

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Р. А. Хайрулин, С. В. Станкус, А. С. Кошелева, Взаимная диффузия в расплавах системы олово—свинец эвтектического и околоэвтектического составов, *ТВТ*, 2008, том 46, выпуск 2, 239–245

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

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

Параметры загрузки:

IP: 18.97.9.170

24 марта 2025 г., 15:23:40



УДК 669.65'4:532.72

ВЗАИМНАЯ ДИФФУЗИЯ В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ ОЛОВО–СВИНЕЦ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО И ОКОЛОЭВТЕКТИЧЕСКОГО СОСТАВОВ

© 2008 г. Р. А. Хайрулин, С. В. Станкус, А. С. Кошелева

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, г. Новосибирск

Поступила в редакцию 26.12.2006 г.

Методом просвечивания образцов узким пучком гамма-излучения измерены коэффициенты взаимной диффузии в расплавах системы олово–свинец, содержащих 17.6, 26.1, 29.3 и 33.9 ат. % Pb, при температурах от 500 до 1000 К. Проведено сопоставление полученных результатов с литературными данными. Установлено, что концентрационная зависимость коэффициента диффузии не имеет особенностей вблизи эвтектического состава.

PACS 66.10.Cb

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени накоплен довольно обширный экспериментальный материал по взаимной диффузии в жидких сплавах (см., например, [1, 2]). Однако анализ имеющихся результатов позволяет сделать вывод, что коэффициент взаимной диффузии D является одной из наименее достоверно изученных транспортных характеристик высокотемпературных расплавов. Расхождение данных различных авторов по величинам D для одной и той же системы в 2–3 и более раз является практически нормой. Для исследования взаимной диффузии в высокотемпературных расплавах применяются в основном различные варианты капиллярного метода. Согласно работе [2], свыше 70% данных для жидкометаллических систем получено этим способом. Недостатком капиллярных методов является то, что профиль концентрации по окончании диффузионного опыта определяется не непосредственно в расплаве, а после затвердевания образца. Из-за этого возникают погрешности, связанные с ликвационными явлениями, протекающими при кристаллизации растворов [3]. Наиболее сильные изменения концентрационных профилей в образце после его затвердевания наблюдаются при значительных перепадах состава по капилляру, существенном различии температур плавления компонентов и ограниченной взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии.

В данной работе для изучения взаимной диффузии в расплавах олово–свинец использовался метод, основанный на непосредственном изучении эволюции профиля концентрации в жидком образце с помощью гамма-излучения [4, 5]. По своей сути это вариант капиллярного метода, од-

нако он лишен указанного выше недостатка, при-
сущего традиционным экспериментальным ре-
ализациям данной методики.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА

Эксперименты проводились на гамма-плотномере П-3 Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН. Схема установки приведена на рис. 1. В качестве источника гамма-квантов (662 кэВ) используется ампула с изотопом цезий-137 активностью около 50 ГБк. Узкий пучок излучения от источника диаметром около 4 мм проходит через цилиндрический тигель с двухкомпонентным расплавом и регистрируется сцинтилляционным счетчиком. Электрическая печь гамма-плотномера может перемещаться в вертикальном направлении с помощью подъемного устройства. Это позволяет определять степень ослабления гамма-излучения в расплаве в зависимости от расстояния от оси пучка до дна тигля и контролировать, таким образом, гомогенность образца. Механическая мешалка для перемешивания расплава может в ходе опыта вводиться в тигель и выводиться из него через отверстие в крышке.

Рабочий интервал температур электропечи составляет 293–1100 К. Температура образца измеряется хромель-алюмелевой термопарой, размещенной непосредственно в расплаве. Цилиндрическая защитная гильза термопары упирается в дно тигля, чтобы обеспечить постоянство площади горизонтального сечения столба расплава по высоте и реализовать одномерный процесс массопереноса. Четыре дополнительные термопары расположены в выравнивающем медном блоке и подставке. Они предназначены для регулирования и контроля градиентов температуры. Систе-

