

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБЩЕОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАБАРДИНО-БАЛКАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. Х.М. БЕРБЕКОВА»

на правах рукописи

Багов Артур Мишевич

Влияние электропереноса на взаимную диффузию и макроскопическое течение
расплава, образующегося при контактном плавлении

01.04.07 – физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
д. ф.-м. н., проф. Ахкубеков А.А.

Нальчик – 2016 г.

Оглавление

Введение	4
ГЛАВА I. КОНТАКТНОЕ ПЛАВЛЕНИЕ И ДИФФУЗИЯ В МЕТАЛЛАХ	11
1.1 Основные представления о контактном плавлении и эффекте Киркендалла..	11
1.2 Исследование диффузии методом контактного плавления.....	21
1.3 Диффузия в расплавах.....	28
1.4 Парциальные коэффициенты диффузии и механизм диффузии в жидкости....	32
Выводы из главы I.....	41
ГЛАВА II. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОПЕРЕНОСА НА КИНЕТИКУ КОНТАКТНОГО ПЛАВЛЕНИЯ	42
2.1 Теоретические основы электропереноса.....	42
2.2 Влияние электропереноса на кинетику контактного плавления бинарных систем.....	51
2.3 Изотермическая электрокристаллизация жидкой зоны, полученной при контактном плавлении бинарной системы.....	65
2.4 О механизме диффузии и электропереноса в бинарных расплавах.....	74
2.5 К вопросу о влиянии электропереноса на кинетику контактного плавления бинарных систем.....	82
Выводы из главы II.....	90
ГЛАВА III. ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИИ И МАКРОСКОПИЧЕСКОГО ТЕЧЕНИЯ (ЭФФЕКТА КИРКЕНДАЛЛА), ВОЗНИКАЮЩЕГО ПРИ КОНТАКТНОМ ПЛАВЛЕНИИ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ	91
3.1 Кинетика перемещения межфазных границ при контактном плавлении с электропереносом.....	91
3.2 Влияние тока на взаимную диффузию и макроскопическое течение в расплавах, образующихся при контактном плавлении.....	94
3.3 Методика и результаты исследования эффекта Киркендалла в жидкостях при наличии электропереноса.....	97
Выводы из главы III.....	105
ГЛАВА IV. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	

МЕТАСТАБИЛЬНОГО КОНТАКТНОГО ПЛАВЛЕНИЯ	106
4.1 Методика сплавления (соединения) разнородных металлов.....	106
4.2 Метастабильное контактное плавление в системах, не содержащих эвтектики.....	109
4.3 Изучение метастабильного контактного плавления при наличии электропереноса в различных сочетаниях соединений системы In-Vi	111
4.4 Метастабильное контактное плавление в эвтектических системах, не содержащих химических соединений	120
4.5 Понижение температуры плавление в однородных и разнородных металлах, не образующих химические соединения	122
Выводы из главы IV.....	127
Заключение.....	129
Список сокращений.....	131
Список литературы.....	132

Введение

Актуальность темы исследования. Явление контактного плавления (КП), осуществленное в нестационарно-диффузионном режиме (НДР), когда его характеристики в основном определяются диффузией в жидкой прослойке, находит применение для исследования жидкого состояния эвтектических систем. Накопление экспериментальных данных по диффузии дает ценную информацию о структуре жидкого состояния вещества.

Большой интерес представляет, как с точки зрения теории, так и практики совместное изучение кинетики КП и электропереноса (ЭП). В первую очередь удастся определить такие важные характеристики жидких расплавов как подвижность ионов расплава компонентов, а также их эффективные заряды компонентов. Исследования в этом направлении для бинарных металлических систем ведутся систематически и нашли широкое признание в научном мире.

Электроперенос - направленная миграция ионов расплавов под действием электрического поля.

Поскольку КП и ЭП оказываются чувствительными к форме существования частиц компонентов расплава, то совместное их изучение представляет собой многообещающий метод, позволяющий получать ценную информацию о механизме диффузии, зарядовом и магнитном состоянии частиц, их взаимодействии с электронами проводимости.

Для понимания некоторых аспектов поставленной выше проблемы механизма диффузии представляется целесообразным исследовать взаимную диффузию, сопровождающуюся эффектом Киркендалла, при наличии внешних воздействий, например, постоянного электрического тока.

Процесс контактного плавления под действием постоянного электрического тока (ПЭТ) или ЭП обусловлен диффузией за счет потока градиента концентрации и потока электрического поля. Суммарный диффузионный поток в

жидкой контактной прослойке состоит при этом из двух слагаемых: диффузионного потока J_D , который обусловлен градиентом концентрации и потока, вызванного электрическим полем $J_{ЭП}$:

$$J = J_D \pm J_{ЭП}.$$

Скорость контактного плавления под действием ЭП может как уменьшаться, так и увеличиваться относительно “бестокового варианта” опыта в зависимости от направления ЭП. Это обстоятельство сказывается на гидродинамическом смещении жидкости (эффекте Киркендалла) и дает возможность определять значения эффективных зарядов и коэффициентов диффузии, обусловленных наличием градиентов электрического поля и концентрации, а также регулированию скорости контактного плавления веществ при наличии ЭП в процессах пайки, металлизации, рафинирования металлов и сплавов.

Реально при ВД встречные потоки не равны друг другу, то есть $D_A \neq D_B$ (D_A и D_B – парциальные коэффициенты диффузии). Неравенство $D_A \neq D_B$ приводит к общему смещению жидкости, которое способствует перемещению «инертных» меток, помещенных в плоскость первоначального контакта.

Нами предложена методика, которая позволяет получать и вносить «инертную» метку (медную или никелевую сеточку, пропитанную эвтектическим расплавом контактируемой пары) в плоскость контакта. Поведение метки (сетки) зависит от выбора исследуемой системы. Результаты работ показывают, что смещение меток происходит в сторону легкого компонента (меньшего диффузионного потока), а постоянный электрический ток интенсифицирует этот процесс.

Степень разработанности. В последние десятилетия при исследовании взаимной диффузии доказано, что совместное исследование контактного плавления и электропереноса способствует более яркому проявлению диффузии в металлических системах, что сказывается на физико-механических свойствах:

микротвердости, электроэрозионной стойкости, износостойкости и т.д., а также на кинетике фазовых переходов в целом.

К тому же контактное плавление используется не только как метод определения коэффициентов диффузии в жидкой фазе, но также используется как метод определения эффективных зарядов, смещения инертных меток и т.д. При этом контактное плавление в целом не изучено. Немаловажный интерес представляет природа и механизм начальной стадии контактного плавления, как при стабильном, так и при метастабильном плавлении, а также исследования фундаментальных проблем диффузии, например, эффекта Киркендалла. Ответы на эти вопросы помогут дать экспериментальные исследования контактного плавления.

Контактное плавление использовалось Ахкубековым А.А., Гуфаном Ю.М., Саввиным В.С. и многими другими при построении линий ликвидуса. Имеются работы под руководством Саввина В.С. в которых разрабатывается методика построения линии солидуса диаграмм состояния, а также выясняются процессы появления и роста промежуточных фаз.

Ахкубеков А.А. с сотрудниками занимаются исследованиями в области контактного плавления однородных и разнородных тел, электропереноса, а также совместного влияния этих двух явлений друг на друга. В настоящей работе это будет изложено. При этом будут развиты как теоретические, так и практические аспекты данной проблемы.

Цель работы. Комплексное (теоретическое и экспериментальное) исследование явлений, происходящих в зоне контакта двух однородных и разнородных металлов. Теоретическое и экспериментальное описание влияния электропереноса на взаимную диффузию и эффект Киркендалла и метастабильное контактное плавление. Для достижения указанной цели в работе ставились и решались следующие **задачи**:

1) теоретически описать ранее экспериментально обнаруженный эффект влияния электропереноса как на процесс роста жидкой фазы при контактном плавлении, так и на ее кристаллизацию при смене полярности тока, протекающего

через жидкую зону. Выяснить как влияет направление тока, при котором будет наблюдаться изотермическая электрокристаллизация, зависит от знаков эффективных зарядов компонентов расплава, образующихся в процессе контактного плавления;

2) изучить влияние электропереноса на смещение меток в жидких контактных прослойках аналогичное эффекту Киркендалла в твердых телах. Обнаружение смещения меток в контактных прослойках само по себе представляет интерес и, как нам представляется возможным считать, является открытием;

3) исследовать метастабильное контактное плавление в однородных и разнородных системах.

Научная новизна. Научная новизна настоящей работы состоит в следующем. Разработана оригинальная методика введения инертных меток в контактную прослойку. С использованием этой методики впервые проведено исследование смещения меток в контактной прослойке с целью установления различия парциальных коэффициентов диффузии.

Анализ полученных уравнений показывает, что электрокристаллизация продолжается до определенного предела ($I_{ЭП} = I_D$), после которого некоторая часть жидкой зоны остается некристаллизованной, если не изменить условия опыта. Установлено, что протяженность закристаллизованных зон расплава со стороны чистых компонентов обратно пропорциональна величине тока, протекающего через жидкую зону; отношение же величин закристаллизовавшихся частей жидкой зоны не зависит от силы тока.

Теоретически показано, что ЭП изменяет скорость макроскопического течения в расплаве (определяемого на практике по смещению инертных меток) на величину:

$$\Delta w = -\frac{E}{kT} (n_1 D_1^0 e_1^* + n_2 D_2^0 e_2^*),$$

где E – напряженность электрического поля, k – постоянная Больцмана, T – температура опыта, n_i – концентрация i -го компонента в расплаве, D_i –

коэффициент самодиффузии (парциальный коэффициент диффузии), e_i – эффективный заряд.

Таким образом, скорость макроскопического течения при наличии ЭП будет определяться не только неравенством коэффициентов D_1 и D_2 , а зависит также от величины и направления $\Delta\vec{w}$.

Показана необязательность наличия химсоединений на ДС для проявления метастабильного контактного плавления и в связи с этим – необязательность подавления их образования.

Теоретическая и практическая значимость. Метод введения инертных меток в контактную прослойку нашел применение при изучении процесса диффузии в контактных прослойках.

Полученные экспериментальные и теоретические результаты по влиянию электропереноса на КП могут найти применение в технологиях контактно-реактивной пайки в электротехнической промышленности, машиностроении и ядерной энергетике.

Отдельные результаты диссертационной работы неоднократно использовались в учебном процессе при чтении спецдисциплин, таких как метастабильные состояния и фазовые переходы в наноструктурах и фазовые переходы в наноструктурах студентам 4-6 курсов физического факультета КБГУ.

Методология и методы исследования. В диссертационной работе, посвященной исследованию контактного плавления при наличии электропереноса, использованы как теоретические, так и экспериментальные методы исследования.

Положения, выносимые на защиту. Теоретическое и экспериментальное доказательство того, что электроперенос вносит дополнительный вклад в величину скорости макроскопического течения (определенного по смещению инертных меток), обусловленного неравенством парциальных коэффициентов диффузии компонентов расплава D_i .

Установление закономерностей в смещении инертных меток в процессе контактного плавления при наличии электропереноса.

Новая улучшенная методика определения общего смещения жидкости в контактной прослойке.

Экспериментальные исследования метастабильного контактного плавления в однородных и разнородных системах, а также при наличии или отсутствии промежуточных фаз.

Личный вклад автора. Диссертационная работа является самостоятельным итогом работы автора. Представленные в диссертации теоретические расчёты, были проведены автором совместно с соавторами. Автору также принадлежат все экспериментальные результаты по определению влияния электропереноса на диффузионную зону расплава.

Тема диссертации, цели и задачи ставились научным руководителем, д.ф.-м.н., профессором Ахкубековым А. А. Соавторы участвовали в обсуждении полученных результатов.

Автор выражает глубокую благодарность своему учителю к.ф.-м.н. Савинцеву С.П.

Степень достоверности и апробация результатов. Результаты и выводы, изложенные в диссертационной работе, обоснованы, их достоверность сомнений не вызывает, поскольку в работе использованы апробированные экспериментальные методы, многократное повторение экспериментов. Полученные результаты согласуются с известными аналогами, не противоречат известным представлениям о фазовых переходах. Результаты обсуждались на всероссийских и международных конференциях и были опубликованы в рецензируемых журналах.

Апробация результатов. Основные положения и результаты работы доложены соискателем на «Десятой Всероссийской Научной Конференции Студентов-Физиков и Молодых Ученых» (г. Москва, 2004г), на 8-м, 11-м, 12-м, 13-м, 15-м международных симпозиумах «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах» (г. Сочи, 2005г, 2008-2011 гг.), на Международных симпозиумах «Упорядочение в минералах и сплавах» (г. Ростов-на-Дону, п.Лоо, 2008-2014 гг), на Российской конференции: «Физические свойства металлов и

сплавов IV-VI» (г. Екатеринбург, 2007 г., 2009 г., 2011 г.), на международном междисциплинарном симпозиуме «Физика низкоразмерных систем и поверхностей» (пос. Южный, 2012 г., 2014 г.), на 3-и международном междисциплинарном симпозиуме «Физика поверхностных явлений и фазовые переходы» (г. Ростов-на-Дону, пос. Южный, 2013 г.), на семинарах и конференциях Кабардино-Балкарского госуниверситета им. Х.М. Бербекова (г. Нальчик, 2003-2009 гг.).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 17 работ, 8 из которых в журналах, рекомендованных ВАК, 10 статей в трудах симпозиумов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав и основных выводов и содержит 155 страниц машинописного текста, включая 32 рисунка, 8 таблиц и список литературы из 219 наименований.

ГЛАВА I. КОНТАКТНОЕ ПЛАВЛЕНИЕ И ДИФФУЗИЯ В МЕТАЛЛАХ

1.1 Основные представления о контактном плавлении и эффекте Киркендалла

Контактным плавлением (КП) называется процесс перехода в жидкую фазу соприкасающихся частей двух или более разнородных твердых веществ. Этот фазовый переход происходит при температурах, лежащих ниже точек плавления каждого из веществ, приведенных в контакт. Явление КП между выбранными веществами может протекать в том случае, если эти вещества образуют систему, имеющую, как правило, на диаграмме состояния точку минимума. Явление КП было открыто в 1941 г. в Томском политехническом институте Саратовкиным Д.Д. и Савинцевым П.А. [1].

Рассматриваемое явление называют контактно-реактивным и эвтектическим плавлением [2-4], хотя данное явление наблюдается не только в таких системах. КП может протекать не только в металлах и сплавах, но и в солях, кислотах, полупроводниках и других органических и неорганических веществах [1-22].

В месте контакта нагретых разнородных образцов образуются микрообласти с насыщенными твердыми растворами или другими промежуточными составами (например, эвтектической концентрации), плавление которых дает эффект КП.

С другой стороны, имеется точка зрения [23,24], что именно КП является причиной низкоплавкости эвтектик.

Температура, соответствующая минимуму на кривой ликвидуса (по диаграмме состояния), практически совпадает с точкой начала КП [25]. Однако, в

системах, где возможно образование химических соединений, при контактировании нагретых образцов (или быстром нагреве контакта) жидкая фаза в контакте может появиться даже при более низких температурах относительно температуры плавления легкоплавкого компонента исследуемой системы [22, 26-30]. Данная разность (ΔT) может составлять иногда значительную величину. Например, для систем железо-кремний и алюминий-никель она равна 150 К [31-33].

Такая большая величина ΔT – эффекта объясняется тем, что в подобных системах образование химических соединений (интерметаллидов) в месте контакта образцов сопровождается значительным выделением тепла; так что температура контакта образцов будет существенно выше температуры термостата.

На процесс КП могут оказывать влияние внешние воздействия: высокое давление [34-36], электрические и магнитные поля большой напряженности [37-42], электроперенос в контактной прослойке [24,43-48], конвекция (вызванная, например, гравитационным полем, ультразвуком [49,50]), градиенты температуры [51,52] и др. причины.

По мере дальнейшего изучения явления контактного плавления совершенствуются методы и подходы его осуществления, что диктуется необходимостью углубления теоретических знаний о контактном плавлении и его практическим применением [2,10,53-56].

Контактное плавление позволило объяснить ряд явлений, имеющих важное значение, среди которых можно отметить низкоплавкость эвтектик [57], сварку взрывом [58], явление смещения меток в жидких контактных прослойках аналогично эффекту Киркендалла в твердых телах [59-61] и т.д.

Эффект Киркендалла проявляется в системах с неодинаковыми парциальными коэффициентами диффузии компонентов [21,59-61]. Исследования по этому вопросу в основном относятся к твердым веществам. Однако исследования позволяют предположить, что данный эффект может иметь место и в жидких системах [18,21,59-61]. Так в [21,59] методом КП наблюдалось

перемещение инертных меток (серебряных опилок), внесенных в зону первоначального контакта. что позволяет судить о эффекте Киркендалла, возникающем из-за неравенства парциальных коэффициентов диффузии D_1 и D_2 , которое приводит к неодинаковости потоков, направленных навстречу друг другу.

В работе [62] по изучению сверхпластичности (СП) латуни введением небольших добавок легирующих элементов (например, Al) показано влияние Al на показатели СП двухфазной латуни: «...образуя комплексы вакансии – атом, Al препятствует диффузионному росту пор, возникающих в результате несовершенной аккомодации зернограничного скольжения или образовавшихся в процессе подготовки мелкозернистой структуры ... ».

К этому выводу Портной В.К. и др. пришли исследуя классический эффект Киркендалла [63-65].

Пластинки из сплава Л59 и сплава с добавкой 0,56 %Al после термо механической обработки обматывали вольфрамовой проволокой диаметром 100 мкм с шагом 1,25 мм и гальванически покрывали толстым (более 0,5 мм) слоем меди. Полученные образцы отжигали при 550⁰С под слоем древесного угля в течение до 200 ч.

При отжиге образца ширина зоны с двухфазной ($\alpha+\beta$)-структурой уменьшалась в результате взаимной диффузии при растворении β -фазы в α -латуни. Расстояние между проволочками-метками также уменьшалось вследствие разных парциальных коэффициентов диффузии меди и цинка. Измеряли перемещение границы двухфазной области Δl и смещение меток Δx . Металлографический анализ показал, что в образующейся диффузионной зоне α -латуни на границе с двухфазной латунией Л59 развивается в значительной степени диффузионная пористость, тогда как у сплава с добавкой алюминия в этой зоне наблюдаются лишь отдельные мелкие поры. У образца из латуни Л59 с изменением времени отжига от 5 до 200 ч граница двухфазной зоны сдвигается (с замедлением) от 0,04 до 0,23 мм, у образца из сплава с алюминием — от 0,03 до 0,17 мм [62].

Абсолютные значения смещения меток Δx (мкм) у образца из сплава с добавкой алюминия меньше в 1,5-2 раза (рисунок 1.1), а интенсивность перемещения этих меток значительно выше, чем у образца из латуни Л59. Интенсивность перемещения меток можно оценить по показателю степени в уравнениях:

для латуни Л59

$$\Delta x = \exp(-9.7 \pm 0.6)\tau^{0.34 \pm 0.08}; \quad (1.1)$$

для сплава с алюминием

$$\Delta x = \exp(-11.5 \pm 0.3)\tau^{0.49 \pm 0.04}. \quad (1.2)$$

где τ – время проведения эксперимента.

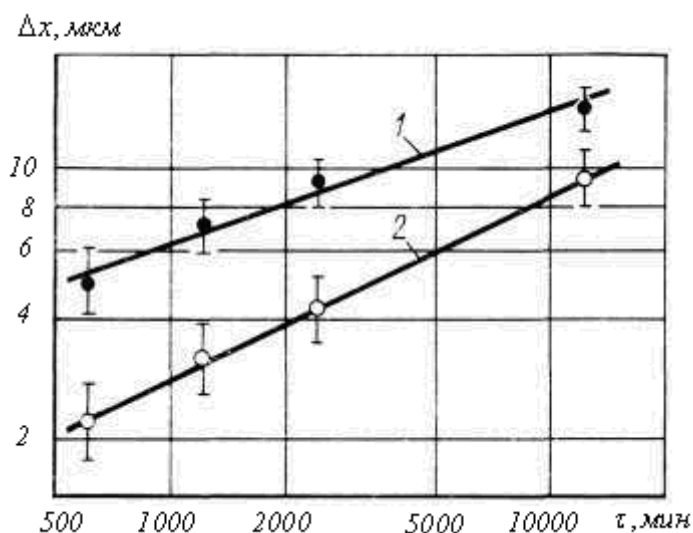


Рисунок 1.1 Зависимость смещения меток в опыте Киркендалла от длительности отжига при 550 °С для образцов из латуни Л59 (1) и латуни Л59, легированной 0,56 % Al (2)

Следует отметить, что закономерность смещения меток в опыте Киркендалла с двухфазной латунью Л59 отличается от известной зависимости для однофазной латуни [66]

$$\Delta x = k\sqrt{\tau}, \quad (1.3)$$

тогда как у латуни Л59 с добавкой алюминия такая закономерность выполняется. Это можно объяснить тем, что у латуни Л59 на границе двухфазной зоны наблюдается резкий скачок концентрации цинка, обусловленный присутствием

богатой цинком β -фазы. Диффузия цинка в медь сопровождается растворением β -зерен в α -фазе, что способствует созданию более высокого, чем в однофазной латуни, градиента концентрации цинка. Вследствие повышенного градиента концентрации, а также из-за того, что парциальный коэффициент диффузии цинка больше чем у меди, снижение количества атомов цинка восполняется более высоким, чем в однофазной латуни, содержанием вакансий, которые успевают образовать поры раньше, чем достигнут стоков на границах зерен и дислокациях в диффузионной зоне. Образование пор в объеме диффузионной зоны в значительной степени компенсирует не-восполненное медью снижение количества атомов цинка, поэтому метки движутся медленнее, чем в однофазной латуни. Если предположить, что присутствующие в трехкомпонентной латуни атомы алюминия образуют комплексы вакансия-атом, которые способствуют аннигиляции этих вакансий в стоках и, таким образом, затрудняют образование вакансионных пор, то этим можно объяснить, почему метки в сплаве с алюминием движутся быстрее и почему у него почти нет диффузионной пористости.

Предположение о возможности образования комплексов вакансия - атом алюминия согласуется с данными работы [66] об атомных радиусах меди, цинка и алюминия (0,128; 0,137; 0,143 нм соответственно).

В работе [67] говорится, что причиной смещения инертных меток, является различие в плотностях метки и жидкости. При этом предположено, что метка имеет форму шара. Следовательно, диаметр метки равен

$$d = \sqrt{\frac{18\mu u}{g(\rho_1 - \rho_2)}}, \quad (1.4)$$

где ρ_i – плотности материалов шарика и среды, u – скорость шара в среде, μ – динамическая вязкость среды, g – ускорение свободного падения. Оценочный расчет по данной формуле (1.4) для шара из серебра и среды – олова показывает, что диаметр должен быть равен 10^{-7} м. Поэтому данную метку целесообразно рассматривать как броуновскую частицу. В результате чего возникает градиент

вязкости в контактной прослойке, возникающий вследствие определенного концентрационного распределения вдоль прослойки.

Смещение броуновской частицы за время t [67]:

$$\Delta z_d = -\frac{8kT}{3\pi(6\pi a)} \frac{(\mu_A - \mu_B)(\lambda' - \lambda'') \ln \eta}{(\lambda' \mu_B - \lambda'' \mu_A)^2} \sqrt{t}, \quad (1.5)$$

здесь смещение частицы обусловлено градиентом вязкости и относится к центру масс всех частиц. Если применить (1.5) к инертным меткам, исследуемым на практике в КП, то Δz_d представляет собой смещение центра масс меток. Данный результат свидетельствует, о том, что движение инертных меток при контактном плавлении происходит в сторону менее вязкого компонента, что подтверждается в [59, 60].

Немаловажный интерес представляет исследование эффекта Киркендалла в трехкомпонентных системах [60,69-71].

Автор [60] указывает на то, что, находясь в контактной прослойке, частицы твердой фазы подобны инертным меткам и испытывают воздействие, обусловленное различием парциальных коэффициентов диффузии. Это воздействие будет тем больше, чем больше различие парциальных коэффициентов диффузии, участвующих в контактном плавлении компонентов. При достижении частицами твердой фазы нижней границы расплав-кристалл наблюдается их уплотнение, что приводит к нарушению диффузионного режима контактного плавления. При таких условиях уже нельзя изучать законы диффузии, рассчитывать коэффициенты диффузии, определять распределение концентраций компонентов в контактных прослойках.

Для изучения влияния гравитации и силы, обусловленной различием парциальных коэффициентов диффузии, на поведение частиц твердой фазы в контактной прослойке, автором [60] были выбраны системы на основе висмута: висмут-индий-серебро, висмут-кадмий-серебро, висмут-олово-серебро. Предварительно в висмуте растворяли некоторое количество серебра. Затем полученный сплав с концентрацией серебра, равной 3 вес. %, контактировали поочередно с одним из указанных выше чистых металлов. В контактных

прослойках серебро было представлено в избытке по отношению к составу тройной эвтектики, поэтому оно существовало в контактной прослойке в виде кристалликов твердой фазы, которые можно было рассматривать как инертные метки. Кристаллики твердой фазы в твердо-жидкой зоне представляют собой частицы твердого раствора висмута в серебре. В ходе контактного плавления под действием сил, обусловленных различием парциальных коэффициентов диффузии, частицы твердой фазы смещаются вверх, заполняя все больший объем контактной прослойки. При этом величина смещения частиц твердой фазы пропорциональна величине смещения инертных меток [60].

Таким образом, при контактировании сплава висмут +3 вес. % серебра с различными металлами (индием, кадмием, оловом) частицы серебра, находящиеся первоначально в твердом образце, определенным образом попадая в жидкость контактной прослойки, под действием сил, обусловленных различием парциальных коэффициентов диффузии, смещаются вверх [60].

Представляется возможным использовать смещение частиц твердой фазы в жидкой контактной прослойке для армирования контактных прослоек. Движение частиц под действием силы тяжести может быть использовано для армирования контактной прослойки частицами твердой фазы, находящимися первоначально в верхнем образце или образующимися в ходе контактного плавления на границе с верхним образцом. В этом случае с целью увеличения скорости армирования, т.е. с целью уменьшения времени, необходимого для заполнения частицам твердой фазы всего объема контактной прослойки, следует, с одной стороны, выбирать такие условия контактного плавления, когда диффузия в жидкости контактной прослойки идет достаточно медленно и контактная прослойка невелика по размерам. Это может быть достигнуто за счет небольшого перегрева над температурой плавления эвтектики тройной системы. С другой стороны, различие в плотностях частиц твердой фазы и окружающей жидкости должно быть наибольшим.

Использование эффекта смещения частиц твердой фазы в жидкой контактной прослойке под действием сил, обусловленных различием

коэффициентов диффузии, возможно при больших скоростях контактного плавления, когда частицы твердой фазы первоначально расположены в нижнем образце. С целью увеличения скорости армирования за счет эффекта смещения частиц твердой фазы под действием сил, обусловленных различием парциальных коэффициентов диффузии, следует стремиться к наименьшему преобладанию плотности частиц над плотностью жидкости, к наименьшему времени контактного плавления при наибольшей температуре опыта [60].

Таким образом, смещение частиц твердой фазы в контактных прослойках трехкомпонентных систем происходит по законам движения инертных меток. Эффект смещения частиц твердой фазы в жидкой контактной прослойке под действием гравитационного поля и давления, обусловленного различием парциальных коэффициентов диффузии, может быть использован для армирования контактных прослоек.

В работах [70,71] определялись эффективные и парциальные коэффициенты взаимной диффузии компонентов в системе Co-Fe-Ni при температуре 1100°C на основе полученных авторами экспериментальных данных по распределению концентрации и эффекту Киркендалла в семи различных диффузионных зонах этой системы. Там же показано, что в исследованных диффузионных парах распределение концентрации компонентов системы может иметь немонотонный характер и для каждой диффузионной пары были определены смещение меток Киркендалла, концентрации плоскостей Матано и Киркендалла, а также концентрация "нейтральной точки" [71].

Назаров А.В. в работах [72, 73] с использованием выражений для нескомпенсированного потока вакансий, полученных им же в [74-75] с учетом релаксации вакансий, провел расчеты сдвига меток Киркендалла. Эти расчеты хорошо согласуются с экспериментом, но они довольно громоздки и зависят от ряда факторов, например, условия сохранения числа узлов в единице объема, что делает его непригодным для исследований физики контактного плавления.

Изучение эффекта Киркендалла в бинарных металлических расплавах под действием ЭП [76-78] (см глава 3) является важной задачей физики контактного

плавления, т.к. изучение смещения меток в диффузионной зоне позволяет не только обнаружить существование парциальных коэффициентов диффузии компонентов в жидких эвтектических сплавах, но и определить их численные значения [60]. (В работах [76, 77] автору принадлежат теоретические расчеты поставленной идеи, в работе [78] автору принадлежит экспериментальное подтверждение идеи выдвинутой научным руководителем, а также разработанная методика по определению смещения инертных меток в процессе контактного плавления и при наличии электропереноса).

Контактное плавление – прогрессивный и перспективный метод соединения материалов. При этом соединяемые металлы могут быть спаяны либо путем непосредственного контактирования, либо с применением промежуточных прокладок (или покрытий). Последний вариант позволяет соединять как разнородные, так и однородные металлы. Например, на соединяемые титан содержащие поверхности, с целью облегчения контактно-реактивной пайки, наносят последовательно прослойки никеля и меди [80], а для соединения алюминиевых деталей в [81] предлагается нанести на паяемые поверхности силикатный песок и приложить давление. Вследствие чего частички песка разрушают слой окиси алюминия и входят в контакт с алюминием.

Контактно-реактивная пайка во многих случаях осуществляется без применения флюса. Она используется, например, для создания многоточечных сплавных контактов в многослойных печатных микросхемах.

Контактно-реактивная пайка используется и в технологии сварки (клиновое сварка, диффузная сварка, сварка с расплавляющейся прослойкой), а также в сочетании с диффузной пайкой [79].

Контактное плавление также используется для разделения материалов. Например, методом контактно-реактивной резки можно резать алюминиевые листы, используя образцы меди и латуни [2, 56]. Такой метод, называется контактно-реактивной резкой [2,56]. Данный метод имеет ряд преимуществ перед термической резкой твердых тел, таких как края в месте разреза более ровные и высокая производительность процесса.

Явление КП используется также для определения точек линии ликвидус диаграмм состояния бинарных эвтектических систем. В частности, КП представляет собой эффективный метод определения температуры плавления и концентрации наиболее легкоплавкого сплава исследуемой системы [82,83]. Эти величины зависят от давления, и КП позволяет исследовать такую зависимость [36].

В научно-исследовательских лабораториях контактное плавление исследуется при определенных условиях, когда характер развития процесса КП и температура опыта подчиняются определенным требованиям. Эти требования позволяют изучать диффузионные процессы в расплавах, закономерности кинетики роста контактной прослойки, поверхностные явления на границе жидкость-твердое тело, и другие физико-химические характеристики [21, 23, 36, 59,84,85-90]. Помимо этого, определенные условия опыта позволяют устанавливать закономерности влияния различных внешних факторов на процесс КП [22,37-50].

Существуют несколько режимов КП: нестационарно–диффузионный, стационарный, диффузионно-кинетический и конвективный. Каждый из них требует, чтобы контактируемые образцы имели правильную геометрическую форму (как правило, образцы изготавливают в виде цилиндров одинакового диаметра).

Нестационарно-диффузионный режим КП [5,6,21,23,24,94,95] осуществляется без удаления расплава из зоны контакта. При этом жидкая фаза удерживается (между образцами) от растекания силами поверхностного натяжения и при помощи специальных приспособлений: контактируемые образцы закрепляются в вертикальном положении (в специальном держателе). В таком режиме толщина жидкой прослойки растет пропорционально квадратному корню от времени. Это говорит о лимите скорости диффузионного переноса вещества.

Стационарный режим КП [91-93]: толщина жидкой прослойки остается постоянной путем удаления избыточной массы расплава из зоны контакта. При

этом парциальные скорости компонентов и распределение концентраций компонент не зависят от времени.

Исследование закономерностей кинетики КП в нестационарно-диффузионном режиме позволяет определить коэффициент взаимодиффузии в расплавах. Этот метод отличается простотой эксперимента и требует определения из опыта параметра скорости роста жидкой зоны: отношения квадрата координаты межфазной границы ко времени x^2/t ($i=1,2$), где начало координат находится в плоскости начального контакта. Тогда средний коэффициент взаимодиффузии в расплаве можно определить по формуле, содержащей параметры x^2/t , а также значения концентраций ликвидуса для температуры опыта исследуемой бинарной системы [20,96].

1.2 Исследование диффузии методом контактного плавления

Явление контактного плавления заключается в образовании и росте жидкой диффузионной прослойки в контакте двух разнородных кристаллов, имеющих минимум на диаграмме состояния.

В [93] дана теоретическая оценка скорости КП ($\langle v_{\text{КП}} \rangle$) в НДР, а для парциальных скоростей $\langle v_{A(B)} \rangle$ было получено выражение:

$$\langle v_{A(B)} \rangle = \frac{\alpha(C_{A(B)}, D_{A(B)})}{\delta} + \frac{\beta(C_{A(B)}, D_{A(B)})}{\sqrt{\tau}}, \quad (1.8)$$

где δ - протяженность прослойки, $\alpha(C_{A(B)}, D_{A(B)}), \beta(C_{A(B)}, D_{A(B)})$ - функции, зависящие от коэффициентов диффузии $D_{A(B)}$ и концентрации компонентов $C_{A(B)}$, τ - время.

Анализ (1.8) показывает, что скорость контактного плавления зависит от

коэффициентов диффузии компонентов, при этом она не зависит от площади самого контакта компонентов, но зависит от приложенного давления на образцы [93].

В работе [97], было установлено, что $\langle v_{КП} \rangle \sim \frac{1}{\sqrt{\tau}}$, что является следствием главенствующей роли диффузии при контактном плавнении. Подобная зависимость парциальной скорости КП была получена в работе [94]: $\langle v_A \rangle \sim \frac{\beta}{\sqrt{\tau}}$,

$\langle v_B \rangle \sim \frac{\alpha}{\sqrt{\tau}}$, где α и β - некоторые постоянные. При этом общая скорость (средняя)

$$\text{КП: } \langle v_{КП} \rangle = v_A + v_B = \frac{(\alpha + \beta)}{\sqrt{\tau}}.$$

Полученные формулы не противоречат экспериментальными результатами.

На рисунке 1.2 [97], приведена экспериментальная зависимость квадрата протяженности жидкой контактной прослойки δ^2 от времени τ .

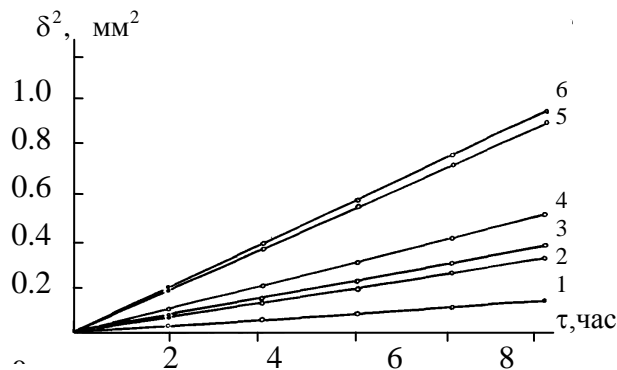


Рисунок 1.2. Зависимость $\delta^2(\tau)$ для систем: 1- Bi-Sn, 2- Bi-Pb, 3- Cd-In, 4- Bi-Cd, 5- Cd-Sn, 6- Pb-Sn [97]

Теоретическая оценка параболического закона роста жидкой контактной прослойки дана в [98].

