

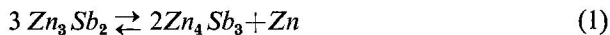
Г. Маврогиев, С. Конеска, А. Николовски

ДИЛАТОМЕТРИСКИ ПРИЛОГ КОН НЕПОСТОЕЊЕТО НА ϵ - Zn_3Sb_2

Рамнотежниот фазен дијаграм (сл. 1) на системот $Sb-Zn$ [1, 2, 3], како и нерамнотежниот дијаграм [4], е најkomplициран измеѓу 40 и 50 тежински % Zn , бидејќи во тој интервал егзистираат две интерметални соединенија (Zn_4Sb_3 и Zn_3Sb_2) а секое од нив со повеќе алотропни модификации.

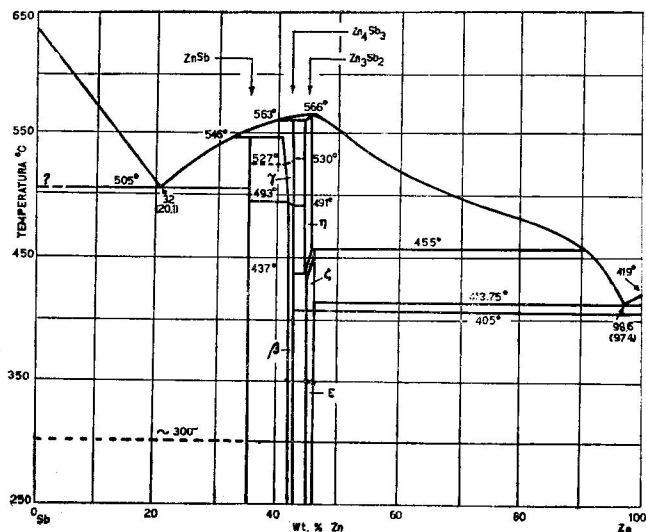
Сpreма најопстојните утврдувања на Такеј (Takei) [1] интерметалното соединение Zn_4Sb_3 егзистира во β и γ модификации, а Zn_3Sb_2 во ϵ , ζ и η модификации. Spрема Алејникова и соработниците [5] β - Zn_4Sb_3 кристализира во хексагонален систем, ζ - Zn_3Sb_2 во кубичен а η - Zn_3Sb_2 ромбичен систем. Такеј нагласува дека не бил во можност да ја утврди кристалната структура на ϵ - Zn_3Sb_2 , а Угај и соработниците [3] сметаат дека ϵ - Zn_3Sb_2 како посебна модификација не постои.

Во овие најнови испитувања [3] со помош на ДТА и рентгеноструктурната анализа тие доаѓаат до констатацијата дека за легурите над 42% Zn при температура пониска од 405°C нормално егзистираат само β - Zn_4Sb_3 и Zn . Под 405°C, ζ - Zn_3Sb_2 треба да се декомпозира во β - Zn_4Sb_3 и Zn , односно над 405°C да се композира од нив според реакцијата:



Со тоа под линијата 405°C во целиот интервал од 42—100% Zn ϵ - Zn_3Sb_2 не егзистира (сл. 1). Во сите фазни премини во тој интервал на фазниот дијаграм, при загревање на легурите [1, 4] процесите се ендотермни т. е. се пратени со апсорпција на топлина.

Кај сите наведени и други пристапни ненаведени испитувања, освен од Такеј [1] не се вршени дилатометриски испитувања на легурите од системот $Sb-Zn$. При испитувањата од Такеј максимални дилатометриски ефекти за интервалот од 43,5% Zn до 46% Zn , се регистрирани при преминот на линијата 405°C. Од друга страна, во споменатиот интервал најголемо е издолжувањето при загревање на легурата со состав 45,3% Zn (стехиометриски за Zn_3Sb_2 44,61% Zn). Одовде следува неговиот заклучок, дека овде најсилно доаѓа до израз претворбата на



Сл. 1

ϵ - Zn_3Sb_2 во ζ - Zn_3Sb_2 . Изразената линеарна дилатација при 405°C сега е за 40—50 пати поголема од онаа при преминот од ζ во η модификацијата (437°C — 455°C).

Според Такеј специфичните волумени на β , η и ζ модификациите се во следниов редослед $\zeta > \eta > \beta$, а од кривите на сл. 9а, б [1] би следело дека специфичниот волумен на ϵ - Zn_3Sb_2 е многу помал од тој на ζ - Zn_3Sb_2 , односно специфичниот волумен на γ - Zn_4Sb_3 е поголем од специфичниот волумен на β - Zn_4Sb_3 .

