

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»

На правах рукописи

**СУСЛИНА НАИЛЯ НАИЛЕВНА**

**Образование и рост промежуточных фаз в сложных металлических  
системах при контактном плавлении**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

**Диссертация**

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научные руководители:

доктор физико-математических наук,  
профессор Повзнер А. А.

доктор физико-математических наук,  
доцент Саввин В. С.

Екатеринбург – 2015

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ЖИДКОЙ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗАМИ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ.....	11
1.1. Квазиравновесные состояния на межфазной границе кристалл/расплав	11
1.2. Рост промежуточных фаз при контактном плавлении.....	13
1.3. Возможные модели контактного плавления .....	15
1.4. Постановка задачи и выбор объектов исследования.....	19
2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ КОНТАКТНОГО ПЛАВЛЕНИЯ В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ.	21
2.1. Методика проведения эксперимента в нестационарно-диффузионном режиме .....	21
2.2. Способ приготовления образцов .....	23
2.3. Экспериментальная установка.....	25
2.4. Способ построения линий солидуса диаграмм состояния как пример практического применения эффекта контактного плавления.....	27
2.5. Основные результаты главы 2 .....	33
3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИФФУЗИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЖИДКОЙ ФАЗЫ ПРИ КОНТАКТНОМ ПЛАВЛЕНИИ.....	34
3.1. Диффузия атомов из жидкости в твердые фазы при контактном плавлении.....	35
3.2. Результаты измерения ширины жидкой прослойки, подтверждающие параболический закон роста .....	46
3.3. Система уравнений, описывающая диффузионный рост жидкой прослойки в двухкомпонентной системе с интерметаллидами при контактном плавлении в нестационарно-диффузионном режиме.....	49
3.4. Измерение диффузионных характеристик в расплавах системы висмут– таллий .....	54
3.5. Основные результаты главы 3 .....	61
4. ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦ КРИСТАЛЛ/РАСПЛАВ ПРИ КОНТАКТНОМ ПЛАВЛЕНИИ.....	63
4.1. Простая эвтектическая система свинец–олово .....	63

4.2. Система с односторонним расположением промежуточных твердых фаз по отношению к эвтектике: олово–таллий .....	70
4.3. Система с двусторонним по отношению к эвтектике расположением промежуточных твердых фаз: индий-олово.....	75
4.4. Модель установления квазиравновесного состояния на границе расплав/кристалл при контактном плавлении .....	79
4.5. Основные результаты главы 4 .....	83
5. ИССЛЕДОВАНИЕ РОСТА ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ФАЗ В СЛОЖНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ С ПОМОЩЬЮ КОМПЬЮТЕРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА .....	85
5.1. Возможности компьютерного моделирования образования и роста промежуточных фаз в контакте разнородных металлов.....	85
5.2. Компьютерное моделирование роста промежуточных фаз согласно диффузионной гипотезе .....	88
5.3. Учет возможных метастабильных состояний при росте промежуточных фаз.....	96
5.4. Основные результаты главы 5 .....	106
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	108
Перспективы дальнейшей разработки темы: .....	109
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	110

## ***ВВЕДЕНИЕ***

### **Актуальность темы**

Процессы появления и роста промежуточных фаз, возникающих при сплавлении различных металлов для получения интерметаллидов и гетерогенных смесей, до сих пор не изучены полностью. При этом особый теоретический и практический интерес представляет выяснение условий массообмена на границах сосуществующих фаз. Это связано с тем, что свойства межфазных границ во многом определяют свойства всего сплава.

Эффективным методом изучения взаимодействия фаз является контактное плавление, при котором появляется и растет жидкая фаза в контакте разнородных твердых образцов при температуре выше температуры минимума на линии или поверхности ликвидуса. Поэтому контактное плавление – это удобный метод изучения межфазного равновесия и жидкой фазы, а также один из методов построения элементов диаграмм состояния. Способом контактного плавления можно измерять коэффициенты диффузии и самодиффузии.

Процессы, происходящие при контактном плавлении на межфазных границах, во многих работах рассматривают на основе диффузионной гипотезы. Суть диффузионной гипотезы состоит в том, что возникновению новых порций жидкости при контактном плавлении предшествует проникновение путем диффузии чужеродных атомов в плавящийся кристалл и образование в приконтактной области плавящегося кристалла фазы солидусного состава, пересыщение которого ведет к плавлению. Диффузионная гипотеза естественным образом объясняет существование квазиравновесного состояния на межфазных границах при контактном плавлении. Однако существуют факты, которые невозможно объяснить с помощью диффузионной гипотезы, например, быстроту

появления жидкости после приведения образцов в контакт, также наблюдаемость контактного плавления в системах, в которых взаимная растворимость вообще отсутствует. Для проверки применимости диффузионной гипотезы к описанию процессов контактного плавления необходимы дополнительные эксперименты по измерению роста жидкой прослойки, возникающей в контакте разнородных веществ.

Альтернативой диффузионного механизма контактного плавления является адгезионная гипотеза. Согласно этой гипотезе в местах непосредственного контакта, взаимодействующих поверхностей кристаллов, возникают тангенциальные напряжения из-за несоответствия параметров кристаллических решеток, повышающие упругую энергию поверхности. Однако адгезионная гипотеза не может объяснить тот факт, что минимальная температура контактного плавления не зависит от состава веществ, приводимых в контакт.

Таким образом, не сформирован единый взгляд на природу контактного плавления. Поэтому актуальным является накопление экспериментального материала, позволяющее построить адекватную модель роста промежуточной фазы.

Результаты, достигнутые в понимании формирования контактной зоны при контактном плавлении, имеет смысл распространить на твердофазную контактную зону. На данном этапе исследований такое расширение можно получить путем компьютерного моделирования роста контактной зоны. Работ, в которых проводится численное моделирование процессов формирования контактной зоны, пока еще недостаточно. Компьютерные исследования формирования роста промежуточных фаз в сложных системах, с несколькими интерметаллидами, вообще отсутствуют.

Экспериментальное изучение и компьютерное моделирование процессов, происходящих на межфазных границах при контактном плавлении, актуально для построения полной физической картины образования и роста промежуточных фаз.

**Степень разработанности проблемы исследования:**

Контактное плавление является известным и хорошо разработанным методом определения коэффициентов диффузии в жидкой фазе. В то же время процессы, происходящие при контактном плавлении на межфазных границах, окончательно не изучены. Особый интерес представляет природа и механизмы формирования промежуточных фаз при контактном плавлении. В связи с этим большая дискуссия сохраняется по вопросам применимости диффузионной гипотезы контактного плавления. Для решения этих вопросов необходимо продолжить накопление экспериментального материала по измерению роста жидкой прослойки, возникающей в контакте разнородных веществ.

Контактное плавление уже использовалось при построении линий ликвидуса и определения эвтектической температуры диаграмм состояния. В настоящей работе это направление будет продолжено для разработки методики построения линии солидуса диаграмм состояния, выяснения процессов появления и роста промежуточных фаз, возникающих при сплавлении разнородных металлов. При этом будут развиты имеющиеся подходы к компьютерному моделированию роста промежуточных фаз, охватывающие не только рост жидкой фазы между твердыми фазами, но и рост любых, в том числе твердых промежуточных фаз.

**Цель и задачи работы:**

**Целью работы** является выяснение особенностей образования и роста новых фаз на межфазных границах разнородных металлов, возникающих посредством процессов массопереноса, образования и распада метастабильных состояний при контактном плавлении.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Разработать универсальную методику исследования контактной зоны при контактном плавлении, которую можно применять к сложным системам с широкими областями твердых растворов и промежуточными фазами с обеих сторон от промежуточной жидкой фазы.

2. Разработать способ оценки концентрационной зависимости коэффициента диффузии при контактном плавлении на примере системы висмут–галлий.

3. С помощью контактного плавления исследовать взаимодействие жидкой и твердых фаз в простой эвтектической системе олово–свинец и в системе с одной промежуточной твердой фазой олово–галлий.

4. Применить разработанную методику исследования роста контактной зоны к сложной металлической системе индий–олово, в которой широкие области твердых растворов и промежуточные твердые фазы существуют по обе стороны от жидкой фазы.

5. Путем обобщения полученных результатов и данных литературных источников разработать модель возникновения и роста промежуточных фаз, адекватную экспериментальным результатам.

6. В целях подтверждения приемлемости предлагаемой схемы формирования контактной зоны построить компьютерную модель рассматриваемых процессов, произвести компьютерные эксперименты и сопоставить полученные результаты с результатами реального эксперимента.

### **Научная новизна:**

В процессе выполнения работы впервые получены следующие научные результаты:

1. Показано, что при исследовании контактного плавления в нестационарно-диффузионном режиме снизу следует располагать образец с бóльшим значением плотности в жидком состоянии.

2. Разработана новая методика расчета параметров, характеризующих рост жидкой прослойки при контактном плавлении в сложной двухкомпонентной системе, содержащей промежуточные твердые фазы по обе стороны от жидкой фазы по результатам контактного плавления в нестационарно-диффузионном режиме.

3. С помощью оригинальной методики произведена оценка концентрационной зависимости коэффициента диффузии в системе висмут–таллий.

4. Впервые исследовано контактное плавление в нестационарно-диффузионном режиме в системах свинец–олово, олово–таллий и индий–олово, причем исходными образцами служили как чистые металлы, так и твердые растворы и интерметаллиды различных составов.

5. Предложена возможная последовательность процессов, происходящих в сложных двухкомпонентных системах, содержащих несколько промежуточных твердых фаз, адекватная экспериментальным результатам, при контактном плавлении.

6. Разработана новая методика компьютерного эксперимента, имитирующего формирование контактной зоны в сложной двухкомпонентной системе с несколькими промежуточными фазами. Полученные результаты согласуются с результатами реального эксперимента.

#### **Теоретическая и практическая значимость работы:**

1. Разработана и запатентована новая методика построения линий солидуса диаграмм состояния. Разработанная методика применена на практике для оценки адекватности диаграмм состояния системы олово–таллий.

2. Предложенная в работе методика изучения состава жидкой фазы на границе с твердой фазой применяется для исследования образования фаз при контактном плавлении.

3. Методика компьютерного эксперимента, разработанная для исследования формирования контактной зоны в сложной двухкомпонентной системе с несколькими промежуточными фазами, применяется для исследования фазообразования в контактной зоне.

4. Изучение процессов формирования промежуточных фаз необходимо для создания материалов с определенными свойствами, поскольку межфазные явления во многом определяют коррозионные и механические свойства



конструкционных материалов, свойства композиционных и нано материалов. Детальное изучение межфазных явлений важно для разработки различных электронных приборов. Исследование фазообразования на межфазных границах необходимо для разработки и совершенствования высокоградиентных устройств, композиционных и наноматериалов и устройств, содержащих слои с различными свойствами.

### **Степень достоверности результатов работы:**

Результаты и выводы, изложенные в диссертационной работе, обоснованы, их достоверность сомнений не вызывает, поскольку в работе использованы апробированные методики эксперимента и стандартные методики оценки погрешностей измерений, полученные результаты согласуются с известными аналогами, не противоречат известным представлениям о фазовых переходах. Результаты обсуждались на всероссийских и международных конференциях и были опубликованы в рецензируемых журналах. Отдельные результаты защищены патентом РФ.

### **Апробация результатов работы:**

Основные результаты работы обсуждались на научных семинарах кафедры физики УрФУ, на всероссийских и международных конференциях:

1. V, VI и VII Российская научно-техническая конференции «Физические свойства металлов и сплавов» (г. Екатеринбург, 2009, 2011, 2013)
2. XIV Liquid and Amorphous Metals Conference, Rome, 11–16 July 2010, "Sapienza" – University of Rome.
3. «Информационная школа молодого ученого» Екатеринбург, ЦНБ УрО РАН. 2011.
4. Международная молодежная научная конференция «Математическая физика и ее приложения». Пятигорский государственный гуманитарно-технологический университет, 28.06.2012 г. – 30.06.2012 г.
5. Первый Международный междисциплинарный симпозиум "Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы" (ФПЯ и

ФП) “Physics of surface phenomena, interfaces boundaries and phase transitions” (PSP & PT–2012). 18–23 сентября 2012 г. п. Лоо.

6. Всероссийская молодежная конференция «Физика и химия наноразмерных систем» Екатеринбург, 13–17 ноября 2012 г.

#### **Личный вклад автора:**

На всех этапах работы (литературный обзор, постановка задачи, получение и обсуждение результатов) автором внесен значимый вклад. Постановка задачи, обсуждение и интерпретация полученных результатов были проведены совместно с научными руководителями.

#### **Публикации:**

По материалам диссертации опубликовано 15 научных работ, в том числе 4 статьи в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК РФ, 3 из которых индексируются в международных базах цитирования Scopus и WOS. Отдельные результаты работы защищены патентом РФ.

#### **Объем и структура и диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Она изложена на 122 страницах, включая 34 рисунка, 7 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 143 наименования.

## ***1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ЖИДКОЙ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗАМИ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ***

### ***1.1. Квазиравновесные состояния на межфазной границе кристалл/расплав***

Изучение взаимодействия твердого металла и металлического расплава представляет интерес, как с практической, так и с научной точек зрения. В то же время детали этого взаимодействия требуют исследования и уточнения. Рассмотрим ряд работ на эту тему.

В работе [5] изучали взаимодействие твердого свинца с жидким оловом. Система свинец–олово является простой эвтектической системой, то есть в этой системе не образуются промежуточные твердые фазы. Олово растворяется в твердом свинце до 31 мол. % при эвтектической температуре. Свинцовый стержень опускали в расплав олова и изучали скорость перемещения границы кристалл/расплав без перемешивания расплава и с различными скоростями перемешивания. В случае без перемешивания перемещение межфазной границы происходило в соответствии с параболическим законом, то есть лимитировалось диффузионным переносом атомов в жидкости. Добавим, что этот факт свидетельствует о неизменности состава жидкости на границе с кристаллом в процессе опыта. При высоких скоростях перемешивания авторы интерпретируют результаты, как говорящие об определяющей роли поверхностной реакции. Утверждается, что диффузия атомов олова из расплава в твердую фазу не является необходимым условием фазового перехода.

В работе [6] исследовали систему медь–индий. Отжиг производился при температурах выше температуры плавления индия (156°C). Из всех промежуточных твердых фаз, которые пересекают изотермы на диаграмме состояния, в контактной зоне обнаруживается фаза, прилегающая к жидкости. Эта

фаза распадается выше соответствующей перитектической температуры, и поэтому разная при разных температурах отжига. Толщина промежуточной твердой фазы растет со временем по параболическому закону. Подчеркивается, что не удается связать наличие или отсутствие фаз в контактной прослойке с шириной интервала гомогенности фаз на диаграмме состояния или соотношением коэффициентов диффузии фаз.

В работе [7] изучали взаимодействие переходного металла с раствором этого металла – Zr, Ti, Fe, W, Mo, Ni – в расплаве алюминия. Выявлено, что в системах Ti–Al и Zr–Al в контактной области существует только одна фаза –  $TiAl_3$  и  $ZrAl_3$ , соответственно, то есть твердая фаза, прилегающая к жидкости. В других случаях слои не однофазны, однако подробное описание отсутствует.

В работе [8] изучали взаимодействие твердой меди с расплавами галлия, индия, алюминия, олова, кадмия, с жидкими растворами галлий–индий, индий–олово–кадмий. В двухкомпонентных системах Cu–Me наблюдалось образование только одной фазы, причем прилегающей по диаграмме состояния к жидкости. Рост этой фазы продолжался вплоть до полного исчезновения жидкости.

В работах [9–13] исследовали взаимодействие твердого и жидкого металлов с помощью синхротронного излучения. Твердая фаза представляла собой предварительно приготовленный порошок. В частности, исследовали систему медь–галлий, на диаграмме состояния которой присутствует несколько интерметаллических фаз, распадающихся при достижении перитектической температуры. Изучали процессы образования фаз при взаимодействии жидкого галлия с твердой медью, с твердым раствором галлия в меди и с интерметаллидом  $Cu_9Ga_4$ . Во всех случаях наблюдалось (приводятся дифракционные картины, полученные спустя двое суток после смешения) образование только одного интерметаллида  $CuGa_2$ , то есть интерметаллида сопряженного по диаграмме состояния с жидкой фазой. Кроме того, этот результат не зависел от количественного соотношения исходного твердого порошка и жидкого галлия.

Сопоставление параметров решетки меди в исходных образцах и после взаимодействия с жидким галлием показало их неизменность. То есть

единственным результатом взаимодействия меди с жидким галлием явилось образование интерметаллида, прилегающего по диаграмме состояния к жидкой фазе, и жидкого раствора меди в галлии.

Большинство работ, в которых изучалось взаимодействие твердой и жидкой фаз были выполнены в связи с исследованием контактного плавления, к рассмотрению которого мы переходим в следующем разделе.

### ***1.2. Рост промежуточных фаз при контактном плавлении***

Известно (например, [14]), что фазовое равновесие включает в себя условия равенства давления во всем объеме системы (механическое равновесие), равенства температуры всех частей системы (термическое равновесие), и равенство химических потенциалов каждого компонента во всех фазах системы.

$$P^{(\alpha)} = P^{(\beta)}, \quad T^{(\alpha)} = T^{(\beta)}, \quad \mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\beta)}, \quad (i = 1 \dots n), \quad (1.1)$$

где  $n$  – число независимых компонентов в системе;  $\alpha$  и  $\beta$  – сосуществующие фазы.

При нарушении фазового равновесия система стремится к новому состоянию межфазного равновесия, например, путем фазового перехода первого рода, в частности, путем плавления.

Процесс плавления рассматривается как перемещение границы раздела фаз жидкость/кристалл в сторону кристалла. Изменяя на межфазной границе один или несколько параметров системы, характеризующих равновесие (1.1), можно нарушить равновесие, что приведет, например, к плавлению.

Из (1.1) следует существование контактного плавления – взаимодействие разнородных кристаллов, изменяющее локально химический потенциал, что приводит к потере термодинамической устойчивости, причем температура и давление остаются постоянными. Такой процесс впервые был изучен в работе [15] и идентифицирован как контактное плавление.

Возникновение контактного плавления возможно при воздействии любого вещества на поверхность твердого тела, при условии, что это воздействие приведет к сдвигу химического потенциала любого из компонентов твердого тела за пределы термодинамического равновесия в область ликвидуса.

На рисунке 1.1 приведены линии молярной энергии Гиббса твердого тела  $S$  и жидкости  $L$  двухкомпонентной системы. Кристалл состава  $c_B^{(S)}$  и расплав  $c_B^{(L)}$  находятся в равновесии. В случае обогащения жидкого раствора компонентом  $B$  начнет частично плавиться твердый раствор для восстановления равновесия системы. Поскольку в твердом растворе преобладает компонент  $A$ , то при его плавлении состав жидкого раствора восстановится до равновесного значения  $c_B^{(L)}$ .

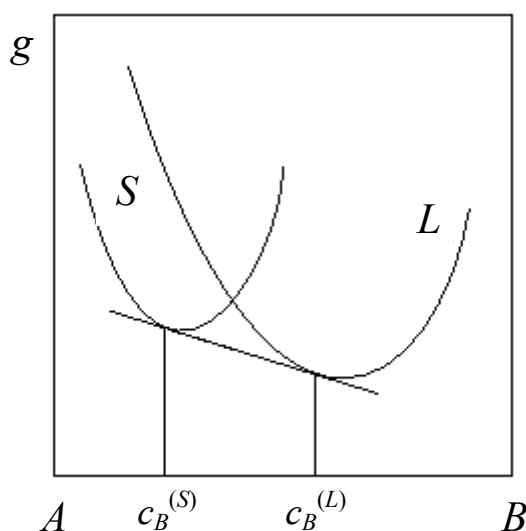


Рисунок 1.1 – Схематичное расположение линий молярных энергий Гиббса в двухкомпонентной системе.

Обычно контактное плавление связывают с возникновением жидкости в контакте двух разнородных твердых образцов [16–23]. Термодинамически устойчивый расплав образуется между двумя разнородными кристаллами, на диаграмме состояний которых имеется один или несколько минимумов на линии или поверхности ликвидуса, при температуре отжига ниже температуры плавления наиболее легкоплавкого компонента и выше температуры минимума на ликвидусной линии. Существуют следующие типы диаграмм состояния с минимумами на линии ликвидуса: диаграмма с эвтектикой (Рисунок 1.2) и диаграмма с минимумом типа «двойная сигара» (Рисунок 1.3).

В верхних частях рисунка 1.2 и рисунка 1.3 приведены кривые свободной энергии Гиббса кристаллов и расплава, соответствующие приведенным в нижних частях рисунков диаграммам состояния. Квазиравновесие твердых и жидкой фаз определяется касательными к кривым энергии Гиббса, то есть в равновесии

находятся, например, твердый раствор состава  $c_B^{(\alpha)}$  и расплав состава  $c_B^{(\alpha/L)}$ , что соответствует условию равенства химических потенциалов. При температуре  $T_1$  между приведенными в соприкосновение кристаллами  $A$  и  $B$  начнется контактное плавление.

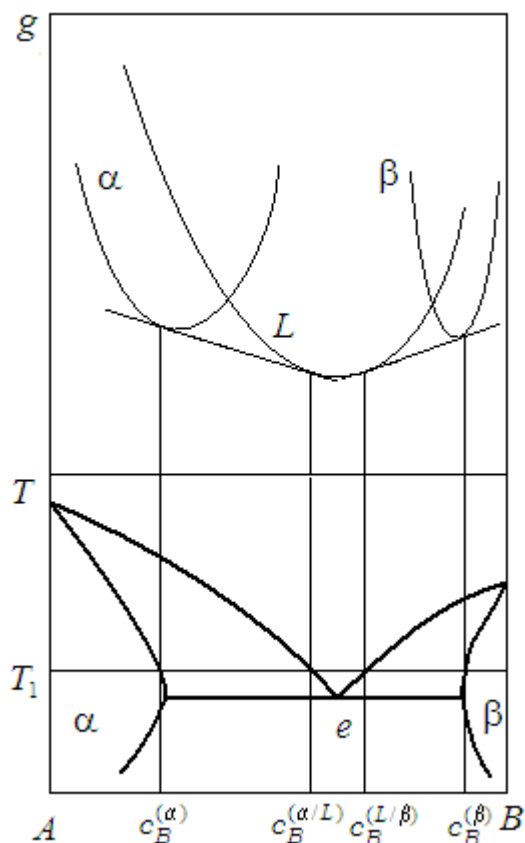


Рисунок 1.2 – Пример системы с эвтектикой и соответствующие кривые молярной энергии Гиббса твердых и жидкой фаз при температуре  $T_1$

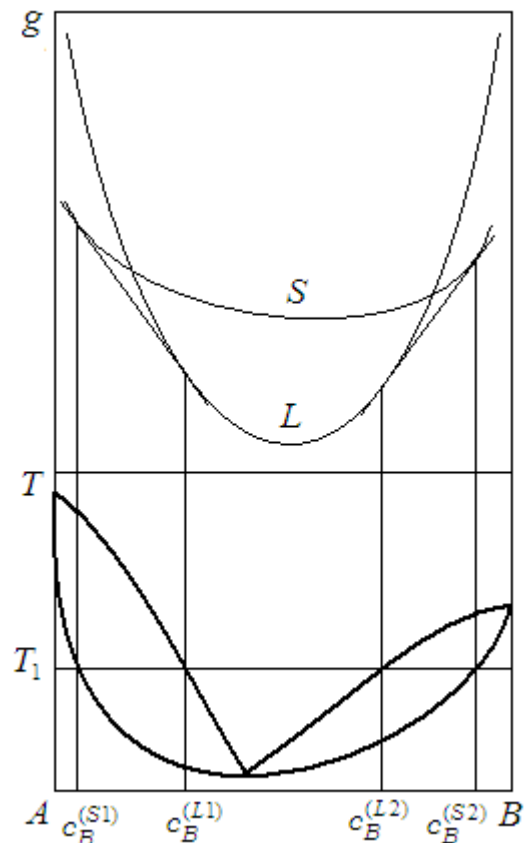


Рисунок 1.3 – Пример системы типа «двойная сигара» и соответствующие кривые молярной энергии Гиббса твердой и жидкой фаз при температуре  $T_1$

Таким образом, в процессе контактного плавления происходит образование фаз. Однако отсутствие в диффузионной зоне всех фаз, представленных на диаграмме состояния, требует тщательного исследования. С другой стороны, сами механизмы фазообразования требуют отдельного рассмотрения.