В работе [99] было изучено КП между шариками (радиусом $\approx 5 \cdot 10^{-2}$ см) в системах Bi-Sn и Bi-Cd. При этом жидкость, образующаяся в контакте, самопроизвольно вытекала из приконтактной плоскости. Так, по мере сближения центров шариков авторы [99] вычисляли скорость КП исследуемых материалов.

Подчеркнем, что благодаря силам поверхностного натяжения происходит сближение центров шариков. На наш взгляд, это не первостепенный фактор определения скорости контактного плавления, и у него имеется большая погрешность.

Достаточно полный теоретический анализ кинетики контактного плавления в НДР был проведен в [18]. Было получено выражение для смещения межфазных границ:

$$\delta^2(\tau) = \alpha^2(\tau - \tau_0) + \delta_0^2, \quad (1.9)$$

где $\delta_0 = \delta(\tau_0)$, α - функция, зависящая от коэффициентов диффузии и концентраций компонентов, τ_0 - длительность начальной стадии КП.

В работе [18], развивая подходы, предложенные в [100], автор, исходя от экспериментальных данных по кинетики КП, привел выражение для определения среднего коэффициента взаимной диффузии .

Изучение диффузионных процессов между различными веществами тесно связано с их строением и физико-химическими свойствами. На данный момент продолжает появляться огромное число работ, посвященных диффузии между разнородными веществами в расплавах. Однако, невозможно дать достаточно полного ответа на вопрос о строении расплава и механизме диффундирующих частиц в нем.

В работах [102-105] наметился существенный прогресс в теоретических исследованиях жидкометаллических систем, но для дальнейшего развития теории необходима экспериментальная база по структуре и свойствам аналогичных систем.

В связи с этим исследование диффузионных процессов в расплавах позволяет получать факты, которые подтверждают справедливость модели строения вещества (расплава).

Современные теории взаимной диффузии в жидких металлических системах можно разделить на две группы, одна из которых основывается на

квазикристаллической (микрорегетерогенной) модели строения жидкости (В.Б. Фикс, А.И. Губанов, А. Клемм, Г. Эйринг, Я.И. Френкель), а другая – на квазигазовой модели (Д.К. Белашенко, Дж. Займан, П. Ман-Гельсдорф, Р. Сволин).

Согласно первой модели строения жидкости:

$$\tilde{D} = D_0 \exp(-Q/RT), \quad (1.10)$$

второй:

$$\tilde{D} = bT^2, \quad (1.11)$$

где D - коэффициент диффузии, Q - энергия активации диффузии, $R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ - универсальная газовая постоянная, T - абсолютная температура, D_0 и b - параметры, не зависящие от температуры.

Различие между зависимостями (1.10) и (1.11) обнаруживается при условии [106]:

$$\frac{\Delta T_0}{T_0} > 0.5, \quad (1.12)$$

где ΔT_0 – температурный интервал измерения коэффициентов диффузии, это справедливо при точности измерения коэффициентов диффузии $\sim 10\%$.

Согласно [107], активационная и безактивационная модели диффузии не дают оснований для преимущественного выбора одной из них. Конечная теория должна включать в себя эти модели так, чтобы в зависимости от условий каждая могла бы проявить себя. Можно предположить, для неассоциированных расплавов активационно-дырочная модель является менее пригодной, и наоборот, для сильновязких расплавов активационная модель диффузии ближе к реальности, чем для слабовязких жидкостей (расплавов) [107].

Подтверждением справедливости любой из существующих теорий диффузии в жидкости является изучение концентрационной и температурной зависимости коэффициентов диффузии.

В настоящее время существуют три основные группы изучения диффузии в жидких растворах.

Все электрохимические методы входят в первую группу, в частности, метод хронопотенциометрического титрования [108].

Ко второй группе относятся все капиллярные методы, выполненные в разнообразных вариантах и получившие широкое распространение, погрешность измерений при этом достигает 15-20%. Широкое освещение этой группы методов нашло в монографиях [107-108].

В третью группу входят методы зонной плавки с градиентом температуры [51], растворения вращающегося диска с равнодоступной поверхностью и твердо-жидкого контактирования.

На наш взгляд, из третьей группы можно выделить метод твердо-жидкого контактирования и добавить к четвертой группе – методу контактного плавления, который нашел широкое мировое признание и может использоваться как отдельная группа изучения физико-химического анализа жидкого состояния вещества.

Однозначно, каждый из методов обладает рядом достоинств и недостатков, отличается формой обработки полученных результатов и критериями применимости.

Так, в монографиях [107, 108] даются экспериментальные методы теоретические расчеты изучения и получения коэффициентов взаимной диффузии в жидких и твердых металлических системах.

В зависимости от граничных и начальных условий, диффузию описывают уравнениями Фика I и II:

$$j = -\tilde{D} \frac{dC}{dx}, \quad (1.13)$$

(1.13) – связь диффузионного потока и градиента концентрации – первый закон Фика – справедлив, когда диффундирующие частицы не взаимодействуют друг с другом. При этом диффузионный поток направлен из области с большей концентрацией диффундирующего вещества в область с меньшим, т.е. движущей силой диффузии, а, следовательно, диффузионного потока, является градиент концентрации.

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\tilde{D} \frac{\partial C}{\partial x} \right). \quad (1.14)$$

Второй закон Фика (1.14) чаще всего используется при решении диффузионных задач.

Связь между коэффициентами диффузии \tilde{D} , D_A , D_B и концентрациями компонентов C_A и C_B , как показал Даркен [109], записывается в виде:

$$\tilde{D} = D_A C_B + D_B C_A \quad (1.15)$$

Учитывая соотношение Гиббса-Дюгема для двухкомпонентных систем $\frac{d \ln f_A}{d \ln C_A} = \frac{d \ln f_B}{d \ln C_B}$, (1.16)

где $f_{A(B)}$ - коэффициент активности компонента А или В, а также парциальные коэффициенты диффузии D_A , D_B

$$D_A = D_A^* \left(1 + \frac{d \ln f_A}{d \ln C_A} \right), \quad (1.17)$$

$$D_B = D_B^* \left(1 + \frac{d \ln f_B}{d \ln C_B} \right), \quad (1.18)$$

выражение (1.15) примет вид:

$$\tilde{D} = (D_A^* C_B + D_B^* C_A) \left(1 + \frac{\partial \ln f_A}{\partial \ln C_A} \right), \quad (1.19)$$

где D_A^* , D_B^* - коэффициенты самодиффузии компонентов А и В.

Таким образом, исследование диффузионных характеристик в жидких металлических расплавах представляет собой сложную теоретическую и экспериментальную проблему.

В работе [21] была получена формула для определения коэффициента взаимной диффузии \tilde{D}

$$\tilde{D} = \frac{\delta^2}{2\tau} \cdot \frac{C_2(1-C_3)}{(C_3-C_2)(1+C_2-C_3)}, \quad (1.20)$$

где δ - толщина жидкой прослойки, C_i - концентрации, определяемых на диаграммах состояния (рисунок 1.3).

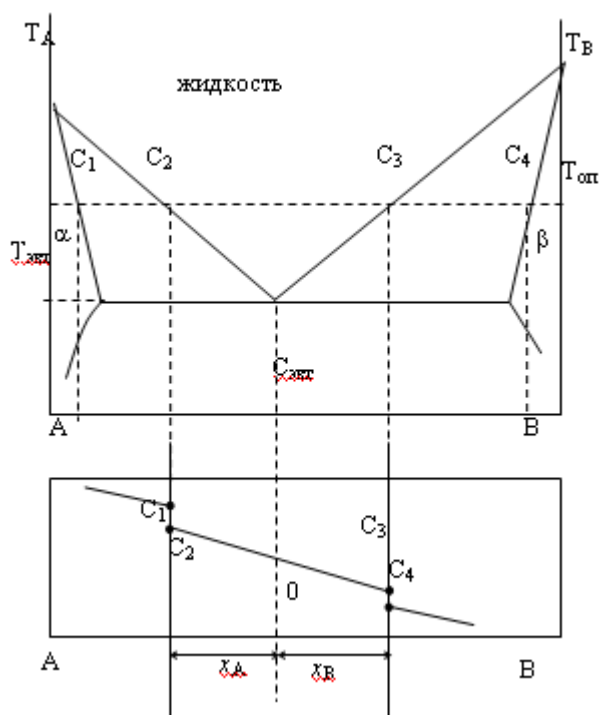


Рисунок 1.3. Связь концентрационного распределения $C(x)$ в контактной прослойке с эвтектической бинарной системы состояния.

Отметим, что (1.20) получена при условии независимости коэффициента взаимной диффузии \tilde{D} от концентрации, что является недостатком данного метода.

В работе [97] для криогидратных систем получена формула для определения \tilde{D} при условии, что скорость КП в НДР определяется как $v = \frac{\delta}{\tau}$:

$$\tilde{D} = \frac{\delta^2}{2\tau} \cdot \left\{ (C_3 - C_2) \left[\frac{\omega_1}{\omega_2} \cdot \frac{1}{C_2} + \frac{\omega_4}{\omega_3(1-C_3)} \right] \right\}^{-1}, \quad (1.21)$$

где ω_1 , ω_4 и ω_2 , ω_3 – мольные объемы чистых кристаллов и растворов ликвидусной концентрации соответственно.

Исходя из выше сказанного, можно сделать вывод, что для нахождения \tilde{D} методом контактного плавления необходимым условием является установление закономерности движения межфазных границ на границе «твердое-жидкое».

В работе [110] Белащенко Д.К. получил численные решения уравнений

диффузии в бинарных растворах с учетом зависимости парциальных атомных объемов компонентов и показывает необходимость выражения концентраций в объемных долях. Так, в [111] показана невыполнимость равенства градиентов концентраций ($\frac{\partial C_A}{\partial x} = -\frac{\partial C_B}{\partial x}$). Применив подстановку Больцмана, метод Матано и выражая концентрации в объемно-долевых процентах автор [111] рассчитал коэффициенты взаимной диффузии в системе NaNO_3 +лед.

В силу неравенства парциальных атомных объемов компонентов дали возможность автору [110] оценить скорость гидродинамического течения расплава при диффузии. При этом поток, возникающий в диффузионной зоне, определяется не только неравенством парциальных коэффициентов диффузии, но и изменением парциальных атомных объемов диффундирующих компонентов:

$$W = (D_1 - D_2)\nabla N_1 + F = W_0 + F, \quad (1.22)$$

где $W_0 = (D_1 - D_2)\nabla N_1$, $\text{div}F = -(D_1\nabla C_1\nabla V_1 + D_2\nabla C_2\nabla V_2)$, V_1, V_2 - парциальные атомные объемы компонентов.

Используя полученные данные в [110] для типичных значений $\tilde{D} \sim 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, скорость гидродинамического течения вещества составляет $\sim 10^{-5} \text{ см}/\text{с}$.

Таким образом, известные методы нахождения коэффициента взаимной диффузии \tilde{D} в расплавах бинарных металлических систем способом контактного плавления не учитывают концентрационную зависимость \tilde{D} и предполагают линейное распределение концентрации в диффузионной зоне.

Отметим, что исследования КП в поликомпонентных металлических системах малочисленны [112-114] и посвящены большей своей частью изучению структуры зон, образующихся в жидких контактных прослойках.

1.3 Диффузия в расплавах

Известны работы, в которых исследуется зависимость между скоростью КП и коэффициентами диффузии в контактной прослойке [92,115-117]. Рассмотрим эти работы с позиции использования указанной зависимости для нахождения численных значений коэффициентов диффузии в контактом расплаве.

Автор работы [23] показывает, что метод нахождения коэффициента диффузии в эвтектических расплавах предложенный в [115] является непригодным, а в [116] не представляется возможным использовать в целях нахождения коэффициентов диффузии в контактом расплаве

Авторы же работ [92,117] в своих исследованиях не ставили целью численное нахождение коэффициентов диффузии из опыта. Кроме того, в [92,117] контактное плавление рассматривается в таких условиях, которые практически пока не удается осуществить.

Таким образом, несмотря на существование связи между скоростью контактного плавления и коэффициентами диффузии в контактом расплаве, задача практического использования контактного плавления между кристаллами А и В в целях численного нахождения коэффициентов диффузии в расплаве А-В оставалась не решенной.

Автор [116] связывает V_A и V_B (линейные скорости растворения компонентов А и В в жидкой прослойке) с коэффициентами диффузии в твердой фазе и другими численно неизвестными величинами, хотя на границах «жидкость-кристалл» берется равновесная концентрация. Это значит, что процесс должен лимитироваться диффузией в жидкой прослойке [92,118]. Из рассуждений [116] такой вывод не вытекает. Кроме того, в расчетах [116] не учитывается конвекционное движение в жидкости, хотя опыт проводится в стационарных условиях ($\delta = \text{const}$), когда конвекция неизбежна.

C_2 и C_3 – ликвидусные концентрации.

Контактное плавление проводится при условии: толщина жидкой зоны δ должна быть постоянна, жидкость вытекает из контактной прослойки, распределение концентрации $C(x)$ в таких стационарных условиях для компонента В и $\bar{C}(x)$ для компонента А изображено на рисунке 1.4.

Компоненты А и В сближаются во время процесса контактного плавления со скоростями соответственно V_1 и V_2 . Жидкость из промежуточной области вытекает так, чтобы $\delta = const$. При этом поперечное сечение жидкой диффузионной зоны должно быть таким же, как и у твердых образцов А и В [23].

В жидкости существуют два встречных диффузионных потока атомов А и В. В силу того, что $D_A \neq D_B$ существует смещение всей жидкости в сторону меньшего диффузионного потока у границы $x=0$ со скоростью V_0 , у границы $x=\delta$ со скоростью V_δ . j_i показывает, какой объём компонента i проникает через границу «кристалл-жидкость» за единицу времени.

Далее записываются уравнения баланса компонентов, проходящих через границы $x=0$ и $x=\delta$:

для $x=0$

$$\overrightarrow{j}_A = \alpha \bar{C}_0 V_1 = -D_A \frac{\partial c}{\partial x} + V_0 \bar{C}_2, \quad (1.23)$$

$$\overrightarrow{j}_B = \alpha C_0 V_1 = -D_B \frac{\partial c}{\partial x} + V_0 C_2, \quad (1.24)$$

где α – отношение объемов, приходящихся на моль в жидкости и в α фазе.

Для $x=\delta$

$$\overleftarrow{j}_A = \beta \bar{C}_5 V_2 = D_A \frac{\partial c}{\partial x} + V_\delta \bar{C}_3, \quad (1.25)$$

$$\overleftarrow{j}_B = \beta C_5 V_2 = D_A \frac{\partial c}{\partial x} + V_\delta C_3, \quad (1.26)$$

где β - отношение объемов приходящихся на моль в жидкой и β фазе.

Далее решаются уравнения (1.23)-(1.26) относительно D_A и D_B , и исключая V_0 и V_δ . Допускается, что

$$\frac{\partial c}{\partial x} \Big|_0 = \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_\delta = \frac{c_3 - c_2}{\delta}$$

и принимается $\bar{c} = 1 - c$, т.о окончательно для D_A и D_B получают [23]:

$$D_A = \frac{(1 - c_3)P_1 - (1 - c_2)P_2}{c_3 - c_2}, \quad (1.27)$$

$$D_B = \frac{c_3 P_1 - c_2 P_2}{c_3 - c_2}, \quad (1.28)$$

где $P_1 = \alpha \delta V_1 \frac{c_2 - c_0}{c_3 - c_2}$ и $P_2 = \beta \delta V_2 \frac{c_5 - c_3}{c_3 - c_2}$.

Равенства (1.27) и (1.28) показывают, что найдя из опыта по КП δ , V_1 и V_2 можно одновременно определять парциальные коэффициенты диффузии D_A и D_B в жидких растворах.

Таким образом, анализ работ [92,115-117], в которых КП осуществляется в диффузионном режиме, и исследуется зависимость между скоростью плавления и коэффициентами диффузии, показывает, что:

1) зависимости между коэффициентами диффузии и скоростью контактного плавления, найденные в [115,116], не могут использоваться в целях исследования диффузии в жидкой прослойке.

2) при расчёте скорости контактного плавления в диффузионном режиме можно пользоваться не только коэффициентом взаимодиффузии [115], но и парциальными коэффициентами диффузии в жидкости D_A и D_B , учитывая в связи с этим общее смещение жидкости (при $D_A \neq D_B$) в сторону меньшего диффузионного потока [92].

3) существует возможность [117] использовать контактное плавление для одновременного нахождения парциальных коэффициентов диффузии D_A и D_B в жидком растворе А-В.

1.4 Парциальные коэффициенты диффузии и механизм диффузии в жидкости

В работе [60] рассмотрены некоторые способы расчета парциальных коэффициентов диффузии.

Пусть плоскость, в которой находятся метки, смещается в диффузионной зоне со скоростью V . В этом случае можно записать два дифференциальных уравнения для потока компонентов через эту плоскость [61]:

$$j_A = -D_A \frac{dc_A}{dx} + C_A V, \quad (1.29)$$

$$j_B = -D_B \frac{dc_B}{dx} + C_B V. \quad (1.30)$$

Если при этом соблюдаются условия второго уравнения Фика, то:

$$\frac{dc_A}{d\tau} = \frac{d}{dx} (D_A \frac{dc_A}{dx} - VC_A), \quad (1.31)$$

$$\frac{dc_e}{d\tau} = \frac{d}{dx} (D_B \frac{dc_B}{dx} - VC_e). \quad (1.32)$$

Поскольку $C_A + C_B = 1$ в любой плоскости, то, сложив (1.31) и (1.32), получим:

$$\frac{d}{dx} (D_A \frac{dc_A}{dx} + D_B \frac{dc_B}{dx}) - \frac{dV}{dx} = 0. \quad (1.33)$$

После интегрирования с учетом, что градиенты концентраций компонентов равны друг другу с противоположным знаком, будем иметь:

$$V = (D_A - D_B) \frac{dc}{dx}. \quad (1.34)$$

Подставив (1.34) в (1.31) или (1.32), можно получить выражение для коэффициента взаимной диффузии D_{B3}

$$D_{B3} = D_A C_B + D_B C_A. \quad (1.35)$$

Решая систему уравнений (1.34) (1.35), можно найти парциальные коэффициенты диффузии.

Однако в жидкости существует давление, вызванное различием парциальных коэффициентов диффузии. Это давление действует на метки. Оно вызывает их смещение в контактной прослойке. Поэтому необходимо в выражении для градиента химического потенциала, содержащем член пропорциональный градиенту давления, учесть его.

Тогда градиент химического потенциала можно написать в виде:

$$\nabla \mu_i = \frac{d\mu_i}{dC_i} \nabla C_i + \Omega_i \nabla p_i \quad (1.36)$$

где: C_i - концентрация i - того компонента, Ω_i - его парциальный объем. Поток вещества А в общем случае выражается равенством:

$$j_A = -L_{AA} \nabla \mu_A \quad (1.37)$$

В случае идеальных твердых растворов:

$$\mu_i = kT \ln C_i + \mu_i^0 \quad (1.38)$$

и

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial C_i} = \frac{kT}{C_i}. \quad (1.39)$$

Согласно (1.36)-(1.39) будем иметь:

$$j_A = -L_{AA} \left(\frac{kT \nabla C_A}{C_A} + \Omega_A \nabla p \right), \quad (1.40)$$

$$j_B = -L_{BB} \left(\frac{kT \nabla C_B}{C_B} + \Omega_B \nabla p \right). \quad (1.41)$$

Примем $\Omega_A = \Omega_B$ (Ω – атомный объем). В силу постоянства объема ($j_A + j_B = 0$) и равенства:

$$L_{ii} = \frac{D_i C_i}{kT}$$

найдем, что

$$\nabla p = \frac{kT}{\Omega} \cdot \frac{D_B - D_A}{D_A C_A + D_B C_B} \cdot \nabla C_A. \quad (1.42)$$

Следовательно, градиент давления, возникший в жидкости за счет различия парциальных коэффициентов диффузии, пропорционален разности D_A и D_B , исчезает в отсутствии градиента концентраций и приводит к смешению инертных меток.

Скорость движения инертных меток, вводимых в диффузионную зону, определим как

$$V = \langle U \rangle f, \quad (1.43)$$

где $\langle U \rangle$ - подвижность, f - сила, вызывающая смещение инертных меток.

Будем считать, что метки движутся только за счет существования давления, вызванного различием D_A и D_B , то есть, движущая сил

$$f = -\Omega \nabla p. \quad (1.44)$$

Подвижность метки $\langle U \rangle$ будем считать равной средней подвижности атомов:

$$\langle U \rangle = \frac{1}{RT} (D_A C_A + D_B C_B). \quad (1.45)$$

Из (1.42) - (1.45) получим:

$$V = (D_A - D_B) \cdot \nabla C_A, \quad (1.46)$$

что совпадает с (1.34).

Таким образом, скорость движения меток определяется только разностью парциальных коэффициентов диффузии и градиентом концентрации. Учет давления в жидкости приводит к иной зависимости D_{B3} от концентрации, чем ранее полученная зависимость (1.35).

В самом деле, из первого уравнения Фика (1.40) и (1.42) получим для D_{B3} :

$$\frac{1}{D_{B3}} = \frac{C_A}{D_B} + \frac{C_B}{D_A} \quad (1.47)$$

Расчет парциальных коэффициентов диффузии проводился по формулам (1.46), (1.47). Этот выбор не случаен. Расчет парциальных коэффициентов диффузии в системе висмут-олово, например, по формулам, (1.34), (1.35) для

концентраций, лежащих в плоскости первоначального контакта образцов, дает очень маленькие значения D_{Bi} , а в системе индий-олово $D_{Sn} < 0$ (таблица 1.1-1.2), что противоречит физическому смыслу D_{In} .

Расчет D_{In} и D_{Sn} по (1.46), (1.47) дает положительное значение D_{Sn} . Последнее говорит о правомерности использования (1.46), (1.47) для расчета парциальных коэффициентов диффузии (таблица 1.1-1.2).

Формулы (1.46), (1.47) были получены ранее в [63-64,119]. В работе [60] они впервые используются для расчета парциальных коэффициентов диффузии в жидких контактных прослойках.

В работе [120] предлагается рассмотреть контактное плавление на основе метода реактивной диффузии. В основу метода принята двухзонная модель жидкой фазы. Считается, что эвтектическая концентрация разбивает ликвидус и фазу на два диффузионных полупространства для расчета D_A и D_B .

В [120] предлагаются следующие формулы:

$$D_A = \frac{(1-C_3)\delta}{(C_3-C_2)^2} [\nu_2(1-C_2) - \nu_1 C_2], \quad (1.48)$$

$$D_B = \frac{C_2\delta}{(C_3-C_2)^2} [\nu_1 C_3 - \nu_2(1-C_3)]. \quad (1.49)$$

Аналогичные формулы для расчета D_A и D_B были получены в работе [23]. Если считать в (1.48), (1.49) $D_A = D_B$, то должно выполняться равенство:

$$\frac{X_2}{X_1} = \frac{C_2}{1-C_3}. \quad (1.50)$$

Если $D_A > D_B$, то из (1.48), (1.49) следует:

$$\frac{X_2}{X_1} > \frac{C_2}{1-C_3}. \quad (1.51)$$

Таблица 1.1 – Значение парциальных коэффициентов диффузии, полученные по формулам (1.46) (1.47).

Система	$D_{B3}, 10^9 \text{ м}^2/\text{с}$	$D_i, 10^9 \text{ м}^2/\text{с}$		Температура, К
In-Bi	2,30	$D_{Bi}=2,03$	$D_{In}=2,85$	393
In-Bi	1,60	$D_{Bi}=1,40$	$D_{In}=2,30$	358
In-Sn	0,78	$D_{Sn}=0,50$	$D_{In}=2,57$	418

Cd-Zn	1,87	$D_{Zn}=2,74$	$D_{Cd}=1,08$	569
Pb-Zn	0,80	$D_{Pb}=0,63$	$D_{Sn}=2,60$	473
Cd-Zn	2,00	$D_{Cd}=1,57$	$D_{Sn}=4,78$	473
Cd-Zn	0,82	$D_{Cdi}=0,63$	$D_{Sn}=2,11$	458
Bi-Cd	1,30	$D_{Bi}=0,87$	$D_{Cd}=2,09$	425
Bi-Cd	1,66	$D_{Bi}=0,96$	$D_{Cd}=3,54$	443
Bi-Cd	1,90	$D_{Bi}=1,25$	$D_{Cd}=3,93$	453
Bi-Cd	2,18	$D_{Bi}=1,38$	$D_{Cd}=4,18$	463
Bi-Sn	1,02	$D_{Sn}=2,83$	$D_{Bi}=0,68$	423
Bi-Sn	1,06	$D_{Sn}=3,15$	$D_{Bi}=0,73$	433
Bi-Sn	1,16	$D_{Sn}=3,80$	$D_{Bi}=0,85$	443

Таблица 1.2 – Значение парциальных коэффициентов диффузии, полученные по формулам (1.34) (1.35).

Система	$D_{B3} \cdot 10^9 \text{ м}^2/\text{с}$	$D_i \cdot 10^9 \text{ м}^2/\text{с}$		Температура, К
In-Bi	2,30	$D_{Bi}=1,97$	$D_{In}=2,79$	393
In-Bi	1,60	$D_{Bi}=1,31$	$D_{In}=2,21$	358
In-Sn	0,78	$D_{Sn}=-0,04$	$D_{In}=2,03$	418
Cd-Zn	1,87	$D_{Zn}=2,36$	$D_{Cd}=0,70$	569
Pb-Zn	0,80	$D_{Pb}=0,25$	$D_{Sn}=2,22$	473
Cd-Zn	2,00	$D_{Cd}=0,07$	$D_{Sn}=3,28$	473
Cd-Zn	0,82	$D_{Cdi}=-0,17$	$D_{Sn}=1,31$	458
Bi-Cd	1,30	$D_{Bi}=0,60$	$D_{Cd}=1,82$	425
Bi-Cd	1,66	$D_{Bi}=0,19$	$D_{Cd}=2,77$	443
Bi-Cd	1,90	$D_{Bi}=0,43$	$D_{Cd}=3,11$	453
Bi-Cd	2,18	$D_{Bi}=0,64$	$D_{Cd}=3,44$	463
Bi-Sn	1,02	$D_{Sn}=2,21$	$D_{Bi}=0,06$	423
Bi-Sn	1,06	$D_{Sn}=2,51$	$D_{Bi}=0,09$	433
Bi-Sn	1,16	$D_{Sn}=3,07$	$D_{Bi}=0,12$	443

Неравенство (1.51) позволяет судить о том, какой из парциальных коэффициентов будет больше. Как показали опыты по смещению инертных меток, неравенство (1.46) не для всех систем позволяет предсказать направление смещения меток.

В [119] определялись парциальные коэффициенты диффузии в системе висмут-свинец при контактном плавлении в стационарно-диффузионном режиме.

Было установлено, что $D_{Bi} > D_{Pb}$. Такое соотношение соответствует направлению смещения меток [60].

В [23] определялись парциальные коэффициенты диффузии в системах свинец-олово, висмут-олово, висмут-свинец, висмут-кадмий, индий-висмут по формулам (1.48), (1.49), хотя эти формулы являются приближенными, качественное согласие результатов для всех систем [60].

Обзор работ, посвященных изучению смещения меток в кадмий расплавах, выполнен в [107], где приводятся данные по пяти системам концентрационной зависимости парциальных коэффициентов диффузии. Наиболее плотный компонент в исследованных системах имеет меньший парциальный коэффициент диффузии (таблица 1.1-1.2). Связь парциальных коэффициентов диффузии с плотностью обусловлена, на наш взгляд, возможным сложным структурным состоянием жидкости [107,121]: существованием в ней микро группировок частиц и их диффузией.

Весьма существенным для теории жидкостей является вопрос об относительной величине парциальных коэффициентов диффузии. В твердых растворах они могут сильно отличаться друг от друга, поскольку поток вакансий в решетке компенсирует избыток частиц с большим парциальным коэффициентом диффузии, проходящих через сечение образца. В жидкости таких устойчивых во времени вакансий нет. Поэтому компенсация объемов, переносимых компонентами в разные стороны при диффузии, могла бы происходить локально. Например, молекула с большим объемом перемещается слева направо, а соответствующее по объему число меньших молекул переходит в обратном направлении. При локальной компенсации объемов оказалось бы, что $V=0$. Подтверждение такого равенства непосредственно указало бы на то, что элементарный акт диффузии в жидкости является кооперативным процессом, в котором одновременно принимает участие несколько атомов и молекул, кооперативный механизм диффузии в жидкостях аналогичен обменному механизму диффузии в твердой фазе, но включает, возможно, значительное число атомов.

Прямые измерения скорости макроскопического потока при диффузии в контактной прослойке дали ясные результаты. Установлено, что отношение парциальных коэффициентов диффузии может существенно отличаться от единицы. Это является убедительным доказательством того, что элементарный акт диффузии является по своему механизму промежуточным между кооперативным и активационным [107]. Кроме того, механизм диффузии компонентов может быть различен, при этом также $D_1/D_2 \neq 1$ [107].

Нельзя сделать однозначный вывод о том, что разность парциальных коэффициентов диффузии пропорциональна разности плотностей компонентов. Последнее указывало бы на влияние гравитационного поля на подвижность частиц в диффузионной зоне. В системах висмут-индий, висмут-олово, висмут-кадмий плотность второго компонента возрастает в таком ряде. Уменьшение разности плотностей верхнего и нижнего компонентов не приводит к уменьшению разности парциальных коэффициентов диффузии. В системе In-Sn различие парциальных коэффициентов диффузии значительно, при этом плотности компонентов отличаются ненамного. Нам представляется, что более тяжелые частицы в поле сил, обеспечивая процесс их диффузии, оказываются менее подвижными в силу их большой инертности.

Таким образом, установлено, что более плотный компонент в контактных прослойках исследованных систем имеет меньший парциальный коэффициент диффузии. Однако разность парциальных коэффициентов диффузии не пропорциональна разности плотностей компонентов. Связь парциальных коэффициентов диффузии с плотностью компонентов обусловлена характерным структурным состоянием жидкости. Отношение парциальных коэффициентов диффузии может существенно отличаться от единицы. В работе [122] выведена формула для расчета концентрационного распределения в контактных прослойках в стационарном режиме. Показано, что при равенстве парциальных коэффициентов диффузии зависимость $C(x)$ будет прямолинейной, в случае неравенства парциальных коэффициентов диффузии кривая имеет вид параболы. Различие в парциальных коэффициентах диффузии определяет степень и характер

отклонения концентрационного распределения от прямой линии. Знак разности ($D_A - D_B$) определяет знак кривизны (выпуклость или вогнутость), т.е. парабола может быть вогнутой (лежать ниже прямой) или выпуклой (лежать выше прямой). Хотя эти выводы получены для стационарного режима, они годятся и для качественной оценки результатов нестационарного режима.

Полученные результаты подтверждают то, что разность парциальных коэффициентов диффузии определяет степень отклонения кривой распределения концентраций от прямой линии. Например, в ряду систем висмут-олово, висмут-кадмий, висмут-индий наименьшая разница в значениях парциальных коэффициентов диффузии в системе висмут-индий. В контактных прослойках этой системы распределение концентрации меньше всего отличается от прямой линии. В работе [122] не обсуждается вероятность появления выпуклой и вогнутой кривых. Однако именно то, что парциальный коэффициент диффузии более плотного компонента имеет меньшее значение, определяет характер концентрационного распределения в контактных прослойках, а так же то, что градиент концентрации более плотного коэффициента на границе с его твердой фазой имеет большее значение. Получение этого вывода стало возможно только в результате нахождения численных значений парциальных коэффициентов диффузии. Проявляется единая связь между характером различия в парциальных коэффициентах диффузии, характером распределения концентрации в контактных прослойках и зависимостью коэффициента взаимной диффузии $D_{ВЗ}$ от концентрации.

Выводы из главы I

1. Проанализированы современные взгляды на природу, кинетику и механизм КП на различных стадиях его развития. Приведен краткий обзор по исследованию эффекта Киркендалла. Существующие теории о природе контактного плавления используют преимущественно диффузионное приближение.

2. При расчёте скорости контактного плавления в нестационарно-диффузионном режиме используются как коэффициенты взаимной диффузии, так и парциальные коэффициенты диффузии в жидкости D_A и D_B . В последнем случае учитывается общее смещение жидкости (при $D_A \neq D_B$) в сторону меньшего диффузионного потока.

3. Показано, что контактное плавление, осуществленное в нестационарно-диффузионном режиме, позволяет изучать диффузионные явления в двух- и более компонентных системах, а также структуры закристаллизованных контактных прослоек. Это явление в настоящее время является широко используемым физико-химическим методом для определения коэффициентов взаимодиффузии, парциальных коэффициентов диффузии, а также других важных характеристик массопереноса. Этому способствует взаимосвязь параметров контактного плавления с параметрами диаграмм состояния.

ГЛАВА II. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОПЕРЕНОСА НА КИНЕТИКУ КОНТАКТНОГО ПЛАВЛЕНИЯ

2.1 Теоретические основы электропереноса

Электроперенос проявляется при пропускании ПЭТ через среды с преимущественно электронной проводимостью. Его проявление заключается в том, что возникает поток ионов, скорость которого пропорциональна напряженности поля E , при условии наложения электрического поля. В бинарном расплаве ЭП сводится к движению ионов примеси, содержащихся в нем.

Немаловажный интерес представляет практическое использование явления ЭП, главной задачей которого является глубокая очистка жидких металлов [107,123-126]. Изучение этого явления позволит получить важные сведения о жидких металлах, которые представляют интерес для электронной теории металлов.

Подвижность ионов в жидких металлах определяется соотношением:

$$u = \frac{v_i}{E}$$

где v_i - скорость ионов i -го компонента, E – напряженность электрического поля, которая достигает величины $5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{см}^2}{\text{В} \cdot \text{с}}$ Вi в Ga [107], что в свою очередь превышает их подвижность в водных растворах на порядок. При этом скорости движения ионов при ЭП весьма малы в отличие от чисто диффузионной скорости.

Так, при удельном сопротивлении $\rho = 30 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ и плотности тока $j = 1000 \frac{\text{А}}{\text{см}^2}$

напряженность поля составляет всего $E = 0,03 \frac{\text{В}}{\text{см}}$ и при подвижности $\sim 10^{-3} \frac{\text{см}^2}{\text{В} \cdot \text{с}}$

скорость движения ионов равна $3 \cdot 10^{-5} \frac{\text{см}}{\text{с}}$ [107].

При выборе соответствующих условий имеет место заметный перенос вещества не только в жидком, но и в твердом металле. Так, при пропускании ПЭТ через вольфрамовую проволоку (раскаленную до нескольких тысяч градусов) ее площадь поперечного сечения увеличивается у отрицательного и гораздо уменьшается у положительного полюса. Подобная закономерность наблюдалась и в проволоках из Pt, Mo, Fe, Ta и Ni. Помимо этого, существует и ЭП в обратном (противоположном) направлении, т.е. к аноду, это было обнаружено для чистых металлов Cu, Zn, Au, Cd, Al, Sb, Pd [123, 124], чего не наблюдается при переменном токе.

Согласно [107,123-126], механизм ЭП в металлах обусловлен действием на ионы двух сил, которые пропорциональны напряженности электрического поля E .

Первая сила определяется собственным зарядом иона Z_i , который равен тому числу электронов, которые отданы или находятся в зоне проводимости. Она равна $F_{II} = eEZ_i$, и всегда направлена к катоду.

Вторая сила, действующая на ионы, обусловлена передачей импульса электрона при рассеянии и рассеянием электронов проводимости. Эту силу называют силой "электронного ветра" и она всегда направлена к аноду.

Результирующая этих двух сил (силы поля и электронного ветра), в зависимости от условий, может иметь разные направления.

Белашенко Д.К. в своих работах [107,126] разработал количественную

теорию ЭП в металлах и полупроводниках (в жидком состоянии), а в твердых металлах и полупроводниках Фикс В.Б [123].

