

---

---

УДК 621.78.066;669-154;536-33

## ПРЯМОЕ И “ОБРАТНОЕ” РАССЛОЕНИЕ БИНАРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ В КАПИЛЛЯРАХ

© 2021 г. Н. П. Углева<sup>а, \*</sup>, Н. С. Бусов<sup>а</sup>, С. Н. Углев<sup>б, \*\*</sup>

<sup>а</sup>Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия

<sup>б</sup>ООО Информационные технологии-Поволжье, Пермь, Россия

\*e-mail: Ouglev@mail.ru

\*\*e-mail: suglev@gmail.com

Поступила в редакцию 30.04.2020 г.

После доработки 30.06.2020 г.

Принята к публикации 02.08.2020 г.

Основной целью работы является уточнение механизма диффузии в расплавах и связи его с механизмом расслоения металлов в капиллярах. При расслоении бинарного расплава в капилляре при заданной температуре за 1–2 ч устанавливается устойчивое равновесное распределение концентрации компонентов по его высоте, которое далее уже не изменяется. В ряде работ показано, что это распределение связано с барометрическим распределением кластеров компонентов определенного размера в гравитационном поле планеты, сильно зависящее от температуры. При повышении температуры глубина расслоения уменьшается. Очевидно, что при наличии градиентов концентрации внутри капилляра существуют и диффузионные потоки обоих компонентов, направленные против процесса расслоения, поэтому достигаемое равновесное состояние, вероятно, является стационарным. Проверка этого предположения выполнена в эксперименте, заключающемся в создании специальных условий в капилляре с расплавом, при которых исключается процесс расслоения, но условия для диффузии остаются неизменными. Для этого капилляры с расплавом Sn + 40 мас. % Pb после достижения равновесия нагревали до более высокой температуры. В эксперименте исследовали динамику перехода концентрационной кривой по высоте капилляра к новому состоянию равновесия. Результаты эксперимента подтвердили, что в состоянии стационарного равновесия одновременно протекают оба процесса: диффузионное выравнивание концентрации и расслоение, направленные в противоположные стороны. Результаты обработки экспериментальных данных на основе математической модели процесса расслоения, основанной на представлении о движении компонентов в виде одноатомной пленки, позволяют предположить, что процесс диффузии также протекает по механизму течения компонентов в виде пленки между кластерами расплава. Это указывает на единый носитель этих процессов. Методика проведения эксперимента и обработки экспериментальных данных дополнительно позволила определить коэффициент диффузии свинца в олове, соответствующий литературным данным, в связи с чем данный способ может быть рекомендован для практического применения.

*Ключевые слова:* расслоение металлов, расслоение в капиллярах, барометрическое распределение кластеров, уравнение Ландау, обратное расслоение металлов, коэффициент диффузии, поверхностный механизм расслоения, единый носитель

DOI: 10.31857/S0235010621020080

## ВВЕДЕНИЕ

При выдержке в практически изотермических условиях бинарных металлических расплавов в герметизированных вертикальных или наклонных капиллярах из инертных материалов наблюдается частичное “расслоение” жидкой фазы, проявляющееся в самопроизвольном увеличении концентрации тяжелого компонента внизу и снижении ее сверху капилляра. При этом понятно, что концентрация легкого компонента изменяется противоположным образом. Перепад концентрации между концами капилляра в процессе эксперимента увеличивается со временем по асимптотической зависимости и достигает определенного максимума, зависящего от температуры, длины и наклона капилляра, а также от состава сплава [1]. При дальнейшем увеличении длительности выдержки величина перепада концентрации далее уже не изменяется. В работе [2] установлено, что полученные зависимости соответствуют барометрическому распределению тяжелых кластеров определенного размера по высоте капилляра в гравитационном поле с учетом сил Архимеда. Однако в действительности, как эта зависимость, так и описывающее ее уравнение характеризуются математической неопределенностью, поскольку они могут относиться и к симметричному варианту – распределению легких кластеров в тяжелом растворителе. В связи с этим следует однозначно понимать, что в силу симметрии свойств (равнозначности) компонентов, жидкость в этом случае представляет собой смесь кластеров из тяжелых и легких компонентов расплава, распределенных по высоте по барометрическому закону, а не жидкую смесь отдельных атомов (молекулярный раствор), или взвесь “плавающих” кластеров в среде из атомов другого компонента.

