

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 621.78.066;669-154;536-33

ОСОБЕННОСТИ РАССЛОЕНИЯ РАСПЛАВОВ In–Bi
В СТЕКЛЯННЫХ КАПИЛЛЯРАХ

© 2019 г. Н. С. Бусов^а, Н. П. Углев^{а,*}

^а ООО “КЦН “Матрица”, Пермь, Россия

*e-mail: ouglev@mail.ru

Поступила в редакцию 04.08.2018 г.

После доработки 04.08.2018 г.

Принята к публикации 11.09.2018 г.

Проведены исследования процесса расслоения бинарных металлических расплавов в стеклянных капиллярах во всем концентрационном диапазоне системы индий–висмут. Выявлена корреляция результатов расслоения с видом диаграммы состояния, а также с другими физико-химическими свойствами расплавов системы, особенно с изобарной теплоемкостью. Показано, что величина достигаемого перепада концентраций компонентов по высоте капилляра связана с балансом между кластерами (блоками) из чистых компонентов и их химических соединений, представленных на диаграмме состояния бинарной системы. Глубина “расслоения” расплавов в области химических соединений значительно меньше, чем в “эвтектических зонах” диаграммы. Показано, что интерметаллические соединения In_nBi_m сохраняют устойчивость при перегревах над линией ликвидуса минимум на 300°C. Отмечено, что результаты исследования расслоения в капиллярах характеризуются высокой чувствительностью в отношении плотности кластеров, находящихся непосредственно в металлических расплавах и являются структурно-чувствительными, что позволяет рекомендовать их использование в качестве одного из физико-химических инструментов исследования структуры жидких металлических сплавов.

Ключевые слова: металлический расплав, капиллярное расслоение, кластер, барометрическое распределение, расплавы In–Bi, корреляция с диаграммой состояния, корреляция свойств расплавов, структурно-чувствительный метод

DOI: 10.1134/S0044453719050078

Металлические расплавы относятся к так называемым “простым жидкостям”, исследование которых является наиболее прямым способом изучения природы жидкого состояния. Анализ влияния на разнообразные физико-химические свойства жидкостей атомов другого сорта позволяет выявить не только эффекты парного взаимодействия частиц, но и структурные изменения в расплавах. Известно, что металлические расплавы склонны к частичной сегрегации при выдержке некоторое время в вертикальных или наклонных стеклянных, кварцевых, фторопластовых, керамических или металлических не смачиваемых капиллярах. Этим свойством обладают самые разнообразные бинарные [1–3] и многокомпонентные металлические смеси до весьма высоких температур [4, 5]. Сопоставление различных предполагаемых механизмов этого явления и теоретические исследования [6] с высокой степенью достоверности позволяют предположить, что выявляемое частичное расслоение имеет барометрический характер [2, 7], и связано с распределе-

нием по высоте капилляра кластеров (блоков) из металлов, имеющих разный состав и плотность.

Движущей силой процесса расслоения является разность химических потенциалов атомов смеси, входящих в состав этих блоков, которые находятся на разной высоте в гравитационном поле планеты. Аналогичное воздействие на расплавы оказывает и центробежное поле [1]. Таким образом, достигнутое в эксперименте равновесное распределение компонентов, является индикатором размера и плотности блоков металлов, составляющих данный расплав, в связи с чем представляет интерес исследование влияния состава металлического расплава на достигаемый перепад при расслоении расплавов любой металлической системы во всем диапазоне концентраций.

Однако, среди исследованных ранее бинарных смесей, не были представлены сплавы, образующие химические соединения в твердой фазе. Индий–висмут является достаточно представительным примером таких систем, а, учитывая значительное количество экспериментальных данных и по другим свойствам этой системы, можно про-

