

Общероссийский математический портал

В. И. Ивлев, В. А. Юдин, Н. М. Батаева, Термо-  
э.д.с. сплавов свинца с индием и таллием, *ТВТ*,  
1983, том 21, выпуск 4, 688–692

Использование Общероссийского математического портала Math-  
Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользова-  
тельским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 44.210.149.218

3 ноября 2024 г., 16:14:48



УДК 537.323

## ТЕРМО-Э.Д.С. СПЛАВОВ СВИНЦА С ИНДИЕМ И ТАЛЛИЕМ

*Иселев В. И., Юдин В. А., Батаева Н. М.*

Экспериментально исследованы температурные и концентрационные зависимости абсолютной термо-э.д.с. сплавов свинца с индием и таллием, находящихся в различных фазовых состояниях, в области температур 25–400° С. В сплавах свинца с индием положение особых точек на кривых температурных и концентрационных зависимостей термо-э.д.с. однозначно соответствует границам фазовых областей на диаграмме состояния системы индий – свинец. В сплавах свинца с таллием такое соответствие во многих случаях нарушается, что интерпретируется как свидетельство неточности приводимых в справочной литературе диаграмм состояния системы свинец – таллий.

Индий и таллий расположены в третьей группе периодической системы элементов и, следовательно, являются аналогами, однако их влияние на свойства свинца существенно различно. Прежде всего индий понижает температуру плавления свинца, а таллий повышает ее, так что на диаграмме состояния (диаграмме плавкости) системы Pb – Tl [1] наблюдается плоский максимум, а линии ликвидуса и солидуса практически сливаются в одну линию во всем концентрационном интервале от чистого свинца до их общего максимума (вблизи 62,5 ат.% Tl). Кроме того, на диаграмме состояния системы Pb – In имеется область существования промежуточной фазы  $\alpha_1$  [2], а в системе Pb – Tl промежуточных фаз достоверно не обнаружено, хотя и предполагается наличие упорядоченных фаз с примерным составом, отвечающим стехиометрическим формулам  $Tl_4Pb$  и  $Tl_7Pb$  [1]. С другой стороны, для сплавов свинца с индием и таллием характерно наличие весьма широких областей существования твердых растворов на основе свинца (до 70 ат.% индия [2] и более 85 ат.% таллия [1]). Столь высокая растворимость в твердом состоянии является уникальной для сплавов легкоплавких металлов непереходных металлов II–V групп периодической системы элементов, что представляет особый интерес для исследования закономерностей изменения физических свойств, в частности термо-э.д.с. в твердых растворах.

Термоэлектрические свойства сплавов свинца с индием и таллием исследовались в работах [3–7], причем эксперименты проводились, как правило, в ограниченном интервале составов и лишь при одной или нескольких фиксированных температурах. Исключение составляет работа [6], автор которой провел измерения термо-э.д.с. во всем интервале концентраций через каждые 10 ат.%, но только для жидкого состояния в области температур 352–602° С.

В связи с изложенным для получения более полной картины поведения термо-э.д.с. сплавов систем Pb – In и Pb – Tl в данной работе проводилось экспериментальное исследование температурных зависимостей абсолютной термо-э.д.с. большой группы твердых и жидких сплавов этих систем в области температур 25–400° С, в том числе и при переходе из твер-

Состав исследованных сплавов

Элемент	Система Pb–In
In, ат.%	0; 1; 10; 20; 30; 40; 50; 55; 70; 80; 87,8; 90; 97,2; 99; 100
	Система Pb–Tl
Tl, ат.%	0; 5; 10; 30; 50; 60; 62,5; 68; 71; 75; 80; 84; 88; 90; 92; 96; 100

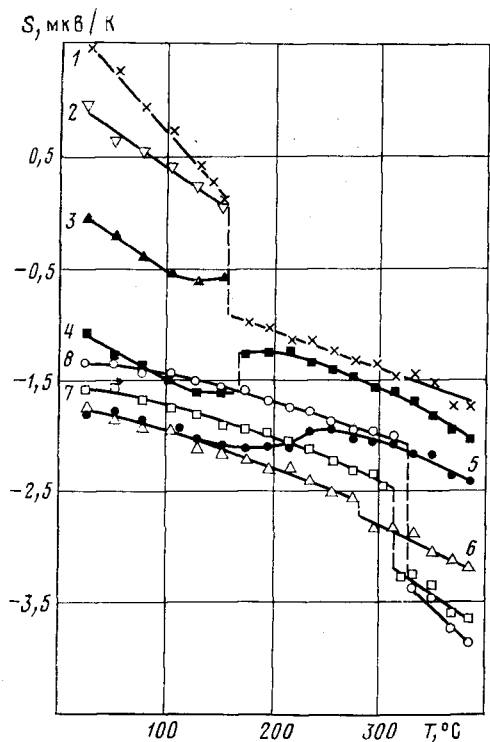


Рис. 1

Рис. 1. Температурная зависимость абсолютной термо-э.д.с. сплавов системы Pb-In при содержании свинца (ат. %): 1-0, 2-6, 3-10, 4-20, 5-60, 6-70, 7-90, 8-100