Очевидно, что при появлении градиента концентрации по длине капилляра в образце возникают встречные диффузионные потоки компонентов, стремящиеся выровнять состав по объему образца. Практическая длительность достижения стационарного равновесия для всех исследованных сплавов не превышает 2 часов.

Интенсивность (скорость) расслоения на 1–3 порядка выше, чем у процесса диффузионного выравнивания концентрации, причем температура оказывает не только разнонаправленное, но и разное влияние на эти процессы: в то время как коэффициент диффузии, и, соответственно, скорость диффузионного выравнивания концентрации увеличивается с повышением температуры, величина достигаемого перепада концентрации сплава по высоте капилляра увеличивается при ее понижении. Однако скорость достижения стационарного состояния при расслоении практически не зависит от температуры [3], если процесс проводится в одинаковых геометрических условиях (длина, диаметр и угол наклона капилляра).

Эффект расслоения чаще всего пытаются объяснить сочетанием процессов конвекции и диффузии, или одновременным совместным действием эффекта Марангони–Гиббса и диффузии. Последнее предположение было проверено в прямом эксперименте [4], где было показано отсутствие эффекта Марангони–Гиббса в условиях эксперимента при наложении разнонаправленных градиентов температуры ( $\pm 10^\circ\text{C}$ ) по длине вертикального капилляра. Обычно в теплоизолированной и закрытой вертикальной печи электросопротивления перепад температур между верхом и низом зоны нагрева незначителен – в пределах  $2\text{--}5^\circ\text{C}$ . Несмотря на это, в нижней, более холодной части капилляра, всегда концентрируется более тяжелый компонент, независимо от его поверхностного натяжения, или температурной зависимости поверхностного натяжения.

Развитие внутренних процессов, приводящих к расслоению расплава, можно ожидать также при возникновении конвекционных потоков внутри капилляра, возникающих из-за разности плотностей кластеров, содержащихся в расплаве. Однако ряд прямых экспериментов различного характера [4] показал отсутствие внутренней конвекции в расплаве в процессе сегрегации. На это также указывает и отсутствие влияния разности плотностей компонентов на переходную кривую состава расплава при расслоении: так, например, разность плотностей компонентов в системах Sn–Pb и Bi–Pb

отличается примерно в 6 раз, однако длительность достижения стационарного равновесия при одинаковых температурах и геометрических условиях эксперимента в обоих случаях составляет 1–2 часа.

Таким образом, эффект расслоения не имеет простого механического объяснения и, по нашему мнению, является одним из ключевых свойств жидкого состояния. Исследования этого процесса имеют фундаментальный характер и позволяют установить некоторые особенности поведения и внутренней структуры металлических расплавов, хорошо коррелирующие с другими свойствами бинарных систем [5]. В частности, в настоящей работе устанавливается соотношение между динамическими характеристиками процесса расслоения и коэффициентом диффузии компонентов в расплаве, позволяющее подтвердить ранее высказанное предположение о том, что диффузия и расслоение поддерживаются одним и тем же носителем.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И РЕЗУЛЬТАТЫ

