ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 11, с. 1573–1578

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 621.78.066;669-154;536-33

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ДИФФУЗИИ СВИНЦА В ЖИДКОМ ОЛОВЕ

© 2023 г. Н. П. Углев[a],*, С. Н. Углев[b]

[a]*Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия*

[b]*ООО Информационные технологии-Поволжье, Пермь, Россия*

**e-mail: ouglev@mail.ru*

Поступила в редакцию 01.02.2023 г.
После доработки 04.05.2023 г.
Принята к публикации 05.05.2023 г.

Приведено описание трех подобных, но конструкционно различающихся экспериментов по исследованию диффузии свинца в расплавленном олове при температурах выше точки плавления свинца. Их сравнительные результаты не имеют объяснения в рамках общепринятой парадигмы жидкого состояния и указывают на существование дополнительного к обычной диффузии механизма массообмена в расплаве, полностью отличающегося от общепринятых моделей. Показано, что в металлическом расплаве массоперенос компонентов в значительной степени определяется площадью лиофобной поверхности, контактирующей с жидким металлом, что подтверждает сформулированное ранее предположение о существовании межфазного слоя на границе между расплавом и стенкой капилляра, а также потока атомов компонентов в этом слое, находящихся в состоянии бозонов.

Ключевые слова: диффузия, металлический расплав, носитель эффекта диффузии, межфазное течение, диффузия в объеме, кластерная структура расплава

DOI: 10.31857/S0044453723110328, **EDN:** EKPYLY

Краткий обзор общепринятых моделей диффузии представлен в коллективной работе [1]. Ранее, в работе [2], нами было высказано предположение о новом безактивационном механизме диффузии в металлических расплавах, предполагающем существование как однокомпонентной, так и многокомпонентной жидкости в виде кластеров компонентов, отделенных друг от друга подвижным моноатомным слоем атомов, находящихся в состоянии непрерывного движения и перемешивания. При этом механизме ключевое значение для скорости массообмена в объеме имеют размеры кластеров, определяющие количество точек обмена подвижными атомами при перемешивании. Чем меньше размеры кластеров (например, при повышении температуры), тем больше точек контакта между ними, и тем чаще происходит обмен, ускоряющий процесс взаимной диффузии компонентов в объеме жидкого сплава.

Особое значение при реализации данного предполагаемого механизма массообмена имеет непрерывный одноатомный межфазный слой, формирующийся за внешней границей жидкого образца (включающего окружающий его адсорбционный слой), за счет слияния внешних моноатомных слоев, двигающихся вокруг периферийных кластеров, прилегающих к лиофобной стенке. Учитывая предполагаемую подвижность атомов компонентов расплава, следует ожидать самоорганизации движения атомов в этом слое вдоль вектора сил гравитационного или центробежного поля. При этом очевидно, что более тяжелые атомы (например, свинца) будут двигаться в сторону уменьшения гравитационного (или центробежного) потенциала, вытесняя более легкие атомы (например, олова) вверх, что приведет к частичному расслоению межфазного слоя по высоте образца, а, с учетом массообмена межфазного слоя с объемом, – к последующему частичному расслоению всего объема расплава, что и наблюдается в эксперименте [3]. Тем не менее, несмотря на внутреннюю непротиворечивость предлагаемого механизма, для его подтверждения прежде всего следует экспериментально доказать, или опровергнуть существование подвижного одноатомного слоя на межфазной границе между расплавом и стенкой сосуда, в котором находится металлический расплав. Очевидно, что непосредственная фиксация этого слоя технически достаточно затруднительна, поэтому его присутствие возможно установить только косвенным мето-

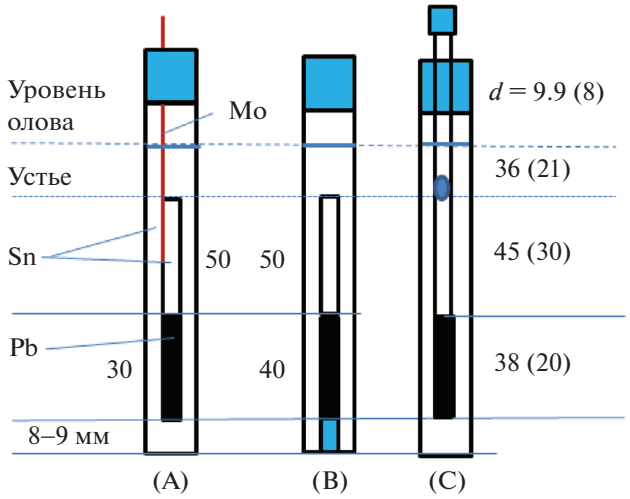


Рис. 1. Варианты устройства ячеек для исследования диффузии свинца в олове.