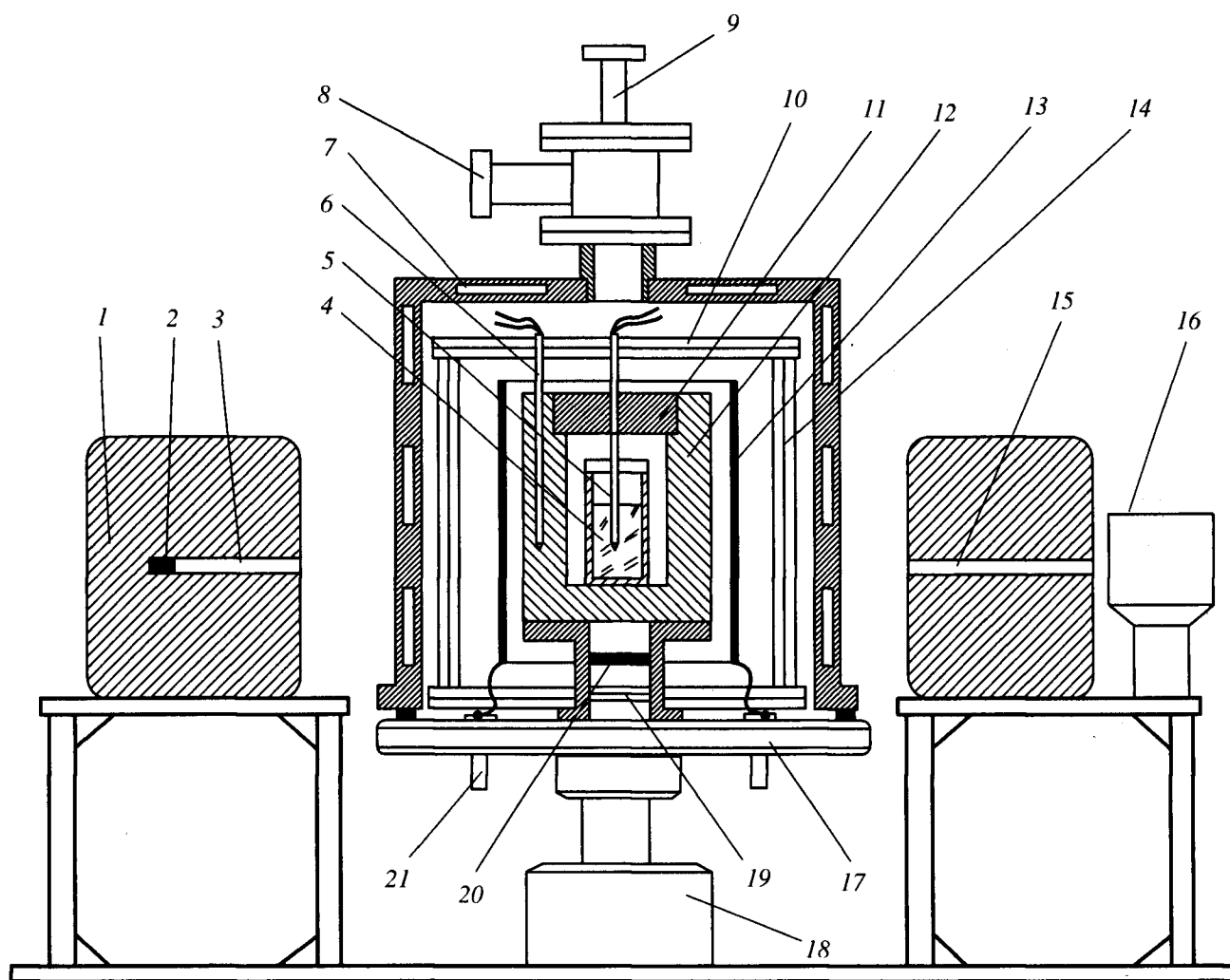


Рис. 1. Схема гамма-плотномера П-3: 1 – блок биологической защиты; 2 – источник гамма-квантов; 3, 15 – коллиматоры; 4 – тигель с расплавом; 5 – измерительная термопара; 6 – контрольная термопара; 7 – водоохлаждаемый корпус; 8 – фланец для подключения вакуумных и газовых магистралей; 9 – механическая мешалка; 10, 14, 19 – системы терморрадиационных экранов; 11 – крышка блока; 12 – медный блок для выравнивания температуры; 13 – основной нагреватель; 16 – сцинтилляционный детектор; 17 – водоохлаждаемое основание; 18 – подъемное устройство; 20 – дополнительный нагреватель; 21 – тоководы.