### ***1.3 Возможные модели контактного плавления***

В научной литературе широко представлены различные взгляды на природу контактного плавления. Впервые для объяснения легкоплавкости эвтектик было предположено, эвтектики – это химические соединения [22]. Термин «эвтектика»

появился в 1884 году. В 1912 г. Н. А. Пушиный и И. В. Гребенщиков показали, что координаты эвтектической точки зависят от давления, тем самым опровергнув химическую гипотезу [22].

Поведение атомов в области контактирования твердых тел, приводящее к контактному плавлению описано в работе [24]. В этой работе предположено, что ниже температуры эвтектики связи между одинаковыми компонентами  $A-A$  и  $B-B$  преобладают над связями разноименных компонентов  $A-B$ . Выше эвтектической температуры ситуация меняется на обратную, что приводит к смешиванию разноименных атомов и взаимному растворению исходных веществ с образованием жидкости.

Наиболее широко представлена в научной литературе диффузионная гипотеза контактного плавления. Это совокупность представлений, которые объясняют появление жидкой прослойки в контакте разнородных твердых образцов путем предварительного диффузионного образования твердых растворов, которые достигают критического состава и затем плавятся [25, 26]. В работе [26] подобный механизм рассмотрен при плавлении твердой фазы в контакте с жидкостью. В этом случае предполагается пресыщение поверхностных слоев твердой фазы чужеродными атомами с дальнейшим послойным переходом в жидкую фазу.

Наиболее полно диффузионная гипотеза контактного плавления представлена в работе [27]. Предложены четыре стадии возникновения жидкой фазы в контакте разнородных твердых веществ: 1) соприкосновение и установление связей между разнородными элементами; 2) твердофазная диффузия и образование или пересыщенных, или насыщенных твердых растворов; 3) непосредственно плавление твердых фаз на межфазной границе или в результате тепловых флуктуаций (в случае насыщенных растворов), или в результате распада пересыщенного раствора; 4) растворение атомов в жидком растворе.



На основе диффузионной гипотезы рассмотрены различные процессы, например, в работе [28] изучаются процессы при формировании геологических структур земной коры, а в работе [23] изучается контактно-диффузионная пайка.

В работе [21] рассмотрена твердофазная диффузия между контактируемыми разнородными образцами и образование твердых растворов и промежуточных фаз. Однако роль твердофазной диффузии в появлении жидкости и ее дальнейшем конкурирующем росте не изучена. Попытки исследования образцов вблизи межфазных границ методом экзоэлектронной эмиссии, с помощью металлографии и рентгенографии [27, 29–31] дают противоречивые результаты, поскольку эти исследования проводятся в тонких слоях закристаллизованной жидкости через определенное время после приведения в контакт.

В работах [22, 32, 33] критикуется диффузионная гипотеза контактного плавления. Быстроту появления жидкости после приведения в контакт твердых образцов невозможно объяснить с помощью диффузионной модели, это один из аргументов, опровергающих диффузионную гипотезу. Действительно, в работах [34, 35] была сделана оценка верхнего временного предела появления жидкой фазы при контактном плавлении. Наименьшая продолжительность контакта, при которой наблюдалась жидкость, составляла 0,02 с. При визуальном исследовании на контактируемых поверхностях наблюдались застывшие капли металла, что свидетельствовало о контактном плавлении.

Автора работ [22, 32, 33], критикующий диффузионную модель контактного плавления, предполагал, что для возникновения жидкой фазы в контакте разнородных твердых образцов по диффузионной гипотезе необходимо пересыщение твердых растворов до эвтектического состава. Поскольку это невозможно, то диффузионная модель, по мнению автора, считается неверной. На самом деле для распада кристалла на жидкость и твердый раствор требуется только пересыщение до солидусной концентрации.

Однако по ряду позиций критика диффузионной гипотезы [22, 32, 33] вполне оправдана. Например, невозможно объяснить наблюдаемость контактного плавления в системах, в которых взаимная растворимость компонентов вообще

отсутствует, например, система висмут–кадмий. Существуют системы, которые не могут образовывать твердые растворы, например, криогидратные системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ . Даже в случае наличия незначительной растворимости в твердой фазе, сложно привести аргументы для объяснения объединения молекул, растворенных в малом числе чужеродных атомов, для образования новой фазы. Кроме того, на это требуется много времени, поскольку это возможно только в результате диффузионной миграции растворенных элементов в твердой веществе.

Альтернативой диффузионной теории контактного плавления в работе [22] является адгезионная модель. Были проведены многочисленные опыты по исследованию влияния подложек на температуру плавления тонких пленок. Автором работы [22] показано, что при взаимодействии тонких пленок с подложкой возможно образование фаз, которые были бы метастабильными в данных условиях для объемной фазы.

По адгезионной теории [22, 32, 33] при взаимодействии твердых поверхностей возникают тангенциальные напряжения в местах контакта из-за несоответствия кристаллических решеток, что увеличивает упругую энергию поверхности. Согласно этой модели, существует ослабление связей между атомами в поверхностных слоях. В результате этого температура плавления одного из твердых тел (обычно, наиболее легкоплавкого) на границе уменьшается до эвтектической температуры. Затем под действием полученной жидкости диспергирует поверхностный слой другого кристалла. Полученные коллоидные частицы более тугоплавкого металла перемещаются к месту плавления. Впоследствии, коллоидные частицы служат в качестве тугоплавкого кристалла на поверхности более легкоплавкого, что вызывает адгезию и плавление легкоплавкого образца. При этом под действием расплава тугоплавкий образец продолжает диспергировать.

Вышеизложенные положения адгезионной модели опираются на следующие явления: 1) плавление поверхностного слоя твердого образца под воздействием силового поля атомов второго кристалла или коллоидных частиц кристалла; 2) диспергирование приповерхностных слоев твердого тела под

воздействием жидкого раствора; 3) коллоидная структура жидкости в эвтектической системе.

Адгезионная гипотеза не объясняет факт независимости минимальной температуры контактного плавления от состава образцов, приводимых в контакт [36]. Хотя очевидно, силовое поле образца  $\alpha$ , действующее на поверхностный слой образца  $\beta$ , зависит от состава образца  $\alpha$ . Очевидно, что силовые поля чистого вещества, твердого раствора и промежуточной твердой фазы различны. Также температура плавления кристалла, на который происходит воздействие силового поля, тоже зависит от его состава. Однако минимальная температура контактного плавления является эвтектической температурой и не зависит от состава сплавляемых образцов.

Таким образом, несмотря на наличие большого количества работ по исследованию контактного плавления, единой точки зрения, касающейся его природы и последовательности процессов, происходящих при контактном плавлении, в настоящее время не существует.

#### ***1.4. Постановка задачи и выбор объектов исследования***

Из предыдущего обсуждения следует, что, несмотря на очевидные практические потребности, сведений о механизме зарождения и роста промежуточных фаз недостаточно. Имеющиеся результаты часто не укладываются в простейшую схему роста контактной прослойки, предлагаемую диффузионной гипотезой. В частности, в диффузионной зоне обнаруживаются не все фазы, которые пересекает соответствующая изотерма на диаграмме состояния. Ранее разработанная схема изучения взаимодействия жидкой и твердых фаз при контактном плавлении [2] до сих пор применялась к небольшому числу достаточно простых систем. Интерпретация результатов не позволяла объяснить наблюдаемые на практике явления. Можно предположить, что природа возникновения и роста промежуточных фаз определяется общими термодинамическими причинами и не зависит от агрегатного состояния промежуточных фаз. Поэтому логично схему, позволяющую объяснить

результаты контактного плавления, распространить на рост твердофазной контактной зоны. В связи с этим в настоящей работе решаются следующие задачи:

1. Разработать универсальную методику исследования контактной зоны при контактном плавлении, которую можно применять к сложным системам с широкими областями твердых растворов и промежуточными фазами с обеих сторон от промежуточной жидкой фазы.

2. Определить диффузионные характеристики, получаемые с помощью контактного плавления, оценить концентрационную зависимость коэффициента диффузии в системе висмут–таллий.

3. С помощью контактного плавления исследовать взаимодействие жидкой и твердых фаз (изучить кинетику роста жидкой фазы, рассчитать состав жидкой фазы на межфазных границах) в простой эвтектической системе олово–свинец и в системе с одной промежуточной твердой фазой олово–таллий.

4. Применить разработанную методику исследования роста контактной зоны к сложной металлической системе индий–олово, в которой широкие области твердых растворов и промежуточные твердые фазы существуют по обе стороны от жидкой фазы.

5. Путем обобщения полученных результатов и данных литературных источников разработать схему возникновения и роста промежуточных фаз, адекватную экспериментальным результатам.

6. В целях подтверждения приемлемости предлагаемой схемы формирования контактной зоны построить компьютерную модель рассматриваемых процессов, произвести компьютерные эксперименты и сопоставить полученные результаты с результатами реального эксперимента.

## **2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ КОНТАКТНОГО ПЛАВЛЕНИЯ В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ**

### **2.1. Методика проведения эксперимента в нестационарно-диффузионном режиме**

В представляемой работе рассматриваются только двухкомпонентные системы. Составы сплавов характеризуются здесь либо молярной концентрацией  $n_k$ , которая представляет собой количество вещества  $k$ , приходящееся на единицу объема [37, 38] и единицей измерения которой в СИ является  $1 \text{ моль/м}^3$ , либо молярной долей  $c_k$ , которая связана с молярной концентрацией выражением  $c_k = n_k / \sum_i n_i$ .

Первые эксперименты [15, 39] по контактному плавлению были проведены следующим образом. На образец вещества  $A$  была помещена небольшая крупинка образца  $B$ . При определенной температуре образец  $B$  расплавлялся и частично плавился образец  $A$ . Увеличение спектра задач привело к усложнению процедуры контактного плавления.

Контактное плавление между разнородными твердыми образцами можно разделить на два этапа; а) взаимодействие твердых образцов или твердого тела и жидкости, что приводит к плавлению твердого тела; б) перенос атомов взаимодействующих кристаллов через жидкость. В зависимости от роли этих явлений проводится классификация видов опыта.

Если главенствующим является первый процесс, то режим плавления кинетический. В кинетическом режиме скорость контактного плавления зависит от структуры образцов. Отмечается, что скорости контактного плавления различны для облученных и необлученных образцов [40]. В работе [41] образец

цинка сдавливали с образцом галлия и поворачивали относительно друг друга. Подобная методика была применена к эвтектической системе Bi-Pb [42]. Однако кинетический режим не наблюдался.

В расплаве перемещение атомов происходит за счет диффузии, но могут присутствовать и другие явления переноса. В работе [43] изучали перенос атомов в режиме свободной конвекции. В работе [44], исследован перенос атомов при контактном плавлении в магнитном поле. Известны исследования контактного плавления, которое сопровождалось электропереносом [45, 46], которые начались с работы [47]. В работе [48] изучается воздействие электрического и магнитного полей на процесс контактного плавления. При стационарном режиме контактного плавления поддерживается постоянная толщины жидкой прослойки путем удаления из диффузионной зоны части вещества. Стационарно-диффузионный режим с учетом неизбежного в этом случае гидродинамического течения был рассмотрен теоретически в работе [49], а также проведен экспериментально [50].

Вышеуказанные методики показывают диапазон возможностей контактного плавления. Однако сложные методики не всегда способствуют лучшему пониманию природы явлений. Самый простой и позволяющий получать воспроизводимые результаты это нестационарно-диффузионный режим контактного плавления.

Нестационарно-диффузионный режим контактного плавления основан на методике изучения взаимной диффузии в твердых телах [21, 51], однако имеет свои особенности. Возможности контактного плавления в нестационарно-диффузионном режиме впервые продемонстрированы в работе [52]. Исходные образцы в виде небольших цилиндров помещались в жидкостный термостат в вертикальном положении, где после температурной стабилизации приводились в контакт. Снизу располагался более тугоплавкий образец. После диффузионного отжига образец извлекался из термостата. После кристаллизации измерялась протяженность закристаллизовавшейся жидкой прослойки.

В работе [53] улучшена методика проведения нестационарно-диффузионного режима: образцы расположены, как и в предыдущей работе,

вертикально, но снизу помещен более плотный образец с целью предотвращения конвекции. Кроме того, для исключения вытекания жидкости диффузионная зона заключена в стеклянную трубку. В боковой поверхности термостата предусмотрено смотровое окно для наблюдения и измерения роста жидкой прослойки в процессе диффузионного отжига.

Важным уточнением методики [53] по сравнению с [52] явилось то, что далеко не всегда более тугоплавкий образец является более плотным. Поэтому в [53] подчеркнуто, что для предотвращения конвекции при контактном плавлении в нестационарно-диффузионном режиме снизу следует располагать более плотный образец.

В основных чертах методика, описанная в [53] и апробированная в дальнейшем во многих исследованиях, применена и в настоящей работе. Вместе с тем, мы пришли к необходимости уточнения правила, определяющего взаимное расположение образцов при контактном плавлении в нестационарно-диффузионном режиме. При близких значениях плотности контактируемых образцов в твердом состоянии возможна инверсия разности плотностей при плавлении. В частности, такая ситуация реализуется в системе индий–олово, результаты исследования контактного плавления в которой изложены в разделе 4.2.4. Поэтому при выборе нижнего образца следует ориентироваться не на плотность в твердом состоянии, а на плотности образцов после плавления при температуре диффузионного отжига.

## ***2.2. Способ приготовления образцов***

Для приготовления сплавов применялись металлы: олово ОВЧ–000 (99,999 % Sn), свинец Св–0000 (99,9999 % Pb), индий Ин–00 (99,99 % In), таллий Тл–00 (99,99 % Tl), висмут Ви–000 (99,999 % Bi). Для получения нужного состава металлы взвешивались на аналитических весах WA–31 с погрешностью  $\pm 0,5$  мг.

Состав необходимого сплава на диаграммах состояния задан в молярных долях. Молярную долю компонента можно вычислить по формуле

$$c_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2}, \quad (2.1)$$

где  $n_i$  – количество молей  $i$ -го компонента.

Представим формулу (2.1) в следующем виде:

$$c_i = \frac{\frac{m_i}{M_i}}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}}, \quad (2.2)$$

где  $m_i$  – масса  $i$ -го компонента в сплаве;  $M_i$  – его молярная масса.

Получаем формулу, необходимую для приготовления навесок сплавов, связывающую отношение молярных долей с отношением масс компонентов

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2} \frac{c_1}{c_2}, \quad (2.3)$$

которая и применялась для вычисления состава нужных сплавов.

После получения нужного соотношения компонентов металлы помещались в корундовый тигель. Средой, защищающей металлы от окисления, являлась канифоль. После расплавления металлов, расплав тщательно перемешивался и вытягивался в стеклянную трубку с внутренним диаметром 3 мм, после кристаллизации образец извлекался из трубки.

Необходимые для опытов образцы имели форму цилиндров диаметром порядка 3 мм и длиной около 1,5 см. Торцы каждого из образцов шлифовались отдельным надфильным инструментом и наждачной бумага № 0. Плоскость шлифования была перпендикулярной продольной оси образца. Из стеклянной трубки изготавливались цилиндры длиной 1 см, называемые «рубашкой». Шлифованные торцы цилиндров обоих образцов помещались навстречу друг другу в «рубашку», необходимую для дальнейшего предотвращения вытекания жидкости, образующейся в зоне контакта и поддержания формы расплава близкой к цилиндрической.



### 2.3. Экспериментальная установка

Схематическое изображение экспериментальной установки представлено на рисунке 2.1. Образцы (14) в «рубашке» (13) находились на расстоянии 2–3 мм друг от друга, пространство между ними заполнялось глицерином для предотвращения окисления поверхностей. Кассета (12) с укрепленными в вертикальном положении образцами, помещалась в термостат (рис. 2.1). В целях предотвращения конвекционного смешивания жидкости, которая возникнет в месте контакта, снизу размещается образец, расплав которого имеет бóльшую плотность.

После стабилизации температуры в термостате, происходившей в течение около 10 минут, образцы приводились в контакт шлифованными торцами. С момента приведения образцов в контакт начинался отсчет времени по секундомеру. Температура в жидкостном термостате (2) во время диффузионного отжига колебалась в пределах  $\pm 0,2$  К около заданного значения. Термостатирующей жидкостью служил глицерин, который в течение диффузионного отжига перемешивался лопаткой (9). Вращение лопатки осуществлял электромотор (10). Нагрев нижней части и боковой поверхности термостата осуществлялся непрерывно в течение всего опыта с помощью подводных проводов (4, 5). Внутренний нагреватель (6) периодически включался и выключался с помощью реле (7), датчиком служил контактный термометр (8). Контроль температуры осуществлялся ртутным термометром, погрешность которого  $\pm 0,05$  °С. Наблюдение за ростом жидкой прослойки осуществлялось через окошко через микроскоп МБС–10.

На рисунке 2.1: 1 – платформа–основание; 2 – термостат; 3 – глицерин; 4 – провода обмотки печи, нагревающей нижнюю часть термостата; 5 – провода обмотки печи, нагревающей боковые поверхности термостата; 6 – провода обмотки печи, работающей внутри термостата; 7 – реле включения и отключения печи; 8 – контактный термометр, являющийся датчиком реле; 9 – перемешивающая лопатка; 10 – электромотор с регулятором числа оборотов; 11 –



#### **2.4. Способ построения линий солидуса диаграмм состояния как пример практического применения эффекта контактного плавления**

Для наглядного представления фазовых состояний и фазовых равновесий при заданных условиях используются фазовые диаграммы. Чаще всего для двухкомпонентных систем применяют двумерные фазовые диаграммы температура–состав. При этом предполагается, что влияние внешних полей и давления на фазовые состояния и фазовые равновесия конденсированных фаз отсутствует или пренебрежимо мало.

Фазовые диаграммы широко применяются в теории и практике материаловедения вообще и металловедения в частности. Сведения о фазовых равновесиях в металлических системах важны для понимания и развития представлений о возникновении и взаимодействии фаз. Фазовые диаграммы необходимы при исследовании и разработке новых сплавов, слоистых и поликристаллических структур, наноматериалов.

Контактное плавление предложено применять для нахождения эвтектических температур [26, 37, 63]. В работе [64] показана методика построения линий ликвидуса диаграммы состояния двухкомпонентной системы.

Нами предложен и запатентован способ построения линий солидуса с помощью контактного плавления [65]. В верхней части рисунка 2.2. схематично показаны линии молярных энергий Гиббса  $g$  для  $\alpha$  и  $\beta$  твердых растворов на основе чистых компонентов  $A$  и  $B$ , соответственно, и для жидкой фазы  $L$  при некоторой температуре  $T_1$ . Состав сплавов отложен на оси абсцисс и определяется молярной долей компонента  $B$ , то есть отношением количества компонента  $B$  к общему количеству вещества в сплаве. Точки касания прямыми линиями соответствующих кривых энергии Гиббса определяют составы фаз, которые могут быть в равновесии при данной температуре. Так при данной температуре  $T_1$  в равновесии могут находиться твердый раствор состава  $c_B^{(\alpha)}$  с жидким раствором  $c_B^{(\alpha/L)}$ , а также твердый раствор состава  $c_B^{(\beta)}$  с жидким раствором  $c_B^{(L/\beta)}$ . Совокупность точек пересечения изотерм и изоконцентрат, получаемых при

касания линий энергий Гиббса кристаллической фазы общими с жидкой фазой прямыми при различных температурах, представляет собой линии солидуса фазовой диаграммы. Соответствующие точки касания кривой энергии Гиббса жидкой фазы, получаемые при разных температурах, приводят к построению линий ликвидуса.

Таким образом, точки солидуса позволяют определить состав кристаллической фазы, который равновесен по отношению к ликвидусному составу жидкой фазы.

Чаще всего для построения диаграмм состояния используют термографический метод [66], то есть получают зависимость температуры сплава от времени при постепенном сообщении сплавам теплоты. При появлении жидкости в процессе разогрева образца на линии, фиксирующей зависимость температуры от времени, наблюдается изменение хода термограммы. Температура, соответствующая началу изменения хода линии при нагреве, и состав сплава, выражаемый в долях компонентов, принимаются за координаты точки солидуса на диаграмме состояния системы. Совокупность таких точек для разных составов образуют линию или поверхность солидуса. Однако точно определить точки перегиба на термограмме при появлении жидкости при температуре солидуса исследуемого сплава в процессе нагрева образца затруднительно.

Термографический метод исследования часто дополняют металлографическим. Построение солидуса производится с помощью отжига и последующего металлографического исследования закаленного сплава [66]. Эти действия производят при различных температурах. Если температура отжига для исследуемого сплава была выше температуры солидуса, то при металлографическом анализе выявляются участки соответствующие закристаллизованной жидкости. Солидус для исследуемого сплава находится между ближайшими значениями температуры, при меньшей из которых следы жидкости отсутствуют, а при большей – выявляются с помощью металлографического анализа. Недостатком указанного способа является

отсутствие точного критерия наличия участков закристаллизованной при закалке жидкой фазы при малом количестве последней.

Предлагаемый нами способ [65] заключается в следующем. Изготавливаем образец, представляющий собой гомогенный сплав, например  $\alpha$  твердый раствор. На рисунке 2.2 гомогенные состояния обозначены кружками. Будем повышать температуру образца. Когда произойдет пересечение линии солидуса, образец попадет в двухфазную область, то есть будет представлять собой смесь  $\alpha$  твердого раствора и жидкости. Соответствующие состояния на рисунке 2.2 обозначены треугольниками.

Результаты контактного плавления позволяют отличить гетерогенный образец от гомогенного. Осуществим контактное плавление между исследуемым образцом состава  $c_1$  (Рисунок 2.2) и гомогенным образцом, состав которого соответствует области фазовой диаграммы по другую сторону от жидкой фазы, например с чистым компонентом  $B$ .

