

УДК 621.78.066; 669-154; 536-33

АНАЛИЗ ВОЗМОЖНЫХ МЕХАНИЗМОВ ЧАСТИЧНОГО РАССЛОЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ В КАПИЛЛЯРАХ

Н.П. Углев

*ПНИПУ, Пермский национальный исследовательский политехнический университет
614990, Пермь, Комсомольский пр., 29
ООО «КЦН «Матрица»
614016, Пермь, ул. Куйбышева, 47
ouglev@mail.ru*

Аннотация: Проведён критический анализ экспериментов по расслоению бинарных металлических расплавов в капиллярах. Представлены новые экспериментальные данные, позволяющие в совокупности со старыми результатами сформулировать вывод о том, что эффект расслоения может быть объяснён только при условии качественно иного взгляда на структуру и свойства металлических расплавов, или жидкости вообще.

Ключевые слова: *расслоение; капилляры; скорость осаждения; кластеры; структура расплава.*

Более четверти века назад были опубликованы работы И.В. Гаврилина и др. [1,2] по частичному расслоению бинарных металлических расплавов в кварцевых или алундовых капиллярах. Эти исследования позволили сформулировать основной вывод: при выдержке расплава в вертикальных капиллярах распределение концентрации тяжёлого компонента по длине капилляра зависит от высоты, не зависит от диаметра, обратным образом связано с температурой и стремится к определённому пределу при увеличении длительности эксперимента. Чем больше высота капилляра и ниже температура процесса, тем больше достигаемая разность концентраций по концам капилляра. Но при фиксированной высоте капилляра достигаемая разность концентраций стремится к пределу при любом увеличении длительности эксперимента.

Основной массив данных получен в экспериментах со сплавами $Sn - Pb$, однако, аналогичные результаты известны и для других металлических систем.

На рис. 1 воспроизведены результаты одного из экспериментов И.В. Гаврилина - представлены практически равновесные (предельные) зависимости распределения свинца по высоте капилляра при различных температурах.

Учитывая проходившую в то время дискуссию по свойствам и строению эвтектических (и других) расплавов, является странным, что эти эксперименты не получили в своё время адекватной оценки и практически никак не были обсуждены в печати, несмотря на то, что их результаты не столько внести ясность в обсуждаемые вопросы, сколько запутали ситуацию в ещё большей степени в связи с тем, что полученные данные не

могут быть объяснены на основе существующих представлений о структуре и свойствах металлических расплавов.

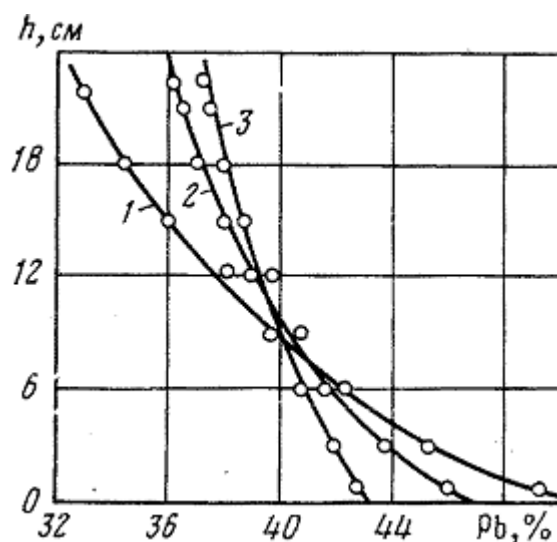


Рис. 1. Влияние температуры на распределение свинца по высоте капилляра для сплава 60% олова, 40% свинца мас. (60 мин.). 1 – 200°C, 2 – 250°C, 3 – 350°C.

Очевидно, что механизм расслоения должен быть связан с движением под действием гравитационного или центробежного [3] поля сил атомов расплава, или так называемых «кластеров» – динамически существующих группировок одноимённых атомов, существующих, возможно, в жидких металлах. Проведём вычисления скорости расслоения сплава $Sn + 40\%Pb$ мас. [1, 2] по механизмам, связанным с движением атомов или кластеров, составляющих расплав и имеющих различную плотность. Поскольку, как показывают вычисления, расхождения вычисленных и экспериментальных значений составляют несколько порядков величины, для теоретических расчетов нами были использованы предельные значения параметров, дающие максимально возможное приближение к экспериментальным данным.

