

УДК 538.93

## Псевдодиффузионный режим контактного плавления при электропереносе

В.С. Саввин

*Национальный исследовательский ядерный университет (МИФИ), Москва  
Институт атомной энергетики, Обнинск*

E-mail: savvin-vs@yandex.ru

При контактном плавлении с помощью электрического тока можно влиять на интенсивность роста жидкой контактной прослойки. В зависимости от направления электрический ток ускоряет или замедляет рост жидкой прослойки по сравнению с диффузионным (бестоковым) режимом. Показано, что если ток, текущий в «ускоряющем» направлении, уменьшать обратно пропорционально корню из времени, то временной закон роста жидкой прослойки будет идентичен диффузионному режиму. Предложенный псевдодиффузионный режим реализован для системы висмут–индий при 75 °С. Приведены результаты расчета подвижностей и эффективных зарядов ионов расплава.

**Ключевые слова:** контактное плавление, электроперенос, диффузия, двухкомпонентная система.

### Введение

Контактным плавлением называют появление и рост жидкой прослойки в месте соприкосновения разнородных кристаллов. Контактное плавление наблюдается при температурах выше эвтектической, но ниже температур плавления приводимых в соприкосновение кристаллов.

Контактное плавление часто осуществляют в нестационарно-диффузионном режиме, при котором неподвижно закрепленные исходные твердые образцы, имеющие цилиндрическую форму, приводят в соприкосновение основаниями, а перенос вещества в растущей жидкой прослойке происходит за счет диффузии. В этих условиях жидкая прослойка (рис. 1) ограничена ликвидусными составами, определяемыми пересечением изотермы с линиями ликвидуса соответствующей фазовой диаграммы. Изоконцентрационные плоскости, в том числе границы жидкость/кристалл, перемещаются по параболическому закону

$$z = \lambda \sqrt{\tau}, \quad (1)$$

где  $\tau$  — время, отсчитываемое от момента приведения образцов А и В в соприкосновение,  $z$  — координата в направлении, показанном на рис. 1,  $\lambda$  — кинетический множитель, зависящий при заданной температуре от концентрации. Параболический закон перемещения межфазных границ и параболический закон роста промежуточной фазы характерен как для твердых фаз, растущих между разнородными кристаллами [1], так и для жидкой прослойки

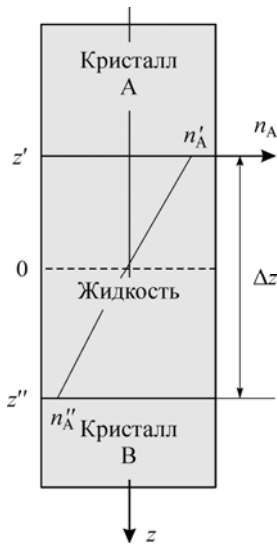


Рис. 1. Схема расположения образцов А и В при контактном плавлении в нестационарно-диффузионном режиме.

0 — плоскость первоначального контакта кристаллов; в жидкой фазе схематично показано распределение концентрации  $n_A$  (моль/м<sup>3</sup>) компонента А.

при контактном плавлении [2]. Выполнение параболического закона при перемещении межфазных границ свидетельствует о постоянстве составов на межфазных границах и диффузионном характере перемещения вещества в растущей промежуточной фазе.

Результаты исследования контактного плавления вносят вклад в изучение кинетики роста промежуточных фаз, физику межфазных явлений, исследование массопереноса в жидкостях. Эффективным методом исследования расплавов является электроперенос [3]. Сочетание контактного плавления и электропереноса, впервые предложенное в работе [4], расширяет круг исследований в этих направлениях, добавляя к ним возможности измерения электрических характеристик

перемещающихся в расплаве частиц [5]. Установлено [6], что в зависимости от направления постоянного электрического тока, текущего по контактной жидкой прослойке, наблюдается либо ускорение, либо замедление роста жидкой фазы по сравнению с параболической зависимостью.

Наиболее информативным режимом осуществления контактного плавления при электропереносе является замедляющий режим, когда электрический ток создает поток ионов, направленный против диффузионного потока того же компонента. В этом случае можно достичь стационарного состояния [6], при котором протяженность жидкой прослойки не изменяется со временем. По результатам этих опытов можно получить сведения о подвижности ионов и их эффективном заряде [7, 8].

