

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ БИНАРНЫХ РАСПЛАВОВ СВИНЕЦ–
ОЛОВО МЕТОДОМ РАССЛОЕНИЯ В КАПИЛЛЯРЕ© 2021 г. Н. С. Бусов^а, Н. П. Углева^{а,*}^а Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия

*e-mail: ouglev@mail.ru

Поступила в редакцию 06.07.2020 г.

После доработки 15.11.2020 г.

Принята к публикации 16.11.2020 г.

Проведены исследования процесса расслоения бинарных металлических расплавов системы свинец–олово в стеклянных капиллярах во всем концентрационном интервале. Поскольку предельно достигаемое равновесное распределение концентрации компонентов при расслоении связано с барометрическим распределением кластеров, вычислены их размеры при всех исследованных концентрациях. Для расчета использовали уравнение Л.Д. Ландау, позволяющее независимо определять размеры кластеров обоих компонентов. Расчеты показали, что размеры кластеров свинца, при его малом содержании в олове, существенно возрастают при увеличении концентрации, в то время как размеры кластеров олова при малом содержании в свинце изменяются незначительно. Выявлены корреляции результатов расслоения с видом диаграммы состояния, а также с другими физико-химическими свойствами расплавов.

Ключевые слова: расплавы свинец–олово, капиллярное расслоение, размеры кластеров компонентов, барометрическое распределение, корреляции свойств расплавов, структурно-чувствительный метод

DOI: 10.31857/S0044453721060054

В ряде работ, опубликованных ранее, показано существование устойчивых корреляций между результатами расслоения бинарных металлических расплавов в стеклянных капиллярах не только с другими физико-химическими свойствами, но и с видом диаграммы состояния [1–3]. Очевидно, что эти перекрестные корреляции связаны с базовой структурой расплавов и свойствами исходных компонентов. Ранее эта идея была точно сформулирована В.М. Глазовым [4], указавшим, что вся физико-химическая информация о свойствах бинарных металлических систем, по сути, содержится в кривых ликвидуса и солидуса.

Исследование структуры металлических расплавов методом расслоения в капиллярах отличается простотой по сравнению с другими способами, и сводится, в конечном итоге, к определению распределения компонентов по высоте вертикального или наклонного не смачиваемого капилляра после выдержки его заданное время при определенной температуре. В соответствии с работами [5, 6] данные интерпретируются как барометрическое распределение кластеров металлов по высоте образца, что позволяет вычислить размер этих образований в зависимости от управляемых параметров эксперимента: температуры, состава и длительности проведения процесса. Как показано И.В. Гаврилиным [6], предельный пере-

пад концентраций по концам капилляра достигается асимптотически за 1–2 ч и далее уже не изменяется, несмотря на выбор материала капилляра, хотя процесс “выглаживания” кривой распределения по высоте во времени, по-видимому, все же зависит от взаимодействия расплава со стенкой [7, 8]. Известные уравнения Перрена [9], Гаврилина [3], Ландау [10] позволяют вычислить размеры кластеров, а математическая модель расслоения на основе последнего выражения, позволяет проследить динамику процесса [11]. Следует заметить, что хотя уравнение Л.Д. Ландау выведено для разбавленных растворов, проверка на расплавах Pb-Sn указывает на его полную работоспособность вплоть до содержания свинца 40 мас. % [11], а также совпадение с результатами аппроксимации по уравнениям Перрена и Гаврилина. Л.Д. Ландау при этом указывал, что выражение:

$$c = c_0 \exp \left\{ -\frac{gh}{RT} \left(M_1 - M_2 \frac{V_1}{V_2} \right) \right\} \quad (1)$$

является обычным барометрическим уравнением, исправленным в соответствии с законом Архимеда (здесь: c – массовая доля тяжелого компонента; h – высота точки замера концентрации, считая от низа образца; M_1, V_1 – атомный вес и мольный объем тяжелого компонента; M_2, V_2 – атомный вес и мольный объем легкого компонента). Если в составе