За рамнотежноста на фазниот дијаграм Такеј [1] доаѓа до заклучокот дека секогаш при загревање на легуриите со мала брзина на греење важи рамнотежниот дијаграм (сл. 1), додека при ладење кај сите легури во системот Sb - Zn има изразени ефекти на преладување.

Целта на нашите испитувања беше да се помогне при оформувањето на фазниот дијаграм на системот Sb - Zn , во подрачјето каде што тој е најкомплициран, специјално по потврдените поставки на В. Тидлитат [6] од Угај и соработниците [3] дека модификацијата ϵ - Zn_3Sb_2 не постои, а ζ - Zn_3Sb_2 се формира од β - Zn_4Sb_3 и Zn .

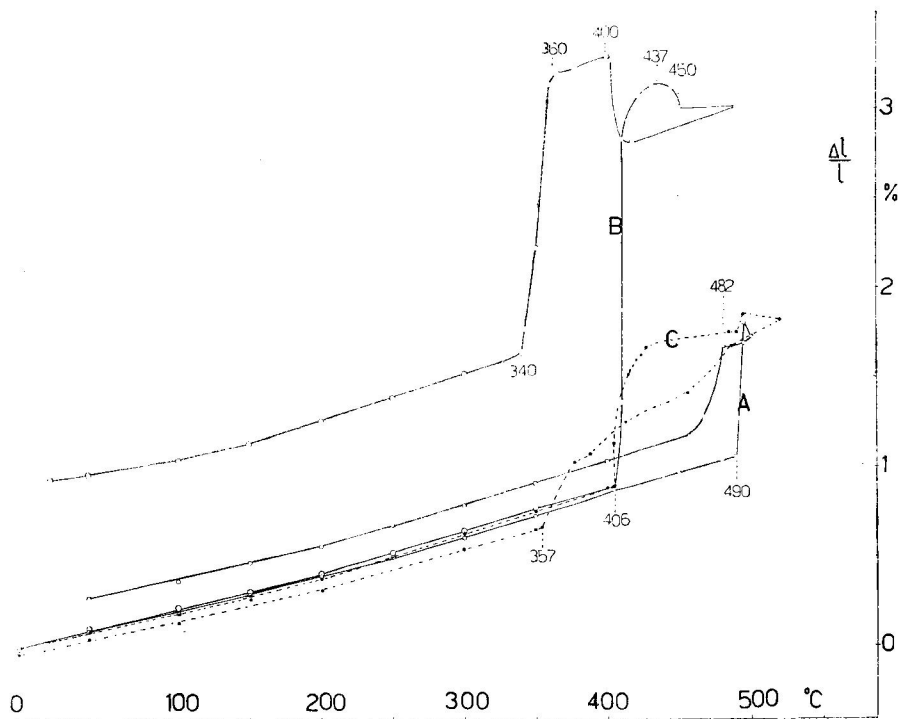
Експериментална опстановка

Мерењата се извршени со дилатометар А. Д. А. М. Е. Л. — 50. Брзината на загревањето на обрасците изнесуваше $5^\circ\text{C}/\text{min}$, додека брзината на ладењето, определена од брзината на ладењето на печката, изнесуваше средно $7,5^\circ\text{C}/\text{min}$ за интервалот 500 — 410°C , $4,65^\circ\text{C}/\text{min}$ за интервалот 410 — 350°C .

Обрасците се припремени со топење на соодветните тежински односи на Zn и Sb со индукциона печка, во графитни лончиња, во атмосфера на аргон, а потоа легурата се всмукуваше во пирекс цевки и се оставаше да се олади до собна температура. Испитувањата се изведени со вака припремените обрасци, бидејќи во прелиминарните испитувања се покажа дека меѓу нив и обрасците што се споро ладени по лиењето, постои многу мала разлика во износот на $\frac{\Delta l}{l}$, додека во температурата на фазните премини не постои разлика. Точноста на очитувањето на температурата за ползуваниот температурен интервал изнесуваше $+2^\circ C$. Дилатационите мерења се вршени 7—10 дена после лиењето. На секој образец е вршена хемиска анализа.