дом, при соответствующей организации эксперимента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для подтверждения существования подвижного одноатомного слоя на межфазной границе между расплавом и лиофобной стенкой капилляра нами были поведены исследования обратного процесса – диффузионного растворения тяжелого компонента (свинца) в легком (олове) при температуре, гарантирующей жидкое состояние обоих компонентов. Эксперименты по диффузии проводили в ячейке, выполненной из кварца, которая состояла из двух частей: малой пробирки с открытым выходом вверху (внутренним диаметром 3.1 мм), содержащая небольшое количество свинца, дополненное доверху, до выходного устья, оловом (источник свинца); и большой пробирки, заполненной оловом (внутренним диаметром 9.9 мм), в которую полностью погружали малую пробирку таким образом, чтобы уровень олова был выше ее устья. При этом малая пробирка не касалась внутренних стенок внешней емкости. Различие вариантов эксперимента заключалось в способе фиксации источника свинца в объеме большой пробирки (рис. 1).

В варианте А источник подвешивали на жесткой молибденовой проволоке диаметром 0.7 мм, которую закрепляли в пробке; в случае В источник был припаян ко дну внешней пробирки через столбик из кварцевой палочки высотой 8–9 мм; в третьем случае С, внутреннюю пробирку выполнили в удлиненном варианте для закрепления ее в пробке. При этом расстояние от дна внешней емкости также составляло 8–9 мм, а устье внутренней пробирки (источника диффундирующего свинца) представляло собой отверстие в стенке трубки, диаметром 3–3.5 мм. Вариант С был исполнен в двух модификациях, отличающихся уровнем залитого свинца, расстоянием от верхнего уровня свинца до устья, расстоянием от устья до верхнего уровня олова. Внутренний диаметр внешней пробирки во второй модификации составлял 8 мм (на рис. 1 размеры второй модификации С указаны в скобках).

Для исключения разрушения образцов из-за увеличения объема металла во время плавления, подготовленные образцы предварительно разогревали на газовой горелке двигаясь сверху, при визуальном контроле перемещения границы плавления олова сверху вниз до точки, находящейся ниже середины внутренней пробирки со свинцом; несколько раз вакуумировали для исключения воздушных пробок, и переносили в электронагревательную печь, разогретую заранее до температуры эксперимента. Наличие границы фазового перехода жидкость–твердое в объеме олова (232°С) гарантировало сохранение свинца во внутренней пробирке в твердом состоянии ($T_{пл}$ = 327°С). За начало эксперимента принимали момент достижения температуры разогревающейся ячейки 340°С, измеряемой ртутным термометром с контролем по термопаре.

Эксперимент по массопереносу заключался в выдержке ячеек в печи определенное время, охлаждении на воздухе в вертикальном положении, после чего металлический стержень извлекали целиком из внешней стеклянной оболочки и разрезали поперек на отдельные части длиной 5–10 мм, с замером их положения по высоте. После чего отделяли друг от друга внешние и внутренние фрагменты. Дальнейшая подготовка проб определялась требованиями рентгено-флюоресцентного метода анализа, для которого необходимо иметь плоский однородный образец с площадью не менее 0.5 см^2. С этой целью каждую пробу плавили при интенсивном перемешивании в микротигле с последующим резким охлаждением (закалкой) при выплескивании на холодный стальной блок, что позволяло усреднить и зафиксировать концентрацию в каждой пробе. Далее определяли составы проб по заранее построенной шкале на приборе “Элвакс”. Погрешность определения свинца при этом не превышала 0.1 мас. %.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ожидаемый механизм массообмена для всех вариантов эксперимента заключается в диффузии жидкого свинца из нижней части источника вверх через жидкое олово до устья, и далее – продолжения диффузии в олове, заполняющем внешнюю пробирку. При этом очевидно, что в соответствии с законами Фика концентрация