Сам факт ограниченного расслоения бинарного расплава при контакте со стенками капилляра уже позволяет сделать некоторые заключения о механизме и носителе этого эффекта. Процесс начинается из состояния равномерного распределения компонентов по высоте практически изотермического капилляра независимо от диффузионных потоков, которые появляются только после возникновения разности концентраций. В идеальном случае, при отсутствии диффузии, расслоение должно привести систему в состояние *термодинамического* равновесия барометрического типа [2]. При наличии диффузии система стремится к *стационарному* равновесию, поскольку в ней в обязательном порядке присутствуют обратные диффузионные потоки обоих компонентов. Однако, из-за *существенно различной интенсивности* этих процессов, система выходит на значительные перепады концентраций при достижении равновесия, а слабый обратный диффузионный поток атомов, приводящий к некоторому выравниванию концентраций, тут же “устраняется” прямым процессом расслоения. Очевидно, что в *стационарном* состоянии, например, в адиабатных условиях, оба процесса могут проходить безостановочно и бездиссипативно бесконечно долго, что указывает на *особые и одинаковые свойства* носителей процессов, которыми, однако, не могут быть кластеры компонентов из-за их исключительно малой подвижности в расплаве [2]. Этот факт позволяет предположить, что механизмы процессов расслоения и диффузии для каждого компонента имеют единый носитель с одинаковыми свойствами, которыми могут быть только атомы компонентов в особом квантовом состоянии, отличающемся от обычных атомов в составе кластеров. При этом если в объеме изотропного жидкого образца в обоих направлениях передвигаются носители *диффузии* обоих компонентов, то каналы переноса заняты, и более интенсивное (в сотни раз, в период до достижения стационарного равновесия) *встречное* движение таких же носителей *расслоения* по этим же каналам невозможно. Очевидно, что процессы должны быть пространственно разделены. Это физически возможно только при локализации их в разных фазах. Известно, что диффузия протекает *по всему сечению*, следовательно, поток атомов, вызывающих расслоение, может существовать только за пределами объема металлического образца, и единственным местом его расположения может быть только межфазный слой между расплавом и стенкой капилляра [4, 6]. Разумно предположить, что такое разделение потоков остается и в условиях достигнутого стационарного равновесия. Эти выводы полностью соответствуют представлениям о механизме расслоения, высказанные ранее в работе [4]. В работе [6] предположено, что диффузия обеспечивается потоками атомов в виде подвижной пленки одноатомной толщины, разделяющей друг от друга кластеры в расплаве. Гипотеза о подвижной пленке, разделяющей кластеры (блоки) в жидком металле, высказывалось и ранее [7, 8].

В состоянии стационарного равновесия потоки от расслоения и диффузии одинаковы, но разнонаправлены. Это позволяет определить коэффициент диффузии из

данных по скорости расслоения, вычисленной по существующей математической модели процесса расслоения [9].

В эксперименте для исключения влияния прямого расслоения на диффузию, следует, очевидно, устранить гравитационный фактор. Для этого необходимо создать в капилляре первичное распределение концентраций компонентов (перепад концентраций по концам капилляра), превышающее равновесное при данной температуре. В этом случае для установления нового равновесия тяжелым атомам придется двигаться вверх, против сил гравитации, а легким – вниз, против сил Архимеда, что, конечно, невозможно. В то же время диффузия, по какому бы механизму она не осуществлялась, будет проходить в полном размере, поскольку ее “движущая сила” теоретически связана только с разностью концентраций компонентов. “Чисто диффузионный” процесс выравнивания концентраций будет проходить до достижения стационарного равновесия. И только после прохождения точки равновесия, *при дальнейшем протекании диффузии* (что, естественно, неизбежно), в верхней части капилляра появляется избыточное количество тяжелого компонента, а в его нижней части – легкого компонента. В этот момент опять включается механизм расслоения, основанный “чисто” на воздействии гравитационного поля через вес кластера и силу Архимеда [4].

В качестве модельного сплава использовали эвтектическую смесь олова и свинца (около 40 мас. % свинца), как наиболее удобный и наиболее известный объект в данной области исследований [1, 2]. Расплав перед заполнением стеклянных капилляров был тщательно перемешан. Были подготовлены 7 образцов длиной  $L = 100$  мм, диаметром 2 мм, после чего концы капилляров герметизировали стекловатой, причем сверху трубок пробка не доходила до металла на 1–2 мм для обеспечения условий свободного расширения металла без разрушения капилляра. Все капилляры одновременно были загружены в наклонную (45°) трубчатую электропечь, предварительно разогретую до 483 К, где они были выдержаны 120 мин. Эта длительность была выбрана на основании предыдущих исследований, при которых было выяснено, что за 2 ч система гарантированно достигает равновесия. По истечении вышеуказанного периода, два случайно выбранных капилляра были извлечены из печи и охлаждены в горизонтальном положении, в то время как печь была переведена на температуру 623 К, которую она достигла примерно за 30 мин. После выдержки 120 мин, из нее были извлечены и охлаждены в горизонтальном положении еще 2 капилляра, и т.д., – через каждые 2 ч извлекали капилляры, которые охлаждали в горизонтальном положении.