Приведем кратко основные положения ЭП в расплавах [107,126].

Условием механического равновесия образца для системы ионов в постоянном электрическом поле является соотношение:

$$\sum_i (F_{\text{ип}} + F_{\text{эв}}) N_i = 0, \quad (2.1)$$

где $F_{\text{ип}}$ - сила, действующая со стороны поля E , $F_{\text{эв}}$ - сила электронного ветра, N_i - число всех частиц. Сложение всех сил ведется по всем частицам имеющимся в расплаве.

Сила, которая обусловлена рассеянием электронов на ионах и пропорциональна сечению рассеяния электронов σ_i , является силой электронного ветра:

$$F_{\text{эв}} = -qeE\sigma_i, \quad (2.2)$$

где q - коэффициент пропорциональности; e - заряд электрона, σ_i - эффективное сечение рассеяния электронов на ионах [124] или согласно [127] - "коэффициент трения между электронами проводимости и ионами", эта величина характеризует передачу потока импульса электронов к потоку импульса ионов определенного сорта.

Сила электрического поля, определяется собственным зарядом частиц Z_i

$$F_{\text{ип}} = eEZ_i, \quad (2.3)$$

Подставляя последние два уравнения в (2.1), получим

$$eE(\sum_i N_i Z_i - q \sum_i N_i \sigma_i) = 0. \quad (2.4)$$

Следовательно коэффициент пропорциональности в (2.2):

$$q = \bar{Z} / \sigma,$$

где $\bar{Z} = \sum_i x_i Z_i$ - среднее значение заряда иона; $\sigma = \sum_i x_i \sigma_i$ - среднее сечение рассеяния электронов проводимости; x_i - атомная доля. Тогда получим:

$$F_{iэв} = -eE\bar{Z}\sigma_i / \sigma. \quad (2.5)$$

Можно записать

$$\sigma = \frac{1}{n_a \ell},$$

где $n_a = \frac{N}{V}$ - число рассеянных частиц в единице объема, $a \ell$ - длина свободного пробега электронов.

Подставляя это в коэффициент пропорциональности q получим:

$$q = \frac{\bar{Z}}{\sigma} = \bar{Z}n_a \ell = n_e \ell. \quad (2.6)$$

где n_e - число электронов в единице объема.

Следовательно, сила электронного ветра будет равна:

$$F_{iэв} = -eEn_e \ell_i \sigma. \quad (2.7)$$

Это выражение впервые получил В.Б.Фикс [128].

С учетом (2.2) и (2.5) полная результирующая сила F_i , которая действует на ион i -го компонента, будет равна:

$$F_i = eE\left(Z_i - \frac{\sigma_i \bar{Z}}{\sigma}\right) = eEZ_i^*, \quad (2.8)$$

где Z_i^* эффективный заряд i -го компонента, и равен:

$$Z_i^* = Z_i - \sigma_i \bar{Z} / \sigma, \quad (2.9)$$

Это соотношение для теории ЭП впервые получил Д.К. Белащенко [107]. Ранее в своих работах [128, 129] В.Б. Фикс и П.Мангельсдорф получили подобные выражения для эффективного заряда.

В расплавах, при изучении явлений переноса в жидких металлических

системах, необходим учет состояния, в котором присутствуют ионы компонентов. Согласно [107], частицы расплава отличаются собственными зарядами и сечениями рассеяния. Помимо этого, в расплаве А-В вполне может быть образование ассоциатов $A_m B_n$, и в определенной области у атома примеси может образоваться "комплекс", который содержит атом примеси и атомы растворителя. Эти комплексы образуются в жидких щелочных металлах и в случае растворов Cd, Tl и Pb.

Согласно Д.К. Белащенко, в таких полигенных растворах число компонентов расплава гораздо меньше числа типов рассеивающих центров. Здесь такими растворами могут являться водные растворы электролитов, где свободные атомы (молекулы) гидроксида (НОН) водорода и молекулы воды, имеют разные свойства. Так, например в [126] растворах Bi-BiI₃ висмут присутствует в виде двух сортов ионов: Bi⁺ и Bi³⁺, а в системах Tl-S и Tl-Se, таллий помимо заряженных состояний (Tl⁺ и Tl³⁺) находится в виде нейтрального атома или молекулы.

Таким образом, все металлические расплавы – это моногенные растворы [107], в которых все атомы одного компонента в определенный момент времени обладают абсолютно одинаковыми диффузионными параметрами и рассеивающими способностями. В таком растворе число компонент совпадает с числом типов рассеивающих центров, а зависимости \bar{Z} и σ от атомных долей носят линейный характер. В жидких металлах массоперенос осуществляется благодаря непрерывному тепловому дрейфу. Теоретическое описание ЭП в твердых телах не используется при исследовании ЭП в металлических расплавах [106,123,125,126].

Для моногенного раствора средний заряд иона равен $\bar{Z} = Z_1 x_1 + Z_2 x_2$, а среднее

сечение рассеяния электронов $\sigma = \sigma_1 x_1 + \sigma_2 x_2$, где Z_1, Z_2 - заряды компонентов, σ_1, σ_2 - сечения рассеяния компонентов, x_1, x_2 - атомные доли компонентов, следовательно, подставляя это (2.9) и расписывая для каждой компоненты, можно записать:

$$Z_1^* = \frac{x_2(\sigma_2 Z_1 - \sigma_1 Z_2)}{x_1 \sigma_1 + x_2 \sigma_2} = -\frac{x_2}{x_1} Z_2^*; \quad (2.10)$$

$$Z_2^* = \frac{x_1(\sigma_1 Z_2 - \sigma_2 Z_1)}{x_1 \sigma_1 + x_2 \sigma_2} = -\frac{x_1}{x_2} Z_1^*; \quad (2.11)$$

$$x_1 Z_1^* + x_2 Z_2^* = \bar{Z}_i^* = 0. \quad (2.12)$$

Эти результаты вполне согласуются с раствором, в котором любое число компонент.

Записав (2.10) и (2.11) в виде $Z_1^* = ax_2 / (1 - bx_2)$

$$Z_1^* = \frac{(Z_1 \sigma_2 / \sigma_1 - Z_2)}{1 - (1 - \sigma_2 / \sigma_1)x_2} \cdot x_2, \quad (2.13)$$

$$Z_2^* = \frac{(Z_1 \sigma_1 / \sigma_2 - Z_2)}{1 - (1 - \sigma_2 / \sigma_1)x_1} \cdot x_1, \quad (2.14)$$

можно сделать вывод: если в бинарной системе Z_1, Z_2 и σ_2/σ_1 постоянны, тогда (2.13), (2.14) это уравнения гиперболы:

$$Z_{1(2)}^* = \frac{ax_{2(1)}}{1 - bx_{2(1)}}. \quad (2.15)$$

Анализ работ [123,130-133] показал, что данное уравнение (2.15) отлично согласуется с экспериментальными результатами для бинарных металлических систем: Cd-Bi, Cd-Sn, Cd-Pb, и не согласуются в системах Pb-Bi, Sn-Pb, Sn-Bi, Sn-Zn.

Разбавленные растворы р-металлов средней части периодической таблицы Менделеева являются наиболее простым случаем для анализа выражений (2.13),

(2.15), это металлы: Cd, Pb, Zn, Sn, Bi и др.

Из формулы (2.13) для примеси при $x_2 \rightarrow 1$ получаем выражение:

$$Z_1^* = Z_1 - Z_2 \frac{\sigma_1}{\sigma_2}. \quad (2.16)$$

Аналогичное выражение получим при $x_1 \rightarrow 1$

$$Z_2^* = Z_2 - Z_1 \frac{\sigma_2}{\sigma_1}. \quad (2.17)$$

Автор [107] предположил, что в имеющихся растворах эффективные заряды Z_i равны номеру группы элемента в периодической таблице Менделеева, а сечение рассеяния σ_i пропорционально Z_i^2 . Используя это, выражение (2.16) примет вид:

$$Z_1^* = Z_1 - \frac{Z_1^2}{Z_2}. \quad (2.18)$$

Данные, полученные по (2.18), согласуются с экспериментальными результатами для моногенных растворов Ga и Bi в Sn, Sn и Pb, Cd и Zn в Pb, а также для моногенных растворов Se в Bi и Pb. Несмотря на это, формула (2.18) не согласуется с экспериментальными результатами для примесей благородных (Au, Ag) и переходных (Fe, Ni, Co) металлов, а также для моногенных растворов на основе ртути и галлия.

В силу того, что величина σ среднее сечение рассеяния электрона (на одной частице), то исходя из этого общее сечение рассеяния на всех частицах равно:

$$\sigma N = \bar{\sigma} = \sigma_1 N_1 + \sigma_2 N_2, \quad (2.19)$$

а для числа молей $\nu_i = \frac{N_i}{N_A}$ (N_A – постоянная Авогадро)

$$\bar{\sigma} = \sigma_1 \nu_1 + \sigma_2 \nu_2, \quad (2.20)$$

т.е. величина $\bar{\sigma}$ определяется составом данного металлического расплава.

Таким образом, сечения σ_i имеет смысл парциального атомного сечения рассеяния, а общее сечение рассеяния $\bar{\sigma}$ является экстенсивным свойством данной системы.

При постоянных значениях давления и температуры из выражения (2.20) вытекает:

$$d\bar{\sigma} = \sigma_1 dn_1 + \sigma_2 dn_2, \quad (2.21)$$

а при переходе к атомным долям и сечениям, которые рассчитываются на одну частицу:

$$d\sigma = \sigma_1 dx_1 + \sigma_2 dx_2. \quad (2.22)$$

Следовательно, можно записать, что для полного собственного заряда \bar{Z}

$$d\bar{Z} = Z_1 dx_1 + Z_2 dx_2. \quad (2.23)$$

Используя (2.9), (2.22) и (2.23) можно получить выражение:

$$\sum_i Z_i^* dx_i = d\bar{Z} - \frac{\bar{Z}}{\sigma} d\sigma, \quad (2.24)$$

которое может принять вид:

$$d \ln \sigma = d \ln \bar{Z} - \frac{\sum_i Z_i^* dx_i}{\bar{Z}}, \quad (2.25)$$

но, так как $Z_1^* = -\frac{x_2}{x_1} Z_2^*$, тогда (2.25), примет вид:

$$d \ln \sigma = d \ln \bar{Z} + \frac{Z_2^* dx_1}{\bar{Z} x_1}. \quad (2.26)$$

Выражение (2.26) можно переписать в виде:

$$\frac{Z_2^*}{x_1} = \bar{Z} \left(\frac{d \ln \bar{Z}}{dx_1} - \frac{d \ln \sigma}{dx_1} \right) \quad (2.27)$$

при этом величину σ заменить формулой для удельного электросопротивления [134]:

$$\rho = \frac{3\pi^2 \hbar N_A}{e^2 k_F^2 g^2 V} \sigma, \quad (2.28)$$

где k_F - волновой вектор ферми-электронов, который равен $k_F = 2\pi \left(\frac{3N_A \bar{Z}}{8\pi V} \right)^{1/3}$, g - фактор, который учитывает отклонение плотности состояния электронов на уровне Ферми [134] ($g = 1$ в приближении модели свободных электронов), V - атомный объем, то после математических преобразований можно получить [135]:

$$\frac{Z_2^*}{x_1} = \frac{Z_2 - Z_1}{3} + \bar{Z} \left(\frac{d \ln \rho}{dx_1} + \frac{1}{3} \cdot \frac{d \ln V}{dx_1} + 2 \frac{d \ln g}{dx_1} \right). \quad (2.29)$$

Если при каких-то определенных концентрациях в данной двойной системе, правая часть выражения (2.29) обращается в 0, то, следовательно, и $Z_1^* = Z_2^* = 0$, данное выражение является условием инверсии направления ЭП, т.е. перемены знака Z_2^* с положительного на отрицательный и наоборот.

В случае, если $g(x) = const$, выражение (2.29) принимает вид:

$$\frac{Z_2 - Z_1}{3} = -\bar{Z} \left(\frac{d \ln \rho}{dx_1} + \frac{1}{3} \cdot \frac{V_2 - V_1}{V} \right), \quad (2.30)$$

а в частном случае, когда $Z_1 = Z_2$ в точке инверсии

$$\frac{d \ln \rho}{dx_1} + \frac{1}{3} \cdot \frac{V_2 - V_1}{V} = 0. \quad (2.31)$$

Если же $V = const$, $Z_1 = Z_2$, и $g = const$, то при $Z_2^* = 0$, следует:

$$\frac{d \ln \rho}{dx_1} = 0. \quad (2.32)$$

Данное выражение (2.32) является условием инверсии ЭП предложенное Е.И. Харьковым [106].

В случае, когда изменяется направление движения компонентов расплава в постоянном электрическом поле при условии изменения концентрации это явление называется инверсией ЭП. Инверсия ЭП экспериментально обнаружена в системах Cd-Zn и Al-Zn [136], K-Na [137] и в амальгамах Na, K, Ba [138].

Таким образом, в жидких металлических растворах существуют две силы, которые действуют на переносимый ион. При этом, экспериментальные результаты по ЭП в жидком растворе не оценивают вклад постоянного электрического тока на гидродинамический компенсирующий поток (подобный эффекту Киркендала для твердых тел). Это не учитывается в теоретических работах по ЭП. Поэтому необходимо учитывать существование общего гидродинамического течения жидкости в зоне контакта (массопереноса).

Большой научный и практический интерес представляет совместное изучение явления контактного плавления и электропереноса, т.к. это позволит развить исследования по КП, т.е. изучить структуру и свойства контактных прослоек.

2.2 Влияние электропереноса на кинетику контактного плавления бинарных металлических систем

С точки зрения теории и практики совместное изучение двух явлений: КП и ЭП. Главной целью исследования этих двух явлений является определение таких характеристик расплавов металлов как эффективные заряды и эффективные коэффициенты диффузии. Систематическое исследование в этом направлении для двух- и более компонентных металлических систем в работах [139-152] и др.

Рассмотрим некоторые из них.

Используя методику, изложенную в [22], автор работы исследовал ряд бинарных эвтектических систем, приведем некоторые из них: In-Bi, In-Sn, Bi-Cd, Bi-Sn, Bi-Zn, Pb-Bi, Sn-Zn. Выбор данных систем связан с тем, что в них наиболее

ярко проявляется влияние ЭП на процесс КП, а также сплавы данных систем имеют практическую значимость при пайке, к тому же сплавы на основе системы Pb-Vi, а именно эвтектики этой системы используются в качестве теплоносителей в ядерных реакторах.

В системе In-Vi имеются два интерметаллида: InVi и In₂Vi согласно диаграммам состояния, температура эвтектики $T_{ЭВТ} = 72^{\circ}C$. Эксперименты проводились на $2^{\circ}C$ выше температуры более легкоплавкой эвтектики, плотность тока $j = 0,5 \frac{A}{мм^2}$. На рисунке 2.1. приведены зависимости $\delta^2(\tau)$ при различных направлениях ЭП. Как видно из рисунка стационарное состояние в данной системе при данной температуре наступает примерно через 25 ч. Напомним, что это состояние когда: $J_D = -J_{ЭП}$.

Зависимости $\delta^2(\tau)$ в системе In-Sn при различных направлениях ЭП представлена на рисунке 2.2., температура проведения эксперимента составляла $121^{\circ}C$, что на $3^{\circ}C$ выше эвтектической, плотность тока составляла $j = 0,5 \frac{A}{мм^2}$.

На рисунке 2.3 приводятся результаты исследования зависимости $\delta^2(\tau)$ в системе Vi-Cd, при температуре $152^{\circ}C$. Отметим, что данная система является простой эвтектической системой в отличие от предыдущих двух, а температура эвтектики составляет $T_{ЭВТ} = 146^{\circ}C$. Плотность тока пропускаемого через контактную прослойку составляла $j = 0,5 \frac{A}{мм^2}$.

Система Vi-Pb характеризуется перитектической реакцией при температуре $184^{\circ}C$, а эвтектика кристаллизуется при температуре $125^{\circ}C$. На рисунке 2.4 представлена зависимость $\delta^2(\tau)$ для этой системы при температуре эксперимента $140^{\circ}C$.

На рисунке.2.5 приведена зависимость $\delta^2(\tau)$ для системы Bi-Sn. Эта система является простой эвтектической системой с минимумом на диаграмме состояния при температуре $T_{ЭВТ} = 139^0 C$, а экспериментальная температура равна $145^0 C$.

Зависимость $\delta^2(\tau)$ для системы Bi-Zn представлена на рисунке 2.6. Фазовая диаграмма данной системы является монотектическим типом диаграмм состояния без промежуточных фаз, но имеющая купол расслоения и две эвтектики, наинизшая из которых $T_{ЭВТ} = 254^0 C$. Эксперименты в данной системе проводились при температуре $260^0 C$.

Зависимость $\delta^2(\tau)$ в системе Zn-Sn представлена на рисунке 2.7. температура, при которой проводились эксперименты в этой системе равна $200^0 C$, а температура эвтектики $T_{ЭВТ} = 198.5^0 C$.

Отметим, что во всех перечисленных системах опыты проводились при разных направлениях ЭП, плотность тока при этом равна $0,5 \frac{A}{мм^2}$.

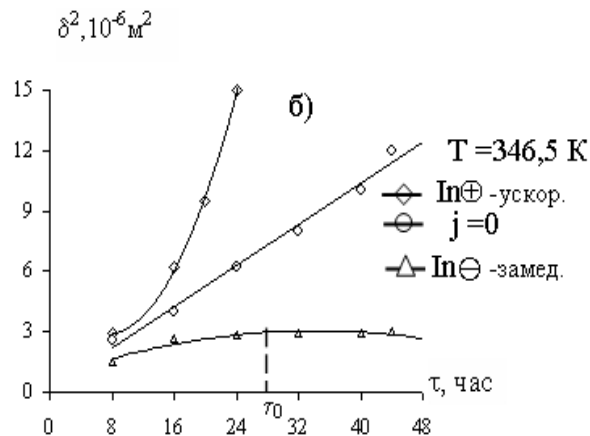
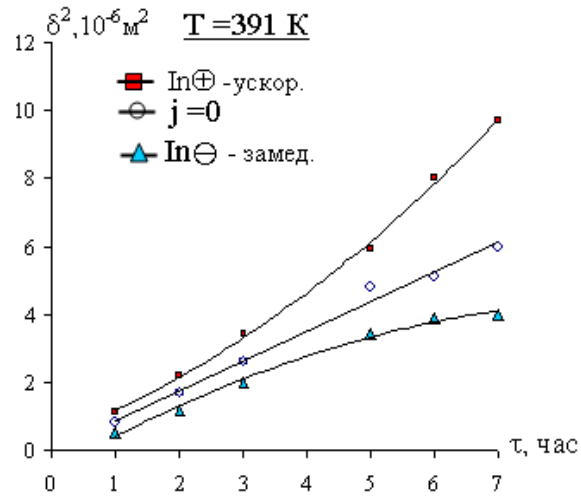
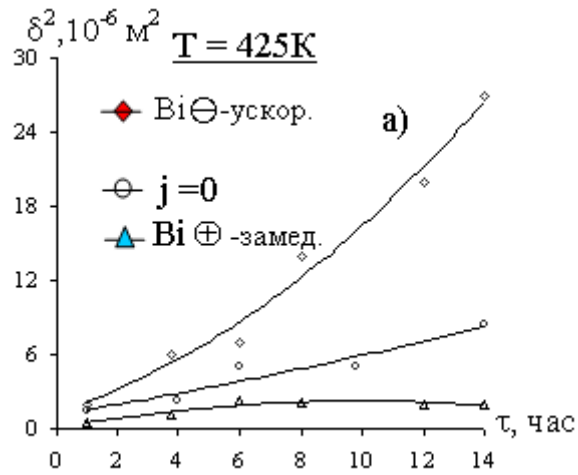
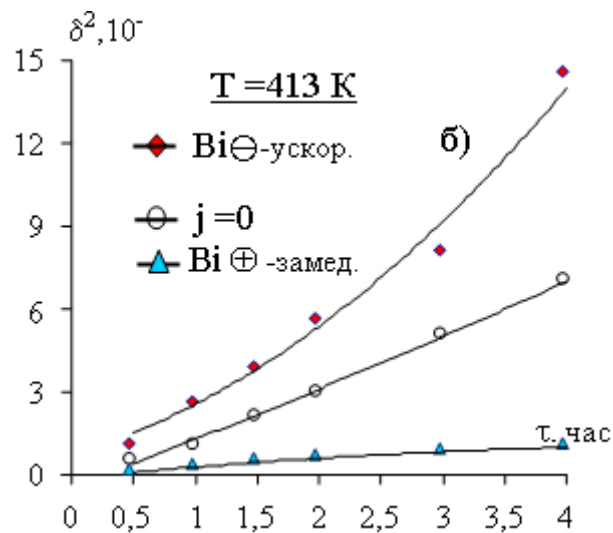
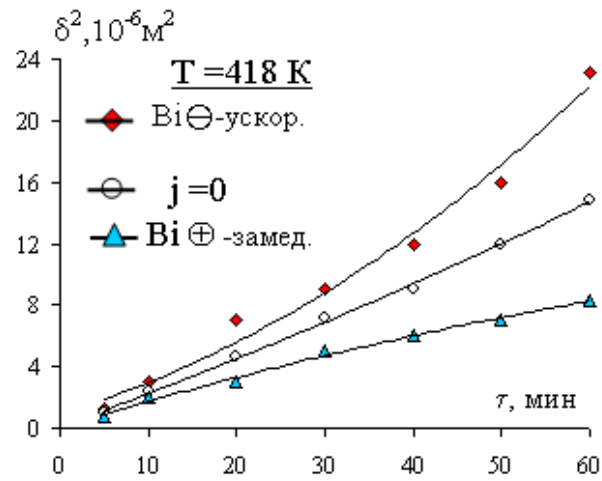
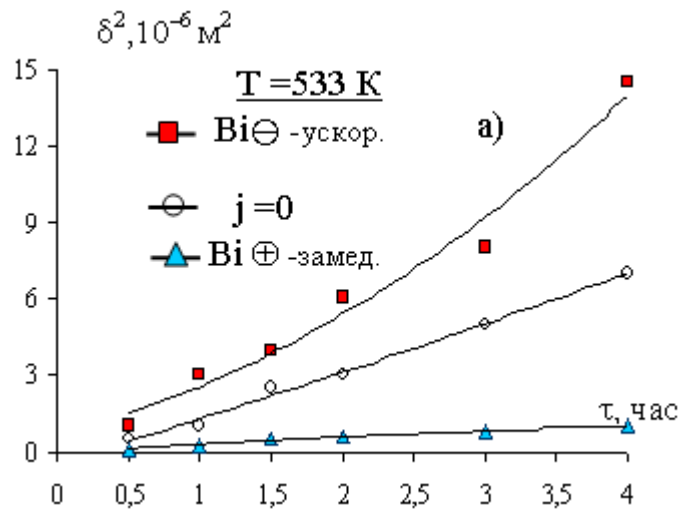
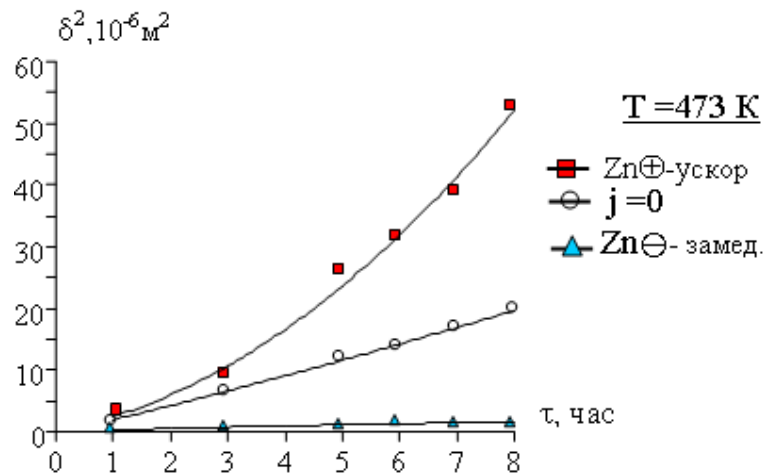


Рисунок 2.1 Зависимость $\delta^2(\tau)$ в системе In-Bi

Рисунок 2.2. Зависимость $\delta^2(\tau)$ в системе In-SnРисунок 2.3. Зависимость $\delta^2(\tau)$ в системе Bi-Cd,Рисунок 2.4. Зависимость $\delta^2(\tau)$ в системе Bi-Pb.

Рисунок 2.5. Зависимость $\delta^2(\tau)$ в системе Bi-SnРисунок 2.6. Зависимость $\delta^2(\tau)$ в системе Bi-Zn.Рисунок 2.7. Зависимость $\delta^2(\tau)$ в системе Sn-Zn

Приведенные на рисунке 2.8 фотографии шлифов контактных прослоек полученных в различных вариантах эксперимента, подтверждают существенное влияние ЭП на кинетику КП в бинарной системе Sn-Zn.

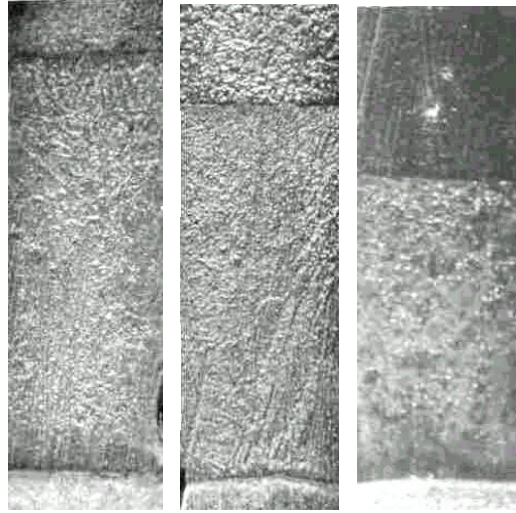


Рисунок 2.8. Фото шлифов контактных прослоек в системе Sn-Zn.

$$T_{OH} = 200^{\circ}C, \tau = 8 \text{ ч.}, j = 0,5 \frac{A}{\text{мм}^2}.$$

Как показывают зависимости $\delta^2(\tau)$ на рисунках 2.1-2.7, наблюдаются отклонения закона роста жидкой фазы от параболического на всех токовых образцах при высоких временах контактного плавления. Так как вклад потока ЭП ($J_{\text{ЭП}}$) в общий поток при малых временах опыта незначителен и определяющее значение имеет только поток обусловленный градиентом концентрации, то есть $J_{\text{диф}} = -\tilde{D}\nabla C$. С увеличением продолжительности опыта диффузионный поток начинает убывать, а поток ЭП становится определяющим. Это не противоречит исследованиям в [153,154].

Нельзя исключить тот факт, что величина ∇C вблизи границы раздела кристалл-жидкость под действием ЭП может измениться, что в свою очередь скажется на плавлении твердой фазы. Можно сделать вывод, что эта величина

зависит от плотности и направления ЭП. Однозначно можно сказать, что под действием ЭП происходит как изменение свойств, так и структурное состояние контактной прослойки, которая находится еще в жидком состоянии, т.е. ЭП способствует образованию кластеров в жидкости и «гомогенизации».

Данные представленные на рисунках 2.1-2.7 могут использоваться для определения эффективных зарядов ионов компонентов [141-143], а также разнообразных диффузионных характеристик в бинарных металлических системах при наличии ЭП.

В случае, когда температура опыта больше температуры эвтектики и КП проводится в НДР и при наличии ЭП, общий поток J для одномерного случая имеет вид:

$$J = -\tilde{D} \frac{\partial C}{\partial x} \pm \frac{eEZ_i^*}{kT} D_i^* C_i. \quad (2.33)$$

Так как при малых толщинах прослойки, концентрационное распределение внутри самой контактной прослойки линейное [20,155], то уравнению (2.33) примет вид:

$$J = -\tilde{D} \frac{\Delta C}{\Delta x} \pm \frac{eEZ_i^*}{kT} D_i^* C_i, \quad (2.34)$$

где $\Delta C = C_3 - C_2$ - разность ликвидусных концентраций, Δx - протяженность контактной прослойки.

При этом, если иметь в виду скорость границы ν и концентрацию $(1 - C_2)$ на ней, то поток через эту границу равен:

$$J = \nu(1 - C_2). \quad (2.35)$$

Расписывая это для каждого потока (ускоряющий и замедляющий) и используя (2.34) получаем:

$$J^+ = v^+(1 - C_2) = -\tilde{D} \frac{\Delta C}{\Delta x^+} + \frac{eEZ_i^*}{kT} D_i^* C_i, \quad (2.36)$$

$$J^- = v^-(1 - C_2) = -\tilde{D} \frac{\Delta C}{\Delta x^-} - \frac{eEZ_i^*}{kT} D_i^* C_i, \quad (2.37)$$

где J^+ и J^- - ускоряющий и замедляющий потоки ЭП, Δx^+ , Δx^- - протяженности контактных прослоек при ускоряющем и замедляющем направлении ЭП соответственно.

Выражая из (2.36) и (2.37) $(-\tilde{D}\Delta C)$ получим:

$$-\tilde{D}\Delta C = v^+ \Delta x^+ (1 - C_2) - \frac{eEZ_i^*}{kT} D_i^* C_i \Delta x^+, \quad (2.38)$$

$$-\tilde{D}\Delta C = v^- \Delta x^- (1 - C_2) + \frac{eEZ_i^*}{kT} D_i^* C_i \Delta x^-, \quad (2.39)$$

и приравнивая правые части этих уравнений можно получить:

$$(1 - C_2)(v^+ \Delta x^+ - v^- \Delta x^-) = \frac{eEZ_i^*}{kT} D_i^* C_i (\Delta x^+ + \Delta x^-). \quad (2.40)$$

Из (2.40) можно получить выражения для нахождения эффективного заряда Z_i^* :

$$Z_i^* = \frac{(1 - C_2)(v^+ \Delta x^+ - v^- \Delta x^-)kT}{D_i C_i eE(\Delta x^+ + \Delta x^-)}. \quad (2.41)$$

Так как, при пропускании ПЭТ происходит отклонение закона роста контактной прослойки от параболического, то можно записать общее уравнение для нахождения протяженности диффузионной зоны в контактной прослойке:

$$\Delta x^\pm = k_1 \tau^{1/2} \pm k_2 \tau^n, \quad (2.42)$$

где k_1 , k_2 - некоторые константы скорости роста диффузионной зоны контактных прослоек под действием градиента концентрации и ЭП соответственно.

Поскольку скорость контактного плавления, согласно формуле (2.42)

выражается как:

$$v^{\pm} = \frac{d(\Delta x^{\pm})}{d\tau} = \frac{1}{2}k_1\tau^{-1/2} \pm nk_2\tau^{n-1}, \quad (2.43)$$

где n принимает любые значения $n > 0$,

При этом можно найти выражения для констант k_1 и k_2 :

$$k_1 = (\Delta x^+ + \Delta x^-)/(2\tau^{1/2}), \quad (2.44)$$

$$k_2 = (\Delta x^+ - \Delta x^-)/(2\tau^n). \quad (2.45)$$

После математических преобразований, используя (2.42)-(2.45), можно получить выражение для разности $(v^+\Delta x^+ - v^-\Delta x^-)$:

$$v^+\Delta x^+ - v^-\Delta x^- = \frac{(\Delta x^+)^2 - (\Delta x^-)^2}{4\tau} \cdot (2n + 1). \quad (2.46)$$

Подставляя это выражение в (2.41), с учетом (2.44) и (2.45) получим выражение для эффективного заряда Z_i^* :

$$Z_i^* = \frac{(1 - C_2)(\Delta x^+ - \Delta x^-)kT}{4\tau D_i^* C_i e E} (2n + 1), \quad (2.47)$$

где k - постоянная Больцмана; T - температура проведения эксперимента; D_i^* - коэффициент самодиффузии; E - напряженность электрического поля и e - заряд электрона.

Расчеты эффективного заряда этой формуле не совсем согласуются с литературными данными, но это выражение можно использовать в случае контактного плавления в НДР для оценки эффективных зарядов ионов.

Протяженности контактных прослоек в токовых режимах можно легко найти из эксперимента по КП, а показатель n , можно рассчитать используя современные пакеты программ и данных из эксперимента.

При всем этом мы можем получить выражение для расчета эффективным

коэффициентом диффузии \tilde{D}_{ϕ} при ЭП, используя (2.36) и (2.37).

Если сложить эти два уравнения (2.36) и (2.37), то получим:

$$(1 - C_2)(v^+ - v^-) = \tilde{D}_{\phi}(C_3 - C_2) \frac{\Delta x_+ + \Delta x^-}{\Delta x^+ \cdot \Delta x^-}, \quad (2.48)$$

откуда получим:

$$\tilde{D}_{\phi} = \frac{(1 - C_2)(v^+ - v^-)\Delta x^+ \cdot \Delta x^-}{(C_3 - C_2)(\Delta x_+ + \Delta x^-)}. \quad (2.49)$$

Если (2.42) и (2.43) подставить в (2.49) то получим:

$$\tilde{D}_{\phi} = \frac{(1 - C_2)\Delta x^+ \cdot \Delta x^-}{2\tau(C_3 - C_2)}. \quad (2.50)$$

Расчеты проведенные по этой формуле проводились для ряда бинарных эвтектических систем Bi-Cd, Bi-Sn, Cd-Sn, Cd-Pb. Оказалось, что значения согласуются с литературными данными [107,125,126].

Так в работе [156] обнаружили, что постоянный электрический ток, в зависимости от своего направления, может как ускорять, так и замедлять скорость КП веществ металлов в НДР, но при этом приводит при определенных условиях к явлению, которое названо «электроконтактной кристаллизацией» (ЭКК), при этом температура опыта не меняется. (В работе [156] автор провел все эксперименты и участвовал в теоретическом описании полученных результатов).

Явление ЭКК наблюдается в контактной прослойке, которая получена при ускоряющем направлении тока при изменении его полярности на торцах компонента. Это изменение необходимо произвести сразу, как наступит стационарное состояние в образце, через которого течет ток в замедляющем режиме (рисунок 2.9, δ^*). Отметим, что это состояние (стационарное) достигается при равенстве двух встречных потоков диффузии и электропереноса, то есть:

$$\tilde{D} \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{eEZ_i^*}{kT} D_i^* C_i.$$

Экспериментально данное явление ЭКК показано на рисунок 2.9. На котором представлены структуры полученных контактных прослоек в системах: Bi-Cd, Bi-In, Pb- Bi.

Результаты рентгеноспектрального анализа для контактной прослойки в системе In-Bi изображены на рисунке 2.10. Анализ показал: “a” - соединение In_2Bi , получено в результате кристаллизации, “δ” - α-твердый раствор на основе In.