Експериментални резултати

На сликата 2 се претставени зависностите на релативната дилатација од температурата на легурата, за легурите со состав: 40,9% Zn — крива А, 42,3% Zn — крива С и 44,4% Zn — крива В, одбрани така што кај првата доаѓа до израз интерметалното соединение $Zn_4 Sb_3$, кај последната интерметалното соединение $Zn_3 Sb_2$, додека легурата со состав 42,3% Zn (крива С) му припаѓа на интервалот помеѓу нив.



Сл. 2

Од текот на кривите А, В и С (сл. 2) се гледа дека:

1. Во интервалот од 0°C до 400°C при определена температура, $\frac{\Delta l}{l}$ многу малку се менува од еден до друг процентен состав на легурата.

2. Силно е изразена промената на релативната дилатација кај кривите В и С меѓу 405°C и 410°C , што одговара на фазниот премин на линијата 405°C (сл. 1). Кај кривата В оваа промена на $\frac{\Delta l}{l}$ изнесува $2,8\% - 0,9\% = 1,8\%$, додека кај кривата С промената е од $0,9\%$ на $1,5\%$ т. е. $0,6\%$.

3. Во интервалот 490°C до 495°C (крива А) промената на релативната дилатација, што одговара на преминот $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3 \rightarrow \gamma\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ при 491°C , изнесува $0,75\%$.

4. Постои силно изразен ефект на преладување при ладењето на легурите, т. е. преместување на температурата на наведените фазни премини кон пониски температури. За кривата А, при ладење, преминот $\gamma\text{-Zn}_4\text{Sb}_3 \rightarrow \beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ започнува при 482°C а завршува при 458°C . Кај кривата В преминот на линијата 405°C е преместен меѓу 360°C — 340°C , додека преминот на истата линија кај кривата С е меѓу 375°C и 358°C . Кај кривата А преминот $\gamma \rightarrow \beta$ при 491°C е преместен меѓу 482°C и 458°C . Тој премин кај кривата С е меѓу 486°C и 458°C .

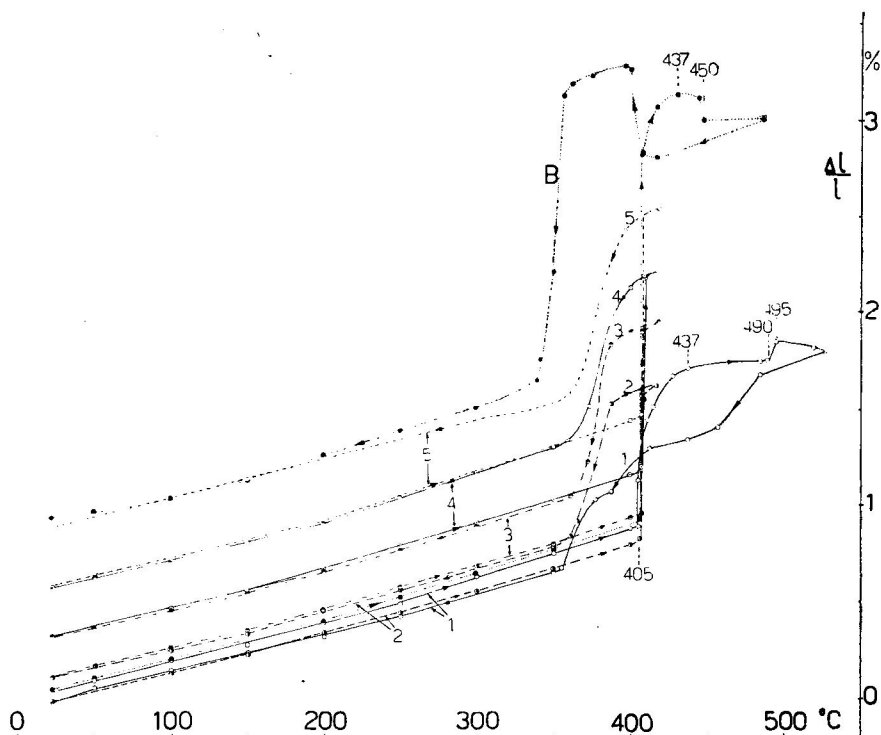
Фазниот премин при 437°C (сл. 1) за кривата С како при загревањето, така и при ладењето на легурата многу слабо е изразен. Кај кривата В евидентно е скоковито издолжување при ладењето измеѓу 410°C и 400°C што одговара на смалувањето на $\frac{\Delta l}{l}$ меѓу 437°C и 450°C при загревањето на легурата.