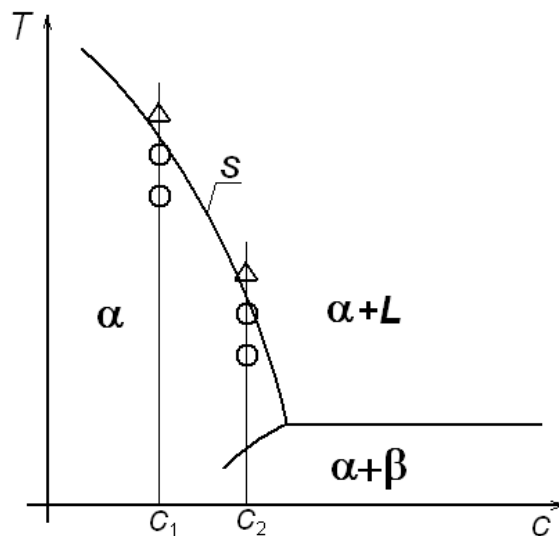


Рисунок 2.2 – Участок фазовой диаграммы.  $s$  – линия солидуса. Кружками обозначены состояния в области гомогенности  $\alpha$  твердого раствора. Треугольниками обозначены состояния в области двухфазной смеси  $\alpha$  твердого раствора и жидкости

Если исследуемый образец является гомогенным, то между приведенными в контакт образцами будет монотонно расти жидкая прослойка. Шлиф прослойки, полученный в этом случае, приведен на рисунке 2.3 *a*. Производя опыты при все

более высоких температурах, мы попадем в область фазовой диаграммы, где образец состава  $c_1$  наряду с твердой фазой будет содержать и жидкую фазу, то есть пересечем линию солидуса. В этом случае образующаяся в контакте между исходными образцами жидкость будет проникать в исследуемый, теперь уже гетерогенный, образец, в результате чего произойдет разрыв столба жидкости, образовавшейся в месте контакта исследуемого образца и образца из компонента  $B$ . Результат показан на рисунке 2.3 б). Таким образом, уменьшая шаг по температуре можно с точностью поддержания и измерения температуры термостата определить точку солидуса исследуемого сплава. Производя аналогичные опыты с образцом другого состава  $c_2$  можем получить следующую точку солидуса. Продолжая этот процесс можно построить всю линию солидуса.

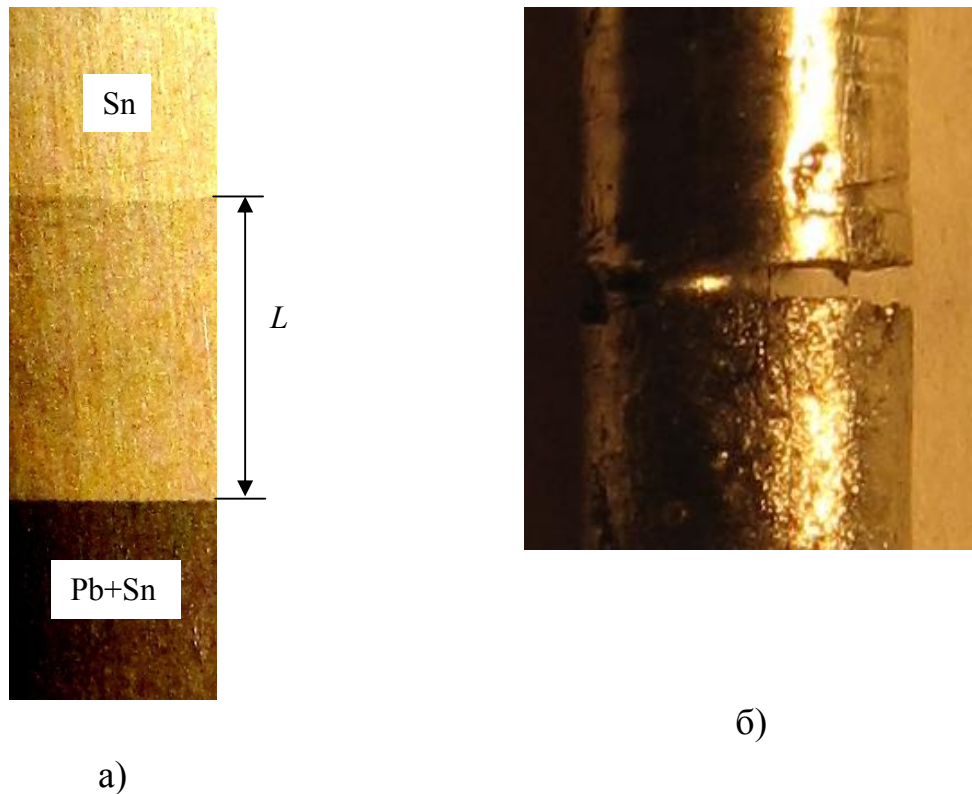


Рисунок 2.3 – Иллюстрации к методу построения солидуса. Слева:  $L$  – продольный шлиф закристаллизованной жидкой прослойки, полученной контактным плавлением гомогенных образцов олова и твердого раствора олова в свинце. Справа: результат контактного плавления образцов тех же составов при температуре превышающий температуру солидуса для сплава (Pb+Sn)

Приведем результаты применения описанного метода к системе свинец-олово, фазовая диаграмма которой показана на рисунке 3.4 [67]. Методика проведения контактного плавления в основных чертах повторяет предложенную в работе [53]. Навески компонентов помещали в фарфоровый тигель и плавил под канифолью. Расплавленный металл втягивали в стеклянную трубку с внутренним диаметром  $\sim 3$  мм. После кристаллизации металл извлекали из стеклянной трубки и нарезали отрезками по 1,5 см длиной. Торцы отрезков шлифовали в плоскости, перпендикулярной оси цилиндров.

Были изготовлены образцы чистого олова и сплавы (82,7 % Pb + 17,3 % Sn) и (82,1 % Pb + 17,9 % Sn). Проценты указаны по массе. Образец олова (B) и образец сплава (A) вставляли в отрезок стеклянной трубки (1) с противоположных сторон навстречу шлифованными поверхностями и закрепляли в вертикальном положении в специальном держателе, причем между образцами сохраняли зазор (Рисунок 2.4).

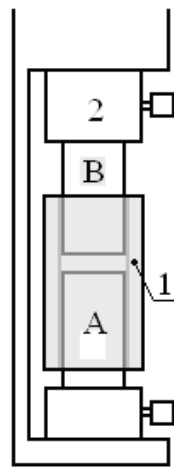


Рисунок 2.4 – Схема крепления образцов при контактном плавлении. A и B – образцы, 1 – стеклянная "рубашка"; 2 – подвижный шток с держателем образца

Сборку помещали в термостат с заданной температурой. Применяли жидкостный термостат. В качестве термостатирующей жидкости использовали глицерин. Температуру термостата поддерживали с точностью  $\pm 0,2$  °C. После стабилизации температуры образец B с помощью подвижного штока (2) (Рисунок 2.4) перемещали внутри термостата вниз до соприкосновения с образцом A и

закрепляли неподвижно. Так как на фазовой диаграмме (см. Рисунок 3.4.) между составами образцов *A* и *B*, то есть между одним из указанных сплавов и чистым оловом, при температуре термостата присутствует жидкая фаза, то между образцами появляется жидкая прослойка – происходит контактное плавление.

В зависимости от фазового состояния нижнего образца, представляющего собой сплав свинца и олова, либо происходит монотонный рост жидкой прослойки, если нижний образец гомогенен при температуре термостата, либо появившаяся жидкость «впитывается» нижним образцом, и контакт прерывается, если нижний образец оказался гетерогенным при температуре исследования.

Результаты испытаний приведены в таблице 2.1. Полученные результаты соответствуют известной фазовой диаграмме (см. Рисунок 3.4).

Таблица 2.1 – Результаты испытаний

Состав сплава, % по массе	Температура термостата, °С	Состояние контакта	Температура солидуса, °С
82,7 % Pb + 17,3 %Sn	204,5	Прослойка непрерывна	205,5 < <i>t</i> < 206,5
	205,5	Прослойка непрерывна	
	206,5	Разрыв прослойки	
82,1 % Pb + 17,9 %Sn	191,5	Прослойка непрерывна	192,5 < <i>t</i> < 193,5
	192,5	Прослойка непрерывна	
	193,5	Разрыв прослойки	

Приведем формулу изобретения [65]: СПОСОБ ПОСТРОЕНИЯ СОЛИДУСА, включающий отдельное термостатирование цилиндрических образцов, составляющих эвтектическую систему, один из которых имеет исследуемый состав, а другой является гомогенным, например, состоит из чистого вещества, отличающийся тем, что образцы приводят в соприкосновение при температуре исследования, превышающей эвтектическую температуру, и судят о



положении фигуративной точки исследуемого сплава относительно солидуса по состоянию жидкой прослойки, образующейся между образцами.

### ***2.5. Основные результаты главы 2***

В главе описана методика контактного плавления в нестационарно-диффузионном режиме, экспериментальная установка и способ приготовления образцов.

Сформулировано правило расположения образцов при контактном плавлении, позволяющее предотвратить конвективное перемешивание компонентов в жидкой прослойке: снизу располагается образец, имеющий большую плотность в жидком состоянии при температуре диффузионного отжига.

Разработан и запатентован новый метод построения линий солидуса диаграмм состояний.

Метод апробирован на примере построения участка линии солидуса диаграммы системы свинец–олово.

Предложенный способ применен нами для выбора адекватной диаграммы состояния, примененной при исследовании системы олово–галлий. Результаты этого исследования приведены в разделе 4.2.2.

### ***3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИФФУЗИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЖИДКОЙ ФАЗЫ ПРИ КОНТАКТНОМ ПЛАВЛЕНИИ***

Для выяснения процессов, происходящих на межфазных границах при контактном плавлении, необходимо установить, могут ли соответствовать реальности уже существующие представления. При осуществлении нестационарно-диффузионного режима контактного плавления (раздел 2.1) экспериментально установлено [45, 53], что протяженность жидкой прослойки растет пропорционально корню из времени, – выполняется параболический закон. Выполнение параболического закона свидетельствует не только о лимитирующей роли диффузии, но и о постоянстве составов на границах фаз. Диффузионная гипотеза [68–71] естественным образом объясняет квазиравновесное состояние на границе жидкость/кристалл при условии пересыщения по отношению к солидусу области кристалла, прилегающей к жидкости, за счет диффузионного проникновения атомов из жидкости в кристалл или, на начальном этапе контактного плавления, из кристалла в кристалл. Остается выяснить возможность образования области солидусного состава макроскопического объема в твердой фазе на границе с жидкостью путем диффузии атомов из жидкости в твердый образец в условиях одновременного роста жидкой фазы.

Предложена методика измерения коэффициента диффузии, характеризующего диффузионные процессы в жидкой прослойке. Диффузионные процессы рассмотрены относительно системы отсчета, связанной с жидкостью. Учитывается общее смещение жидкой прослойки, обусловленное объемным эффектом плавления.

На основе первого и второго законов Фика получена система уравнений, которая связывает между собой параметры, характеризующие или определяющие

рост жидкой прослойки при контактном плавлении в нестационарно-диффузионном режиме.

В качестве иллюстрации применения полученной системы уравнений показана возможность оценки измерения концентрационной зависимости коэффициента диффузии в жидкой фазе системы висмут–таллий.

### ***3.1. Диффузия атомов из жидкой в твердые фазы при контактном плавлении***

Исследуем возможность установления квазиравновесного состояния на межфазной границе кристалл / жидкость путем диффузии атомов из жидкости в твердую фазу в условиях диффузионного роста жидкой фазы. Сначала рассмотрим возможность образования твердого раствора на основе чистого вещества. Для этого обратимся к простой эвтектической системе, общий вид диаграммы состояния которой изображен на рисунке 3.1.

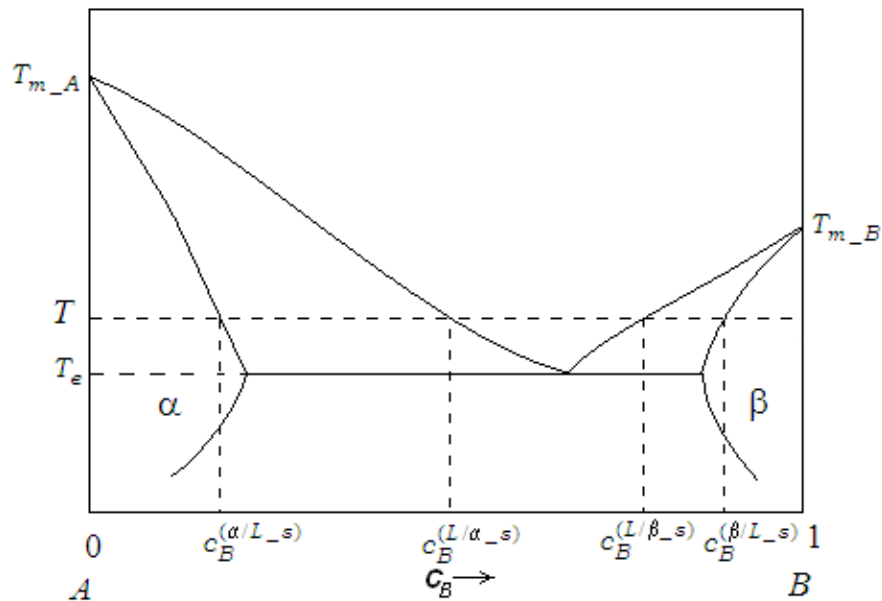


Рисунок 3.1 – Схематическое изображение диаграммы состояния простой эвтектической системы

На рисунке 3.1:  $T_{m\_A}$ ,  $T_{m\_B}$  и  $T_e$  – температуры плавления чистых компонентов  $A$  и  $B$  и эвтектики;  $c_B^{(\alpha/L-s)}$  и  $c_B^{(\beta/L-s)}$  – молярные доли компонента  $B$ , соответствующие солидусу при температуре  $T_e$ ;  $c_B^{(L/\alpha-s)}$  и  $c_B^{(L/\beta-s)}$  – молярные доли

компонента  $B$ , соответствующие ликвидусу при температуре  $T$ . Буква "s" в верхнем индексе указывает на стабильный состав фазы.

На рисунке 3.2 схематически показано распределение компонента  $B$  в диффузионной зоне, состоящей из исходных кристаллов  $\alpha$  и  $\beta$  и промежуточной жидкой фазы в простой эвтектической системе.

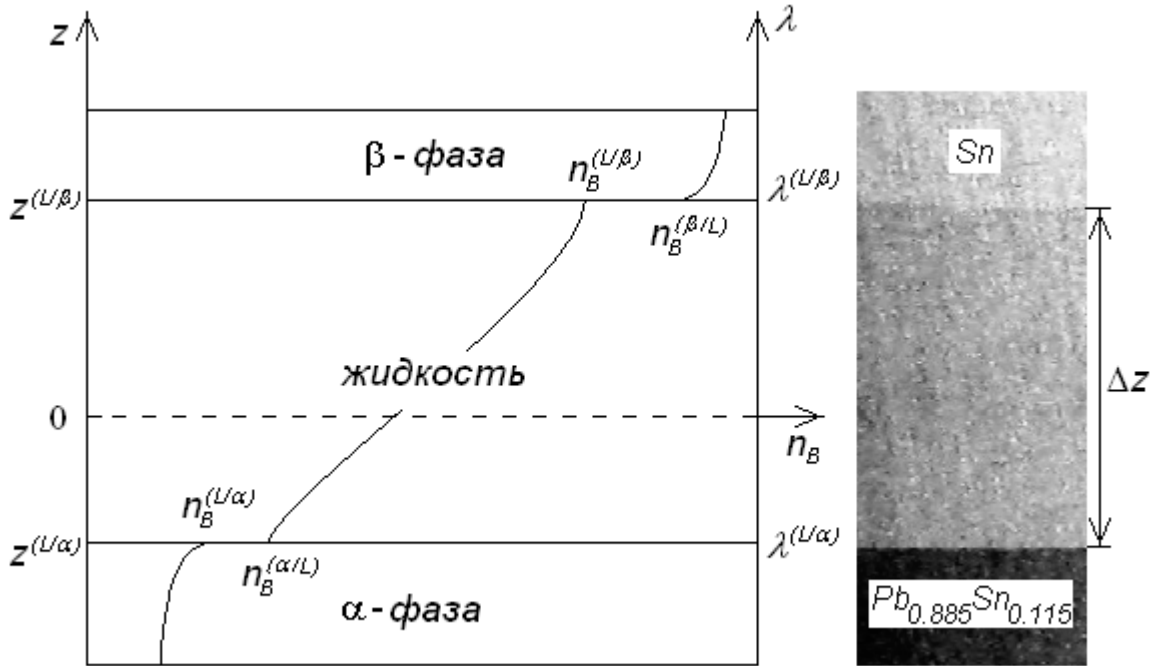


Рисунок 3.2 – Распределение компонента  $B$  в контактной зоне и фотография продольного шлифа одного из образцов простой эвтектической системы Sn–Pb

На рисунке 3.2:  $z$  – координата, отсчитываемая от места первоначального контакта ( $z = 0$ ) твердых образцов  $\alpha$  и  $\beta$ ;  $\lambda$  – кинетический множитель;  $n_B$  – концентрация атомов  $B$ . Верхний индекс характеризует межфазную границу.  $\Delta z = z^{(L/\beta)} - z^{(L/\alpha)}$  – протяженность жидкой прослойки. Для приведенного на рисунке образца  $\Delta z = 2,60$  мм,  $t = 1,080 \cdot 10^4$  с,  $T = 463$  К, травление парами азотной кислоты.

На рисунке 3.3 показаны кривые энергии Гиббса для жидкости  $L$  и кристаллов  $\alpha$  и  $\beta$ . При термодинамическом равновесии жидкость, состав которой характеризуется молярной долей  $c_B^{(L/\alpha-s)}$ , сопряжена с твердым раствором, молярная доля компонента  $B$  в котором равна  $c_B^{(\alpha/L-s)}$ .

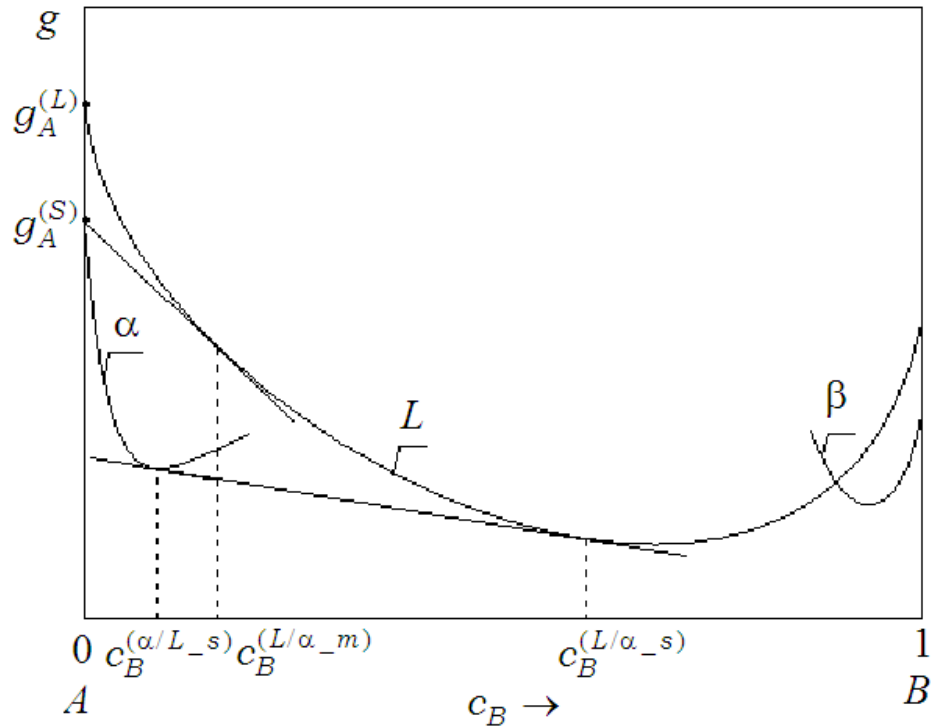


Рисунок 3.3 – Кривые молярной энергии Гиббса жидкости  $L$  и  $\alpha$  и  $\beta$  твердых растворов при температуре  $T > T_e$  и  $T < (T_{m_A}, T_{m_B})$

На рисунке 3.3:  $g_A^{(L)}$  и  $g_A^{(S)}$  – молярные энергии Гиббса чистого компонента  $A$  в жидком и твердом состояниях,  $c_B^{(\alpha/L-s)}$  и  $c_B^{(L/\alpha-s)}$  – молярные доли компонента  $B$ , характеризующие составы  $\alpha$ -твердого раствора и жидкости, которые находятся между собой в стабильном равновесии,  $c_B^{(L/\alpha-m)}$  – молярная доля компонента  $B$ , характеризующая состав метастабильной жидкости, равновесной по отношению к чистому компоненту  $A$ . Буквы «s» и «m» в верхнем индексе указывают на стабильный и метастабильный составы фаз соответственно.

Диффузия атомов в кристалле описывается вторым законом Фика [72]:

$$\frac{\partial n_k}{\partial t} - D_k^{(S)} \frac{\partial^2 n_k}{\partial z^2} = 0, \quad k \in (A, B), \quad (3.1)$$

где  $n_k$  – концентрация атомов одного из компонентов системы  $A-B$ , то есть число атомов сорта  $k$  приходящееся на единицу объема;  $D_k^{(S)}$  – коэффициент диффузии одного из компонентов системы  $A-B$  в твердую фазу. С помощью подстановки Больцмана  $z = \lambda \sqrt{t}$  [72] уравнение (3.1) приводится к уравнению

$$\frac{\lambda}{2} \frac{dn_k}{d\lambda} + D_k^{(S)} \frac{d^2 n_k}{d\lambda^2} = 0, \quad k \in (A, B), \quad (3.2)$$

решение которого имеет вид

$$n_k = P + Q \cdot \operatorname{erf} \left( \frac{\lambda}{2\sqrt{D_k^{(S)}}} \right), \quad (3.3)$$

где  $P$  и  $Q$  – постоянные.

