

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

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Нальчик – 2016

Работа выполнена на кафедре физики наносистем Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор **Ахкубеков Анатолий Амишевич**

Официальные оппоненты:

Благин Анатолий Вячеславович – доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», Заведующий кафедрой физики ЮРГТУ (НПИ)

Панченко Евгений Михайлович – доктор физико-математических наук, профессор, НИИ физики Южный федеральный университет, заведующий лабораторией кинетики неупорядоченных сред

Ведущая организация: Обнинский институт атомной энергетики – филиал федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ».

Защита состоится 29 июня 2016 года в 15⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 212.076.02 в Кабардино-Балкарском государственном университете им. Х.М. Бербекова по адресу: 360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, зал заседаний диссертационного совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Кабардино-Балкарского государственного университета.

Текст автореферата размещен на официальном сайте Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова 27 июня 2016 г. <http://kbsu.ru>

Автореферат разослан 23 мая 2016 года.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д. 212. 076. 02



Ахкубеков А.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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.

Немаловажный интерес представляет совместное изучение двух явлений: КП и электропереноса (ЭП). Одним из доказательств этого служит то, что это позволяет определить эффективные коэффициенты диффузии компонентов, их заряды и подвижности ионов компонентов.

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 при наличии электропереноса обусловлен взаимной диффузией за счет потока градиента концентрации и потока ЭП:

$$J = J_D \pm J_{ЭП}.$$

Скорость КП при наличии ЭП может как увеличиваться, так и уменьшаться по сравнению с бестоковым вариантом опыта. Это обстоятельство определенным образом должно сказаться на гидродинамическом смещении жидкости (эффекте Киркендалла) и дает возможность определять коэффициенты диффузии, обусловленные градиентами электрического поля и концентрации, а также значения эффективных зарядов.

Действительно, при взаимной диффузии встречные потоки не равны друг другу, что приводит к тому, что в диффузионной зоне появляется

гидродинамический поток, который способствует перемещению «инертных» меток, помещенных в плоскость первоначального контакта.

Предложена методика получения и внесения «инертной» метки в зону первоначального контакта. Поведение метки будет зависеть от выбора системы.

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. Показано, что 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 явление смещения меток в жидких контактных прослойках аналогично 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) исследование метастабильного контактного плавления 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:

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

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.

Практическая ценность. Метод введения инертных меток в контактную прослойку нашел применение при изучении процесса диффузии в контактных прослойках.

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

Результаты диссертационной работы неоднократно читались в учебном процессе при чтении спецдисциплин, таких как «метастабильные состояния», «фазовые переходы в наноструктурах» и «фазовые переходы в наноматериалах» студентам 4-6 курсов физического факультета КБГУ.

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

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-м 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. Диссертационная работа состоит из введения, 4-х глав и основных выводов и содержит 155 страниц машинописного текста, включая 32 рисунка, 8 таблиц и списка литературы из 219 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дается обоснование актуальности темы, формулируются цель и задачи диссертационной работы, описана научная и практическая значимость результатов.

В **первой главе** приводится анализ литературных данных по теме диссертации.

Приведен краткий обзор по исследованию эффекта Киркендалла и расчета парциальных коэффициентов диффузии.

Во **второй главе** излагаются теоретические основы электропереноса.

Немаловажный интерес представляет совместное изучение контактного плавления и электропереноса, одним из доказательств которого служит то, что это позволяет определить эффективные коэффициенты диффузии компонентов, их заряды и подвижности ионов компонентов

Было обнаружено явление электроконтактной кристаллизации, которое наблюдается в контактной прослойке, полученной под действием ЭП, при ускоряющем направлении тока в процессе перемены его полярности, которое необходимо производить после достижения стационарного состояния в образце.

В процессе изучения взаимной диффузии в металлических системах методом контактного плавления наблюдалось перемещение инертных меток, помещенных в плоскость первоначального контакта. Наблюдаемое перемещение меток возникает из-за неравенства парциальных коэффициентов диффузии, что приводит к неодинаковости потоков, направленных навстречу друг другу.

Исходя из этого, при совместном изучении КП и ЭП необходимо учитывать существование общего гидродинамического течения жидкости, которое определяется перемещением инертных меток, помещенных в плоскость первоначального контакта.

В заключение отметим, что нами реализован метод получения и внесения инертных меток, который отличается от методов, предложенных ранее. Данная методика позволила провести исследования по определению общего гидродинамического течения в разных системах.

