].

Смещение атомов приводит к рассеянию, отличному от брегговского

го и проявляющемуся при произвольных \vec{a} , пробегающих все обратное пространство. Интенсивность этого рассеяния вычисляется из брегговской и оценивается с помощью факторов Дебая-Уоллера.

Принципиальное различие между рассеянием рентгеновских лучей и рассеянием нейтронов состоит в том, что первое происходит на электронах, а второе на ядрах. Важнейшим следствием этого является изотропность (т.е. независимость от K или угла рассеяния) фактора рассеяния для нейтронов. При осуществлении интегрального преобразования Фурье часто обрезается нижний предел интегрирования, так как получить в эксперименте данные для направлений, близких к направлениям падающего пучка, обычно невозможно. Однако для систем с большой сжимаемостью пренебрежение областями малых углов при вычислении радиальной функции распределения может привести к существенной ошибке в той области состояний, которая отвечает дальнедействию [32]. Поэтому для более полной характеристики структуры вещества необходимо анализировать рассеяние лучей не только под обычным, но и под малыми углами.

Малоугловое рассеяние возникает при наличии в образце областей неодинаковой электронной плотности, размеры которых больше длины молекул. В простых жидкостях такими областями являются флуктуирующие плотности, в растворах — флуктуирующие концентрации [29]. По данным малоуглового рассеяния определяется размер и форма молекул, величина кристаллических и аморфных областей, "протяженность" флуктуиций и т.д.

Различают два типа рассеяния под малыми углами: диффузное и дискретное. Дискретное рассеяние обусловлено статистическим чередованием областей различной электронной плотности и на рентгенограммах фиксируется в виде колец с равномерно распределенной ин-

тенсивность по азимуту, либо размещенных параллельно и симметрично экваториальной области, и в виде четырехточечных рефлексов. Диффузное малоугловое рассеяние наблюдается от жидкостей и аморфных твердых тел. Теория малоуглового рассеяния основывается на учете зависимости дифракционной картины от размера и формы рассеивающих частиц [30]. Таким образом, анализируя малоугловое распределение интенсивности когерентного рассеяния в сочетании с методами рассеяния под обычными углами, можно получить полную информацию о размерах критических флуктуаций плотности или концентрации.

Рассмотрим экспериментальные данные о строении расплавов над положим участком ликвидуса в простых бинарных системах.

I. Система Bi-Sn , $C_K \sim 78$ ат. % Sn . Подробно изучалась в работе [19] методом рассеяния холодных нейтронов ($\lambda_0 = 8\text{\AA}$) при малых углах рассеяния при температуре на 5° выше ликвидуса. Используя время - пролетный метод анализа рассеянных нейтронов, авторы отделили неупругое рассеяние от упругого и определяли поперечное сечение когерентного рассеяния интегрированием площади под линией квазиупругого рассеяния. Время-пролетные спектры рассеяния расплава 50% состава в угле рассеяния $2\theta = 18,7^\circ$, показаны на рис. 11а, б. В каждом случае интенсивность рассеяния изображалась в зависимости от числа канала, которое пропорционально времени пролета. Все спектры показывают неупругие (каналы от 10 до 30) и квазиупругие области (каналы от 30 до 60). Неупругая часть спектра расположена в области небольших времен пролета и обусловлена флуктуациями плотности, вызванными продольными адiabатическими звуковыми волнами теплового происхождения (бриллюановский дублет). Неупругая часть спектра не обнаруживает концентрационной зависимости, наблюдается лишь легкий сдвиг к низким каналам в случае сплавов с

высоким содержанием меди.

Квазиупругая часть спектра, однако, сильно зависит от концентрации (рис.11б), и пик рассеяния становится очень высоким по мере приближения к средним концентрациям. Квазиупругая часть спектра рассеяния вызвана двумя причинами. Часть его связана с локальными флуктуациями температуры, другая - с парциальной атомной плотностью компонентов и пропорциональна квадрату разности длин рассеяния.

Из спектров квазиупругого рассеяния были вычислены поперечные сечения когерентного рассеяния. Так как при этом учитывалось влияние локальных флуктуаций температуры, авторы заключили, что найденные поперечные сечения когерентного рассеяния обусловлены только концентрационными флуктуациями. Все сплавы обнаруживают увеличение поперечного сечения когерентного рассеяния с уменьшением K ($= 4\pi \frac{\sin \psi}{\lambda_0}$), но это возрастание невелико для Cu- и Bi- богатых сплавов и очень значительно для сплавов в середине концентрационной области. Сечение рассеяния вычислялось двумя путями: в предположении концентрационных флуктуаций, что соответствует динамической (метод Орнштейна-Цернике), и в предположении сегрегационных областей, что соответствует статистической модели (метод Гинье). Корреляционная длина концентрационных флуктуаций, полученная с помощью графиков Орнштейна-Цернике, представлена на рис.12а, и для расплавов в области 30-70 ат.% Bi почти не зависит от состава. Метод Гинье, как известно, впервые был применен для коллоидных растворов. Главное различие между коллоидными растворами и металлическими сплавами заключается в том, что время жизни неоднородностей (кластеров) в расплавах считается несравнимо малым с таковым в коллоиде. Поэтому не менее полагается возможным получить на усред-

ненных временах величину и количество таких флуктуаций на экспериментах по рассеянию. Результаты расчета размеров концентрационных неоднородностей показаны на рис. 126. При этом предполагалось, что кластеры имеют сферическую форму и одинаковые размеры. Таким образом, авторы считают доказанным существование в расплавах Cu-Vi в области средних составов концентрационных неоднородностей, представляющих собой субмикроскопические области атомов одного сорта. Пока нет оснований утверждать, что они имеют флуктуационную природу. Действительно, определение температурной зависимости поперечного сечения когерентного рассеяния показало, что оно уменьшается примерно на 40% с ростом температуры от 800 до 1100°C (для расплавов с 40 и 50 ат.% Vi). Этому может соответствовать уменьшение диаметра кластеров от 5,8 Å до 5,4 Å. Это очень слабое изменение для неоднородностей флуктуационной природы. Сопоставляя результаты обработки кривых рассеяния, авторы заключают, что оба метода - Орнштейна-Цернике и Гинье - дают примерно одинаковое представление о размерах неоднородностей.

2. Система Al-Sn , $C_{\text{Sn}} \sim 25$ ат.%, $C_{\text{Al}} \sim 80$ ат.% Al . Строение диаграммы состояния эвтектической системы алюминий-олово [8-11] не показывает какой-либо щели несмешиваемости в жидкой области. Поэтому расплавы над линией ликвидус должны считаться однородными. В [20] однако, показано, что они имеют "микронеоднородную" структуру в области температур, по меньшей мере, на 100°C выше линии ликвидус.

Изучались расплавы с содержанием олова до 30 ат.% методом мелкогоугольного рассеяния рентгеновских лучей. Теоретическая обработка дифракционных данных проводилась методом Гинье. Температура расплавов с 3, 6, 10, 15 и 30 ат.% олова соответствовала,

652/20/, 652/25, 650/30/, 640/20/ и 640/50/°С. Число в скобках указывает величину перегрева над линией ликвидус. Были приняты меры по исключению влияния оксидных слоев на дифракционные картины.

