

03

Связь параметров диффузии и электропереноса компонентов бинарных расплавов при контактном плавлении

© А.А. Ахкубеков, Б.С. Карамурзов

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
E-mail: rusten@kbsu.ru

Поступило в Редакцию 13 августа 2001 г.

Анализ теоретических и экспериментальных данных по электропереносу, электропереносу при контактном плавлении и по гидродинамическому смещению инертных меток, введенных в первоначальный контакт разнородных металлов, позволил сформулировать интегральный критерий электропереноса: $\text{sign}[(\Omega_{(1)} - \Omega_{(2)})(D_{(1)} - D_{(2)})] = -\text{sign}(z_{(1)}^* - z_{(2)}^*)$, который выполняется для всех известных систем, где Ω_i , D_i , z_i^* — атомные объемы, парциальные коэффициенты диффузии и эффективные заряды легкого (1) и тяжелого (2) компонентов.

Контактное плавление [1], осуществляемое в нестационарно-диффузионном режиме (в термостате вертикально расположенные цилиндрические образцы приводятся в контакт и отжигаются при соответствующей температуре; с целью предотвращения конвекции компонент с меньшим удельным весом (1) располагают сверху), успешно используется как метод изучения взаимной диффузии в жидких металлических расплавах [2], в технологическом процессе контактно-реактивной пайки и других областях науки и техники.

При взаимной диффузии компонентов в металлических расплавах происходит перераспределение массы и заряда [3]. Прохождение постоянного электрического тока через жидкую диффузионную зону, образующуюся в процессе контактного плавления за счет электропереноса, влияет на структуру, фазовый состав и скорость контактного плавления. Это позволяет, регулируя время соединения и отжига, добиваться определенных физико-химических свойств полученных зон [4,5]. Кроме того, электроперенос используется для глубокой очистки и обога-

щения расплавов, изотопного разделения, выращивания эпитаксиальных слоев, а также для изучения зарядового состояния вещества.

Для успешного использования электропереноса в указанных выше целях и более глубокого понимания связи между диффузионным перемещением ионов расплава и электропереносом требуется знание направления электропереноса.

Существующие к настоящему времени критерии не позволяют не только предсказать эффективные заряды ионов для многих не исследованных систем, но и адекватно описать довольно большую совокупность экспериментально установленных фактов (например, с участием переходных металлов). Описание этих критериев можно найти в ряде обзоров и монографий [6–10].

В данной работе предлагается общий критерий, позволяющий указать направление электропереноса в бинарных металлических системах, связав его с другими измеримыми характеристиками.

Остановимся кратко на возможных причинах разделения ионов при электропереносе.

1. Разделение ионов при электропереносе зависит от совокупности взаимосвязанных причин: размерного несоответствия атомных объемов Ω_i компонентов при взаимной диффузии; различия парциальных коэффициентов диффузии D_i (подвижностей), приводящих к гидродинамическому течению жидкости; различия (или их отсутствие) в значениях эффективных зарядов z_i^* разных компонентов.

По-видимому, в различных ситуациях могут действовать различные причины. Однако совершенно очевидно, что изменение одного из указанных параметров приведет к изменению двух других. Очевидно и другое — любое изменение каждого из параметров (или всех параметров одновременно) ведет к изменению электрон-ионной системы расплава. Другое дело, что знак вклада изменения разных параметров в изменение электрон-ионной системы расплава может быть разным. Таким образом, можно сделать вывод, что параметры Ω_i , D_i , z_i^* взаимосвязаны между собой.

В работах [11,12] по исследованию взаимной диффузии в процессе контактного плавления было экспериментально доказано (по перемещению инертных меток, помещенных в область первоначального контакта разнородных металлов) наличие эффекта, аналогичного эффекту Киркендалла при взаимной диффузии между твердыми телами. Причиной возникновения эффекта смещения меток в расплаве, как и в твердой

фазе, является неравенство парциальных коэффициентов диффузии: $D_{(1)} \neq D_{(2)}$. Последнее неравенство, в частности, может означать, что механизм диффузии для разных компонентов расплава разный [6].

Из анализа литературных данных по электропереносу и взаимной диффузии с учетом гидродинамического течения инертных меток при контактном плавлении установлено, что при диффузии компонента с большим атомным объемом в компонент с маленьким атомным объемом при наличии электропереноса характерно выполнение соотношений:

$$\left. \begin{array}{l} D_{(1)} - D_{(2)} > 0 \\ z_{(1)}^* - z_{(2)}^* < 0 \end{array} \right\} - \text{первая группа расплавов,} \quad (1)$$

$$\left. \begin{array}{l} D_{(1)} - D_{(2)} < 0 \\ z_{(1)}^* - z_{(2)}^* > 0 \end{array} \right\} - \text{вторая группа расплавов,} \quad (2)$$

$$\left. \begin{array}{l} D_{(1)} - D_{(2)} = 0 \\ z_{(1)}^* - z_{(2)}^* = 0 \end{array} \right\} - \text{третья группа расплавов.} \quad (3)$$

Выполнение неравенств $D_{(1)} - D_{(2)} > 0$ и $D_{(1)} - D_{(2)} < 0$ означает, что в первом случае более подвижен ион легкого компонента, во втором — ион тяжелого компонента.