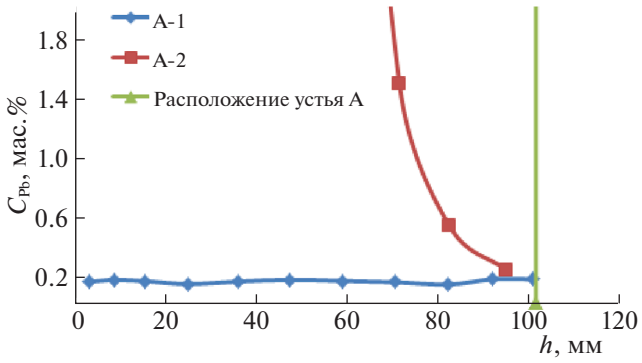


Рис. 2. Концентрация свинца во внешней (A-1) и внутренней (A-2) пробирках после проведения эксперимента в ячейке A. Температура 358°C; Длительность – 240 мин. Вертикальная линия – расположение выходного устья источника, h – высота от дна внешней пробирки.

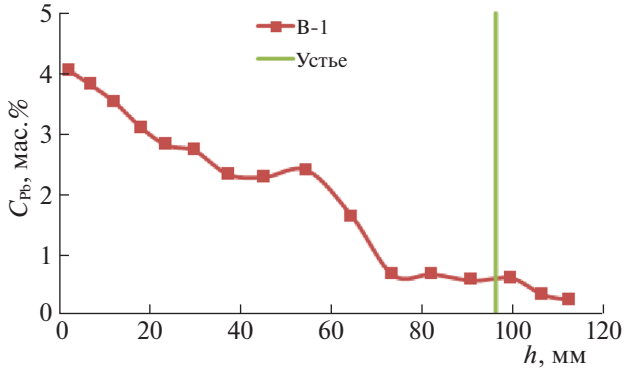


Рис. 3. Концентрация свинца во внешней (B-1) пробирке после проведения эксперимента в ячейке B. Температура 366°C. Длительность – 218 мин. Вертикальная линия – расположение устья источника.

свинца по длине диффузионного пути должна постепенно снижаться. Очевидно также, что во всех трех вариантах эксперимента ожидаемые распределения свинца как во внутренних малых пробирках (источниках), так и во внешних, должны быть примерно одинаковы, с учетом небольших вариаций из-за некоторой разницы в длительности экспериментов, температуры, длины внутреннего диффузионного мостика от поверхности свинца до выходного устья, и диаметра внешней пробирки.

Однако, уже в варианте A наблюдается существенное отклонение от ожидаемого распределения концентрации свинца во внешнем объеме – она не уменьшается по всей длине пути от устья источника до дна внешней емкости (рис. 2).

Ситуация дополнительно запутывается при сравнении варианта A с результатами эксперимента по варианту B, в котором концентрация свинца на дне внешней емкости в 20 раз больше, и наблюдается значительный градиент его концентрации по высоте, знак которого противоположен ожидаемому (рис. 3).

Этот результат одновременно указывает и на то, что производительность диффузионного источника в варианте B стала практически на порядок больше, чем в варианте A, хотя концентрация свинца в устье B больше, чем в A, следовательно, средняя “движущая сила” диффузии в источнике в случае B даже меньше, чем в A. Столь существенное увеличение производительности диффузионного источника за счет незначительного изменения конструкции экспериментальной ячейки и параметров эксперимента не может быть объяснено в рамках традиционных представлений о механизме диффузии. По-видимому, в случае “B” изменяется механизм массообмена – мы предполагаем, что совместно с классической диффузией, в ячейке реализуется второй механизм, связанный с течением свинца в виде моноатомного слоя сначала по внутренней, а затем и по внешней стенке малой пробирки, включая поверхность кварцевого столбика, на котором установлен источник свинца. Потенциальное течение [4, стр. 179] протекает по механизму прямого гидравлического сифона, поскольку уровень свинца в источнике выше дна внешней пробирки. Далее, под воздействием перепада уровней, свинец растекается вверх по внутренней поверхности большой пробирки в пределах постулируемого нами межфазного слоя до уровня устья источника, и, из-за процесса взаимообмена атомами между пленкой и объемом образца, постепенно изменяет состав расплава в объеме внешней пробирки. Объемная диффузия, связанная с подвижностью атомов в межкластерном объеме, с учетом обмена атомами с межфазным слоем выше уровня устья, приводит к постепенному изменению концентрации свинца и выше уровня устья, вплоть до верхней границы жидкого олова.