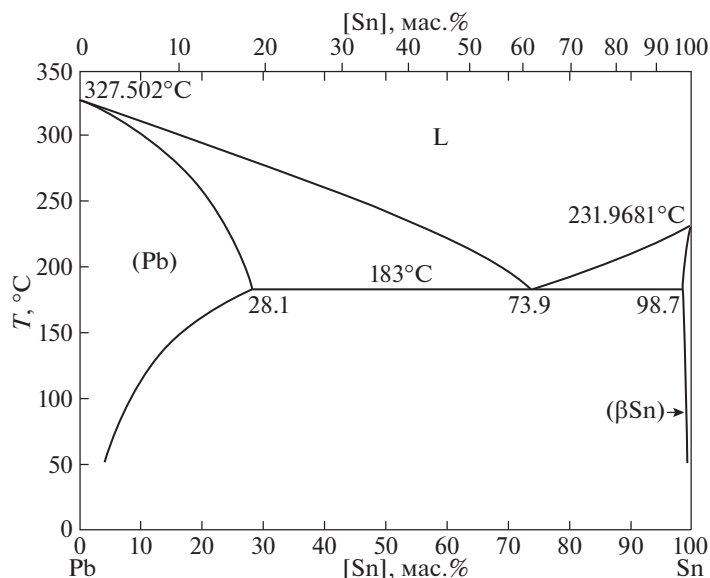


Рис. 1. Диаграмма состояния системы свинец—олово.

кластера тяжелого компонента содержится $\alpha 1$ атомов, то его молекулярная масса: $\alpha_1 M_1$, а его мольный объем в первом приближении можно записать как $\alpha_1 V_1$; аналогичные соотношения могут быть записаны и для второго компонента.

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 [2]. Систематические исследования расслоения во всем концентрационном интервале чрезвычайно редки, и поэтому представляют определенный интерес как с точки зрения апробирования этой методики, так и получения новой физико-химической информации по самому процессу расслоения. К настоящему времени известны данные для полного концентрационного интервала только по системам Bi—Pb и In—Bi [1, 2]. Частично исследованы системы Sn—Zn и Pb—Sn (рис. 1) [3, 12]. Последние две системы относятся к эвтектическому типу, в отличие от перитектической Bi—Pb, или In—Bi, с двумя химическими соединениями. Таким образом, основной целью представленной работы является подтверждение возможности изучения структуры металлического расплава, в части анализа кластерной составляющей, способом расслоения в капиллярах, а также подтверждения того, что информация о расплавах, получаемая при анализе результатов расслоения, находится в общем ряду с другими физико-химическими способами исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Общие сведения по системе Sn—Pb

Одной из наиболее изученных металлических систем является смесь олова со свинцом [13]. Однако, несмотря на многочисленные исследования и неоднократные повторения измерений, до сих пор общая картина взаимодействия атомов смеси в жидком состоянии непонятна, а зачастую и противоречива. Рассмотрим результаты исследования некоторых свойств расплавов этой системы.

Энтальпия смешения была измерена неоднократно [14]. Некоторые расхождения существуют в данных по характеру изотерм поверхностного натяжения. По-видимому, в области средних концентраций существует слабый локальный максимум на изотерме [15], в отличие от гладкой зависимости, предложенной в работе [16]. Плотность сплавов имеет положительное отклонение от закона Вегаarda, что указывает на более плотную упаковку атомов смеси, чем чистых компонентов. Это же подтверждается результатами измерения сжимаемости в системе [17] — небольшие отрицательные отклонения ее от аддитивности вполне могут быть объяснены уплотнением расплавов. Однако предположение авторов этой работы о возможности образования интерметаллического соединения в сплавах этой системы не подтверждается величиной избыточной энтропии, близкой к нулю [18]. В работе [19] высказано прямо противоположное предположение о существовании области расслоения в жидком состоянии в области 0.4–0.8 атомных долей свинца. Это предположение в определенной степени противоречит и форме кривой ликвидуса в этой области. При исследовании теплоемкости расплавов импульсным методом в квазиadiaбатическом калориметре [20]