Очевидно, что во всех 5 образцах, которые были выдержаны при 623 К, как раз и были созданы условия для “обратного течения”, поскольку равновесный перепад концентраций по концам капилляра (аппроксимация на 100 мм длины) при этой температуре заметно ниже, чем при 483 К.

После отделения образцов от стеклянной оболочки они были рассечены на 5 частей, каждая из которых была проанализирована на состав рентгенофлуоресцентным методом на приборе “Элвакс” с погрешностью не более 0.1 мас. % (рис. 1).

### МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА РАССЛОЕНИЯ БЕЗ УЧЕТА ДИФФУЗИИ

Математическое выражение для барометрического распределения тяжелых атомов в среде из более легких атомов в гравитационном поле (1) ранее было предложено Л.Д. Ландау [10]:

$$c = c_0 \cdot \exp \left\{ -\frac{g \cdot h}{R \cdot T} \cdot \left( \mu_1 - \frac{\mu_2 \cdot v_1}{v_2} \right) \right\}. \quad (1)$$

Здесь  $c$  – концентрация тяжелого компонента (мольная доля) на высоте  $h$  в образце;  $v_2$  и  $\mu_2$  – молекулярный объем и масса молекулы легкого растворителя;  $v_1$  и  $\mu_1$  –

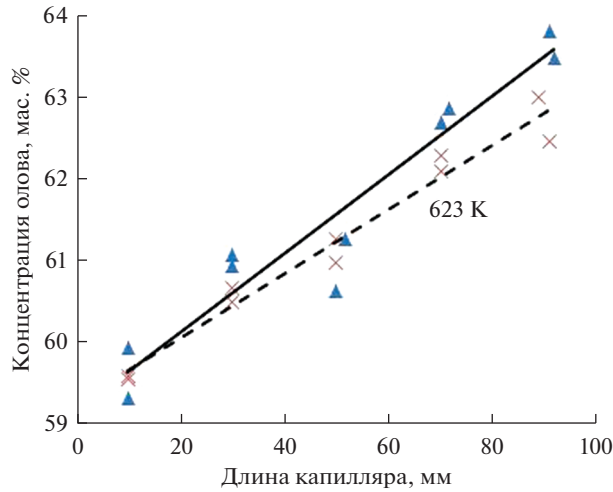


Рис. 1. Концентрация олова по длине капилляра, мас. %. Наклон – 45°. ▲, — — выдержка 2 ч при 483 К; ×, - - - - перевод печи на 623 К, выдержка 4 ч.

молекулярный объем и масса молекулы растворенного вещества (тяжелого компонента),  $c_0$  – концентрация раствора при высоте  $h = 0$ .

Это выражение полностью соответствует уравнениям Перрена [11] и Гаврилина [2] в отношении барометрического распределения кластеров тяжелого компонента по высоте образца, если принять, что кластеры представляют собой группировки одноименных атомов с кратностями ассоциации  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ . Молекулярные массы и объемы этих “кластеров” могут быть представлены выражениями (2):

$$M_1 = \alpha_1 \cdot \mu_1, \quad M_2 = \alpha_2 \cdot \mu_2, \quad V_1 = \alpha_1 \cdot v_1, \quad V_2 = \alpha_2 \cdot v_2. \quad (2)$$