Анализ результатов позволяет говорить, что поток ЭП при КП вносит существенный вклад на скорость движения инертных меток, что сказывается

на общем смещении жидкости.

Также 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 изменятся условия проведения опыта. 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.

Рассмотрение кинетики процесса контактного плавления при наличии электропереноса показало, что в условиях замедляющего действия тока при определенной выдержке процесс может перейти в равновесно-стационарное состояние, а межфазные границы при этом останутся. При этом глубина расплавления твердых фаз обратно пропорциональна значению проходящего тока. К тому же соотношение предельного расплавления исходных образцов не зависит от силы тока.

В **третьей главе** представлена 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:

$$\frac{dl}{dt} = \frac{h_i}{l_i} - q_i, \quad (1)$$

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, C_o – концентрация в плоскости начального контакта ($x=0$), E –

напряженность электрического поля, z_B^* – эффективный заряд в относительных единицах элементарного заряда (e), $F = \frac{V_A}{v_kT \left(\frac{\partial \ln a_B}{\partial \ln n} \right)}$, 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 (1) к нулю, получим предельные значения величин l_i :

$$l_i^M = h_i/q_i \quad (2)$$

Вспомогательная переменная $y = h_i - q_i l_i$ позволяет получить решение уравнения (1):

$$l_i(t) + \frac{h_i}{q_i} \ln \left| \frac{h_i - q_i l_i(t)}{h_i} \right| = -q_i t. \quad (3)$$

Для замедляющего режима ($q_i > 0$) из (3) получаем:

$$l_i^2 = \frac{r_i^2 h_i t}{f(r_i)}, \quad (4)$$

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 (4) позволит построить график $l_i^2(h_i t)$.

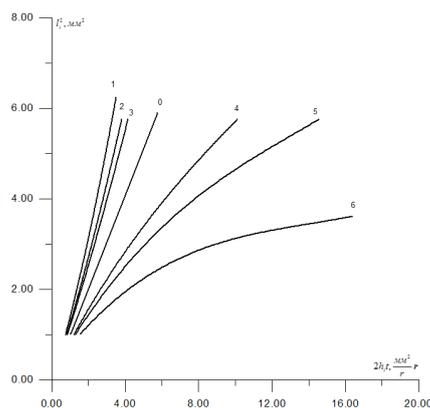


Рисунок 1. График роста квадрата координаты границы расплав – твердая фаза i ($i=1,2$) при КП с электропереносом. Номера кривых соответствуют следующим параметрам: 1-3: ускоряющий режим при $l_i^* = 2$; 3 и 4 мм; 4-6: замедляющий режим при $l_i^M = 4$; 3 и 2 мм; 0 – бестоковый.

На рисунке 1 (правая часть) показаны построенные таким способом кривые для $l_i^M = 2; 3; \text{ и } 4 \text{ мм}$.

Для ускоряющего режима ($q_i < 0$) равенство (3) примет вид:

$$l_i^2 = \frac{r_i^2 h_i t}{g(r_i)}, \quad (5)$$

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 (5) позволит построить зависимость $l_i^2(h_i t)$. На рисунке (левая часть) показаны построенные таким способом кривые для $l_i^* = 2; 3 \text{ и } 4 \text{ мм}$. 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).

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 (1) получаем параболический закон:

$$l_i^2 = 2h_i t. \quad (6)$$

На рисунке этот частный случай показан в виде линейной зависимости.

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 .

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

$$j_1 = l_1 \frac{I}{\chi} - D_1 \nabla C_1, \quad (7)$$

$$j_2 = l_2 \frac{I}{\chi} - D_2 \nabla C_2, \quad (8)$$

где χ - электропроводность системы, D_i – собственные коэффициенты диффузии компонентов, C_i – концентрация, $l_i = b_i C_i$; 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:

$$b_i = \frac{D_i^0}{kT} e_i^*, \quad (9)$$

где D_i^0 - коэффициент самодиффузии.