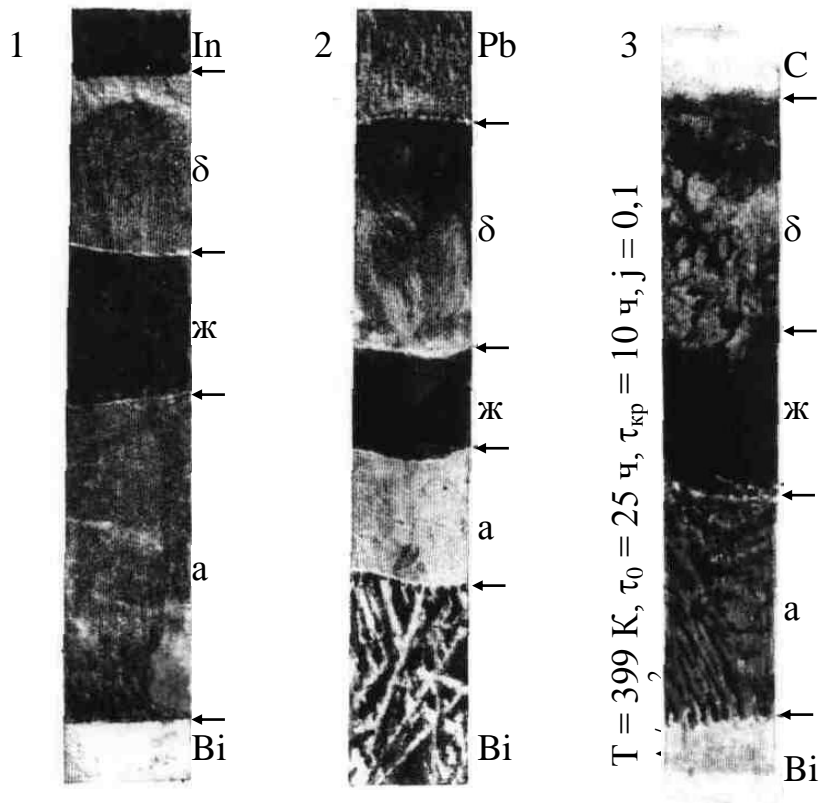


Рисунок 2.9 Структуры контактных прослоек, полученных при ЭКК в системах: Bi-In, Bi-Pb и Bi-Cd; а - кристалл со стороны висмута; б - со стороны индия, свинца и кадмия; х 25

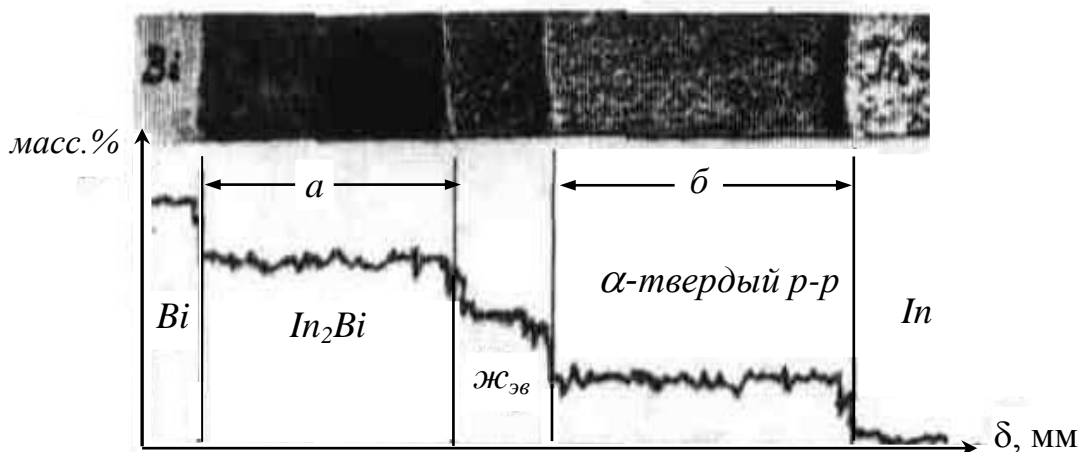


Рисунок 2.10. Структура контактной прослойки, полученной электроконтактной кристаллизацией и концентрационное распределение в системе In-Bi ($T=74^{\circ}\text{C}$)

На рисунке 2.11 представлена зависимость $\delta^2(\tau)$ в прослойке системы In-Bi, авторов [140,158]. На наш взгляд представляет интерес исследования $\delta^* > \delta^{**}$, где δ^* и δ^{**} - установившаяся толщина контактной прослойки при замедляющем направлении ЭП и – протяженность диффузионной зоны, которая образуется в результате изменения направления ЭП.

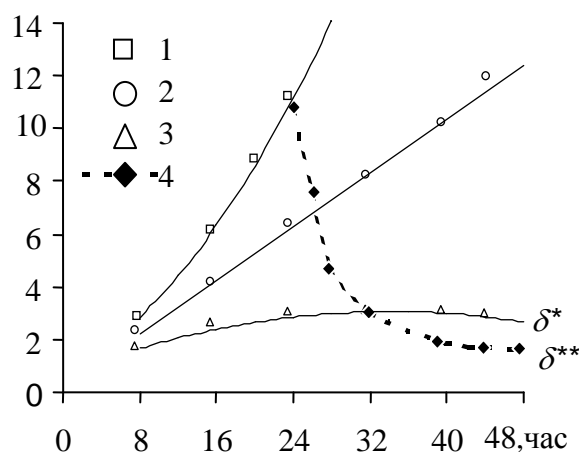


Рисунок 2.11. Зависимости $\delta^2(\tau)$ в прослойке системы In-Bi; [140,158]

$T = 74^{\circ}\text{C}$, $j = 0.5 \frac{\text{A}}{\text{мм}^2}$; 1- ускоряющий режим КП; 3- замедляющий режим

КП; 2 – тока нет ($j = 0$); 4 – кинетика ЭКК.

Этот факт [157,158] можно объяснить следующим образом.

В случае наступлении стационарного состояния, должно выполняться равенство встречных потоков диффузии и ЭП, то есть $\tilde{D} \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{eEZ_i^* C_i D_i^*}{kT}$ [126].

Таким образом, внутри жидкой прослойки при постоянной температуре должно выполняться равенство:

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{eEZ_i^* C_i D_i^*}{\tilde{D}kT} = const. \quad (2.51)$$

Предположим, что $\frac{\partial C}{\partial x} \approx \frac{C_3 - C_2}{\delta}$, где C_3 и C_2 – ликвидусные концентрации, то согласно (2.51) вытекает, что прослойка не должна расти, то есть $\delta = const$. Отсюда следует равенство $\delta^* = \delta^{**}$, поскольку при определенном градиенте концентрации равновесие наступает в каждой прослойке. Следовательно, чтобы объяснить неравенство $\delta^* < \delta^{**}$ нужно предположить, что изменяется и градиент концентрации вблизи границы. Другими словами, граничные градиенты концентрации при кристаллизации и плавлении различны.

Рассмотрим систему In-Bi, а именно границу раздела висмут-жидкость (рисунки 2.12).

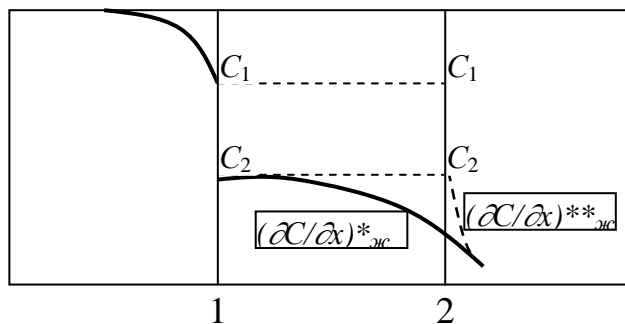


Рисунок 2.12. Схема границ Bi –жидкость (1) и In_2Bi –жидкость (2)

В случае равновесия имеем:

$$D_{Bi} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{Bi} - D_{жс} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{жс}^* = j_{\text{Э}}, \quad (2.52)$$

где $D_{Bi} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{Bi}$ и $D_{жс} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{жс}^*$ - потоки атомов висмута в твердом висмуте и в жидкости вблизи границы соответственно, $j_{\text{Э}}$ - поток за счет ЭП.

Отсюда следует, что:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{жс}^* = \frac{j_{\text{Э}} - D_{Bi} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{Bi}}{D_{жс}}. \quad (2.53)$$

Рассматривая границу, которая образовалась в процессе кристаллизации, а эта граница $\text{In}_2\text{Вi}$ - жидкость (рисунок 2.12), можно предположить, что поток в твердой фазе отсутствует, поэтому:

$$D_{жс} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{жс}^{**} = j_{\text{Э}}, \quad \text{или} \quad \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{жс}^{**} = \frac{j_{\text{Э}}}{D_{жс}}. \quad (2.54)$$

Сравнивая это и (2.53) получим:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{жс}^{**} > \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{жс}^* \quad (2.55)$$

Отсюда следует, что $\delta^* > \delta^{**}$ и обнаруженный эффект ЭКК согласуется с результатами, которые получены в работе [159].

Авторы [23,59] в процессе изучения взаимной диффузии методом КП наблюдали перемещение инертных меток, в качестве которых использовали серебряные опилки, внесенные в зону контакта двух образцов. Данное перемещение объясняется неравенством парциальных коэффициентов диффузии D_1 и D_2 , которое приводит к неодинаковости встречных потоков.

Поэтому при совместном исследовании диффузии методом КП и ЭП необходимо учитывать, что скорость перемещения инертных меток, помещенных

в зону первоначального контакта [78,140,160] (см. глава3). Так эффект разделения ионов по подвижностям анализировался в работах [161,162], но с учетом макроскопического течения жидкости.

Ниже будет изложен способ получения и внесения инертных меток в зону первоначального контакта (см. глава3), который отличается от методов, предложенных в [23,59]. Так как, частички (метки) разных размеров смещаются жидкостью по-разному, то это приводит с одной стороны к увеличению толщины самого слоя частиц, а с другой - к размыванию слоя частиц. Поэтому, скорость перемещения отдельных частичек (меток) соизмерима с «размытостью» частиц в слое, а это затрудняет определение истинной кинетики смещения инертных меток.

В следующем параграфе подробнее покажем, что направление тока, при котором будет наблюдаться изотермическая электрокристаллизация, зависит от знаков эффективных зарядов компонентов расплава, образующихся в процессе КП.

2.3 Изотермическая электрокристаллизация жидкой зоны, полученной при контактном плавлении бинарной системы

В этом параграфе кратко рассмотрена кинетика перемещения границ расплав-твердая фаза в процессе контактного плавления при наличии электропереноса. Получены уравнения, которые описывают как процесс роста жидкой зоны, так и ее кристаллизацию. Выяснены условия, при которых реализуется процесс изотермической электрокристаллизации, идущей, лишь до

определенного предела, после чего некоторая часть исходной жидкой зоны остается незакристаллизованной, если при этом не изменяются условия проведения опыта. Установлено, что предельные (минимальные) значения координат жидкой зоны будут обратно пропорциональны величине тока проходящего через нее, а их соотношение не зависит от силы тока. Весьма существенную роль в рассмотренном процессе играет разность подвижностей компонентов в электрическом поле. Направление тока, при котором будет наблюдаться изотермическая кристаллизация, зависит от знаков эффективных зарядов компонентов расплава.

Как известно постоянный электрический ток, который протекает через жидкую контактную прослойку, образованную в результате КП, может ускорять и замедлять скорость ее роста (ускоряющий и замедляющий режимы) [24,43,44,163]. Во втором случае при определенной продолжительности опыта рост жидкой зоны практически прекращается. Если же процесс КП протекал без пропуска тока (или при наличии ускоряющего тока), а затем через определенное время был включен ток замедляющего действия, то наблюдается (при той же температуре опыта) изотермическая электрокристаллизация и размер жидкой зоны уменьшается до некоторого определенного значения [24,43,44,163]; при этом система переходит в стационарное состояние. Влияние токового режима на фазообразование при взаимной диффузии в твердом состоянии рассмотрено в ряде работ [153,155,164]. Развиваемая в указанных работах теория позволила объяснить результаты экспериментов по значительному влиянию тока на протяженность растущих интерметаллидных фаз, например в системах Au-Al, Zr-Al и др.

В данном параграфе впервые предпринята попытка рассмотреть теоретические закономерности изотермической кристаллизации (экспериментально обнаруженной для ряда систем – Bi-Cd, Bi-In, Bi-Pb, Bi-Sn, Sn-Pb и др. и описанной в работах [24,43]) первопричиной которой является процесс электропереноса в расплаве, т.е. электрокристаллизации.

Поток вещества компонента i ($i = A, B$) в расплаве, через который проходит ЭП созданный полем \vec{E} , складывается из двух слагаемых [64,107]:

$$\vec{J}_i = -D_i \overline{\nabla C}_i + b_i C_i \vec{E}, \quad (2.57)$$

где D_i - парциальный коэффициент диффузии, b_i - подвижность ионов i в электрическом поле, C_i - концентрация.

В неподвижной системе координат поток компонента i будет равен:

$$\vec{I}_i = \vec{J}_i + C_i \vec{w}, \quad (2.58)$$

где \vec{w} - скорость макроскопического течения, обусловленного различием коэффициентов D_i .

Потоки и концентрации компонентов расплава связаны соотношениями [107];

$$\Omega_A \vec{I}_A + \Omega_B \vec{I}_B = 0, \quad (2.59)$$

$$\Omega_A C_A + \Omega_B C_B = 1; \quad (2.60)$$

где Ω_i - парциальный молярный объем компонента i .

Подставив (2.57) в (2.58), используя (2.59)-(2.60), получим:

$$\vec{w} = (D_B - D_A) \Omega_B \overline{\nabla C}_B - (b_A \Omega_A C_A + b_B \Omega_B C_B) \vec{E}; \quad (2.61)$$

$$\vec{I}_A = -D \overline{\nabla C}_A + \Omega_B (b_A - b_B) C_A C_B \vec{E}, \quad (2.62)$$

$$\vec{I}_B = -D \overline{\nabla C}_B + \Omega_B (b_B - b_A) C_A C_B \vec{E}, \quad (2.63)$$

где $D = \Omega_A C_A D_B + \Omega_B C_B D_A$ - величина, имеющая значение коэффициента взаимной диффузии.

Возможны два варианта интеграции процессов диффузии и электропереноса в расплаве:

1. Проходящий через систему ток направлен так, что поддерживающее его поле вынуждает ионы i ($i = A, B$) перемещаться в направлении, совпадающем с вектором движения диффузионного потока i . При этом мы будем иметь процесс ускоренного роста жидкой зоны.

2. При обратном направлении тока его поле будет вынуждать ионы i двигаться в противоположную сторону. При этом процесс роста жидкой зоны

будет либо замедляться (если $|I_i^D| > |I_i^E|$, где $|I_i^D|, |I_i^E|$ - диффузионная и «электропереносная» составляющие потока i соответственно, т.е. первые и вторые слагаемые в правых частях (2.62)-(2.63)), либо пойдет в противоположном направлении (если $|I_i^D| < |I_i^E|$), т.е. будет происходить кристаллизация расплава.

Кинетика передвижения границ расплав-твердая фаза n ($n = 1,2$) определяется равенством [95,165]:

$$\Delta I_i = \Delta C_i \frac{dx_n}{dt}, \quad (2.64)$$

где ΔI_i - разность приграничных потоков вещества i , ΔC_i - величина концентрационного скачка для рассматриваемой границы, координата которой обозначена через x_n . Равенство (2.64) является соотношением баланса вещества, также как и известное уравнение непрерывности.

Условимся, что координата отсчитывается от плоскости начального контакта в сторону твердой фазы 2 (рисунок 2.13 а,б). При этом координаты межфазных границ будут $x_2 > 0$, $x_1 < 0$.

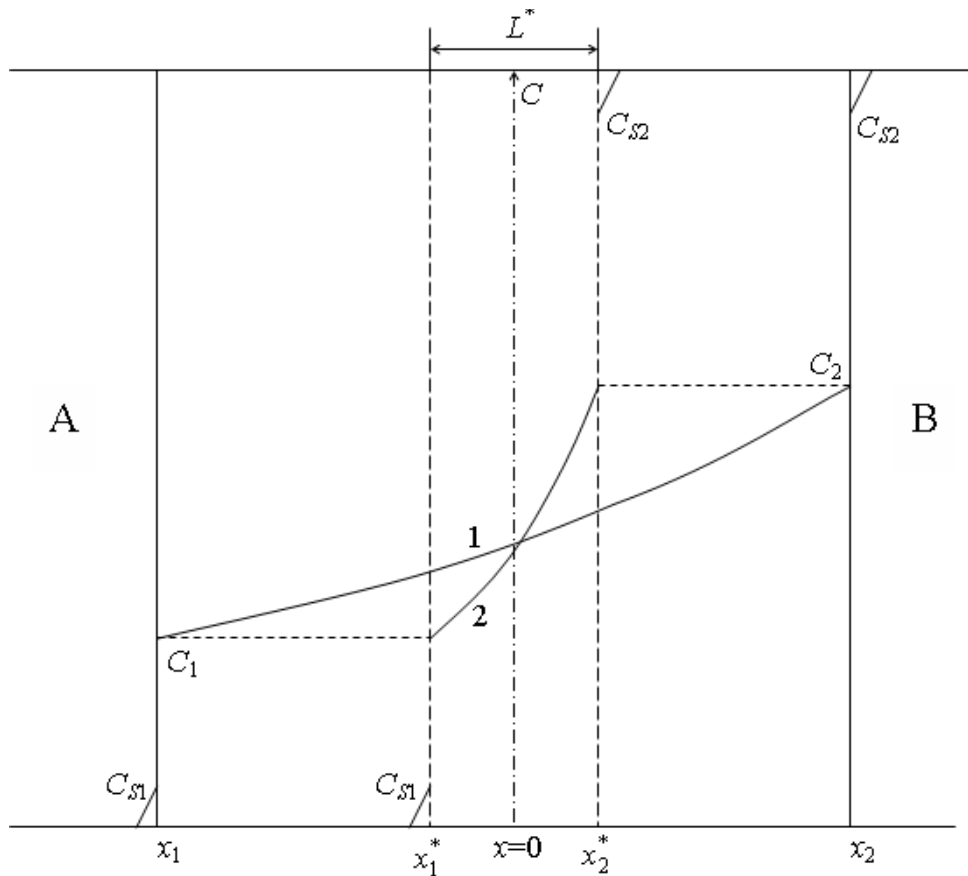


Рисунок 2.13а. Схематическое распределение концентраций в жидкой зоне: кривая 1 до, кривая 2 – после изотермической электрокристаллизации.

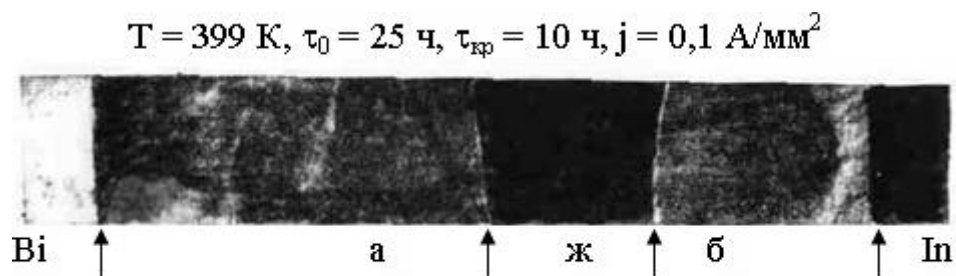


Рисунок 2.13б. Структура контактной прослойки, полученной электрокристаллизацией в системе Vi-In: а - растущий кристалл со стороны висмута; б - соответственно со стороны свинца, ж – незакристаллизованная часть; $\times 25$ [24,43,156]

Будем считать, что рассматриваемый процесс протекает достаточно медленно и при отсутствии конвективного перемешивания. Это означает, что

процесс затвердевания имеет квазиравновесный характер, а фронт кристаллизации является плоским. Исходя из этого, мы будем считать, что концентрации на межфазных границах не изменяются со временем (также как и температура опыта) и практически совпадают с соответствующими значениями равновесной диаграммы состояния.

В отличие от известных, хорошо изученных способов кристаллизации [166,167], основной движущей силой рассматриваемого нами процесса является электроперенос, который создает потоки вещества каждого компонента, идущие в направлении противоположном тому, в котором идет процесс собственной диффузии.

Запишем соотношение баланса потоков вещества одного из компонентов (например, В) на границе расплав-твердая фаза 1. Учитывая (2.63) и (2.60), будем иметь:

$$(\Delta I)_1 = -D(\nabla C)_1 + (b_B - b_A)C_1(1 - \Omega_B C_1)E - I_{S1}, \quad (2.65)$$

где C_1 – граничная концентрация (В) со стороны расплава, $(\nabla C)_1$ – приграничный градиент концентрации в расплаве, I_{S1} – диффузионный поток, исходящий от границы в твердую фазу 1.

Подставляя (2.65) в равенство (2.64), записанное для рассматриваемой границы, получаем:

$$-D(\nabla C)_1(1 - \gamma_1) + (b_B - b_A)C_1(1 - \Omega_B C_1)E = (C_1 - C_{S1})\frac{dx_1}{dt}, \quad (2.66)$$

где C_{S1} – граничная концентрация со стороны твердой фазы 1; коэффициент γ_1 отражает соотношение приграничных диффузионных потоков: $\gamma_1 = \frac{-I_{S1}}{D(\nabla C)_1}$.

Аналогичным путем получим соответствующее равенство для другой границы (расплав-твердая фаза 2):

$$-D(\nabla C)_2(1 - \gamma_2) + (b_B - b_A)C_2(1 - \Omega_B C_2)E = (C_2 - C_{S2})\frac{dx_2}{dt}, \quad (2.67)$$

где C_1 и C_{S2} – граничные концентрации (компонента В) со стороны расплава и твердой фазы 2 соответственно, $(\nabla C)_1$ – приграничный градиент концентрации в

расплаве, $\gamma_2 = \frac{-I_{S2}}{D(\nabla C)_2}$, I_{S2} – диффузионный поток (В), входящий из твердой фазы 2 в расплав.

В зависимости от соотношений между величинами первого и второго слагаемых в левых частях (2.66) и (2.67), эти уравнения могут описывать как процесс роста жидкой зоны (при этом $\frac{dx_1}{dt} < 0, \frac{dx_2}{dt} > 0$), так и процесс ее затвердевания (тогда будет $\frac{dx_1}{dt} > 0, \frac{dx_2}{dt} < 0$). Нетрудно заметить, что последний вариант реализуется при выполнении следующих неравенств:

$$\left. \begin{aligned} (b_B - b_A)EC_1(1 - \Omega_B C_1) &> D(\nabla C)_1(1 - \gamma_1) \\ (b_B - b_A)EC_2(1 - \Omega_B C_2) &> D(\nabla C)_2(1 - \gamma_2) \end{aligned} \right\}, \quad (2.68)$$

Приграничные градиенты концентрации можно выразить в следующем виде:

$$(\nabla C)_1 = \alpha_1(C_1 - C_0)/x_1, \quad (2.69)$$

$$(\nabla C)_2 = \alpha_2(C_2 - C_0)/x_2; \quad (2.70)$$

где безразмерные коэффициенты α_1 и α_2 отражают степень кривизны функции $C(x)$ в приграничных областях жидкой зоны, C_0 – концентрация в плоскости начального контакта ($x = 0$).

С учетом (2.69)-(2.70), уравнения (2.66)-(2.67) можно преобразовать к виду:

$$\frac{dx_n}{dt} = \frac{h_n}{x_n} + q_n, \quad (n = 1, 2); \quad (2.71)$$

где

$$h_n = D\alpha_n(1 - \gamma_n) \frac{C_0 - C_n}{C_n - C_{Sn}}, \quad (2.72)$$

$$q_n = (b_B - b_A)EC_n \frac{1 - \Omega_B C_n}{C_n - C_{Sn}} \quad (2.73)$$

при этом $h_n > 0$, а q_n в режиме затвердевания, т.е. при выполнении условий (2.68), будет иметь следующие знаки: $q_1 > 0, q_2 < 0$.

Для анализа характера изменения со временем скоростей перемещения межфазных границ в процессе кристаллизации нам будет удобнее записать уравнение (2.71) в следующем виде (учитывая, что $x_1 < 0$, $dx_1 > 0$, $x_2 > 0$, $dx_2 < 0$):

$$\frac{dx_1}{dt} = -\frac{h_1}{|x_1|} + q_1, \quad (2.74)$$

$$\frac{dx_2}{dt} = \frac{h_2}{x_2} - |q_2|, \quad (2.75)$$

В начальный момент процесса затвердевания первые слагаемые в правых частях (2.74)-(2.75) будут иметь минимальные (по абсолютной величине) значения, поскольку $|x_n|$ будут максимальны. При этом скорости затвердевания (dx_n/dt) определяются в основном величинами q_n , которые, как видно из (2.73), прямо пропорциональны силе проходящего тока и не изменяются со временем.

По мере продвижения фронта кристаллизации величины $|x_n|$ будут уменьшаться, что означает увеличение (по абсолютной величине) первых слагаемых в правых частях (2.74)-(2.75), а поскольку вторые слагаемые там имеют противоположные знаки, то в результате будем иметь $dx_1/dt \rightarrow 0$, $dx_2/dt \rightarrow 0$.

Наконец, при некоторой длительной выдержке скорости перемещения межфазных границ практически достигнут нуля. Чтобы найти соответствующие предельные значения граничных координат (x_1^* , x_2^*), достаточно приравнять (2.74) и (2.75) к нулю. Тогда, с учетом (2.72) и (2.73), получим:

$$|x_1^*| = \frac{h_1}{q_1} = \frac{D\alpha_1(1-\gamma_1)(C_0 - C_1)}{(b_B - b_A)EC_1(1 - \Omega_B C_1)}, \quad (2.76)$$

$$x_2^* = \frac{h_2}{|q_2|} = \frac{D\alpha_2(1-\gamma_2)(C_2 - C_0)}{(b_B - b_A)EC_2(1 - \Omega_B C_2)}. \quad (2.77)$$

Таким образом, при $t \rightarrow \infty$ процесс кристаллизации останавливается и система переходит в стационарное состояние. При этом некоторая центральная часть исходной жидкой зоны останется незакристаллизованной (рисунок 2.11.а,б). Ее линейный размер будет равен сумме:

$$L^* = |x_1^*| + x_2^*. \quad (2.78)$$

Из (2.76)-(2.78), учитывая закон Ома ($E = I_e/\alpha$), можно сделать вывод, что величины x_1^*, x_2^* (а также L^*) будут обратно пропорциональны величине проходящего тока:

$$x_n^* \sim I_e^{-1}$$

Из (2.76)-(2.77) также следует, что соотношение x_1^*/x_2^* не зависит от силы тока:

$$\frac{|x_1^*|}{x_2^*} = \frac{\alpha_1(1-\gamma_1)(C_0 - C_1)C_2(1 - \Omega_B C_2)}{\alpha_2(1-\gamma_2)(C_2 - C_0)C_1(1 - \Omega_B C_1)}. \quad (2.79)$$

Поскольку рассматриваемый процесс считается равновесным, то граничные концентрации можно считать равными соответствующим значениям ликвидуса (C_1 и C_2) и солидуса (C_{S1} и C_{S2}) для выбранной температуры опыта.

Заметим, что разность подвижностей ($b_B - b_A$), фигурирующую во многих соотношениях данной работы, можно представить в ином виде. Поскольку эффективные заряды компонентов имеют противоположные знаки [107], то соотношение между ними можно обозначить через $-k$:

$$e_A^*/e_B^* = -k. \quad (k > 0)$$

Тогда, учитывая, что по определению $b_i = D_i^0 e_i^*/kT$ [64,107] (где D_i^0 - коэффициент самодиффузии), будем иметь:

$$b_B - b_A = \frac{e_B^*}{kT} (D_B^0 + kD_A^0). \quad (2.80)$$

Условимся считать, что компонент В лежит в основе твердой фазы 2 (нижний образец), а направление тока от твердой фазы 1 в нижнюю сторону будем считать положительным (при этом $E > 0$).

Из соотношений (2.76)-(2.77) следует, что $(b_B - b_A)E > 0$. Это означает, учитывая (2.80):

$$e_B^* E > 0,$$

что равносильно неравенству $e_A^* E < 0$.

Таким образом, направление тока, при котором будет наблюдаться изотермическая электрокристаллизация, зависит от того, какие знаки эффективных зарядов будут иметь компоненты выбранной бинарной системы.

Заметим, что стационарное состояние, в которое переходит в итоге рассмотренный процесс, может существовать бесконечно долго, если только условия проведения опыта (постоянство температуры и величины проходящего тока) не изменяются.

2.4 О механизме диффузии и электропереноса в бинарных расплавах

Явление ЭП является вполне распространенным, и на данный момент определяется достаточным количеством факторов, в связи с этим поиски критериев ЭП является одной из важнейших задач физики конденсированного состояния.

К настоящему времени существует большое количество критериев ЭП, которые говорят о своей незавершенности. При этом, на данный момент, существует огромное число работ по совместному влиянию ЭП на кинетику КП [43,47,48,76-78,139-143,149,150,170,171], и это только малая часть которая опубликована за последние пол века. Вопрос о перспективности изучения влияния ЭП на процесс КП остается открытым и сейчас (В работах [47,48, 171] автору принадлежат теоретические расчеты полученных результатов).

Известны работы [23,59,140], в которых исследовалась взаимная диффузия методом контактного плавления. В них впервые, опытным путем было доказано наличие эффекта Киркендалла, который аналогичен эффекту Киркендалла для

твердых тел, и это проверялось на бинарных эвтектических системах. Причиной этого является неравенство парциальных коэффициентов диффузии: $D_A \neq D_B$, это означает, что любой из этих компонентов расплава может диффундировать по иному механизму [107].

Для этих систем исследованных в [23,59,140], оказалось, что метки движутся в сторону большего диффузионного потока в независимости от разнообразного сочетания пар. Другими словами, инертная метка движется в сторону более легкого компонента, это означает, что $\Delta D_{A-B} = D_A - D_B > 0$ и это выражение справедливо также и для твердых тел.

Исследуя литературу по ЭП [107,123-126,128,161,162,172-174], влиянию ЭП на КП [43,47,48,76-78,139-143,148-150,170,171], а также работы в которых исследуется гидродинамическое течение в контактных прослойках [23,49,60,76-78,140], можно заключить, что бинарные эвтектические системы можно разделить на группы, в которых обнаруживается четкая закономерность в выражениях между эффективными зарядами ионов компонентов (z_i^*), атомными объемами компонентов (Ω_i) и парциальными коэффициентами диффузии компонентов (D_i).

Известный факт, что в процессе ВД происходит перенос массы и заряда. В следствии этого перенос массы в бинарной эвтектической системе приведет к перераспределению заряда $z_{A(B)}$ [175]. Следует обратить внимание на варианты перераспределения электронных подсистем компонентов с различными парциальными атомными объемами компонентов при взаимной диффузии в расплавах [176-179].

В первой группе систем при ВД вещества с большим атомным объемом $\Omega_{\bar{\sigma}}$ в вещество с меньшим Ω_m , разность эффективных зарядов равна:

$$\Delta Z_{\bar{\sigma} \rightarrow m}^* = z_{\bar{\sigma}}^* - z_m^* < 0.$$

Так, для систем: Bi-Cd, Bi-Pb и Sn-Zn согласно авторам [107,125]:

Система Bi-Cd ($\Omega_{Cd}=14$, $\Omega_{Bi} = 21$ см³/г-ат [126]; $z_{Cd}^* = 1,36$, $z_{Bi}^* = -13$):

$$\Delta z_{Bi \rightarrow Cd}^* = -14,36 < 0.$$

Система Bi-Pb ($\Omega_{Bi} = 21$, $\Omega_{Pb} = 19,3 \text{ см}^3/\text{Г-ат}$ [126]; $z_{Pb}^* = 0,95$):

$$\Delta z_{Bi \rightarrow Pb}^* = -2,45 < 0.$$

Система Sn-Zn ($\Omega_{Sn} = 16,9$, $\Omega_{Zn} = 9,9 \text{ см}^3/\text{Г-ат}$ [126]; $z_{Sn}^* = -3,3$, $z_{Zn}^* = 0,9$):

$$\Delta z_{Sn \rightarrow Zn}^* = -4,2 < 0.$$

Причиной подобной закономерности является деформация электронного облака при взаимной диффузии компонентов о которых шла речь выше и которое впоследствии приведет к перераспределению эффективных зарядов. Вследствие чего появится дополнительный вклад в электронный ветер, что будет способствовать движению компонента с большим парциальным атомным объемом к аноду.

Помимо этого, здесь может возникнуть «напряженное состояние» в диффузионной зоне, куда продиффундировали более крупные атомы или ионы, в последствии это стает причиной так называемой «восходящей диффузии» или приведет к объединению электронных оболочек компонентов.

Здесь разность парциальных коэффициентов диффузии $\Delta D_{A-B} = D_A - D_B > 0$, присутствует общее гидродинамическое смещение жидкости в сторону более легкого компонента.

Исходя из всего сказанного, можно записать, для первой группы бинарных систем:

$$\left. \begin{array}{l} \Delta D_{A-B} > 0 \\ \Delta z_{A-B}^* < 0 \end{array} \right\}, \quad (2.103)$$

Во второй группе расплавов, с участием переходных металлов (железо, никель и т.д.), при взаимной диффузии, разность эффективных зарядов:

$$\Delta z_{\sigma \rightarrow M}^* > 0.$$

В системе Fe-Ni: $\Omega_{Fe} = 7,95$, $\Omega_{Ni} = 7,62$ [126]; $z_{Fe}^* = 15$, $z_{Ni}^* = -4$ [173]; $\Delta z_{Fe \rightarrow Ni}^* = 19 > 0$, а в системе Al-Fe: $\Omega_{Al} = 11,9$ [126], $z_{Al}^* = 1,5$, $z_{Fe}^* = -0,9$ [180]; $\Delta z_{Al \rightarrow Fe}^* = 2,4 > 0$.

Тогда, можно записать:

$$\left. \begin{array}{l} \Delta D_{A-B} < 0 \\ \Delta z_{A-B}^* > 0 \end{array} \right\} \quad (2.104)$$

Физический смысл (2.103)-(2.104) говорит о том, что должен происходить процесс разделения компонентов расплава, несмотря на то, что в их основе лежит элементарный акт диффузии.

Если учесть отсутствие ЭП в чистых металлах и сплавах (например, двухкомпонентных эвтектических систем) при $D_A = D_B$, когда отсутствует макроскопическое течение, то выражения (2.103)-(2.104) в предельном случае примет вид:

$$\left. \begin{array}{l} \Delta D_{A-B} = 0 \\ \Delta z_{A-B}^* = 0 \end{array} \right\}. \quad (2.105)$$

Экспериментальное доказательство подтверждения отсутствия ЭП, обнаружены в системах: Bi-Sb, Hg-Tl ($z_{Bi}^* = z_{Sb}^* = 0$, $z_{Hg}^* = z_{Tl}^* = 0$ и др.) [125, 181].

К третьей группе бинарных систем следует отнести расплавы, в которых выполняется соотношение (2.105).

Исходя из соотношений (2.103)-(2.105), дали возможность автору [22] создать «интегральный критерий массопереноса», описывающий взаимную диффузию и электроперенос:

$$\left. \begin{array}{l} \Delta D_{A-B} > 0, \quad \Delta z_{A-B}^* < 0 \\ \Delta D_{A-B} < 0, \quad \Delta z_{A-B}^* > 0 \\ \Delta D_{A-B} = 0, \quad \Delta z_{A-B}^* = 0 \end{array} \right\}, \quad (2.106)$$

Соотношения связанные с эффективными зарядами в (2.106) обусловлены, тем, что плотности электронных подсистем компонентов расплава различны, вследствие взаимной диффузии атомов с неодинаковыми атомными объемами компонентов.

В случае, когда имеет место процесс диффузии более крупных атомов между атомами, у которых атомный объем мал, это приводит к упорядочению на

наноуровне в микрообъеме, то есть смогут формироваться микровключения, которые по своей структуре близки к твердому [176,182-184], и это в свою очередь вызовет образование ион-кластеров [175].

В работе [185] учитывался размер атомов при взаимной диффузии, а также, аномалии диффузионного поведения примесей ряда систем, таких как цирконий, молибден, уран, железо и никель в титане, а также гафний и титан в цирконии. При этом подвижность U, Zr, Fe и Ni превосходит уровень самодиффузии в Ti, это характерно для Fe и Ni.