ма регулирования позволяет поддерживать постоянную температуру в ходе диффузионного опыта с погрешностью не более 0.1 К. Проверка градуировки термопар проводилась по точкам кристаллизации чистых металлов (олово, свинец, сурьма и алюминий). Отклонения показаний термопар от номинальных статических характеристик по ГОСТ 3044-84 не превышали 0.3–1.5 К.

Закон ослабления гамма-излучения в бинарном расплаве с компонентами *A* и *B* может быть записан после замены удельных величин на мольные в следующем виде [5]:

$$\frac{S_A X(x) + S_B [1 - X(x)]}{V[X(x)]} = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{J_0}{J(x)} \right], \quad (1)$$

где *x* – координата (высота прохождения пучка относительно дна тигля); $J_0, J(x)$ – интенсивности пучка излучения, прошедшего через пустую и заполненную (с образцом) измерительную ячейку соответственно; *d* – длина ослабления излучения (внутренний диаметр тигля с поправкой на конечный диаметр пучка); $X(x), V[X(x)]$ – мольная концентрация компонента *A* и мольный объем расплава в месте прохождения пучка излучения соответственно; S_i (*i* = *A, B*) – сечения ослабления компонентов ($S_i = \mu_i M_i$, где M_i – атомные массы компонентов; μ_i – массовые коэффициенты ослабления излучения компонентов).

При известной концентрационной зависимости молярного объема $V(X)$ уравнение (1) разрешается относительно концентрации. Передвигая тигель в

вертикальном направлении, можно определить распределение компонентов по высоте столба расплава $X(x)$ и исследовать его эволюцию в зависимости от времени.

Сечения ослабления излучения компонентов измерялись на специально изготовленных для этой цели твердых образцах свинца (чистота 99.99 мас. %) и олова (99.999 мас. %) с хорошо известными геометрическими размерами и плотностью, определенной методом гидростатического взвешивания. Погрешность измерения величин S_i не превышала 0.15%. Измерительные ячейки для расплавов (тигли, крышки, защитные гильзы термопар) были изготовлены из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т. Внутренний диаметр тиглей (≈ 25 мм) определялся с точностью не хуже 0.1%. При расчете длины ослабления излучения d вводились поправки на тепловое расширение материала тигля и конечный диаметр пучка излучения (4 мм).

Компоненты, используемые для приготовления сплавов, предварительно переплавлялись в атмосфере аргона, после чего их поверхность очищалась от пленок окислов. Масса образцов свинца и олова (150–300 г), необходимая для расчета среднего состава сплава, измерялась на аналитических весах с точностью до 0.01 г. Составной образец помещался в измерительную ячейку так, чтобы свинец находился в нижней части тигля. Перед началом экспериментов по исследованию взаимной диффузии электрическая печь гамма-плотномера вакуумировалась и заполнялась чистым аргоном (99.992 об. %) до давления 0.1 МПа. После диффузионных опытов проводилось повторное взвешивание сплава.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБРАБОТКИ ПЕРВИЧНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Как отмечалось выше, чтобы рассчитать концентрацию расплава в месте прохождения пучка по ослаблению интенсивности излучения, необходимо знать зависимость $V(X)$. Мы использовали концентрационные и температурные зависимости мольного объема жидкой системы олово–свинец, полученные в работе [6]. Согласно результатам этой работы, в интервалах 0–50 ат. % Pb и 460–1000 К мольные объемы жидких сплавов олово–свинец практически аддитивны по отношению к мольным объемам компонентов (отклонения от аддитивности не превышают 0.1–0.3%). В этом случае одномерное уравнение нестационарной диффузии можно записать следующим образом [7]:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial n}{\partial x} \right), \quad (2)$$

где t – время; $n = X/V$ – мольная плотность компонента A (в нашем случае – Pb) в растворе. Для диффузии на конечном отрезке L (в нашем случае L – высота столба бинарного расплава) с граничными условиями $(\partial n / \partial x)_{x=0,L} = 0$, соответствующими отсутствию источников и стоков на концах отрезка L , и для $D = \text{const}$ общее решение уравнения (2) выглядит как [8]

$$n - n_{\infty} = \sum_{k=1}^{\infty} C_k \exp \left[-\frac{k^2 \pi^2 D t}{L^2} \right] \cos \frac{k \pi x}{L}. \quad (3)$$

Здесь $n_{\infty} = X_{\infty}/V(X_{\infty})$; X_{∞} – средняя мольная концентрация компонента A , заранее известная, или, иными словами, концентрация свинца в любой точке образца после его полной гомогенизации.