Целью настоящей работы является разработка такого режима пропускания тока при контактном плавлении, который позволит измерить те же характеристики ионов расплава при существенно меньших временных затратах.

### Теоретический анализ

При одномерном массопереносе, обусловленном диффузией и электропереносом, проекция плотности потока  $i$ -го компонента на ось  $Z$  равна

$$j_i = -D \frac{\partial n_i}{\partial z} + n_i b_i E, \quad (2)$$

где  $D$  — коэффициент взаимной диффузии,  $n_i$  — концентрация (моль/м<sup>3</sup>)  $i$ -го компонента,  $b_i$  — электроподвижность  $i$ -го компонента,  $E$  — проекция вектора напряженности электрического поля на ось  $Z$ . Напряженность электрического поля  $\mathbf{E}$  связана с плотностью электрического тока  $\mathbf{j}$ , текущего по проводнику, законом Ома:

$$\mathbf{E} = \rho \mathbf{j}, \quad (3)$$

где  $\rho$  — удельное электрическое сопротивление вещества жидкой прослойки.

Суть предлагаемого псевдодиффузионного режима роста жидкой прослойки состоит в том, что, изменяя со временем силу тока, текущего через жидкую прослойку в «ускоряющем» направлении, можно добиться имитации диффузионного режима, при котором

плотность потока  $i$ -го компонента пропорциональна градиенту концентрации компонента как при чисто диффузионном режиме:

$$-D_{ps} \frac{\partial n_i}{\partial z} = -D \frac{\partial n_i}{\partial z} + n_i b_i \rho j(\tau), \quad (4)$$

где  $D_{ps}$  может быть назван коэффициентом псевдодиффузии.

Концентрационное распределение  $i$ -го компонента в растущей за счет диффузии промежуточной фазе имеет вид [1]

$$n_i(z, \tau) = P_i + Q_i \cdot \operatorname{erf} \left( \frac{z}{2\sqrt{D_{ps}\tau}} \right), \quad \lambda' \leq \frac{z}{\sqrt{\tau}} \leq \lambda'', \quad (5)$$

где  $P_i$  и  $Q_i$  — постоянные, определяемые краевыми условиями, в частности,  $P_i = n_i(0, \tau)$ ;  $\lambda'$  и  $\lambda''$  — кинетические множители, определяющие перемещение межфазных границ (рис. 1) в соответствии с параболическим законом (1).

Значения функции  $\operatorname{erf}(\psi)$  в выражении (5) при значениях аргумента, характерных для прослоек, получаемых при контактном плавлении, близки к значениям аргумента, поэтому примем линейное распределение концентрации компонентов в контактной прослойке:

$$n_i(z, \tau) = P_i + Q_i \cdot z / 2\sqrt{D_{ps}\tau}, \quad \lambda' \leq z/\sqrt{\tau} \leq \lambda''. \quad (6)$$

Тогда для проекции градиента концентрации на ось  $Z$  имеем

$$\frac{\partial n_i}{\partial z} = \frac{n_i'' - n_i'}{z'' - z'} = \frac{1}{\sqrt{\tau}} \cdot \frac{n_i'' - n_i'}{\lambda'' - \lambda'}, \quad (7)$$

где использован параболический закон перемещения межфазных границ (1). После подстановки (7) в (4) получим

$$-D_{ps} \frac{1}{\sqrt{\tau}} \cdot \frac{n_i'' - n_i'}{\lambda'' - \lambda'} = -D \frac{1}{\sqrt{\tau}} \cdot \frac{n_i'' - n_i'}{\lambda'' - \lambda'} + n_i b_i \rho j(\tau). \quad (8)$$

Из (8) следует, что закон временного изменения плотности тока в цепи, обеспечивающий псевдодиффузионный режим роста жидкой прослойки, имеет вид

$$j(\tau) = A/\sqrt{\tau}, \quad (9)$$

где  $A$  — постоянная.

### Методика расчета параметров

Для расчета параметров, характеризующих электрические свойства перемещающихся в расплаве ионов, воспользуемся результатами, полученными при осуществлении контактного плавления в диффузионном и псевдодиффузионном режимах.