Для проверки этого предположения проведены два дополнительных эксперимента C, в которых источник закреплен в пробке без контакта с внешней пробиркой (рис. 1). Однако их результаты (рис. 4) показывают, что производительности диффузионного источника в обоих случаях становятся еще больше, и во много раз превосходят вариант A, несмотря на уменьшение среднего значения “движущей силы” процесса диффузии в источниках свинца (внутренних пробирках, рис. 5).

Этот результат, в соответствии с предлагаемым механизмом массообмена, может быть объяснен следующим образом: свинец в объеме источника за счет объемной диффузии постепенно поднимается до уровня выходного отверстия (устья источника), аналогично вариантам A и B, далее его диффузионное движение продолжается в тонкой трубке вверх до верхнего уровня олова, а также

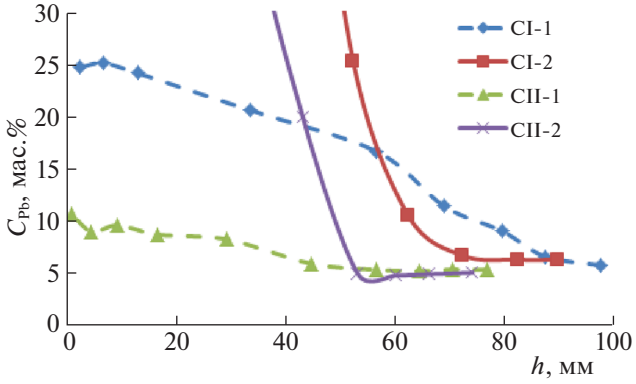


Рис. 4. Концентрация свинца во внешних (CI-1, CII-1, пунктир-ромбики, пунктир-треугольники, соответственно) и внутренних (CI-2, CII-2, квадратики, крестики соответственно) пробирках после проведения эксперимента в ячейках С. Температура CI–364°C; CII–359°C. Длительность – 274 мин.

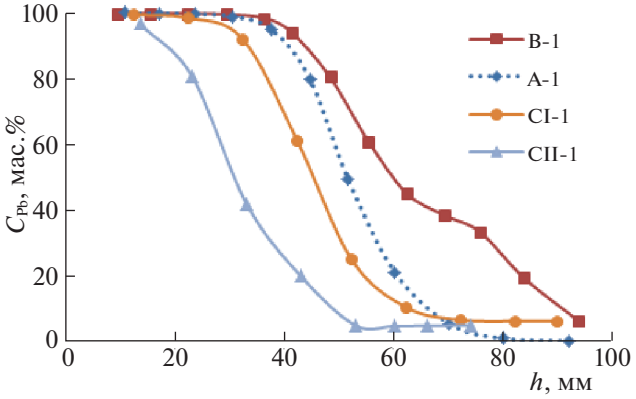


Рис. 5. Распределение свинца по высоте для всех вариантов источников свинца после проведения эксперимента.

переходит и в объем внешней пробирки, где диффузия также продолжается как вверх, так и вниз. При этом на всех прилегающих стенках сосудов формируется одноатомный межфазный слой, имеющий в своем составе тяжелый компонент – свинец. При движении вверх слой достигает верхней границы расплавленного олова во внешней пробирке, на которой он продолжает формироваться на границе с воздухом (точнее – с продуктами окисления металлов). Поскольку объемная диффузия свинца в олове внешней пробирки продолжается и вниз тоже, межфазный слой, сформировавшийся на внешней стенке источника, смыкается через верх со слоем на внутренней стенке большой пробирки. С этого момента создаются условия для потенциального течения [4] свинца из источника во внешнюю приемную емкость по принципу прямого сифона, причем интенсивность этого механизма во много раз больше, чем объемной диффузии, поскольку течь по нему, в конечном итоге, будут чистые компоненты. Очевидно, чем больше периметр поперечного сечения потока, тем выше его производительность; в то же время, чем больше длина сифона, тем больше его гидравлическое сопротивление потоку. В связи с этим становится понятной причина резкого увеличения производительности “диффузионного” источника свинца в эксперименте С: во-первых, по сравнению с А и В, длина пути по стенке тонкой трубки до стенки широкой пробирки при движении вверх составляет 81 или 51 мм, против 150 мм для В, в то время как для А топологически непрерывной лиофобной поверхности контакта практически вообще не существует; во-вторых, длительность эксперимента значительно больше. Кроме того, разница результатов между модификациями С связана с тем, что периметр течения во внешней пробирке второй модификации CII заметно меньше. Меньше и перепад уровней свинца между источником и дном внешней емкости, являющегося “движущей силой” межфазного потока по принципу прямого сифона [5].