При больших временах зависимость мольной плотности от координаты и времени описывается первым членом ряда (3). Соответственно, зависимости $\ln|n - n_{\infty}|$ от t при больших временах в любой точке расплава должны быть линейными и иметь одинаковый наклон. Коэффициент взаимной диффузии определяется через угол наклона φ прямолинейного участка данной зависимости по формуле

$$D = \text{tg} \varphi (L/\pi)^2. \quad (4)$$

Эксперимент по исследованию взаимной диффузии проводился следующим образом. Составной образец нагревался выше температуры плавления свинца. Расплав перемешивался до тех пор, пока перепад концентрации по высоте образца не уменьшался до 25–30 ат. %. После создания начального перепада концентрации образец нагревался или охлаждался до необходимой температуры, при которой проводился диффузионный опыт. Перепады температуры по образцу не превышали 0.2 К. При проведении опытов мы не наблюдали в поведении расплавов каких-либо эффектов, указывавших на возникновение конвективных течений.

После достижения требуемой температуры определялась высота столба расплава L (по резкому скачку коэффициента ослабления излучения на верхней границе образца с ошибкой ± 0.4 мм). Типичные значения L составляли 35–50 мм. В ходе эксперимента через определенные интервалы времени регистрировались профили концентрации и мольной плотности. В промежуточные периоды измерялась релаксация мольной плотности в отдельных точках, расположенных вблизи верхней и нижней границ расплава. Время, затрачиваемое на регистрацию одного концентрационного профиля, составляло примерно 1000 с. В связи с этим получаемые профили нельзя рассматривать как мгновенные, так как в ходе их регистрации проис-