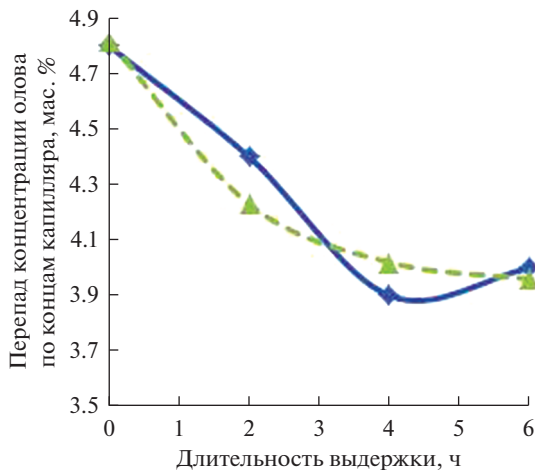
При численном расчете процесса расслоения методом конечных приращений в режиме пленочного течения в пределах межфазного слоя можно принять, что для каждой  $i$ -ой ячейки он подчиняется уравнению первого порядка, описывающего количество молей перенесенного тяжелого компонента  $\Delta n_{1i}$  из фазы двумерной пленки “ $s$ ” в фазу трехмерного образца “ $f$ ” (3):

$$\Delta n_{1i} = 2\pi r (c_1 s_i - c_1 f_i) \cdot \frac{H}{N} \cdot \Upsilon \cdot \Delta \tau \quad (3)$$

здесь  $r$  – радиус капилляра;  $N$  – число элементарных ячеек по высоте образца  $H$ , на которое разбивается при численном расчете весь образец ( $H = L \sin 45^\circ$ );  $c_1 s_i$  – теоретическая равновесная мольная доля тяжелого компонента 1 на высоте образца, соответствующей индексу “ $i$ ” (ур. (1));  $c_1 f_i$  – средняя текущая мольная доля тяжелого компонента в объеме  $i$ -го образца;  $\Delta \tau$  – выбранный интервал суммирования, с;  $\Upsilon$  – коэффициент массоотдачи (плотность молекулярного потока), моль/м<sup>2</sup> · с.

Количество молей встречного, вытесняемого по пленке из  $i$ -ой ячейки второго компонента, является линейно зависимым от количества первого и может быть вычислено на основании уравнения неразрывности, видоизмененного для двумерного потока с учетом того, что площадь пленки, находящейся в межфазном и межкластерном объеме, остается неизменной. В связи с этим можно записать соотношение (4):

$$\Delta n_{2i} = \frac{\Delta n_{1i} \cdot \sqrt[3]{v_1^2}}{\sqrt[3]{v_2^2}}. \quad (4)$$



**Рис. 2.** Уменьшение перепада концентрации по концам капилляра при “течении” тяжелого компонента вверх при температуре 623 К. - ▲ - - - расчет по модели (3).

Далее вычисляются объемный и материальный балансы, и проводится численный расчет процесса изменения концентрации в каждой ячейке [9]. Величина коэффициента массоотдачи  $Y$  подбирается как минимальная, позволяющая достичь наилучшего соответствия результатам динамического эксперимента. Следует отметить, что модель пленочного течения очень хорошо описывает экспериментальные результаты по расслоению металлов в капиллярах. Как показал эксперимент, представленная выше модель позволяет точно описать и результаты “обратного” расслоения, или диффузионного выравнивания концентрации. Наиболее существенным в данном случае является то, что расчет массообмена для “чисто диффузионного” процесса выполнен именно на основе представления о пленочном течении (4).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При заданной длительности эксперимента величина  $Y$  выбирается минимально возможной, при которой еще практически не заметно влияние ее на расчетный перепад концентраций по концам капилляра. Так, например, в период начальной стадии эксперимента при температуре 483 К и длительности 120 мин, величина  $Y$  оказалась равной 0.005. При уменьшении ее в третьей значащей цифре вычисляемый перепад концентраций начинает изменяться во втором знаке, что подтверждает правильность выбора величины этого параметра.