Проанализировав экспериментальные данные по ЭП, влиянию ЭП на КП и существованию эффекта Киркендалла при КП, а также учитывая соотношение (2.106), автор [22] сформулировал «интегральный критерий массопереноса»: если компонент у которого парциальный атомный объем больше компонента у которого он меньше, то:

1) общее гидродинамическое течение жидкости направлено в сторону легкого компонента и отрицательный эффективный заряд ($-z_{A(B)}^*$) у компонента расплава, атомный объем которого больше;

2) общее гидродинамическое течение жидкости направлено в сторону тяжелого компонента и отрицательный эффективный заряд ($-z_{A(B)}^*$) у компонента расплава, атомный объем которого меньше.

3) при КП отсутствует общее смещение жидкости, следовательно, под действием ЭП не должно наблюдаться разделение компонентов расплава.

Для практического использования данного критерия приведем следствия из него:

а) если ΔD_{A-B} и $\Delta \Omega_{A-B}(\Delta \sigma_{A-B})$ одного знака, то компонент, плотность которого меньше имеет эффективный заряд ($-z_{A(B)}^*$);

б) если ΔD_{A-B} и $\Delta \Omega_{A-B}(\Delta \sigma_{A-B})$ разных знаков, то компонент, плотность которого больше имеет эффективный заряд ($-z_{A(B)}^*$);

в) если $\Delta\Omega_{A-B}(\Delta\sigma_{A-B})$ и $\Delta\rho_{A-B}$ разных знаков, то $-z_{A(B)}^*$ у компонента, плотность которого меньше;

г) если $\Delta\Omega_{A-B}(\Delta\sigma_{A-B})$ и $\Delta\rho_{A-B}$ одного знака, то $-z_{A(B)}^*$ у компонента плотность которого больше;

Пункты (а-г) можно записать в виде правила [22]:

$$\text{sign}[(\Omega_A - \Omega_B)(D_A - D_B)] = -\text{sign}(z_A^* - z_B^*) \quad (2.107)$$

Существует еще один критерий, который позволит предсказать знак ЭП, который следует приложить к компонентам (образцам), для того чтобы ускорить (замедлить) процесс КП. То есть когда миграция на одном компоненте с $-z_{A(B)}^*$ ведет к увеличению скорости контактного плавления, то на втором компоненте системы положительная полярность.

Кратко, предложенные выше критерии можно сформулировать так: если наблюдается «аномалия» (диспропорция) между атомным объемом и подвижностью или между атомным объемом и плотностью компонентов, т.е. если большему размеру Ω_p (σ_p) соответствует большая подвижность, или, если Ω_l (σ_l) легкого компонента больше Ω_t (σ_t) тяжелого, участвующих в ВД, то ион легкого компонента всегда имеет отрицательный эффективный заряд $-z_i^*$. Если же наблюдается «нормальная» корреляция между Ω_l и Ω_t (большему соответствует большее), то заряд иона отрицателен у тяжелого компонента.

В таблице 2.1 приводятся данные для ряда бинарных систем по критериям ЭП [22], и результатам изучения влияния ЭП на КП.

Таблица 2.1 – Направление электропереноса

Система А-В	Значения разностей				Данные рассчитанные из эксперимента				Данные согласно (2.107)	
	$\Delta\sigma_{A-B}$	$\Delta\Omega_{A-B}$	Δz_{A-B}^*	ΔD_{A-B}	ЭП+ КП		ЭП			
					z_A^*	z_B^*	z_A^*	z_B^*	z_A^*	z_B^*
Bi-Cd	<0	<0	<0	>0	+	-	+	-	+	-
Bi-In	<0	<0	<0	>0	+	-	+	-	+	-

Bi-Sn	<0	<0	<0	>0	+	-	+	-	+	-
Bi-Pb	>0	>0	<0	>0	-	+	-	+	-	+
Bi-Zn	<0	<0	<0	>0	+	-	+	-	+	-
In-Cd	>0	>0	<0	>0	-	+	-	+	-	+
Zn-In	<0	<0	<0	>0	+	-	+	-	+	-
Zn-Sn	<0	<0	<0	>0	+	-	+	-	+	-
In-Sn	<0	<0	<0	>0	+	-	+	-	+	-
Sn-Pb	<0	<0	<0	>0	нет эксп.		+	-	+	-
Sn-Cd	>0	>0	<0	>0	нет эксп.		-	+	-	+
Ga-Sn	<0	<0	<0	>0	+	-	+	-	+	-
Sb-Sn	>0	>0	<0	>0	нет эксп.		-	+	-	+
Na-Hg*	>0	>0	<0	>0	нет эксп.		+	-	-	+
Cd-Hg	<0	<0	<0	>0	нет эксп.		+	-	+	-
Sb-Cd	>0	>0	<0	>0	нет эксп.		-	+	-	+
Ge-Ag	>0	>0	<0	>0	нет эксп.		-	+	-	+
Sb-Zn	>0	>0	<0	>0	нет эксп.		-	+	-	+
Al-Zn*	>0	>0	<0	>0	нет эксп.		-	+	-	+
Cd-Tl	<0	<0	<0	>0	нет эксп.		+	-	+	-
In-Tl	<0	<0	<0	>0	нет эксп.		+	-	+	-
Zn-Ag	<0	<0	<0	>0	нет эксп.		+	-	+	-
Fe-Ni	>0	>0	>0	<0	нет эксп.		+	-	+	-
Al-Fe	>0	>0	>0	<0			+	-	+	-
Bi-Sb	<0	<0	0	0	нет эксп.		0	0	0	0
Tl-Hg	>0	>0	0				0	0	0	0

A, B – компоненты расплава, * – инверсия заряда.

Из таблицы 2.1 видно, что исследования по электропереносу и влиянию ЭП на КП хорошо совпадает с направлением ЭП и с предсказанием критериев. Подобные результаты получены более чем в двуста системах, также дают хорошее совпадение с литературными данными.

Рассмотри КП системе Bi-Pb.

$$\Delta D_{Bi-Pb} = (1,5 - 0,3) \cdot 10^{-5} = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с} [59].$$

$$\text{Знак } \Delta \Omega_{Bi-Pb} = 21,06 - 19,77 = 1,29 \text{ см}^3/\text{Г-атом}.$$

Видно, что ΔD_{Bi-Pb} и $\Delta \Omega_{Bi-Pb}$ одного знака, следовательно компонент с меньшей плотностью имеет: $-z_{A(B)}^*$, а в этой системе это Bi: $z_{Bi}^* < 0$.

К этому можно прийти, если использовать: $\Delta \Omega_{Bi-Pb} = 21,06 - 19,77 = 1,29$

см³/г-атом; $\Delta\rho_{Bi-Pb} = 9,8 - 11,18 = -1,38$ г/см³.

То есть, если знаки $\Delta\Omega_{Bi-Pb}$ и $\Delta\rho_{Bi-Pb}$ разные, то у компонента плотность которого меньше, эффективный заряд отрицательный, а это Bi. Эти критерии дали одинаковый результат и он находится в согласии с экспериментальными данными по КП при наличии ЭП.

Как показывают результаты КП при наличии ЭП в системе Bi-Pb (рисунок 2.4) в токовых образцах, миграция атомом или ионов одного компонента с отрицательным эффективным зарядом ($-z_{A(B)}^*$) ко второму, на котором положительная полярность, заметно ускоряет процесс КП и наоборот.

В последнем приведенном критерии говорится, что в токовых вариантах эксперимента при определенных условиях наблюдается увеличение скорости КП. Из рисунка 2.12 видно, что, диффузионные потоки J_D^{Bi} и J_D^{Pb} совпадают с потоками ЭП $J_{ЭП}^{Bi}$ и $J_{ЭП}^{Pb}$ за счет «чистой» диффузии. При этом общий суммарный поток этих потоков ускоряют процесс КП. Это потому, что $z_{Bi}^* < 0$ и он движется навстречу к свинцу, так как полярность на нем положительная, и это ведет к общему увеличению контактной прослойки.

Если поменять полярность (рисунок 2.13), то атомы «тормозятся» и скорость КП уменьшается, это происходит потому, что $z_{Bi}^* < 0$, полярность на верхнем образце (в нашем случае на Bi) положительна, поэтому диффузионный поток J_D^{Bi} идет в противоположном направлении от потока вызванного ЭП, т.е. $J_{ЭП}^{Bi}$. Этот, же процесс наблюдается и на Pb, $z_{Pb}^* > 0$, а полярность на нем отрицательна.

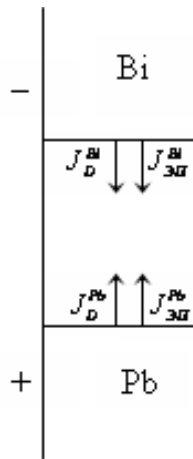


Рисунок 2.12

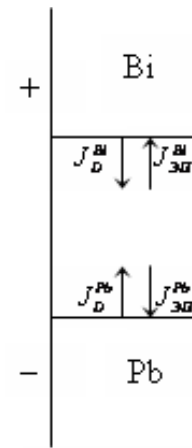


Рисунок 2.13

Таким образом, имея данные по эффективным зарядам атомов (ионов) компонентов расплава, этот критерий предсказывает направление смещения инертных меток, помещенных в плоскость первоначального контакта.

Исходя из данного параграфа можно сделать вывод, что основными причинами разделения компонентов в бинарных эвтектических системах при наличии внешней силы, например ЭП, это корреляция размеров (объемов, сечений рассеяния) объектов расплава (атомов, ионов, кластеров, микрогруппировок) с их парциальными коэффициентами диффузии (подвижностью) и эффективными зарядами, или с их размером и плотностью (легкий, тяжелый). Однако глубокое понимание механизма и природы электромассопереноса требует его рассмотрения на электронном уровне, и КП при наличии ЭП благоприятствует этому.

2.5 К вопросу о влиянии электропереноса на кинетику контактного плавления бинарных систем

Данный параграф, является дополнением к параграфу 2.2, и ставит своей целью уточнить некоторые вопросы и соотношения кинетики КП при наличии ЭП. Здесь рассмотрены закономерности процесса роста контактной прослойки в НДР под воздействием ПЭТ, а также получены соотношения, которые определяют кинетику передвижения межфазных границ.

Известный факт что, КП применяется как один из методов соединения разнородных материалов, например, контактно-реактивная пайка [54], помимо этого он используется как физико-химический метод, исследования взаимной диффузии и электропереноса [5,24,44]. В работе [126] диффузия и ЭП протекают без внешних проявлений, что с ними произошло со временем можно судить только после исследования концентрационного распределения в контактной прослойке, а при КП можно наглядно наблюдать за ростом жидкой контактной прослойкой [24].

Постоянный ток, который протекает через жидкую контактную прослойку, может ускорять или замедлять скорость ее роста [24,44]. при этом в случае замедляющего действия ЭП, при определенном времени рост прослойки прекратится. Если процесс протекает в укоряющем режиме, который в последствии поменяли на замедляющий (см.2.4), то мы увидим изотермическую кристаллизацию, а протяженность прослойки уменьшится до определенного значения [24,47,48,76, 156].

Под действием ЭП, поток вещества компонента i ($i = A, B$) в расплаве, определяется как:

$$J_i = -D_i \nabla C_i + b_i C_i E + C_i \omega, \quad (2.108)$$

где D_i – парциальный коэффициент диффузии, C_i – концентрация, b_i – подвижность ионов, ω - скорость гидродинамического течения жидкости.

Согласно [186] концентрации компонент и атомные объемы связаны соотношением:

$$C_A \Omega_A + C_B \Omega_B = 1, \quad (2.109)$$

где Ω_A и Ω_B – парциальные атомные объемы компонентов.

Из (2.109) следует:

$$\Omega_A \nabla C_A = -\Omega_B \nabla C_A \quad (2.110)$$

Так как в жидкости не образуются пустоты и области с повышенным давлением [126], то можно записать:

$$J_A \Omega_A + J_B \Omega_B = 0. \quad (2.111)$$

Перепишав соотношение (2.108) для каждой из компонент и используя выражения для потоков (2.111), учитывая (2.109)-(2.110), получим:

$$\omega = (D_A - D_B) \nabla C_A \Omega_A - (b_A C_A \Omega_A + b_B C_B \Omega_B) E. \quad (2.112)$$

Подставив (2.112) в (2.108), получим:

$$J_A = -\tilde{D} \nabla C_A + (b_A - b_B) \Omega_B C_A C_B E, \quad (2.113)$$

$$J_B = -\tilde{D} \nabla C_B - (b_A - b_B) \Omega_A C_B C_A E, \quad (2.114)$$

где

$$\tilde{D} = D_A C_B \Omega_B + D_B C_A \Omega_A. \quad (2.115)$$

Связь подвижности атомов компонент с эффективными зарядами, согласно [126]:

$$b_A = \frac{\tilde{D} e Z_A^* V_B}{k T m V}, \quad (2.116)$$

$$b_B = \frac{\tilde{D} e Z_B^* V_A}{k T m V}, \quad (2.117)$$

где e – заряд электрона, V_A и V_B – парциальные молярные объемы компонентов, V – объем моля раствора, m – термодинамический множитель: $m = \frac{\partial \ln a_A}{\partial \ln n_A}$ (где a_A – термодинамическая активность, n_A – атомные доли компонента А).

Подставив (2.116) и (2.117) в (2.113) и (2.114) и если учесть, что $V_i = \Omega_i N_A$, где $\Omega = n_A \Omega_A + n_B \Omega_B$ – атомный объем раствора, N_A – постоянная Авогадро, получим:

$$J_A = -\tilde{D} \nabla C_A + \frac{\tilde{D} e C_A C_B \Omega_B}{k T m \Omega} (Z_A^* \Omega_B - Z_B^* \Omega_A) E, \quad (2.118)$$

$$J_B = -\tilde{D}\nabla C_B + \frac{\tilde{D}eC_A C_B \Omega_A}{kTm\Omega} (Z_B^* \Omega_A - Z_A^* \Omega_B) E. \quad (2.119)$$

Таким образом, на процесс КП при наличии ЭП существенно влияют: разность эффективных зарядов атомом (ионов) компонент и разность парциальных атомных объемов компонент.

Если парциальные атомные объемы компонент равны друг другу, то уравнение для взаимной диффузии примет вид [106]:

$$\tilde{D} = D_A n_B + D_B n_A. \quad (2.120)$$

Рассмотрим кинетику передвижения межфазных границ твердая фаза-расплав.

Введем условно обозначения: А и В чистые металлы, ось x ведет отсчет от плоскости начального контакта в сторону нижнего образца. Положительным направлением электрического поля считается направление от верхнего образца к нижнему, т.е. ток совпадает с вектором увеличения координаты x (рисунок 2.14), l_1 и l_2 – парциальные протяженности контактной прослойки системы А-В

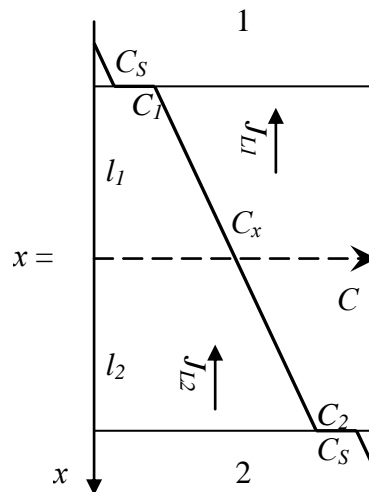


Рисунок 2.14. Ход распределения концентрации при контактном плавлении бинарной системы

Заметим, что КП проходит в НДР. Кинетика передвижения межфазных границ расплав-твердая фаза определяется разностью потоков [95,165, 171]:

$$J_{L1} - J_{S1} = -(C_1 - C_{S1}) \frac{dl_1}{dt}, \quad (2.121)$$

$$J_{L2} - J_{S2} = -(C_{S2} - C_2) \frac{dl_2}{dt}; \quad (2.122)$$

где J_{Ln} - поток компонента В со стороны расплава, J_{sn} - поток компонента В со стороны твердой фазы n ($n=1,2$) соответственно, l_n - координаты межфазных границ, C_n и C_{sn} - граничные концентрации компонента В со стороны расплава и твердой фазы n соответственно.

Обозначим отношение $\frac{J_{Sn}}{J_{Ln}}$ через α_n и подставим (2.114) в (2.121)-(2.122),

то получим:

$$\frac{C_1 - C_{S1}}{1 - \alpha_1} \cdot \frac{dl_1}{dt} = (\tilde{D}\nabla C_B)_1 + (b_A - b_B)\Omega_A(C_A C_B)_1 E, \quad (2.123)$$

$$-\frac{C_2 - C_{S2}}{1 - \alpha_2} \cdot \frac{dl_2}{dt} = (\tilde{D}\nabla C_B)_2 + (b_A - b_B)\Omega_A(C_A C_B)_2 E. \quad (2.124)$$

Разность подвижностей (2.116) и (2.117), представим в виде [126]:

$$b_A - b_B = \frac{\tilde{D}eZ_A^*}{kTmn}, \quad (2.125)$$

где n - атомные доли компонента В.

Подставив (2.125) в (2.123) и (2.124) даст нам уравнения кинетики перемещения межфазных границ:

$$\frac{C_1 - C_{S1}}{1 - \alpha_1} \cdot \frac{dl_1}{dt} = (\tilde{D}\nabla C_B)_1 + \frac{\tilde{D}e\Omega_A(C_A C_B)_1}{kTmn_1} Z_{A1}^* E, \quad (2.126)$$

$$\frac{C_{S2} - C_2}{1 - \alpha_2} \cdot \frac{dl_2}{dt} = (\tilde{D}\nabla C_B)_2 + \frac{\tilde{D}e\Omega_A(C_A C_B)_2}{kTmn_2} Z_{A2}^* E, \quad (2.127)$$

где $Z_{A1}^* = Z_A^*(C_1)$, $Z_{A2}^* = Z_A^*(C_2)$, $n_1 = n(C_1)$, $n_2 = n(C_2)$.

Если слагаемые в правых частях (2.126) и (2.127) имеют один и тот же знак, тогда наблюдается ускоряющий режим процесса, т.е. ЭП увеличивает скорость

роста жидкой контактной прослойки ($\frac{dl_1}{dt} + \frac{dl_2}{dt}$); в другом случае процесс протекает в замедляющем режиме.

Согласно рисунка 2.14 $\nabla C_B > 0$, следовательно, используя (2.126) и (2.127) можно сказать, что условия $Z_A^* E > 0$ и $Z_A^* E < 0$ соответствуют ускорению и замедлению процесса, соответственно.

Поэтому, ускоряющий режим наблюдается при:

- а) $Z_A^* > 0 (Z_B^* < 0), E > 0$ (ЭП идет от верхнего образца к нижнему);
- б) $Z_A^* < 0 (Z_B^* > 0), E < 0$ (ЭП идет от нижнего образца к верхнему).

В случае замедляющего режима будут противоположные условия:

- а) $Z_A^* < 0 (Z_B^* > 0), E > 0$ (ЭП идет от верхнего образца к нижнему);
- б) $Z_A^* > 0 (Z_B^* < 0), E < 0$ (ЭП идет от нижнего образца к верхнему).

Это подтверждено результатами опытов, так в системе In-Vi, где $Z_{In}^* > 0, Z_{Vi}^* < 0$ [125], ускоряющий режим КП наблюдается, когда ЭП направлен сверху вниз, то есть от In к Vi [24]. Подобным образом ЭП влияет на кинетику КП в системах Vi-Cd ($Z_{Cd}^* > 0, Z_{Vi}^* < 0$), Zn-Sn ($Z_{Zn}^* > 0, Z_{Sn}^* < 0$). Другое дело обстоит в системе Vi-Pb, где $Z_{Vi}^* < 0, Z_{Pb}^* > 0$ и ускоряющему режиму соответствует обратное направление тока [24,125].

Рассмотрим обратную постановку задачи. Предположим, что нам известны эффективные заряды компонентов расплава и их знаки. Тогда можно качественно прогнозировать опытные результаты: если эффективный заряд Z_A^* имеет положительный знак, то замедляющий режим следует ожидать, когда ЭП будет направлен снизу вверх ($E < 0$), в случае смены направления ЭП будет наблюдаться увеличение скорости КП. Это согласуются с выводом интегрального критерия разработанного в [24,45,46,148], и обобщенного в [22]. Таким образом, мы можем предсказывать полярность тока на образце, с целью увеличения или уменьшения скорости КП.

Слагаемые (первые) которые находятся в правой части уравнений (2.126) и (2.127) положительные. Убывание их происходит в процессе роста контактной прослойки, а вторые слагаемые отрицательные и не зависят от времени и в замедляющем режиме, потому что $Z_A^*E > 0$. Из-за этого в произойдет остановка роста жидкой контактной прослойки в замедляющем режиме и процесс станет стационарным. Если приравнять к нулю (2.126)-(2.127) и перейти к атомным долям, получим:

$$(\nabla n_B)_1 = -\frac{\Omega_A(1-n_1)eZ_{A1}^*}{\Omega_1 k T m} E, \quad (2.128)$$

$$(\nabla n_B)_2 = -\frac{\Omega_A(1-n_2)eZ_{A2}^*}{\Omega_2 k T m} E; \quad (2.129)$$

где $\Omega_1 = \Omega(C_1) = (1-n_1)\Omega_A + n_1\Omega_B$, $\Omega_2 = \Omega(C_2) = (1-n_2)\Omega_A + n_2\Omega_B$

Отсюда видно, что в стационарном состоянии граничные градиенты концентрации связаны соотношением:

$$\frac{(\nabla n_B)_1}{(\nabla n_B)_2} = \frac{(1-n_1)Z_{A1}^*\Omega_2}{(1-n_2)Z_{A2}^*\Omega_1} \quad (2.130)$$

Экспериментально измерив $(\nabla n_B)_1$ и $(\nabla n_B)_2$, и использовать (2.128)-(2.129), можно найти Z_{A1}^* и Z_{A2}^* . При этом из (2.128)-(2.129) совершенно не следует, что $(\nabla n_B)_1 < 0$ и $(\nabla n_B)_2 < 0$, так как присутствуют величины Z_A^*E , которые имеют отрицательный знак в замедляющем режиме.

Уравнения (2.128) и (2.129) не противоречат методике определения эффективных зарядов [24].

Используя условие механического равновесия [126,186] $(Z_B^*n + Z_A^*(1-n) = 0)$, можно определить также:

$$Z_{B1}^* = -\left(\frac{1-n_1}{n_1}\right)Z_{A1}^*, \quad (2.131)$$

$$Z_{B2}^* = -\left(\frac{1-n_2}{n_2}\right)Z_{A2}^*, \quad (2.132)$$

где $Z_{B1}^* = Z_B^*(n_1)$, $Z_{B2}^* = Z_B^*(n_2)$.

Если же мы рассматривали ускоряющий режим, то вторые слагаемые в (2.126)-(2.127) значительно превышали бы первые. Это было бы возможным при условиях когда:

- 1) экспериментальная температура незначительно превышает эвтектическую температуру,
- б) большая напряженность электрического поля,
- в) длительное время.

Если выполнится хотя бы одно условие, то межфазные границы будут двигаться со скоростями:

$$\frac{dl_n}{dt} = \frac{\tilde{D}e\Omega_A(1-\alpha_n)(1-n_n)}{\Omega_n^2 k T m |C_n - C_{Sn}|} Z_{An}^* E \quad (2.133)$$

Это соотношение неоднократно выполнялось в ряде бинарных систем.

Например, в системе Вi-Cd контактная прослойка растет со скоростью примерно 0,7 мм/час, при температура опыта 144⁰С и плотности тока $j = 0.5 \frac{A}{мм^2}$.

Выводы из главы II

1. Показано, что направление тока, при котором будет наблюдаться изотермическая электрокристаллизация, зависит от знаков эффективных зарядов компонентов расплава, образующихся в процессе КП. Полученные в работе соотношения, позволяют теоретически описать ранее экспериментально обнаруженный эффект влияния электропереноса как на процесс роста жидкой фазы при КП, так и на ее кристаллизацию при смене полярности тока, протекающего через жидкую зону.

2. Анализ полученных уравнений показывает, что электрокристаллизация продолжается до определенного предела ($I_{ЭП} = I_D$), после которого некоторая часть жидкой зоны остается некристаллизованной, если не изменить условия опыта.

3. Установлено, что протяженность закристаллизованных зон расплава со стороны чистых компонентов обратно пропорциональна величине тока, протекающего через жидкую зону.

4. Проведено сравнение существующих методов изучения взаимной диффузии и электропереноса. Показано, что совместное исследование контактного плавления и электропереноса является одним из перспективных и наиболее точных методов, который позволяет исследовать физико-химические характеристики жидких эвтектических расплавов.

5. Получены уравнения, определяющие кинетику передвижения межфазных границ, а также рассмотрены основные закономерности процесса роста жидкой зоны при нестационарно-диффузионном контактном плавлении при наличии электропереноса.

**ГЛАВА III ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИИ И
МАКРОСКОПИЧЕСКОГО ТЕЧЕНИЯ (ЭФФЕКТА КИРКЕНДАЛЛА),
ВОЗНИКАЮЩЕГО ПРИ КОНТАКТНОМ ПЛАВЛЕНИИ В
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ**

**3.1 Кинетика перемещения межфазных границ при контактном
плавлении с электропереносом**

Процесс передвижения границ расплав – твердая фаза i ($i = 1,2$) при КП с ЭП описываются уравнением:

$$\frac{dl}{dt} = \frac{h_i}{l_i} - q_i, \quad (3.1)$$

где l_i – абсолютная величина координаты рассматриваемой границы,

$$h_i = \frac{\gamma_i(1-\alpha_i)D|C_o - C_i|}{|C_i - C_{Si}|}, \quad q_i = \frac{(1-\alpha_i)DC_iFEez_B^*}{|C_i - C_{Si}|}$$

D – коэффициент взаимной диффузии в расплаве, C_i и C_{Si} – граничные концентрации компонента B со стороны расплава и твердой фазы i соответственно, C_o – концентрация в плоскости начального контакта ($x=0$), E – напряженность электрического поля, z_B^* – эффективный заряд в относительных

единицах элементарного заряда (e), $F = \frac{V_A}{VkT \left(\frac{\partial \ln a_B}{\partial \ln n} \right)}$, V_A – парциальный мольный

объем A , a_B – термодинамическая активность, n – атомные доли компонента B ,

$\alpha_i = J_{Si}/J_{Li}$, γ_i – множитель, учитывающий нелинейность $c(x)$ у межфазных

границ, J_{Li} и J_{Si} – приграничные потоки вещества B со стороны расплава и твердой фазы i соответственно.

Если $Ez_B^* < 0$, то $q_i < 0$ и ЭП будет увеличивать скорости передвижения границ. В противном случае ($Ez_B^* > 0$) будет замедление скорости КП. При некоторой длительной выдержке перемещение границ практически остановится. Тогда, приравняв (3.1) к нулю, получим предельные значения величин l_i :

$$l_i^M = h_i / q_i \quad (3.2)$$

Вспомогательная переменная $y = h_i - q_i l_i$ позволяет получить решение уравнения (3.1):

$$l_i(t) + \frac{h_i}{q_i} \ln \left| \frac{h_i - q_i l_i(t)}{h_i} \right| = -q_i t. \quad (3.3)$$

Для замедляющего режима ($q_i > 0$) из (3.3) получаем:

$$l_i^2 = \frac{r_i^2 h_i t}{f(r_i)}, \quad (3.4)$$

где $r_i = l_i(t) / l_i^M$, $f(r_i) = -(r_i + \ln(1 - r_i))$. Задавая определенные значения величины l_i^M и варьируя $l_i(t)$ от 0 до l_i^M , мы получим соответствующие значения r_i и $f(r_i)$. Тогда (3.4) позволит построить график $l_i^2(h_i t)$.

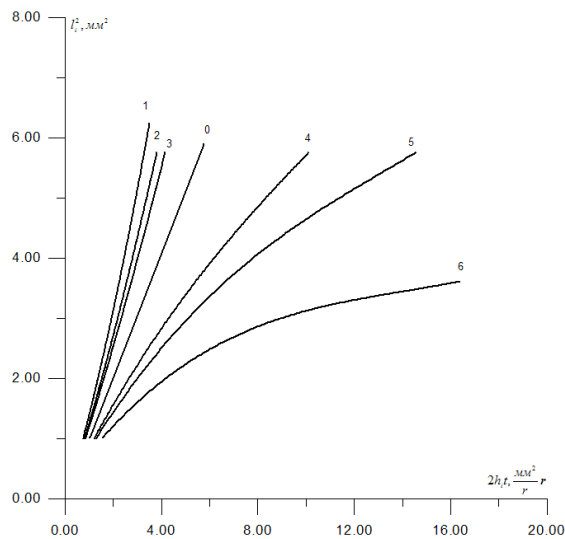


Рисунок 3.1. График роста квадрата координаты границы расплав – твердая фаза i ($i=1,2$) при КП с электропереносом. Номера кривых соответствуют следующим параметрам: 1-3: ускоряющий режим при $l_i^*=2; 3$ и 4 мм; 4-6: замедляющий режим при $l_i^M=4; 3$ и 2 мм; 0 – бестоковый

На рисунке 3.1 (правая часть) показаны построенные таким способом кривые для $l_i^M = 2; 3$; и 4 мм.

Для ускоряющего режима ($q_i < 0$) равенство (3.3) преобразуется к виду:

$$l_i^2 = \frac{r_i^2 h_i t}{g(r_i)}, \quad (3.5)$$

где $q(r_i) = r_i - \ln(1 + r_i)$, $r_i = l_i(t) / l_i^*$; l_i^* – некоторое характерное значение величины l_i . Задавая определенные значения l_i^* и варьируя $l_i(t)$, мы получим соответствующие значения r_i и $q(r_i)$. Тогда (3.5) позволит построить зависимость $l_i^2(h_i t)$. На рисунке (левая часть) показаны построенные таким способом кривые для $l_i^* = 2; 3$ и 4 мм. Величина l_i^* имеет определенный физический смысл: при $l_i = l_i^*$ мгновенная скорость перемещения рассматриваемой границы будет в 2 раза превышать значение этой величины при отсутствии тока (и таком же размере l_i).

Кривые, показанные на рисунке 3.1, подобны соответствующим опытным графикам. Расчетные кривые отражают общий случай рассматриваемого процесса и поэтому справедливы для любой бинарной системы (где возможно КП) и для любой температуры опыта, поскольку возможные значения параметров h_i и l_i^M (или l_i^*) должны соответствовать конкретным условиям эксперимента.

При отсутствии ЭП $q_i = 0$ и из (3.1) получаем параболический закон:

$$l_i^2 = 2h_i t \quad (3.6)$$

На рисунке этот частный случай показан в виде линейной зависимости.

3.2 Влияние тока на взаимную диффузию и макроскопическое течение в расплавах, образующихся при контактном плавлении

Рассмотрим теоретические основы процесса ЭП в расплавах, растущих при КП, двойных систем и покажем, при каких условиях будут осуществляться режимы данного процесса – ускоряющий и замедляющий. Теоретически установим, что ЭП вносит дополнительный вклад в величину скорости макроскопического течения (определенного по смещению инертных меток), обусловленного неравенством парциальных коэффициентов диффузии компонентов расплава D_i . Это новое слагаемое зависит так же от соотношения парциальных объемов компонентов.

Электрический ток, проходящий через жидкую прослойку, образовавшуюся за счет контактного плавления [6, 95], может оказывать весьма существенное влияние на скорость ее роста [43, 44]. В зависимости от направления тока может наблюдаться как увлечение, так и уменьшение скорости КП [22, 43, 44, 45]. Во втором случае при некоторой предельной выдержке рост жидкой прослойки практически прекращается. Это явление служит удобным и наглядным методом исследования ЭП в расплавах, позволяет определять эффективные заряды компонентов [142, 143].

В данном параграфе рассмотрены основные закономерности процесса ЭП при нестационарном КП [22, 95], изучается влияние на его параметры степени различия некоторых физико-химических характеристик компонентов расплава [142].

Для бинарного раствора (расплава), через который проходит ток I , потоки вещества компонентов записываются в виде [64, 107]:

$$j_1 = l_1 \frac{I}{\chi} - D_1 \nabla C_1, \quad (3.7)$$

$$j_2 = l_2 \frac{I}{\chi} - D_2 \nabla C_2, \quad (3.8)$$

где χ - электропроводность системы, D_i – собственные коэффициенты диффузии компонентов, C_i – концентрация (количество молей компонента i на единицу объема), $l_i = b_i C_i$; b_i – подвижность ионов в электрическом поле, $\nabla C_i = \frac{\partial C_i}{\partial x}$, ($i = 1, 2$).

Эффективные заряды ионов (e_i^*) вводятся согласно соотношению [64, 107]:

$$b_i = \frac{D_i^0}{kT} e_i^* \quad (3.9)$$

где D_i^0 - коэффициент самодиффузии.

Учитывая (3.9) и закон Ома ($I = \chi E$), запишем уравнения (3.7) – (3.8) в виде:

$$j_1 = \frac{C_1 D_1^0}{kT} e_1^* E - D_1 \nabla C_1 \quad (3.10)$$

$$j_2 = \frac{C_2 D_2^0}{kT} e_2^* E - D_2 \nabla C_2 \quad (3.11)$$

Вследствие различия парциальных атомных объемов компонентов (Ω_i) и парциальных коэффициентов диффузии ($D_1 \neq D_2$) в растворе, во избежание появления градиента давления, должно возникнуть макроскопическое течение, скорость которого обозначим через w . Запишем теперь уравнения для потоков вещества для неподвижной (лабораторной) системы координат:

$$J_1 = j_1 + C_1 w, \quad (3.12)$$

$$J_2 = j_2 + C_2 w, \quad (3.13)$$

Потоки компонентов можно считать связанными соотношением [107]:

$$\Omega_1 J_1 + \Omega_2 J_2 = 0, \quad (3.14)$$

Подставив (3.10)-(3.11) в (3.12)-(3.13), используя (3.14), и введя объемные доли компонентов ($n_i = \Omega_i C_i$), получим:

$$w = (D_2 - D_1) \nabla n_2 - \frac{E}{kT} (n_1 D_1^0 e_1^* + n_2 D_2^0 e_2^*), \quad (3.15)$$

$$J_1 = -(n_1 D_1^0 e_1^* + n_2 D_2^0 e_2^*) \frac{C_1 E}{kT} - \tilde{D} \nabla C_1, \quad (3.16)$$

$$J_2 = -(n_1 D_1^0 e_1^* + n_2 D_2^0 e_2^*) \frac{C_2 E}{kT} - \tilde{D} \nabla C_2, \quad (3.17)$$

где \tilde{D} - величина, имеющая значение коэффициента взаимной диффузии:

$$\tilde{D} = n_1 D_2 + n_2 D_1 \quad (3.18)$$

В отсутствие ЭП (3.16)-(3.17) примут вид уравнений Фика, а (3.15) будет напоминать известное соотношение Даркена (для эффекта Киркендалла) [64-107]:

$$w_0 = (D_2 - D_1) \nabla n_2 \quad (3.19)$$

Сопоставление (3.15) и (3.19) показывает, что ЭП изменяет скорость макроскопического течения в расплаве (определяемого на практике по смещению инертных меток [59]) на величину:

$$\Delta w = -\frac{E}{kT} (n_1 D_1^0 e_1^* + n_2 D_2^0 e_2^*) \quad (3.20)$$

Таким образом, скорость макроскопического течения при наличии ЭП будет определяться не только неравенством коэффициентов D_1 и D_2 , а зависит также от величины и направления $\Delta \vec{w}$.

Поскольку e_1^* и e_2^* имеют противоположные знаки [22, 45, 107], то знак вектора $\Delta \vec{w}$ определяется не только направлением тока, но также соотношением величин $n_1 D_1^0 e_1^*$ и $n_2 D_2^0 e_2^*$.

Для определенности будем считать в дальнейшем, что $\nabla C_2 > 0$, а $\nabla C_1 < 0$.