Авторы установили, что интенсивность малоуглового рассеяния резко возрастает при увеличении содержания олова более 8-10 ат.%. Подобные результаты, как отмечают авторы работы, недавно наблюдались при рентгеновском исследовании критической опалесценции аргона, азота, гелия I и II, неона. Размер неоднородностей авторы определили методом Гинье, точным только для разбавленных систем, неоднородности в которой отстоят далеко друг от друга, так что взаимодействия между ними нет. Учитывая, что часть кривой малоуглового рассеяния, необходимая для Гинье-аппроксимации, находится (на очень малых углах) под влиянием рассеяния от поверхностных слоев, она исключалась из рассмотрения. Были построены графики Гинье по которым определялись радиусы неоднородностей, форма которых полагалась сферической. Полученные таким образом диаметры сфер показаны на рис.13 в зависимости от концентрации олова. Авторы нашли, что диаметры "частиц", существующих в расплавах, всегда лежат между двумя пунктирными линиями. Было также отмечено, что начиная примерно с 20% содержания олова, диаметр частиц остается практически постоянным в пределах 9-10 Å. Это обстоятельство можно, по мнению авторов, объяснить следующим образом: при добавлении олова в алюминиевый расплав определенное количество атомов олова будет распределяться статистически равномерно, согласно растворимости в жидком состоянии. При концентрации олова от 10 до 20 ат.% происходит формирование координационных сфер, которые состоят, главным образом, из атомов олова и имеют сферическую форму диаметром порядка трех межатомных расстояний (9-10 Å). Малоугловое рассеяние, вызванное

этими частицами, не изменяется в пределах времени около двух часов. На основании изложенного авторы заключают, что частицы, существование которых они считают доказанным, находятся в форме так называемых "короткопротяженных" областей сегрегации, которые простираются в пределах одной координационной сферы. Авторы замечают, что этот экспериментальный факт выражается очень плоским ходом линии ликвидуса с его неоднократно отмечаемыми точками перегиба. Эта тенденция подтверждается положительными теплотами смещения (максимумом $\Delta H = 970$ кал/г.втом). Изотермы термодинамической активности также имеют положительные отклонения от закона Рауля, что указывает на тенденцию к сегрегациям.

3. Система $Ag-Ge$, $C_H \sim 48^\circ$, $C_K \sim 73$ ат. % Ge .

В работе [21] измерялось малоугловое рассеяние нейтронов расплавами системы серебро-германий. Эксперименты проводились при температурах, на $20-40^\circ C$ превышающих точку ликвидуса при длине волны нейтронов от 4 до 9 \AA . Полученные результаты после тщательной корректировки экспериментальных данных сводятся к следующему.

а) Когерентное малоугловое рассеяние определенной интенсивности наблюдается в сплавах с 40,60 ат. % германия, и отсутствует в эвтектическом сплаве и чистом германии.

б) Для всех сплавов интенсивность рассеяния становится K -независимой при значениях K , больших, чем $0,1 \text{\AA}$. Следовательно, можно полагать, что в этой K -области изменяется только некогерентное рассеяние.

Авторы определяют, что имеется систематическое расхождение между экспериментальными и теоретическими значениями поперечного сечения когерентного рассеяния, причем это различие значительно

Большее, чем суммарная неточность в определении обеих величин. Это заставило авторов исследования заключить, что система серебро - германий в жидком состоянии не может быть описана в терминах простых флуктуаций плотности и концентраций, и этот вывод не совсем соответствует найденному ранее для систем $Al-Sn$ и $Cu-Bi$: для правильной интерпретации полученного результата, по мнению авторов, следует предполагать, что в жидких сплавах данной системы существуют некоторые квазистатистические кластеры. Определение размеров и формы кластеров авторы выполнили двумя методами - Дебая и Гинье. Метод Дебая применим для описания идеальных гаубовских цепочек с радиусом вращения цепи R_g , который может быть определен по наклону кривой интенсивности когерентного рассеяния в небольшой K -области. Радиус вращения близок к 40 \AA .

Метод Гинье, используемый для описания более или менее сферических кластеров, дает тот же самый радиус вращения, но отвергается авторами, так как они считают неприемлемой гипотезу статических сферических кластеров. В существовании таких сферических образований, которые должны содержать несколько тысяч атомов, трудно поверить как в термодинамически стабильные образования внутри расплава в области температур гомогенной жидкости. Поэтому авторы предлагают модель "возмущенной" жидкости, основанной на наличии кластеров в неупорядоченной металлической матрице и эти кластеры уподобляют идеальным цепочкам с вращательной степенью свободы. Чтобы избежать упомянутой трудности в объяснении термодинамической стабильности таких кластеров, авторы приняли цепи как цилиндры радиуса $a = 2d_{Ag-Ag}$ (расчетная длина $\sim 1500 \text{ \AA}$) которые должны рассматриваться как флуктуационные образования с

большим временем рекристаллизации. Немного позднее в работе [22] исследовалось влияние остатка двойных расплавов системы $Ag-Ge$ на величину переохлаждения, требуемого для образования первичных кристаллов. Было установлено, что увеличение содержания серебра в германии приводит к значительному снижению величины переохлаждения, и этот эффект особенно велик в интервале 45–80 ат. % Ge (рис. 14). Минимальное переохлаждение характерно для эвтектических расплавов. Переохлаждение, требуемое для начала кристаллизации эвтектики, в доэвтектических сплавах (со стороны серебра), больше, чем в эвтектических. Для объяснения этих результатов, противоречащих классической теории зародышеобразования, предложена модель неравновесного зародышеобразования, связанная с особенностями структуры исследованных расплавов. Под этим авторами понимается, что пониженное переохлаждение обусловлено гетерогенным образованием первичных зародышей, причем роль подложки выполняют, по их мнению, частицы оксидов. Однако если сопоставить указанный характер зародышеобразования со строением $Ag-Ge$ расплавов, освещенным в предшествующей работе, отвечает необходимость привлечения инородных частиц как инципирующих зародышеобразование, поскольку в расплаве уже имеются германиевые кластеры.

4. Система натрий - цезий, $C_H \sim 55$, $C_K \sim 90$ ат. % Na .

Диаграмма состояния $Cs-Na$ отличается наличием интерметаллического соединения Na_2Cs , которое, по-видимому, не подтверждено рентгенографически [23]. Так как пересечение перитектической линии с ликвидусом происходит вблизи эвтектической точки, большая часть эвтектического ликвидуса описывает равновесие с твердым натрием, что делает возможным введение ликвидуса в рамках настоящей работы. Кроме того, строение расплавов этой системы изучалось по работе

концентрационной области с применением рентгеновской и нейтронной дифракционной техники. Особое внимание было уделено мелуголовой области дифракционных графиков. Длинноволновый предел структурного фактора был интерпретирован, как и в предыдущих работах, с помощью метода Бетна-Торнтонса.

Система $Na-Cs$ характеризуется большим различием размеров составляющих атомов: атомный объем цезия в три раза больше натрия. Поэтому можно предвидеть структурные эффекты. Действительно, сплавы системы проявляют значительное объемное сжатие при смешении, наблюдаются и другие аномалии физических свойств, которые могут быть отнесены за счет структурных эффектов [23]. Сравнение графиков полученных интерференционных функций $S(q) - q(\text{Å}^{-1})$ для различных составов показывает, что с увеличением концентрации натрия оципация на дифракционных кривых систематически падает, но начиная с $C_{Na} = 0,9$ ат. % (рентген) и $C_{Na} = 0,7$ (нейтроны) и более амплитуда оципации растет снова. Также замечено, что с увеличением температуры пик интерференционной функции всех сплавов становится ниже и шире, в то время как положение этого пика не зависит от температуры.

Для некоторых концентраций (85 ат. % Na) структурный фактор, после прохождения через минимум, возвращается опять, когда q приближается к нулю.

В результате анализа авторы заключили, что в сплавах $Na-Cs$ в области концентрации около 80 ат. % Na имеются долгоживущие концентрационные флуктуации. Этот эффект может быть интерпретирован как тенденция к фазовому разделению. С помощью метода Гинье они определяли радиус кластеров, который оказался равным $10,4 \pm 0,5 \text{ Å}$ для области концентраций 80-98% ат. % Na в почти не меняющемся в исследованном диапазоне температур.

Таким образом, изучение дифракционными методами строения бинарных расплавов в однородной области показывает, что в определенном для каждой системы концентрационном интервале существуют концентрационные неоднородности. Их время релаксации столь велико, что интерпретация дифракционных измерений с помощью динамической и статической моделей приводит примерно к одинаковым результатам. Однако ввиду трудности термодинамического обоснования стабильности неоднородностей статической природы, предпочтение отдается динамическим моделям. Величина концентрационных неоднородностей, слабо, как имеющих флуктуационное происхождение, зависит от температуры в области на сто и более градусов выше ликвидуса. Размер неоднородностей порядка 10^4 и более, т.е. в пределах одной или нескольких координационных сфер.