5. По завршувањето на процесот загревање-ладење кај кривите А и В доаѓа до трајно издолжување на легурите, а кај кривата С до трајно скусување на легурата.

Заради уточнување на оваа разлика меѓу кривите А и В од една страна и кривата С од друга страна, на сликата 3 се дадени 5 циклуси греење-ладење за истата легура, од кои што само првиот е комплетен, а другите го опфаќаат само преминот на линијата 405°C . Евидентно е дека освен по првиот циклус, во следните циклуси доаѓа до трајни издолжувања на легурата.

На сл. 3 исто така, заради споредба, е претставен циклусот греење-ладење за легурата со состав $44,4\% \text{ Zn}$ (точкастата линија). Лесно е уочливо, дека трајното издолжување кај оваа легура само при еден циклус греење-ладење е скоро исто како тоа од петте еднородни циклуси греење-ладење на легурата со состав $42,3\% \text{ Zn}$.

На сл. 4 се претставени циклусите греење-ладење само со преминот на линијата 405°C т. е. до околу 410°C за легурите со состав $44,4\% \text{ Zn}$,



Сл. 3

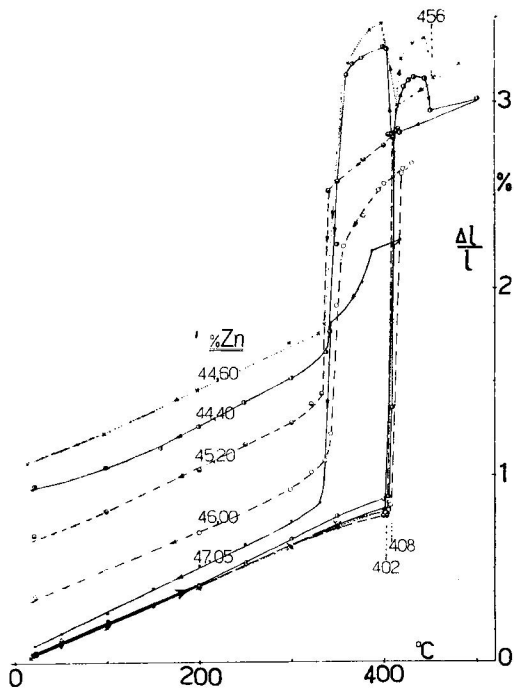
44,6% Zn, 45,2% Zn, 46% Zn и 47,05% Zn. Од дијаграмите може да се види дека се смалува износот на трајното издолжување ($\frac{\Delta l}{l}$) со оддалечувањето од соединението Zn_3Sb_2 (44,61% Zn).

Постигнатото трајно издолжување по завршувањето на циклусот на загревање и ладење до собна температура во зависност од процентниот состав на легурите е дадено на сл. 5. Евидентен е силно изразениот максимум на трајното издолжување при легурата со состав 44,6% Zn.

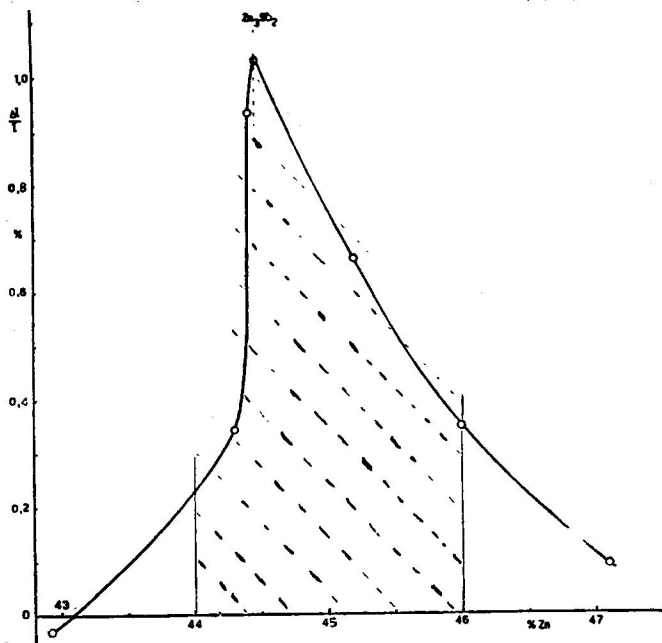
Ефектот на повторувањето на трајното издолжување при секој циклус загревање-ладење кај легурата со состав 42,3% Zn (сл. 3) присутен е и кај сите легури опфатени со кривата на сл. 5.