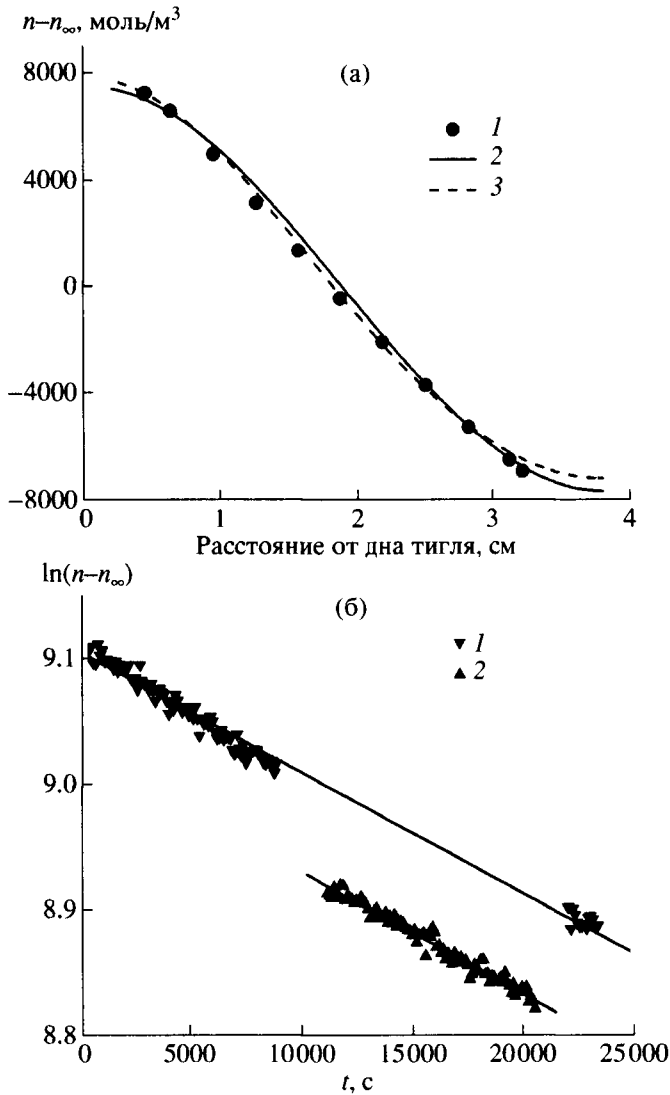


Рис. 2. Результаты диффузионного опыта с расплавом олово–свинец среднего состава 33.9 ат. % Pb при температуре 553.9 К и высоте столба расплава 38.1 мм. (а) – профиль мольной плотности Pb, сформировавшийся в расплаве через 21000 с после начала опыта: 1 – экспериментальные значения, 2 – аппроксимация экспериментальных данных первым членом ряда (3), 3 – аппроксимация экспериментальных данных первыми двумя членами ряда (3); (б) – релаксация мольной плотности Pb в расплаве на различных расстояниях от дна тигля: 1 – 4.5 мм, 2 – 32.1 мм.

ходили изменения концентрации во времени. Кроме того, поскольку диаметр пучка излучения конечен, мы не измеряли концентрацию расплава в точках, лежащих ближе, чем 4 мм к границам. Эти особенности экспериментов необходимо было учитывать при последующей обработке результатов. Опыт длился до тех пор, пока перепад концентрации по высоте образца не уменьшался до 6–10 ат. %. К этому моменту, как правило, в расплаве формировалось близкое к cos-образно-

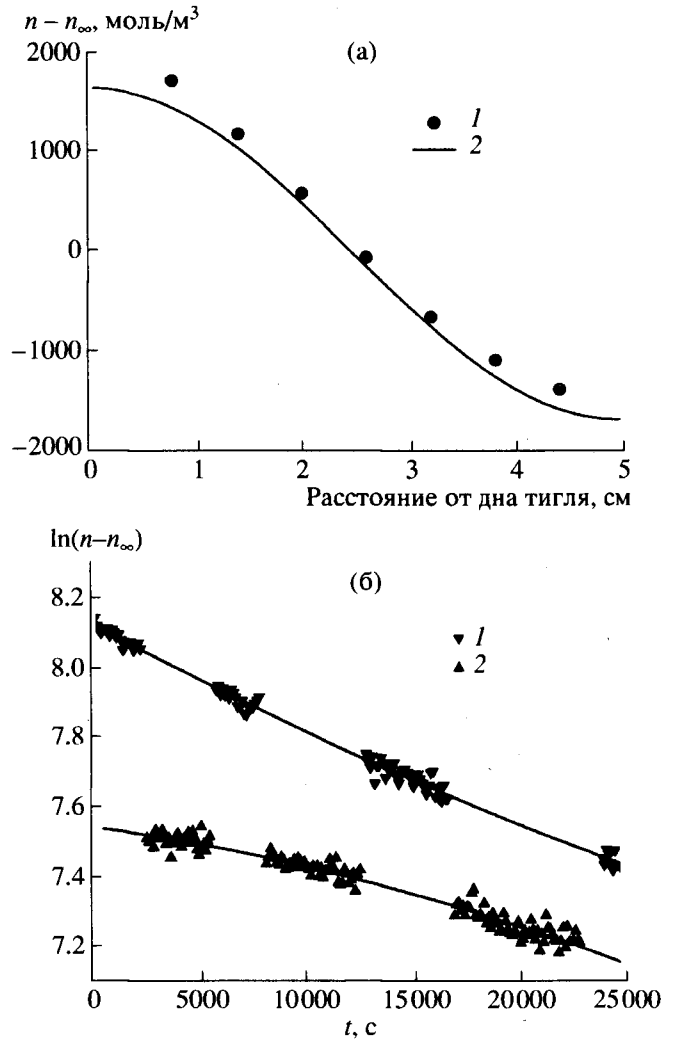


Рис. 3. Результаты диффузионного опыта с расплавом олово–свинец среднего состава 29.3 ат. % Pb при температуре 1028.7 К и высоте столба расплава 49.4 мм. (а) – профиль мольной плотности Pb, сформировавшийся в расплаве через 23500 с после начала опыта: 1 – экспериментальные значения, 2 – аппроксимация экспериментальных данных первым членом ряда (3); (б) – релаксация мольной плотности Pb в расплаве на различных расстояниях от дна тигля: 1 – 7.8 мм, 2 – 43.9 мм.