Описание равновесия на переходном участке ликвидуса.

Как было показано выше, имеющиеся экспериментальные данные позволяют утверждать, что расплавы над переходным участком ликвидуса имеют неоднородное строение. В бинарных системах гетерогенность эквивалентна пространственному изменению локальной концентрации. Такие системы могут быть характеризованы числом и размером областей "микрофаз", как это, например, сделано в работе [24]. Здесь пространственное изменение локальной концентрации $C(\vec{r})$ описывается матричными областями постоянного состава C_M , включающими зоны с $C_p \approx C_M$ (рис.15). Зоны (или кластеры) могут иметь динамическую или квазистатическую природу, т.е. могут рассматриваться как преципитаты или термические флуктуации концентрации. В дальнейшем будем предполагать, что время существования кластеров достаточно велико по сравнению с временем релаксации неоднородностей диффузионного происхождения.

Несмотря на нереальность существования областей с постоянным составом C_p , можно определять эффективный объем V преципитатной зоны

$$V = \int d^3r \frac{C(r) - C_m}{C_p - C_m} \quad (8)$$

Схематично получение объема показано на рис.15, и тем же образом, размер преципитатной зоны или флуктуирующий может быть дан независимо от деталей концентрации одного профиля. Для определения их состава и количества поступим следующим образом.

Предположим, что рассматриваемая система в равновесии полностью описывается традиционной диаграммой состояния, тогда состав матрицы C_m и кластеров C_p определим положением точек на продолжении участков ликвидуса L_A и L_B (рис.16), полагая, что ход кривых растворимости в сосуществующих микрофазах не зависит от их количественного соотношения. В таком случае нижняя точка перехода C_H определяет появление в насыщенном растворе на основе В-компонента кластеров, состав которых определяется точкой C_H^1 . Доля таких кластеров непрерывно растет по мере движения вверх вдоль переходного участка ликвидуса и в точке C_K завершается формирование раствора на основе А-компонента. Состав исчезающей фазы меняется, соответственно, от точки C_H до точки C_K^1 . Если объемную долю кластеров выразить ω_p , то из условия сохранения материала концентрация насыщенного расплава на переходном участке ликвидуса может быть выражена как

$$\bar{C} = \omega_p \cdot C_p + (1 - \omega_p) \cdot C_m .$$

По виду эта формула совпадает с находимой по правилу рычага, и мы будем считать, что последнее действительно применимо к описанию равновесия рассматриваемой смеси. Тогда насыщенный расплав, например I, в точке N (рис.16) состоит из "матрицы", состав которой

определяется точкой m , а количество - отрезком nl , и кластеров состава l в количестве nm . Средний состав расплава определяется, следовательно, как

$$\bar{C} = \omega_p b \cdot \exp(-H_p/RT) + (1 - \omega_p) a \cdot \exp(-H_a/RT) \quad (9)$$

За пределами переходного участка ликвидуса $C_H - C_K$ это уравнение переходит в простое экспоненциальное уравнение идеальных кривых растворимости для растворов на основе А или В компонентов, так как ω_p принимает здесь значения 0 или 1. Другими словами, нижняя и верхняя точки перехода определяют границы гомогенности насыщенных растворов, длину переходного участка ликвидуса и концентрационный интервал микронесмешиваемости. Поэтому определение координат этих точек необходимо как для понимания явления микронесмешиваемости, так и при анализе концентрационной зависимости теплофизических свойств расплавов.

Анализ значений координат точек C_H и C_K , представленных в табл. 3, позволяет сделать несколько важных выводов.

1. Положения точек перехода C_H и C_K на оси составов находятся в пределах от 0 до 50 ат. % растворенного вещества.

2. Температурный интервал переходного участка ликвидуса составляет, в подавляющем большинстве случаев, 0,75±0,96 от температуры плавления растворяемого компонента.

3. Разница в составах осуществляющих микрон неоднородностей $\Delta C_H = C_H - C_H^1$ и $\Delta C_K = C_K - C_K^1$ в момент появления (исчезновения) кластеров нового типа (старого типа) в матричном растворе, т.е. в начале (конце) микронесмешиваемости может изменяться во всех бинарных системах в пределах от 0 до 50-55 ат. %.

4. Величины C_H и C_K в каждой бинарной системе имеют примерно (в пределах экспериментальных погрешностей) одинаковое значение.

БИНАРНЫЕ СИСТЕМЫ С ОБЛАСТЬЮ НЕСМЕШИВАЕМОСТИ В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ.

Типичная диаграмма равновесия дегного типа представлена на рис.17. Точки Т и М, лежащие на монотектической линии, определяют максимальную растворимость А-компонента в растворах на основе А- и В-компонента соответственно. Кроме того, эти точки определяют максимальную концентрационную ширину интервала несмешиваемости при монотектической температуре, или, другими словами, максимальный "разрыв" растворимости.

Положение и форма участков ликвидуса наиболее точно изученных бинарных систем в координатах $\ln C - T_{m/T}$ представлены на рис.6а. Те же значения растворимости, приведенные к монотектической температуре T_p , представлены на рис.6б,7 в полужагарифмический и логарифмических координатах.

На рис.6а все кривые имеют вогнутую форму, не соответствующую идеальным растворам. Действительно, когда речь идет о взаимной растворимости веществ, находящихся в одинаковом агрегатном состоянии, приближение идеальных растворов вообще не имеет смысла, ибо в этом случае вещества будут неограниченно растворимы друг в друге [24]. Ограниченная взаимная растворимость является особенностью только неидеальных растворов. В логарифмических координатах (рис.7) форма кривых растворимости близка (или строго соответствует) линейной. Аналогичные замечания могут быть сделаны и при анализе формы линий ликвидуса в бинарных системах, где область несмешиваемости отсутствует.

На рис.7 обратим внимание на два обстоятельства. Во-первых, наклон соседних кривых растворимости различается мало и, следовательно, определяющие его параметры в соответствующих формулах будут близки. Во-вторых, все кривые растворимости можно расположить в ряд по мере возрастания величины ΔC .

В табл.2 были представлены значения температур и концентраций, определяющих крайние точки областей неомешиваемости известных бинарных систем. Предельное возможное значение $\Delta C = 100\%$ при монотектической температуре характерно для многих систем, однако в таких случаях бинарные кривые (неомешиваемости) определены как правило, не полностью, поэтому в таблице приведены данные лишь для нескольких систем подобного типа. Обозначим высоту купола неомешиваемости $\Delta T = T_0 - T_p$ и определим ее относительное значение $\Delta T/T_0$. Связь между высотой и шириной купола для различных систем приведена на рис.18. Можно заметить, что хотя имеющиеся экспериментальные данные пока не позволяют установить строгого количественного соотношения, тенденция к существованию пропорциональной связи представляется вполне очевидной.

Возрастание интервала разрыва ликвидус по мере увеличения высоты куполов интуитивно представляется естественным как результат смещения положения бинарных кривых по отношению к ветви ликвидус (рис.17) по мере перехода от одной бинарной системы к другой. Обладает ли такое смещение какой-либо закономерностью для ряда бинарных систем, представленных в табл.2? Хотя этот ряд, вообще говоря, не является исчерпывающим, на рис.19 видно, что существует определенная последовательность изменения относительной высоты и основания купола неомешиваемости. Исходя

на рис.18,19, можно сделать несколько других важных выводов.

1. Для известных бинарных систем существует минимальная ширина основания купола несмешиваемости (около 45-50 ат.%). Другими словами, если на диаграмме состояния основание купола приближается сверху к 45-50 ат.%, то область несмешиваемости ледяной становится очень малой и исчезает. Тщательный анализ имеющихся в [8-11] диаграмм состояния действительно показывает, что нет бинарных систем (рассматриваемого типа), в которых ширина основания купола несмешиваемости была бы менее 45-50 ат.%. Следовательно, по мере уменьшения основания купола до ~ 50 ат.% критическая точка смещения приближается к монотектической линии и при равенстве последняя вырождается в линию ликвидус. Эта тенденция характерна для таких диаграмм состояния как $Pb-Ni$, $Ag-Mn$, $Sn-Cd$ и др., расположенных в верхней части таблицы. 2.