Составим систему уравнений, позволяющих найти искомые величины. Первые два уравнения представляют собой краевые условия для выражения (6), записанного для одного из компонентов, например,  $A$ :

$$n_A' = P_A + Q_A \cdot \psi', \quad (10)$$

$$n_A'' = P_A + Q_A \cdot \psi'', \quad (11)$$

где

$$\psi = \frac{\lambda}{2\sqrt{D_\alpha}} = \frac{z}{2\sqrt{D_\alpha\tau}}, \quad (12)$$

здесь  $D_\alpha$  является коэффициентом диффузии  $D$  или псевдодиффузии  $D_{ps}$  в зависимости от того, в каком режиме происходит контактное плавление, — диффузионном или псевдодиффузионном. Далее учтем, что плотность потока компонента А через плоскость  $z = 0$  равна скорости приращения компонента А в области  $[0, z'']$  в расчете на единицу площади сечения образцов:

$$-D_\alpha \frac{n''_A - n'_A}{z'' - z'} = \frac{P_A + n''_A}{2} \cdot \frac{z''}{2\tau}. \quad (13)$$

В (13) использованы первый закон Фика и линейность распределения компонентов в прослойке, а скорость перемещения межфазной границы ( $''$ )  $dz''/d\tau = z''/2\tau$  рассчитана по (1). Кроме того, принято, что плоскость  $z = 0$  является изоконцентратой, что оправдано малостью объемных эффектов смешения и плавления [9]. Применяя (12), представим (13) в виде

$$-(n''_A - n'_A)/(\psi'' - \psi') = (P_A + n''_A) \psi''. \quad (14)$$

Кроме того, учтем, что количество компонента А в жидкой прослойке равно количеству этого компонента в расплавленной части образца А. В расчете на единицу площади сечения имеем

$$\frac{n'_A + n''_A}{2} (z'' - z') = -n_A^{(0)} z' \quad (15)$$

или

$$\frac{n'_A + n''_A}{2} (\psi'' - \psi') = -n_A^{(0)} \psi', \quad (16)$$

где  $n_A^{(0)}$  — концентрация вещества А в чистом расплаве А.

Система четырех уравнений {(10), (11), (14), (16)} содержит семь величин. Концентрацию чистого расплава компонента А  $n_A^{(0)}$ , концентрации компонента А на границах жидкости с твердыми образцами  $n'$  и  $n''$  находим по справочным данным:

$$n_A^{(0)} = d_A/M_A, \quad n'_A = \frac{1 - c'_B}{(1 - c'_B)M_A/d_A + c'_B M_B/d_B}, \quad n''_A = \frac{1 - c''_B}{(1 - c''_B)M_A/d_A + c''_B M_B/d_B},$$

где  $M_i$  — молярная масса компонента  $i$ ,  $d_i$  — массовая плотность компонента  $i$  при температуре исследования,  $c'_B$  и  $c''_B$  — ликвидусные значения молярных долей компонента В, определяемые по фазовой диаграмме при температуре исследования. Затем из решения системы уравнений {(10), (11), (14), (16)} могут быть найдены остальные величины, в том числе  $\psi'$  и  $\psi''$ . После вычисления  $\psi'$  и  $\psi''$  найдем коэффициенты диффузии и псевдодиффузии с помощью формулы (12)

$$D_\alpha = \left[ \frac{\lambda'' - \lambda'}{2(\psi'' - \psi')} \right]^2, \quad (17)$$

где  $\lambda'' - \lambda' = \Delta z / \sqrt{\tau}$  определяется по результатам контактного плавления. Знание коэффициентов  $D$  и  $D_{ps}$  позволяет с использованием формулы (4) рассчитать подвижность ионов в расплаве

$$b_i = \frac{(n''_i - n'_i)(D - D_{ps})}{\Delta \lambda \cdot n_i \cdot \rho \cdot A} \quad (18)$$

и эффективные заряды ионов по формуле, приведенной в работе [3] (см. в [3] формулу (90)):

$$z_i^* = \frac{kTc_j (b_i - b_j)}{eD} \cdot \frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln c_i}, \quad (19)$$

где  $e$  — элементарный электрический заряд,  $z_i^*$  — эффективный заряд иона  $i$ -го компонента, выраженный в единицах элементарного заряда,  $a_i$  — термодинамическая активность  $i$ -го компонента.