2. В том случае, когда при взаимной диффузии парциальные коэффициенты не равны друг другу, атомные объемы компонентов должны изменяться, при этом может происходить или уменьшение (сжатие) или увеличение (расширение) атомного объема, соответственно и всей жидкости, так как процесс диффузии — процесс коллективный. Такое изменение атомного объема вызывает появление градиента давления, неравного нулю [13] и как следствие гидродинамического течения инертных меток приводящего к исчезновению отличного от нуля градиента давления. Направление меток будет зависеть от направления градиента давления (при сжатии — в одну сторону, при расширении — в противоположную).

С учетом соотношений (1)–(3) анализ теоретических и экспериментальных данных 156 значений эффективных зарядов, взятых более чем из 15 источников (в том числе [6,10,14–24]), 132 из которых приведены в монографии [10], дал возможность сформулировать интегральный

критерий массопереноса:

1) при гидродинамическом течении инертных меток в сторону легкого компонента (1) отрицательным эффективным зарядом обладает тот компонент расплава, который имеет больший атомный объем;

2) при гидродинамическом течении инертных меток в сторону тяжелого компонента (2) отрицательным эффективным зарядом обладает тот компонент расплава, который имеет меньший атомный объем;

3) при отсутствии гидродинамического течения инертных меток разделения компонентов расплава под действием электрического поля не должно наблюдаться.

Как следствие, из этого общего критерия вытекают следующие частные случаи, которые удобны для практического использования:

а) если $\Delta D_{(1)-(2)}$ и $\Delta \Omega_{(1)-(2)}$ одного знака, то компонент с меньшей плотностью имеет отрицательный эффективный заряд;

б) если $\Delta D_{(1)-(2)}$ и $\Delta \Omega_{(1)-(2)}$ разных знаков, то компонент с большей плотностью имеет отрицательный эффективный заряд;

в) если $\Delta \Omega_{(1)-(2)}$ и $\Delta \rho_{(1)-(2)}$ разных знаков, то отрицательным эффективным зарядом обладает легкий компонент;

г) если $\Delta \Omega_{(1)-(2)}$ и $\Delta \rho_{(2)-(1)}$ одного знака, то отрицательным эффективным зарядом обладает тяжелый компонент.

Установленные взаимосвязи можно записать кратко в виде правила:

$$\text{sign} [(\Omega_{(1)} - \Omega_{(2)})(D_{(1)} - D_{(2)})] = -\text{sign} (z_{(1)}^* - z_{(2)}^*). \quad (4)$$

3. В таблице приводятся направления электропереноса для 26 бинарных систем (всего табулировано более 160), предсказанные по критерию. По некоторым из них есть литературные данные по электропереносу, также приведенные в таблице. Остальные результаты получены нами методом контактного плавления при наличии электропереноса на ранее не исследованных системах. Во всех экспериментах использовались особо чистые металлы марки ОХЧ.

Из таблицы видно, что знаки эффективных зарядов, предсказанные критерием, совпадают как со знаками эффективных зарядов, полученных экспериментально с помощью контактного плавления при наличии электропереноса (системы 1–9), так и с эффективными зарядами, имеющимися в литературе.

Направление ЭП согласно критериям и литературным данным

Система 1-2	Значения разностей			Эксперимент (расчет)				Согласно критерию	
	$\Delta\Omega_{(1)-(2)}$	$\Delta D_{(1)-(2)}$	$\Delta z_{(1)-(2)}^*$	КП+ЭП		ЭП		$z_{(1)}^*$	$z_{(2)}^*$
				$z_{(1)}^*$	$z_{(2)}^*$	$z_{(1)}^*$	$z_{(2)}^*$		
Cd-Bi	< 0	> 0	< 0	+	-	+	-	+	-
In-Bi	< 0	> 0	< 0	+	-	+	-	+	-
Sn-Bi	< 0	> 0	< 0	+	-	+	-	+	-
Bi-Pb	< 0	> 0	< 0	-	+	-	+	-	+
In-Cd	> 0	> 0	< 0	-	+	-	+	-	+
Zn-Bi	< 0	> 0	< 0	+	-	+	-	+	-
Zn-In	< 0	> 0	< 0	+	-	+	-	+	-
Zn-Sn	< 0	> 0	< 0	+	-	+	-	+	-
Ga-Sn	< 0	> 0	< 0	+	-	+	-	+	-
In-Sn	< 0	> 0	< 0	+	-	+	-	+	-
Sn-Pb	< 0	> 0	< 0	Нет эксперимента		+	-	+	-
Sn-Cd	< 0	> 0	< 0			-	+	-	+
Sb-Sn	> 0	> 0	< 0			-	+	-	+
*Na-Hg	> 0	> 0	< 0			+	-	-	+
Cd-Hg	> 0	> 0	< 0			+	-	+	-
Sb-Cd	> 0	> 0	< 0			-	+	-	+
Ge-Ag	> 0	> 0	< 0			-	+	-	+
Sb-Zn	> 0	> 0	< 0			-	+	-	+
*Al-Zn	> 0	> 0	< 0			-	+	-	+
Cd-Tl	< 0	> 0	< 0			+	-	+	-
In-Tl	< 0	> 0	< 0	+	-	+	-		
Zn-Ag	< 0	> 0	< 0	+	-	+	-		
Fe-Ni	> 0	< 0	> 0	+	-	+	-		
Al-Fe	> 0	< 0	> 0	+	-	+	-		
Sb-Bi	< 0	0	0	0	0	0	0		
Tl-Hg	> 0	0	0	0	0	0	0		