Простая оценка по формуле Стокса (1) показывает, что осаждение (или всплытие) отдельных атомов не обеспечивает кинетические параметры процесса (разность концентраций по высоте капилляра 10–15% мас. за 1–2 часа эксперимента) – расхождение величин составляет 11–12 порядков:

Подставляя в формулу Стокса радиус атома свинца (r , м, вычисленный из величины атомного объёма в точке плавления [4]), с учётом вязкости олова ($\eta \approx 1,4 \text{ сПз}$ при температуре 400°C [5]), получим оценку скорости осаждения атома (v , м/с):

$$v = \frac{2 \cdot r^2 \cdot (\rho_1 - \rho_2) \cdot g}{9 \cdot \eta} = \frac{2 \cdot (1,62 \cdot 10^{-10})^2 \cdot (10^4 - 7 \cdot 10^3) \cdot 9,81}{9 \cdot 1,4 \cdot 10^{-3}} = 1,2 \cdot 10^{-13} \text{ м/с} \quad (1)$$

Здесь $\rho_1 \approx 10^4 \text{ кг/м}^3$ и $\rho_2 \approx 7 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ – плотности жидкого свинца и олова вблизи точки плавления [4], соответственно; g – ускорение свободного падения, м/с^2 .

За период эксперимента, примерно 10^4 с , перемещение составит около 1 нанометра, и изменение параметров в широких пределах незначительно повлияет на технический результат.

Оценки размеров кластеров в жидких металлах проводились во многих работах. И.В. Гаврилин предположил, что достигаемое в экспериментах распределение концентрации по высоте капилляра определяется барометрическим распределением кластеров и вычислил их предполагаемые размеры на основании экспериментальных данных по капиллярному расслоению. В любом случае, для соблюдения материального баланса, тяжёлый и лёгкий компоненты за период эксперимента должны каким-то образом перераспределиться по высоте капилляра. Однако если принять, что это связано, например, с осаждением кластера свинца в жидком олове, то оценка скорости также приводит к расхождению с экспериментом на 4-5 порядков:

$$v = \frac{2 \cdot (50 \cdot 10^{-9})^2 \cdot (10^4 - 7 \cdot 10^3) \cdot 9,81}{9 \cdot 1,4 \cdot 10^{-3}} = 1,17 \cdot 10^{-8} \text{ м/с} \quad (2)$$

Радиус кластера принят за 50 нм [2]. За 10^4 с перемещение составит около 0,1 мм. Средняя высота капилляра 100–150 мм.

В соответствии с работой [6] это противоречие, казалось бы, может быть устранено за счёт предположения о быстром течении адсорбированного слоя толщиной 2–3 атома. Можно представить, что компонент, имеющий меньшее значение поверхностной энергии, концентрируется в области межфазного слоя на границе между расплавом и не смачиваемой им стенкой капилляра. Этот слой имеет состав, отличающийся от среднего состава образца, следовательно, его плотность также отлична от исходной. Вследствие разности плотностей пристенного скин-слоя и основного образца возникает движущая сила ΔP_1 , приводящая к перемещению вещества по межфазной границе. При установившемся процессе движения кольцевого скин-слоя гидравлическое сопротивление ΔP_2 равно перепаду давлений ΔP_1 , что позволяет вычислить его скорость течения (w , м/с):

$$\Delta P_1 = (\rho_1 - \rho_2) \cdot g \cdot L \cdot \sin(\alpha) \quad (3)$$

$$\Delta P_2 = \lambda \cdot \frac{L}{2 \cdot \delta} \cdot \frac{\rho \cdot w^2}{2} \quad (4)$$
$$\lambda = \frac{24}{Re}, \quad Re = \frac{w \cdot 2 \cdot \delta \cdot \rho}{\eta}$$

Из условия: $\Delta P_1 = \Delta P_2$ находим равновесную скорость течения w в кольцевом слое:

$$w = \frac{(\rho_1 - \rho_2) \cdot g \cdot \sin(\alpha) \cdot \delta^2}{3 \cdot \eta} \quad (5)$$