Пусть исходный образец  $\alpha$  состоит только из атомов  $A$ . Допустим, что на границе с жидкостью со стороны  $\alpha$ -кристалла реализуется постоянный состав  $c_B^{(\alpha/L-s)}$ , а при удалении от межфазной границы вглубь  $\alpha$ -кристалла доля атомов  $B$  стремится к нулю. Тогда, на основании (3.3), краевые условия имеют вид

$$\begin{aligned} n_B^{(\alpha/L)} &= P + Q \cdot \operatorname{erf} \left( \frac{\lambda^{(L/\alpha)}}{2\sqrt{D^{(S)}}} \right), \\ 0 &= P + Q \cdot (-1), \\ \lambda &\leq \lambda^{(L/\alpha)} \leq 0, \end{aligned} \quad (3.4)$$

откуда получим распределение компонента  $B$  в  $\alpha$ -кристалле, образовавшееся в результате диффузии:

$$n_B(\lambda) = n_B^{(\alpha/L)} \frac{1 + \operatorname{erf} \left( \frac{\lambda}{2\sqrt{D^{(S)}}} \right)}{1 + \operatorname{erf} \left( \frac{\lambda^{(L/\alpha)}}{2\sqrt{D^{(S)}}} \right)}, \quad \lambda \leq \lambda^{(L/\alpha)} \leq 0. \quad (3.5)$$

Из формулы (3.5) в частности следует, что в диффузионной зоне каждой концентрации  $n_B$  соответствует определенное значение кинетического множителя  $\lambda$ , то есть перемещение изоконцентрационных плоскостей в диффузионной зоне со временем происходит по параболическому закону. Действительно, если зафиксировать некоторую концентрацию  $n_B(\lambda) = \text{const}_1$ , то, в соответствии с формулой (3.5), имеем  $\frac{\lambda}{2\sqrt{D^{(S)}}} = \frac{z(n_B)}{2\sqrt{D^{(S)}}t} = \text{const}_2$ . Откуда

$$z(n_B) = \lambda(n_B)\sqrt{t} \quad (3.6)$$

Для интерпретации результатов, следующих из формулы (3.5), воспользуемся данными по конкретной системе. В качестве таковой выберем одну из исследованных нами систем, – простую эвтектическую систему свинец–олово, диаграмма состояния которой приведена на рисунке 3.4. Выясним возможность образования пересыщенного твердого раствора атомов олова в матрице свинца путем диффузии атомов олова из жидкости в твердый свинец при контактном плавлении.

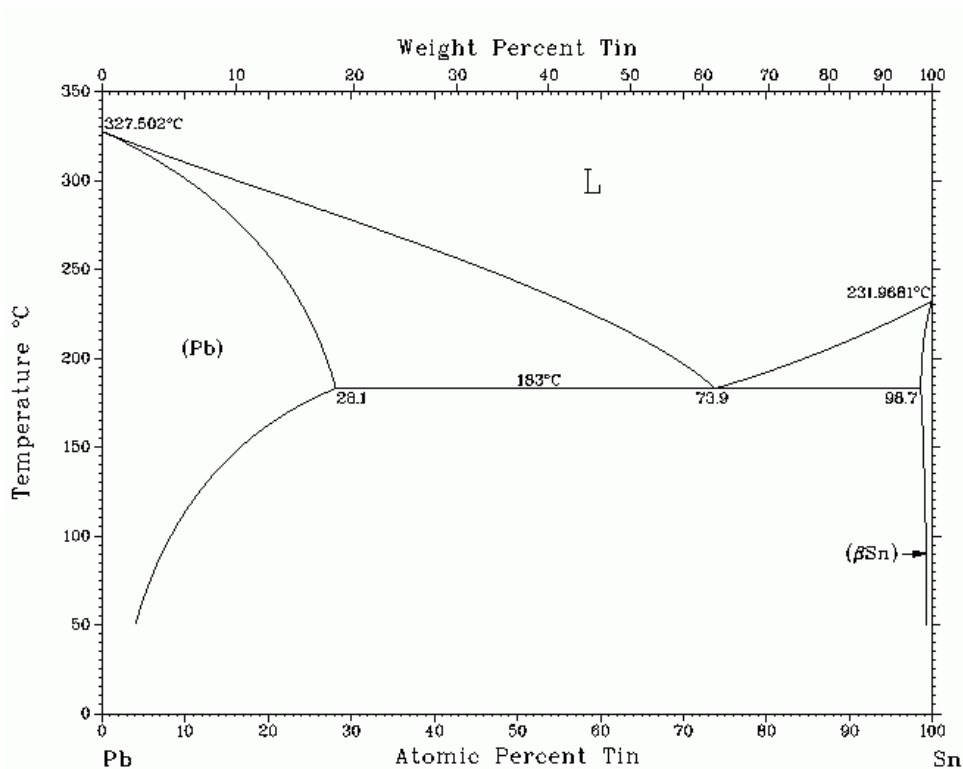


Рисунок 3.4 – Диаграмма состояния системы свинец–олово [67]

Индексом « $\alpha$ » обозначим свинец и твердые растворы на его основе. По нашим измерениям, подробности которых приводятся в разделе 4.2, для контактной пары Pb–Sn при 463 К перемещение межфазной границы жидкость/свинец оценивается кинетическим множителем  $\lambda^{(L/\alpha)} \sim 10^{-5}$  м/с<sup>1/2</sup>. Для оценки коэффициента диффузии  $D^{(S)}$  атомов  $B$ , в рассматриваемом случае это атомы олова, в твердую  $\alpha$ -фазу, необходимого для расчета по формуле (3.5), воспользуемся имеющимися данными по диффузии атомов олова в твердый свинец [73].

Экстраполяция этих данных к температуре 463 К приводит к результату  $D^{(S)} = 2,05 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$ . Если эти значения подставить в аргумент функции  $\text{erf}(\psi)$  в формуле (3.5), то  $\text{erf}(\psi) \approx -1$ , и непосредственный расчет по формуле (3.5) является затруднительным. Поэтому разложим функцию  $\text{erf}(\psi)$  в асимптотический ряд [74] и ограничимся двумя первыми членами разложения:

$$\text{erf}(\psi) = -1 - \frac{\exp(-\psi^2)}{\psi\sqrt{\pi}} + \dots, \quad \psi < 0.$$

Тогда формула (3.5) примет вид

$$\frac{n_B}{n_B^{(\alpha/L)}} = \frac{\lambda^{(L/\alpha)}}{\lambda} \exp\left(\frac{(\lambda^{(L/\alpha)})^2 - \lambda^2}{4D^{(S)}}\right), \quad \lambda \leq \lambda^{(L/\alpha)}, \quad (3.7)$$

или

$$\frac{n_B}{n_B^{(\alpha/L)}} = \frac{\lambda^{(L/\alpha)}}{\lambda^{(L/\alpha)} - \frac{h(n_B)}{\sqrt{t}}} \exp\left(\frac{h(n_B) \cdot \left(2\lambda^{(L/\alpha)} - \frac{h(n_B)}{\sqrt{t}}\right)}{4D^{(S)}\sqrt{t}}\right), \quad \lambda \leq \lambda^{(L/\alpha)}, \quad (3.8)$$

где использована закономерность (3.6) и введено обозначение  $h(n_B) = z^{(L/\alpha)} - z(n_B)$  – глубина, отсчитываемая от межфазной границы жидкость/ $A$ -кристалл, на которой концентрация атомов  $B$  равна  $n_B$ .

На рисунке 3.5 приведены результаты расчетов по формуле (3.8). Из расчетов следует, что ни при каких временах отжига слои твердого вещества, прилегающие к жидкости, не только не пересыщаются за счет диффузии инородных атомов из жидкости, но и никогда не достигают насыщения. Например, при контактном плавлении системы Pb–Sn при температуре 463 К (290 °С) средняя концентрация в первом атомарном слое свинца за первые 10 с за счет диффузии атомов олова из расплава составила бы только около 50 % от солидусного состава. Даже спустя 1 час первые два слоя свинца при указанных условиях могли бы содержать в среднем только 90 % солидусного состава олова. Жидкость же между приведенными в контакт кристаллами при условиях, удовлетворяющих контактному плавлению, появляется практически мгновенно.



Так, в работах [34, 35] экспериментально показано, что при 413 К жидкость появляется не позднее, чем через 0,02 с после приведения кристаллов висмута и олова в контакт.

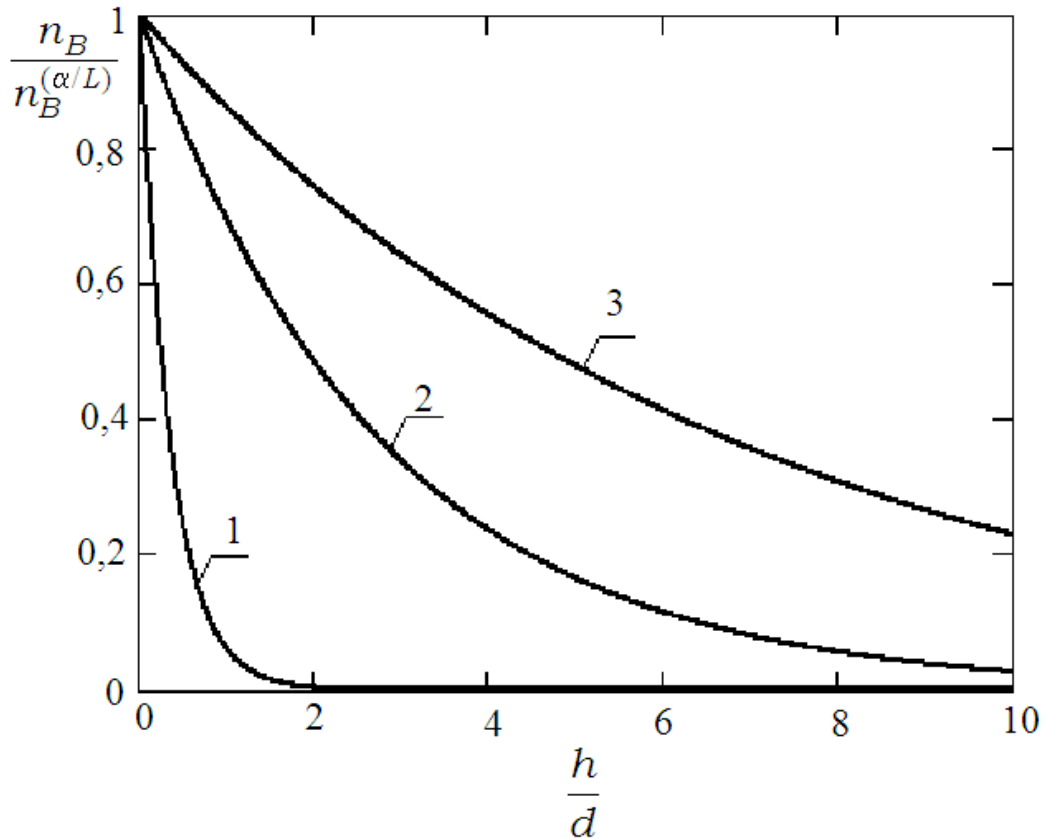


Рисунок 3.5 – Распределение атомов олова ( $B$ ) в твердом свинце ( $\alpha$ ) при контактном плавлении в нестационарно-диффузионном режиме при 463 К при различных временах диффузионного отжига: 1 – 10 с, 2 – 600 с, 3 – 3600 с.  $d = 0,362$  нм – атомный (металлический) диаметр свинца [75]

Следует указать на то, что в рассматриваемой модели предполагается солидусный состав на межфазной поверхности со стороны кристалла. Это предположение не имеет экспериментального или теоретического обоснования. На самом деле солидусный состав на поверхности устанавливается по мере приближения составов жидкого и твердого растворов с обеих сторон межфазной поверхности к равновесию.

Из приведенных выкладок следует, что в твердой фазе приближение к равновесию происходит очень медленно даже в предположении существования

солидусного состава на поверхности. Поэтому в реальности следует ожидать, что при реализации диффузионного механизма состав на межфазной поверхности со стороны кристалла будет обеднен примесными атомами по сравнению с солидусным составом.

Таким образом, в условиях диффузионного формирования контактной зоны, включающей жидкую прослойку, глубина проникновения чужеродных атомов из жидкости в твердый образец настолько мала, что не обеспечивает условий близких к стабильному равновесию на межфазной границе. Степень обоснованности вывода о недостижимости диффузионным путем состояний, близких к равновесию еще более возрастет, если отказаться от искусственной фиксации концентрации солидусного состава на межфазной границе со стороны кристалла. Некоторые другие аргументы против «диффузионной» гипотезы приведены в работах [22, 32, 33].

Теперь покажем несостоятельность «диффузионной» гипотезы для системы с промежуточной твердой фазой. Обратимся к конкретной системе, а именно к исследованной нами двухкомпонентной системе In–Sn.

Упростим задачу, считая, что на диаграмме состояния (Рисунок 3.6 *a*) наряду с жидкой присутствует только одна промежуточная твердая фаза  $\gamma$ . В соответствии с «диффузионной» гипотезой диффузионная зона в этом случае имеет вид, показанный на рисунке 3.7, причем предполагается, что  $\gamma$ -фаза формируется путем диффузии атомов  $A$  из жидкой в твердую ( $B$ )-фазу. В соответствии с формулой (3.6), оценим ширину жидкой фазы  $\Delta z^{(L)}$  за время  $t$

$$\Delta z^{(L)} = z^{(L/\gamma)} - z^{(L/A)} = 2\lambda^{(L/\gamma)}\sqrt{t}, \quad (3.9)$$

где  $\lambda^{(L/\gamma)}$  – кинетический множитель в формуле (3.6), характеризующий перемещение границы  $L/\gamma$ , разделяющей жидкую  $L$  и рассматриваемую твердую  $\gamma$ -фазу.

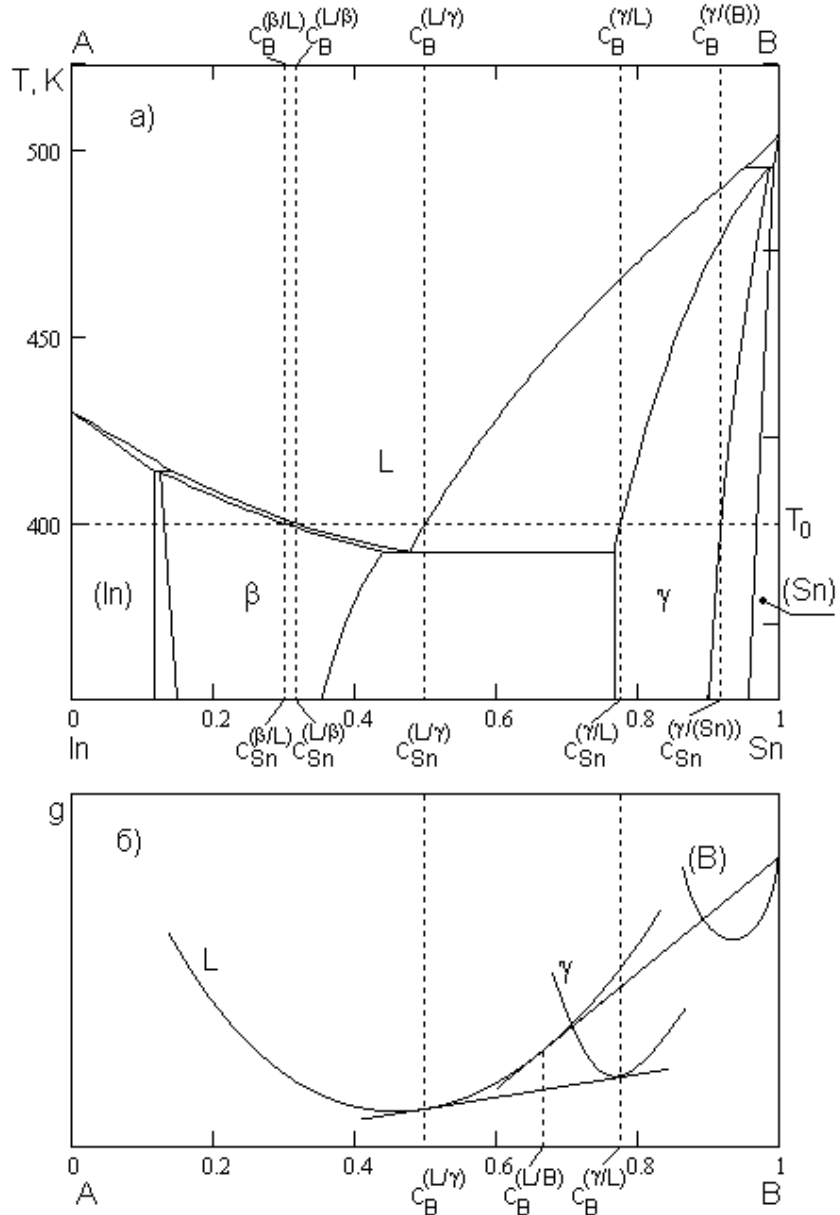


Рисунок 3.6 – Система In–Sn, как пример двухкомпонентной эвтектической системы с промежуточными твердыми фазами: а) диаграмма состояния системы In–Sn по данным [76]; б) схематическое изображение кривых молярной энергии Гиббса некоторых фаз системы  $A-B$  при температуре  $T_0$ .  $c_B$  – молярная доля компонента  $B$

Значение коэффициента, принятое в (3.9) равным двум, отражает порядок соответствующей величины и принято из предположения, что ширина жидкой прослойки примерно в 2 раза больше ширины одной из ее частей. В качественном отношении на конечный результат влияет порядок величины этого коэффициента, а не его численное значение.

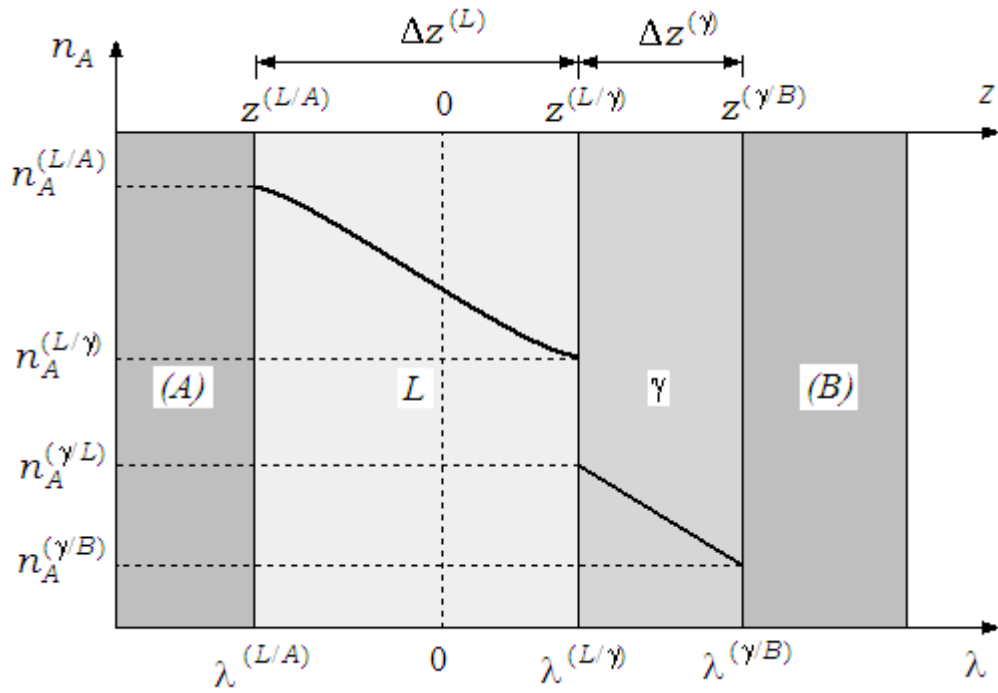


Рис. 3.7. Схема возможного сосуществования растущей жидкой фазы  $L$  и промежуточной твердой  $\gamma$ -фазы в диффузионной зоне

В лабораторной системе отсчета без учета смещения диффузионной зоны проекция плотности потока частиц  $A$  на направление  $z$  через плоскость на границе  $\gamma/L$  со стороны промежуточной твердой  $\gamma$ -фазы, равна

$$j_A^{(\gamma/L)} = n_A^{(\gamma/L)} u_A^{(\gamma/L)} \quad (3.10)$$

где  $u_A^{(\gamma/L)}$  – проекция средней, по частицам, скорости частиц  $A$  в рассматриваемой области. Эта скорость должна быть больше скорости перемещения межфазной границы  $\gamma$ -фаза/жидкость. Иначе  $\gamma$ -фаза не смогла бы формироваться из-за нехватки частиц  $A$ . Поскольку скорость перемещения границы  $\gamma$ -фаза/жидкость в соответствии с параболическим законом (3.6) равна  $\frac{dz^{(L/\gamma)}}{dt} = \frac{\lambda^{(L/\gamma)}}{2\sqrt{t}}$ , то получаем

$$u_A^{(\gamma/L)} \geq \frac{\lambda^{(L/\gamma)}}{(2\sqrt{t})}, \quad z \geq z^{(\gamma/L)}. \quad (3.11)$$

Для проведения оценочных расчетов предположим, что распределение компонентов в промежуточной твердой  $\gamma$ -фазе в концентрационном интервале  $(n_A^{(\gamma/L)}, n_A^{(\gamma/B)})$  является линейным (Рисунок 3.7). По первому закону Фика

$$j_A^{(\gamma/L)} = -D^{(\gamma)} \frac{n_A^{(\gamma/B)} - n_A^{(\gamma/L)}}{\Delta z^{(\gamma)}}, \quad (3.12)$$

где  $D^{(\gamma)}$  – коэффициент диффузии атомов в  $\gamma$ -фазе. Сравним протяженность  $\gamma$ -фазы с протяженностью жидкой прослойкой. Из (3.9) – (3.12) получим

$$\Delta z^{(\gamma)} \leq \frac{D^{(\gamma)}}{(\lambda^{(L/\gamma)})^2} \frac{n_A^{(\gamma/L)} - n_A^{(\gamma/B)}}{n_A^{(\gamma/L)}} \Delta z^{(L)}. \quad (3.13)$$

Для численной оценки результата (3.13) используем значения, характерные для исследованной нами системы In–Sn. По результатам измерений (см. 4.2)  $\lambda^{(L/\gamma)} \sim 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ м/с}^{1/2}$ .

Для оценки коэффициента диффузии в  $\gamma$ -фазе  $D^{(\gamma)}$  воспользуемся результатами работ [77, 78]. В справочнике [77] приведены параметры диффузии атомов индия в кристалл олова для интервала температур 400–450 К. Используя данные [77] для 400 К, получим значение коэффициента диффузии  $2,7 \cdot 10^{-17} \text{ м}^2/\text{с}$ . Кроме источника [77], имеются результаты измерения коэффициента диффузии в сплаве  $\text{In}_{0,204}\text{Sn}_{0,796}$  [78], где для температуры 297 К приведено значение  $2,3 \cdot 10^{-22} \text{ м}^2/\text{с}$ . Экстраполяция данных [77] к температуре 297 К приводит к значению  $1,9 \cdot 10^{-22} \text{ м}^2/\text{с}$ . Сопоставление приведенных результатов свидетельствует об отсутствии сильной концентрационной зависимости коэффициента диффузии в рассматриваемой системе и позволяет для оценочных расчетов принять значение  $D^{(\gamma)} = 3 \cdot 10^{-17} \text{ м}^2/\text{с}$  для температуры 400 К.

Относительная ширина  $\gamma$ -фазы согласно диаграмме состояния [76] составляет  $\sim 15\%$ . Тогда за время опыта порядка одного часа, за которое протяженность жидкой прослойки достигает около 3 мм, формальная протяженность  $\gamma$ -фазы, согласно (3.13), составит менее  $2,2 \cdot 10^{-11} \text{ м}$ , что существенно меньше размера атома. Таким образом, при контактном плавлении в условиях конкурентного роста с жидкой фазой образование промежуточной твердой фазы путем диффузии чужеродных атомов из жидкости в твердый образец невозможно.