При аппроксимации результатов эксперимента при температуре 623 К подобранная величина  $Y$  оказалась равной  $0.25 \cdot 10^{-4}$ , что в 200 раз меньше предыдущей (рис. 2). В целом этот результат качественно соответствует отмеченной ранее разнице скоростей протекания процесса прямого расслоения и обратного процесса “диффузионного” выравнивания концентрации.

Таким образом, можно сделать вывод, что система за 6 часов переходит к новому равновесному состоянию за счет процесса диффузии, и нет оснований считать, что при этом прекратился встречный процесс расслоения, поскольку в случае его отсутствия диффузия привела бы к полному выравниванию концентрации по длине капилляра. Следовательно, оба процесса протекают одновременно и являются в данном случае действительно безостановочными.

Учитывая, что оба процесса описываются единым механизмом, пленочного течения, предложенным ранее в работе [9], не связанным с классическим понятием диффузии, полученные экспериментальные результаты в некоторой степени являются подтверждением подвижности межкластерной пленки в соответствии с представлениями работы [6].

Эффективная действующая плотность молекулярного потока при “течении вверх” может быть описана и в рамках традиционного понятия диффузии. Для этого следует записать очевидные из размерности соотношения (5), (6):

$$Y \cdot d\tau = D \cdot \frac{dC}{dh} \cdot d\tau. \quad (5)$$

Отсюда:

$$D = Y \left/ \frac{dC}{dh} \right. . \quad (6)$$

Расчет по свинцу приводит к величине коэффициента диффузии свинца в олове:  $D = 2.9 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$  (350°C). Ближайшее значение при 500°C [12] составляет  $3.7 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ . Учитывая оценку погрешности измерения коэффициентов диффузии  $\pm 50\%$ , приведенную в [12, стр. 87], а также разные температуры, можно признать хорошее взаимное соответствие найденных величин.

Следует указать, также, на прикладное значение описанного эксперимента по “обратному расслоению”. Одним из важных свойств металлических расплавов является коэффициент диффузии компонентов, используемый для ряда технологических расчетов, а также связанный со строением жидкости [13]. Реализованный выше способ его определения (6) является, по сути, вариантом известного капиллярного метода, основанного на исследовании прямого распределения концентрации компонентов по длине капилляра [14], или его варианта [15, 16], заключающегося в измерении концентрации компонентов за счет термо-ЭДС расплава. Однако в обоих известных случаях существуют технические и математические факторы, затрудняющие получение точных результатов.

По нашему мнению, перевод измерений в область стационарного равновесия при выбранной температуре, позволит исключить большинство факторов, мешающих определению коэффициента диффузии в жидком состоянии, и повысить точность его определения.

## ВЫВОДЫ

1. Расслоение металлических расплавов в капиллярах способно проходить в обратном направлении при создании условий отклонения от равновесного распределения концентраций.

2. Факт одновременного встречного протекания процессов расслоения и диффузии подтверждает поверхностный механизм расслоения.

3. Одновременное встречное протекание процессов расслоения и диффузии в состоянии стационарного равновесия подтверждает предположение о существовании единого носителя этих процессов.

4. Математическая модель процесса расслоения описывает прямое и “обратное” расслоение (диффузионное выравнивание) по единой модели пленочного течения, что позволяет предположить для процесса диффузии в жидкости также существование механизма пленочного течения, отличающегося от традиционного.

5. Подтверждена значительная разница скоростей расслоения и диффузии расплавов в капиллярах, что указывает на различные способы или области реализации этих механизмов, использующих общий носитель.

6. Метод расчета коэффициента диффузии свинца в олове с использованием математической модели процесса расслоения показал результаты близкие к полученным из прямого эксперимента, и может быть рекомендован для практического применения.