Учитывая (9) и закон Ома ($I = \chi E$), запишем уравнения (7) – (8) в виде:

$$j_1 = \frac{C_1 D_1^0}{kT} e_1^* E - D_1 \nabla C_1, \quad (10)$$

$$j_2 = \frac{C_2 D_2^0}{kT} e_2^* E - D_2 \nabla C_2. \quad (11)$$

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 гидродинамическое течение, скорость которого обозначим через w . Запишем теперь уравнения для потоков вещества для неподвижной (лабораторной) системы координат:

$$J_1 = j_1 + C_1 w, \quad (12)$$

$$J_2 = j_2 + C_2 w. \quad (13)$$

Потоки компонентов можно считать связанными соотношением:

$$\Omega_1 J_1 + \Omega_2 J_2 = 0. \quad (14)$$

Подставляя (10) и (11) в (12) и (13), используя объемные доли компонентов и атомные объемы, получим:

$$w = (D_2 - D_1) \nabla n_2 - \frac{E}{kT} (n_1 D_1^0 e_1^* + n_2 D_2^0 e_2^*), \quad (15)$$

$$J_1 = -(n_1 D_1^0 e_1^* + n_2 D_2^0 e_2^*) \frac{C_1 E}{kT} - \tilde{D} \nabla C_1, \quad (16)$$

$$J_2 = -(n_1 D_1^0 e_1^* + n_2 D_2^0 e_2^*) \frac{C_2 E}{kT} - \tilde{D} \nabla C_2, \quad (17)$$

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

$$\tilde{D} = n_1 D_2 + n_2 D_1. \quad (18)$$

В отсутствие ЭП (16)-(17) примут вид уравнений Фика, а (15) будет напоминать известное соотношение Даркена (для эффекта Киркендалла):

$$w_0 = (D_2 - D_1) \nabla n_2. \quad (19)$$

Сопоставление (15) и (19) показывает, что ЭП изменяет скорость макроскопического течения в расплаве (определяемого на практике по смещению инертных меток) на величину:

$$\Delta w = -\frac{E}{kT}(n_1 D_1^0 e_1^* + n_2 D_2^0 e_2^*). \quad (20)$$

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, то знак вектора $\Delta \vec{w}$ определяется не только направлением тока, но и 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 (20) уравнения (16)-(17) можно представить в виде:

$$J_1 = C_1 \Delta w - \tilde{D} \nabla C_1, \quad (21)$$

$$J_2 = C_2 \Delta w - \tilde{D} \nabla C_2. \quad (22)$$

В зависимости от знака величины Δw возможны два варианта развития процесса. Если $\Delta w > 0$, то первое слагаемое в правой части (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 (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, при его переключении должно происходить, как видно из (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, то есть 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 Δr , как видно из (20), не зависит от времени, тогда как «киркендалловское» слагаемое макроскопического течения (w_0) будет убывать со временем, поскольку, как видно из (19), оно пропорционально градиенту концентрации в расплаве.

Изучение явления смещения инертных меток в контактных прослойках стало возможно благодаря предложенной нами оригинальной методике введения меток в контактную прослойку. Предложенный метод выгодно отличается от ранее используемого и позволяет осуществить лучшее соприкосновение меток с жидкостью прослойки и равномерное распределения их в плоскости контактирования образцов, суть которой заключается в следующем: из металлов готовились образцы (А и В) диаметром и длиной - $3 \div 3,5$ мм. и 10 мм. соответственно. Затем они помещались в стеклянные трубки (1, 2) (рисунок 2). Далее в плоскость контакта помещалась инертная метка из никелевой сетки, пропитанной эвтектическим сплавом исследуемой системы. В отдельных случаях ее располагали так, чтобы она касалась стенки трубки, для затруднения ее перемещения, затем на подготовленную таким образом систему «надевали» стеклянную трубку 3 для предотвращения утечки образующейся жидкости и сохранения соосности контактируемых образцов. Наконец, вся конструкция помещалась в специальный держатель, который позволяет одновременно изучать эффект контактного плавления при наличии ЭП. Используемая ячейка позволяет определять общее смещение жидкости и находить парциальные протяженности контактных прослоек.

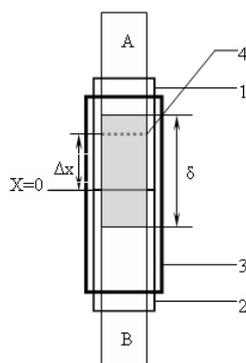


Рисунок 2 Схема для исследования эффекта Киркендалла: 1, 2, 3– стеклянные трубки, 4 – сетка (инертная метка), $X=0$ – первоначальная плоскость контакта, Δx – смещение метки, δ – ширина контактной прослойки, А, В – контактируемые образцы.