Таким образом, контактное плавление образца не может происходить в результате пересыщения смежной с жидкостью твердой фазы путем диффузии инородных атомов из жидкости

### ***3.2. Результаты измерения ширины жидкой прослойки, подтверждающие параболический закон роста***

Многочисленные опыты по контактному плавлению в нестационарно-диффузионном режиме показывают, что протяженность жидкой прослойки  $\Delta z^{(L)} = z^{(L/[B])} - z^{(L/[A])}$  растет со временем по параболическому закону (например, [53, 45, 1])

$$\Delta z^{(L)} = \Delta \lambda \sqrt{t}, \quad (3.14)$$

где  $\Delta \lambda = \lambda^{(L/[B])} - \lambda^{(L/[A])} = \frac{\Delta z^{(L)}}{\sqrt{t}} = \frac{[z^{(L/[B])} - z^{(L/[A])}]}{\sqrt{t}}$  – кинетический множитель,

характеризующий рост жидкой прослойки.  $[A]$  и  $[B]$  – обозначения исходных образцов, находящихся по отношению к жидкой прослойке со стороны компонентов  $A$  и  $B$  соответственно, которые могут быть чистыми веществами, твердыми растворами или промежуточными твердыми фазами.

В исследованных нами системах выполнение параболического закона подтверждается. На рисунке 3.8 и рисунке 3.9 показаны примеры роста жидких прослоек в некоторых образцах, наблюдаемые с помощью микроскопа непосредственно в процессе роста. Видно, что закономерность (3.14) выполняется.

Выполнение закономерности (3.14) свидетельствует о том, что процесс роста жидкой прослойки лимитируется диффузионным переносом вещества между межфазными границами и постоянством состава, на макроскопическом уровне, на межфазных границах жидкость/кристалл.

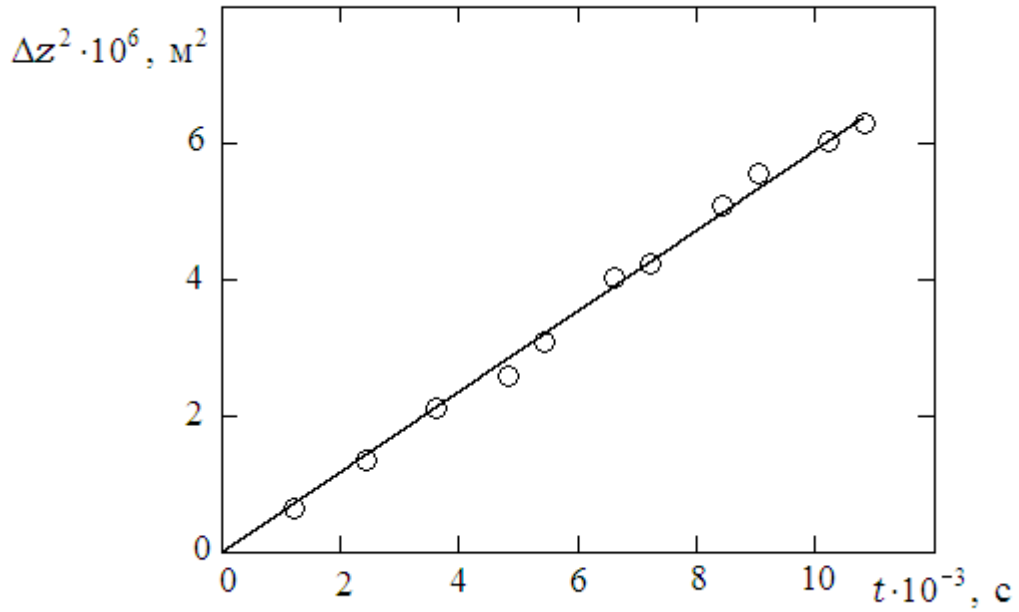


Рисунок 3.8 – Динамика роста протяженности жидкой прослойки в системе Pb–Sn при 190°C

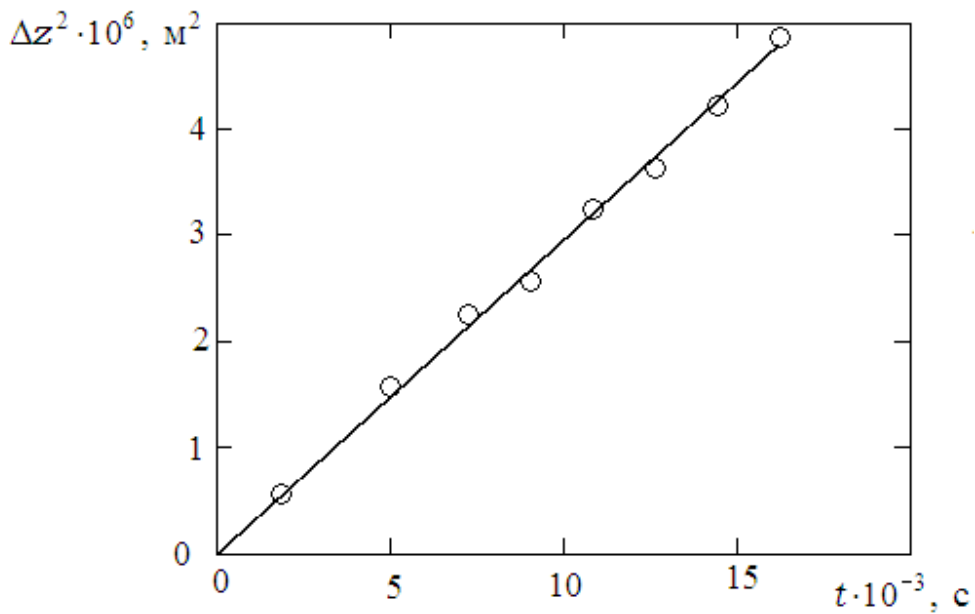


Рисунок 3.9 – Динамика роста протяженности жидкой прослойки в системе Bi–Bi₂Tl при 200°C

В то же время рост жидкой прослойки в соответствии с параболическим законом сам по себе не гарантирует, что на межфазной границе жидкость/кристалл устанавливается квазиравновесное состояние,

характеризуемое составами, отвечающими равновесию ликвидус/солидус. Можно предположить, что на межфазной границе устанавливается квазиравновесие между нестабильным относительно солидуса твердым раствором – на основе матрицы чистого вещества или промежуточной фазы – и метастабильной жидкостью. Возможность такого квазиравновесного состояния обусловлена высокой диффузионной подвижностью атомов в жидкости по сравнению с кристаллом.

Подобное квазиравновесное состояние рассматривает альтернативная по отношению к «диффузионной» гипотезе «адгезионная» гипотеза [22, 32, 33], согласно которой полевое взаимодействие образцов приводит к снижению температуры плавления приповерхностного слоя. «Адгезионная» гипотеза [22] не объясняет, почему образцы разного состава одной и той же системы, например чистый металл и твердый раствор на основе этого металла, или чистый металл и промежуточная твердая фаза, под воздействием второго компонента начинают плавиться при одной и той же температуре, – эвтектической, хотя энергия взаимодействия атомов в образцах различного состава различна.

Следствием «адгезионной» гипотезы должно является утверждение, что жидкость в контактной прослойке непосредственно граничит с твердыми образцами исходного, а не солидусного, состава. В таком случае концентрационный интервал жидкой прослойки должен выходить за пределы ликвидусных составов, определяемых диаграммой состояния.

Пример квазиравновесия между чистым кристаллом  $A$  и пересыщенной компонентом  $A$  жидкостью с молярной долей  $c_B^{(L/\alpha-m)}$  для простой эвтектической системы показан на рисунке 3.3. В случае наличия на диаграмме состояния промежуточных твердых фаз аналогичное метастабильное квазиравновесное состояние возможно в ситуации, показанной на рисунке 3.6 б, где показано метастабильное квазиравновесие между чистым веществом  $B$  и жидкостью, состав которой характеризуется молярной долей  $c^{(L/B)}$ . В этом случае в диффузионной зоне  $\gamma$ -фаза отсутствует. В первом примере возникнет участок



метастабильной жидкости в интервале составов ( $c_B^{(L/\alpha_s)}$ ,  $c_B^{(L/\alpha_m)}$ ) (Рисунок 3.3), во втором случае – ( $c_B^{(L/B_s)}$ ,  $c_B^{(L/\gamma)}$ ).

Критерием существования метастабильного участка жидкой прослойки является отклонение концентрации жидкости на межфазной границе от стабильного ликвидуса, которое может быть обнаружено на опыте. Ранее в работах [1–4] разработана и применена методика для оценки концентрационного интервала жидкой фазы при контактном плавлении в нестационарно-диффузионном режиме. Существенным недостатком методики [1–4] является то, что, в целях упрощения выкладок и применительно к исследуемым системам рассмотрена ситуация, когда промежуточная фаза или твердый раствор с широким интервалом растворимости существует на диаграмме состояния только по одну сторону от жидкой фазы, а влияние промежуточных фаз или твердых растворов по другую сторону жидкой прослойки считается по тем или иным причинам незначительным.

### ***3.3. Система уравнений, описывающая диффузионный рост жидкой прослойки в двухкомпонентной системе с интерметаллидами при контактном плавлении в нестационарно-диффузионном режиме***

Расширим методику [1–4] на случай, когда оба контактируемых образца представляют собой двухкомпонентные сплавы исследуемой системы. Рассмотрим процесс изотермического роста жидкой прослойки между двумя твердыми образцами. При этом будем ориентироваться на диаграмму состояния In–Sn (Рисунок 3.6). Целью этого рассмотрения является получение системы уравнений, позволяющих по задаваемым концентрациям жидкости на границах с кристаллами рассчитывать кинетический множитель, характеризующий протяженность жидкой прослойки.

Итак, в двухкомпонентной жидкости в результате наличия градиента концентрации вдоль оси  $Z$  происходит диффузионное перемещение атомов. Проекция на ось  $Z$  плотности потока атомов компонента  $k$  в жидкой прослойке

относительно лабораторной системы отсчета, в которой исходные твердые образцы  $[A]$  и  $[B]$  неподвижны (Рисунок 3.2), имеет вид

$$j_k^0 = u_k n_k = -D^{(L)} \frac{\partial n_k}{\partial z} + \omega n_k, \quad k \in (A, B), \quad (3.15)$$

где  $u_k$  – проекция усредненной по частицам скорости компонента  $k$ ;  $D^{(L)}$  – коэффициент диффузии в жидкой фазе;  $\omega$  – проекция скорости конвективного смещения жидкости. В (3.15) поток представлен как сумма диффузионной, – используется первый закон Фика, и конвективной составляющих. Коэффициент диффузии  $D^{(L)}$  характеризует диффузионный процесс миграции атомов в системе отсчета, связанной с жидкостью. Отсутствие при  $D^{(L)}$  индексов, определяющих сорт диффундирующих атомов, объясняется тем, что в двухкомпонентной жидкостной системе коэффициенты диффузии компонентов, характеризующих миграцию атомов относительно жидкости, равны друг другу (например, [79, стр. 297]).

В жидких металлических растворах изменение объема с составом обычно происходит практически аддитивно. Поэтому допустим, что парциальные молярные объемы компонентов не зависят от концентрации. Тогда конвективное смещение жидкой прослойки при контактном плавлении возникает только в результате объемного эффекта плавления исходных твердых образцов из-за несовпадения плотности вещества в жидком и твердом состояниях. Допустим, что жидкая прослойка имеет форму цилиндра с сечением  $\Omega^{(L)}$ , отличающимся от сечения твердых образцов  $\Omega^{(S)}$ . Вещество, занимавшее объем  $|z^{(L/i)}| \cdot \Omega^{(S)}$  в твердой  $i$ -фазе ( $i \in ([A], [B])$ ), после плавления займет объем  $|z^{(L/i)} - z_0| \cdot \Omega^{(L)}$ , где  $z_0$  – конвективное смещение жидкой прослойки. Содержащееся в этих объемах вещество переходит в жидкость. При плавлении количество вещества сохраняется:

$$\frac{z^{(L/i)} \Omega^{(S)}}{\nu^{(i)}} = \frac{(z^{(L/i)} - z_0) \Omega^{(L)}}{\nu^{(i \rightarrow L)}}, \quad i \in (\alpha, \beta) \quad (3.16)$$

где  $v^{(i)}$  – молярный объем вещества в  $i$ -фазе,  $v^{(i \rightarrow L)}$  – молярный объем, который заняло бы вещество  $i$ -фазы в жидком состоянии. Из системы уравнений (3.16) выразим  $z_0$  и найдем скорость конвективного смещения жидкости  $w = d(z_0)/dt$ .

С учетом (3.14) получим

$$w = \frac{\left( v^{(\alpha)} v^{(\beta \rightarrow L)} - v^{(\alpha \rightarrow L)} v^{(\beta)} \right) \lambda^{(L/\alpha)} \lambda^{(L/\beta)}}{v^{(\alpha)} v^{(\beta \rightarrow L)} \lambda^{(L/\beta)} - v^{(\alpha \rightarrow L)} v^{(\beta)} \lambda^{(L/\alpha)}} \frac{1}{2\sqrt{t}} \equiv \frac{\lambda_0}{2\sqrt{t}}. \quad (3.17)$$

Подставим (3.15) с применением (3.17) в уравнение непрерывности  $\frac{\partial n_k}{\partial t} + \frac{\partial j_k^0}{\partial z} = 0$ . При этом примем, что коэффициент диффузии не зависит от состава. Получим

$$\frac{\partial n_k}{\partial t} - D^{(L)} \frac{\partial^2 n_k}{\partial z^2} + \frac{\lambda_0}{2\sqrt{t}} \frac{\partial n_k}{\partial z} = 0, \quad k \in (A, B). \quad (3.18)$$

С помощью подстановки

$$\psi \equiv \frac{\lambda - \lambda_0}{2\sqrt{D^{(L)}}} = \frac{z - z_0}{2\sqrt{D^{(L)}}t}, \quad (3.19)$$

уравнение (3.18) преобразуем к виду

$$2\psi \frac{dn_k}{d\psi} + \frac{d^2 n_k}{d\psi^2} = 0, \quad k \in (A, B). \quad (3.20)$$

Решение (3.20) можно представить в виде

$$n_k(\psi) = P_k + Q_k \cdot \operatorname{erf}(\psi), \quad k \in (A, B), \quad (3.21)$$

где постоянные  $P$  и  $Q$  находим из краевых условий, например, для компонента  $B$

$$\begin{aligned} n_B^{(L/[A])} &= P_B + Q_B \cdot \operatorname{erf}(\psi^{(L/[A])}), \\ n_B^{(L/[B])} &= P_B + Q_B \cdot \operatorname{erf}(\psi^{(L/[B])}). \end{aligned} \quad (3.22)$$

где в соответствии с (3.19)

$$\begin{aligned} \psi^{(L/[A])} &= \frac{\lambda^{(L/[A])} - \lambda_0}{2\sqrt{D^{(L)}}}, \\ \psi^{(L/[B])} &= \frac{\lambda^{(L/[B])} - \lambda_0}{2\sqrt{D^{(L)}}}. \end{aligned} \quad (3.23)$$

С помощью первого закона Фика,  $j_B^{(L/[A])} = -D^{(L)} \left( \frac{\partial n_B}{\partial z} \right)^{(L/[A])}$ , опишем поток атомов  $B$  в жидкой прослойке на границе с твердым образцом  $[A]$ . Отметим, что в общем случае образец  $[A]$  может содержать атомы  $B$ . Эти атомы в среднем неподвижны в лабораторной системе. Обозначим через  $n_B^{([A] \rightarrow L)}$  концентрацию атомов  $B$  в жидкости, которая могла бы возникнуть при расплавлении образца  $[A]$ . Эти атомы непосредственно после попадания в область жидкости движутся вместе с жидкостью со скоростью  $w$  – в этот момент у них нет собственной составляющей скорости, так как в твердой фазе они, в среднем, покоились.

Суммарная концентрация атомов  $B$  в жидкости на границе с  $[A]$  равна  $n_B^{(L/[A])}$ , причем эти атомы делятся на две группы – пришедшие со стороны жидкости и движущиеся относительно жидкости со скоростью  $\left( u_B^{(L/[A])} - w \right)$  и пришедшие в жидкость в результате плавления и неподвижные относительно жидкости. Таким образом, приходим к выражению проекции плотности потока атомов  $B$  на границе с образцом  $[A]$  в соответствии с первым законом Фика в системе отсчета, связанной с жидкостью:

$$-D^{(L)} \left( \frac{\partial n_B}{\partial z} \right)^{(L/[A])} = \left( n_B^{(L/[A])} - n_B^{[A] \rightarrow L} \right) \left( u_B^{(L/[A])} - w \right). \quad (3.24)$$

Аналогичное выражение запишем для жидкости на границе с образцом  $[B]$ :

$$-D^{(L)} \left( \frac{\partial n_A}{\partial z} \right)^{(L/[B])} = \left( n_A^{(L/[B])} - n_A^{[B] \rightarrow L} \right) \left( u_A^{(L/[B])} - w \right). \quad (3.25)$$

Поскольку расчет ведется по концентрации какого-либо одного компонента, то выражение (3.25) переформулируем для концентрации компонента  $B$ . Воспользуемся тем, что в системе отсчета, связанной с жидкостью, имеет место  $v_A j_A + v_B j_B = 0$ . Кроме того,  $v_A n_A + v_B n_B \equiv 1$ . Поэтому

$$\begin{aligned} -D^{(L)} \left( \frac{\partial n_A}{\partial z} \right)^{(L/[B])} &= j_A^{(L/[B])} = -\frac{v_B}{v_A} j_B^{(L/[B])} = \frac{v_B}{v_A} D^{(L)} \left( \frac{\partial n_B}{\partial z} \right)^{(L/[B])} = \\ &= \left( n_A^{(L/[B])} - n_A^{[B] \rightarrow L} \right) \left( u_A^{(L/[B])} - w \right), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
-D^{(L)}\left(\frac{\partial n_B}{\partial z}\right)^{(L/[B])} &= -\frac{v_A}{v_B}\left(n_A^{(L/[B])} - n_A^{[B]\rightarrow L}\right)\left(u_A^{(L/[B])} - w\right) = \\
&= -\left(\frac{v_A}{v_B}n_A^{(L/[B])} - \frac{v_A}{v_B}n_A^{[B]\rightarrow L}\right)\left(u_A^{(L/[B])} - w\right).
\end{aligned}$$

Таким образом,

$$-D^{(L)}\left(\frac{\partial n_B}{\partial z}\right)^{(L/[B])} = \left(n_B^{(L/[B])} - n_B^{[B]\rightarrow L}\right)\left(u_A^{(L/[B])} - w\right). \quad (3.26)$$

Средние по частицам скорости диффузионного движения атомов на межфазных границах жидкость/кристалл, входящие в выражения (3.24) и (3.26) равны скоростям перемещения самих границ, то есть, с учетом (3.6)

$$u_B^{(L/[A])} = \frac{dz^{(L/[A])}}{dt} = \frac{\lambda^{(L/[A])}}{2t}, \quad u_A^{(L/[B])} = \frac{dz^{(L/[B])}}{dt} = \frac{\lambda^{(L/[B])}}{2t}. \quad (3.27)$$

Действительно, если бы средняя скорость частиц на границе превышала бы скорость границы, то наблюдалась бы диффузия в твердую фазу. В предыдущем разделе показано, что диффузией в твердую фазу можно пренебречь. Если бы средняя скорость частиц на границе была бы меньше скорости границы, то происходило бы обеднение со временем прилегающего к границе вещества соответствующими атомами. Однако, как показано выше, граница представляет собой изоконцентрационную плоскость, то есть концентрация на ней постоянна во времени.

Теперь, с учетом (3.17), (3.21) и (3.27), выражения (3.24) и (3.26) примут вид

$$\begin{aligned}
-\frac{Q_B}{\sqrt{\pi}}\exp\left[-\left(\psi^{(L/[A])}\right)^2\right] &= \left(n_B^{(L/[A])} - n_B^{([A]\rightarrow L)}\right)\psi^{(L/[A])}, \\
-\frac{Q_B}{\sqrt{\pi}}\exp\left[-\left(\psi^{(L/[B])}\right)^2\right] &= \left(n_B^{(L/[B])} - n_B^{([B]\rightarrow L)}\right)\psi^{(L/[B])}.
\end{aligned} \quad (3.28)$$

Система уравнений (3.22), (3.28) связывает между собой величины, характеризующие рост жидкой фазы при контактном плавлении в нестационарно-диффузионном режиме.

Альтернативную замкнутую систему можно получить, воспользовавшись законом сохранения вещества: количество  $k$ -го компонента в жидкой прослойке

равно количеству этого компонента в расплавившихся частях исходных образцов.

Для компонента  $B$  имеем

$$\int_{z^{(L/[A])}}^{z^{(L/[B])}} n_B dz = n_B^{[B] \rightarrow L} \left( z^{(L/[B])} - z_0 \right) - n_B^{[A] \rightarrow L} \left( z^{(L/[A])} - z_0 \right). \quad (3.29)$$

Делением выражения (3.29) на  $2D\sqrt{t}$  перейдем к переменным  $\psi$

$$\int_{\psi^{(L/[A])}}^{\psi^{(L/[B])}} n_B d\psi = n_B^{[B] \rightarrow L} \psi^{(L/[B])} - n_B^{[A] \rightarrow L} \psi^{(L/[A])}. \quad (3.30)$$

Уравнение (3.30) может быть получено непосредственно из уравнений (3.28) с учетом (3.21).

### ***3.4. Измерение диффузионных характеристик в расплавах системы висмут–таллий***

Применим полученную систему уравнений для оценки концентрационной зависимости коэффициентов диффузии в системе висмут–таллий.

Изучение строения и свойств жидких металлов продолжает оставаться актуальным разделом физики конденсированного состояния. Одним из структурно-чувствительных свойств является диффузия. Изучение диффузионных процессов в сочетании с другими данными может дать ценную информацию о строении материалов. При изучении диффузионных процессов в центре внимания находится коэффициент диффузии  $D$ . Численные значения коэффициента диффузии, полученные в эксперименте, позволяют судить об адекватности теоретических представлений о строении и динамических характеристиках металлических расплавов. Знание коэффициентов диффузии позволяет оптимизировать технологические процессы, такие как реактивная пайка, гомогенизация сплавов, использование тиксотропных состояний, зонная плавка.

При описании диффузионных процессов в жидких металлах часто используют понятия, сформировавшиеся в рамках описания диффузии в кристаллах. При этом игнорируются существенные различия кристаллического и жидкого состояний. Действительно, в кристаллах осуществляется вакансионный

механизм диффузии, Поэтому рассмотрение диффузии в кристаллах с двумя типами атомов требует учета наличия третьего компонента – вакансий. В жидкостях диффузия происходит по кооперативному механизму [80], что позволяет в указанном случае считать систему двухкомпонентной.

Диффузия представляет собой перемещение атомов в результате их теплового движения. Поэтому диффузионные потоки следует рассматривать относительно исследуемого вещества, исключая тем самым потоки недиффузионной природы. Можно показать, что коэффициенты диффузии атомов  $A$  и  $B$  в двухкомпонентных жидкостях не являются независимыми, то есть выражаются друг через друга [79, 81]. Вместе с тем привязка диффузионного потока к веществу также требует уточнения. Применяемую систему отсчета следует связать с той или иной характеристикой вещества. Например, при рассмотрении диффузии в кристаллах систему отсчета удобно связать с кристаллической решеткой (система Хитторфа [79]). Заметим, что указанная система отсчета в общем случае не идентична лабораторной системе в силу существования эффекта Киркендалла – Смайгельскаса.