Дискусија по изнесените резултати

Непостојењето на поголеми разлики во $\frac{\Delta l}{l}$ при загревање до 405°C за легурите со различни концентрации на Zn (сл. 2, 3, 4) упатува на заклучок дека присуството на $\epsilon-Zn_3Sb_2$ како да не доаѓа до израз, што би било во склад со констатацијата од Угај и соработниците [3]



Сл. 4



Сл. 5

дека ϵ — Zn_3Sb_2 не постои, а под $405^\circ C$ во подрачјето од $42\% Zn$ — $100\% Zn$ егзистира само меша од β — Zn_4Sb_3 и Zn .

Ефектот на трајното издолжување при циклусот загревање-ладење (сл. 3, 4) кој што е максимален за соединението Zn_3Sb_2 (сл. 5) секако е во врска со ова интерметално соединение. Оддалечувањето налево и надесно т. е. смалувањето на процентното присуство на Zn_3Sb_2 доведува до брзо смалување на тој ефект.

Ако линијата $405^\circ C$ е линија над која што можат да егзистираат модификации од Zn_3Sb_2 , а испод која што мора да доаѓа до распаѓање на ζ — Zn_3Sb_2 во β — Zn_4Sb_3 и Zn , линијата $405^\circ C$ е линија на композирање на ζ — Zn_3Sb_2 со кубична структура [5] и изразен афинитет за формирање на дендрити, од две компоненти со хексагонална структура: β — Zn_4Sb_3 [5] и Zn [7], т. е. од две густо пакувани кристални структури во кристална структура со голем специфичен волумен. На оваа промена на специфичниот волумен би одговарале силно изразените издолжувања при загревање на легурите над $405^\circ C$, што како ефект опаѓа со оддалечувањето од ζ — Zn_3Sb_2 налево или надесно (сл. 2, 3, 4).

При ладењето т. е. по претворањето на ζ — Zn_3Sb_2 во β — Zn_4Sb_3 и Zn (процесот на декомпозицијата е егзотермен [4]) специфичниот волумен што го зафаќаат новоформираните структури е поголем од оној во почетокот т. е. при почнувањето на загревањето на легурата.

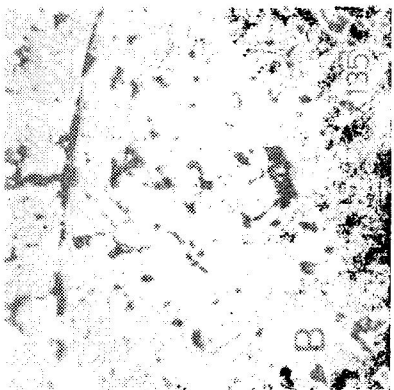
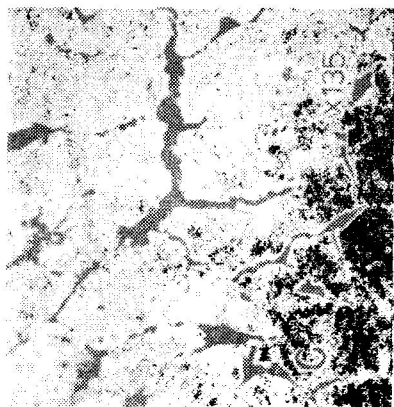
Ефектот на трајното издолжување при загревање над $405^\circ C$ и враќање на собна температура испитуван е уште од Такеј за легурата со состав $45,3\% Zn$. Спрема него, тој ефект на континуирано трајно издолжување после секој процес греење-ладење е резултат на формирање на пукнатини во легурата т. е. не би бил во директна врска со специфичните волумени на компонентите на смешата под $405^\circ C$.

За осветлување на ваквата претпоставка на Такеј [1] на сл. 6 се презентирани металографските слики на легурата со состав $44,4\% Zn$ пред почнувањето на процесот греење-ладење (а), по првиот циклус греење-ладење (в) и по вториот циклус греење-ладење (с). Од нив може да се види дека по секој циклус расте волуменот на темните зони, а се формираат и нови мали темни зони. Тој ефект е поизразен на периферијата на обрасците.

Ако на собна температура би имале само β — Zn_4Sb_3 и Zn како што утврдуваат Угај и соработниците [3], тогај светлите области на сл. 6 треба да одговараат на β — Zn_4Sb_3 , а темните на Zn или мешавина од Zn и β — Zn_4Sb_3 .