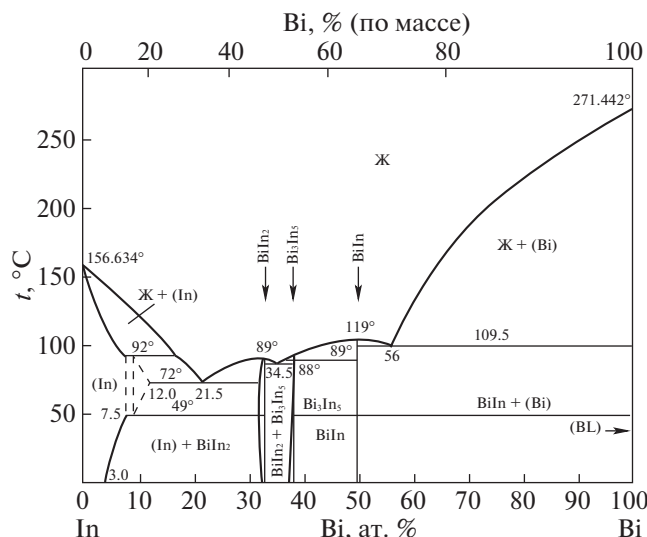


Рис. 1. Диаграмма состояния системы In–Bi.

следить их корреляции с особенностями расслоения расплавов в капиллярах, что, безусловно, полезно при изучении их структуры.

В работах И.В. Гаврилина, а также наших исследованиях, было показано, что процесс расслоения в капиллярах протекает достаточно быстро, и практически заканчивается через 1–1.5 ч, независимо от разности плотностей компонентов, приводя к определенному равновесному распределению их по высоте капилляра. Дальнейшее увеличение длительности процесса не приводит к заметному увеличению “расслоения”. В связи с этим, при исследовании системы In–Bi была выбрана длительность процесса 120 мин.

Сплавы In–Bi образуют два конгруэнтно-плавящихся и одно инконгруэнтное химическое соединение, а также три эвтектических состава, причем сплавы, содержащие более 50 ат. % висмута находятся в “чисто эвтектической” правой части диаграммы (рис. 1). Следует отметить, что исследования по расслоению расплавов проводятся, как правило, лишь для отдельных концентраций. Например, ранее, нами были исследованы 3 сплава In–Bi [8] при использовании двух разных материалов для капилляров. Чаще всего исследователей привлекают эвтектические концентрации и температурные области вблизи линии эвтектики. Систематические исследования расслоения во всем концентрационном диапазоне ранее не проводились, поэтому представляемая работа в какой-то степени закрывает этот пробел, позволяя сравнить ряд физико-химических свойств бинарного расплава во всем диапазоне концентраций.

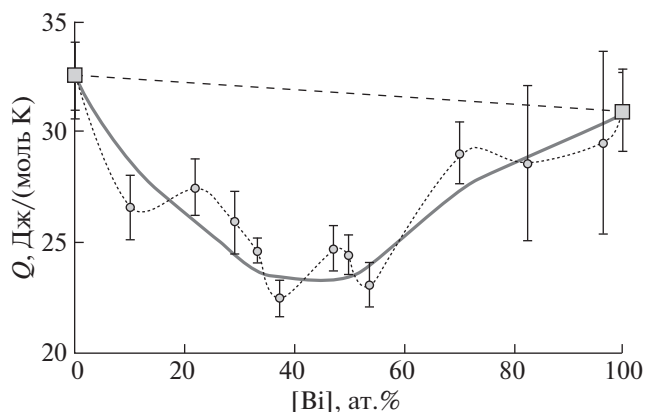


Рис. 2. Изотерма изобарной теплоемкости расплавов In–Bi при 400°C.

Общие сведения по системе In–Bi

Теплота смешения в этой системе изучалась неоднократно [9–11]. Расчет величины отклонения от правила Коппа–Неймана по данным [10] показывает количественное совпадение с нашими результатами (рис. 2) [12]. Для сплавов этой системы характерны отрицательные энтальпии смешения. Сведения об избыточном объеме смешения противоречивы – в то время как в [9] приводятся отрицательные значения, в работах [13, 14] определены положительные отклонения объема смеси от аддитивности. Последние результаты представляются более достоверными, тем более что они коррелируют и с другими физико-химическими свойствами, связанными с объемом системы. В работе [10] высказано предположение, что интерметаллические соединения, существующие в твердом состоянии, при повышении температуры распадаются. В то же время, существование их в жидких сплавах не отражается на изотермах поверхностного натяжения, что указывает на близкое к хаотическому распределение атомов в поверхностном слое расплавов [13].