Описание диффузии в двухкомпонентной жидкости наиболее просто выглядит в системе, определяемой балансом потоков объемов компонентов (система Фика [79]), которая применялась при выводе базовых соотношений в разделе 3.3.

Коэффициент диффузии зависит от температуры и концентрации. Зависимость от температуры активно исследуется как теоретически, так и экспериментально. Что касается концентрационной зависимости коэффициентов диффузии в жидкостях, то теория отсутствует, а экспериментальных работ недостаточно. Последнее связано, в частности, с низкой точностью измерений. Обычно для выявления концентрационной зависимости  $D$  необходимо получить концентрационное распределение компонентов в диффузионной зоне и затем измерить градиент концентрации вдоль диффузионной зоны. При этом существует, помимо прочих, два существенных источника погрешностей измерений. Во-первых, нахождение производных по кривой распределения само

по себе происходит с большими ошибками. Во-вторых, концентрационное распределение обычно измеряют после кристаллизации первоначально жидкой диффузионной зоны. Кристаллизация неизбежно связана с ликвацией, ведущей к искажению исходного распределения. Поэтому поиск альтернативных методик, позволяющих получить концентрационную зависимость коэффициента диффузии в двухкомпонентном жидком расплаве является актуальной задачей. В этом разделе изложен метод оценки зависимости  $D$  от концентрации в системе Bi–Tl при температуре 473 К по результатам контактного плавления.

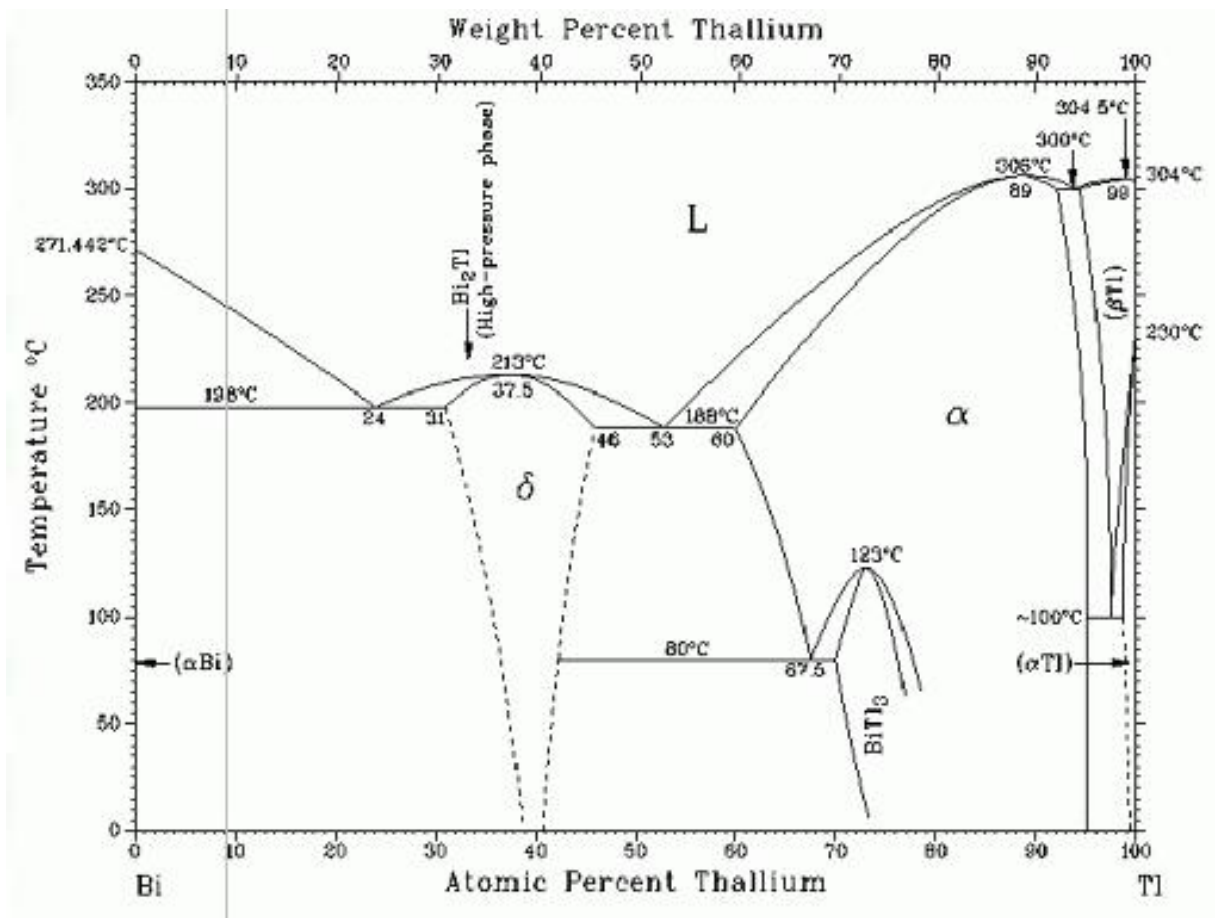


Рисунок 3.10 – Диаграмма состояния системы Bi–Tl [82]

На диаграмме состояния исследуемой системы (Рисунок 3.10) в интервале температур 198–213 °С имеются две области жидкости, разделенные δ-фазой. Именно этим обстоятельством мы воспользовались для получения представлений о концентрационном ходе коэффициента диффузии. Для этого по результатам



контактного плавления пар  $\text{Bi}-\delta$  и  $\delta-\text{Tl}$  были определены коэффициенты диффузии, характеризующие жидкость в двух разных концентрационных областях.

В разделе 3.3 дано описание методики определения коэффициента диффузии при контактном плавлении в нестационарно-диффузионном режиме в приближении независимости коэффициента диффузии и парциальных молярных объемов компонентов от концентрации. Основанием для такого приближения является узость концентрационной протяженности жидкой прослойки, концентрационными границами которой являются ликвидусные составы. Необходимые параметры находим, решая систему уравнений (3.22), (3.28). Парциальные молярные объемы компонентов – висмута и таллия – в жидком состоянии взяты из работ [83, 84].

Система уравнений (3.22), (3.28) решается относительно неизвестных  $P_B$ ,  $Q_B$ ,  $\psi(L/[A])$  и  $\psi(L/[B])$ . Затем находим коэффициент диффузии по формуле

$$D = \left[ \frac{\Delta\lambda}{2(\psi^{(L/[B])} - \psi^{(L/[A])})} \right]^2, \quad (3.31)$$

которая следует из (3.23). Значения  $\Delta\lambda$  получены из опыта и приведены в таблице 3.1. Показанная погрешность измерений кинетического множителя соответствует 95 % доверительной вероятности по всему массиву результатов. Значения коэффициентов диффузии, рассчитанные для двух концентрационных областей, приведены в последней колонке таблицы 3.1. При рассмотрении концентрационного хода  $D$  полученные значения приписываются среднему составу соответствующей жидкой прослойки.

Для более полного представления о концентрационном ходе  $D$  привлечем значения коэффициентов самодиффузии для чистых висмута и таллия. Возможность такого сопоставления основана на том, что для чистых веществ исчезает различие между видами коэффициентов диффузии. В работе [85] измеряли коэффициент самодиффузии жидкого висмута. Результаты аппроксимированы формулой Аррениуса, что позволяет экстраполировать

коэффициент самодиффузии к температуре 483 К. В работе [86] результаты измерения коэффициента самодиффузии жидкого таллия в интервале температур 591–724 К представлены в [86] в виде таблицы. Эти результаты экстраполированы нами к температуре 483 К с помощью формулы Свэлина [87]:  $D = bT^2$ , где  $b$  – постоянная.

Таблица 3.1 – Параметры опытов и результаты образования жидкой прослойки при контактном плавлении в системе Bi–Tl при 483 К

Образец «и»	Образец «v»	$t \cdot 10^{-3}$ , с	$\Delta z$ , мм	$\Delta\lambda \cdot 10^5$ , м/с <sup>1/2</sup>	$\langle \Delta\lambda \rangle \cdot 10^5$ , м/с <sup>1/2</sup>	$D \cdot 10^9$ , м <sup>2</sup> /с
Bi <sub>0,625</sub> Tl <sub>0,375</sub>	Tl	1,200	3,001	8,66	8,61±0,04	1,82
Bi <sub>0,625</sub> Tl <sub>0,375</sub>	Tl	1,200	2,964	8,56		
Bi <sub>0,625</sub> Tl <sub>0,375</sub>	Tl	1,200	3,975	8,59		
Bi <sub>0,625</sub> Tl <sub>0,375</sub>	Tl	1,200	2,994	8,64		
Bi	Bi <sub>0,625</sub> Tl <sub>0,375</sub>	3,300	4,101	7,14	7,09±0,04	1,41
Bi	Bi <sub>0,625</sub> Tl <sub>0,375</sub>	1,800	3,002	7,08		
Bi	Bi <sub>0,625</sub> Tl <sub>0,375</sub>	1,800	2,993	7,06		

В таблице:  $t$  – продолжительность отжига,  $\Delta z$  – протяженность жидкой прослойки,  $\Delta\lambda$  – кинетический множитель.

Совокупность результатов наших измерений и литературных данных по самодиффузии показана на рисунке 3.11. Имеющиеся экспериментальные результаты по концентрационной зависимости коэффициентов диффузии свидетельствуют о возможности различных видов этой зависимости или отсутствии таковой. Можно указать, что концентрационный ход  $D$ , подобный изображенному на рисунке 3.11, наблюдался, например, в системе Pb–Bi при 500°C [88]. Заметим, что диаграммы состояния систем Bi–Tl и Pb–Bi различны, –

в отличие от системы Вi–Тl в системе Рb–Вi не образуются конгруэнтно плавящиеся интерметаллиды.

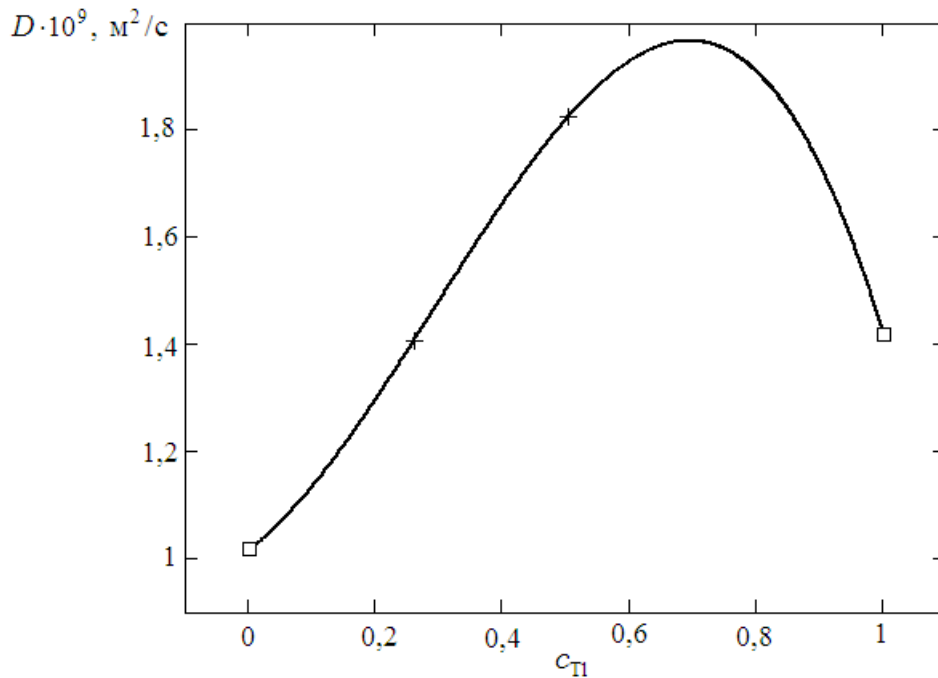


Рисунок 3.11– Концентрационная зависимость коэффициента диффузии в жидких растворах системы Вi–Тl при 483 К по результатам контактного плавления (+) и литературным источникам [85, 86] (□)

Таким образом, с помощью контактного плавления удастся получить представление о концентрационном ходе коэффициента диффузии в жидкометаллической системе. Полученный результат позволяет сделать оценку физической природы частиц, осуществляющих перенос вещества в процессе диффузии. Для этого воспользуемся соотношением Стокса-Эйнштейна:

$$D^* = \frac{kT}{4\pi\eta r}, \quad (3.32)$$

где  $D^*$  – коэффициент самодиффузии;  $k$  – постоянная Больцмана;  $\eta$  – динамическая вязкость;  $r$  – радиус диффундирующей частицы. Коэффициент «4» применяют при описании диффузии, в то время как для описания движения макроскопических тел в вязкой среде, например, броуновских частиц, используют коэффициент «6» [87].

Коэффициент самодиффузии  $D^*$  экспериментально получают, исследуя процесс распространения радиоактивных изотопов в химически однородной среде. Мы, для получения  $D^*$ , воспользуемся связью этой величины с коэффициентом диффузии  $D$ .

Диффузия компонента  $k$  идет за счет наличия градиента химического потенциала  $\mu_k$ . Плотность потока компонента  $k$  в двухкомпонентной жидкости

$$j_k^{(F)} = -L_k^{(F)} \frac{\partial \mu_k}{\partial z}, \quad (3.33)$$

где  $L_k^{(F)}$  – коэффициент Онзагера. Запишем химический потенциал в виде  $\mu_k = \mu_k^0 + RT \ln a_k$ , где  $\mu_k^0$  – стандартная часть химического потенциала, независимая от концентрации,  $a_k$  – активность компонента  $k$ . Подставив выражение для химического потенциала в (3.33), получим

$$j_k^{(F)} = -L_k^{(F)} RT \frac{d \ln a_k}{dz} = -L_k^{(F)} RT \frac{d \ln a_k}{d \varphi_k} \frac{d \varphi_k}{dz} = -L_k^{(F)} \frac{RT}{n_k} \frac{d \ln a_k}{d \ln \varphi_k} \frac{dn_k}{dz}, \quad (3.34)$$

где  $\varphi_k = \frac{n_k v_k}{\sum n_k v_k} = n_k v_k$  – объемная доля компонента  $k$ . В (3.34) использовано ранее

принятое приближение  $v_k = \text{idem}$ . Из сравнения (3.34) с первым законом Фика

$$j_k^{(F)} = -D_k^{(F)} \frac{\partial n_k}{\partial z}, \quad (3.35)$$

имеем

$$D_k^{(F)} = L_k^{(F)} \frac{RT}{n_k} \frac{d \ln a_k}{d \ln \varphi_k}. \quad (3.36)$$

Для идеального раствора  $a_k = \varphi_k$ , а коэффициент диффузии идентичен коэффициенту самодиффузии, поэтому (3.36) можно представить в виде

$$D_k^{(F)} = D_k^* \frac{d \ln a_k}{d \ln \varphi_k}. \quad (3.37)$$

Сведения об активности таллия в расплавах Вi–Тl были взяты из работы [89], где представлены результаты измерения ЭДС в виде линейных зависимостей от температуры в интервале концентраций 0,1–0,9 Тl и интервале температур 667–1183 К. Эти данные экстраполированы нами к 483 К, что позволило рассчитать

коэффициенты активности компонентов, необходимые для расчетов по формуле (3.37).

Таблица 3.2 – Результаты расчета коэффициентов самодиффузии и радиуса диффундирующих частиц для некоторых составов системы Bi–Tl при температуре 483 К

Доля атомов таллия в сплаве	Коэффициент самодиффузии атомов Bi, $10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$	Коэффициент самодиффузии атомов Tl, $10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$	Радиусы частиц по справочным данным [91, 92], нм	Радиусы частиц Bi по формуле (3.32), нм	Радиусы частиц Tl по формуле (3.32), нм
0,26	0,65	0,74	Мет. радиус Bi 0.182 Радиус $\text{Bi}^{3+}$ 0,120	3 0,3	9 0,2
0,50	0,61	0,70	Кристаллич. радиус Tl 0.171 Радиус $\text{Tl}^{3+}$ 0.105	0 0,3	6 0,2

Для расчета радиуса диффундирующих частиц по формуле (3.32) необходимо данные по вязкости. Мы воспользовались данными работы [90], экстраполировав их к температуре 483 К и рассматривая концентрационную зависимость как аддитивную. Результаты расчетов приведены в таблице 3.2.

Таким образом, 1) применен новый метод оценки концентрационной зависимости коэффициента диффузии в металлическом расплаве; 2) на основе полученных результатов оценены радиусы диффундирующих частиц.

### 3.5. Основные результаты главы 3

Показана невозможность образования насыщенных твердых растворов и промежуточных фаз солидусного состава при конкурентном росте

промежуточной жидкой фазы в результате контактного плавления в нестационарно-диффузионном режиме.

В двух альтернативных вариантах получена система уравнений, связывающая параметры контактного плавления в нестационарно-диффузионном режиме для систем, в которых присутствуют промежуточные твердые фазы по обе стороны от жидкой фазы.

Разработана и применена методика, позволившая оценить концентрационный ход коэффициента диффузии в жидкой фазе без определения градиента концентрации в исследуемой жидкости на примере системы висмут-таллий.

#### ***4. ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦ КРИСТАЛЛ/РАСПЛАВ ПРИ КОНТАКТНОМ ПЛАВЛЕНИИ***

С целью проверки соответствия концентрационного интервала жидкой прослойки области гомогенности жидкой фазы на диаграмме состояния экспериментально исследовано контактное плавление в двухкомпонентных системах с различными типами диаграмм состояния. Для решения поставленной задачи исследовали кинетику роста жидкой прослойки в зависимости от состава приводимых в контакт твердых образцов. Состав образцов изменяли в пределах гомогенности существующих при температуре диффузионного отжига твердых фаз. Нормировку базовой системы уравнений производили по результатам исследования контактного плавления образцов, составы которых близки к солидусным.

На основе полученных экспериментальных результатов построена модель процессов, происходящих на межфазной границе жидкость/кристалл и позволяющая объяснить сочетание невозможности образования пересыщенных твердых растворов или промежуточных твердых фаз солидусного состава за счет диффузии атомов из жидкости в твердые исходные образцы с соответствием концентрационного интервала жидкой прослойки интервалу гомогенности жидкой фазы на равновесной диаграмме состояния.

##### ***4.1. Простая эвтектическая система свинец–олово***

Здесь приведены результаты экспериментального исследования системы свинец–олово [93, 94, 95].

Диаграмма состояния системы свинец–олово [67] показана на рисунке 3.4. Согласно [96] температура плавления эвтектики этой системы равна 456 К.

Растворимость атомов олова в твердом свинце при этой температуре достигает 28,1 % олова, а растворимость атомов свинца в твердом олове – 1,3 % свинца.

Применяли методику контактного плавления, описанную в главе 2. Диффузионный отжиг осуществлялся при температуре термостата 463 К. Продолжительность диффузионного отжига обычно составляла три часа. За это время протяженность жидкой прослойки достигает ~2,5 мм. Во всех опытах образец  $\beta$ -фазы представлял собой чистое олово. Состав  $\alpha$ -фазы в разных опытах изменялся от чистого свинца до твердого раствора с 24,8 % олова (первая колонка таблицы 4.1).

В целях выяснения влияния степени гомогенности твердых растворов на результаты контактного плавления некоторые образцы твердого раствора с 24,8 % олова перед приведением в контакт с чистым оловом подвергали отжигу при 463 К в течение 8 часов. Зависимости результатов от предварительной термообработки образцов не выявлено.

Далее с помощью индексов (*exp*) и (*comp*) будем различать измеряемые и рассчитываемые кинетические множители соответственно.

Результаты измерений кинетического множителя  $\Delta\lambda_{\text{exp}} = \lambda^{(L/\beta)} - \lambda^{(L/\alpha)}$ , характеризующего рост жидкой прослойки, приведены во втором столбце таблицы 4.1 и на рисунке 4.1. Результаты линейной аппроксимации  $\Delta\lambda_{\text{exp}}$  как функции состава твердого раствора олова в свинце, полученной методом наименьших квадратов, приведены в третьей колонке таблицы. На рисунке 4.1 та же аппроксимация представлена 95 % доверительной областью (затемненная полоса), границы которой рассчитаны согласно рекомендациям [97].

На основе системы уравнений (3.22), (3.28) произведем расчет кинетического множителя  $\Delta\lambda_{\text{comp}}$ . При этом будем исходить из предположения о равенстве составов жидкой прослойки на границах с твердыми образцами ликвидусным значениям диаграммы состояния при температуре опытов. Сравнение получаемых при этом результатов с результатами эксперимента  $\Delta\lambda_{\text{exp}}$  покажет адекватность сделанного предположения.



Таблица 4.1 – Результаты измерений и расчетов величин, характеризующих рост жидкой прослойки при контактном плавлении в системе свинец–олово при температуре 463 К

Молярная доля олова в $\alpha$ твердом растворе, $c_{\text{Sn}}^{(\alpha)}$	Результаты измерения кинетического множителя $\Delta\lambda_{\text{exp}} \times 10^5$ , м/с <sup>1/2</sup>	Результаты линейной аппроксимации данных опыта методом наименьших квадратов и границы 95% доверительного интервала, $\Delta\lambda_{\text{ism}} \times 10^5$ , м/с <sup>1/2</sup>	Коэффициент диффузии в жидкой прослойке, $D^{(L)} \times 10^9$ , м <sup>2</sup> /с	Результаты расчета кинетического множителя для жидкой прослойки, соответствующей интервалу гомогенности жидкой фазы на диаграмме состояния, $\Delta\lambda_{\text{comp}} \times 10^5$ , м/с <sup>1/2</sup>
0,248	2,56	2,54±0,05	0,84±0,02	2,56
	2,55			
	2,58			
	2,56			
0,178	2,40	2,50±0,04	– " –	2,51
	2,47			
	2,47			
0,115	2,54	2,46±0,03	– " –	2,47±0,02
	2,50			
	2,43			
0,059	2,36	2,43±0,04	– " –	2,44
	2,37			
	2,48			
0	2,41	2,40±0,05	– " –	2,41
	2,31			
	2,41			
	2,52			

Так как растворимость свинца в твердом олове сравнительно мала, то отклонение состава жидкости на границе с оловом не может заметно отличаться от ликвидусного значения равновесной диаграммы состояния при данной температуре. Поэтому в расчетах принято, что молярная доля свинца в жидкости на границе с оловом равна ликвидусному значению при 463 К, то есть  $c_{\text{Pb}}^{(L/\beta_s)} = 0,219$  [97]. Для расчета парциальных молярных объемов компонентов использовались результаты [98]. Экстраполяция этих результатов к температуре 463 К приводит к значениям:  $v_{\text{Pb}}^{(L)} = 1,913 \cdot 10^{-5}$  и  $v_{\text{Sn}}^{(L)} = 1,695 \cdot 10^{-5}$  м<sup>3</sup>/моль.