С учетом (3.20) уравнения (3.16)-(3.17) можно представить в виде:

$$J_1 = C_1 \Delta w - \tilde{D} \nabla C_1, \quad (3.21)$$

$$J_2 = C_2 \Delta w - \tilde{D} \nabla C_2, \quad (3.22)$$

В зависимости от знака величины Δw , возможны два варианта развития процесса. Если $\Delta w > 0$, то первое слагаемое в правой части (3.21), обусловленное наличием ЭП, будет складываться с положительной величиной ($-\tilde{D} \nabla C_1$), так что произойдет увеличение (по сравнению с бестоковым вариантом КП) потока

компонента 1 на величину $C_1\Delta w$. Однако, поток компонента 2, как видно из (3.22), будет при этом уменьшенным.

Если же $\Delta w < 0$, то изменение (вызванное ЭП) величин потоков компонентов будет противоположным.

Поскольку величины и знаки эффективных зарядов не должны зависеть от направления тока, то при его переключении должно происходить, как видно из (3.20), изменение знака Δw . При этом режим процесса (ускоряющий или замедляющий по сравнению с бестоковым вариантом) будет изменяться на противоположный.

Необходимо заметить, что мы рассматриваем процесс КП в бесконвективном состоянии, т.е. считается, что практический эксперимент будет осуществляться так, чтобы в расплаве отсутствовали конвективные потоки. Для этого опытные образцы выбранной системы компонентов 1-2 закрепляются в вертикальном положении, причем образец с меньшей плотностью располагается сверху.

Таким образом, процесс ЭП при КП изменяет скорость макроскопического течения в расплаве на величину Δw , которая прямо пропорциональна силе проходящего тока, обратно пропорциональна электропроводности системы (учитывая, что $E = I/\chi$) и зависит также от температуры, средней концентрации расплава, коэффициентов самодиффузии и эффективных зарядов компонентов.

Однако, величина Δw , как видно из (3.20) не зависит от времени, тогда как «киркендалловское» слагаемое макроскопического течения (w_0) будет убывать со временем, поскольку, как видно из (3.19), оно пропорционально градиенту концентрации в расплаве.

3.3 Методика и результаты исследования эффекта Киркендалла в жидкостях при наличии электропереноса

Эффект Киркендалла проявляется в бинарных системах, когда парциальные коэффициенты диффузии компонентов разнятся друг с другом [59]. В литературе в основном описаны теоретические и экспериментальные исследования относящиеся к твердым фазам [63-65, 187, 188, 189]. Однако контактное плавление позволяет сделать вывод, что эффект Киркендалла проявляется и в жидких системах. В работе [59] приведены экспериментальные доказательства существования эффекта Киркендалла в жидкости. Авторы [59] помещали инертные метки в плоскость первоначального контакта и в процессе КП было видно, что метки смещаются в ту сторону, диффузионный поток которого меньше. Это говорит о неравенстве диффузионных потоков компонентов в жидкой контактной прослойке [76, 78, 190-194] (В работах [190, 192-194] автору принадлежит экспериментальное подтверждение полученных результатов, разработка методики проведения экспериментов, автор также участвовал в обсуждении и написании статей, в работе [191] автору принадлежат теоретические расчеты, полученных им экспериментальных результатов).

Подготовка образцов.

Образцы готовили по традиционной методике, то есть они имели цилиндрическую форму, диаметр которой составлял $3 \div 3,5$ мм, а длина не менее 10 мм. Затем эти образцы (А и В) помещали в цилиндрические стеклянные трубочки (1, 2) (рисунок 3.2), с внутренним диаметром равным диаметру образцов. Поверхности торцов А и В вместе со стеклянными трубочками 1, 2, в которых они находились, шлифовались и полировались. После этого инертную метку, пропитанную эвтектическим сплавом исследуемой системы, помещали в плоскость контакта. Отметим, что в нашем случае использовалась сетка из никеля (размер ячеек 4×4 мкм²). Инертной метке предавали форму круга, диаметр которой был на 1 мм меньше диаметра стеклянной трубки или образца. Ее помещали таким образом, что она не касалась внутренней стенки трубочки. Были случаи, что метка располагалась так, что касалась стенок трубки, с целью

затруднения ее передвижения. С целью сохранения симметричности и соосности контактируемых образцов (металлов) и предотвращения утечки образующейся жидкости, на подготовленную систему, сверху «надевали» еще одну стеклянную трубочку 3. Наконец, всю конструкцию помещали в специальный держатель, который позволяет одновременно изучать КП при наличии ЭП.

Таким образом, подготовленная нами ячейка позволяет определять смещение меток (Эффект Киркендалла) и находить парциальные протяженности контактных прослоек [76-78, 190, 192-194].

Для того, чтобы не было конвекции образцы располагали вертикально с легким компонентом наверху. Контактное плавление проводили в НДР [24, 95].

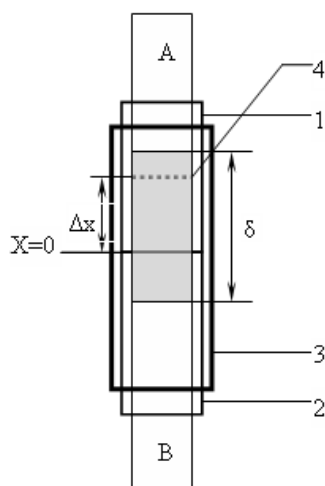


Рисунок 3.2. Схематическое изображение ячейки: 1, 2, 3– стеклянные трубочки, 4 – инертная метка, $X=0$ – первоначальная плоскость контакта, Δx – смещение метки, δ – протяженность контактной прослойки

По окончании эксперимента держатель с образцами извлекался из термостата, готовились продольные шлифы, которые после химического травления подвергались металлографическому анализу. Как говорилось выше, данная ячейка позволяла определять протяженность закристаллизовавшейся контактной прослойки, парциальные протяженности компонент, а также смещение инертной метки.

Отметим, что металлы, которые использовались в экспериментах были высокой чистоты: не менее 99,9999% основного компонента.

На рисунке 3.3-3.5 приведены фотографии шлифов контактных прослоек полученных при КП висмутовых систем на примере: Bi-In, Bi-Cd и Bi-Pb при наличии ЭП, который подтверждает свое влияние на кинетику контактного плавления в исследованных системах.

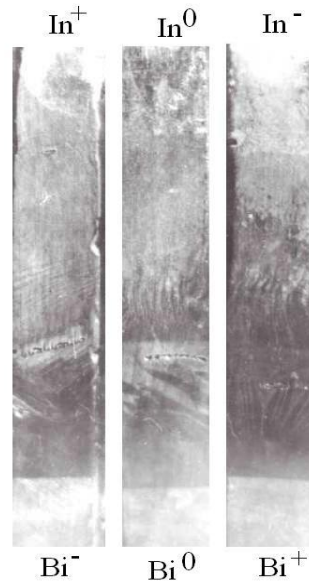


Рисунок 3.3. Фото шлифов контактных прослоек системы Bi-In: In^- – ускоряющее направление тока, In^0 – без тока, In^+ – замедляющее направление тока;

$T=75\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau=8\text{ ч}$.

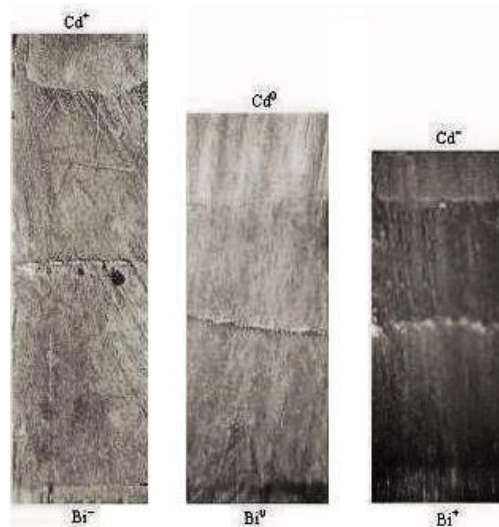


Рисунок 3.4. Фото шлифов контактных прослоек системы Bi-Cd:

Cd^+ – ускоряющее направление тока, Cd^0 – без тока, Cd^- – замедляющее направление тока; $T=152\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau=6\text{ ч.}$; $\times 40$.

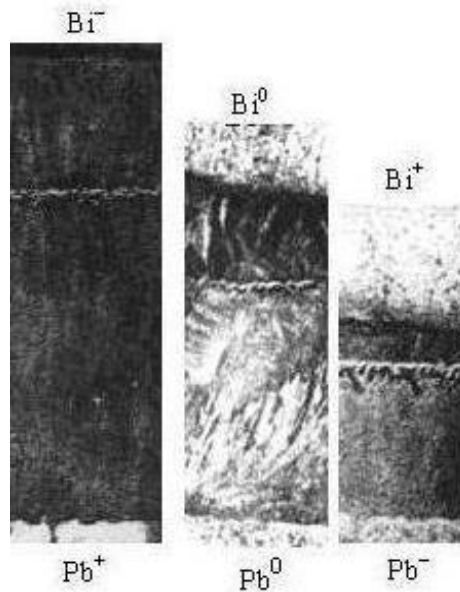


Рисунок 3.5. Фото шлифов контактных прослоек системы Bi-Pb:

Bi^- – ускоряющее направление тока, Bi^0 – без тока, Bi^+ – замедляющее направление тока; $T=140\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau=4\text{ ч.}$

На рисунке 3.3 видно влияние ЭП на скорость КП. Установлено, что при ускоряющем направлении тока (когда на In положительная полярность) метка смещается в сторону In со скоростью $v_M=0,40\text{ мм/час}$. При замедляющем направлении тока (на In отрицательная полярность) метка смещается незначительно в сторону In. В отсутствие тока (In^0) $v_M=0,20\text{ мм/час}$,

Из рисунка 3.5 также видно, что ЭП в значительной степени влияет на протяженность контактных прослоек, то есть ЭП влияет на кинетику КП, а также на смещение инертных меток помещенных в плоскость контакта. Установлено, что в системе Bi-Pb метка движется в сторону Bi. В случае ускоряющего направления тока (Bi^-) метка движется со скоростью $v_M\approx 0,18\text{ мм/час}$. При замедляющем направлении ЭП (Bi^+) скорость метки равна практически нулю $v_M\approx 0,05\text{ мм/час}$. В отсутствии тока имеет место незначительное смещение метки со скоростью $v_M\approx 0,8\text{ мм/час}$.

В системе Bi-Cd (рисунок 3.5) поведение инертных меток изучалось более

тщательно. Было установлено, что если ЭП имел положительное направление (Cd^+) метка сместилась в сторону кадмия со скоростью $v_M \approx 0,21$ мм/час. Если же ЭП имел отрицательное направление (Cd^-), то метка смещается в сторону кадмия, со скоростью $v_M \approx 0,03$ мм/час. В случае когда ток отсутствовал (Cd^0) метка смещалась в сторону кадмия со скоростью $v_M \approx 0,08$ мм/час.

Ранее отмечалось, что в некоторых случаях метку, в нашем случае сетку, специально располагали несимметрично плоскость контакта. Предложенный метод позволял косвенно подтверждать, существование эффекта Киркендалла в жидкостях. Мы предполагали, что край метки, который цеплялся за внутреннюю стенку трубочки будет «тормозиться», в то время как противоположный край начнет движение в силу существования эффекта Киркендалла, образующегося в процессе контактного плавления.

Данное предположение можно увидеть на рисунке 3.6. Где был снят шлиф с трех сторон образца при ускоряющем направлении ЭП. Как видно, тот край который был «зацеплен» за внутреннюю стенку стеклянной трубочки расположен практически горизонтально плоскости контакта, хотя он незначительно сместился вверх. При этом, срез двух других параллельных плоскостей показал, что противоположный край метки в значительной мере смещается относительно плоскости первоначального контакта.

Схема наблюдаемой в эксперименте картины изображена на рисунке 3.6 б, где ABCD – плоскость первоначального контакта, A'B'C'D' – инертная метка (сетка).

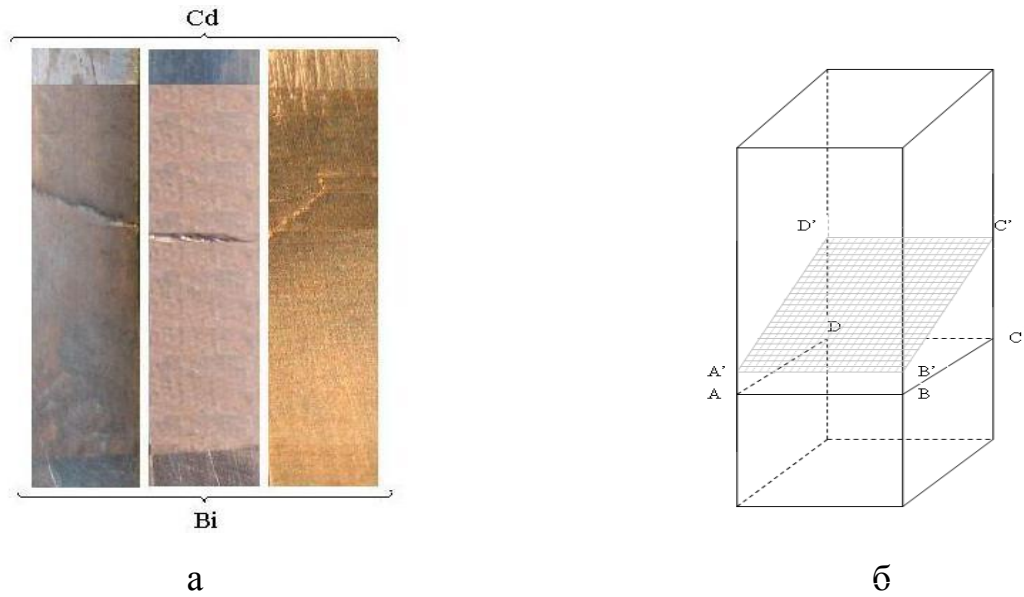


Рисунок 3.6. а) фото шлифов контактных прослоек системы Vi-Cd при ускоряющем направлении тока, $\tau=8$ ч., $T=152$ °С; б) схема положения инертной метки.

Отметим, что инертная метка, в таком проведении опытов двигалась вверх. Данный вид опыта также подтверждает существование эффекта Киркендалла в жидкостях.

Изображенный на рисунке 3.7 график зависимости $f(\tau) = (\Delta x)^2$, для системы Vi-Cd, показывает, что разница встречных потоков зависит не только от времени опыта, но также от направления ЭП.

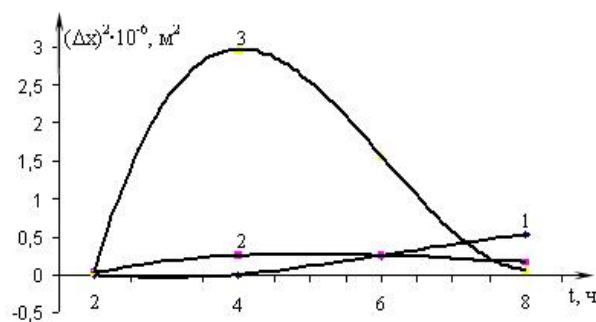


Рисунок 3.7. Зависимость $(\Delta x)^2$ в системе Vi-Cd.

1 – замедляющий режим; 2 – бестоковый; 3 ускоряющий режим

Анализ рисунка 3.7 говорит, что в случае замедляющего направления ЭП наблюдается незначительное смещение меток в сторону Cd (кривая 1).

При бестоковом варианте опыта (кривая 2), также наблюдается смещение метки в сторону Cd, несмотря на то, что метка практически осталась в плоскости контакта.

Наиболее интересный случай (кривая 3) при ускоряющем направлении ЭП. При этом направлении тока увеличилась подвижность ионов Cd, что повлекло за собой рост его потока, то есть парциальный коэффициент диффузии увеличился. Все это способствовало быстрому смещению метки относительно плоскости первоначального контакта. Спустя определенный промежуток времени плотность потока Cd убывала, так как уменьшился градиент концентрации, и начинала сказываться масса метки, то есть она начала тонуть, это соответствует участку 4-8 часов.

Таким образом, если одновременно изучать контактное плавление и электроперенос это даст возможность судить о гидродинамическом течении в металлических расплавах (эффект Киркендалла), о разнице в соотношении потоков взаимодействующих компонентов, о зарядовом состоянии ионов компонент в расплаве (ЭП). Из полученных результатов следует, что совместное изучение контактного плавления и электропереноса является перспективным методом исследования макроскопического течения вещества в расплавах.

Выводы из главы III

1. Теоретически установлено, что ЭП вносит дополнительный вклад в величину скорости макроскопического течения (определенного по смещению инертных меток), обусловленного неравенством парциальных коэффициентов диффузии компонентов расплава D_i . Это новое слагаемое зависит так же от соотношения парциальных объемов компонентов.

2. Показано, что процесс ЭП при КП изменяет скорость макроскопического течения в расплаве на величину Δw , которая прямо пропорциональна силе проходящего тока, обратно пропорциональна электропроводности системы (учитывая, что $E = I/\chi$) и зависит также от температуры, средней концентрации расплава, коэффициентов самодиффузии и эффективных зарядов компонентов.

3. Изучение явления смещения инертных меток в контактных прослойках стало возможно благодаря предложенной нами оригинальной методики введения меток в контактную прослойку. Предложенный метод выгодно отличается от ранее используемого и позволяет осуществить лучшее соприкосновение метки с жидкостью прослойки и равномерное распределение ее в плоскости контактирования образцов. Построена схема движения меток в контактных прослойках.

ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТАСТАБИЛЬНОГО КОНТАКТНОГО ПЛАВЛЕНИЯ

4.1 Методика проведения метастабильного контактного плавления

Метастабильное контактное плавление проводилось с помощью специального держателя (рисунок 4.1), который позволяет проводить эксперименты в трех парах образцов одновременно.

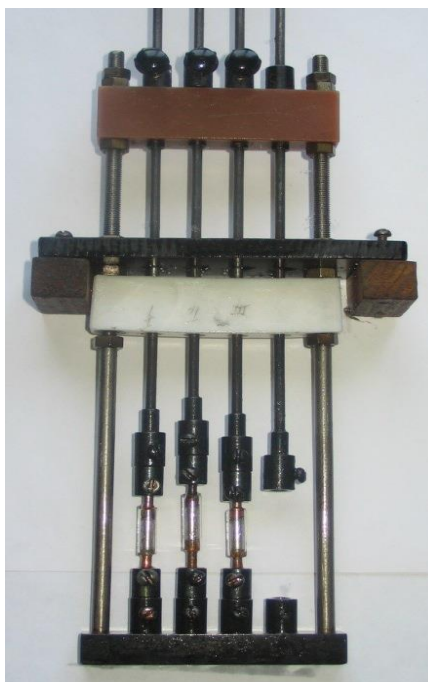


Рисунок 4.1. Держатель образцов

Особенностью данного держателя является то, что он имеет возможность варьировать степенями свободы, то есть позволяет вращаться и вертикально перемещаться, укрепленных образцов в штоках держателя. При этом образец, который находится снизу может не закрепляться, что имеет значение при исследовании метастабильного КП [195-200] (В работах [196-200] автору

принадлежит разработка методики проведения экспериментов, проведение и описание экспериментов, остальные авторы участвовали в обсуждении полученных результатов).

Подготовка образцов традиционная для исследования КП, то есть цилиндры с диаметром и высотой примерно 2-3 мм., 12–15 мм соответственно. Для того, чтобы исследовать влияние формы поверхности образцов, подлежащих контактированию, на температуру начала КП торцевые поверхности образцов тщательно шлифуют и полируют или в зависимости от эксперимента контактируют без предварительной шлифовки. В большинстве случаев они имеют сферическую поверхность. Затем подготовленные образцы вставляются в держатель (рисунок 4.1). Для сохранения соосности образцы помещают в стеклянную трубку, внутренний диаметр которой равен диаметру образцов.

Подготовленную систему (держатель с образцами), опускают в термостат, температура которого соответствует требованию опыта. Точность измерения температуры оставляет $\pm 0,5^{\circ}C$.

Данный вид держателя удобен тем, что он позволяет следить за ростом жидкой зоны в контакте двух образцов и в том случае, когда КП проходит при наличии внешних воздействий, например, ЭП [22, 48, 199, 201, 202].

Предложенная методика позволит контролировать процесс метастабильного контактного плавления образцов непосредственно при температуре ниже стабильной эвтектики, то есть в термостате

Отметим, что метастабильное КП проводилось в НДР.

Рассмотрим два варианта проведения эксперимента.

1. Проводим импульсный режим КП, то есть закрепленные в штоках образцы отдельно нагревают до температуры опыта и приводят в соприкосновение, температура опыта ниже температуры эвтектики. Спустя 5–10 секунд проверяют возможность поступательного и вращательного движения образцов непосредственно в термостате. Если это движение не удалось совершить, то можно считать что имело место метастабильное КП.

Можно допустить, что нижний образец закреплен и соответственно неподвижен, а верхний пришел во вращательное движение. Данное обстоятельство совершенно не означает, что в контакте не образовалась диффузионная зона. Причина подвижности образца (в нашем случае верхнего) связана с образованием наноразмерной жидкости в контактной прослойке, либо образованием твердофазной зоны, которая разрушается при малейшем воздействии.

2. Образец в нижнем штоке свободен. Также проведем всю методику из первого варианта, которая требуется для импульсного режима КП. Предположим, что образцы движутся. Это обстоятельство хоть и подтверждает соединение образцов при температуре ниже эвтектики, но косвенно.

Этот вариант эксперимента позволяет наблюдать, что нижний образец пришел в движение за верхним, образовав мениск под тяжестью верхнего образца, при условии, что жидкость, которая образовалась не закристаллизовалась.

Приведенные варианты исследования метастабильного КП, говорят о том, что в каждом случае следует дополнительно исследовать торцевые поверхности образцов приведенных в контакт. В связи с этим, необходимо приготовить продольный шлиф, на котором можно идентифицировать переходную зону для изучения ее структуры и состава физико-химическими методами, например рентгенофазным и рентгеноструктурным анализом, методом вторичного плавления и т.д. Это можно осуществить, только после того, как убедится, что образцы соединились не только при температурах выше эвтектики, но и при изучении метастабильного КП, когда температура опыта меньше температуры эвтектики.

Зависимость предела прочности от состава является удобным способом определения концентрационного состава диффузионной зоны. В ряде систем эта зависимость представлена в [203]. Это и использовалось нами с целью определения концентрации при метастабильном КП для различных пар в системе In-Bi. Этот метод важен, если говорить о ΔT -эффекте или метастабильном КП. Для понимания природы этого явления необходимо знать концентрацию на диаграммах состояния при ΔT -эффекте.

Отметим, что наглядным и эффективным способом идентификации образования жидкости, является одновременное использование ЭП. При этом в зависимости от направления ЭП, жидкая контактная прослойка, которая образовалась в результате метастабильного КП может быстро расти, либо ее рост замедлится или эта прослойка закристаллизуется. Данное явление нами широко используется [199, 200].

4.2 Метастабильное контактное плавление в системах, не содержащих эвтектики

В работах [1, 67, 19, 20, 195-200] и др. изучалась физико-химическая природа и особенности начальной стадии КП.

Приведем экспериментальные результаты, которые указывают на существование метастабильного КП в системах In-Pb и Pb-Tl не образующих стабильную эвтектику. Диаграммы состояния данных систем представлены на рисунке 4.2 и 4.3.

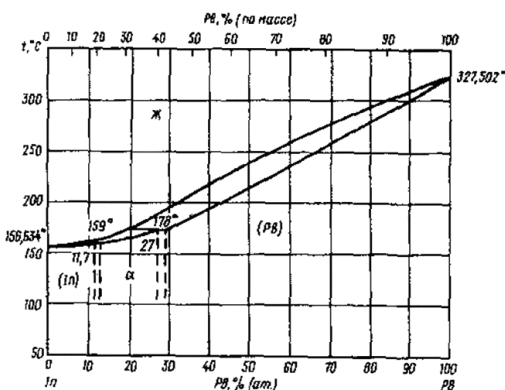


Рисунок 4.2. Диаграмма состояния In-Pb

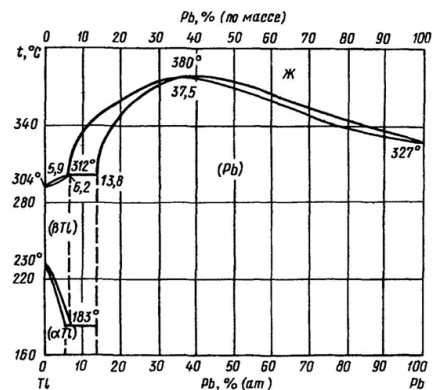


Рисунок 4.3. Диаграмма состояния Tl-Pb

Методика проведения эксперимента традиционная, описанная в предыдущем параграфе. Экспериментальные результаты исследования метастабильного КП представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Результаты исследования метастабильного контактного плавления

Система	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{опыта}, ^\circ C$	τ, c	Результат	Примечание
In-Pb	In-156 Pb-327	110	3600	+	Торец верхнего образца – плоский Торец нижнего образца – сферический
		110	3600	+	Торцы плоские
		110	2-3	–	Торцы плоские
		50	3 ч.	–	Торец верхнего образца – плоский Торец нижнего образца – сферический
		50	3 ч.	+	Торцы плоские
Pb-Tl	Pb-327 Tl-304	220	300	+	Торцы плоские
		220	3600	+	Торец верхнего образца – сферический Торец нижнего образца – плоский
		220	3600	+	Торцы плоские

Согласно таблице 4.1, температуры при которых соединяются образцы составляют десятки градусов, так в системе In-Pb $\Delta T = 46 ^\circ C$, а в системе Pb-Tl $\Delta T = 84 ^\circ C$.

Полученные результаты в очередной раз подтвердили идею низкоразмерного эффекта плавления контактов нановыступов, которые имеются на поверхности контактируемых образцов. Это можно объяснить и так: разрыхленность нановыступов способствует значительному сокращению времени, для того, чтобы система достигла состава который соответствует легкоплавкости.

При этом на поверхности контактирующих образцов появится гетерогенная жидкость нанометрового размера, а величина жидкой пленки превысит

критический размер, который соответствует низкоразмерному объекту. Таким образом, контактная пленка (прослойка) закристаллизуется, соединив образцы при температуре исследования, которая значительно меньше температуры плавления более легкоплавкого компонента.

4.3 Изучение метастабильного контактного плавления при наличии электропереноса в различных сочетаниях соединений системы In-Vi

Целью этого раздела является более подробно экспериментально изучить различные варианты временной и температурной зависимостей метастабильного КП в системе In-Vi, а также в различных сочетаниях его соединений (чистые компоненты, интерметаллиды, эвтектики), при наличии электропереноса.

Нами [199] исследовалось метастабильное КП проведенной по методике описанной выше. А именно образцы, которые находились в нижних штоках не закреплялись, то есть были свободными, это позволяло им, двигаться вместе с верхним образцом, если произошло соединение. Данная методика позволяет проверять проявления метастабильного КП непосредственно при температуре опыта.

Выбор системы In-Vi связан с тем, что данная система многократно изучалась в ряде работ, таких как [67, 27, 28, 195] и многих других, в том числе и нами [199], а также она является очень удобной для проверки предложенных идей. Помимо этого при изучении этой системы у авторов возникают споры по обнаружению ΔT -эффекта. Так авторы [19, 199] говорят, что ΔT -эффект в этой системе не существует. А в работе [67] приводятся доказательства, что ΔT -эффект стабильно наблюдается при температуре 67°C , что на 5°C ниже наинизшей эвтектики. В наших исследованиях показано, что в системе In-Vi

метастабильное КП (ΔT -эффект) проявляется при 68°C . К тому же эта система содержит три эвтектики, и интерметаллиды, которые плавятся конгруэнтно и инконгруэнтно, а также которые образуются по перитектической реакции, согласно [67].

Отметим, что в литературе отсутствует завершённый вариант диаграммы состояния данной системы. В связи с этим, результаты полученные при исследовании этой системы способствуют уточнению в значительной степени диаграммы состояния. Так, согласно нашим исследованиям и результатам [67], наиболее правильной является диаграмма состояния приведенная в [203].

Авторы работ [21, 206] показали существование метастабильной эвтектики между интерметаллидом In_2Bi и чистым компонентом Bi при температурах 85°C и $78,5^\circ\text{C}$ соответственно, мы же в наших исследованиях показали наличие метастабильной эвтектики при 74°C [199]. В работе [207] обнаружена метастабильная эвтектика между интерметаллидом InBi и чистым компонентом In при температуре 66°C , а нами стабильное проявление этой метастабильной эвтектики при температуре 71°C [199].

Анализируя полученные результаты (таблица 4.1), можно утверждать, что образцы соединяются всегда, в случае совпадения диффузионного потока и потока ЭП, а при противоположном направлении этих потоков они соединяются гораздо реже, хотя это обстоятельство совсем не означает отсутствие метастабильной фазы на наноуровне. Наблюдаемая картина, поведения метастабильной зоны в контакте двух разнородных образцов, объясняется обнаруженным эффектом влияния ЭП на КП: при положительном направлении ЭП, скорость КП увеличивается, так называемое ускоряющее направление, а при отрицательном направлении ЭП, скорость КП уменьшается, так называемое замедляющее направление. Этой закономерности и подчиняется кинетика образования и развития метастабильной фазы, которая образуется при температурах ниже стабильной эвтектики.

Необходимо отметить, что ЭП подводится спустя определенное время после, после того как привели в контакт образцы, а это время в зависимости от условий может колебаться от долей секунд до 10–15 мин.

На рисунке 4.2 представлены фотографии шлифов контактных прослоек, торцевых поверхностей и соединенных образцов когда ЭП отсутствовал. Протяженности метастабильной фазы на рисунке 4.2а,б 90–100 мкм и 100–130 мкм соответственно. Метастабильная жидкость, которая образовалась в контакте, закристаллизовалась непосредственно при температуре опыта [199].

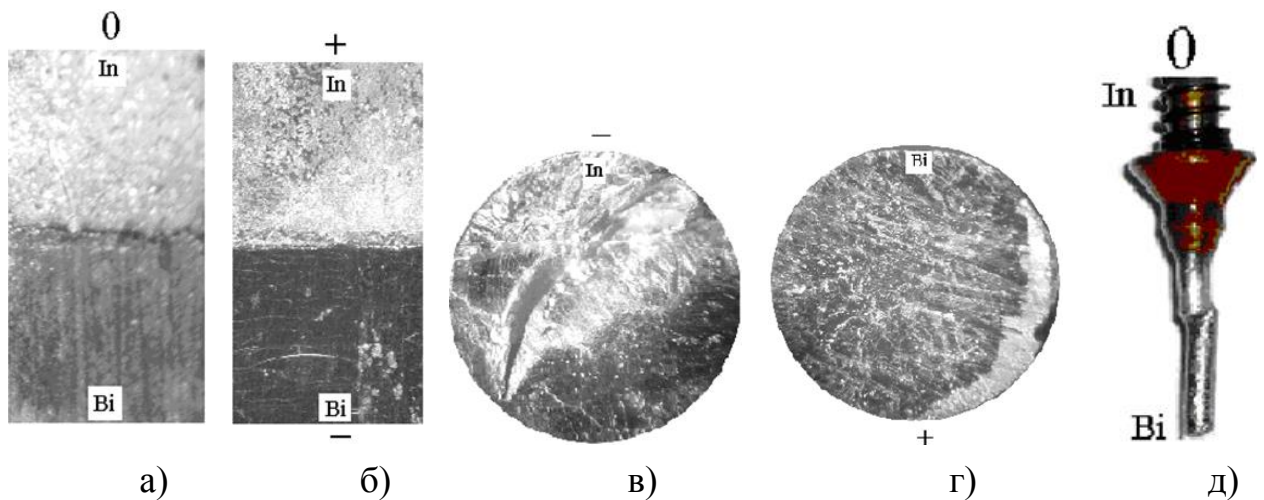


Рисунок 4.2 Фотографии шлифов и торцевых поверхностей системы In-Bi: а) без тока; б) ускоряющее направление тока; в, г) торцевые поверхности образцов при замедляющем направлении тока; д) соединенные образцы; $T = 68^{\circ}C$, $\tau = 15 \text{ мин}$, $j = 0.5 \frac{A}{\text{мм}^2}$, $\times 32$.

Из рисунка 4.2 в,г видно, что на торцевых поверхностях системы In-Bi, при замедляющем направлении тока наблюдаются очаги образования метастабильной жидкости. Эти образцы, также были соединены в термостате, но в результате воздействия незначительной внешней силы разъединились. Причиной этого является влияние ЭП, поток которого шел противоположно диффузионному потоку, и скорость роста метастабильной жидкости значительно уменьшилась, относительно бестокового образца. В случае когда ток отсутствовал, практически во всех парах наблюдается соединение образцов, в том числе соединение

происходит и в системах содержащих интерметаллиды (таблица 4.1), это не противоречит исследованиям [67].

Таблица 4.2 – Результаты исследования метастабильного контактного плавления при наличии электропереноса в различных сочетаниях соединений системы In-Bi

№ п/п	Система	Плотность тока, А/мм ²	Время опыта, час	Температура, °С		Результаты контакта		
				ТЭВ	ΔТ, °С	«+»*	0	«-»*
1	In-Bi	0,5	$8 \cdot 10^{-4} - 14 \cdot 10^{-4}$	72,4	4.4	Соединились	Несоединились	Несоединились
2		0,5	$8 \cdot 10^{-4} - 14 \cdot 10^{-4}$		4.4	Соединились	Соединились	Несоединились
3		0,5	$8 \cdot 10^{-4} - 14 \cdot 10^{-4}$		4.4	Соединились	Соединились	Несоединились
4		0,5	0,25		4.4	Соединились	Соединились	Несоединились
5		0,5	0,25		4.4	Соединились	Соединились	Несоединились
6		0,5	0,25		4.4	Соединились	Соединились	Соединились
7		1	0,25		4.4	Соединились	Соединились	Соединились
8		0,5	2		4.4	Несоединились	Несоединились	Несоединились
9		0,5	4		4.4	Соединились	Соединились	Несоединились
10		0,5	4		2.4	Соединились	Соединились	Соединились
11	In-In ₂ Bi	0,5	1	72,4	8.9	Несоединились	Соединились	Соединились
12		0,5	20		8.9	Соединились	Соединились	Соединились
13	In-InBi	0,5	6	Нет	1.4	Соединились	Соединились	Соединились
14	In-(In+In ₂ Bi)	0,5	0,25	Нет	7.4	Несоединились	Соединились	Соединились
15		0,5	3		7.4	Соединились	Соединились	Соединились
16		0,5	3		7.4	Соединились	Соединились	Соединились
17		0,5	3		4.4	Соединились	Соединились	Несоединились
18	(In+In ₂ Bi)-InBi	0,5	1	Нет	5.4	Несоединились	Несоединились	Соединились
19		0,5	4		5.4	Несоединились	Несоединились	Несоединились
20	In ₂ Bi-InBi	0,5	2	90	5	Соединились	Соединились	Соединились
21		0,5	4			Соединились	Соединились	Соединились
22		0,5	5			Соединились	Соединились	Соединились

23		0,5	10			Соединились	Соединились	Соединились
24	In ₂ Bi-Bi	0,5	4	Нет	5	Соединились	Соединились	Соединились
25		0,5	4		6	Соединились	Соединились	Соединились
26		0,5	4		8	Соединились	Соединились	Соединились
27		0,5	4		10	Соединились	Соединились	Соединились
28		0,5	4		16	Соединились	Соединились	Соединились
29	InBi-Bi	0,5	3	110	7	Соединились	Соединились	Соединились
30	In ₂ Bi-(InBi+Bi)	0,5	6	Нет	5	Несоединились	Несоединились	Несоединились

* – полярность на верхних образцах.