му распределение плотности, а наклоны временных зависимостей величин $\ln|n - n_{\infty}|$, снятых на различных высотах, становились близки друг к другу.

На рис. 2 и 3 представлены некоторые первичные данные, полученные в экспериментах. К концу диффузионных опытов различия в наклонах релаксационных кривых (и, соответственно, различия рассчитанных по формуле (4) величин D),

полученных вблизи верхней и нижней границ столба расплава, лежали в пределах от 1.5 до 12%. Одной из причин этих расхождений может являться зависимость коэффициента взаимной диффузии от концентрации (напомним, что конечный перепад состава по образцу составлял 6–10 ат. %), которая не учитывалась при выводе выражения (3). Однако, как показывает анализ экспериментальных данных, чем ближе реальное распределение плотности к cos-образному, тем ближе наклоны релаксационных кривых, снятых на различных высотах (даже при относительно большом, до 20%, перепаде концентрации по образцу). Для расплава среднего состава 33.9 ат. % Pb (рис. 2) с практически cos-образным распределением плотности значения D , рассчитанные по формуле (4) из наклонов релаксационных кривых вблизи нижней и верхней границ образца при больших временах, составляют $1.42 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ и $1.40 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ соответственно (расхождение 1.4%). Значения D для содержащего 29.3 ат. % Pb (рис. 3) расплава, рассчитанные из наклонов релаксационных кривых вблизи нижней и верхней границ образца при больших временах, составляют $5.80 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ и $5.35 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ соответственно. Расхождение результатов (~8%) связано, очевидно, с тем, что реальный профиль плотности в конце опыта все еще заметно отличается от распределения, описываемого первым членом ряда (3). Оптимальной оценкой значения коэффициента взаимной диффузии для состава X_∞ (среднего состава исследуемого расплава) будет среднее арифметическое величин D , полученных из наклонов релаксационных кривых, снятых вблизи верхней и нижней границ столба расплава. Выполненный по методике [4] анализ ошибок, связанных с пренебрежением высшими членами ряда (3), показывает, что погрешность значения $D(X_\infty)$, рассчитанного указанным выше способом, не превышает 10%. Отметим, что близость скоростей релаксации плотности в различных точках расплава указывает, помимо всего прочего, на отсутствие заметной термогравитационной и термокапиллярной конвекции в слоях, примыкающих к верхней (свободной) поверхности жидкого образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты наших измерений представлены в таблице, а их сопоставление с известными литературными данными – на рис. 4. Как видно из рисунка, коэффициент взаимной диффузии не обнаруживает систематической зависимости от концентрации. При температурах 600–900 К разброс данных работ [4, 9–11], в которых исследовались расплавы олово–свинец, содержавшие 50, 90, 100 и 0 ат. % Pb, составляет 25–30% (за исключением одной точки из работы [9]). Эти расхождения, по

Экспериментальные данные по коэффициентам взаимной диффузии в расплавах системы олово–свинец

Концентрация Pb в расплаве, ат. %	Температура, К	$D, 10^{-5}, \text{ см}^2/\text{с}$
17.6	554.5	1.59
26.1	498.1	1.26
26.1	596.5	1.89
26.1	596.8	1.71
26.1	735.7	2.93
29.3	943.5	4.52
29.3	1028.7	5.58
33.9	553.9	1.41

нашему мнению, не превосходят погрешностей измерений, присущих традиционным методам исследования взаимной диффузии. Что касается результатов настоящей работы (составы 17.6, 26.1, 29.3 и 33.9 ат. % Pb), то здесь вообще не наблюдается никакой зависимости от концентрации расплава. В частности, не отмечается особенностей в поведении коэффициента взаимной диффузии для расплава эвтектического состава (26.1 ат. %