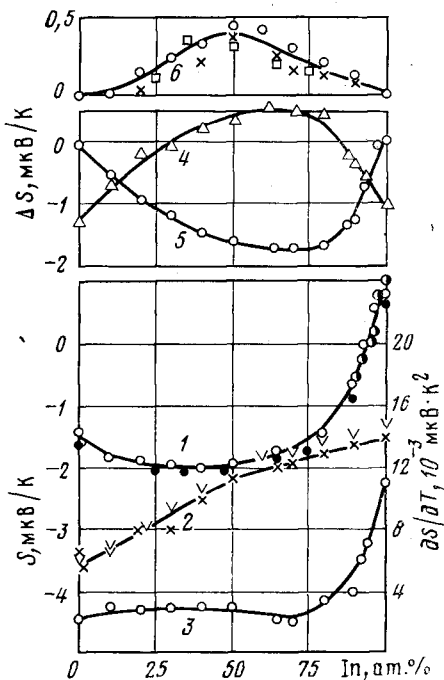


Рис. 2

Рис. 2. Концентрационные зависимости в системе Pb-In: 1 - абсолютной термо-э.д.с. при 100° С, 2 - абсолютной термо-э.д.с. при 350° С, 3 -  $\partial S/\partial T$  при 100° С, 4 -  $\Delta S_{пл}$ , 5 -  $\Delta S_{ад}$  при 100° С, 6 -  $\Delta S_{ад}$  при 350° С

дого состояния в жидкое и наоборот, по методике, описанной в [8]. Для приготовления сплавов использовались свинец марки С-000, индий Ин-00 и таллий Тл-1. Состав исследованных сплавов приведен в таблице.

На рис. 1 приведены типичные кривые полученных в данной работе температурных зависимостей абсолютной термо-э.д.с. сплавов системы Pb-In. Для всех сплавов, имеющих в твердом состоянии структуру однофазного твердого раствора на основе свинца, характерны отрицательные значения абсолютной термо-э.д.с. во всей исследованной области температур. Температурная зависимость термо-э.д.с. этих сплавов качественно не отличается от соответствующей зависимости чистого свинца [8]. Концентрационная зависимость термо-э.д.с. при фиксированной температуре у этих сплавов относительно слабая и имеет вид слабо вогнутой кривой с плоским минимумом в области 40 ат. % индия (на рис. 2, кривая 1). Наклон температурной зависимости, характеризуемый производной  $\partial S/\partial T$ , также очень слабо меняется с составом в данной однофазной области (на рис. 2, кривая 1).

В отличие от свинца абсолютная термо-э.д.с. твердого индия и твердых растворов на его основе, содержащих менее 10 ат. % свинца, положительна и уменьшается с ростом температуры и с увеличением содержания растворенного компонента. При этом температурная (рис. 1, кривая 3) и концентрационная (рис. 2, кривая 1) зависимости термо-э.д.с. оказались значительно более сильными, чем в случае растворов на основе свинца.

Температурные зависимости термо-э.д.с. однофазных жидких растворов всех исследованных составов практически прямолинейны, а концентрационные зависимости (изотермы) имеют вид кривой 2 на рис. 2.

Переход из твердого состояния в жидкое сопровождается скачкообраз-

ным изменением термо-э.д.с., величина которого меняется с составом по кривой 4 (рис. 2). В тех случаях, когда двухфазные области между солидусом и ликвидусом для данного сплава достаточно велики, можно заметить, что термо-э.д.с. изменяется в соответствии с фазовым составом постепенно от значений, соответствующих твердой фазе, до значений, отвечающих жидкой фазе (рис. 1, кривая 5).

Кривыми 5 и 6 на рис. 2 показаны концентрационные зависимости отклонения

$$\Delta S_{ад} = S - S_{эд}$$

от аддитивного значения

$$S_{ад} = S_{Pb}x_{Pb} + S_{In}x_{In},$$

где  $S$  — экспериментальное значение абсолютной термо-э.д.с. сплава данного состава;  $S_{Pb}$  и  $S_{In}$  — термо-э.д.с. чистых свинца и индия;  $x_{Pb}$  и  $x_{In}$  — атомные доли свинца и индия в сплаве.