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаврилин И.В., Фролова Т.Б., Захаров В.П. О ликвации в жидких эвтектических сплавах // Известия АН СССР. Металлы. 1984. № 3. С. 191–193.
2. Гаврилин И.В. Седиментационный эксперимент при изучении жидких сплавов // Известия АН СССР. Металлы. 1985. № 2. С. 66–73.
3. Boosov N.S., Ouglev N.P. // Condensed Matter and Interphases. 2019. **21**. № 1. P. 30–36. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/714>
4. Углев Н.П., Углев С.Н. Сверхтекучесть на межфазной границе жидкого металла и твердого тела // Конденсированные среды и межфазные границы. 2014. **16**. № 4. С. 508–512.
5. Boosov N.S., Ouglev N.P. // Russian J. Phys. Chem. A. 2019. **93**. № 5. P. 932–935. <https://doi.org/10.1134/S0036024419050078>
6. Углев Н.П., Углев С.Н. О характере движения атомов в металлических расплавах // Расплавы. 2018. № 4. С. 411–419.
7. Ершов Г.С., Черняков В.А. Строение и свойства жидких и твердых металлов. М.: Металлургия, 1978.
8. Бейлин А.Ю. О строении чистых жидкостей и механизме их формирования при плавлении // Башкирский химический журн. 2001. **8**. № 2. С. 23–31.
9. Uglev N.P., Gavrilin I.V. // J. Phys.: Conf. Ser. **98**. 022013. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/98/2/022013>
10. Ланда Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т.5. Статистическая физика. М.: Наука, 1964.
11. Перрен Ж. Броуновское движение и действительность молекул. С.-Петербург: Общественная польза, 1912.
12. Вилсон Д.Р. Структура жидких металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1972.
13. Денисов В.М., Пингин В.В., Антонова Л.Т., Истомин С.А., Пастухов Э.А., Иванов В.В. Алюминий и его сплавы в жидком состоянии. Екатеринбург: УрО РАН, 2005.
14. Anderson J., Saddington K // J. Chem. Soc. 1949. **2**. P. 381–386. <https://doi.org/10.1039/JR949000S381>
15. Лепинских Б.М., Кайбичев А.В., Савельев Ю.А. Диффузия элементов в жидких металлах группы железа. М.: Наука, 1974.
16. Лепинских Б.М., Кайбичев А.В., Ефимов В.А. В кн.: Физическая химия металлургических расплавов. Вып.2. Свердловск, Средне-Уральское книжн. изд-во, 1969. С. 191–198.

#### DIRECT AND REVERSE STRATIFICATION OF BINARY METAL MELTS IN CAPILLARIES

N. P. Ouglev<sup>1</sup>, N. S. Boosov<sup>1</sup>, S. N. Uglev<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russia

<sup>2</sup>LLC Information Technologies-Volga Region, Perm, Russia

The main goal of this work is to clarify the mechanism of diffusion in melts and its relationship with the mechanism of separation of metals in capillaries. When a binary melt is stratified in a capillary at a given temperature, a stable equilibrium distribution of the concentration of components along its height is established in 1–2 hours, which does not change further. A number of works have shown that this distribution is associated with the barometric distribution of clusters of components of a certain size in the planet’s gravitational field, which strongly depends on temperature. As the temperature rises, the delamination depth decreases. Obviously, in the presence of concentration gradients inside the capillary, there are also diffusion fluxes of both components directed against the separation process; therefore, the achieved equilibrium state is probably stationary. This assumption was verified in



an experiment involving the creation of special conditions in a capillary with a melt, under which the separation process is excluded, but the conditions for diffusion remain unchanged. For this, capillaries with a Sn + 40 wt % Pb after reaching equilibrium was heated to a higher temperature. In the experiment, the dynamics of the transition of the concentration curve along the height of the capillary to a new state of equilibrium was investigated. The experimental results confirmed that in the state of stationary equilibrium, both processes occur simultaneously: diffusion concentration equalization and stratification directed in opposite directions. The results of processing experimental data based on a mathematical model of the separation process based on the concept of the motion of components in the form of a monoatomic film suggest that the diffusion process also proceeds according to the mechanism of flow of components in the form of a film between melt clusters. This indicates a common carrier of these processes. The method of conducting the experiment and processing the experimental data additionally made it possible to determine the diffusion coefficient of lead in tin, corresponding to the literature data, and therefore this method can be recommended for practical use.