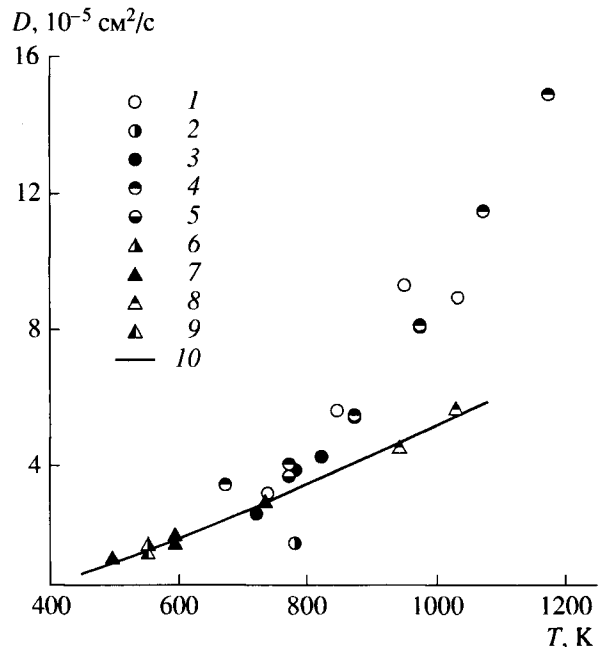


Рис. 4. Коэффициенты взаимной диффузии в расплавах олово–свинец: 1 – данные [4] (50 ат. % Pb); 2 – [9] (50 ат. % Pb); 3 – [9] (90 ат. % Pb); 4 – [10] ($X_\infty \rightarrow 100$ ат. % Pb); 5 – [11] ($X_\infty \rightarrow 0$ ат. % Pb); 6–9 – результаты настоящей работы для расплавов, содержащих 17.6, 26.1, 29.3 и 33.9 ат. % Pb соответственно; 10 – аппроксимация результатов настоящей работы уравнением Аррениуса (5).

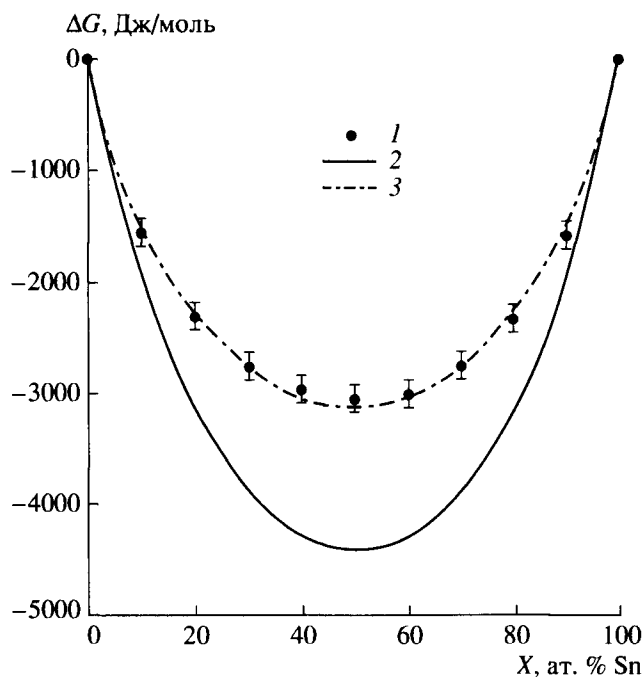


Рис. 5. Концентрационная зависимость свободной энергии смешения для жидкой системы олово–свинец при 773 К: 1 – данные [13]; 2 – свободная энергия смешения идеального раствора $\Delta G_{id}(X) = RT[X \ln X + (1 - X) \ln(1 - X)]$; 3 – $0.704 \Delta G_{id}(X)$.

Pb), во всяком случае, вплоть до температур, лежащих на ~ 40 К выше точки плавления эвтектики (456 К). Единая температурная зависимость вида

$$D(T) = AT^{1/2} \exp(-Q/RT) \quad (5)$$

(R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К; $A = (0.53 \pm 0.03) \times 10^{-5} \text{ см}^2/(\text{с К}^{1/2})$; $Q = (9700 \pm 450) \text{ Дж/моль}$), основанная на предположении об активационном механизме диффузии, удовлетворительно описывает все наши данные (см. рис. 4). Максимальное отклонение экспериментальных точек от зависимости (5) не превышает погрешности измерений.