2. В бинарных системах, где крайние точки Т и М ликвидус (рис.17) приближаются друг к другу на расстояние (по шкале концентраций) менее чем 45-50 ат.%, линия ликвидус становится непрерывной. Другими словами, если различие в концентрациях компонентов сосуществующих растворов не превышает 45-50 ат.%, можно осуществить макроскопически непрерывный переход по линии ликвидус от одного раствора к другому при изменении температуры и состава расплава. В свою очередь, длина переходного участка ветви ликвидус (по шкале составов) не превышает 50-55 ат.%.
Изложенное позволяет предположить существование генетической связи между рассмотренными линиями ликвидус, которая схематично изображена на рис.20.

Изложенное позволяет предположить существование генетической связи между рассмотренными линиями ликвидус, которая схематично изображена на рис.20.

Характер зависимости активностей компонентов от состава смесей в бинарных системах с двумя жидкими фазами имеет вид.

Показанный на рис.2Г, если в стандартное состояние выбрать чистый компонент [25]. При составях смесей (X_B и X_B), отвечающих появлению или исчезновению новой фазы, происходит скачкообразное изменение активностей компонентов в точках, соответствующих насыщенным растворам X_B и X_B , в которых растворителями являются соответственно компоненты А и В. Следовательно, при не очень большом содержании растворенного компонента в области составов от X_B до чистого компонента А отклонение от закона Рауля могут быть невелики. Это же положение справедливо и для компонента В в области концентрации от точки В до точки X_B . Но поскольку активности каждого компонента в точках X_B и X_B одинаковы, очевидно, что в простых бинарных системах с ограниченно смешивающимися компонентами могут быть только положительные отклонения от закона Рауля. Следовательно, кусочно-гладкие участки ликвидусе должны располагаться относительно идеальной кривой растворимости, как показано на рис.2Гг. Если их отклонение друг относительно друга достигает, при определенной температуре, 45-50 ст.%, макроскопического расслаивания не происходит, не ликвидусе появляются точки перепада и переходной участок, соответствующий микроскопическому расслаиванию. По мере уменьшения отклонения от идеальной кривой графиков растворимости ширина переходного участка уменьшается (теоретически до полного исчезновения).

Показанное на рис.19 изменение интервала разрыва ликвидусе в системах с макроскопической и микроскопической несмешиваемостью позволяет заключить, что существует последовательное уменьшение этого интервала, так что с помощью бинарной системы в рассматриваемом ряде может быть выявлен, вообще говоря, некоторый параметр X (параметр несмешиваемости или растворимости), имеющий в каж-

дом случае определенное значение. Пока не представляется возможным определить значение приведенной обобщенной ординаты $f(\tau, \lambda)$, что позволяло бы строго рассчитать составленный гомологический ряд линий ликвидус, тем не менее тенденции последовательного изменения их формы представляется вполне убедительной, по меньшей мере, для постановки задачи. Попытки расположить бинарные системы в некоторый условный ряд активности по мере уменьшения тенденции к образованию расслоений и связать общей физической основой типы линий ликвидус, обосновать их эволюцию, предпринимались неоднократно с самых различных точек зрения [2, 26, 27]. При этом разработка критериев несмешиваемости заключалась в установлении соотношений между термодинамическими и физическими характеристиками межмолекулярного взаимодействия компонентов и фактом несмешиваемости, и не привела к желаемому результату. Одна из причин этого состоит, по нашему мнению, в том, что при учете бинарных систем с областями несмешиваемости явление микрорасолаивания жидкостей никогда не учитывалось и такие системы обычно относились к гомогенным во всей области жидкого состояния.

На рис. 20 можно выделить три области, по форме принадлежащих им кривых растворимости. Через область I проходят линии ликвидус с разрывом растворимости. Линии Aa и Bb соединяют точки разрыва ликвидусов различных бинарных систем и в координатах $f(\tau, \lambda)$ -х ограничивают область разрывов совокупности линий. Через область II проходят линии ликвидус с переходным участком, длина которого последовательно уменьшается до нуля в точке K. В области III (выше точки K) расположены линии ликвидус бинарных систем, компоненты которых образуют слабо различимые или идеаль-

ные растворы.

Таким образом, в области гомогенных жидких растворов рассмотренных фазовых диаграмм состояния наряду с растворимостью компонентов на атомном уровне наблюдается, в определенном температурно-концентрационном интервале, существование кластеров (концентрационных неоднородностей), напоминающее микромультифазное состояние жидкостей. Появление кластеров отражается на форме кривых ликвидусов появлением переходного участка, наклон которого отягивается от ^{наклона} кривых участков рассматриваемой ветви. В таких случаях переход от одного раствора к другому (в гомогенной области) происходит не непрерывно, а через формирование микросмеси осуществляющих концентрационных неоднородностей, подобно явлению обрешечки фаз в микромульсиях типа вода-масло. Переход осуществляется, когда разница в составах насыщенных жидкостей, находящихся в равновесии с твердой фазой, не превышает примерно 50 ат.-%.

Нетрудно заметить, что описываемый переход может иметь место и в случае сосуществующих жидкостей. Поэтому, прежде чем выполнить теоретический анализ явления микрорасслоивания, в следующем сообщении мы рассмотрим форму кривых сосуществования жидких метаметаллических растворов и ее связь с критическими явлениями.

1. Об. Диаграммы состояния металлических систем. Наука, М., 1981.
2. Румер Д.Б., Рыбкин М.Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. Наука, М., 1977.
3. Кирьялин В.А., Шейндлин А.Е., Шпильрейн Э.Э. Термодинамика растворов. "Энергия", М., 1980.
4. Смирнов Н.А., Пуквицкий И.Б. Физико-химическое обоснование математических моделей, используемых для описания и изучения гетерогенных равновесий. В об. Математические проблемы химической термодинамики. Новосибирск, Наука, 1980.
5. Васильев М.В. Сравнительный анализ некоторых уравнений для расчета кривых ликвидусов в двойных системах эвтектического типа. ЖФХ, т.53, №5, 1979, стр.1136.
6. Угел Я.А., Шестяк В.Р. и др. Подыномиальный метод расчета кривой ликвидуса в двойных системах. В об. "Оснне закономерности в строении диаграмм состояния металлических систем", Наука, М., 1973.
7. Дегтярев С.А., Воронин Г.Ф. Применение сплайнов для описания термодинамических свойств в фазовых равновесиях и сплавах. В [1], стр.71.
8. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Т.1, т.2. Металлургиядат, М., 1962.
9. Эллот Р.П. Структуры двойных сплавов. Т.1, т.2, Металлургия, М., 1970.
10. Шанк Ф. Структуры двойных сплавов. Металлургия, М., 1973.
11. Вол А.Е., Коган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. Физметгиз. "Наука", т.1, 1968; т.2, 1962; т.3, 1976; т.4, 1979.

12. Кумар Р. Некоторые аспекты структуры жидких растворов свинца. В сб. "Физико-химические аспекты металлургических процессов", Наука, М., 1973, стр.288.
13. Гуляев Б.Б. Обобщение диаграмм состояния металлических систем. В [1], стр.260.
14. Гуляев Б.Б., Дворецкая Т.Ф. Обобщение диаграмм состояния двойных сплавов на основе меди, серебра, золота. В [1], стр.267.
15. Федоренко А.М., Бровкина В.Г. Термодинамические свойства жидких свинцово-оловянных сплавов. Ин-т "Тупроникель", Л., 1976, деп. в ин-те Цветметинформация, №253, 1976.
16. Akhtar D., Goel T.C., Vankar V.D., Chopra K.L. Formation of metastable solid solutions in the Pb - Ge system, "J.Mater. Sci", 1980, 8.15, N11, p.2720-2728.
17. Стрелюсов В.И., Тенучев В.В. Скорость ультразвука в жидких бинарных металлических сплавах $Al-Sn$ и $Al-Zn$. ЖХХ, 1976, т.50, №9, стр.2373.
18. Кузьменко П.П., П.А.Супруненко, Т.М.Бушик. Магнитные свойства и межмолекулярные взаимодействия в сплавах $Pb-Gd$. Сб. Физика жидкого состояния. №7, 1979.
19. Zeiss W., S.Steeb, G.Bauer. Structure of molten Bi-Cu alloys by means of cold neutron scattering in the region of small momentum transfer. Phys. Chem. Liq., 1976, т.6, N1, p.21-41.
20. Jozel R., S.Steeb. Experimental evidence of clusters in molten alloys of the eutectic Al-Sn system by means of a X-ray-high temperature smallangle scattering apparatus. Z.Naturforsch., b.25a, L 7, 1970.