В этих уравнениях L – длина капилляра, (м), α – угол его наклона к горизонтали, δ – толщина скин-слоя, (м), ρ – средняя плотность расплава ($\text{кг}/\text{м}^3$), λ – коэффициент гидравлического сопротивления, Re – критерий Рейнольдса. Для скин-слоя толщиной 1 нм (3 атома) при условии, что на поверхности адсорбируется свинец, имеющий меньшее поверхностное натяжение (величина адсорбции $\Gamma = 5 \cdot 10^{-6}$ моль/ м^2 (вычислено по уравнению адсорбции Гиббса на основании экспериментальных данных по поверхностному натяжению сплавов олова со свинцом [7]), разность плотностей в круглых скобках составит 1035 $\text{кг}/\text{м}^3$ (концентрация свинца в скин-слое увеличится на 12%), скорость течения равна $2,4 \cdot 10^{-12}$ м/с. При толщине скин-слоя 10^{-6} м разность плотностей составит 1,035 $\text{кг}/\text{м}^3$ (концентрация свинца увеличится на 0,012%), скорость течения равна $2,4 \cdot 10^{-9}$ м/с. При $\delta = 1$ мм (уже невозможная из-за диаметра капилляра величина) скорость течения равна $2,4 \cdot 10^{-6}$ м/с. Характерный внутренний диаметр капилляров в этих экспериментах находится в пределах 0,5–3 мм.

Очевидно, что ни одна из этих скоростей не в состоянии обеспечить перенос необходимого количества вещества за период эксперимента [1, 2]. Кроме того, даже если предположить, что течение адсорбированного слоя определяется какими-то другими законами и его скорость соответствует нужной величине, этот механизм, очевидно, должен привести к почти полному расслоению расплава, поскольку адсорбция поверхностно-активного компонента на межфазной границе будет происходить всё время, пока в капилляре есть смесь двух компонентов. В результате практически весь тяжелый компонент окажется в нижней части капилляра, а легкий, соответственно, в верхней. И только на границе между ними будет соблюдаться некоторое равновесное функциональное распределение, вызванное медленным процессом взаимной диффузии компонентов, противостоящим процессу расслоения. Ожидаемый в этом случае вид предельного распределения компонентов может быть получен в обратном эксперименте за счёт процесса взаимной диффузии олова и свинца в вертикальном капилляре.

Пример экспериментально достигнутого за 3 часа распределения концентраций после процесса взаимной диффузии жидких металлов представлен на рис. 2. Стекланный капилляр располагали вертикально. Первоначальное заполнение: свинец (ЧДА) в нижней части капилляра до высоты 70 мм, олово (ЧДА) в верхней части капилляра от 70 мм до высоты 148 мм. После выдержки при высокой температуре 3 часа капилляр быстро извлекали из печи, охлаждали на воздухе (за 4–5 с), разрезали на части и проводили анализ их состава рентгенофлюоресцентным методом на приборе Elvax по заранее построенной калибровочной шкале, с погрешностью $\pm 0,1\%$ мас. На основании измерения средней концентрации образцов строили кривую распределения концентрации олова по высоте капилляра (см. рис. 2).

Сравнение этих двух экспериментов позволяет сделать заключение, что скорость процесса расслоения (см. рис. 1, 1 час) во много раз превосходит скорость диффузионного выравнивания концентраций. Поэтому, если бы металлы непрерывно расслаивались по предполагаемому выше быстрому адсорбционному механизму, кривая равновесного распределения имела бы в конечном виде вид рис. 2. Однако, результаты эксперимента, представленные на рис. 1 (распределение компонентов близкое к равновесному), существенно отличаются от того, что получается при взаимной диффузии металлов (см. рис. 2). Следовательно, механизм расслоения, основанный на непрерывном течении адсорбированного слоя, не может объяснить экспериментальные результаты [1,2].

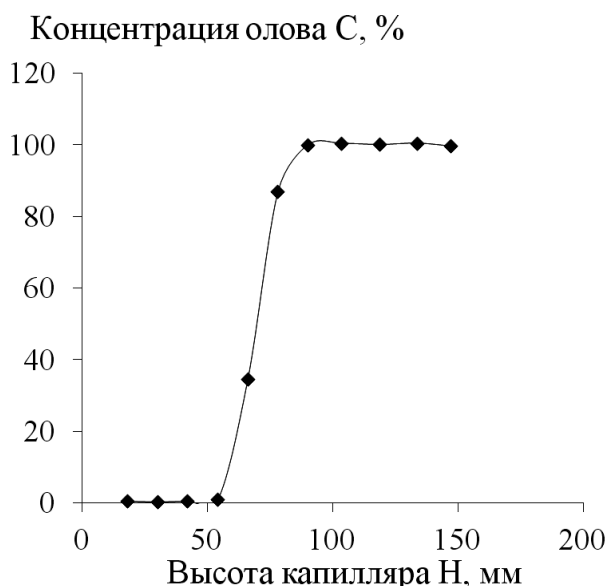


Рис. 2. Взаимная диффузия олова и свинца в стеклянном капилляре диаметром 3 мм при 350°C.

