

Н. Н. НИЛОВА, Г. М. БАРТЕНЕВ, В. Т. БОРИСОВ, Ю. Е. МАТВЕЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНТАКТНОГО ПЛАВЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ
ВИСМУТ — СВИНЕЦ

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 29 VII 1970)

В стационарном диффузионном режиме контактного плавления, протекающем при некоторой температуре T (рис. 1), парциальные скорости растворения фаз V_α , V_β определяются уравнениями непрерывности

$$j_\alpha = \frac{1}{\Omega} \left(V_0 \bar{c}_2 - D_\alpha \frac{\partial \bar{c}(0)}{\partial x} \right) = \frac{1}{\Omega_\alpha} V_\alpha \bar{c}_0,$$

$$j_\alpha = \frac{1}{\Omega} \left(V_\delta \bar{c}_3 + D_\alpha \frac{\partial \bar{c}(\delta)}{\partial x} \right) = \frac{1}{\Omega_\beta} V_\beta \bar{c}_5,$$

$$j_b = \frac{1}{\Omega} \left(V_0 c_2 - D_b \frac{\partial c(0)}{\partial x} \right) = \frac{1}{\Omega_\alpha} V_\alpha c_0, \quad j_b = \frac{1}{\Omega} \left(V_\delta c_3 + D_b \frac{\partial c(\delta)}{\partial x} \right) = \frac{1}{\Omega_\beta} V_\beta c_5. \quad (1)$$

Здесь Ω_α , Ω_β , Ω — объемы, приходящиеся на одну частицу в фазах α , β и жидкости соответственно, V_0 , V_δ — скорости движения жидкости у границ раздела, расположенных в точках $x=0$ и $x=\delta$, δ — толщина жидкого слоя, $\bar{c}(x)$, $c(x)$ — атомные концентрации компонентов a и b соответственно, D_α , D_b — парциальные коэффициенты диффузии этих элементов.

Попарное сложение уравнений ($c(x) + \bar{c}(x) \equiv 1$)

$$V_0 = \frac{\Omega}{\Omega_\alpha} V_\alpha + (D_b - D_\alpha) \frac{\partial c(0)}{\partial x},$$

$$V_\delta = \frac{\Omega}{\Omega_\beta} V_\beta - (D_b - D_\alpha) \frac{\partial c(\delta)}{\partial x} \quad (2)$$

показывает, что к обычному течению жидкости добавляется движение типа Киркендалла, связанное с различием парциальных коэффициентов диффузии. Из (1) и (2) вытекает

$$V_\alpha = \frac{\Omega_\alpha}{\Omega} \frac{D_b(1-c_2) + D_\alpha c_2}{c_2 - c_0} \frac{\partial c(0)}{\partial x},$$

$$V_\beta = \frac{\Omega_\beta}{\Omega} \frac{D_b(1-c_3) + D_\alpha c_3}{c_5 - c_3} \frac{\partial c(\delta)}{\partial x}. \quad (3)$$

Рис. 1. К диффузионной теории контактного плавления в двойной системе

Если контактное плавление идет достаточно медленно, так что течение не оказывает существенного влияния на распределение концентрации, уравнение диффузии имеет вид

$$\frac{\partial}{\partial x} \left\{ [D_b(1-c) + D_\alpha c] \frac{\partial c}{\partial x} \right\} = 0,$$

и соотношения (3) не являются независимыми. Между парциальными скоростями V_α , V_β имеется вполне определенная связь:

$$\frac{V_\alpha}{\Omega_\alpha} (c_2 - c_0) = \frac{V_\beta}{\Omega_\beta} (c_5 - c_3). \quad (4)$$

При больших скоростях процесса это соотношение нарушается, анализ показывает, что комбинация $[D_b(1-c) + D_a c] \partial c / \partial x$ при этом не сохраняется постоянной. В линейной аппроксимации $\partial c / \partial x = (c_2 - c_3) / \delta$, и уравнения (3) принимают вид

$$V_{\alpha} = \frac{\Omega_{\alpha} D_2 l}{\Omega \delta A}, \quad V_{\beta} = \frac{\Omega_{\beta} D_3 l}{\Omega \delta B}, \quad V = V_{\alpha} + V_{\beta} = \frac{l}{\Omega \delta} \left(\frac{\Omega_{\alpha} D_2}{A} + \frac{\Omega_{\beta} D_3}{B} \right) \quad (5)$$

($c_2 - c_3 = l$, $c_2 - c_0 = A$, $c_3 - c_0 = B$, $D_i = D_b(1 - c_i) + D_a c_i$).