### Экспериментальная часть и результаты

Объектом изучения служила система висмут–индий. В исследованиях использовался жидкостный термостат. Образцы представляли собой цилиндрические столбики диаметром около 3 мм. Образцы располагались вертикально. Снизу, как более плотный, располагался висмут, что препятствовало конвективному перемешиванию вещества в образующейся жидкости. Образцы плотно вводились в короткую стеклянную трубку с противоположных сторон, которая предотвращала вытекание образующейся жидкости из зоны контакта. Температуру измеряли термопарой, введенной в нижний образец. После температурной стабилизации образцы приводили в соприкосновение внутри термостата. После окончания диффузионного отжига образец извлекали из термостата, изготавливали продольный шлиф и измеряли протяженность кристаллизовавшейся жидкой прослойки. В опытах с электропереносом через образцы пропускали электрический ток. На практике вместо плавного изменения тока (9) применяли ступенчатое изменение с корректировкой тока каждые две минуты. Опыты проводили при температуре 75,0 °С, что на 2,3 °С выше температуры плавления наиболее легкоплавкой эвтектики в этой системе [10].

Результаты опытов показаны на рис. 2. При ускоряющем и замедляющем направлениях электрического тока результаты качественно соответствуют данным работы [6] (см. в [6] рис. 3.4б, стр. 99). Рост жидкой прослойки как в диффузионном, так и в псевдодиффузионном режиме происходит в соответствии с параболическим законом (1). Контактное плавление этой системы в диффузионном режиме было подробно исследовано в работе [11].

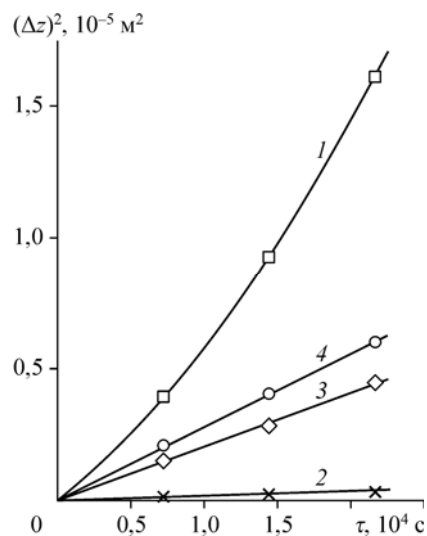
Для расчетов в качестве исходных данных при температуре 75 °С взяты ликвидусные молярные доли индия  $c_{In}' = 0,788$  и  $c_{In}'' = 0,774$  [10], массовые плотности  $d_{In} = 7,082 \cdot 10^3$  [12] и  $d_{Bi} = 10,32 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> [13], удельные сопротивления  $\rho_{In} = 30,11 \cdot 10^{-8}$  [14],  $\rho_{Bi} = 116,5 \cdot 10^{-8}$  Ом·м [15], термодинамическая активность индия в системе висмут–индий [16]. При расчетах предполагалась аддитивность молярных объемов и удельных сопротивлений компонентов.

Из опытов по контактному плавлению при 75 °С получены значения кинетических множителей  $\Delta\lambda = 1,42 \cdot 10^{-5}$  и  $\Delta\lambda_{ps} = 1,66 \cdot 10^{-5}$  м/с<sup>1/2</sup> в диффузионном [11] и псевдодиффузионном режимах соответственно. Расчеты по методике, которая обсуждалась выше, привели к следующим результатам:  $D = 1,22 \cdot 10^{-9}$  и  $D_{ps} = 1,67 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с,  $b_{In} = 1,0 \cdot 10^{-7}$  и  $b_{Bi} = -2,8 \cdot 10^{-7}$  м<sup>2</sup>/(с·В),  $z_{In}^* = 3,2$  и  $z_{Bi}^* = -11,1$ .

Продолжительность опыта по контактному плавлению при одновременном электропереносе для получения указанных результатов составила четыре часа, что существенно меньше по сравнению с 25 часами, которые потребовались в работе [6] для достижения стационарного состояния в той же системе для решения аналогичных задач.

Рис. 2. Зависимости квадрата толщины жидкой прослойки от времени в системе висмут–индий при 75 °С.