нами не было обнаружено каких-либо достоверных особенностей в этой области концентраций, а при проведении сопутствующего дифференциально-термического анализа (ДТА) до температуры 800–850°C в аргоне так же не были обнаружены и какие-либо тепловые эффекты, обычно сопровождающие структурные перестройки в жидком состоянии. Однако, в более поздних исследованиях, также в атмосфере аргона, с применением более чувствительного дифференциально-сканирующего калориметра (ДСК) фирмы Netzsh (Германия) практически для всего диапазона концентраций нами обнаружены положительные тепловые эффекты в расплавах в узком температурном интервале 610–620°C, а также имеющие больший температурный разброс, тепловые эффекты при 430–530°C, величина которых зависит от состава сплава. Максимальная величина эффекта зафиксирована для состава Sn + 80 мас. % Pb. Наличие этой зависимости указывает на объективность ее существования, не связанной с систематической погрешностью прибора. Характер тепловых эффектов соответствует прохождению линии бинодали.

Исследования вязкости также противоречивы — если в работе [21] изотерма вязкости при общем положительном отклонении имеет резкий минимум для эвтектической концентрации, то в работе [22] представлена почти аддитивная зависимость вязкости от состава. В работе [23] для эвтектической концентрации приведены положительные отклонения.

Положительные отклонения теплоемкости от аддитивности, характерные почти для всего интервала концентраций (рис. 2), и положительные отклонения от закона Вегарда указывают на существование в расплавах плотных локальных образований — кластеров, обладающих различной степенью термической устойчивости. Интересно отметить, что для расплава, содержащего 73.9 ат. % Sn, найдена квазиэвтектическая структура, в то время как для смесей, содержащих 42.8, 29.1, 16.2 ат. % Sn этого не обнаружено [24]. Линия ликвидуса со стороны олова вогнута, аналогично линии ликвидуса систем олово-алюминий и олово-цинк. В этой области рассматриваемая система так же проявляет отрицательные отклонения теплоемкости от аддитивности, и по свойствам напоминает вышеупомянутые системы.

Зона положительных отклонений от аддитивности для теплоемкости жидких сплавов коррелирует с областью отрицательных отклонений для теплоты плавления, выпуклой частью линии ликвидуса и зоной кристаллов переменного состава со стороны свинца. Обращает на себя внимание факт преимущественной корреляции измеренных свойств расплавов для левой и правой областей составов отдельно, в соответствии с видом диаграммы состояния: левая сторона — зона кристал-

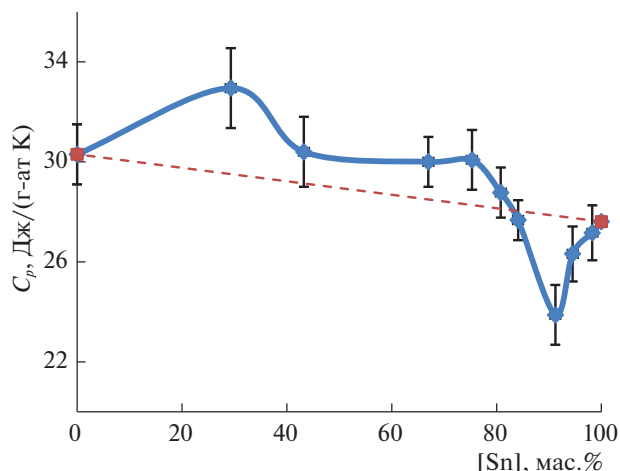


Рис. 2. Изотерма теплоемкость (C_p , 400°C) жидких сплавов свинец–олово при доверительной вероятности 0.9.

лов, правая сторона — практически чисто эвтектического типа. В этом отношении система несколько напоминает ранее изученную систему Pb–Bi [1].