Кроме того, учитывая различающиеся в несколько раз экспериментально достигнутые скорости переноса вещества в этих двух экспериментах, можно сделать вывод, что механизм расслоения не связан с каким-либо вариантом микроскопического диффузионного переноса вещества. Наиболее наглядно это проявляется при низких температурах процессов: по рис. 1 – снижение температуры существенно увеличивает скорость переноса, в то время как процесс взаимной диффузии, как это известно из теории, существенно замедляется. Это позволяет сделать заключение, что механизм переноса при расслоении металлов в капиллярах ближе к макроскопическому, или, как минимум, является полумикроскопическим.

Для более подробного изучения эффекта частичного расслоения нами выполнен эксперимент с капиллярами, находящимися в различных положениях. Для этого длинный стеклянный капилляр (420 мм, $d = 2,48$ мм) был заполнен гомогенизированным расплавом олова со свинцом (40% мас. свинца), и разрезан на три части, с которыми проводили эксперимент по расслоению. Верхний концевой образец выдерживали 3 часа при температуре 200°C в горизонтальном положении, средний образец выдерживали при тех же условиях вертикально, а с нижним концевым образцом эксперимент проводили под углом 45° . Результаты эксперимента представлены на рис. 3.

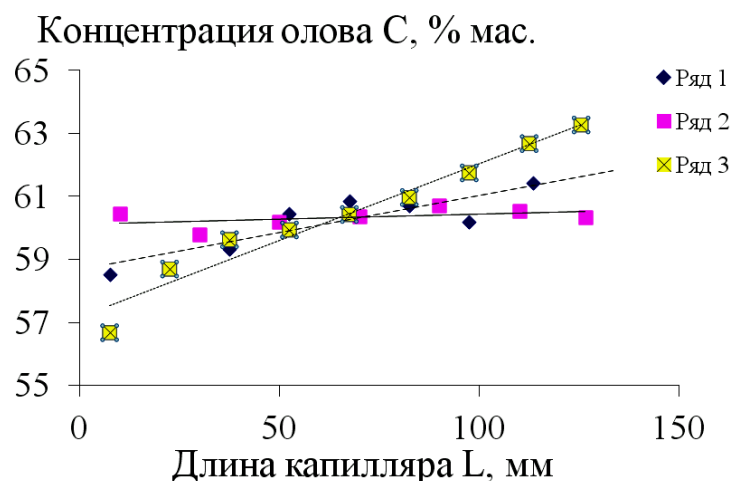


Рис. 3. Концентрация олова, C , % мас. от длины L , мм, и ориентации капилляра. Ряд 1 – вертикальное положение, ряд 2 – горизонтально, ряд 3 – наклонно, 45° .

Совершенно неожиданным выявленным эффектом является сильное влияние на скорость расслоения угла наклона капилляра. В других аналогичных экспериментах также было подтверждено, что при наклоне капилляра скорость расслоения увеличивается в несколько раз. Это косвенно указывает на возможный конвекционный механизм расслоения,

при котором под действием сил гравитации сначала происходит некоторое незначительное вертикальное распределение концентрации, в результате чего образец становится гидростатически неуравновешенным и его слои начинают течь относительно друг друга: верхний (лёгкий) край вверх, а нижний – вниз. В связи с этим нами был выполнен дополнительный эксперимент с горизонтальным капилляром длиной 350 мм и внутренним диаметром 1,01 мм при температуре 250°C. Длительность эксперимента составляла 30 мин. Целью эксперимента было выяснение вопроса о возможности ликвационного разделения компонентов в этих условиях. Достаточно маленький диаметр капилляра был выбран для того, чтобы ожидаемое распределение компонентов по высоте проявилось наиболее быстро и отчётливо, как в тонкослойном отстойнике.