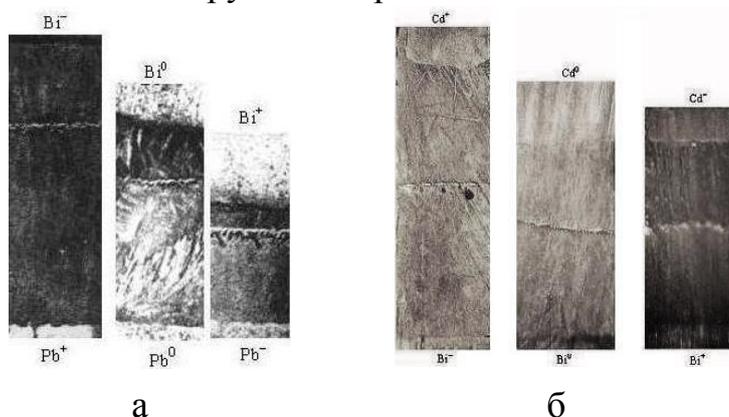


Рисунок 3. Фото шлифов контактных прослоек:
 а) система Bi-Pb, $T=140^{\circ}\text{C}$; $\tau=4$ ч;
 б) система Bi-Cd, $T=152^{\circ}\text{C}$, $\tau=6$ ч.; $\times 40$.

Представленные на рисунке 3 фото шлифов систем Bi-Cd и Bi-Pb в различных вариантах направления тока показывают, что ЭП изменяет (увеличивает или уменьшает) протяженность контактных прослоек, то есть ЭП влияет на кинетику КП и на смещение меток, помещенных в плоскость контакта. В системе Bi-Pb во всех вариантах опыта (ускоряющем и замедляющем направлении тока и в бестоковом) метка движется в сторону Bi.

В системе Bi-Cd наблюдается значительное влияние ЭП на кинетику КП (рисунок 3, б).

В данной системе поведение инертных меток изучалось наиболее подробно. Было установлено, что во всех вариантах опыта метка движется в сторону кадмия.

Выше отмечали, что в отдельных случаях инертную метку специально располагали асимметрично плоскости контакта. Это делалось с целью косвенного доказательства эффекта Киркендалла при взаимной диффузии в расплавах (жидкостях). Предполагалось, что часть инертной метки (сетки), которая «зацепилась» за стенку трубки, будет «притормаживаться», а «свободные части» сетки будут смещаться за счет эффекта Киркендалла, образующегося при КП (рисунок 4 а).

Наблюдаемая картина отображена на схеме рисунка 4б, где ABCD – плоскость первоначального контакта, A'B'C'D' – инертная метка (сетка).

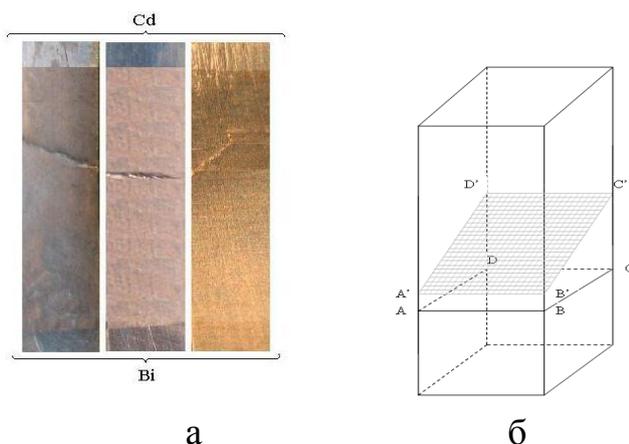


Рисунок 4. а) шлиф контактной прослойки системы Bi-Cd, $\tau=8$ ч., $T=152$ °C; б) схематическое изображение положения инертной метки.

График зависимости общего смещения жидкости в системе Bi-Cd изображен на рисунке 5.

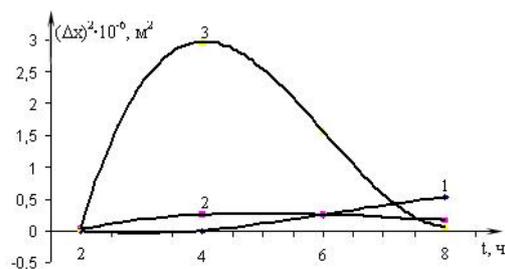


Рисунок 5. Зависимость общего смещения жидкости в системе Bi-Cd.