Методика проведения экспериментов

Процесс расслоения при температуре 450°C проводили в течение 120 мин в вертикальных стеклянных капиллярах длиной 130 и диаметром 2 мм с толщиной стенки не более 1 мм. Принятая длительность процесса расслоения гарантирует практическое достижение равновесного состояния [3, 6], которое далее, при увеличении выдержки, уже не изменяется. Капилляры заполняли тщательно перемешанными расплавами методом всасывания шприцем. После заполнения расплав в капиллярах застывал не более чем за 0.5–1 мин, что гарантировало незначительное расслоение в этот период. Полноту заполнения каждого капилляра контролировали визуально. Для каждой концентрации сплава готовили по два–три металлических образца длиной 100 мм, герметизированных с обоих концов капилляров уплотненными асбестовыми пробками. Все капилляры были собраны в общий пучок со случайной ориентацией верха и низа и введены в заранее разогретую до необходимой температуры электронагревательную печь. После выдержки заданное время капилляры были отдельно извлечены из зоны высокой температуры и охлаждены до застывания в горизонтальном положении [3, 6]. Длительность охлаждения образцов до застывания составляла от 0.5 до 2 мин в зависимости от их состава. После освобождения от стеклянной оболочки каждый металлический образец рассекали на 5 частей, каждую из которых расплавляли в микротигле, и после тщательного перемешивания выплескивали на холодный стальной блок для образования плоских образцов с площадью

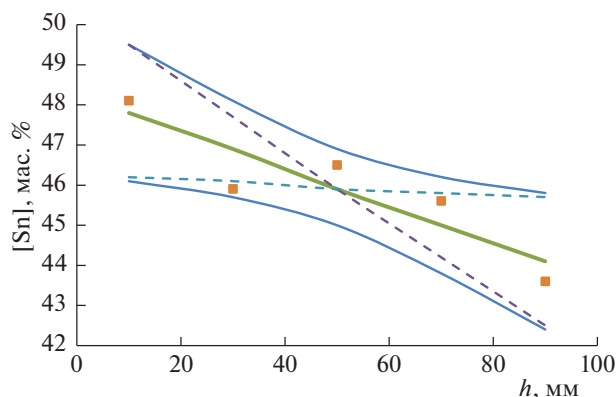


Рис. 3. Распределение свинца по высоте вертикального капилляра после расслоения при 450°C из начальной концентрации 46 мас. % Pb (точки), и аппроксимации по уравнению (1) в рамках коридора ошибок с доверительной вероятностью 0.95.

не менее 0.5 см² для количественного анализа рентгенофлуоресцентным методом. Анализ проводили на приборе “Элвакс” по заранее построенной калибровочной зависимости. Погрешность анализа по свинцу составляла 0.1 мас. %.

Размеры кластеров металлов

Наиболее удобным для вычислений является симметричное уравнение Л.Д. Ландау (1). В соответствии с (1), барометрическое распределение тяжелых кластеров в легком растворителе может быть записано в виде выражения:

$$C_{1 \text{ кл}} = C_{10 \text{ кл}} \exp \left\{ -\frac{gh\alpha_1}{RT} \left(M_1 - M_2 \frac{V_1}{V_2} \right) \right\}, \quad (2)$$

а распределение легких кластеров в тяжелом растворителе описывается уравнением:

$$C_{2 \text{ кл}} = C_{20 \text{ кл}} \exp \left\{ -\frac{gh\alpha_2}{RT} \left(M_2 - M_1 \frac{V_2}{V_1} \right) \right\}. \quad (3)$$

В уравнениях (2), (3): $C_{1 \text{ кл}}$, $C_{2 \text{ кл}}$ – массовые доли тяжелых и легких кластеров в зависимости от высоты точки замера соответственно.