После тщательного перемешивания компонентов расплава в алуновом тигле в течение 10–15 мин., втягивали расплав шприцем в капилляр. Часть расплава из нижней зоны капилляра удаляли, расплавляя его с помощью спиртовки, после чего оба свободных конца капилляра отгибали вверх в вертикальной плоскости и герметизировали. Подготовленный образец выдерживали горизонтально в безградиентной электронагревательной печи при вышеуказанных условиях эксперимента, после чего извлекали его на воздух для охлаждения, не изменяя ориентации. Поскольку толщина стенок стеклянного капилляра составляла 0,2 мм, застывание металла и закалка структуры протекали в течение одной-двух секунд. После этого горизонтальный образец разрезали вдоль оси по вертикальной плоскости для электронноскопического анализа состава и структуры закалённого образца.

Анализ структуры и состава среза горизонтального образца проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения «S-3400N» японской фирмы «НИТАСНІ» с рентгено-флюоресцентной приставкой фирмы «Брукер» для рентгеноспектрального анализа нанодисперсных продуктов.

На микрофотографиях (см. рис. 4, 5) показана структура верхнего и нижнего краёв вертикального среза горизонтального образца. Как известно, реальная структура расплава эвтектической системы $Sn-Pb$ представляет собой смесь крупных ($1-3 \cdot 10^{-6}$ м) зёрен двух составов с преимущественным содержанием либо олова (тёмные зёрна: по результатам 12 замеров содержание олова от 94,2 до 96,4% ат), либо свинца (светлые зёрна: по результатам четырех замеров содержание свинца от 95 до 96,5% ат.). Если предположить, что это регулярные структуры, то такие составы могут соответствовать, например, зёрнам из большого количества конденсированных блоков чистого металла одного

сорта размером в 21–22 атома, отделённых друг от друга одним слоем атомов другого сорта.

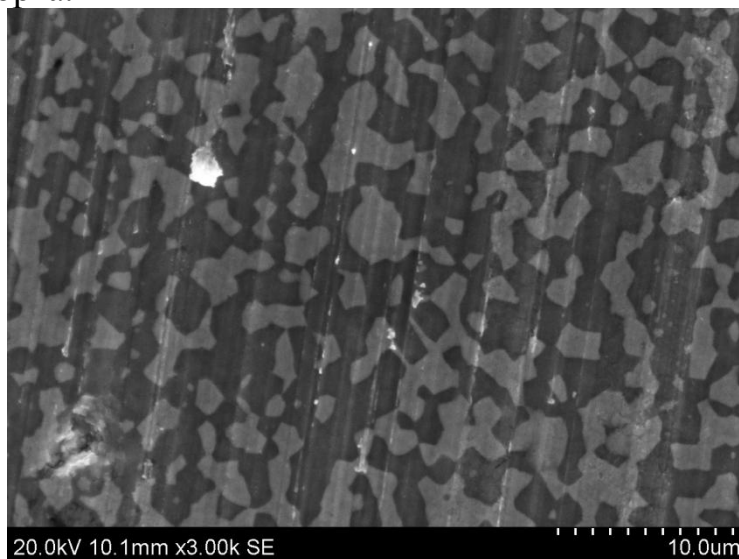


Рис. 4. Структура верха горизонтального образца. От центра вверх на $0,9R$. Ось капилляра на рисунке ориентирована вертикально.

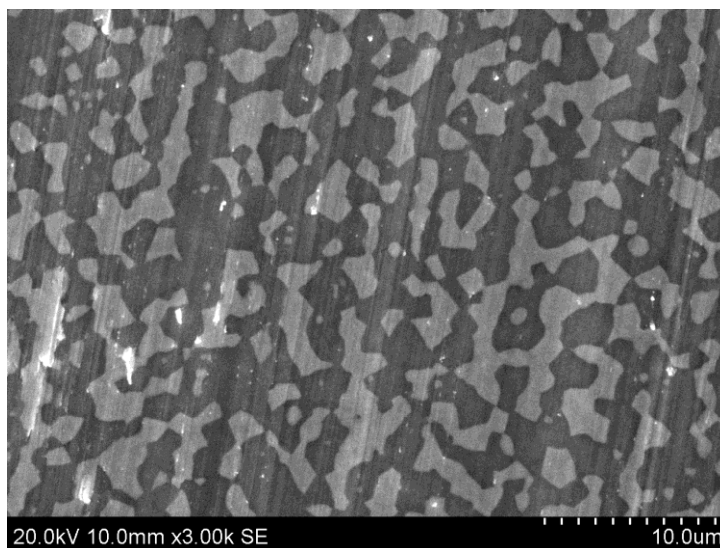


Рис. 5. Структура низа горизонтального образца. От центра вниз на $0,5R$.