Дополнительно следует обратить внимание на распределение концентрации свинца в верхней части источника CII-1, увеличивающейся снизу вверх, что не соответствует представлениям о чисто диффузионном механизме действия источников (рис. 5, треугольники). Приводим точные значения концентраций для трех верхних точек этой зависимости: 4.81 мас. % (при h = 60.2 мм), 4.91% (66.2 мм), 5.07% (74.2 мм).

Следует заметить, что эффекты распределения концентрации компонентов, аналогичные вышеописанным, часто пытаются связать с конвекцией расплава в объеме под воздействием градиента температуры по высоте образца, или прямо с градиентом плотности расплава, возникающей из-за диффузии. Мы не можем отрицать возможность конвекции в расплавах, однако нами неоднократно было показано, что при проведении исследований в узких емкостях (капиллярах и пробирках) эффект конвекции отсутствовал, по крайней мере, в пределах разрешающей способности методики [6, 7]. Тем не менее, даже возможное наличие конвекции расплава во внешней пробирке никак не сможет объяснить увеличение производительности внутреннего диффузионного источника на два порядка при сравнении результатов экспериментов А и С.

Другим известным механизмом процесса расслоения и диффузии в капиллярах, предлагаемым в научной литературе, является механизм Марангони–Гиббса, заключающийся в перераспределении компонентов жидкости под воздействием градиента температуры таким образом, чтобы общая поверхностная энергия системы уменьша-

лась. Определяющим фактором в этом случае является зависимость поверхностной энергии от температуры (для свинца -0.26×10^{-3} Дж/(К м)). Поскольку, обычно, верх печи, работающей в стационарных условиях, имеет более высокую температуру (на 3–5°С), вверху должен скапливаться компонент, дающий наибольший парциальный вклад в снижение общей энергии системы. В случае смеси олова со свинцом таким компонентом является свинец, имеющий и меньшую поверхностную энергию (480×10^{-3} Дж/(К м^2)). При этом следует учитывать и дополнительную адсорбцию поверхностно-активного компонента на межфазной границе расплава и лиофобной стенки капилляра. Оценка по уравнению Гиббса для сплава олово–свинец (40 мас. %) на основе данных по поверхностному натяжению компонентов [8], с учетом практической аддитивности этого свойства [9], показывает, что повышение концентрации свинца на поверхности находится в пределах 30% ат. Эта величина достигается при разности поверхностных энергий компонентов в 95×10^{-3} Дж/(К м^2). Увеличение температуры на 5°С приводит к уменьшению поверхностной энергии свинца еще на 1.3×10^{-3} Дж/(К м^2), что может добавить к концентрации его в верхней части капилляра оценочно еще около 0.4% ат. Таким образом, перемещение атомов по механизму Марангони–Гиббса не может иметь большого значения ни для процесса расслоения, ни для диффузионного переноса. При этом следует добавить, что прямой эксперимент [7] подтвердил этот вывод.

Отдельно стоит остановиться на свойствах атомов предполагаемого межфазного слоя, обеспечивающих достаточно необычный механизм массопереноса.