В качестве примера на рис. 3 представлена аппроксимация по уравнению (2) типичного распределения тяжелого компонента сплава свинец-олово (46 мас. % Pb) после проведения процесса расслоения в вертикальном капилляре. Параметр α_1 определяется величиной наклона аппроксимирующей зависимости, близкой к прямолинейной при небольшой высоте капилляра [11]. Наклон этой кривой (пунктирные линии) может изменяться в пределах коридора ошибок, что позволяет оценить погрешность вычисления α_1 с заданной доверительной вероятностью. При обработке экспериментальных данных для сплавов, содержащих малое количество легкого компонента,

использовали аналогичное сопряженное уравнение (3) и такую же процедуру, позволяющие подбирать параметр α_2 .

Наибольший интерес представляют данные по растворам свинца в олове (до 30 мас. %), демонстрирующие резкий рост размеров кластеров свинца при увеличении его концентрации. Для растворов олова в свинце (слева) зависимость может быть экстраполирована только приблизительно (сплошная линия), исходя из ее усредненного хода в области больших концентраций.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Резкое возрастание размеров кластеров свинца до максимума практически в области эвтектического состава, достаточно хорошо коррелирует с другими физико-химическими свойствами расплавов: тенденцией к расслоению, что выражается стремлением линии ликвидуса к более горизонтальному положению, характерному для систем монотектического типа; наличием квазиэвтектической структуры, как указано выше [24]; переходом к отрицательному отклонению теплоемкости от правила Коппа–Неймана, связанному, по-видимому, с изменением температурной устойчивости кластеров. Таким образом, в соответствии с поставленной задачей показано, что результаты эксперимента по расслоению сплава Pb–Sn не противоречат известным физико-химическим данным, и позволяют получить дополнительную информацию по структуре расплава.

Результаты оценки размеров кластеров компонентов расплава, представленные на рис. 4, позволяют сделать некоторые дополнительные выводы о структуре исследованных жидкостей. Несмотря на принципиально различающиеся зависимости размеров кластеров свинца и олова от состава сплава, можно достаточно уверенно считать, что обе они при экстраполяции (отрезки сплошных линий справа и слева) не попадают в точки пересечения координат. Реальное положение точек пересечения на уровне в несколько тысяч атомов соответствует по смыслу размеру “последнего кластера” второго компонента в чистом расплаве растворителя [25], что позволяет сформулировать предположение о том, что даже при минимальном содержании второго компонента их смесь не является молекулярным раствором.

В соответствии с результатами экспериментов по расслоению расплавов в капиллярах можно, также, высказать предположение о причинах расхождений в экспериментальных данных по поверхностному натяжению и вязкости расплавов, рассмотренных выше. По нашему мнению, они связаны с неучтенной систематической погрешностью методик из-за постепенного изменения состава исследуемых расплавов в связи с расслоением прямо в измеритель-

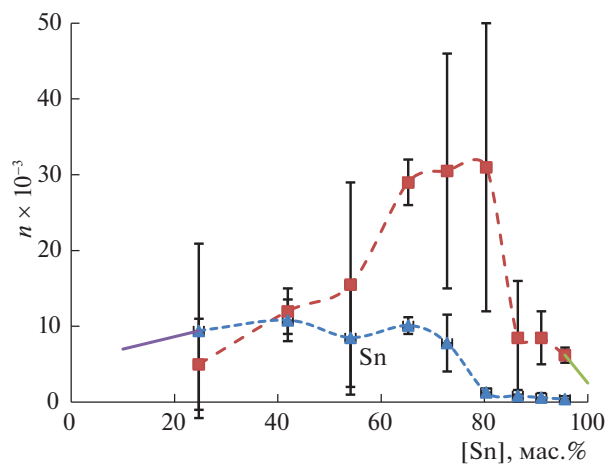


Рис. 4. Расчетное количество атомов в кластерах компонентов (n) в зависимости от состава сплава Pb–Sn (450°C) при доверительной вероятности 0.95.

ных ячейках. Следует отметить, что подобные расхождения в данных характерны для большинства исследованных металлических систем.

ВЫВОДЫ

1. Показана принципиальная возможность определения размеров и их соотношения для кластеров обоих компонентов в бинарных металлических расплавах на основе экспериментальных данных по расслоению металлов в капиллярах.