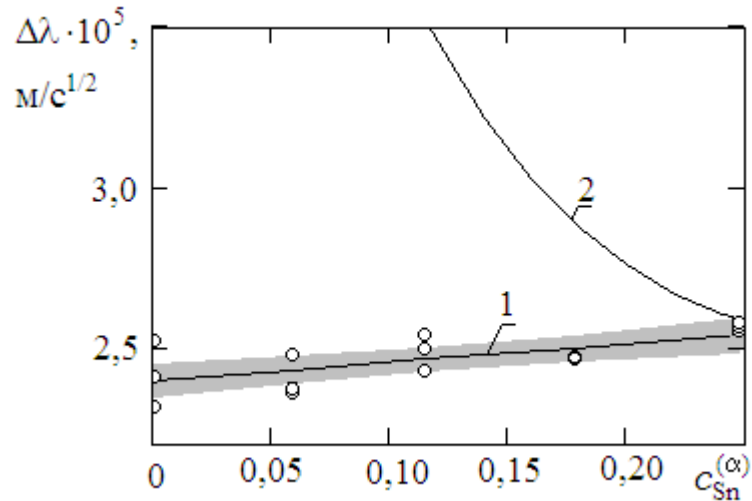


Рисунок 4.1 – Кинетический множитель, характеризующий рост жидкой прослойки при контактном плавлении в системе свинец–олово при температуре 463 К в зависимости от состава  $\alpha$ -фазы.  $\circ$  – результаты измерений, затемненная полоса – 95 % доверительная область, характеризующая результаты измерений, 1 и 2 – результаты расчета в предположении равенства состава жидкости на границе с  $\alpha$  твердым раствором значению, соответствующему стабильному  $c_{\text{Sn}}^{(L/\alpha)} = c_{\text{Sn}}^{(L/\alpha_s)}$  и метастабильному  $c_{\text{Sn}}^{(L/\alpha)} = c_{\text{Sn}}^{(L/\alpha_m)}$  ликвидусу при температуре опыта соответственно

Для указанных расчетов необходимо знание коэффициента диффузии  $D^{(L)}$ . Поэтому, на первом этапе расчетов получили значение коэффициента диффузии для расплавов свинец–олово при 463 К. Для этого воспользовались результатами контактного плавления между  $\alpha$  твердым раствором с 24,8 % олова и чистым оловом. Так как состав этого твердого раствора близок к предельно возможному при температуре опыта составу твердого раствора, то есть к солидусному составу со стороны свинца, то естественно предположить, что в этом случае ликвидусная концентрация на границе с  $\alpha$ -фазой обеспечивается принудительно. Поэтому приняли, что молярная доля свинца в жидкости на границе с образцом  $\alpha$ -фазы равна соответствующему ликвидусному значению при 463 К, то есть  $c_{\text{Pb}}^{(L/\alpha)} = 0,280$  [97].

Решение системы уравнений (3.22), (3.28) относительно коэффициента диффузии приводит к результату  $D^{(L)} = (0,84 \pm 0,02) \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ . Указанная здесь погрешность представляет собой 95% доверительную границу и учитывает только

погрешность измерения кинетического множителя  $\Delta\lambda_{\text{exp}}$  при данном составе  $\alpha$

твёрдого раствора:  $\delta D^{(L)} = \frac{\delta(\Delta\lambda_{\text{exp}})}{\Delta\lambda_{\text{exp}}} D^{(L)}$ . Полученный коэффициент диффузии

сопоставим с результатами [99], где представлены результаты измерения коэффициента диффузии в расплавах свинец–олово при температурах от 500 до 1000 К для нескольких составов от 17,6 до 33,9 % свинца и выяснено отсутствие значимой концентрационной зависимости коэффициента диффузии. Экстраполяция результатов [99] к температуре 463 К приводит к значению  $D = (0,92 \pm 0,12) \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ , что в пределах погрешности совпадает с нашим результатом.

На втором, заключительном, этапе с помощью системы уравнений (3.22), (3.28) произведен расчет кинетического множителя  $\Delta\lambda_{\text{comp}}$  для различных составов  $\alpha$  твёрдого раствора. При вычислении  $\Delta\lambda$  применили коэффициент диффузии, полученный на первом этапе расчетов. В процессе получения результатов воспользовались нечувствительностью коэффициента диффузии в расплавах свинец–олово к составу жидкости, выявленной в работе [99].

Результаты вычислений приведены в таблице 4.1 (пятая колонка) и на рисунке 4.1 (линия 1). Рассчитанные значения  $\Delta\lambda_{\text{comp}}$  лежат внутри 95 % доверительной области аппроксимации опытных значений  $\Delta\lambda_{\text{exp}}$ , что свидетельствует об адекватности исходного предположения о соответствии концентрационного интервала жидкой прослойки интервалу гомогенности жидкой фазы при температуре опыта на диаграмме состояния.

В целях демонстрации чувствительности результата расчета  $\Delta\lambda_{\text{comp}}$  к составу жидкости на границе с  $\alpha$ -фазой вычислены кинетические множители для случая, когда жидкость со стороны  $\alpha$ -фазы ограничена метастабильным ликвидусом  $c_{\text{Sn}}^{(L/\alpha_m)}$ .

Схема определения  $c_{\text{Sn}}^{(L/\alpha_m)}$  для случая, когда образец  $\alpha$ -фазы представляет собой чистое вещество  $A$ , показана на рисунке 3.3. Аналогично определяются значения  $c_{\text{Sn}}^{(L/\alpha_m)}$  для твёрдых растворов. Для расчета использованы значения

термодинамических величин для чистых свинца и олова из справочника [100]. Функции смешения взяты из [97]. Среди этих данных отсутствуют данные по энтропии смешения твердых растворов олова в свинце. Необходимые значения получены с использованием диаграммы состояния [67]. Энтропия смешения твердых растворов олова в свинце была представлена в виде

$$\Delta S^{(S)} = c_{\text{Sn}}(1 - c_{\text{Sn}})(s_0 + s_1 c_{\text{Sn}}), \quad (4.1)$$

где  $s_0$  и  $s_1$  – коэффициенты, подлежащие определению. Энергии Гиббса твердых и жидких растворов соответственно имеют вид

$$\begin{aligned} G^{(S)}(T, c_{\text{Sn}}) &= (1 - c_{\text{Sn}})G_{\text{Pb}}^{(S)}(T) + c_{\text{Sn}}G_{\text{Sn}}^{(S)}(T) + \Delta H^{(S)}(c_{\text{Sn}}) - T \cdot \Delta S^{(S)}(c_{\text{Sn}}), \\ G^{(L)}(T, c_{\text{Sn}}) &= (1 - c_{\text{Sn}})G_{\text{Pb}}^{(L)}(T) + c_{\text{Sn}}G_{\text{Sn}}^{(L)}(T) + \Delta H^{(L)}(c_{\text{Sn}}) - T \cdot \Delta S^{(L)}(c_{\text{Sn}}), \end{aligned} \quad (4.2)$$

где  $G_k^{(i)}(T)$  – энергия Гиббса  $k$ -го компонента в  $i$ -м фазовом состоянии при температуре  $T$ ,  $\Delta H^{(i)}(c_{\text{Sn}})$  и  $\Delta S^{(i)}(c_{\text{Sn}})$  – энтальпия и энтропия смешения.

Точки касания общей касательной к двум кривым (4.2) указывают составы солидуса и ликвидуса, находящиеся в равновесии при температуре  $T$ . Используем данные диаграммы состояния (см. Рисунок 3.4), согласно которой изотерма  $T = 463$  К (температура отжига) со стороны свинца пересекает солидус при  $c_{\text{Sn}}^{([\text{Pb}]/L)} = 0,274$  и ликвидус – при  $c_{\text{Sn}}^{(L/[\text{Pb}])} = 0,706$ . Система уравнений для нахождения неизвестных коэффициентов, входящих в формулу (4.1), примет вид

$$\begin{aligned} G^{(S)}(T, c_{\text{Sn}}^{([\text{Pb}]/L)}) - G^{(L)}(T, c_{\text{Sn}}^{(L/[\text{Pb}])}) &= \frac{\partial G^{(S)}(T, c_{\text{Sn}})}{\partial c_{\text{Sn}}} \Big|_{c_{\text{Sn}} = c_{\text{Sn}}^{([\text{Pb}]/L)}} \left( c_{\text{Sn}}^{([\text{Pb}]/L)} - c_{\text{Sn}}^{(L/[\text{Pb}])} \right), \\ \frac{\partial G^{(S)}(T, c_{\text{Sn}})}{\partial c_{\text{Sn}}} \Big|_{c_{\text{Sn}} = c_{\text{Sn}}^{([\text{Pb}]/L)}} &= \frac{\partial G^{(L)}(T, c_{\text{Sn}})}{\partial c_{\text{Sn}}} \Big|_{c_{\text{Sn}} = c_{\text{Sn}}^{(L/[\text{Pb}])}}. \end{aligned} \quad (4.3)$$

В результате получили энергии Гиббса твердых растворов на основе свинца и жидких растворов, которые показаны на рисунке 4.2.

Результаты расчетов  $\Delta \lambda_{\text{comp}}$  с применением метастабильного ликвидуса  $c_{\text{Sn}}^{(L/\alpha_m)}$  для контактного плавления твердых растворов различного состава с оловом показаны на рисунке 4.1 линией 2. Видно, что по мере уменьшения доли олова в  $\alpha$  твердом растворе рассчитанный кинетический множитель  $\Delta \lambda_{\text{comp}}$  для

метастабильной границы  $L/\alpha$  все более существенно отклоняется от опытных значений  $\Delta\lambda_{\text{exp}}$ .

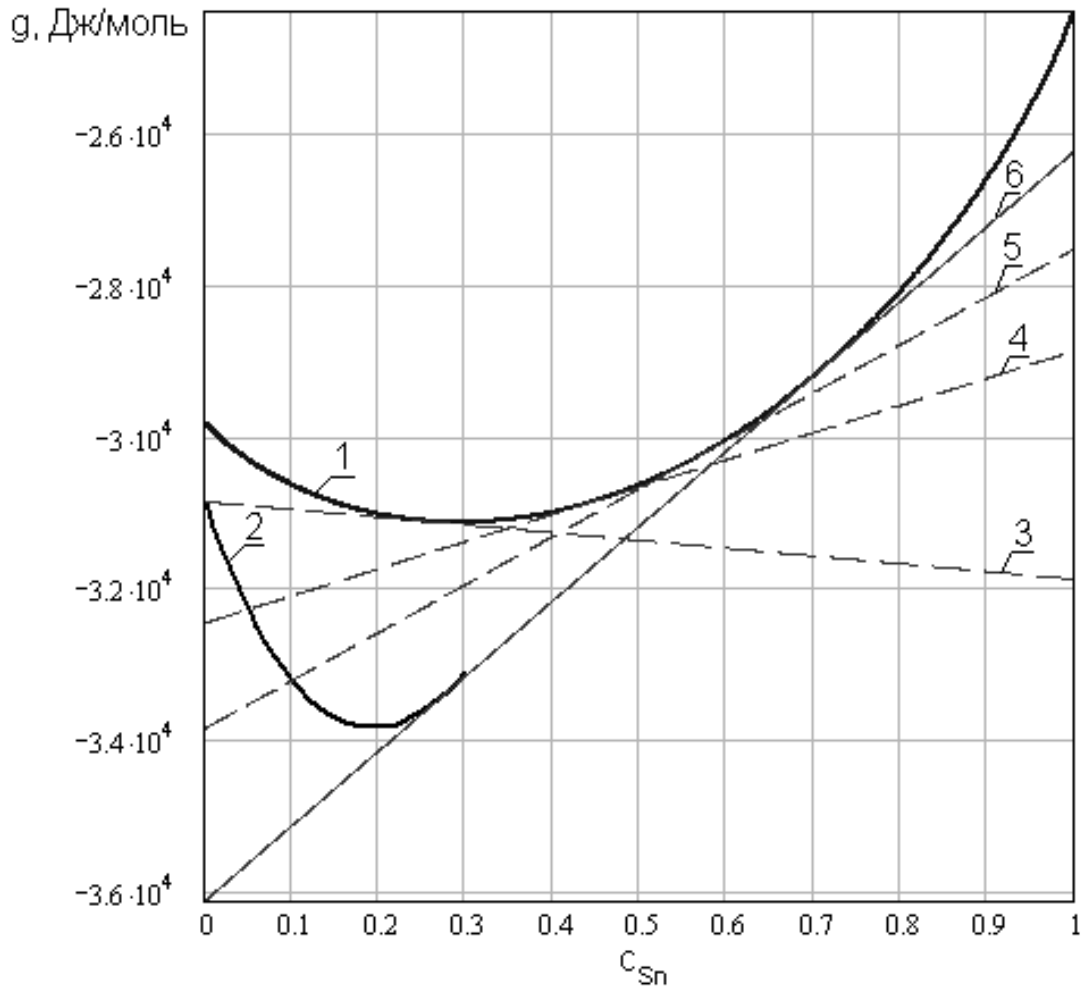


Рисунок 4.2 – Молярные энергии Гиббса жидких (линия 1) и твердых (линия 2) растворов системы Pb–Sn при 463 К по термодинамическим данным [100, 93] с коррекцией по диаграмме состояния [67]. Точки касания прямых 3–5 линии 1 соответствуют составам метастабильных жидких растворов  $c_{\text{Sn}}^{(L/\alpha_m)}$  равновесных по отношению к неравновесным составам твердых растворов на основе свинца, которые соответствуют точкам пересечения прямых 3–5 с линией 2. Точки касания прямой 6 с линиями 1 и 2 дают равновесные значения ликвидуса и солидуса, соответственно

Таким образом, состав жидкости на границе с твердым образцом совпадает с ликвидусным значением при температуре диффузионного отжига:

$$c_{\text{Sn}}^{(L/\alpha)} = c_{\text{Sn}}^{(L/\alpha_s)}.$$

#### 4.2. Система с односторонним расположением промежуточных твердых фаз по отношению к эвтектике: олово–таллий

В предыдущем разделе с помощью методики сравнения результатов контактного плавления между образцами с изменением состава исследована простая эвтектическая система, то есть система, не содержащая промежуточных твердых фаз. В этом случае изменение состава исходных твердых образцов возможно только в пределах области твердых растворов. В частности, в исследованной системе свинец–олово при температуре исследования составляет около 25%.

Естественно, что расширение области применимости разработанной методики определения граничного состава жидкой прослойки приводит, во-первых, к применению других, помимо твердых растворов, гомогенных сплавов, присутствующих на диаграмме состояния исследуемой системы, и, во-вторых, к расширению концентрационного интервала используемых твердых образцов.

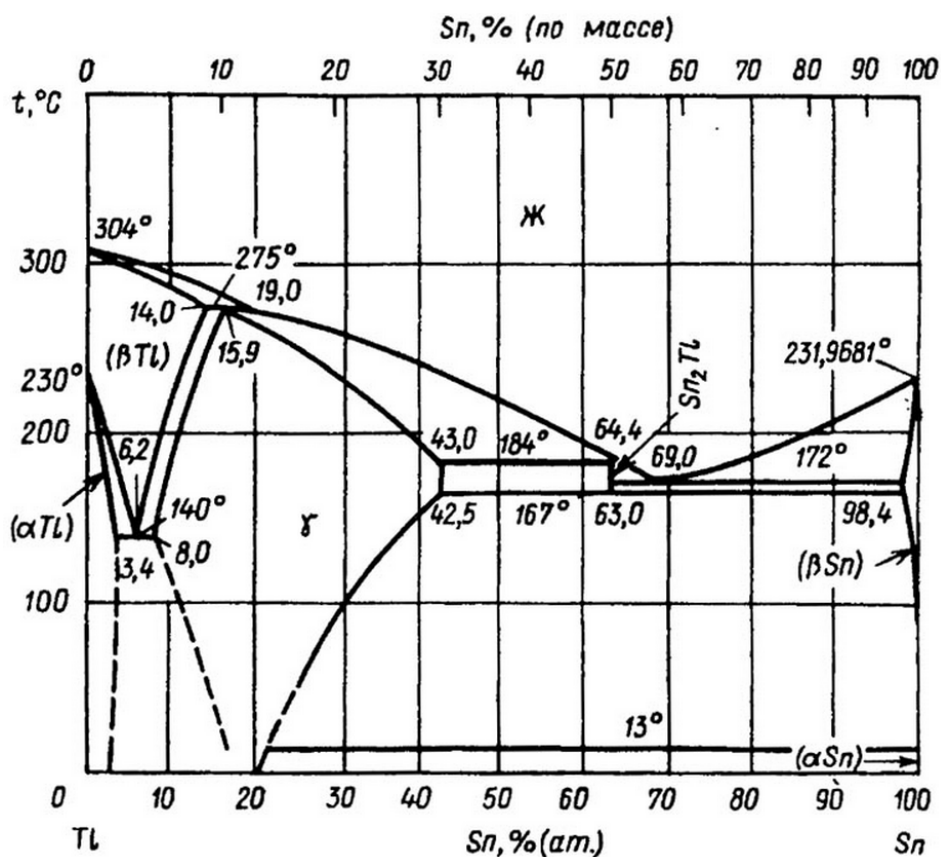


Рисунок 4.3 – Диаграмма состояния системы олово–таллий [101]

Перечисленным требованиям удовлетворяет система олово–таллий, содержащая широкую область существования промежуточной  $\gamma$ -фазы.

При планировании эксперимента возникли определенные затруднения с выбором диаграммы состояния этой системы. Первоначально планирование происходило с опорой на диаграмму состояния, рекомендуемую в популярном справочнике [101] (Рисунок 4.3), которая получена в работе [102]. В соответствии с этой диаграммой в рассматриваемой системе в интервале температур 167–184 С (440–457 К) существует фаза  $\text{Sn}_2\text{Tl}$ .

Контактное плавление осуществлялось при температуре 455 К. Была сделана попытка использовать фазу  $\text{Sn}_2\text{Tl}$  для существенного расширения концентрационной области исследований. Однако разработанным и запатентованным нами методом [65], описание которого приведено в разделе 2.4, было установлено, что при температуре исследования 455 К жидкость может находиться в равновесии с  $\gamma$ -фазой, а указанной на диаграмме [101] фазы  $\text{Sn}_2\text{Tl}$  не существует. Выяснилось, что более поздние исследования рассматриваемой системы привели к пересмотру некоторых особенностей диаграммы состояния исследуемой системы. Нашим результатам в большей мере соответствует диаграмма, представленная в [103] и приведенная на рисунке 4.4. В соответствии с этой диаграммой помимо  $\gamma$ -фазы с широкой областью гомогенности существует фаза  $\text{SnTl}$ . Помимо разночтений в составе этой фазы по сравнению с указанной в [101], фаза  $\text{SnTl}$  распадается на  $\gamma$ -фазу и жидкость уже при 452 К, то есть при температуре проведения наших исследований 455 К уже не существует, что соответствует нашим выводам. Естественно, что изменение характеристик твердой промежуточной фазы приводит к изменению и эвтектической точки и линии ликвидуса в этой системе.

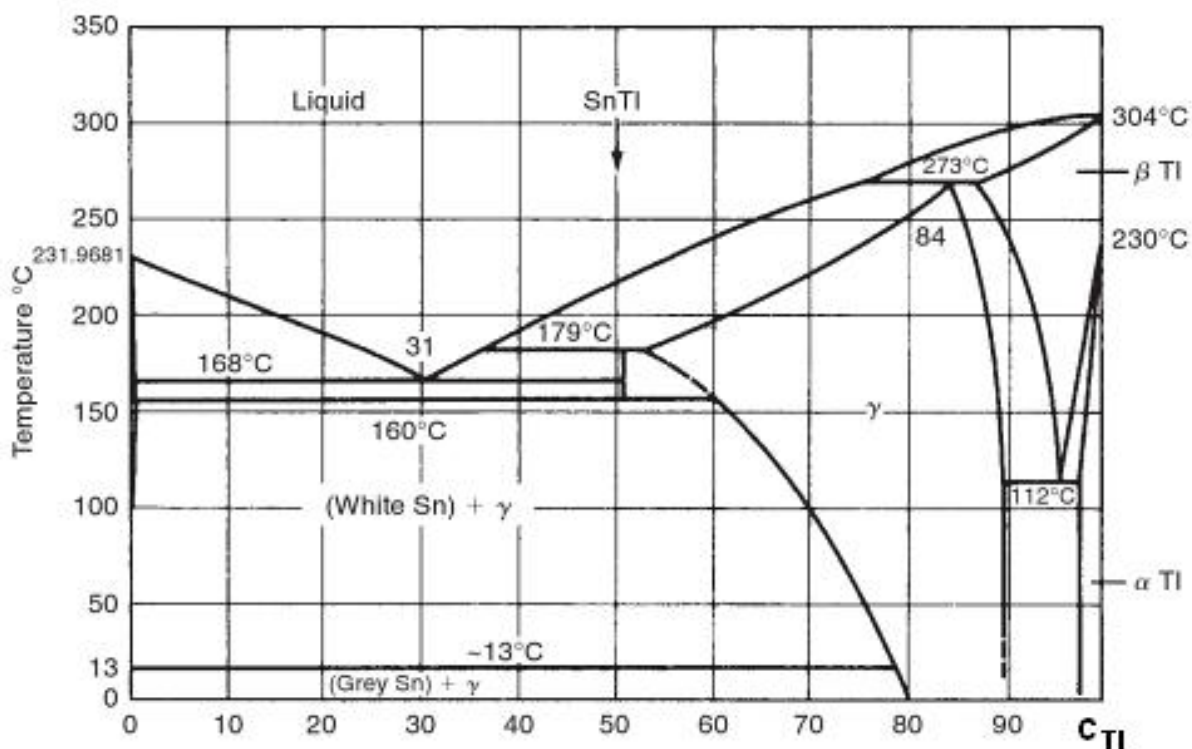


Рисунок 4.4 – Диаграмма состояния системы олово–таллий [103]

Диаграмма [103] (Рисунок 4.4) показывает наличие в системе эвтектики, двух перитектик, эвтектоида и двух инконгруэнтно плавящихся твердых промежуточных фаз. Между жидкой фазой и твердыми растворами на основе олова нет промежуточных фаз. Применяли металлы марок ОВЧ и Тл–00. Контактное плавление проводили при температуре термостата 455 К, что выше эвтектической на 14 К [100]. После пересечения жидкой фазы в сторону таллия изотерма 455 К пересекает промежуточную фазу SnTl с очень узким интервалом гомогенности,  $\gamma$ -фазу с очень широким интервалом гомогенности и два участка твердых растворов на основе  $\beta$ -таллия и  $\alpha$ -таллия.

В главе 3 было показано, что при конкурентном росте жидкой фазы промежуточная твердая фаза не может образоваться путем диффузии чужеродных атомов из жидкой фазы в твердую, в данном случае в твердый таллий. В связи с этим актуальна адгезионная гипотеза [22, 32, 33], последовательное применение которой приводит к выводу, что жидкая фаза должна находиться в контакте с неравновесным составом твердого вещества, что одновременно приводит к наличию участка жидкой прослойки с метастабильным, то есть пересыщенным



таллием, составом. Здесь представлены результаты исследования возможности такого контакта при контактном плавлении.