1 — ускоряющее направление тока  $Bi^- - In^+$ ,  $j = 8,92 \cdot 10^5$  А/м<sup>2</sup>,  
 2 — замедляющее направление тока  $Bi^+ - In^-$ ,  
 $j = -8,92 \cdot 10^5$  А/м<sup>2</sup>, 3 — диффузионный (бестоковый) режим,  
 4 — псевдодиффузионный режим (9)  
 при  $A = 1,17 \cdot 10^7$  А·с<sup>1/2</sup>/м<sup>2</sup>.



### Заключение

Таким образом, за счет изменения силы тока, текущего в ускоряющем направлении вдоль жидкой прослойки при контактном плавнении, можно достичь параболической закономерности роста жидкой прослойки, характерной для диффузионного режима. Для достижения указанного псевдодиффузионного режима следует изменять силу тока обратно пропорционально корню из времени, по закону (9).

Для системы висмут-индий реализован псевдодиффузионный режим. Показана возможность расчета подвижности и эффективных зарядов ионов расплава на основе полученных результатов.

### Список литературы

1. Гуров К.П., Карташкин Б.А., Угасте Ю.Э. Взаимная диффузия в многокомпонентных металлических системах. М.: Наука, 1981. 352 с.
2. Саввин В.С., Михалева О.В., Повзнер А.А. Исследование фазового состава диффузионной зоны системы Pb-Bi при контактном плавнении компонентов // Неорганические материалы. 2002. Т. 38, № 7. С. 826–830.
3. Белашенко Д.К. Исследование расплавов методом электропереноса. М.: Атомиздат, 1974. 88 с.
4. Ахкубеков А.А., Саввин В.С., Рогов В.И., Кучукова Л.М. Электроперенос в системе галлий–олово // Межвузовская научная конференция по физике межфазных явлений и избранным вопросам математики. Нальчик: КБГУ, 1972. С. 96.
5. Афашоков В.З., Ахкубеков А.А., Ахкубекова С.Н. Особенности кинетики контактного плавнения в тройной эвтектике системы Sn-Bi-Pb при наличии электропереноса // Известия РАН. Серия физическая. 2014. Т. 78, № 8. С. 1024–1026.
6. Ахкубеков А.А., Орквасов Т.А., Созаев В.А. Контактное плавнение металлов и наноструктур на их основе. М.: Физматлит, 2008. 152 с.
7. А.с. 1040394 СССР, МПК G01N27/02. Способ определения эффективного заряда ионов в расплавах металлов / Рогов И.В., Ахкубеков А.А., Савинцев П.А. № 3404870/18-25; заявл. 16.03.82; опубл. 07.09.83, Бюл. № 33. 3 с.
8. А.с. 1303919 СССР, МПК G01N25/02. Способ определения эффективного заряда ионов в расплавах металлов / Савинцев П.А., Ахкубеков А.А., Рогов И.В., Рогов В.И., Байсултанов М.М., Апусуваев А.С. № 388100/31-25; заявл. 01.04.85; опубл. 15.04.87, Бюл. № 14. 2 с.
9. Саввин В.С., Михалёва О.В., Повзнер А.А. Кинетика контактного плавнения в нестационарно-диффузионном режиме // Расплавы. 2001. № 2. С. 42–50.
10. Okamoto H. Desk handbook: Phase diagrams for binary alloys // ASM International. Materials Park, OH. 2000.
11. Саввин В.С., Азави А.К., Кадочникова А.С., Повзнер А.А. Исследование фазового состава диффузионной зоны системы висмут–индий при контактном плавнении // Физика металлов и металловедение. 2005. Т. 99, № 5. С. 79–85.
12. Crawley A.F. The density of liquid cadmium and indium // Trans. Metall. Soc. AIME. 1968. Vol. 242, Iss. 10. P. 2237–2238.
13. Саввин В.С., Абдуллаев В.А., Рябова Н.И., Ярошевская С.В. Дилатометрическое тестирование гетерогенного строения жидких металлов // Металлы. 1992. № 4. С. 33–35.
14. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. М.: Металлургия, 1989. 384 с.
15. Славинский М.П. Физико-химические свойства элементов. М.: Металургиздат, 1952. 765 с.
16. Kulikova T., Mayorova A., Shubin A., Bykov V., Shunyaev K. Bismuth–indium system: thermodynamic properties of liquid alloys // Kovove Mater. 2015. Vol. 53, No. 3. P. 133–137.

*Статья поступила в редакцию 1 февраля 2016 г.,  
после доработки — 28 апреля 2016 г.*