21. Bellissent-Punel M.-C., M.Roth, P.Desre, Small-angle neutron scattering on liquid Ag-Ge alloys. J.Phys. F.; Metal.Phys., 1979, v.9, No. p.997.
22. Lemaignan G. Nucleation behaviour of silver-germanium eutectic alloys. J.Crystal Growth, 1980, v.50, N3, p.720-728.
23. Huijben N.J., W.Van Lugt, W.A.Reimert, Investigation on the structure of liquid Na-Cs alloys. Physika B+C, 1979, v.97, N4, p.338-364.
24. Püschel W., H.P.F.ubauer. The kinetics of stable heterogeneous binary systems. Phys. stat. sol. (b), 1980, v.102, N2, p.147-477.
25. Коген В.Б. Гетерогенные равновесия. Химия, Л., 1968.
26. Sivaramakrishnan C.S. Stability of liquid lead-based alloys: some simple considerations. IJL Technical Journ., 1978, v. 20, N 3-4, p.31-34.
27. Воздвиженский В.М. Прогноз двойных диаграмм состояния. М., Металлургия, 1975.
28. Д.Р.Вилсон. Структура жидких металлов и сплавов. Металлургия, М., 1972.
29. Магч Н.Г. Жидкие металлы, Металлургия, М., 1972.
30. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей. Высшая школа, М., 1971.
31. Эндерби Дж. Исследование жидкостей методом рассеяния нейтронов. Сб.Физика простых жидкостей, М., Мир, 1973.
32. Пингс С. Исследование структуры простых жидкостей методом дифракции рентгеновских лучей. Сб.Физика простых жидкостей. М., Мир, 1973.
33. Догнер Б., Р.Комес. Фононы и структурные фазовые переходы. Сб.Динамические свойства твердых тел и жидкостей. М., Мир, 1980.

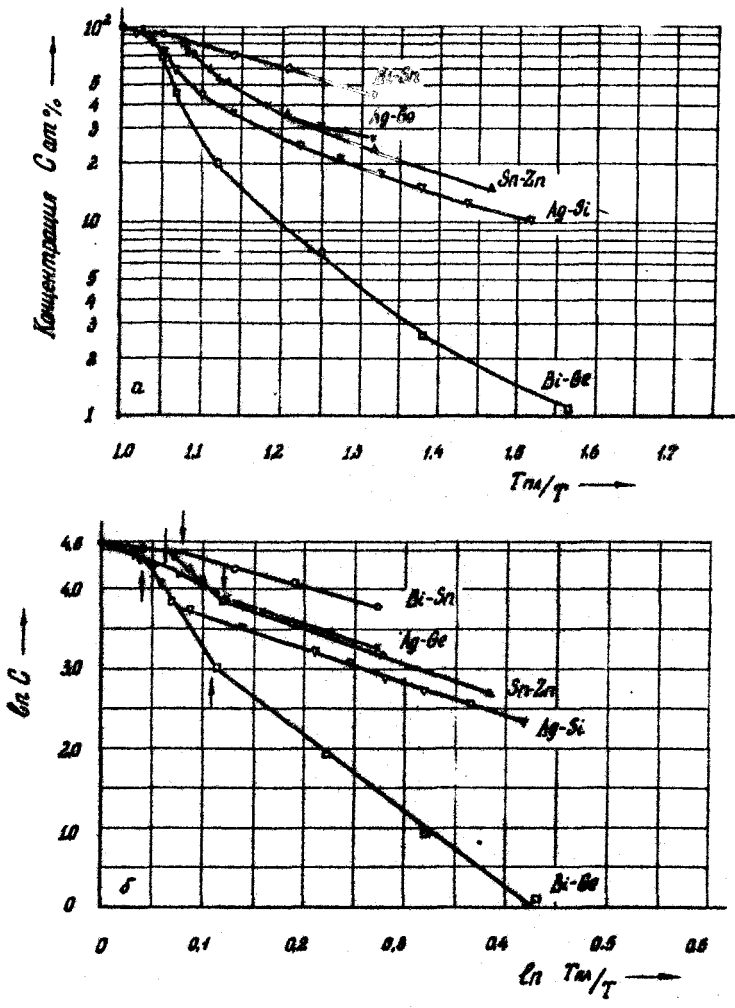


Рис.2

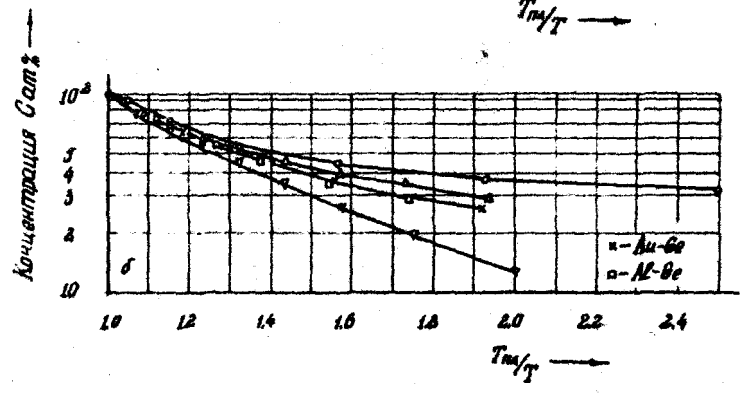
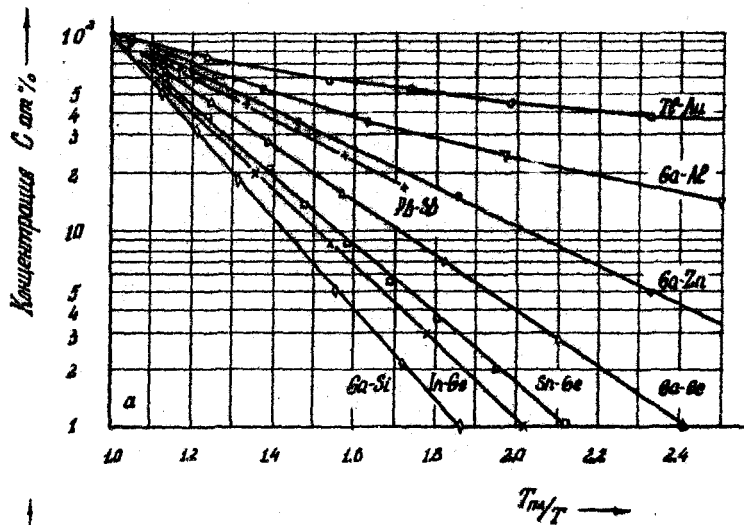