Вывод о слабой концентрационной зависимости коэффициента взаимной диффузии подтверждается анализом термодинамических характеристик жидкой системы Pb–Sn. Известно, что величина D может быть записана как произведение кинетического и термодинамического множителей [12]

$$D = bX(1 - X)(\partial^2 G/\partial X^2)_{p,T} \quad (6)$$

Здесь b – подвижность, G – свободная энергия Гиббса в расчете на один моль раствора. Как отмечено выше, для расплавов олово–свинец избыточный объем смешения очень мал. Избыточная

энтропия смешения также равна нулю в пределах ошибок измерения, а свободная энергия смешения $\Delta G(X)$ отличается от $\Delta G_{id}(X)$ для идеального раствора не более чем на 30% [13]. Более того, экспериментальная концентрационная зависимость $\Delta G(X)$ в пределах погрешностей данных равна $\Delta G_{id}(X)$, умноженной на константу (см. рис. 5). Эти факты позволяют утверждать, что поведение жидкой системы Sn–Pb достаточно хорошо подчиняется законам идеального раствора. Для последнего $(\partial^2 G_{id}/\partial X^2)_{p,T} \sim 1/(X(1 - X))$, и, соответственно, зависимость $D(X)$ определяется только подвижностью [см. формулу (6)]. С другой стороны, подвижность слабо зависит от состава, если мольные объемы компонентов расплава близки [1]. Мольные объемы жидких Pb и Sn отличаются всего на $\sim 12\%$ [6], следовательно, концентрационная зависимость коэффициента взаимной диффузии также должна быть слабой, что и подтверждается нашими экспериментальными данными.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены новые экспериментальные данные по коэффициентам взаимной диффузии в расплавах системы олово–свинец, содержащих 17.6, 26.1, 29.3 и 33.9 ат. % Pb, при температурах от 500 до 1000 К. Проведено сопоставление полученных результатов с литературными данными. Показано, что коэффициент взаимной диффузии слабо зависит от концентрации. Температурная зависимость коэффициента взаимной диффузии для расплава эвтектического состава (26.1 ат. % Pb) не имеет особенностей и удовлетворительно описывается уравнением Аррениуса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 06-08-00040).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белашенко Д.К. Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках. М.: Атомиздат, 1970. 400 с.
2. Ершов Г.С., Майборода В.П. Диффузия в металлургических расплавах. Киев: Наукова думка, 1990. 224 с.
3. Арсентьев П.П., Яковлев В.В., Крашенинников М.Г. и др. Физико-химические методы исследования металлургических процессов. М.: Металлургия, 1988. 511 с.
4. Khairulin R.A., Stankus S.V., Bezverkhy P.P. Study of the Binary Diffusion in Liquid Sn–Pb and Al–Ge Alloys by Measurement of the Melt Concentration // J. Alloys and Compounds. 2000. V. 312. P. 211.
5. Khairulin R.A., Stankus S.V., Sorokin A.L. Determination of the Two-Melt Phase Boundary and Study of the Binary Diffusion in Liquid Bi–Ga System with a Misci-

- bility Gap // *J. Non-Crystalline Solids*. 2002. V. 297. P. 120.
6. Станкус С.В., Хайрулин Р.А. Плотность сплавов системы олово–свинец в твердом и жидком состояниях // *ТВТ*. 2006. Т. 44. № 3. С. 393.
 7. Де Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. Пер. с англ. М.: Мир, 1964. 456 с.
 8. Jost W. *Diffusion in Solids, Liquids, Gases*. N.Y.: Academic Press, 1960. 642 p.
 9. Niwa K., Shimoji M., Kado S. et al. Studies on Diffusion in Molten Metals // *J. Metals*. 1957. V. 9. № 1 (section 2). P. 96.
 10. Кузьменко П.П., Оноприенко Г.И., Харьков Е.И. Диффузия некоторых примесей в жидких Вt, Pb и Sn // *ЖФХ*. 1966. Т. 40. № 4. С. 818.
 11. Roberts-Austen W.C. On the Diffusion of Gold in Solid Lead at the Ordinary Temperature // *Proc. Roy. Soc.* 1900. V. 67. P. 101.
 12. Леонтович М.А. О диффузии в растворе вблизи критической точки // *ЖЭТФ*. 1965. Т. 49. № 5. С. 1624.
 13. Hultgren R., Orr R.L., Anderson P.D., Kelley K.K. *Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys*. N.Y. – London: John Wiley & Sons, 1963. 963 p.