Таллий относится к полиморфным металлам — при температуре 233° С ГПУ-решетка  $\alpha$ -таллия заменяется на ОЦК-решетку  $\beta$ -таллия. Как видно по кривой 1 на рис. 3, этот переход сопровождается отрицательным скачком абсолютной термо-э.д.с. Плавление  $\beta$ -таллия сопровождается положительным скачком термо-э.д.с. Абсолютная термо-э.д.с.  $\alpha$ -таллия при комнатных температурах положительна и сильно уменьшается с увеличением температуры, как и термо-э.д.с. индия. Температурная зависимость термо-э.д.с.  $\beta$ -таллия значительно слабее.

Образование твердых растворов таллия в свинце при содержании таллия до 25–30 ат. % сопровождается таким же изменением термо-э.д.с. как и образование твердых растворов индия, т. е. общий вид кривой  $S(T)$  качественно не меняется, а общий уровень ее относительно слабо понижается с увеличением содержания растворенного элемента. Однако при больших содержаниях таллия наблюдается существенное отличие, проявляющееся в чрезвычайно сильной и немонотонной зависимости термо-э.д.с. рассматриваемых сплавов от состава (рис. 4).

Приведенная в справочнике [1] диаграмма состояния системы свинец — таллий имеет явно незавершенный вид: границы фазовых областей для твердого состояния в большинстве случаев указаны ориентировочно и проведены штриховыми линиями. В [9] лишь дополнительно указывается, что при 87 ат. % таллия в системе происходит упорядочение, а эвтектидная реакция ( $\beta$ -Tl)  $\rightleftharpoons$  ( $\alpha$ -Tl) + (Pb) протекает при 180° С (а не при 140° С, как в [1]) и при содержании свинца около 4,2 ат. %. Полученные авторами предлагаемой работы данные по концентрационным и температурным зависимостям абсолютной термо-э.д.с. могут быть использованы для уточнения положения некоторых фазовых областей на диаграмме состояния рассматриваемой системы.

Наличие сильно выраженных экстремумов на кривых концентрационных зависимостей термо-э.д.с. при 10 и 25 ат. % свинца и практически прямолинейная зависимость в области между этими концентрациями (рис. 4) заставляют предположить, что данные концентрации ограничивают слева и справа некоторую двухфазную область. Для всех сплавов в этой концентрационной области на кривых температурной зависимости термо-э.д.с. наблюдается отклонение от монотонности в окрестности 310° С. В [1] при 310° С расположена перитектическая горизонталь, ограниченная со стороны свинца его концентрацией 12,5 ат. %. Отмеченная особенность термо-э.д.с. позволяет отодвинуть эту границу по крайней мере до 20–25 ат. % свинца, что согласуется с приведенными в [1] результатами термического анализа и измерений электросопротивления.

Качественное отличие кривых  $S(T)$  в области ~200–300° С для сплавов, содержащих 8, 10 и 12 ат. % свинца, от сплавов, расположенных как справа, так и слева от них по оси концентраций, может быть интерпретировано в пользу наличия в этой области промежуточной фазы, возможно, упоминаемой в [1 и 9] в качестве упорядоченной фазы с примерным составом Tl<sub>7</sub>Pb. Однако минимум концентрационной кривой на рис. 4

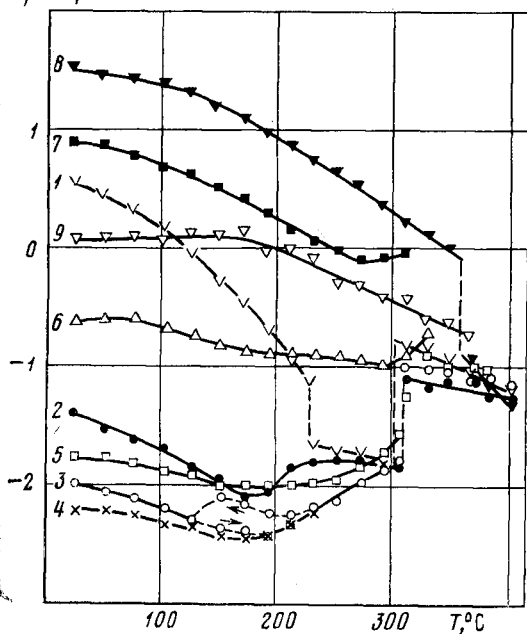
$S, \text{мкВ/К}$ 

Рис. 3

Рис. 3. Температурная зависимость абсолютной термо-э.д.с. сплавов системы Pb-Tl при содержании свинца (ат.%): 1-0, 2-4, 3-8, 4-10, 5-12, 6-16, 7-20, 8-25, 9-37,5