Измерената микротврдост на темните зони изнесува $59 kp/mm^2$ а на светлите зони $128 kp/mm^2$. За чистиот цинк измерената микротврдост изнесува $37 kp/mm^2$. Спрема Угај [4] микротврдоста за β — Zn_4Sb_3 , изнесува приближно $120 kp/mm^2$.

Спрема тоа светлите зони на сликите 6 би биле од β — Zn_4Sb_3 , а темните меша од Zn и β — Zn_4Sb_3 . Процесот на растењето на темните зони и формирањето на нови такви по секој циклус загревање-ладење



Стр. 6

над 405°C веројатно е резултат на сè поголемо хомогенизирање на зоните со $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ и Zn , а трајното издолжување најверојатно е резултат на поголемиот специфичен волумен на смешата $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ и Zn од тој на $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$.

Во секој случај трајното зголемување на специфичниот волумен по заврдувањето на циклусите загревање-ладење, би било во прилог на поставката дека линијата 405°C е линија под која што не егзистира $\epsilon\text{-Zn}_3\text{Sb}_2$ а само $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ и Zn , што со ДТА и рентгеноструктурна анализа беше утврдено од Угај и соработниците [3].

З а к л у ч о к: Презентираните резултати од дилатометриските и металографските испитувања како и мерењата на микротврдоста на компонентите на легурата одат во прилог на поставката од Тидлитат [6] и потврдата од Угај [3], дека модификацијата $\epsilon\text{-Zn}_3\text{Sb}_2$ не постои а модификацијата $\zeta\text{-Zn}_3\text{Sb}_2$ под 405°C се распаѓа на $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ и Zn .

ЛИТЕРАТУРА

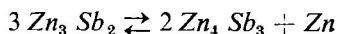
1. T. Takei, Science Repts. Tohoku Univ. **16**, 1031—1056, 1927.
2. C. J. Smithells, Metals Reference Book I, Butterworths London, 1955, p. 444.
M. Hansen, Constitution of Binary Alloys, Mc Graw-Hill, New York, Toronto London, 1958, pp. 1182—1185.
3. Я. А. Угај, Т. А. Маршакова, Н. А. Игнатъев, К. Б. Алейникова, Труды Воронежского Гос. Унив. **74**, 7, 1971.
4. Я. А. Угај, Ж. Н. Х. **3**, 678, 1958.
5. К. Б. Алейникова, Н. А. Игнатъев, Я. А. Угај, Т. А. Маршакова, Труды Воронежского Гос. Унив. **74**, 21, 1971.
6. V. Tydlitát, Czech. J. of Phys. **5**, 9, 638, 1959.
7. Von H. Schumann, Metallographic, Leipzig 1967, p. 93.

G. Mavrodiev, S. Koneska, A. Nikolovski

DILATOMETRIC CONTRIBUTION TO THE NON-EXISTENCE OF $\epsilon\text{-Zn}_3\text{Sb}_2$

(S u m m a r y)

The aim of this article is to give a support on the given conclusion by Tydlitát [6] to the non-existence of $\epsilon\text{-Zn}_3\text{Sb}_2$ (fig. 1). The previous support on this way, after the X-ray structure analyse and DTA was done by Угај at all. [3]. For the composition and decomposition of $\zeta\text{-Zn}_3\text{Sb}_2$ on 405°C the autors [3, 6] have given the relation:



Угај and coloborators [3] confirmed that the composition and decomposition of $\zeta\text{-Zn}_3\text{Sb}_2$ exist only over 42 Wt.% of Zn.

The results of our investigations, carried out by dilatometer A.D.A. M.E.L.—50 (heating velocity $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$; mean cooling velocity $7,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ between 500°C — 410°C , and $4,65^{\circ}\text{C}/\text{min}$ between 410°C and 350°C ; temperature location errors $\pm 2^{\circ}\text{C}$) are presented with the plots on Fig's 2, 3, 4, 5.

The specimens were prepared by means of induction furnace in argon atmosphere. The liquid alloy from the carbon pot was sucked in pyrex-glass tube and left to cool to room temperature. The measurements were taken after 7 days.

It is evident from the plots on fig. 2 that:

1. There are very small differences in $\frac{\Delta l}{l}$ for different alloys during the process of heating in the region below 400°C .