В исходном эксперименте И.В. Гаврилина [10], являющегося ключевым для настоящего исследования, показано, что после выдержки металлического расплава (например, олово–свинец) в вертикальном капилляре в течение 1–2 ч, асимптотически устанавливается частичное расслоение компонентов по высоте капилляра, которое далее уже не изменяется. Этот результат позволяет выстроить следующую логическую цепочку [2]: поскольку в состоянии достигнутого равновесия существует градиент концентрации компонентов, вдоль капилляра обязательно возникает встречная диффузия атомов Sn и Pb, которая направлена на уменьшение образовавшегося перепада концентраций. Но процесс расслоения при этом тут же возвращает систему в сторону исходного стационарного равновесия. Таким образом, в объеме вертикального жидкого образца должны одновременно двигаться и вверх, и вниз атомы каждого из обоих компонентов, которые не могут остановиться, так как законы диффузии Фика (как и аналогичные законы Фурье для потока тепла) имеют фундаментальный характер, и напрямую связаны со вторым законом термодинамики. При этом возникает проблема различимости атомов одного сорта, имеющих разнонаправленные направления движения. Не понятно, почему, например, одни атомы свинца двигаются вверх под воздействием градиента концентрации, а другие, точно такие же, двигаются вниз, участвуя в процессе расслоения. Проблема статистической различимости снимается, если принять, что каждый из процессов протекает в отдельной фазе. Известно, что диффузия охватывает весь объем жидкого образца, включая адсорбционный слой, следовательно, процесс расслоения проходит за пределами этой фазы, в отдельном прилегающем к нему межфазном слое.

Далее, если систему оставить в термодинамически изолированном состоянии, то оба встречных процесса будут протекать безостановочно и бесконечно долго, без рассеивания энергии (бездиссипативно). Это возможно только в случае отсутствия силового взаимодействия подвижных атомов с остальными атомами решетки, и друг с другом. Этим свойством обладают только бозоны [11, 12]. Поэтому в межфазном и межкластерном пространствах двигаются плотным потоком бозоны в виде слоя толщиной в один атом [2].

ВЫВОДЫ

1. Сравнительно незначительные конструкционные отличия в исследовательских ячейках, при организации процесса диффузионного массообмена в металлических расплавах, оказывают сильное влияние на его скорость, что указывает на существование в жидкостях дополнительного механизма массообмена, превосходящего во много раз по интенсивности процесс объемной диффузии.

2. Наибольшее влияние на сложный массообмен в металлическом расплаве оказывает наличие топологически непрерывной поверхности контакта жидкости с лиофобной стенкой, указывающее на то, что второй механизм массообмена связан с течением компонентов вдоль этой поверхности в направлении градиента гравитационного поля.

3. Совместное рассмотрение эффекта частичного расслоения металлических расплавов в капиллярах и диффузии в объеме, позволяет сделать вывод о существовании межфазного слоя на границе жидкости и лиофобной стенкой сосуда, в котором находится расплав, представляющего собой отдельную фазу, в объеме которой свободно перемещаются атомы компонентов, способные к массообмену с основной фазой расплава.

4. Бездиссипативность совмещенных процессов диффузии и расслоения в расплавах указывает на то, что подвижные атомы в межфазном и межкластерном слое являются бозонами.

5. Поток бозонов в межфазном слое демонстрирует способность к потенциальному течению.

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. *Денисов В.М., Пингин В.В., Антонова Л.Т. и др.* Алюминий и его сплавы в жидком состоянии. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 265 с.
2. *Углев Н.П., Углев С.Н.* // Расплавы. 2018. № 4. С. 411.
3. *Гаврилин И.В., Фролова Т.Б., Захаров В.П.* // Изв. АН СССР. Металлы. 1984. № 3. С. 191.
4. *Мендельсон К.* Физика низких температур. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 230 с.
5. *Углев Н.П.* // Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология. 2012. № 13. С. 7.
6. *Углев Н.П., Углев С.Н.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2014. Т. 16. № 4. С. 508.
7. *Ouglev N.P., Diryakova E.Yu.* //Russian Metallurgy (Metally). 2015. № 7. P. 532.
8. *Вилсон Д.Р.* Структура жидких металлов и сплавов. Перевод с англ. М.: Металлургия, 1972. 247 с.
9. *Taylor J.W.* // Acta Met. 1956. V. 4. № 5. P. 460.
10. *Гаврилин И.В.* // Изв. АН СССР. Металлы. 1985. № 2. С. 66.
11. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика: Учебное пособие. В 10 т. Т. V. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 568 с.
12. *Левич В.Г., Вдовин Ю.А., Мямлин В.А.* Курс теоретической физики. Том II. М.: Наука, 1971. 936 с.