*Keywords:* stratification of metals, stratification in capillaries, barometric distribution of clusters, Landau equation, reverse stratification of metals, diffusion coefficient, surface stratification mechanism, single carrier

## REFERENCES

1. Gavrilin I. V., Frolova T. B., Zakharov V. P. O likvatsii v zhidkikh evtekticheskikh splavakh [About liquation in liquid eutectic alloys] // *Izvestiya AN SSSR. Metall.* 1984. № 3. P. 191–193. [In Russian].
2. Gavrilin I. V. Sedimentatsionnyy eksperiment pri izuchenii zhidkikh splavov [Sedimentation experiment in the study of liquid alloys] // *Izvestiya AN SSSR. Metall.* 1985. № 2. P. 66–73. [In Russian].
3. Boosov N.S., Ouglev N.P. // *Condensed Matter and Interphases*. 2019. **21**. № 1. P. 30–36. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/714>
4. Uglev N.P., Uglev S.N. Sverkhtekuchest' na mezhfaznoy granitse zhidkogo metalla i tvordogo tela [Superfluidity at the interface between a liquid metal and a solid] // *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy*. 2014. **16**. № 4. P. 508–512. [In Russian].
5. Boosov N.S., Uglev N.P. // *Russian J. of Phys. Chem. A*. 2019. **93**. № 5. P. 932–935. <https://doi.org/10.1134/S0036024419050078>
6. Uglev N.P., Uglev S.N. O kharaktere dvizheniya atomov v metallicheskikh rasplavakh [On the nature of the motion of atoms in metal melts] // *Rasplavy*. 2018. № 4. P. 411–419. [In Russian].
7. Yershov G.S., Chernyakov V.A. Stroyeniye i svoystva zhidkikh i tverdykh metallov [The structure and properties of liquid and solid metals]. M.: Metallurgiya, 1978. [In Russian].
8. Beylin A.Yu. O stroyenii chistyykh zhidkostey i mekhanizme ikh formirovaniya pri plavlenii [On the structure of pure liquids and the mechanism of their formation during melting] // *Bashkirskiy khimicheskii zhurnal*. 2001. **8**. № 2. P. 23–31. [In Russian].
9. Uglev N.P., Gavrilin I.V. // *J. Phys.: Conf. Ser.* **98**. 022013. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/98/2/022013>
10. Landau L.D., Lifshits Ye.M. Teoreticheskaya fizika. T.5. Statisticheskaya fizika [Theoretical physics. Vol. 5. Statistical physics]. M.: Nauka, 1964. [In Russian].
11. Perren Zh. Brounovskoye dvizheniye i deystvitel'nost' molekul [Brownian motion and the reality of molecules]. S.-Peterburg: Obshchestvennaya pol'za, 1912. [In Russian].
12. Vilson D.R. Struktura zhidkikh metallov i splavov [The structure of liquid metals and alloys]. M.: Metallurgiya, 1972. [In Russian].
13. Denisov V.M., Pingin V.V., Antonova L.T., Istomin S.A., Pastukhov E.A., Ivanov V.V. Alyuminiy i yego splavy v zhidkom sostoyanii [Aluminum and its alloys in liquid state]. Yekaterinburg: UrO RAN, 2005. [In Russian].
14. Anderson J., Saddington K // *J. Chem. Soc.* 1949. **2**. P. 381–386. <https://doi.org/10.1039/JR949000S381>
15. Lepinskikh B.M., Kaybichev A.V., Savel'yev Yu.A. Diffuziya elementov v zhidkikh metallakh gruppy zheleza [Diffusion of elements in liquid metals of the iron group]. M.: Nauka, 1974. [In Russian].
16. Lepinskikh B.M., Kaybichev A.V., Yefimov V.A. In the book: Fizicheskaya khimiya metallurgicheskikh rasplavov [Physical chemistry of metallurgical melts]. Is. 2. Sverdlovsk, Sredne-Ural'skoye knizhn. izd-vo. 1969. P.191–198. [In Russian].