Анализ результатов показывают, что соотношение встречных потоков зависит от наличия, направления тока и продолжительности опыта. Кривая 1 (рисунок 5) показывает, что при данном направлении тока (замедляющем) происходит небольшое движение меток в сторону меньшего диффузионного потока. Кривая 2 показывает, что метки практически остаются в плоскости первоначального контакта, хотя так же как и в первом случае, наблюдается движение в сторону меньшего диффузионного потока. Кривая 3 – особый случай – ускоряющее направление тока. Видимо, увеличивается подвижность

ионов Cd, что влечет за собой повышение его парциального коэффициента диффузии, которое благоприятствует ускоренному движению инертной метки. Впоследствии начинает сказываться вес метки и плотность потока Cd начинает падать, и она начинает тонуть.

Таким образом, одновременное изучение КП и ЭП дает возможность судить о макроскопическом течении в расплавах (эффект Киркендалла), о соотношении потоков взаимодействующих компонентов, что в свою очередь определяется инертными метками, помещенными в плоскость первоначального контакта.

В четвертой главе представлены экспериментальные методы исследования метастабильного контактного плавления.

В данной главе приведены результаты, которые указывают соединения металлических компонент, не образующих минимум на диаграммах состояния. Были выбраны свинец содержащие системы In-Pb и Pb-Tl. Результаты представлены в таблица 1.

Таблица 1

Система	T _{пл} , °C	T _{опыта} , °C	τ, с	Результат	Примечание
In-Pb	In-156 Pb-327	110	3600	Соед.	Верхний обр. – плоский Нижний обр. – полусферический
		110	3600	Соед.	
		110	2-3	Не соед.	
		50	3 ч.	Не соед.	Верхний обр – плоский Нижний обр. – полусферический
		50	3 ч.	Соед.	
Pb-Tl	Pb-327 Tl-304	220	300	Соед.	
		220	3600	Соед.	Верхний обр – полусфера Нижний обр. – плоский
		220	3600	Соед.	

Как видно из таблицы, сплавление компонент происходит при температурах гораздо ниже температур плавления легкоплавкого компонента: In-Pb: $\Delta T = 46\text{ }^{\circ}\text{C}$, Pb-Tl: $\Delta T = 84\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Данные исследования дополняют идею, что на поверхности контактирующих образцов существует низкоразмерный эффект плавления

нановыступов. При этом разрыхленность нановыступов способствует значительному сокращению времени для достижения системой состава соответствующей её легкоплавкости.

Наиболее детально исследовалось температурная и временная зависимость системы In-Bi при наличии электропереноса, как между чистыми компонентами, так и между различным сочетанием в ней концентраций (интерметаллиды, эвтектики, чистые компоненты)

Отметим, что завершено варианта фазовой диаграммы этой системы на данный момент нет. В связи с этим результаты данных исследований в этой системе способствуют конкретизации элементов (частей) диаграммы состояния. Результаты показали, что в системах In-InBi и In₂Bi-Bi при температурах 66⁰C и 74⁰C соответственно, существует метастабильная эвтектика, что указывает на существование новых компонент (эвтектик, интерметаллидов). Анализ результатов показывает, что в большинстве случаев образцы соединяются (таблица 2), когда направления диффузионного и электрического потока совпадают, а при противоположном направлении не всегда. Такое состояние переходной зоны можно объяснить эффектом влияния ЭП на КП.

Таким образом, ЭП является индикатором фазообразования (жидкости) в контакте.

На рисунке 8 представлены результаты метастабильного контактного плавления.

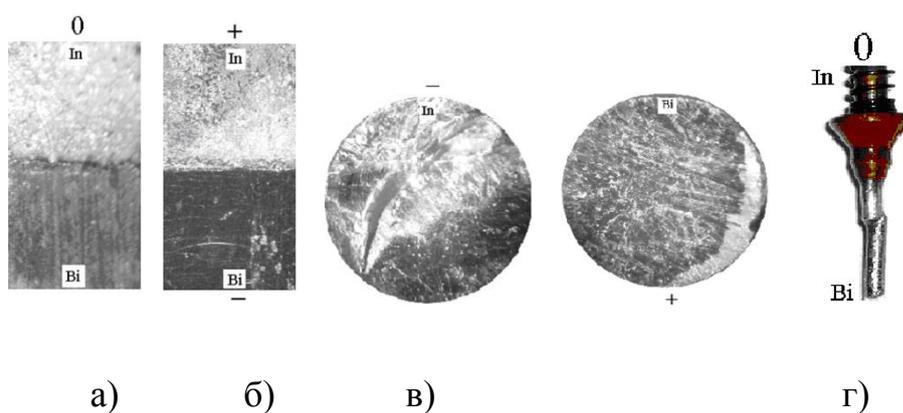


Рисунок 8. Фотографии шлифов контактной прослойки системы In-Bi:

- а) в отсутствии тока ($j=0$), б) ускоряющее направление тока,
 в) замедляющее направлении тока,
 г) сплавленные образцы; $T = 68^{\circ}\text{C}$, $\tau = 15$ мин, $j = 0.5$ А/мм², $\times 32$

Таблица 2.

№ п/п	Система	Плотность тока, А/мм ²	Время опыта, час	Тем-ра, °С		ΔТ, °С	Результаты контакта			Примечание
				ТЭВ	Т _{КП} ^Δ		«←»*	0	«+»*	
1	In-Bi	0.5	8·10 ⁻⁴ – 14·10 ⁻⁴	72.4	68	4.4	Несоед.	Соед.	Соед.	«+» – разрыв с усилием, более 1 кг/мм ²
2		0.5	0.25		68	4.4	Несоед.	Соед.	Соед.	
3		0.5	0.25		68	4.4	Соед.	Соед.	Соед.	
4		1	0.25		68	4.4	Соед.	Соед.	Соед.	
5		0.5	2		68	4.4	Несоед.	Несоед.	Несоед.	
6		0.5	4		68	4.4	Несоед.	Соед.	Соед.	
7		0.5	4		70	2.4	Соед.	Соед.	Соед.	
8	In-In ₂ Bi	0.5	1	72.4	63.5	8.9	Соед.	Соед.	Несоед.	
9		0.5	20		67	8.9	Соед.	Соед.	Соед.	
10	In-InBi	0,5	6	Нет	71	1.4	Соед.	Соед.	Соед.	
11	In-(In+In ₂ Bi)	0.5	0.25	Нет	65	7.4	Соед.	Соед.	Несоед.	
12		0.5	3		68	4.4	Соед.	Соед.	Соед.	
13	(In+In ₂ Bi)-InBi	0.5	1	Нет	67	5.4	Соед.	Несоед.	Несоед.	
14		0.5	4		65	5.4	Несоед.	Несоед.	Несоед.	
15	In ₂ Bi-InBi	0.5	2	90	85	5	Соед.	Соед.	Соед.	
16		0.5	4				Соед.	Соед.	Соед.	
17		0.5	5				Соед.	Соед.	Соед.	
18	In ₂ Bi-Bi	0.5	4	Нет	82	8	Соед.	Соед.	Соед.	
19		0.5	4		80	10	Соед.	Соед.	Соед.	
20		0.5	4		74	16	Соед.	Соед.	Соед.	
21	InBi-Bi	0.5	3	110	103	7	Соед.	Соед.	Соед.	

* – полярность на верхних образцах.

Как показано на рисунке 8, при отрицательной полярности на верхнем образце наблюдаются следы очагов жидкости. В отсутствие электропереноса в большинстве случаев наблюдается соединение контактируемых образцов.

Предположим объяснение этого явления:

1. Диаграммы состояния, на которых имеются интерметаллиды, представляются как отдельные простые фазовые диаграммы, при этом условием для проявления метастабильного контактного плавления между компонентами, приведенными в контакт, является проявление этого эффекта между отдельными парами этих компонент, образующими на диаграмме состояния стабильные эвтектики.

2. В системах, на диаграмме состояния которых нет химсоединений (интерметаллидов), не должно наблюдаться явление метастабильного КП.

В предлагаемом подходе сохраняются необходимые и достаточные условия проявления метастабильного КП – наличие интерметаллида на фазовой диаграмме состояния. Низкоплавкость КП в подобных условиях определяется КП соприкасаемых нановыступов интерметаллида и чистого компонента. Подобные рассуждения справедливы, когда на диаграмме состояния имеется один интерметаллид. Иная картина будет, если этих интерметаллидов будет два и более. В данном случае речь идет только о том интерметаллиде, который участвует в создании (образовании) совершенно новой метастабильной эвтектики. При этом необходимым условием метастабильного КП не является образование критического зародыша промежуточной фазы.