Распад интерметаллидов при повышении температуры должен, также, отразиться и на изотерме изобарной теплоемкости, приводя к положительным отклонениям от аддитивности, что противоречит экспериментальным данным (рис. 2). Отсутствие значительных положительных отклонений в данном случае указывает, что интерметаллиды, скорее всего, достаточно устойчивы при повышенных температурах, и это проявляется в виде слабой температурной зависимости изобарной теплоемкости расплавов [12]. Широко представлены рентгеноструктурные исследования расплавов висмута с индием [10, 15]. В этих работах показано, что расплавы обоих химических соединений имеют определенную структурную преемственность от твердого состояния, но, в основном, преобладает хаотическое распределение

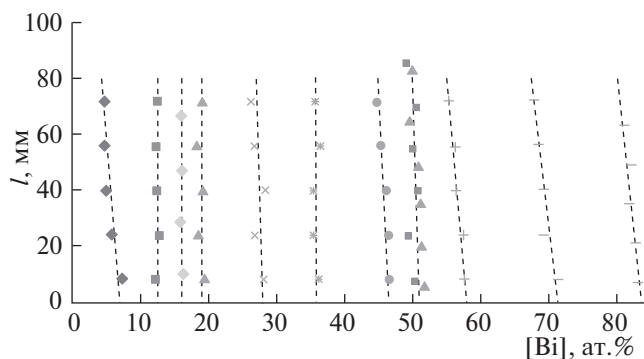


Рис. 3. Распределение концентраций висмута в сплавах In–Bi по высоте капилляра при различных начальных концентрациях висмута.

атомов. Однако при этом отмечается, что микрогруппировки типа InBi сохраняются до значительных температур [16]. В расплаве, содержащем 75% ат. висмута, обнаружено квазиэвтектическое строение – предполагается существование двух типов атомного распределения – для частиц InBi и чистого висмута. Для вязкости расплавов отмечается минимум на изотерме [17, 18].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика эксперимента по “расслоению” расплавов In–Bi

Более подробное описание методики эксперимента представлено в работе [19]. В качестве материала капилляра было выбрано тугоплавкое стекло. Длина образцов в капиллярах составляла 80 мм, диаметр – 1.95 мм. После тщательного перемешивания расплавов, проводили быстрое заполнение капилляров на определенную, постоянную длину, после чего их герметизировали и помещали одновременно весь пучок со всеми составами в наклонную (45°) печь при температуре 265°C на 120 мин. После окончания эксперимента извлекали капилляры из печи, переводили в горизонтальное положение и, после застывания расплава, делили образцы на одинаковые фрагменты, состав которых определяли рентгенофлуоресцентным методом на приборе “Элвакс” по заранее построенной калибровочной шкале. Погрешность определения по свинцу не превышала 0.3 мас. %. Основная методическая трудность при проведении эксперимента была связана с разрушением капилляров, содержащих сплавы, обогащенные висмутом в связи с расширением последнего при застывании. Чистота металлов, использованных в эксперименте, составляла: индий – 99.99% (In00), свинец – “ч.д.а.”.

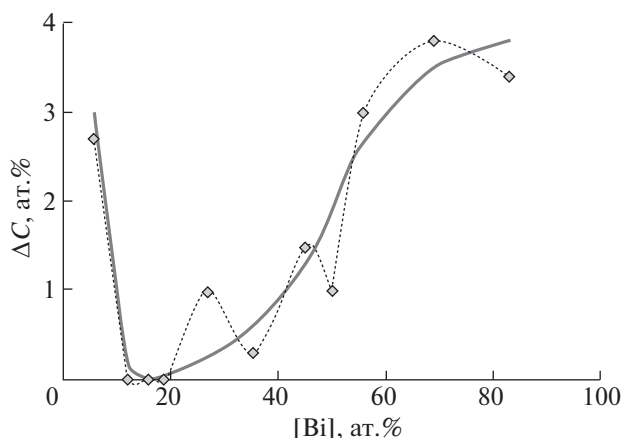


Рис. 4. Достигнутая за 2 ч разность концентрации висмута по концам капилляра в расчете на 80 мм длины образца для различных начальных концентраций висмута.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты эксперимента представлены на рис. 3, 4.