Обращают на себя внимание несколько особенностей структуры образца. Заметная вытянутость зёрен связана с течением расплава в капилляре в момент засасывания металла в стеклянную трубку. Удивительной является способность этих достаточно близких по составу к чистым металлам зёрен обоих составов к деформации при температуре всасывания ($200–220^{\circ}\text{C}$), что значительно ниже температур плавления чистых компонентов (температура плавления олова 232°C , свинца – 327°C). Таким образом, эти образования находятся в жидком состоянии. Не менее поразительным является ориентационная, седиментационная и диффузионная устойчивость этих образований, несмотря на два цикла

плавление-застывание и выдержке в жидком состоянии в течение 30 минут. Косвенно это указывает на термодинамически равновесный размер этих зерен. Их существование, вероятно, связано с механизмом образования сплава при совместном плавлении твердых металлов.

Ключевым моментом для обсуждаемой темы является седиментационная устойчивость расплава. Смещение зерна средним радиусом 1μ ($1 \cdot 10^{-6}$ м) за 30 минут, рассчитанное по уравнению (1), составляет 8 мм. Следовательно, в горизонтальном капилляре должно происходить практически полное расслоение компонентов – вверху олово, внизу свинец. В то же время сравнение микрофотографий показывает, что никакого заметного расслоения в этих условиях не наблюдается. Следовательно, конвекционный механизм расслоения также не реализуется. Кроме того, даже если он всё же и существует за счёт малозаметного расслоения по высоте, то для наклонных капилляров он также должен приводить к полному расслоению компонентов, как и в случае механизма поверхностного концентрирования, рассмотренного выше. Однако при строго вертикальном расположении капилляра расслоение существует, а конвекционный механизм не может быть разумно сконструирован.

Следует также заметить, что расчёт по формуле Стокса (1) в данном случае является полностью некорректным, поскольку движение зёрен должно проходить не в однородной среде, а в плотной стеснённой эмульсии из аналогичных фрагментов. Поэтому перемещение любого отдельного зерна невозможно осуществить без геометрической деформации поверхностей раздела, что приведёт к появлению дополнительного энергетического активационного барьера, препятствующего движению.

Выводы:

1. Существующие представления о структуре и свойствах металлических расплавов не позволяют сконструировать механизм их расслоения в капиллярах;
2. Механизм расслоения металлов в капиллярах по эффективности значительно превосходит диффузию и, скорее всего, является полумикроскопическим.

Библиографический список:

1. **Гаврилин, И.В.** О ликвации в жидких эвтектических сплавах / И.В. Гаврилин, Т.Б. Фролова, В.П. Захаров // Известия АН СССР. Металлы. – 1984. – № 3. – С. 191-193.
2. **Гаврилин, И.В.** Седиментационный эксперимент при изучении жидких сплавов / И.В. Гаврилин // Известия АН СССР. Металлы. – 1985. – № 2. – С. 66-73.

3. **Бунин, К.П.** К вопросу о строении металлических эвтектических расплавов / К.П. Бунин // Известия АН СССР. Отделение технических наук. – 1942. – № 2. – С. 305-311.
4. **Вилсон, Д.Р.** Структура жидких металлов и сплавов / Д.Р. Вилсон: перевод с англ. – М.: Metallurgia, 1972. – 247 с.
5. **Андронов, В.Н.** Жидкие металлы и шлаки. Справочник / В.Н. Андронов, Б.В. Чекин, С.В. Нестеренко. – М.: Metallurgia, 1977. – 128 с.
6. **Углев, Н.П.** О центрифугировании металлических расплавов / Н.П. Углев // Известия АН СССР. Металлы. – 1987. – № 2. – С. 45-46.
7. **Taylor, J.W.** The surface tension of liquid metal solutions / J.W. Taylor // Acta Metallurgica. – 1956. – V. 4. – I. 5. – P. 460-468.