2. The changes of $\frac{\Delta l}{l}$ between 405°C and 410°C are very big (1,8% for the alloy on the plot B; 0,6% for C). Between 490°C — 495°C (curve A) the value of $\frac{\Delta l}{l}$ increases for 0,75%.

3. Remarkable effect of supercooling i.e. shifting of the course to the lower temperatures by every phase transformation (see also fig. 1).

4. There is the effect of remanent dilatation (for *A* and *B*) and remanent contraction (for *C*) after the cycle heating-cooling.

For clearing up this differences, five cycles of heating over 405°C and cooling to room temperature for the specimens *C* (42,3 Wt. % Zn, Fig. 2) are given on the Fig. 3. It is evident that except of the first cycle, there is the same effect of remanent dilatation as that on plots *A* and *B* (Fig. 2). The dotted line plot (44,4 Wt. % Zn) is given for comparison. After one cycle heating-cooling, there is the same effect of remanent dilatation as that after 5 cycles by alloy with 42,3 Wt. % Zn.

On the Fig. 4 are presented the plots (heating over 405°C and cooling to the room temperature) for the alloys with Wt. % Zn concentrations: 44,40; 44,60; 45,2; 46,0 and 47,05.

The achieved remanent dilatation after heating above 405°C and cooling to the room temperature, as a function of the Zn concentration is given on Fig. 5.

The effect of remanent dilatation after every cycle heating-cooling like that one for 42,3% Zn (Fig. 3) exists for all used alloys.

Discussion

The authors suppose that the very small differences in $\frac{\Delta l}{l}$ for different alloys by heating between 20°C and 400°C (Fig. 2) resulted from the non-existence of $\varepsilon\text{-Zn}_3\text{Sb}_2$ modification (Fig. 1).

The plot on Fig. 5 shows that the effect of remanent dilatation is a consequence of Zn_3Sb_2 (Fig. 1). If the concentration of $\zeta\text{-Zn}_3\text{Sb}_2$ in the alloy over 405°C is smaller, when it is far from Zn_3Sb_2 (44,61 Wt.% Zn), the re-

manent dilatation is reduced, i.e. the smaller is the effect of decomposition of $\zeta\text{-Zn}_3\text{Sb}_2$ into $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ and Zn .

The greater change of $\frac{\Delta l}{l}$ by heating over 405°C mainly will belong to the composition of $\zeta\text{-Zn}_3\text{Sb}_2$ with a cubic crystal structure and affinity for dendrites formation [5] from two hexagonal crystal structures: $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ [5] and Zn [7]. This change of $\frac{\Delta l}{l}$ is as smaller, as taken alloy is far from Zn_3Sb_2 (Fig. 4).

The opposite effect by cooling below 405°C will belong to the decomposition of $\zeta\text{-Zn}_3\text{Sb}_2$ in $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ and Zn .

The specific volume of solid mixture of $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ and Zn becomes greater and greater after every heating over 405°C and cooling below it (Fig. 3), i.e. after every composition of $\zeta\text{-Zn}_3\text{Sb}_2$ and decomposition of it in $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ and Zn . Takei [1] supposes that the remanent dilatation results from the crags' formation in the alloy. The metallographic pictures (Fig. 6; 44,40 Wt. % Zn ; *a* — before measurement, *b* — after the first and *c* — after the second cycle of heating over 405°C and cooling to the room temperature) show that every cycle leads to the increasing of the volume of the dark areas.

The microhardness (after the first cycle heating-cooling) of white areas is about 128 kP/mm^2 and 59 kP/mm^2 of the dark areas. For Zn (purity: 99,99%) microhardness is 37 kP/mm^2 . As it has been found before [4], the microhardness of $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ is about 120 kP/mm^2 ; it is not difficult to form up the conclusion, that the white areas belong to the $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ and the dark areas to the mixture of $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ and Zn .

The increasing of the ratio between the volumes of dark and white areas (Fig. 6) leads to the permanent remanent dilatation by every new cycle heating—cooling (Fig. 3).

Conclusion

The conclusion from the all presented results is that for all alloys with Zn -concentration over 42 Wt. % Zn , below 405°C (Fig. 1) $\varepsilon\text{-Zn}_3\text{Sb}_2$ modification does not exist, but only a mixture of $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ and Zn , as it was confirmed before by Урай at all. [3] and Tydlitát [6].

The Institut of Physics
Faculty of Science
Skopje, Yugoslavia.