Соотношения (5) использовались для анализа экспериментальных результатов, полученных на системе висмут — свинец при повышенных скоростях контактного

плавления. Увеличение скорости достигалось применением значительной нагрузки ($p = 0 - 20$ кг/см²) к контактируемым образцам. Кроме того, образцы вращались относительно друг друга с угловой скоростью ω , достигавшей 150 сек⁻¹; максимальные скорости плавления при этом составляли около 1 мм/сек. При всех давлениях наблюдалась примерно линейная связь между V и $\omega^{1/2}$. Зависимость скорости от толщины слоя δ представлена на рис. 2. Прямые проводились по методу наименьших квадратов. При этом предполагалась зависимость вида $V = m\delta^{-n}$. Значения n при $\Delta T = 11$; 31 и 51° С (ΔT — отклонение температуры от эвтектической) оказались соответственно равными 1,00; 1,16; 1,05; т. е. показатель степени при δ для всех температур близок к -1 , что согласуется с ожидаемой по теории (5) зависимостью $V\delta = \text{const}$.

Если принять $D_2 \approx D_3 = D$, то по данным рис. 2 можно определить среднее значение коэффициента диффузии D . Для указанных температур D равно $0,9 \cdot 10^{-5}$; $1,6 \cdot 10^{-5}$; $2,0 \cdot 10^{-5}$ см²·сек⁻¹ соответственно, а энергия активации примерно 5,2 ккал/моль. Полученные значения коэффициентов и энергии активации типичны для жидких металлов. Если разность $c_3 - c_2$ достаточно велика, уравнения (5) позволяют определить величины парциальных коэффициентов диффузии по парциальным скоростям растворения металлов. Обработка соответствующих данных дала $D_{pb} = 0,7 \cdot 10^{-5}$, $D_{вп} = 3,4 \cdot 10^{-5}$ см²/сек (для $\Delta T = 11^\circ$ С).

Таким образом, в данной системе даже при больших скоростях процесса растворение протекает в типично диффузионном режиме. Заметим, что подобная интенсификация процесса в системе галлий — цинк приводит к выявлению признаков кинетического режима (1).

Металлографическим исследованием обнаружены некоторые особенности быстрого растворения. Прослойка между металлами при нагрузках около 20 кг/см² становится неразличимой. При давлениях, превышающих 10 кг/см², граница фаз теряет устойчивость. Фронт плавления сильно искривляется. Наблюдается глубокое проникновение свинца по границам зерен висмута, последний при этом заметно охрупчивается. Вращение образцов мало изменяет картину.

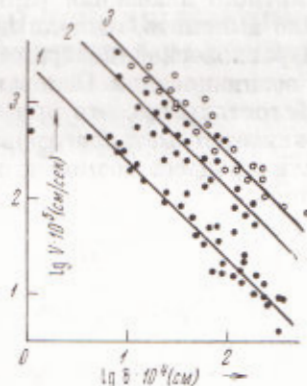


Рис. 2

Рис. 2. Связь между скоростью плавления и толщиной жидкой прослойки при различных температурах. 1 — $\Delta T = 11$; 2 — $\Delta T = 31$; 3 — $\Delta T = 51^\circ$

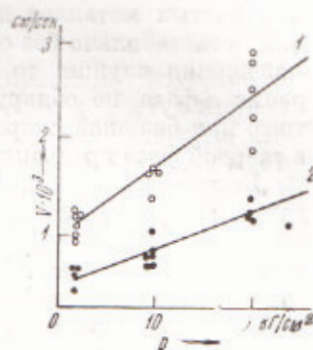


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость скорости контактного плавления от давления при $\Delta T = 11^\circ$ С: 1 — для пары висмут — в-фаза, 2 — при контактировании чистых висмута и свинца

Во время контактного плавления концентрация в различных точках жидкого слоя δ различна. Она изменяется по некоторому закону и в целом заключена в пределах (c_2, c_3). Из соотношений (5) диффузионной теории процесса для среднего состава c^* имеем

$$c^* = \frac{c_0 V_\alpha / \Omega_\alpha + c_3 V_\beta / \Omega_\beta}{V_\alpha / \Omega_\alpha + V_\beta / \Omega_\beta} = \frac{B c_0 + A c_3}{A + B} \quad (6)$$

Исследование показало, что, в согласии с (6), средний состав расплава не зависит от скорости процесса и составляет 55 ат. % Вi.