Рис. I

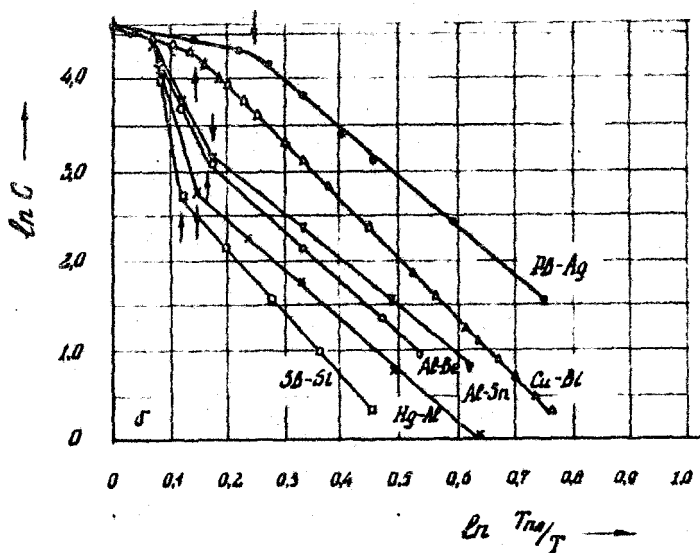
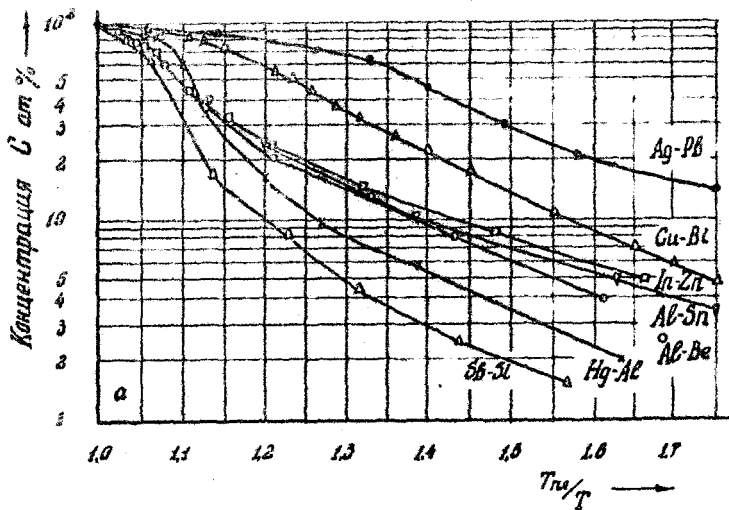


Рис. 3

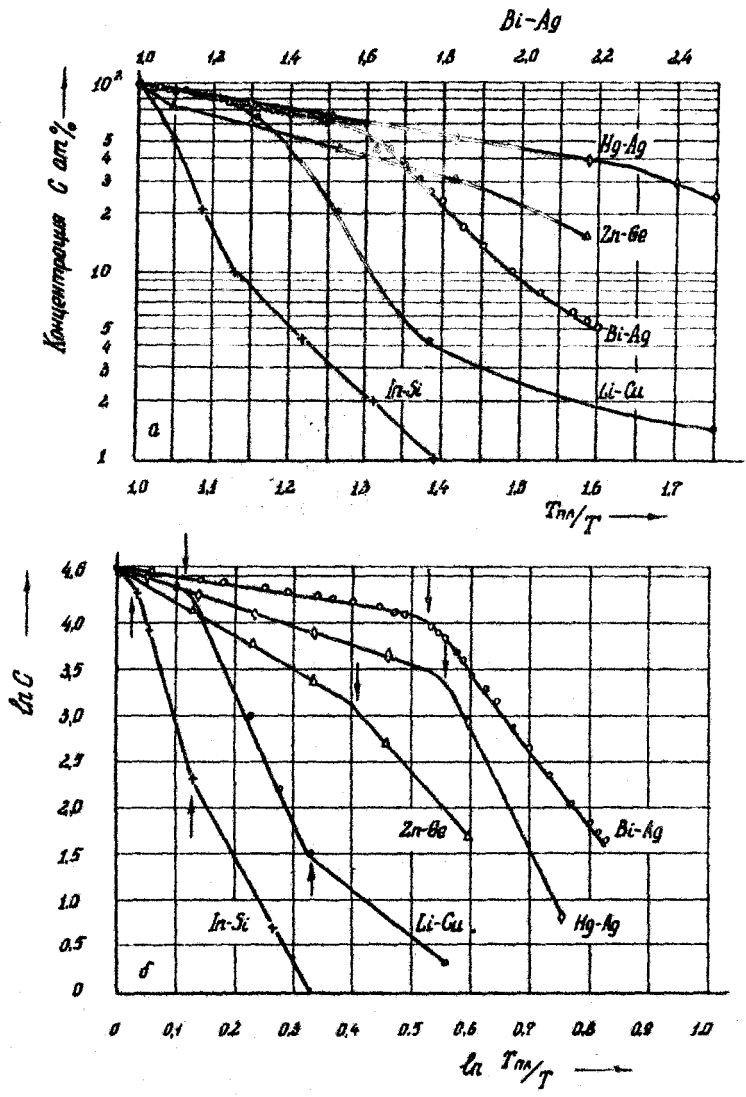


Рис. 4

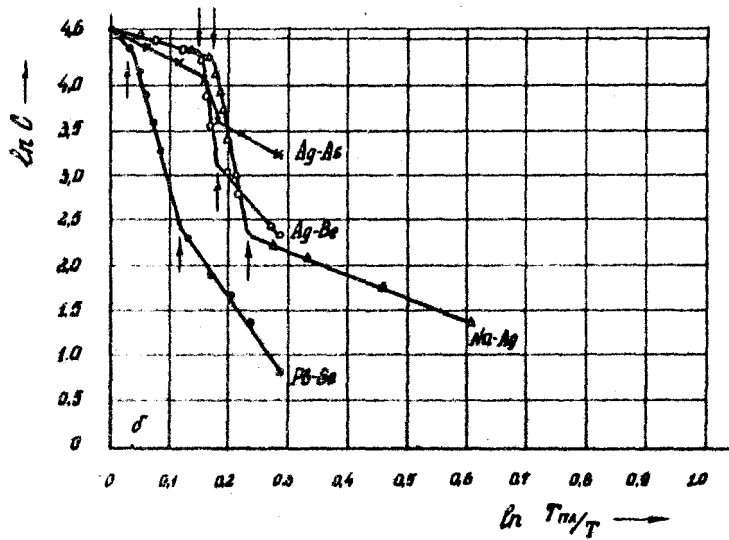
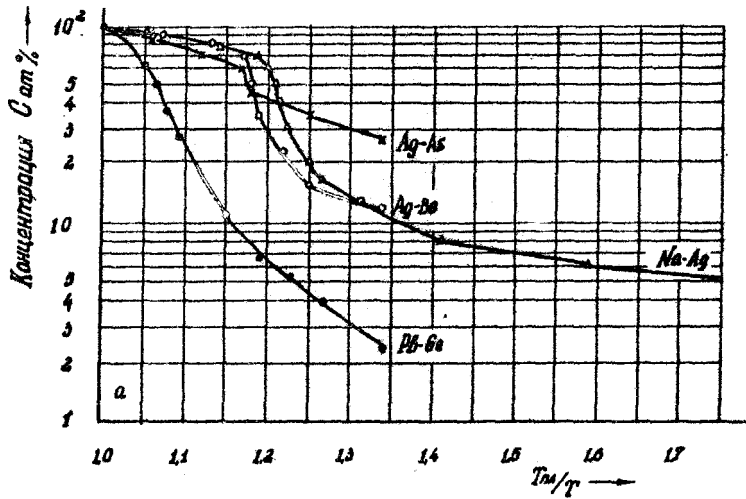