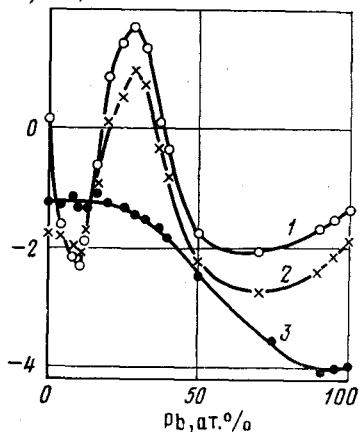
 $S, \text{мкВ/К}$ 

Рис. 4

Рис. 4. Концентрационная зависимость абсолютной термо-э.д.с. сплавов системы Pb-Tl при температурах: 1-100° С, 2-250, 3-400

попадает на состав, близкий к 10 ат.% свинца, а не 12,5 (или 87 ат.% таллия [9]), как следует из стехиометрической формулы.

На участке 20-30 ат.% свинца наклон кривых концентрационных зависимостей термо-э.д.с. существенно меньше, чем в области до 20 ат.% свинца. Этот факт может свидетельствовать о существовании предполагаемого в некоторых работах соединения типа  $Tl_2Pb$  или упорядоченной фазы близкого состава [1, 9]. Необычно сильную концентрационную зависимость термо-э.д.с. в области 30-45 ат.% свинца довольно трудно объяснить, исходя из положения о наличии непрерывных твердых растворов на основе свинца. В данном случае естественнее предположить наличие здесь двухфазной области.

На основании приведенных в предложенной работе экспериментальных данных нельзя установить с достаточной степенью точности наличие и границы тех или иных фазовых областей на диаграмме состояния, но такая задача авторами и не ставилась. Эти данные указывают лишь на необходимость более внимательного исследования фазового состояния сплавов системы свинец - таллий комплексными методами. Возможно, что наиболее эффективными для этого окажутся методы, основанные на измерении электронных характеристик сплавов. Действительно, появление максимума термо-э.д.с. вблизи 30 ат.% свинца может быть обусловлено изменением топологии поверхности Ферми при упорядоченном расположении трехвалентных атомов таллия и четырехвалентных атомов свинца. В то же время, как отмечено в [1], процесс упорядочения трудно зафиксировать рентгеноструктурными методами из-за очень малого различия в рассеивающей способности атомов таллия и свинца.

Две исследованные в данной работе системы содержат пять первичных твердых растворов: индия и таллия в свинце, свинца в индии,  $\alpha$ - и  $\beta$ -таллии. Анализируя полученные в ходе экспериментов концентрационные и температурные зависимости термо-э.д.с., можно обнаружить явную взаимосвязь между ними. Во всех фазах повышение температуры и увеличение содержания растворенного элемента, по крайней мере в

довольно широком интервале концентраций, приводят к одному и тому же эффекту — понижению уровня абсолютной термо-э.д.с. При этом для твердых растворов на основе тех металлов, у которых имеется сильная температурная зависимость термо-э.д.с. ( $\alpha$ -Tl и In), наблюдается и сильная ее концентрационная зависимость. Для твердых растворов на основе металлов, имеющих относительно слабую температурную зависимость термо-э.д.с. ( $\beta$ -Tl и Pb), наблюдается и слабая концентрационная зависимость.

Мордовский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
31.XII.1981

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Т. 2. М.: Металлургия, 1962, с. 1177.
2. Вол А. Е., Каган И. К. Строение и свойства двойных металлических систем. Т. 3. М.: Наука, 1976, с. 430.
3. Yonemitsu K., Takano K., Nishiyama Y. et al. J. Phys. Soc. Japan, 1965, v. 20, N 11, p. 1797.
4. Takano K., Sato T. J. Phys. Soc. Japan, 1965, v. 20, N 11, p. 2013.
5. Дугчак Я. И., Стецькив О. П., Осыпенко В. П. ФТТ, 1966, т. 8, в. 12, с. 3617.
6. Tougas R. Phys. Chem. Liquids, 1970, v. 2, p. 13.
7. Михайловский Б. И., Зеляевский В. Б., Харьков Е. И. УФЖ, 1971, т. 16, № 1, с. 99.
8. Ивлев В. И., Юдин В. А. ТВТ, 1981, т. 19, № 4, с. 768.
9. Шанк Ф. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургия, 1973, с. 651.