Диаграмма состояния Pb — Вi имеет промежуточную ϵ -фазу⁽²⁾. Было проведено изучение контактного плавления (при $\Delta T = 11^\circ \text{C}$) пары ϵ -фаза — висмут. Это позволило выяснить, идет ли процесс при контактировании чистых металлов по равновесной диаграмме с образованием ϵ -фазы или метастабильно без ее возникновения. Основанием для последнего предположения служит то обстоятельство, что при большой скорости растворения ϵ -фаза не обнаруживается металлографическим анализом. Кроме того, при большой скорости процесса возможно подавление протекающего в твердой фазе превращения $\alpha \rightarrow \epsilon$.

Если имеет место равновесный случай, то согласно (5) и диаграммным данным⁽²⁾ $V\delta/D = l\Omega_\alpha/\Omega_A + l\Omega_\beta/\Omega_B$ должно иметь значение 0,26 ($\Omega_\alpha/\Omega = 0,91$, $\Omega_\beta/\Omega = 1,07$). Если ϵ -фаза не образуется и метастабильным ликвидусом при $\Delta T = 11^\circ \text{C}$ служит продолжение за перитектическую горизонталь высокотемпературной ветви ликвидуса, определяющего равновесие между α -фазой (на основе Pb) и жидкостью, то $V\delta/D = 0,96$ (концентрация метастабильного ликвидуса принята равной 40 ат. % Вi). В случае контакта висмута с образцом, приготовленным из ϵ -фазы (с концентрацией 33 ат. % Вi), работает равновесная диаграмма и $V\delta/D = 0,43$ ($\Omega_\alpha/\Omega = 0,97$). Как видно, в трех рассмотренных случаях скорости контактного плавления должны быть различными при равных δ ; причем, при контактировании висмута с ϵ -фазой скорость может быть в 1,7 раза больше или в 2 раза меньше, чем при контактировании висмута со свинцом, в зависимости от того, как идет процесс в последнем случае.

Опыты показали (рис. 3), что при всех нагрузках скорости в системе Вi — ϵ -фаза почти вдвое больше, чем в системе Вi — Pb. Таким образом, при контактировании чистых металлов в исследованной области скоростей процесса имеет место образование прослойки промежуточной ϵ -фазы. Толщина ее, по-видимому, весьма мала. Применение обычных методов гетерофазной диффузии к случаю стационарного роста дает следующее выражение для толщины Δ образующегося слоя:

$$\Delta = \frac{D_\epsilon}{V} \ln \frac{c_1''}{c_1'} \quad (7)$$

где c_1' и c_1'' — концентрации Вi в ϵ -фазе на границах с α -фазой и жидкостью соответственно. Оценка по данным рис. 3 дает $\Delta \sim 10^{-7} - 10^{-9}$ см при скоростях $10^{-4} - 10^{-2}$ см/сек. Коэффициент диффузии висмута в ϵ -фазе принят равным коэффициенту диффузии висмута в свинце⁽³⁾: $D_\epsilon = 3 \cdot 10^{-12}$ см²/сек при $T = 136^\circ \text{C}$ ($\Delta T = 11^\circ \text{C}$). Вероятно, ϵ -фаза не составляет слоя как такового, а является поверхностным образованием, участвующим в реакции переноса атомов свинца из твердой фазы в жидкость.

Центральный научно-исследовательский
институт черной металлургии
им. И. П. Бардина
Государственный педагогический институт
им. В. И. Ленина
Москва

Поступило
29 VII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Н. Нилова, Г. М. Бартечев и др., ДАН, 180, № 2, 394 (1968). ² М. Хансен, К. Андерко, Структура двойных сплавов, М., 1962. ³ В. Зайт, Диффузия в металлах, ИЛ, 1958.