Рис. 5

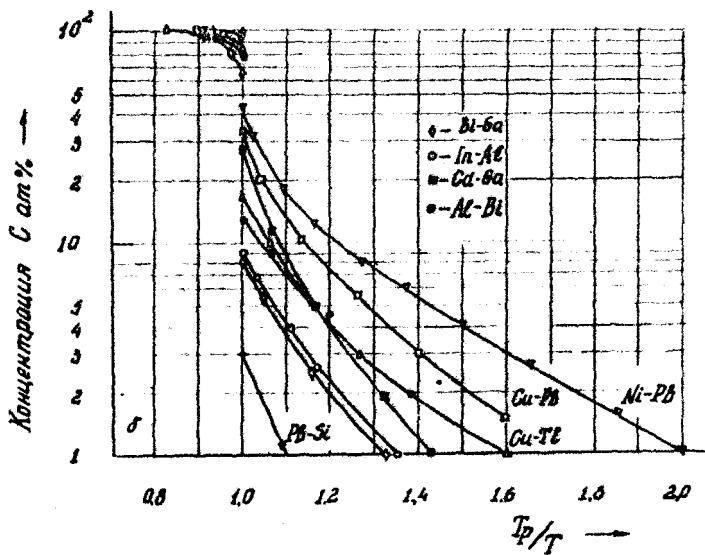
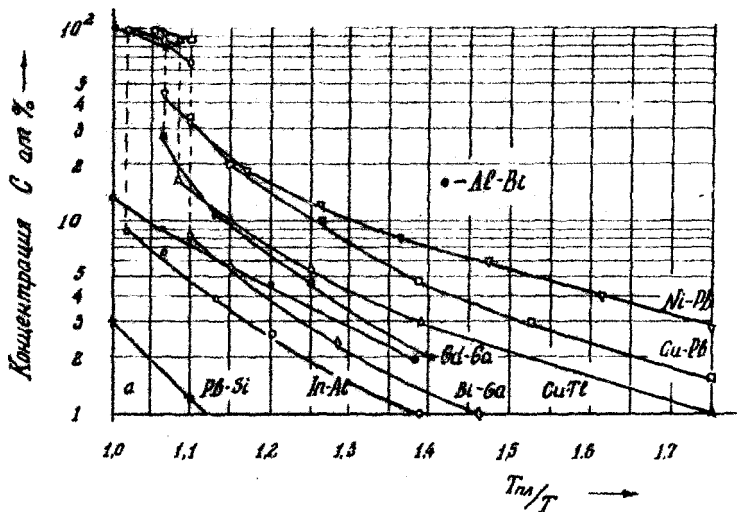


Рис. 6

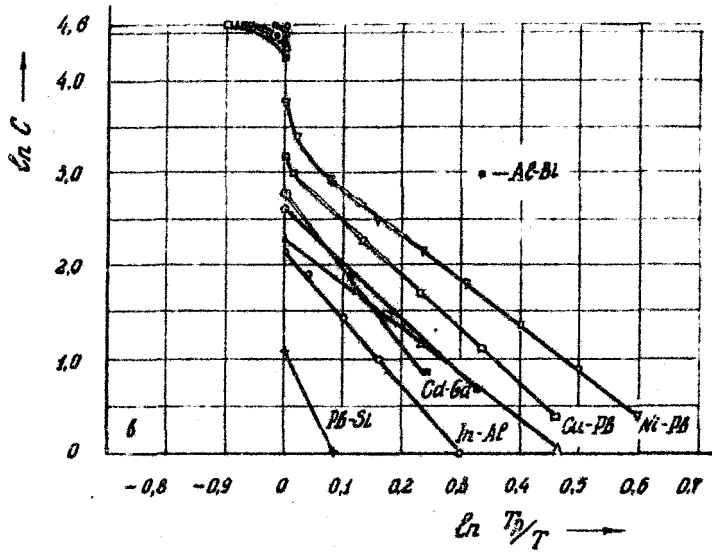


FIG. 7

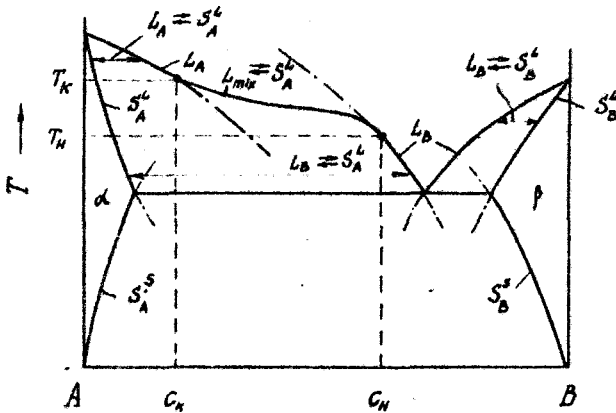


FIG. 8

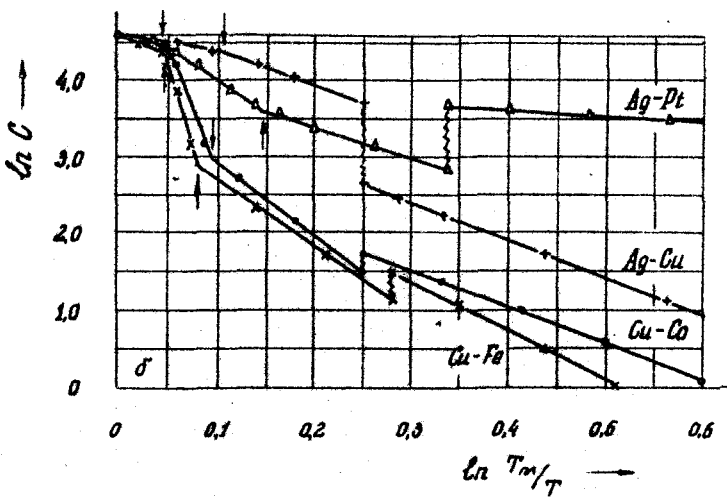
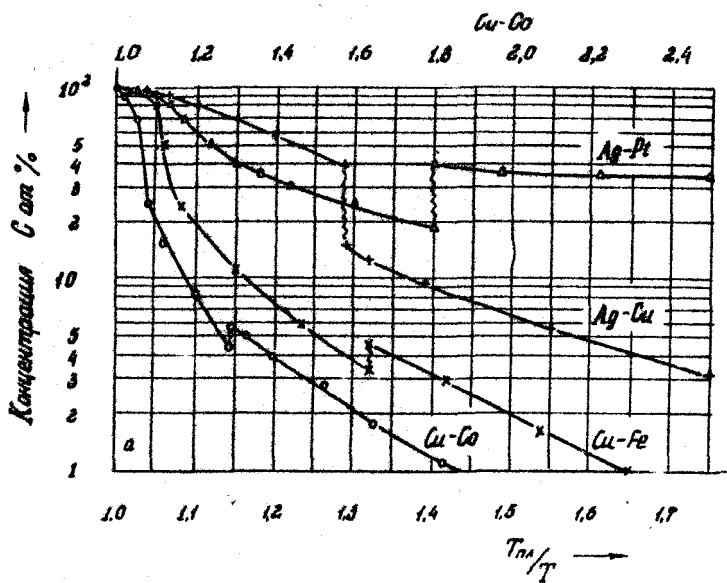


Рис. 9

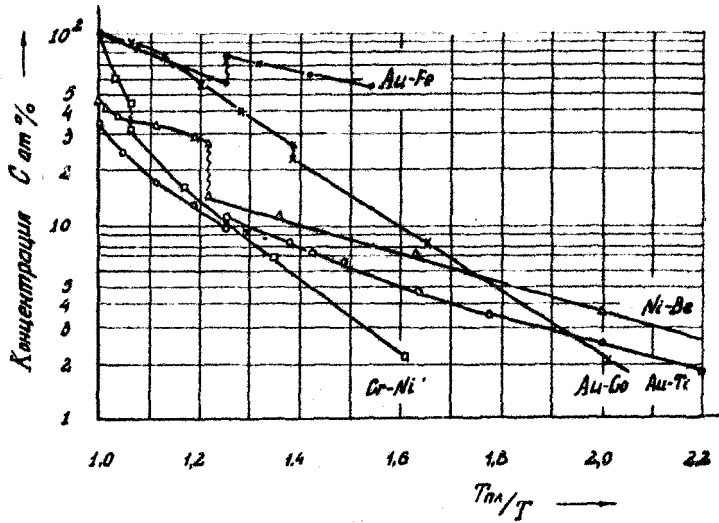


Рис. 10

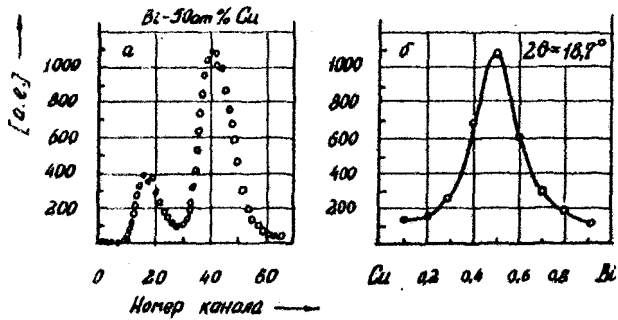


Рис. 11 а - Время-пролетный спектр расплава Bi - 50 ат. % Cu
 б - Высота квазиупругого пика для равных расплавов при температурах, на 5° выше ликвидусов.