Следует отметить, что в исследованных системах наблюдается существенное понижение температуры стабильной эвтектики.

Экспериментальные результаты исследований ПП в однородных и разнородных системах приведены в таблицах 3 - 4.

Таблица 3. 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

Таблица 4. 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	Соединились	Торцы плоские
		110	15	5ч.	Соединились	Торцы плоские
		110	15	1800	Соединились	Верхний торец сферический, нижний - плоский
		110	15	1800	Соединились	Торцы обоих образцов сферические
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
Sn-Bi	139	120	19	600	Соединились	Торцы плоские.
		130	9	600	Соединились	Торцы плоские.
Sn-Zn	198	180	18	600	Соединились	Торцы плоские
In-Zn	143,5	130	13,5	60	Соединились	Торцы плоские
Sn-Cd		170	7	600	Соединились	Торцы плоские
Cd-Pb	248	222	26	1800	Соединились	Торцы плоские

Одним из возможных вариантов объяснения соединения образцов, приведенных в контакт, связано с ПП контактируемых образцов, в силу того, что любая реальная поверхность является гетерогенной, то есть изначально поверхность является тонкой пленкой, сформированной на поверхности объемной фазы. Причиной соединения образцов является слияние жидких наноразмерных пленок, которые образуются на поверхности контактируемых образцов. Образующаяся жидкая пленка, достигая определенных размеров,

кристаллизуется, так как имеет место размерная зависимость процесса кристаллизации.

На рисунке 9 приводится фото соединенных образцов и торцов системы Vi-Pb.

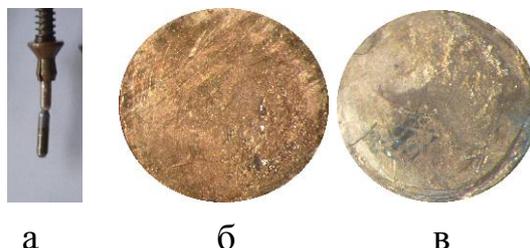


Рисунок 9. Фото соединенных образцов (а) и торцов системы Vi-Pb (б, в), $T=383\text{K}$, $\tau=60\text{ с}$, $\times 40$.

Как видно из рисунка 9 (в) на торцах компонентов присутствуют очаги напоминающие жидкоподобное состояния.

Основные результаты и выводы

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 ($I_{\text{ЭП}} = I_D$), 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.

3. Предложена новая методика введения инертных меток в контактную прослойку.

4. Исследована схема 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, так как на начальном уровне проявление этого явления предполагает уже их наличие, то есть в системах, где отсутствуют интерметаллиды, не должно проявляться метастабильное КП.

6. Соединения однородных образцов, приведенных в контакт, связано с ПП контактируемых образцов, так как любая поверхность является гетерогенной, то есть изначально поверхность является тонкой пленкой, сформированной на поверхности объемной фазы.

7. Впервые предложена методика экспериментального исследования начальной стадии низкотемпературного соединения однородных и разнородных металлов, основанная на последовательном контактировании образцов. Обоснован механизм снижения температуры зоны соединения.

8. Приведены результаты, показывающие, что процесс взаимодействия между образцами происходит в некотором температурно-временном интервале.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. 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.

2. Ахкубеков, А.А. Влияние электропереноса на кристаллизацию и макроскопическое течение при контактном плавлении металлов / А.А. Ахкубеков, С.П. Савинцев, **А.М. Багов** // Металлы. – 2004. – №4. – С. 33-35.

3. 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.

4. 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.

5. 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.

6. 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.

7. 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.

8. Афашоков, В.З. Влияние электропереноса на эффект Киркендалла и парциальные протяженности жидких зон, возникающих при контактном 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.

9. 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.

10. 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.

11. 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.

12. 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», - п. Лоо: ЮФУ. – 2010. – С. 41-46.

13. 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.

14. 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.

15. 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. – 2012. – С. 5-6.

16. 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.

17. Ахкубеков, А.А. Электроперенос и его влияние на распределение концентрации в бинарных расплавах, образованных при контактом плавлении / А.А. Ахкубеков, **А.М. Багов** // Третий международный междисциплинарный симпозиум: Физика поверхностных явлений и фазовые переходы. – 2013. – В.3. – С. 35-39.

В печать 28.04.2016. Тираж 100 экз. Заказ № _____.

Полиграфический участок ИПЦ КБГУ
360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.