Изменения характера распределения концентрации висмута по высоте капилляра, в зависимости от его начальной концентрации, уже достаточно хорошо заметно на рис. 3. Можно констатировать, что в диапазоне от 55% до 100% ат. висмута наклон кривых значителен, так же как и разница концентраций по концам капилляров, представленная на рис. 4. В диапазоне от 18 до 55 ат. % висмута распределения концентрации компонентов по высоте капилляра (рис. 3) демонстрируют сложные неустойчивые зависимости от высоты, и, наконец, при концентрации висмута менее 10 ат. % наклон кривых восстанавливается. Эти особенности достаточно хорошо накладываются на вид диаграммы состояния системы In–Bi – в зоне эвтектик распределение компонентов приобретает знакомый вид, известный из исследований систем эвтектического типа [2], в то время как в зоне химических соединений распределение компонентов по высоте достаточно мало.

Следует отметить, что близкие результаты в этой области диаграммы были получены нами ранее [8] для вертикальных капилляров меньшего диаметра и при температурах 120–140°C. В соответствии с известными данными, для сплавов, содержащих более 55 ат. % висмута [16], можно считать, что появление достаточно заметной сегрегации связано с квазиэвтектическим строением расплавов в этой области диаграммы. Именно разница плотностей блоков чистого Bi и блоков, состоящих из InBi, являются, по нашему мнению, “движущей силой” процесса в этой области диаграммы.

При избытке In в левой части диаграммы эта же причина приводит к “расслоению” и в этой области, однако, различимыми по плотности эле-

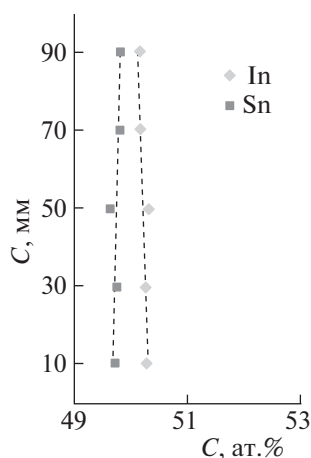


Рис. 5. Расслоение в расплаве In–Sn (≈ 50 мас. %). Длина образца, $L = 100$ мм, диаметр 1.95 мм, стекло, длительность выдержки 2 ч, наклон 45° , температура 262°C .

ментами при этом выступают блоки из чистого In и BiIn_2 . В области концентраций от 10 до 55 ат. % возможности уверенного анализа и обсуждения результата ограничиваются погрешностью измерений, тем не менее, корреляция с данными по теплоемкости просматривается даже в мелких деталях (рис. 2, рис. 4, пунктир). В связи с этим можно предполагать, что особенности кривых для “расслоения” и теплоемкости в этой области определяются равновесием между количеством блоков разного состава.

Чувствительность метода расслоения по отношению к анализу плотностей блоков разного состава достаточно высока, и может быть проиллюстрирована на примере “расслоения” в расплаве In–Sn (≈ 50 мас. %), представленного на рис. 5. Несмотря на незначительную разность плотностей жидкого индия и олова, составляющую 0.6% (7.01 и 6.97 г/см³ соответственно, при температуре плавления [11]), изменение концентрации каждого компонента по высоте капилляра ($L \cdot \sin(45^\circ)$) фиксируется достаточно уверенно.

Особый интерес представляет факт неустойчивого результата и наличия некоторой “сегрегации” для сплавов, соответствующих химическому соединению InBi . Заметное “расслоение” однозначно указывает на присутствие в расплаве блоков иного состава и плотности, т.е., на частичную диссоциацию квазимолекул InBi , мало зависящую от температуры. По аналогии можно заключить, что это же свойственно и для квазимолекул BiIn_2 и Bi_3In_5 , представленных на диаграмме состояния (рис. 1). При этом напомним, что результаты получены при 265°C , — при значительном перегреве над линией ликвидуса. Это подтверждает факт устойчивости квазимолекул при значительных перегревах расплавов.