Также было проведено испытание на разрывной машине одной из пар образцов (опыт № 4 (таблица 4.2)). Было получено, что грузик массой 1 кг, который подвешен к одному из образцов (In), не привел к разрыву метастабильной прослойки. Предположим, что метастабильная фаза, образовавшаяся в контакте двух образцов, близка по концентрации к стабильной эвтектике, тогда место контакта должно разорваться при нагрузке 3 кг., если верить литературным данным. Следовательно, состав образовавшейся метастабильной жидкости должен сместиться в сторону более легкоплавкого компонента, это как обязательно должно учитываться при изучении и обсуждении природы и механизма проявления ΔT -эффекта. Это явление можно объяснить следующими подходами [199]:

1. Известный факт, что фазовые диаграммы состояния, на которых имеются 2 и более эвтектики, можно представить как отдельные простые эвтектические диаграммы состояния. Поэтому, можно выдвинуть правило: для проявления ΔT -эффекта между образцами, необходимо, чтобы проявилось метастабильное КП между отдельными соединениями, которые образуют стабильную эвтектику. В связи с этим, если в одной из пар не будет проявляться это условие, то в системе А-В вообще не будет ΔT -эффекта.

Отметим, что наличие химических соединения и проведения КП в импульсном режиме являются необходимыми условиями для проявления ΔT -эффекта. В некоторых случаях для выполнения данного правила могут повлиять стабильные и метастабильные эвтектики наличие которых, не обнаружилось на диаграммах состояния. В каждом случае это необходимо конкретизировать. Так, в системе In-Bi, а именно в парах In-InBi и In₂Bi-Bi обнаружено понижение температуры КП, относительно стабильной эвтектики [21, 199, 207]. Это условие не противоречит результатам работы [208], где в одном из пунктов выводов говорится о, том, что в сложных эвтектических системах, где присутствуют два и более конгруэнтно плавящихся интерметаллида могут образовываться метастабильные состояния, а следовательно и может наблюдаться ΔT -эффект. На

наш взгляд это можно дополнить, тем, что этих метастабильных состояний может быть столько же, сколько и эвтектик имеющих на диаграмме состояния.

2. Для того, чтобы проявился ΔT -эффект необязательно подавлять критические зародыши твердых химических соединений, так как изначально для проявления ΔT -эффекта их наличие обязательно. Таким образом, в двойных эвтектических системах, где отсутствуют химические соединения, ΔT -эффект не наблюдается. Это можно объяснить следующим образом.

В системе присутствует один конгруэнтный интерметаллид. Если уменьшить экспериментальную температуру ниже температуры стабильной эвтектики и подвести критические условия [209], то это приведет к уменьшению не только размера образующегося химического соединения, но и всей метастабильной зоны, то есть будет выполняться размерная зависимость плавления. Так в [23, 202] показано, что легкоплавкость эвтектик обусловлена размерным эффектом плавления. Низкоплавкость стабильных эвтектик также обуславливается наноконтактным плавлением между твердыми растворами α - и β -фаз, а также диффузионная зона находящаяся между ними, которая гораздо более диспергированна в отличие от самой эвтектики. В случае контактного плавления когда температура опыта больше и меньше температуры эвтектики (обычное и метастабильное КП) у соприкасаемых поверхностей всегда присутствуют микро-нано-выступы и другие шероховатости, в связи с этим в локальных областях точечных контактов происходят формирования низко- (наноразмерных) переходных слоев. В объектах нанометрового масштаба проявляется размерный эффект растворимости [210, 211], коэффициентов диффузии [212, 213] и плавления [214], которые связаны с быстротечностью начальной стадии КП и низкоплавкостью переходного слоя в эвтектической системе [23, 24, 84]. В этом случае механизмы обычного и метастабильного КП идентичны друг другу [199]

Таким образом, в этом подходе сохраняется условие для проявления метастабильного КП (ΔT -эффект) – наличие химического соединения на равновесной диаграмме состояния. При этом низкоплавкость КП будет определяться наноконтактным плавлением нановыступов чистого компонента с химическим соединением.

В системе присутствуют два и более интерметаллида, один из которых конгруэнтный. Сказанное выше справедливо и в этом случае, только если речь идет о интерметаллиде (химическом соединении), который будет участвовать в появлении совершенно новой метастабильной эвтектики. Так результаты работы [215], не противоречат нашим суждениям. Автор [215] показывает, что задержка образования зародыша химического соединения не является необходимым условием для наблюдения метастабильного контактного плавления. При этом в исходных образцах присутствуют интерметаллиды, а следовательно ΔT -эффект будет наблюдается.

3. В бинарной металлической системе где присутствуют химические соединения (конгруэнтные, с открытым максимумом, образующиеся по перитектической реакции), не исключено образование псевдобинарной эвтектики $A - A_m B_n - B$ в результате которой образуется минимум на равновесной диаграмме состояний, в силу того, что соединение $A_m B_n$ играет роль самостоятельного компонента. Например, в системе In-Vi химическое соединение In_2Vi это отдельный компонент, и в контакте с чистым In образует эвтектику In+ In_2Vi .

В заключение этого параграфа отметим, что вопросы, которые возникают при изучении снижения температуры стабильной эвтектики в системах где присутствуют химические соединения компонент, помогут исследования метастабильной жидкости, «изъятый» в начальный момент ее зарождения и развития [199].

4.4 Метастабильное контактное плавление в эвтектических системах, не содержащих химических соединений

Автор [195] теоретически рассмотрел разнообразные типы ДС, которые содержат одну и более эвтектик. Наиболее ярко автор [195] обратил внимание на природу точек перегиба и перитектических точек линии ликвидус эвтектических систем. Благодаря термодинамической теории фазовых диаграмм методом сопоставления видов линий ликвидус автор пришел к выводу, что в системе присутствует гетерогенное, дисперсное строение расплава, которое наблюдается вблизи точек перегиба и перитектического равновесия. С нашей точки зрения это будет наблюдаться после кристаллизации или плавления твердого расплава в связи с чем будет выполняться фазовый переход первого или второго рода в одном из компонентов сплава.

Возможна и другая ситуация, когда в системе не будет наблюдаться ΔT -эффект, хотя присутствует инконгруэнтное химическое соединение и перитектическая реакция, то есть понижение температуры стабильной эвтектики не наблюдается. Так, в системах где присутствуют инконгруэнтные промежуточные фазы, автор сделал вывод, что в этих системах (Bi-Pb, Sn-Cd, Sn-In и In-Mg) метастабильное КП не наблюдается. Отметим, что [195] по тому, что не обнаружил появления жидкости в месте контакта образцов. При этом автор указывает на спекание образцов. На наш взгляд причиной спекания образцов является образование промежуточных фаз в твердой фазе, а именно инконгруэнтных химических соединений. Эти результаты, говорят об отсутствии метастабильного КП в системах, где имеются инконгруэнтные химические соединения.

По методике, описанной в параграфе 4.1, нами комплексно исследовано соединение в системах эвтектического типа (Bi-Pb, In-Sn, In-Tl, Bi-Sn, Cd-Sn, Cd-Pb), в которых отсутствуют химические соединения. Результаты, приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Результаты исследования метастабильного контактного плавления в эвтектических системах, не содержащих химических соединений

Система	Температура эвтектики, °C	Температура опыта, °C	Время, с	Результат
In-Sn	119	110	3600	Соединились
		110	2-3	Соединились
		110	2-3	Соединились
		50	3 ч.	Соединились
In-Tl	154	120	600	Соединились
		120	600	Соединились
		120	600	Соединились
Bi-Sn	139	120	600	Не соединились
		120	600	Не соединились
		120	600	Не соединились
		130	600	Не соединились
		130	600	Не соединились
Cd-Sn	177	160	600	Не соединились
		160	600	Не соединились
		160	600	Не соединились
		170	600	Соединились
		170	600	Соединились
		170	600	Соединились
Cd-Pb	248	222	1800	Соединились
		222	1800	Соединились
		222	1800	Соединились

Во всех парах образцов обнаружено и подтверждено соединение при температурах ниже плавления стабильных эвтектик и разность температур может достигать десятки градусов (таблица 4.3). Отметим, что в эвтектической системе Bi-Sn, нам не удалось обнаружить ΔT -эффект при температуре опыта 120°C . Это связано, с отсутствием перитектических точек в системе. При этом, у всех других систем имеются точки перегиба на линии ликвидус или перитектические реакции в системе.

Это теоретически подтверждает предсказанное нами понижение температуры контактного плавления относительно стабильной эвтектики.

4.5 Понижение температуры плавление в однородных и разнородных металлах, не образующих химические соединения

В работе [216] авторы экспериментально показали, что созданные на поверхности металлов шероховатости, после нагревания до температуры поверхностного плавления (ПП) с последующим охлаждением оказывались заполненными затвердевшим расплавом. Это подтверждает наличие и существование поверхностного плавления в металлах. Они также экспериментально рассматривали КП системы Sn-Sn при температурах близких к температуре плавления самого олова. При этом, авторы не рассматривали температурно-временную зависимость, и причину возникновения этого явления. Решение этой проблемы носит не только фундаментальный характер, но также имеет большое практическое применение в микро (нано)электронике, когда необходимо разработать новые способы соединения материалов с наперед заданными свойствами. В связи с этим исследования в этом направлении требуют более углубленных изучений.

Так авторы [199, 217] говорят, что гетерогенное плавление является причиной снижения температуры плавления поверхности реальных кристаллов, которые представляют собой нановыступы, то есть проявляется размерная зависимость температуры плавления [218].

Нами [200] проведены экспериментальные исследования наличия ПП в однородных и разнородных системах. Результаты этих исследований представлены в таблицах 4.4 и 4.5.

Отметим, что методика проведения исследований по изучению ПП, описана в параграфе 4.1. Контактное время длилось от нескольких секунд до нескольких часов. Для того, чтобы проверить соединились ли образцы, образцы в нижних штоках не закреплялись. Эта методика позволяет проверять проявление поверхностного плавления в однородных и разнородных металлах. При этом она позволяет найти нижний предел температуры поверхностного плавления путем ступенчатого изменения температуры термостата.

Также следует отметить, что в системах Sn-Bi, Sn-Cd, Sn-Zn, Cd-Pb, In-Zn, проявляется понижение температуры относительно температуры плавления стабильной эвтектики, хотя на диаграммах состояния данных систем отсутствуют перетектические реакции и химические соединения.

Таблица 4.4 – Экспериментальные результаты определения поверхностного плавления в однородных системах

Система	Температура плавления, °C	Температура опыта, °C	ΔT , °C	Время, с	Результат	Примечание
In-In	156	140	16	40	+	Торцы плоские
		100	56	300	+	Торцы плоские
		80	76	300	+	Торцы плоские
Sn-Sn	232	190	42	300	-	Торцы плоские
		205	27	300	-	Торцы плоские
		221	11	300	+	Торцы плоские
Pb-Pb	327	221	106	300	-	Торцы плоские
		221	106	300	+	Торцы плоские
		221	106	300	+	Торец верхнего образца - сферический,

						торец нижнего образца - плоский
		221	106	300	+	Торец верхнего образца - плоский, торец нижнего образца - сферический
		221	106	300	+	Торцы обоих образцов сферические

Таблица 4.5 – Экспериментальные результаты определения поверхностного плавления в разнородных системах

Система	Темп-ра эвтектики, °C	Темп-ра опыта, °C	ΔT , °C	Время, с	Результат	Примечание
Bi-Pb	125	110	15	300	Не соединились	Торцы плоские
		110	15	300	Соединились	Торцы плоские
		110	15	5ч.	Соединились	Торцы плоские
		110	15	1800	Соединились	Торец верхнего образца - сферический, торец нижнего образца - плоский
		110	15	1800	Соединились	Торцы обоих образцов сферические
		110	15	1800	Не соединились	Торец верхнего образца - плоский, торец нижнего образца - сферический
In-Sn	119	110	9	3600	Соединились	Торцы обоих образцов сферические
		110	9	2-3	Соединились	Торцы плоские
		50	69	3 ч.	Соединились	Торцы обоих образцов сферические
In-Pb	-	110	-	3600	Соединились	Торец верхнего образца - плоский, торец нижнего образца - сферический
		110	-	3600	Соединились	Торцы плоские
		110	-	2-3	Не соединились	Торцы плоские

		50	-	3 ч.	Соединились	Торец верхнего образца - плоский, торец нижнего образца- сферический
		50	-	3 ч.	Соединились	Торцы плоские
Sn-Bi	139	120	19	600	Не соединились	Торцы плоские. Имеются очаги жидкой фазы.
		130	9	600	Не соединились	Торцы плоские. Имеются очаги жидкой фазы.
Sn-Zn	198	180	18	600	Соединились	Торцы плоские
In-Zn	143,5	130	13,5	60	Соединились	Торцы плоские
Sn-Cd	177	160	17	600	Не соединились	Торцы плоские. Имеются очаги жидкой фазы.
		170	7	600	Соединились	Торцы- плоские
Cd-Pb	248	222	26	1800	Соединились	Торцы- плоские

Видно, что температура ΔT -эффекта, от системы к системе, разнообразная и колеблется от нескольких до сотен градусов.

Соединение образцов, большей частью, происходило в термостате при соответствующих температурах. Это связано с поверхностным плавлением, так как поверхность металлов является гетерогенной [219], то есть изначально поверхность это тонкая пленка, сформированная на поверхности объемной фазы [217].

Причиной, из-за которой схватываются образцы в термостате, является слияние жидких пленок, нанометрового размера, которые образуются на поверхностях контактируемых образцов. Жидкая нанометровая пленка, которая образовалась в результате контакта и ПП, достигнув определенного размера - кристаллизуется, так как имеет место размерная зависимость кристаллизации.

Чтобы подтвердить прочное соединение при метастабильном КП мы провели испытания на разрывной машине зоны контакта. Испытание проводилось для системы Bi-Pb. Предел прочности при концентрации Bi в сплаве 47-50% согласно [203] составляет $\sigma = 4.2 \frac{\text{кг}}{\text{мм}^2}$, а нами получено $\sigma = 3.38 \frac{\text{кг}}{\text{мм}^2}$. Можно

сделать вывод, что концентрационный интервал метастабильного сплава будет

лежать ниже концентрации эвтектического, на это обстоятельство указывает продолжение линий ликвидус ДС системы Vi-Pb [200].

На рисунке 4.7 представлены фотографии образцов, которые соединились непосредственно в термостате и торцов после разрыва системы Vi-Pb.

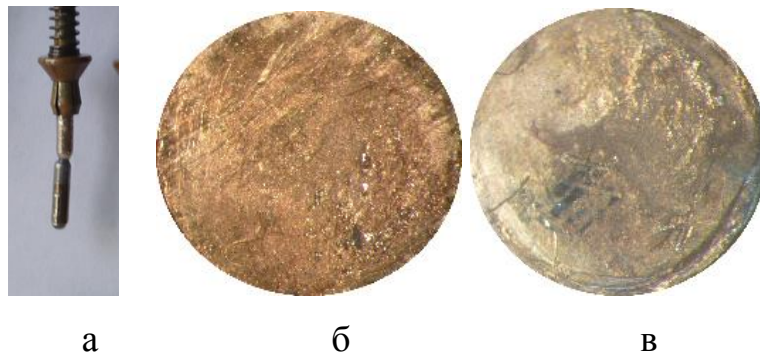


Рисунок 4.7. Фотографии метастабильного КП системы Vi-Pb, $T = 110^{\circ}\text{C}$, $\tau = 60\text{c}$, х 40 а) образцы соединились в термостате; б, в) торцы приведенные в контакт Vi и Pb соответственно.

Видно, что на торцевых поверхностях системы Vi-Pb имеются очаги напоминающие жидкую фазу.

Выводы из главы IV

1. Достаточным условием для проявления метастабильного контактного плавления между образцами А и В, является наличие этого эффекта в отдельных парах, образующих стабильные эвтектики. Если не будет выполняться это условие, то метастабильное контактное плавление не будет вообще в этой системе.

2. Для того, чтобы ΔT -эффект проявился не обязательно подавление критических зародышей твердых химических соединений, так как проявление этого эффекта изначально предполагает их наличие (химических соединений), то есть в системах, где нет химических соединений не будет ΔT -эффекта.

3. В бинарных металлических системах с химическими соединениями, конгруэнтно плавящимися интерметаллидами, промежуточными химическими соединениями с открытым максимумом, а также химическими соединениями образующимися по перитектической реакции возможно образование метастабильной эвтектики А- A_mB_n -В. В силу того, что химическое соединение A_mB_n играет роль самостоятельного компонента.

4. Экспериментально установлено понижение температуры контактного плавления относительно наинизшей эвтектики согласно диаграмме состояния на 4 °С. Это связано с ролью химических соединений, возникающих в данной системе, о чем говорит влияние полярности на КП.

5. Причиной в следствии чего схватываются образцы в термостате, является слияние жидких пленок, нанометрового размера. Эта пленка образовавшись в результате контакта и ПП – кристаллизуется, так как имеет место размерная зависимость кристаллизации.

6. Предложена методика, экспериментального определения температуры начальной стадии низкотемпературного соединения однородных и разнородных металлов, основанная на последовательном контактировании образцов.

Заключение

1. При расчёте скорости контактного плавления в диффузионном режиме можно пользоваться не только коэффициентом взаимодиффузии, но и парциальными коэффициентами диффузии в жидкости D_A и D_B , учитывая в связи с этим общее смещение жидкости (при $D_A \neq D_B$) в сторону меньшего диффузионного потока.

2. Полученные в работе соотношения, позволяют теоретически описать ранее экспериментально обнаруженный эффект влияния электропереноса как на процесс роста жидкой фазы при КП, так и на ее кристаллизацию, при смене полярности тока, протекающего через жидкую зону. Показано, что направление тока, при котором будет наблюдаться изотермическая электрокристаллизация, зависит от знаков эффективных зарядов компонентов расплава, образующихся в процессе КП. Анализ полученных уравнений показывает, что электрокристаллизация продолжается до определенного предела ($I_{ЭП} = I_D$), после которого некоторая часть жидкой зоны остается незакристаллизованной, если не изменить условия опыта. Установлено, что протяженность закристаллизованных зон расплава со стороны чистых компонентов обратно пропорциональна величине тока, протекающего через жидкую зону; отношение же величин закристаллизовавшихся частей жидкой зоны не зависит от силы тока.

3. Предложена новая методика введения инертных меток в контактную прослойку.

4. Исследована методика движения и распределения меток в расплаве двойных систем при наличии электропереноса, полученных в нестационарно-диффузионном режиме.

5. Для проявления метастабильного контактного плавления подавление критических зародышей твердых интерметаллидов не является необходимым

условием, т.к. на начальном уровне проявление этого явления предполагает уже их наличие, т.е. в системах, где отсутствуют интерметаллиды, не должно проявляться метастабильное КП.

6. Соединения однородных образцов приведенных в контакт связано с ПП контактируемых образцов, т.к. любая поверхность является гетерогенной, т.е. изначально поверхность является тонкой пленкой сформированной на поверхности объемной фазы.

7. Впервые предложена методика, основанная на последовательном контактировании образцов, экспериментального исследования начальной стадии низкотемпературного соединения однородных и разнородных металлов. Обоснован механизм снижения температуры зоны соединения.

8. Приведены результаты, показывающие, что процесс взаимодействия между образцами происходит в некотором температурно-временном интервале.

Список сокращений

КП – контактное плавление

НДР – нестационарно-диффузионный режим

ЭП – электроперенос

ПЭТ – постоянный электрический ток

ВД – взаимная диффузия

ДС – диаграмма состояния

СП – сверхпластичность

ЭКК – электроконтактная кристаллизация

ПП – поверхностное плавление

Список литературы

1. Саратовкин, Д.Д. Образование жидкой фазы в месте контакта двух кристаллов, составляющих эвтектическую пару / Д.Д. Саратовкин, П.А. Савинцев // Доклады Академии наук СССР. –1941. –Т.33. –№4. – С. 303.
2. Лашко, Н.Ф. Контактные металлургические процессы при пайке / Н.Ф. Лашко, С.В. Лашко. – Москва: Металлургия, 1977. –192с.
3. Семенов, А.П. Вопросы получения температуроустойчивых антифрикционных и износостойких покрытий методом контактного эвтектического плавления / А.П. Семенов // Труды Всесоюзного совещания по жаростойким покрытиям. – 1972. – С. 25.
4. Городецкий, А.Е. Взаимодействие алмаза с железом и никелем и механизм эвтектического плавления / А.Е. Городецкий, В.М. Лукьянович, Д.В. Федосеев, Л.Л. Буйлов // Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел. – 1972. – С. 125.
5. Савинцев, П.А. Поликомпонентные легкоплавкие сплавы / П.А. Савинцев, А.В. Вяткина // Известия ВУЗов. Физика. – 1958. – №4. С. 120.
6. Савинцев, П.А. Определение коэффициентов диффузии в эвтектических расплавах методом контактного плавления / П.А. Савинцев, В.И. Рогов // Заводская лаборатория. – 1969. – т.35. – №2. С. 195.
7. Савинцев, П.А. Поверхностные явления при контактном плавлении / П.А. Савинцев, В.И. Рогов // Поверхностные явления в расплавах. – 1968. – С. 453.
8. Яковлев, Г.А. Бесфлюсовая пайка в технологии сборки полупроводниковых приборов и интегральных схем / Г.А. Яковлев, Ю.Д. Чистяков, В.М. Сальников, В.И. Сергатский // Электроника. – 1983. – В. 9. – С. 64.
9. Вяткин, А.П. Смачивание кремния расплавами при контактном плавлении его с металлами / А.П. Вяткин, У.М. Кулиш // Поверхност-

ные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. –1965. С. 620.

10. Семенов, А.П. Контактное эвтектическое плавление алмаза и графита с металлами триады железа / А.П. Семенов, В.В. Поздняков, В.А. Лапшина // Доклады Академии Наук СССР. – 1968, – т. 181. – №6. – С. 1368-1370.

11. Савинцев, П.А. Контактное плавление ионных кристаллов / П.А. Савинцев, Ж.А. Исаков, П.Ф. Зильберман // Украинский химический журнал. – 1980. – т. 46. – №7. С. 716-720.

12. Савинцев, П.А. О контактном плавлении льдо-солевых систем / П.А. Савинцев, М.И. Корендясев // Известия ВУЗов СССР. Физика. – 1959. – № 4. С. 169-170.

13. Исаков, Ж.А. О некоторых закономерностях контактного плавления окисных систем / Ж.А. Исаков, П.А. Савинцев, П.Ф. Зильберман // Научные сообщения 4-й Всесоюзной конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. Свердловск. – 1980. – ч. 3. – С. 74-76.

14. Зильберман, П.Ф. Исследование контактного плавления ионных кристаллов: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Зильберман Петр Фроимович. - Ростов-на-Дону, 1982. – 22 с.

15. Берзина, И.Г. Контактное плавление щелочно-галогидных солей с тугоплавкими соединениями / И.Г. Берзина, П.А. Савинцев // Известия ВУЗов СССР. Физика. – 1965. – № 1. С. 77-79.

16. Корендясев, М.И. Контактное плавление двойных систем из органических и неорганических кристаллов / М.И. Корендясев, П.А. Савинцев // Труды юбилейной конференции. Физико-химический анализ. Новосибирск. – 1963. – С. 192-194.

17. Савинцев, П.А. Контактное плавление кристаллов галогенидов щелочных металлов с поверхностноактивными органическими веществами / П.А. Савинцев, Х.Т. Шидов // Журнал физической химии. – 1966. – т. 40. – № 6. – С. 1362-1364.

18. Савинцев, С.П. Кинетика роста жидкой фазы при контактном плавлении бинарных систем: дис. ...канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Савинцев Сергей

Петрович. – Нальчик, 1986. – 177 с.

19. Михайлюк, А.Г. Кинетика контактного плавления металлов в нестационарно-диффузионном режиме: дис. ...канд.физ.-мат.наук: 01.046 / Михайлюк Анатолий Григорьевич. – Нальчик, 1971. – 109 с.

20. Кармоков, А.М. Контактное плавление в эвтектических композициях и сложных системах: автореф. дис. ...канд.-физ.мат.наук: 01.04.07 / Кармоков Ахмед Мацевич. – Томск, 1978. – 19 с.

21. Рогов, В.И. Исследование контактного плавления металлических систем в диффузионном режиме: дис. ...канд.физ.-мат.наук: 01.04.07 / Рогов Владимир Ильич. –Нальчик, 1969. – 179 с.

22. Ахкубеков, А.А. Диффузия и электроперенос в низкотемпературных металлических системах при контактном плавлении: дис. ... докт. физ.-мат.наук: 01.04.07 / Ахкубеков Анатолий Амишевич. –Нальчик, 2001, – 312 с.

23. Ахкубеков, А.А. Начальная стадия контактного плавления, как низкоразмерный эффект / А.А. Ахкубеков, М.М. Байсултанов, С.Н. Ахкубекова // Известия ВУЗов. Северокавказский регион. Серия «Естественные науки». – 2005. – №9. – С. 56-64.

24. Афашоков, В.З. Начальная стадия контактного плавления и фазовое состояние расплава в эвтектических системах / В.З. Афашоков, А.А. Ахкубеков, М.М. Байсултанов // Известия РАН. Серия физическая. – 2009. – Т.73. – №3. – С. 439-441.

25. Салли, И.В. Кристаллизация сплавов / И.В. Салли. – Киев: Наукова думка, 1974. – 240 с.

26. Савицкий, А.П. Контактное плавление в системах с интерметаллидами / А.П. Савицкий, Л.С. Марцунова, В.В. Жданов // Адгезия расплавов и пайка материалов. – 1977. – № 2. – С. 55-57.

27. Хайрулаев, М.Р. О контактном плавлении в бинарных системах, образующих интерметаллиды / М.Р. Хайрулаев, Л.С. Пацхверова, П.А. Савинцев // Физика и химия обработки материалов. – 1974. – № 5. – С. 158-161.

28. Батымурзаев, Ш.Д. Контактное плавление в сложных металлических

системах / Ш.Д. Батымурзаев, П.Ш. Дажаев, Л.С. Пацхверова, П.А. Савинцев, М.Р. Хайрулаев // Известия Академии Наук СССР. Неорганические материалы. – 1977. – т. 13. – № 2. С. 351-352.

29. Кармоков, А.М. Исследование контактного плавления в металлических системах с химическим взаимодействием / А.М. Кармоков, В.М. Кириллов // Известия ВУЗов СССР. Физика. – 1976. – № 1. – С. 94-97.

30. Залкин, В.М. Контактное плавление веществ, образующих эвтектические системы с промежуточной фазой / В.М. Залкин // Журнал физической химии. – 1983. – т.57. – №2. – С. 499-502.

31. Vosiaki, T. Behaviors of eutectic crystals Below their eutectic points / T. Vosiak, A. Nobuo // Japanese Journal of Applied Physics. – 1968. – v.7. – P. 1005-1011.

32. Найбороденко, Ю.С. Природа фаз и кинетика реакционном диффузии в смеси порошков никеля и алюминия / Ю.С. Найбороденко, В.И. Итин, Б.П. Белозеров, В.П. Ушаков // Известия ВУЗов. Физика. – 1973. – №11. – С. 34-41.

33. Савицкий, А.П. Контактное плавление в системах с интерметаллидами / А.П. Савицкий, Л.С. Марпунова, В.В. Жданов // Адгезия расплавов и пайка материалов. – 1977, – №2. – С. 55-57.

34. Савинцев, П.А. Влияние высокого всестороннего давления на кинетику контактного плавления в системе висмут-олово / П.А. Савинцев, И.К. Малкандуев, В.И. Рогов, И.М. Темукуев // Физика металлов и металловедения. – 1974. – т. 37. – № 2. – С. 436-440.

35. Малкандуев, И.К., Савинцев С.П. О влиянии высокого всестороннего давления на диффузию в расплаве Bi-Sn / И.К. Малкандуев, С.П. Савинцев // Известия Академии наук СССР. Металлы. – 1975. – № 4. – С. 72-75.

36. Малкандуев, И.К. О влиянии высоких всесторонних давлений на контактное плавление металлов: дис...канд.физ.-мат.наук: 01.04.07 / Малкандуев Идрис Кучукович. – Ростов-на-Дону, 1979. – 131 с.

37. Зильберман, П.Ф. Влияние внешнего однородного электростатического поля на процесс контактного плавления в ионных кристаллах / П.Ф. Зильберман,

П.А. Савинцев, И.А. Исаков // Физика и химия обработки материалов. – 1981. – №5. – С. 86-88.

38. Савинцев, П.А. Исследование процессов взаимодиффузии в переменном электрическом поле / П.А. Савинцев, П.Ф. Зильберман, Ж.А. Исаков // Журнал физической химии. – 1961. – т. 55. – № 3. – С. 783-784.

39. Савинцев, П.А. Влияние внешних полей на скорость роста жидкой прослойки при контактно-реакционной пайке металлов / П.А. Савинцев, К.А. Гетажеев, Х.Т. Шидов // Технология и оборудование высокотемпературной пайки. – 1973. – С. 44-46.

40. Савинцев, П.А. Контактное плавление в магнитном поле / П.А. Савинцев, И.М. Темукуев // Известия ВУЗов СССР. Физика. – 1972. – №2. – С.14-16.

41. Аксельруд, Е.А. Исследование влияния градиентных магнитных и температурных полей на кинетику контактного плавления и структуру прослоек эвтектических систем / Е.А. Аксельруд, И.М. Темукуев, З.А. Дик // Материалы 2-й Всесоюзной научной конференции "Закономерности формирования структуры сплавов эвтектического типа". Днепропетровск. – 1982. – С. 146-147.

42. Темукуев, И.М. Кинетика контактного плавления металлических систем в магнитном поле: автореф. дис. ...канд.физ.-мат.наук: 01.04.07 / Темукуев Ибрагим Мукаевич. –Н., 1976. –23 с.

43. Рогов, И.В. Влияние электропереноса на кинетику контактного плавления / И.В. Рогов, А.А. Ахкубеков, П.А. Савинцев, В.И. Рогов // Известия Академии Наук СССР. Металлы. – 1983. – № 2. – С. 66-68.

44. Савинцев, С.П. К вопросу о влиянии электропереноса на кинетику контактного плавления / С.П. Савинцев // Металлы. – 1999. – №4. – С. 36-37.

45. Ахкубеков, А.А. Связь параметров диффузии и электропереноса компонентов бинарных расплавов при контактном плавлении / А.А.Ахкубеков, Б.С. Карамурзов // Письма Журнал технической физики. – 2002. – т. 28. – в.2. – С.60-65.

46. Ахкубеков, А.А. К вопросу о направлении электропереноса при фазовом переходе твердое-жидкое в металлах / А.А. Ахкубеков, Б.С. Карамурзов, С.Н. Ахкубекова // Известия РАН. Серия физическая. – 2003. – т.67. – №7. – С. 908-911.

47. Ахкубеков, А.А. Кинетика формирования расплава, образующегося в результате контактного плавления, в условиях замедляющего действия электропереноса / А.А. Ахкубеков, С.П. Савинцев, А.М. Багов // Расплавы. – 2005. – №1. – С. 54-58.

48. Ахкубеков, А.А. К вопросу о влиянии электропереноса на контактное плавление в двойных металлических системах / А.А. Ахкубеков, С.П. Савинцев, А.М. Багов // Расплавы. – 2006. – №3. – С.70-75.

49. Шидов Х.Т. Исследование кинетики контактного плавления в бинарных металлических системах в ультразвуковом поле / Х.Т. Шидов // Физика межфазных явлений. – 1981. – С.182-185.

50. Жекамухов, М.К. Влияние гравитационного поля на кинетику контактного плавления бинарных эвтектических систем в нестационарном режиме / М.К. Жекамухов, К.А. Гетажеев, Х.Т. Шидов // Физико-химия межфазных явлений. – 1986. – С.192-197.

51. Лозовский, В.Н. Зонная плавка с градиентом температуры как метод исследования диффузии в жидких сплавах / В.Н. Лозовский, А.И. Удянская, Е.А. Николаева // Материалы конференции по физике (Ученые записки КБГУ). – 1972. – в.39. – С.77-81.

52. Афашоков, В.З. Исследование термо-эдс при контактном плавлении с градиентом температуры / В.З. Афашоков, И.М. Темукуев // Вестник КБГУ. Серия физические науки. – 2005. – в. 10. – С. 19-21.

53. Лоцманова, С.Н. Справочник по пайке / С.Н. Лоцманова, И.В. Петрунина, В.П. Фролова. – М.: Машиностроение, 1975. – 408 с.

54. Лашко, Н.Ф. Пайка металлов / Н.Ф. Лашко, С.В. Лашко. – Москва: Машиностроение, 1977. – 328 с.

55. Лашко, Н.Ф. Контактнo-реактивная пайка и ее возможности / Н.Ф. Лашко, С.В. Лашко, Г.А. Осинoвская // Газотермическая резка, сварка, наплавка,

управление газами. – 1968. – в.15. – С. 99-106.

56. Лашко, С.В. Контактно-реактивная резка алюминия и его сплавов / С.В. Лашко, А.М. Шварцер, Н.Ф. Лашко // Сварочное производство. – 1977. – № 4. – С. 37-39.

57. Саратовкин, Д.Д. Эффект контактного плавления как причина низкоплавкости эвтектик / Д.Д. Саратовкин, П.А. Савинцев // Доклады Академии Наук СССР. – 1947. – т.58. – №9. – С. 1943-1944.

58. Хренов, К.Е. К вопросу образования эвтектической базы при контактном плавлении / К.Е. Хренов, А.А. Россошинский, В.М. Кислицын // Доклады Академии Наук СССР. – 1970. – т.190. – №2. – С. 402-405.

59. Гаврилов, Н.И. Парциальные коэффициенты диффузии в эвтектических системах / Н.И. Гаврилов, В.К. Рогов, П.А. Савинцев // Физика металлов и металловедение. – 1974. – т. 37. – № 3. – С. 638-640.

60. Гаврилов, Н.И. Смещение меток и определение парциальных коэффициентов диффузии при контактном плавлении металлов: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Гаврилов Николай Иванович. – Томск, 1985. – 167 с

61. Гетажеев, К.А. О смещении меток при контактном плавлении бинарных металлических систем в нестационарном режиме / К.А. Гетажеев, М.К. Жекамухов, П.А. Савинцев, Х.Т. Шидов // Физика и химия поверхности. – 1982. – С. 98-101.

62. Портной, В.К. Влияние легирующих добавок на сверхпластичность двухфазной латуни / В.К. Портной, В.С. Левченко, Нгуен Нгок Куинь // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1986. – №11. – С. 11-19.

63. Зайт, В. Диффузия в металлах / В. Зайт. – Москва: ИЛ, 1958. – 250 с.

64. Бокштейн, Б.С. Диффузия в металлах / Б.С. Бокштейн. – Москва: Metallurgy, 1978. – 243 с.

65. Nakajima, H. The Discovery and Acceptance of the Kirkendall Effect: The Result of a Short Research Career / H. Nakajima // The J. of the Mineral, Metals and Materials Society. – 1997. – v. 49. – № 6. – P. 15-19.