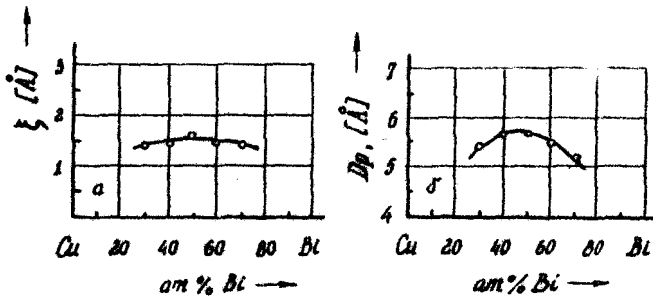


Рис.12 Корреляционная длина ξ и диаметру "честниц" D_p в расплавах Cu-Bi

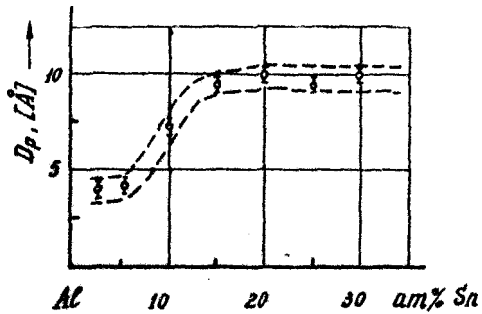


Рис.13 Диаметр неоднородностей в расплавах Al-Sn

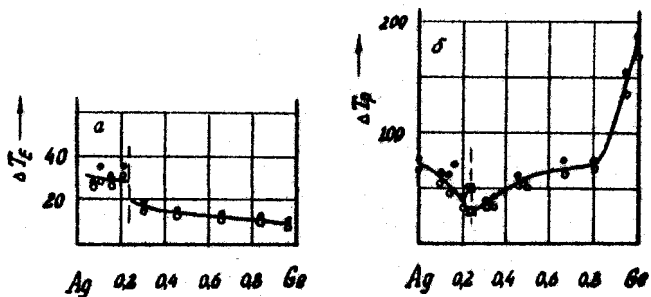


Рис.14 а - Степень переохлаждения для эвтектического зародышеобразования Ag-60 расплавов
 б - Максимальное (•) и среднее (◦) значение первичного переохлаждения расплавов.

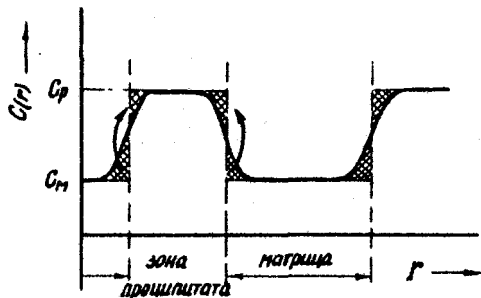


Рис.15 Схема концентрационного профиля и определение эффективного преципитатного объема "V".

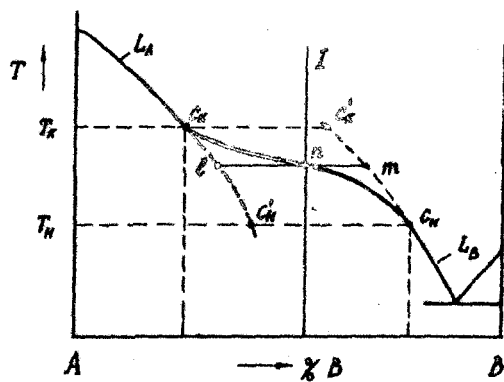


Рис.16 Схема определения состава и количества осуществляющих неоднородностей.

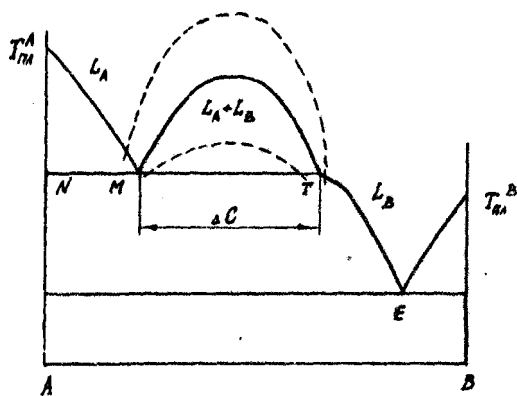


Рис. 17

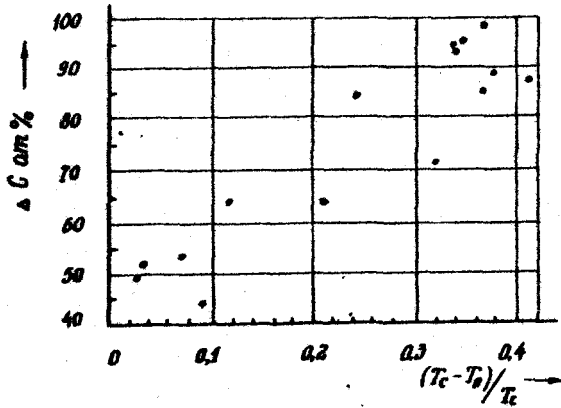


Рис.18 Связь между относительной высотой ($\Delta T/T_c$) и шириной ΔC куполов неомешиваемости.

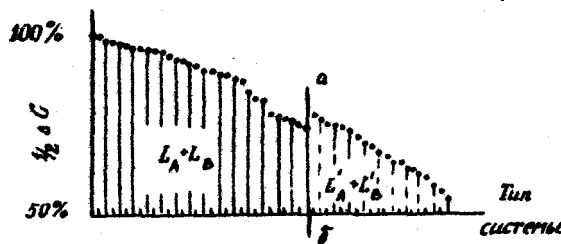


Рис.19 Изменение докупирности макроскопического интервала неомешиваемости, $\frac{1}{2} \Delta C$ ab - границы между макроскопически и микроскопически неомешиваемыми растворами.

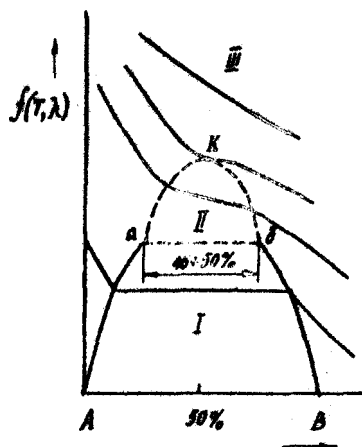


Рис.20 Схема изменения формы линии ликвидуса.

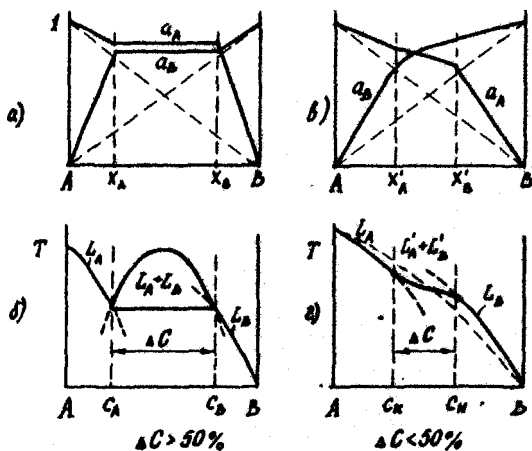


Рис.21 Изменение коэффициента активности a_A , a_B и формы ликвидуса при макроскопической (а) и микроскопической (б) несмещиваемости.

Ответственный за выпуск Корчагин А.И.

Подписано к печати 30.09.82, Ал Г4648

Усл.печ.л. 2,5, Тираж 150, заказ №431

Формат бумаги , Бесплатно

Отпечатано на ротационте ИФ СО АН СССР,

660036, красноярск 36, Академгородок