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать следующие выводы:

1. Металлические расплавы, образующие диаграммы состояния с химическими соединениями, также склонны к частичному расслоению, как и сплавы эвтектического типа.

2. Глубина расслоения расплавов с химическими соединениями зависит от состава сплава.

3. Результаты исследования подтверждают существование химических равновесий между чистыми компонентами и их химическими соединениями.

4. Как чистые компоненты, так и их химические соединения существуют в расплаве в виде блоков (кластеров) достаточно крупных размеров.

5. Результаты экспериментов по расслоению расплавов различного состава хорошо коррелируют с другими физико-химическими данными металлических смесей.

6. Результаты исследования “расслоения” и теплоемкости химических соединений типа In_nBi_m указывают на их существование при перегревах на $200\text{--}300^\circ\text{C}$ выше линии ликвидуса.

7. Метод изучения глубины расслоения расплавов в капиллярах обладает достаточно высокой чувствительностью к плотности структурных образований в жидкости (блоков, кластеров) и может быть рекомендован в качестве структурно-чувствительного метода исследования расплавов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 16-01-00662а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бунин К.П. // Изв. АН СССР, ОТН, Metallургия и топливо. 1946. № 2. С. 305.
2. Гаврилин И.В. // Изв. АН СССР. Металлы. 1985. № 2. С. 66–73.
3. Новохатский И.А., Кисунько В.З., Мороз Ю.Г. и др. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 9.
4. Углев Н.П., Пойлов В.З., Звездин В.Л. и др. // Metallургия машиностроения. 2015. № 1.
5. Углев Н.П., Пойлов В.З., Смирнов С.А. и др. // Литейное производство. 2017. № 8. С. 2.
6. Углев Н.П., Углев С.Н. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2014. Т. 16. № 4. С. 508.
7. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика: Учебное пособие. В 10 т. Т. V. Статистическая физика. 2-е изд., перераб. М.: Наука, 1964. 568 с.
8. Углев Н.П. // Синтез знаний в естественных науках. Рудник будущего: проекты, технологии, оборудование: материалы Междунар. науч. конф: в 2 т. / Отв. ред. В.А. Наумов. Перм. гос. нац. иссл. ун-т; Естественнонаучн. ин-т. Пермь. 2011. Т. 2. С. 557.

9. *Срывалин И.Т., Есин О.А., Ватолин Н.А. и др.* // Физическая химия металлургических расплавов. Свердловск: УФ АН СССР, 1966. Вып. 18. С. 5.
10. *Евсеев А.М., Воронин Г.Ф.* Термодинамика и структура жидких металлических сплавов. М.: МГУ, 1966. 131 с.
11. *Вилсон Д.Р.* Структура жидких металлических сплавов. М.: Metallurgia, 1972. 247 с.
12. *Углев Н.П.* Теплоемкость бинарных металлических расплавов на основе олова, висмута, индия и свинца. Дисс. ... канд. хим. наук. Перм. политехн. ин-т, Пермь, 1987. 197 с.
13. *Ковальчук В.Ф.* Плотность и поверхностные свойства жидких сплавов In-Sn, In-Bi, Tl-Pb, Tl-Sn // Автореф. Дисс. ... канд. техн. наук.-Свердловск, 1969. 21 с.
14. *Ковальчук В.Ф.* // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. № 9. С. 2403.
15. *Алексеев Н.В., Герасимов Я.И., Евсеев А.М.* // Докл. АН СССР. 1959. Т. 129. № 3. С. 563.
16. *Bek Richard/ Untersuchung der Ultraschallausbreitung und der Structur in Bi-In smelzen.-Diss. ...Dokt. Naturwiss.-Stuttgart, Univ. 1980. II. 91S.*
17. *Дутчак Я.И., Клым Н.М.* // Физика металлов и металловедение. 1965. Т. 19. № 1. С. 137.
18. *Petrescu N., Petrescu M.* // Rev. Roum. Sci. techn. Ser. Met. 1973. V. 18. № 2. P. 107.
19. *Углев Н.П., Дирякова Е.Ю.* // Металлы. 2015. № 4. С. 26.