Предложенный критерий позволяет решить и обратную задачу: по значениям эффективных зарядов ионов компонентов расплава предсказать направление смещения инертных меток, помещенных в плоскость первоначального контакта.

Механизм разделения ионов при взаимной диффузии в расплавах при наличии электропереноса определяется изменением совокупности взаимосвязанных параметров: атомного объема, парциальных коэффициентов диффузии и эффективных зарядов компонентов расплава. Наш взгляд, определяющим является соотношение между парциальными коэффициентами диффузии.

Список литературы

- [1] Саратовкин Д.Д., Савиццев П.А. // Докл. АН СССР. 1941. Т. 33. № 4. С. 303–304.
- [2] Савиццев С.П., Ахкубеков А.А. // Заводская лаборатория. 1981. Т. 47. № 3. С. 30–33.
- [3] Калашиников Е.В. // Расплавы. 1990. № 3. С. 40–70.
- [4] Rogov И.В., Ахкубеков А.А., Савиццев П.А., Rogov В.И. // Изв. АН СССР. Металлы. 1983. № 2. С. 66–68.
- [5] Rogov И.В., Савиццев П.А., Ахкубеков А.А., Rogov В.И. // Металлы. 1986. № 1. С. 56–59.
- [6] Белащенко Д.К. Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках. М.: Атомиздат, 1970. 400 с.
- [7] Бреслер С.Е., Пикус Г.Е. // ЖЭТФ. 1958. Т. 28. В. 10. С. 2282–2288.
- [8] Фикс Б.В. // ФТТ. 1959. Т. 1. № 1. С. 16–30.
- [9] Белащенко Д.К. // Успехи химии. 1965. Т. 34. В. 3. С. 530–564.
- [10] Михайлов В.А., Богданова Д.Д. Электроперенос в жидких металлах. Теория и приложения. Новосибирск: Наука, 1978. 224 с.
- [11] Гаврилов Н.И., Rogov В.И., Савиццев П.А. // ФММ. 1974. Т. 27. № 3. С. 638–341.
- [12] Савиццев П.А., Rogov В.И. // Заводская лаборатория. 1969. № 1. С. 195–198.
- [13] Гуров К., Карташкин Б.А., Угасте Ю.Э. Взаимная диффузия в многофазных металлических системах. М.: Наука, 1981. 350 с.
- [14] Харьков Е.И., Корочкина Л.Н. // ФММ. 1971. Т. 32. В. 2. С. 259–268.
- [15] Белащенко Д.К. Исследование расплавов методом электропереноса М.: Атомиздат, 1974. 88 с.
- [16] Кузьменко П.П. Электроперенос, термперенос и диффузия в металлах. Киев: Вища школа, 1983. 151 с.
- [17] Кузьменко П.П., Харьков Е.И., Лозовой В.И. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 160. № 6. С. 1343–1346.
- [18] Голотюк Ф.П., Кузьменко П.П., Харьков Е.И. // ФММ. 1965. В. 1. С. 88–93.
- [19] Кузьменко П.П., Харьков Е.И., Корочкин Л.Н., Репченко Г.А. // УФН. 1967. Т. 12. No 3. С. 467–469.

- [20] *Ванюков А.В., Белащенко Д.К., Самединов У.К.* // ФММ. 1970. Т. 29. В. 1. С. 182–184.
- [21] А.с. СССР № 104394 / *Рогов И.В., Ахкубеков А.А., Савинцев П.А.* Бюлл. изобр. 1983. № 33.
- [22] А.с. 1303919 СССР / *Савинцев П.А., Рогов В.И., Ахкубеков А.А., Байсултанов М.М., Апусваев А.С.*
- [23] *Ахкубеков А.А., Байсултанов М.М., Ахкубекова С.Н.* // Вестник КБГУ. Серия физ.-мат. наук. 1996. В. 1. С. 181–189.
- [24] *Ахкубеков А.А., Байсултанов М.М., Ахкубекова С.Н.* // *Металлургия и образование: Материалы 1-й Междунар. конф. Екатеринбург, 2000.* С. 19–21.