2. В системе свинец—олово размеры кластеров изменяются от состава сплава по принципиально различным зависимостям: для свинца в растворе олова размер резко увеличивается при увеличении его концентрации, а для олова в растворах свинца изменяется слабо.

3. Зависимости размеров кластеров компонентов от состава хорошо коррелируют с другими физико-химическими свойствами расплавов Pb–Sn и в виде диаграммы состояния системы, что подтверждает возможность использования метода расслоения для изучения структуры металлических расплавов.

4. При исследовании ряда физико-химических свойств расплава следует учитывать эффект изменения состава сплава в измерительных ячейках из-за процесса его расслоения.

Исследования выполнены с использованием научного оборудования “Центра наукоемких химических технологий и физико-химических исследований” ПНИПУ в соответствии с проектом Пермского НОЦ “Рациональное недропользование” (RFMEFI62120X0038).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ouglev N.P., Boosov N.S. // J. Melts. 2018. № 5. P. 536.

2. Boosov N.S., Ouglev N.P. // Rus. J. Phys. Chem. A 2019. V. 93. № 5. P. 932.
3. Гаврилин И.В. // Изв. АН СССР. Металлы. 1985. № 2. С. 66.
4. Глазов В.М., Павлова Л.М. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 11. С. 2764.
5. Бунин К.П. // Изв. АН СССР, ОТН, Metallurgy и топливо. 1946. № 2. С. 305.
6. Гаврилин И.В., Фролова Т.Б., Захаров В.П. // Изв. АН СССР. Металлы. 1984. № 3. С. 191.
7. 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. исслед. ун-т Естественнонаучн. ин-т. Пермь. 2011. Т. 2. С. 564.
8. Углев Н.П. // Расплавы. 2017. № 1. С. 72.
9. Перрен Ж. Броуновское движение и действительность молекул. С.-Петербург: Общественная польза, 1912. 112 с.
10. 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.
11. Углев Н.П., Углев С.Н. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. научн. тр. / М-во образования и науки, Твер. гос. ун-т.-Тверь: [Твер. Гос. ун-т], 2014. Вып. 6. С. 390.
12. Гаврилин И.В. Плавление и кристаллизация металлов и сплавов. Владим. гос. ун-т., Владимир. 2000. 260 с.
13. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов. Т. 1, 2. М.: Metallurgy, 1962. 1488 с.
14. Срывагин И.Т., Есин О.А., Ватолин Н.А. и др. Физическая химия металлургических расплавов, Свердловск: УФАН СССР, 1966. Вып. 18. С. 5.
15. (Иероглифическая). J. Jap. Inst. Metals. 1971. V. 35. № 12. P. 1188.
16. Taylor J.W. // Acta Met. 1956. V. 4. № 5. P. 460.
17. Стремоусов В.И., Рубцов А.С., Школьников В.А. // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. № 1. С. 69.
18. Вилсон Д.Р. Структура жидких металлов и сплавов. М.: Metallurgy, 1972. 247 с.
19. Savaramkrishman C.S., Misra G., Kumar Rajendra // Trans. Indian Inst. Metals. 1973. V. 26. № 4. P. 9.
20. 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.
21. Fisher H.J., Phillips A. // Transaction of AIME. 1954. V. 200. P. 1060.
22. (Иероглифическая). Bulletin of the Research Inst. of Mineral Dressing and Metallurgy Tohoku Univ. 1954. V. 10. № 1. P. 173.
23. Adachi A., Morita Z., Ogino Y. et al. The Viscosity of Liquid Pb–Sn Alloys. In: The properties of Liquid metals. London, Ney-York., 1973. 585 p.
24. Евсеев А.М., Воронин Г.Ф. Термодинамика и структура жидких металлических сплавов. М.: Metallurgy, 1972. 247 с.
25. Новохатский И.А., Архаров В.И. // Докл. АН СССР, Химия. 1971. Т. 201. № 4. С. 905.