66. Смитлз, К.Дж. Металлы: Справочник Перевод с английского / К.Дж. Смитлз. – Москва: Металлургия, 1980. – 446 с.
67. Саввин, В.С. Фазовые переходы первого рода в контакте разнородных металлов: дис. ... докт. физ.-мат.наук: 01.04.14 / Саввин Владимир Соломонович. – Нальчик, 2009. – 310 с.
68. Саввин, В.С. О возможном механизме смещения инертных меток в расплавах при контактном плавлении / В.С. Саввин // Физика и химия поверхности. – 1994. С. – 109-115.
69. Динаев, Ю.А. Коэффициенты диффузии в жидкой прослойке при контактном плавлении в системе олово-свинец-кадмий / Ю.А. Динаев, С.П. Савинцев // Физико-химия межфазных явлений. – 1986. – С. 217-223.
70. Угасте, Ю. Э. Исследование взаимной диффузии и эффекта Киркендалла в системе Co-Ni-Fe. I. Перераспределение концентрации компонентов в диффузионной зоне и сдвиг инертных меток / Ю. Э. Угасте, А. А. Коденцов, Ф. ван Лоо. // Физика металлов и металловедения. – 2004. – т. 97. – №3. – С. 80-88.
71. Угасте, Ю. Э. Исследование взаимной диффузии и эффекта Киркендалла в системе Co-Ni-Fe. II. Эффективные и парциальные коэффициенты взаимной диффузии / Ю. Э. Угасте, А. А. Коденцов, Ф. ван Лоо. // Физика металлов и металловедения. – 2004. – т. 97. – №5. – С. 69-76.
72. Назаров, А.В. Кинетическая теория взаимной диффузии в бинарной системе. Влияние концентрационной зависимости коэффициентов самодиффузии на процесс взаимной диффузии / А.В. Назаров, К.П. Гуров // Физика металлов и металловедения. – 1974. – т.38. – в.4. – С. 486-492.
73. Назаров, А.В. Кинетическая теория взаимной диффузии в бинарной системе. Эффект Киркендалла / А.В. Назаров, К.П. Гуров // Физика металлов и металловедения. – 1974. – т.38. – в.4. – С. 689-695.
74. Назаров, А.В. Кинетическая теория взаимной диффузии в бинарной системе. Концентрация вакансий при взаимной диффузии / А.В. Назаров, К.П. Гуров // Физика металлов и металловедения. – 1974. – т.37. – в.3. – С. 496-571.

75. Назаров, А.В. Учет неравновесных вакансий в феноменологической теории взаимной диффузии (краткое сообщение) / А.В. Назаров, К.П. Гуров // Физика металлов и металловедения. – 1974. – т.45. – в.5. – С. 885-887.

76. Ахкубеков, А.А. Влияние электропереноса на кристаллизацию и макроскопическое течение при контактном плавлении металлов / А.А. Ахкубеков, С.П. Савинцев, А.М. Багов // Журнал РАН. Металлы. – 2004. – №4. – С. 33-35.

77. Ахкубеков, А.А. О связи природы макроскопического течения и электропереноса в бинарном расплаве при контактном плавлении / А.А. Ахкубеков, С.П. Савинцев, А.М. Багов, М.М. Байсултанов // Сборник научных трудов IV Российской научно-технической конференции «Физические свойства металлов и сплавов». Екатеринбург. – 2007. – 142-147.

78. Ахкубеков, А.А. О смещении инертных меток при контактном плавлении бинарных металлических систем при наличии электропереноса / А.А. Ахкубеков, А.М. Багов // Известия РАН. Серия Физическая. – 2009. – т.73. – №7. – С. 961-963.

79. Лариков, Л.Н. Диффузионные процессы в твердой фазе при сварке / Л.Н. Лариков, В.Р. Рябов, Б.М. Фальченко. – Москва: Машиностроение, 1975. – 190 с.

80. P.N.7335589 (France). Procédé de liaison par diffusion liquide à l'interface pour pièces en titane et alliages de ce métal / Woodward James R./, B23P3/02, B32B3/I2.- Publ.8.08.1973.

81. Silicon bonding of aluminum /Arizona National Labor., USA/. Mach. and Prod. Eng. – 1977. – v.130. – № 3345. P. 91-92.

82. Глузман, М.Х. О методе определения температуры появления жидкой фазы в смеси твердых продуктов / М.Х. Глузман, А.Л. Гершунс, Я.З. Гегузин // Журнал прикладной химии. – 1953. – т. 26. – № 2. – С. 1223-1224.

83. Вяткина, А.В. О контактном плавлении некоторых эвтектических систем: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Вяткина Алла Викторовна.. – Томск, 1961. – 19 с.

84. Хоконов, Х.Л. Измерение межфазных характеристик в эвтектических системах / Х.Л. Хоконов, А.А. Шебзухов, П.А. Савинцев // Физическая химия поверхности расплавов. Тбилиси. – 1977. – С. 267-272.

85. Савинцев, П.А. Определение коэффициентов диффузии и коэффициентов активности в системе галлий-индий методом контактного плавления / П.А. Савинцев, А.А. Ахкубеков, К.А. Гетажеев, В.И. Рогов, В.С. Саввин // Известия ВУЗов СССР. Физика. – 1971. – № 4. – С. 53-57.

86. Савинцев, П.А. Определение коэффициентов диффузии в эвтектических расплавах методом контактного плавления / П.А. Савинцев, В.И. Рогов // Заводская лаборатория. – 1969. - т. 35. – № 2. – С. 195-199.

87. Ахкубеков, А.А. Построение линий ликвидуса диаграмм состояния двойных систем методом контактного плавления / А.А. Ахкубеков, В.С. Саввин, П.А. Савинцев, В.И. Рогов // Заводская лаборатория. – 1972. – т.38. –№ 2. – С.208-211.

88. Раджабалиев, Г.П. Физико-химические процессы при контактном плавлении в системах, образующих интерметаллиды: автореф. дис. ...канд.физ.-мат.наук: 01.04.14 / Раджабалиев Гатемсолтан Пулатович. – Махачкала, 1996. – 19 с.

89. Афашоков, В.З. Влияние электромагнитных полей на фазовый состав и структуру жидко-твердых сплавов с различной проводимостью твердых включений: дис. ...канд.физ.-мат.наук: 01.04.07 / Афашоков Владимир Зейтунович. – Нальчик, 2011. - 135 с

90. Кумыков, З.М. Расчет диаграмм состояния двух- и трех-компонентных систем и контактное плавление в системе Sn-Pb-Cd при наличии электропереноса: дис. ...канд.физ.-мат. наук: 01.04.07 / Кумыков Заур Мурадинович. – Нальчик, 2006. - 144 с.

91. Гетажеев, К.А. К вопросу о контактном плавлении кристаллов в стационарном режиме / К.А. Гетажеев, А.Е. Оганов, П.А. Савинцев // Электронная техника. Серия Технология. Организация производства. – 1970, – № 1. – С. 20-25.

92. Темкин, Д.Е. Кинетика процесса контактного плавления в стационарном

режиме / Д.Е. Темкин // Известия Академии Наук СССР. Металлы. – 1967. – № 3. – С. 219-225.

93. Савицкая, Л.Л. Расчет скорости контактного плавления эвтектических систем / Л.Л. Савицкая // Известия ВУЗов СССР. Физика. – 1962. – № 6. – С. 132-138.

94. Гетажеев, К.А. Процесс контактного плавления в нестационарном режиме / К.А. Гетажеев, М.К. Жекамухов, П.А. Савинцев // Физическая химия поверхностных явлений при высоких температурах. – Киев: Наукова думка. – 1971. – С. 200-205.

95. Савинцев, С.П. Контактное плавление двойных систем в нестационарно-диффузионном режиме / С.П. Савинцев // Металлы. – 1998. – №4. – С.36-40.

96. Добровольский, И.П. О природе и механизме контактного плавления / И.П. Добровольский, Б.А. Карташкин, А.П. Поляков, М.Х. Шоршоров // Физика и химия обработки материалов. – 1972. – № 2. – С. 36-39.

97. Шебзухов, А.А. О природе и некоторых закономерностях контактного плавления: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Шебзухов Азмет Аюбович. – Нальчик, 1971. – 192 с

98. Белашенко, Д.К. Математический анализ процесса контактного плавления / Д.К. Белашенко // Известия Академии Наук СССР. Металлы. – 1986. – №6. – С.66-74.

99. Гегузин, Я.Е. Кинетика контактного плавления в эвтектических системах $Bi-Cd$ и $Bi-Sn$ / Я.Е. Гегузин, А.С. Дзюба // Металлофизика. – 1980. – Т.2. – №1. – С. 105-108.

100. Ахкубеков, А.А. Кинетика контактного плавления низкоплавких металлических систем: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Ахкубеков Анатолий Амишевич. – Нальчик, 1976. – 178 с.

101. Островский, О.И. О структурных превращениях в жидких расплавах / О.И. Островский, В.А. Григорян // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 1985. – №5. – С. 1-12.

102. Белашенко, Д.К. Механизмы диффузии в неупорядоченных системах

(компьютерное моделирование) / Д.К. Белашенко // Успехи Физических Наук. – 1999. – т.169. – №4. – С. 361-384.

103. Гельчинский, Б.Р. Определение теплофизических свойств жидких металлов методами математического моделирования с использованием данных высокотемпературного дифракционного эксперимента / Б.Р. Гельчинский, А.А. Мирзоев, А.С. Воронцов, Н.П. Смолин // Международный семинар «Теплофизические свойства веществ (жидкие металлы и сплавы). – Нальчик. – 2001. – С. 17-21.

104. Полухин, В.А. Температурные изменения структуры и магнитных характеристик аморфных сплавов на основе кобальта / В.А. Полухин, Н.А. Ватолин, Н.А. Малкина // Доклады РАН. – 2000. – т. 370. – №5. – С. 608-612.

105. Popel, P.S. Metastable colloidal states of liquid metallic solutions / P.S. Popel, O.A. Chikova, V.M. Matveev // High Temperature Materials and Processes. – 1995. – V.4. – P.219-233.

106. Харьков, Е.И. Диффузия, электроперенос и электросопротивление в жидких металлах: автореф. дис. ...докт.физ.-мат.наук: 01.04.07 / Харьков. Евгений Иосифович. – Киев, 1967. – 47 с.

107. Белашенко, Д.К. Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках / Д.К. Белашенко. – Москва: Атомиздат, 1970. – 399 с.

108. Лепинских, Б.М. Диффузия элементов в жидких металлах группы железа / Б.М. Лепинских, А.В. Кайбичев, Ю.А. Савельев. – Москва: Metallurgizdat, 1974. – 192 с.

109. Даркен, Д.С. Физическая химия металлов, перевод с английского / Д.С. Даркен, Р.В. Гурри. – Москва: Metallurgizdat, 1980. – 582 с.

110. Белашенко, Д.К. Уравнение диффузии в двойных растворах с учетом объемных эффектов / Д.К. Белашенко // Известия Академии Наук СССР. Металлы. – 1985. – №6. – С. 46-52.

111. Рогов, В.И. Исследование диффузии в системах с явно неаддитивной плотностью / В.И. Рогов, А.А. Ахкубеков // Физика межфазных явлений. – Нальчик. – 1977. – С. 135-139.

112. Жданов, В.В. Контактное плавление легированных металлов: автореф. дис. ...канд.физ.-мат.наук: 01.04.07 / Жданов Вадим Валерианович. – Томск, 1978. – 18 с.
113. Мещанинов, Б.А. Исследование диффузионного взаимодействия при контактном плавлении в тройной системе Sn-Pb-Cd: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Мещанинов Борис Александрович. – Москва, 1983. – 21 с.
114. Аксельруд, Е.А. Контактное плавление в тройных металлических системах в магнитном поле: автореф. дис. ...канд.физ.-мат.наук: 01.04.07 / Аксельруд Евгения Ароновна. – Нальчик, 1988. – 19 с.
115. Попов, А.А. Фазовые превращения в металлических сплавах / А.А. Попов // Заводская лаборатория. – 1951. – №6. – С. 684-688.
116. Савицкая, Л.К. Исследование механизма контактного плавления металлов: дис. ... канд.физ.-мат.наук: 01.04.07 / Савицкая Лидия Константиновна. – Томск, 1961. – 162 с.
117. Отчет НИИЧМ / Нилова Н.Н., Борисов В.Т. – 1967. – №3878.
118. Нилова, Н.Н. Исследование контактного плавления в системе галлий-цинк / Н.Н. Нилова, Г.М. Бартенев, В.Т. Борисов, Ю.Е. Матвеев // Доклады Академии Наук СССР. – 1968. – т. 180. – №2. – С. 394-397.
119. Бокштейн, Б.С. Осмотический эффект при взаимной диффузии в металлах / Б.С. Бокштейн, Д.С. Швиндлерман // Физика твердого тела. – 1974. – т.16. – в.16. – С. 2381-2385.
120. Зильберглейт, Б.И. Реактивный массоперенос при контактном плавлении / Б.И. Зильберглейт, С.И. Лебедева, С.П. Яценко // Известия Академии Наук СССР. Металлы. – 1972. – №1. – С.119-123.
121. Романова А.В. Структура и свойства металлических расплавов / А.В. Романова // Металлы, электроны, решетка. – Киев: Наукова думка. – 1975. – С. 168-202.
122. Гетажеев, К.А. Исследование контактного плавления в различных режимах и влияние некоторых факторов на его характеристики: дис. ...канд.физ.-мат. наук: 01.046 / Гетажаев Каральби Абубекирович. – Нальчик, 1971. – 158 с.

123. Фикс, Б.В. Ионная проводимость в металлах и полупроводниках (электроперенос) / Б.В. Фикс. – Москва: Наука, 1969. – 296 с.
124. Кузьменко, П.П. Электроперенос, термоперенос и диффузия в металлах / П.П. Кузьменко. – Киев: Вища школа, 1983. – 151 с.
125. Михайлов, В.А. Электроперенос в жидких металлах. Теория и приложения / В.А. Михайлов, Д.Д. Богданова. – Новосибирск: Наука, 1978. – 224 с.
126. Белашенко, Д.К. Исследования расплавов методом электропереноса / Д.К. Белашенко. – Москва: Атомиздат, 1974. – 88 с.
127. Weber, H. Elektro- und Thermotransport in metallen / H. Weber. – Leipzig: Johann Ambrosius Barch, 1973. – 280 s.
128. Фикс, Б. В. О механизме подвижности ионов в металлах / Б. В. Фикс // Физика твердого тела. – 1959. – т.1. – №1. – С. 16-30.
129. Mangelsdorf, P.C. Transport Processes in Liquid Alloys. II. The Electric Force on an Ion / P.C. Mangelsdorf // J. Chem. Phys. – 1960. – v.33. – №4. – P. 1151-1161.
130. Verhoeven, J.D. Electrotransport and Resistivity in the Molten Bismuth-Tin System / J.D. Verhoeven, E.E. Hucke // Trans. Met. Soc. AIME. – 1963. – v.227. – №5. – P. 1156-1166.
131. Lieu, F.Y. Electrotransport of Bismuth in Liquid Tin / F.Y. Lieu // Acta Metallurgica. – 1967. – v.15. – №8. – P. 1405-1407.
132. Армянов, С.А. Электроперенос в системе Bi-Pb / С.А. Армянов, Д.К. Белашенко // Известия Академии Наук СССР. Металлы. – 1970. – №1. – С. 229-230.
133. Белашенко, Д.К. О влиянии методики измерения на результаты электропереноса / Д.К. Белашенко, Е.И. Гущина // Журнал физической химии. – 1970. – т. 44. – №2. – С. 464-467.
134. Мотт, Н. Электроны в неупорядоченных структурах / Н. Мотт. – Москва: Мир, 1969. – 172 с.
135. Жмудский, А.З. Взаимосвязь параметров электропереноса и электросопротивления примесных атомов в жидком кадмии / А.З. Жмудский,

Е.М. Харьков, А.Г. Руденко, Л.М. Куликова // Украинский физический журнал. – 1967. – т.12. – №3. – С. 481-484.

136. Руденко, А.Г. Инверсия электропереноса и сечения рассеяния атомов в жидких сплавах: автореф. дис. ...канд. физ.-мат.наук: 01.046 / Руденко Александр Григорьевич. – Киев, 1970. – 23 с.

137. Дракин, С.И. Электродиффузия в сплаве К-Na / С.И. Дракин, А.К. Мальцев // Журнал физической химии. – 1957. – т.31. – №9. – С. 2036-2041.

138. Angus, J.C. The Electrolysis of Solid Amalgams / J.C. Angus, E.E. Hucke // J.Phys.Chem. –1961. – v.65. – №9. – P.1549-1551.

139. Ахкубеков, А.А. Изучение массопереноса и структурообразование в металлических системах методом контактного плавления и электропереноса / А.А. Ахкубеков, М.М. Байсултанов, А.С. Апсуваев // Экспериментальные исследования жидких и аморфных металлов. Научные сообщения –Свердловск. – 1986. – Ч.2. – С. 348

140. Рогов, И.В. Эффект общего смещения жидкости при электропереносе / И.В. Рогов, П.А. Савинцев, А.А. Ахкубеков, В.И. Рогов // Известия Академии Наук СССР. Металлы. – 1986. – №1. – С. 56-59.

141. Рогов, И.В. Способ определения эффективного заряда ионов в расплавах металлов / И.В. Рогов, А.А. Ахкубеков, П.А. Савинцев. – 1983. – Авторское свидетельство от 10.05.1983. № 1040394.

142. Савинцев, П.А. Способ определения эффективного заряда иона в расплавах металлов / П.А. Савинцев, А.А. Ахкубеков, И.В. Рогов, В.И. Рогов, М.М. Байсултанов, А.С. Апсуваев. – 1986. – Авторское свидетельство от 15.12.1986. № 1303919.

143. Ахкубеков, А.А. Об определении коэффициентов взаимной диффузии и эффективного заряда ионов в бинарных металлических системах методами контактного плавления и электропереноса / А.А. Ахкубеков, М.М. Байсултанов, С.Н. Ахкубекова // Вестник КБГУ. Серия физико-математические науки. –1996. – в.1. – С. 181-189.

144. Орпер, Г.М. Массоперенос с поверхности цилиндра в

электромагнитном поле / Орпер Г.М. // Магнитная гидродинамика. –1975. – №2. –С. 138-139.

145. Бояревич, В.В. Электровихревые течения / В.В. Бояревич, Я.Ж. Фрейберг, Е.И. Шилова, Э.В. Щербинин. – Рига: Зинатне, 1985. – 315 с.

146. Голотюк, Ф.П. Изучение подвижности примесных атомов в жидком олове / Ф.П. Голотюк, П.П. Кузьменко, Е.И. Харьков // Физика металлов и металловедение. – 1965. – т.19. в.1. – С. 88-93.

147. Ротин, В.А. Методика определения электродиффузионного потенциала в бинарных металлических расплавах / В.А. Ротин, Д.К. Белашенко, Б.С. Бокштейн, А.А. Жуховицкий // Заводская лаборатория. –1964. – т. 30. – №2. – С. 186-190.

148. Карамурзов, Б.С. К методике определения направления электропереноса в бинарных расплавах / Б.С. Карамурзов, А.А. Ахкубеков // Вестник КБГУ. Серия физические науки. – Нальчик.– 2000. – в.8. – С. 72-78.

149. Ахкубеков, А.А. Электроперенос в системе галлий-олово / А.А. Ахкубеков, В.С. Саввин, В.И. Рогов, Л.М. Кучукова // Межвузовская научная конференция по физике межфазных явлений и избранным вопросам математики. – Нальчик. – 1972. – С. 96-100.

150. Рогов, И.В. Кинетика контактного плавления при наличии электрического тока в контактной прослойке / И.В. Рогов, А.А. Ахкубеков, П.А. Савинцев // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов. – Свердловск. – 1980. – Ч 2. – С. 507-510.

151. Рогов, И.В. Влияние электрического тока на динамику формирования и роста жидких контактных прослоек / И.В. Рогов, А.А. Ахкубеков // Закономерности формирования структуры сплавов эвтектического типа. – Днепропетровск. - 1982. – С. 145-146.

152. Савинцев, П.А. Исследование электропереноса и диффузии в жидких металлических растворах методом контактного плавления / П.А. Савинцев, И.В. Рогов, А.А. Ахкубеков, В.И. Рогов // Экспериментальные исследования жидких и аморфных металлов. – Свердловск. – 1982. – ч.2. – С. 277-279.

153. Гусак, А.М. Кинетика фазообразования в диффузионной зоне при взаимной диффузии. Фазообразование в электрическом поле / А.М. Гусак, К.П. Гуров // Физика металлов и металловедение. – 1982. – т.53. – в.5. – С. 848-851.

154. Гуров, К.П. К теории роста фаз в диффузионной зоне при взаимной диффузии во внешнем электрическом поле / К.П. Гуров, А.М. Гусак // Физика металлов и металловедение. – 1981. – т.52. – в.4. – С. 765-773.

155. Боровский, И. Б. Процессы взаимной диффузии в сплавах / И. Б. Боровский, К.П. Гуров, И.Д. Марчукова, Ю.Э. Угасте. – Москва: Наука, 1973. – 359 с.

156. Ахкубеков, А.А. Изотермическая электрокристаллизация жидкой зоны, полученной при контактном плавлении двойной системы / А.А. Ахкубеков, С.П. Савинцев, А.М. Багов // Металлы. – 2004. – №6. – С. 44-48.

157. Рогов, И.В. Динамика роста жидкой фазы при контактном плавлении под действием постоянного электрического тока / И.В. Рогов, А.А. Ахкубеков, М.С. Бориева // Физика межфазных явлений. – Нальчик. – 1981. – С. 179-182.

158. Рогов, И.В. О различии контактных прослоек при наличии тока / И.В. Рогов, А.А. Ахкубеков, В.И. Рогов, П.А. Савинцев // Поверхностные явления на границе конденсированных фаз. – Нальчик. – 1983. – С. 149-152.

159. Шкляр, В.С. О кристаллизации металла в электрическом поле / В.С. Шкляр, М.Б. Солодкин // Письма в Журнал технической физики. – 1993. – № 15. – С. 22-25.

160. Рогов, И.В. Вопросы электропереноса при контактном плавлении / И.В. Рогов, П.А. Савинцев, А.А. Ахкубеков // Физика и химия поверхности. – Нальчик. – 1982. – С. 106-112.

161. Бреслер, С.Е. О разделении ионов по подвижностям / С.Е. Бреслер, Г.Е. Пикус // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1956. – №1. – С. 109-125.

162. Бреслер, С.Е. К теории разделения изотопов и компонент сплавов при пропускании тока через жидкий металл / С.Е. Бреслер, Г.Е. Пикус // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1958. – т.28. – в.10. – С. 2282-2288.

163. Ахкубеков, А.А. Влияние электрического тока на процессы плавления-кристаллизация в металлических расплавах при контактном плавлении / А.А. Ахкубеков, С.Н. Ахкубекова, М.М. Байсултанов, В.А. Созаев // 10-я Национальная конференция по росту кристаллов НКРК-2002. – М.: ИК РАН. – 2002. – С. 123-127.

164. Пименов, В.Н. О влиянии токового режима на фазообразование в диффузионном слое / В.Н. Пименов, К.П. Гуров, С.С. Дольников // Физика и химия обработки материалов. – 1978. – №1. – С. 107-111.

165. Iost, W. Diffusion in solids, liquids, gases / W. Iost. – New York: Academic Press, 1952. – 558 p.

166. Флемингс, М. Процессы затвердевания / М. Флемингс. – Москва: Мир, 1977, – 424 с.

167. Chalmers, B. Principles of Solidification / B. Chalmers. – New York: J.Wiley, 1964. – 235 p.

168. Савинцев, П.А. Физика контактного плавления: Учебное пособие / П.А. Савинцев, П.Ф. Зильберман, С.П. Савинцев. - Нальчик: КБГУ, 1987. – 80 с.

169. Савинцев, П.А. О применении контактного плавления в процессах пайки / П.А. Савинцев, А.А. Шебзухов, Н.Я. Диденко, М.Х. Афаунов // Электронная техника. Серия «Технология и организация производства». – 1970. – №2. – С. 71-77.

170. Ахкубеков, А.А. Структурообразование в жидко-твердых сплавах при наличии электропереноса / А.А. Ахкубеков, М.М. Байсултанов, С.Н. Ахкубекова // Материалы 1-й Международной конференции: Metallurgia и образование. – Екатеринбург: УГТУ. – 2000. – С. 19-21.

171. Ахкубеков, А.А. Кинетика перемещения межфазных границ в процессе контактного плавления с электропереносом / А.А. Ахкубеков, С.П. Савинцев, А.М. Багов // Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах. Сборник трудов 8-го международного симпозиума ОМА-2005. – 2005. – ч.1, С. 16-17.

172. Михайлова, В.А. Электроперенос и его приложения / В.А. Михайлова. – Новосибирск: Наука, 1982. – 144 с.

173. Белашенко, Д.К. Электроперенос в жидких металлах / Д.К. Белашенко // Успехи химии. –1965. – т.34. – в.3. – С. 530-564.
174. Харьков, Е.И. Сечение рассеяния атомов жидких бинарных сплавов Sn-Zn, Sn-Ga, Sn-Pb, Zn-Bi / Е.И. Харьков, Л.Н. Корочкина // Физика металлов и металловедение. – 1971. – т.32. – в.2. – С. 259-268.
175. Калашников, Е.В. Концентрационные неоднородности в эвтектических системах / Е.В. Калашников // Расплавы. –1990. –№3. – С. 40-70.
176. Калашников, Е.В. Температурно-концентрационная зависимость корреляционного радиуса флуктуаций концентрации в жидких бинарных системах / Е.В. Калашников, А.Г. Амброк // Письма в журнал технической физики. –1997. – №3. – С. 84-88.
177. Koslowski, T. Electronic structure of liquid charge-transfer / T. Koslowski, D.E. Logan // J. Phys. Chem. – 1994. – v.98. – №37. – P. 9146-9152.
178. Митрохин, Ю.С. Расчет электронной структуры квазикристалла Al-Mn методом рекурсии / Ю.С. Митрохин // Расплавы. – 2000. – №6. – С. 72-80.
179. Жукова, Л.А. Связь строения расплавов со среднеквадратичными смещениями атомов в ГЦК металлов вблизи точки плавления / Л.А. Жукова // Расплавы. – 1995. – №2. – С. 95-98.
180. Есин, О.А. Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч.2 Взаимодействие с участием расплавов / О.А. Есин, П.В. Гельд. – М.: Металлургия. – 1966. – 703 с.
181. Кузьменко, П.П. Эспериментальное доказательство отсутствия абсолютного электропереноса в жидких Pb, Sn, In, Ga / П.П. Кузьменко, Е.И. Харьков, В.И. Лозовой // Доклады Академии Наук СССР. – 1965. – т.160. –№6. – С. 1343-1346.
182. Поляков, А.А. Строение расплава алюминий-никель / А.А. Поляков, Э.М. Керн, Н.А. Ватолин // Расплавы.–1996.–№1. – С. 16-24.
183. Поляков, А.А. Температурные зависимости структуры расплава Al-Ni с долей никеля 0,10,20 и 32 ат.% / Поляков А.А., Керн Э.М., Ватолин Н.А. // Расплавы. – 1996. – №1. – С. 25-30.

184. Суханова, Т.Д. Взаимосвязь структурного состояния жидких и твердых сплавов Al-Pb / Т.Д. Суханова, О.А. Чикова, П.С. Попель, И.Г. Пронова // Расплавы. – 2000. – №6. – С.11-15.

185. Шевчук, Ю.А. Связь диффузионной подвижности с теплотами растворения примесей в титане, цирконии и других переходных металлах в ОЦК фазе / Ю.А. Шевчук // Физика металлов и металловедение. – 1996. – т.81. – в.4. – С. 139-144.

186. Жуховицкий, А.А. Физико-химические основы металлургических процессов / А.А. Жуховицкий, Д.К. Белашенко, Б.С. Бокштейн, В.А. Григорян, Г.А. Григорьев, В.Г. Гугля. – Москва: Металлургия, - 1973, – 392 с.

187. Paul, A. Thermodynamics, Diffusion and the KirKendall Effect in Solids / A. Paul, T. Laurila, V. Vuorinen, S.V. Divinski. – Cham Heidelberg New York Dordrecht London: Springer. 2014. – 530 p.

188. Mehrer, H. Diffusion in Solid / H. Mehrer. - Springer. 2007. – 645 p.

189. Плаксин, Д.А. Мессбауэровские исследования процессов диффузии и фазообразования в слоистых системах Fe-Be, Fe-Al и Fe-Al-Be: автореф. дис. ...канд. физ-мат. наук: 01.04.07 / Плаксин Денис Александрович. – М. 2005. – 22 с.

190. Ахкубеков, А.А. Влияние электропереноса на эффект Киркендалла возникающего в процессе контактного плавления // А.А. Ахкубеков, А.М. Багов // Труды Международного симпозиума: Упорядочение в минералах и сплавах (ОМА-15). – 2012. – С. 5-6.

191. Ахкубеков, А.А. Электроперенос и его влияние распределение концентрации в бинарных расплавах, образованных при контактом плавлении / А.А. Ахкубеков, А.М. Багов // Третий международный мждисциплинарный симпозиум: Физика поверхностных явлений и фазовые переходы. – 2013. – в.3. – С. 35-39.

192. Афашоков, В.З. Влияние электропереноса на эффект Киркендалла и парциальные протяженности жидких зон, возникающих при контактом плавлении в металлических системах / В.З. Афашоков, С.Н. Ахкубекова, А.М.

Багов, О.М. Мурзабекова // 12-й Международный симпозиум «Упорядочение в минералах и сплавах». – Ростов-на-Дону. – 2009. – т.1. – С. 67-69.

193. Ахкубекова, С.Н. Эффект Киркендалла при взаимной диффузии в расплавах легкоплавких металлических систем при наличии электропереноса как результат различия парциальных коэффициентов диффузии / С.Н. Ахкубекова, А.М. Багов, О.М. Мурзабекова // Сборник научных трудов Российской научно-технической конференции: «Физические свойства металлов и сплавов V». – Екатеринбург. – 2009г. – С. 226-230.

194. Ахкубеков, А.А. Влияние электропереноса на эффект Киркендалла и парциальные протяженности жидких зон, возникающих при контактном плавлении в металлических системах / А.А. Ахкубеков, А.М. Багов // Известия РАН. Серия Физическая. – 2010. – т.73. – № 8. – С. 1223-1225.

195. Зубхаджиев, М.-А. В. Зарождение и рост новых фаз в системах со стабильной и метастабильной эвтектиками и влияние электропереноса на эти процессы: дис. ...канд.физ.-мат.: 01.04.07 / Зубхаджиев Магомед-Али Вахаевич. – Нальчик, 2010. – 162 с.

196. Ахкубеков А.А. К вопросу о размерной зависимости температуры контактного плавления / А.А. Ахкубеков, А.М. Багов, Б.С. Карамурзов, С.Н. Ахкубекова // Труды Международного симпозиума: «Упорядочение в минералах и сплавах». – п. Лоо. – 2010. С. 34-37.

197. Ахкубеков А.А. К вопросу о плавлении поверхности однородных металлов и сплавов / А.А. Ахкубеков, А.М. Багов, Б.С. Карамурзов, С. Н. Ахкубекова, Р.Н. Василян // Труды Международного симпозиума: «Упорядочение в минералах и сплавах» (ОМА-13). - п. Лоо: ЮФУ. – 2010. – С. 41-46.

198. Ахкубеков А.А. К вопросу о соединении (схватывании) однородных металлов / А.А. Ахкубеков, С.Н. Ахкубекова, А.М. Багов, М.-А.В. Зубхаджиев // Третий международный междисциплинарный симпозиум «Физика низкоразмерных систем и поверхностей». - Ростов-на-Дону: ЮФУ. - 2012. – С. 5-8.

199. Ахкубеков, А.А. О снижении температуры контактного плавления в металлических системах с интерметаллидами / А.А. Ахкубеков, С.Н. Ахкубекова, А.М. Багов, М.-А.В. Зубхаджиев, Ж.М. Мамаева // Известия РАН. Серия Физическая. – 2010. – Т. 74. – № 5. – С. 695-700.

200. Ахкубеков, А. А. Понижение температуры контакта при взаимодействии однородных и разнородных металлов, не образующих интерметаллиды / А. А. Ахкубеков, Б. С. Карамурзов, С. Н. Ахкубекова, А. М. Багов, Р. И. Васелян // Известия РАН. Серия физическая. – 2011. – т.75. – № 8. – С. 1146–1149.

201. Куценко, А. А. Исследование влияния электрического тока на структурообразование и свойства высококачественных отливок: дис. ...канд.техн.наук: 05.16.04 / Куценко Андрей Андреевич. – Новокузнецк. 2014. – 158 с.

202. Ахкубеков, А.А. Контактное плавление металлов и наноструктур на их основе: монография / А.А. Ахкубеков, Т.А. Орквасов, В.А. Созаев. – М.: Физматлит. - 2008. – 152 с.

203. Вол, А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем / А.Е. Вол. – Москва: ГИФМЛ, 1962. – Т. 2. – 537 с.

204. Хайрулаев, М.Р. Современное состояние вопроса о контактном плавлении в системах с химическим взаимодействием компонент / М.Р. Хайрулаев, А.Н. Гусейнов // Поверхностные свойства расплавов. – Киев: Наукова думка. – 1982. – С. 259–267.

205. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник / под ред. Н.П. Лякишева. – Москва: Машиностроение, 1966. – 991 с.

206. Гусейнов, А.Н. Исследование контактного плавления в двойных системах, образующих интерметаллиды: дис. ... канд.физ.-мат. наук: 01.04.07 / Гусейнов Абдурахман Насрудинович. – Махачкала: ДГПУ, 1989. – 200 с.

207. Хайрулаев, М.Р. Исследование межфазных явлений при контактном плавлении InBi / М.Р. Хайрулаев, А.Н. Гусейнов, С.Г. Гаджиев // Поверхностные свойства расплавов. – Киев: Наукова думка. – 1982. – С. 267–272.

208. Хайрулаев, М.Р. Современное состояние вопроса о контактном плавлении в системах с химическим взаимодействием компонент / М.Р. Хайрулаев, А.Н. Гусейнов // Поверхностные свойства расплавов. – Киев: Наукова думка. – 1982. – С. 259–267.
209. Морохов, И.Д. Дисперсионные методы соединения материалов / И.Д. Морохов, С.П. Чижик, В.А. Пушков. – Москва: Электроника, 1977. – 143 с.
210. Ширинян, А. С. Межатомные взаимодействия в сплошной металлической нанопленке / А. С. Ширинян, Ю. С. Белгородский // Физика Металлов и Металловедение. – 2012. – Т. 113. – № 9. – С. 867-875.
211. Гусев, А.И. Нанокристаллические материалы / А.И. Гусев, А.А. Ремпель. – Москва: Физматлит, 2001. – 223 с.
212. Гегузин, Я.Е. Диффузионная зона / Я.Е. Гегузин. – Москва: Наука, 1979. – 343 с.
213. Сапожников, В.Б. Особенности начальной стадии роста фазы при взаимной диффузии / В.Б. Сапожников, М.Г. Гольдинер // Физика, химия, механика. – 1984. – № 10. – С. 86–89.
214. Богатыренко, С.И. Понижение температуры плавления с уменьшением толщины пленок Bi, In и Pb в Al матрице / С.И. Богатыренко, Н.Т. Гладких, А.П. Кришталь // ФИП. – 2003. – Т. 1. – № 1. – С. 82–88.
215. Айтукаев, А.Д. К вопросу о механизме доэвтектического контактного плавления / А.Д. Айтукаев, В.С. Саввин, Ш.В. Эльсункаева // Известия ВУЗов МВ и ССО СССР. Физика. – 1983. С.60-63.
216. Савинцев, П.А. О контактном плавлении однородных веществ / П.А. Савинцев, В.И. Рогов, В.И. Дорофеев // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. – Нальчик. – 1965. – С. 177-179.
217. Громов, Д.Г. Проявление гетерогенного механизма при плавлении малоразмерных систем / Д.Г. Громов, С.А. Гаврилов // Физика твердого тела. – 2009. – т.51. – в.10. – С. 2012-2021.
218. Гладких, Н.Т. Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках / Н.Т. Гладких. – Харьков: ХИУ им. В.Н. Каразина,

2004. – 276 с.

219. Сидашов, А.В. Сегрегационные процессы и состав поверхности некоторых сплавов и сталей в кислородной среде по рентгено- и оже-электронным данным: автореф. дис. ...канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Сидашов Андрей Вячеславович. – Ростов-на-Дону, 2009. – 29 с.