Как и во всех случаях контактного плавления, производимого в нестационарно-диффузионном режиме (раздел 2.1) наблюдали, что рост жидкой прослойки происходил в соответствии с параболическим законом (3.6). Методика расчета концентрационного интервала жидкой прослойки изложена в главе 3.

Исходные данные, результаты измерений и расчетов приведены в таблице 4.2. Образцы [A] во всех опытах представляли собой чистое олово. Составы образцов [B] приведены в первой колонке таблицы и соответствовали при температуре опытов чистому таллию, твердым растворам атомов олова в  $\alpha$ - и  $\beta$ -таллии и  $\gamma$ -фазе (Рисунок 4.3).

Проверяли гипотезу равенства граничных составов жидкой прослойки ликвидусным значениям независимо от состава образца [B]. Для этого сравнивали кинетические множители роста жидкой прослойки  $\Delta\lambda_{\text{exp}}$ , найденные экспериментально, с кинетическими множителями  $\Delta\lambda_{\text{comp}}$ , рассчитанными с помощью системы уравнений (3.22), (3.28) в предположении правомерности рассматриваемой гипотезы.

Результаты измерений показаны на рис. 4.5. Линейная аппроксимация этих результатов методом наименьших квадратов и доверительные интервалы при 95 % доверительной вероятности для исследованных сплавов приведена во второй колонке таблицы 4.2 и на рисунке 4.5 в виде линии.

В расчетах с помощью системы уравнений (3.22), (3.28) значения молярных объемов взяты из [98, 104] для олова и таллия, соответственно, и приняты равными  $v_{\text{Sn}} = 1,694 \cdot 10^{-5}$  и  $v_{\text{Tl}} = 1,796 \cdot 10^{-5}$  м<sup>3</sup>/моль. Значения ликвидусных составов определены графически по [103] (рис. 4.4) и приняты равными  $c_{\text{Tl}}^{(L/[A])} = 0,244$  и  $c_{\text{Tl}}^{(L/[B])} = 0,360$ .

Таблица 4.2 – Результаты измерений и расчетов величин, характеризующих рост жидкой прослойки при контактном плавлении в системе олово–таллий при температуре 455 К

Молярная доля таллия в образце [Tl], $c_{Tl}$	Аппроксимация измерений кинетических множителей, характеризующих рост жидкой прослойки, $\Delta\lambda_{exp} \times 10^5$ , м/с <sup>1/2</sup> , $P = 0,95$	Коэффициент диффузии в жидкой прослойке, $D^{(L)} \times 10^9$ , м <sup>2</sup> /с, $P = 0,95$	Результаты расчета кинетического множителя для жидкой прослойки, $\Delta\lambda_{comp} \times 10^5$ , м/с <sup>1/2</sup> , $P = 0,95$
0,59	3,40±0,06	0,64±0,05	3,40±0,13
0,75	3,11±0,04	– " –	3,03±0,12
0,88	2,92±0,03	– " –	2,87±0,11
0,94	2,84±0,03	– " –	2,82±0,11
0,98	2,80±0,04	– " –	2,79±0,11
1,00	2,77±0,04	– " –	2,78±0,11

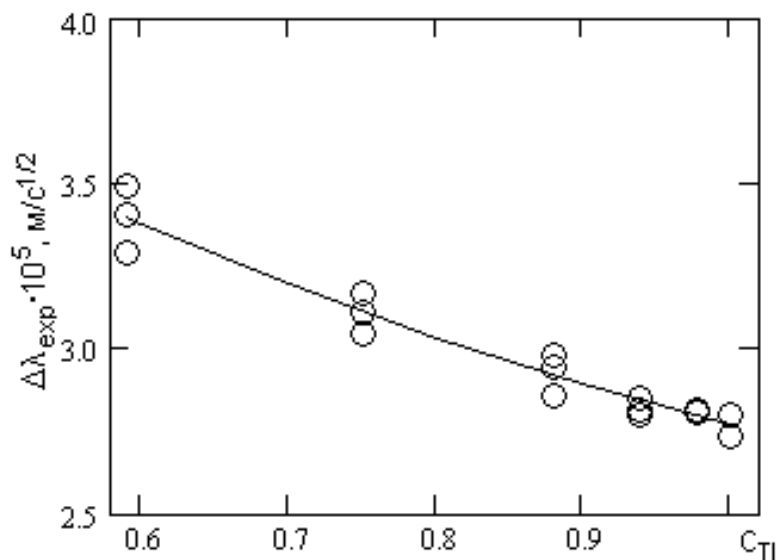


Рисунок 4.5 – Результаты измерения кинетического множителя, характеризующего рост протяженности жидкой прослойки в системе Sn–Tl при 455 К

Для расчета кинетического коэффициента  $\Delta\lambda_{comp}$  с помощью системы уравнений (3.22), (3.28) в качестве нормировочного параметра использовали коэффициент диффузии  $D$ , рассчитанный по результатам контактного плавления

пары Sn–Sn<sub>0,41</sub>Tl<sub>0,59</sub>. Составы исходных образцов этой пары близки к значениям солидусов при температуре опыта, поэтому близкие к ликвидусным значениям составы на границах жидкой прослойки обеспечиваются принудительно. Задав указанные выше значения ликвидусных концентраций и парциальных молярных объемов, получили  $\Psi^{(L/[A])}$  и  $\Psi^{(L/[B])}$ . Затем с помощью формулы (3.31) нашли коэффициент диффузии.

Результат приведен в первой строке третьей колонки таблицы 4.2. Указанная погрешность учитывает только погрешность измерения кинетического множителя  $\Delta\lambda$ .

Далее, используя значение коэффициента диффузии, найденное по результатам измерения кинетического множителя пары Sn–Sn<sub>0,41</sub>Tl<sub>0,59</sub>, вычислили  $\Delta\lambda$  для остальных исследованных пар Sn–[Tl]. Результаты расчетов показаны в четвертой колонке таблицы 4.2. Сравнение этих результатов с результатами измерений, показанных во второй колонке таблицы 4.2, дает основание утверждать, что гипотеза о соответствии концентрационного интервала жидкой прослойки интервалу гомогенности стабильной жидкой фазы при заданной температуре адекватна результатам эксперимента.

Наблюдаемое соответствие при температуре опыта составов жидкости на границе с твердыми фазами значениям ликвидуса возможно только, если по другую сторону межфазной границы – в кристалле – формируется состав, соответствующий солидусу.

### ***4.3. Система с двусторонним по отношению к эвтектике расположением промежуточных твердых фаз: индий-олово***

Рассмотрим процесс роста промежуточной жидкой фазы в двухкомпонентной эвтектической системе In–Sn с промежуточными твердыми фазами лежащими по обе стороны от жидкой фазы [105]. На рисунке 3.6, а представлена диаграмма состояния рассматриваемой системы. Контактное плавление осуществлялось в нестационарно-диффузионном режиме при температуре  $T_0 = 400$  К по методике, описанной в главе 2. Изотерма,

соответствующая температуре исследования  $T_0$ , пересекает на диаграмме состояния области твердого раствора на основе индия (In),  $\beta$ -фазы, жидкого раствора  $L$ ,  $\gamma$ -фазы и твердого раствора на основе олова (Sn).

Для изготовления образцов применяли индий чистотой 99,99 % и олово – 99,999 %. В контакт приводили образцы, составы которых на диаграмме состояния находятся по разные стороны от жидкой фазы. Использовали образцы с различным содержанием компонентов, – от чистых металлов до сплавов, состав которых приближается к солидусу.

Подтверждена известная закономерность диффузионного роста (3.14), согласно которой протяженность фазы растет пропорционально корню из времени – параболический закон.

При исследовании контактного плавления в системе индий–олово оказалось актуальным некоторое уточнение методики осуществления контактного плавления в нестационарно-диффузионном режиме. Как уже обсуждалось в главе 2, впервые этот режим применительно к контактному плавлению был осуществлен в работе [52]. Ряд методических недостатков этой работы был устранен в работе [53]. В частности, для предотвращения конвекции в расплаве в [52] рекомендовано размещать образцы вертикально, причем снизу должен находиться более тугоплавкий материал. В [53] резонно указано на то, что тугоплавкий компонент не всегда является более плотным, а следовательно правило размещения снизу более тугоплавкого образца в общем случае является ошибочным. Взамен предложено снизу размещать более плотный кристалл.

В связи с исследованием системы индий–олово мы столкнулись с ситуацией, когда указанная формулировка также требует корректировки. Дело в том, что индий и олово в твердом состоянии имеют близкие значения плотности. По данным справочника [76] при 20 °С плотность олова составляет  $7,29 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, а плотность индия –  $7,31 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>. В процессе проведения предварительных опытов выяснилось, при нижнем размещении образца индия конвекция при контактном плавлении становится определяющей – скорость плавления необычно высока, нарушается параболический закон перемещения межфазных границ,

наблюдается существенное искривление границ. При обратном расположении образцов, т. е. когда снизу находится образец олова, наблюдаются характерные черты контактного плавления в нестационарно-диффузионном режиме. Поэтому требование к расположению образцов следует переформулировать: для предотвращения конвекционного перемешивания расплава снизу следует размещать образец, расплав которого при температуре исследования имеет большую плотность.

Результаты измерений и расчетов представлены в таблице 4.3. Необходимые для расчета концентраций парциальные молярные объемы компонентов считали независимыми от состава. Молярные объемы компонентов взяты из [106, 107].

Если исходные образцы имеют составы близкие к солидусным, то условия на границах фаз, близкие к равновесным, обеспечиваются принудительно. В этом случае, взяв из диаграммы состояния молярные доли компонента  $B$  на линиях ликвидуса  $c_B^{(L/\beta)}$  и  $c_B^{(L/\gamma)}$  (см. Рисунок 3.6) и используя результаты измерений кинетического множителя  $\Delta\lambda^{(L)} = \lambda^{(L/\gamma)} - \lambda^{(L/\beta)}$ , из системы уравнений (3.22), (3.28) и (3.31) нашли коэффициент диффузии  $D^{(L)} = (1,32 \pm 0,07) \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ . Этот результат в пределах погрешности совпадает с результатом  $D^{(L)} = (1,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ , который получается экстраполяцией к температуре 400 К и применением формулы Даркена для расчета коэффициента взаимной диффузии из измерений коэффициентов самодиффузии радиоактивных изотопов в расплаве эвтектического состава [108].

Допустим, что состав жидкой прослойки ограничен ликвидусными концентрациями. Тогда, опираясь на полученный коэффициент диффузии, можно по уравнениям (3.22), (3.28) рассчитать кинетические множители  $\Delta\lambda^{(L)}$ , характеризующие рост жидкой прослойки. Сравнение расчетного  $\Delta\lambda_{\text{comp}}^{(L)}$  и полученных из экспериментов  $\Delta\lambda_{\text{exp}}^{(L)}$  значений кинетического множителя

приведено в таблице 4.3 и на рисунке 4.6. Коэффициент корреляции между  $\Delta\lambda_{\text{comp}}^{(L)}$  и  $\Delta\lambda_{\text{exp}}^{(L)}$  составляет 0,995.

Таблица 4.3 – Результаты измерений и расчетов величин, характеризующих рост жидкой прослойки при контактном плавлении в системе индий–олово при температуре 400 К

Молярная доля олова в верхнем образце, $c_{\text{Sn}}^{[\text{In}]}$	Молярная доля олова в нижнем образце, $c_{\text{Sn}}^{[\text{Sn}]}$	Результаты измерения кинетического множителя, $\Delta\lambda_{\text{exp}}^{(L)} \times 10^5, \text{ м/с}^{1/2}$ , $P = 0,95$	Коэффициент диффузии в жидкой прослойке, $D^{(L)} \times 10^9, \text{ м}^2/\text{с}$ , $P = 0,95$	Результаты расчета кинетического множителя для жидкой прослойки, $\Delta\lambda_{\text{comp}}^{(L)} \times 10^5, \text{ м/с}^{1/2}$
0,22	0,80	$7,2 \pm 0,2$	$1,32 \pm 0,07$	7,2
0,00	0,80	$5,4 \pm 0,2$	– " –	5,4
0,00	1,00	$4,76 \pm 0,10$	– " –	4,82
0,06	1,00	$5,15 \pm 0,10$	– " –	5,11
0,12	1,00	$5,68 \pm 0,10$	– " –	5,50
0,22	1,00	$6,95 \pm 0,10$	– " –	6,75

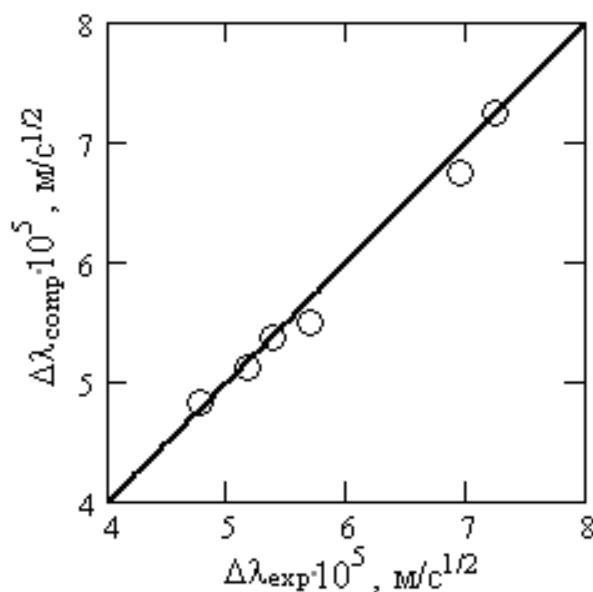


Рисунок 4.6 – Корреляция между расчетными  $\Delta\lambda_{\text{comp}}^{(L)}$  и измеренными  $\Delta\lambda_{\text{exp}}^{(L)}$  значениями кинетического множителя, характеризующего рост жидкой прослойки в системе In–Sn при 400 К и различных составах контактируемых образцов. Сплошная линия соответствует равенству сравниваемых величин

Таким образом, сделанное допущение об установлении на межфазных границах жидкости с твердыми образцами концентраций соответствующих стабильной диаграмме состояния, адекватно результатам измерений.

Допустим теперь, что в соответствии с «адгезионной» гипотезой жидкость в течение всего опыта находится в непосредственном контакте с образцом исходного состава. В качестве примера рассмотрим случай контактного плавления между чистыми индием и оловом. Тогда состав жидкости на границах с исходными образцами определяется точками касания кривой энергии Гиббса жидкости прямыми, проходящими через точки, соответствующие чистым твердым образцам, (см. Рисунок 3.6 б). Используя термодинамические данные [109] для расчета энергии Гиббса жидких растворов In–Sn, получили, что концентрационный интервал жидкости составил бы 0,06–0,66 долей олова. Расчет коэффициента диффузии на основе указанного концентрационного интервала жидкости и экспериментально найденного значения кинетического множителя приводит к значению  $2,0 \cdot 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с, что почти на порядок меньше полученного по результатам контактного плавления образцов, близких по составу к солидусу. Известно, что жидкостные коэффициенты диффузии слабо зависят от состава. Более того, согласно измерениям [110], коэффициент диффузии в растворах исследуемой системы возрастает при переходе от средних составов к чистым металлам, увеличиваясь в 1,3 раза. Приходим к выводу, что представления о расширении концентрационного интервала жидкости за пределы ликвидуса не соответствуют результатам опыта.

#### ***4.4. Модель установления квазиравновесного состояния на границе расплав/кристалл при контактном плавлении***

В главе 3 была показана невозможность образования квазиравновесных составов, отвечающих диаграмме состояния, по обе стороны межфазной границы жидкость/кристалл. Этот вывод относится как к случаю простой эвтектической системы, когда между жидкостью и твердым раствором на основе вещества исходного образца нет промежуточных фаз, так и для более сложных диаграмм

состояния, когда между жидкостью и исходным образцом на диаграмме состояния присутствуют одна или более промежуточных твердых фаз.

В случае чисто диффузионного формирования контактной зоны должны существовать метастабильные, пересыщенные веществом смежной твердой фазы, участки жидкой прослойки, которые находятся в контакте с нестабильным составом исходного образца. Гипотетические схемы такого квазиравновесия приведены на рисунке 3.3 и рисунке 3.6 б для простой эвтектической системы и системы с промежуточной твердой фазой, соответственно. Наличие метастабильных участков жидкости подтвердило бы схему контактного плавления, соответствующую адгезионной гипотезе [22, 32, 33].

Результаты экспериментального исследования контактного плавления в нестационарно-диффузионном режиме ряда систем (раздел 4.2) показали отсутствие метастабильных участков жидкой прослойки. Точнее, если такие участки и возникают, то время их существования мало по сравнению со временем опыта, что в результате в пределах погрешности результатов не влияет на концентрационную протяженность жидкой прослойки, которая, как оказывается, соответствует области гомогенности жидкой фазы по диаграмме состояния при температуре опыта.

Модель процессов, происходящих на межфазных границах, учитывающая невозможность формирования солидусного состава в приповерхностном слое исходных образцов путем твердофазной диффузии при одновременном соответствии концентрационного интервала жидкой прослойки интервалу гомогенности жидкой фазы на диаграмме состояния, изложена в [3]. Результаты исследования контактного плавления, изложенные в данной главе, не противоречат модели [3] и показывают применимость этой модели к системам с промежуточными твердыми фазами.

Суть указанных представлений заключается в следующем. После приведения исходных твердых образцов в контакт при температуре, превышающей температуру плавления эвтектики, происходят адсорбционные процессы на контактной поверхности. Образовавшийся поверхностный слой



является термодинамически неустойчивым, вследствие чего его толщина возрастает [111]. Таким образом, поверхностный слой, разделяющий исходные образцы, является зародышем промежуточных фаз, стабильных и метастабильных. Скорость роста жидкой фазы существенно выше, чем твердых фаз, что приводит к отсутствию промежуточных твердых фаз в образующейся контактной прослойке. Так как составы твердых образцов на границах с жидкостью не соответствуют солидусу, жидкость в приграничных с твердыми образцами областях оказывается пересыщенной компонентами смежных образцов. Поэтому метастабильные участки жидкости распадаются на насыщенные твердые растворы или промежуточные твердые фазы солидусного состава, и жидкость ликвидусного состава. Таким образом, возникает квазиравновесная межфазная граница жидкость/кристалл.

В дальнейшем, за счет переноса вещества в жидкости, происходит контактное плавление твердой фазы солидусного состава. Скорость плавления лимитируется переносом вещества в жидкости. Продолжительность этой стадии процесса существенно больше, чем время метастабильного плавления и время распада метастабильной жидкости. Поэтому в среднем концентрационный интервал жидкой прослойки заключен между линиями ликвидуса. После того, как твердый раствор или промежуточная фаза солидусного состава расплавится, образуется метастабильный контакт между жидкостью и твердой фазой, и все стадии роста контактной прослойки повторяются.

Время существования метастабильной жидкости зависит от различных процессов, ведущих к зарождению стабильного твердого раствора. Вероятность зарождения стабильного твердого раствора или промежуточной твердой фазы на поверхности твердого образца значительно выше, чем в объеме жидкости. В результате распада метастабильного участка жидкости, прилегающего к твердому образцу, происходит нарастание стабильного твердого раствора солидусного состава на поверхности исходного твердого образца. Затем стабильные твердые растворы плавятся по стабильной диаграмме состояния. Когда твердый раствор

полностью расплавляется, расплав снова контактирует с исходным образцом, последовательность повторяется циклически.

Таким образом, состав жидкости на межфазной границе представляет собой сумму стабильного ликвидусного значения с множителем, пропорциональным времени существования твердого раствора и метастабильного значения с множителем, пропорциональным времени существования метастабильной жидкости. Плавление твердого раствора или промежуточной фазы ограничено диффузионным переносом атомов сквозь жидкую прослойку. Этот процесс занимает основную временную часть циклического процесса, его меньшая часть – кристаллизация метастабильной жидкости. Это объясняет незначительное, не фиксируемое опытом, смещение межфазной границы к метастабильному ликвидусу. Важно, что на межфазной поверхности различные могут находиться на разных стадиях циклического процесса в один и тот же момент времени.

Важным является вопрос о последовательности выпадения фаз в метастабильной зоне жидкой контактной прослойки. В соответствии с правилом ступеней Оствальда [112] система на пути к стабильному состоянию последовательно проходит ряд промежуточных состояний, каждое из которых характеризуется меньшим значением термодинамического потенциала, чем предыдущее. Согласно этому правилу на границе раздела исходный образец/метастабильный жидкий раствор сначала должен выпасть твердый раствор на основе исходного твердого образца, а затем выпадать последовательно все фазы, которые пересекает изотерма на диаграмме состояния со стороны исходного твердого образца в направлении жидкой фазы. Именно такая точка зрения излагается в [113]. Однако опыт показывает, что правило Оствальда выполняется далеко не всегда [114]. В работе [115] экспериментально показано, что на нестабильной поверхности раздела образцов одновременно возникают и начинают расти зародыши нескольких, стабильных и метастабильных, фаз. Конкуренция растущих фаз приводит к тому, что основным процессом, снижающим термодинамический потенциал системы, является возникновение

фазы, рост которой наиболее благоприятен с кинетической точки зрения, т. е. которая имеет возможность расти наиболее быстро.

В рассматриваемом нами случае логично предположить, что зародыши новых фаз появляются не в объеме жидкости, то есть не гомогенно, а гетерогенно – на поверхности твердой фазы. Жидкий раствор на этой поверхности является наиболее пересыщенным по отношению к твердой фазе, ближайшей к ликвидусу. Поэтому именно эта фаза растет с наибольшей скоростью, подавляя рост остальных фаз. При этом на поверхности между возникшей твердой фазой и исходным образцом по-прежнему равновесие отсутствует, но на границе новая фаза/жидкость достигает квазиравновесное состояние между солидусным и ликвидусным составами.

Предлагаемая здесь схема имеет экспериментальное подтверждение в исследованиях взаимодействия между кристаллом и расплавом. Например, в работе [116] изучали зону взаимодействия твердой меди с расплавами галлия и индия. Исследование фазового состава проводили методами металлографии, рентгенографии и термографии. Установили, что в двухкомпонентных системах образовывалась только одна фаза, причем ближайшая к ликвидусу. Рост одной фазы продолжался вплоть до исчезновения жидкости.

#### ***4.5. Основные результаты главы 4***

Исследована зависимость кинетического множителя, характеризующего скорость роста жидкой прослойки, для простой эвтектической системы свинец–олово от состава твердого раствора на основе свинца. Состав твердого раствора изменяли от чистого свинца до состава, близкого к солидусу. Вторым компонентом во всех случаях было твердое олово. Показано, что для всех контактируемых пар полученный из эксперимента кинетический множитель в пределах погрешности измерений равен кинетическому множителю, полученному при использовании базовой системы уравнений.

Впервые в широком концентрационном интервале составов образцов на основе таллия исследовано контактное плавление в системе олово–таллий. Чистое

олово приводили в контакт с образцами на основе таллия, которые представляли чистый таллий,  $\alpha$ -раствор,  $\beta$ -раствор и промежуточную  $\gamma$ -фазу. Во всех случаях показано соответствие между экспериментально найденной скоростью плавления и расчетом, основанном на предположении, что на границе с таллийсодержащим образцом реализуется ликвидусный состав жидкости.

Совпадение результатов экспериментального измерения кинетического множителя и результатов расчетов, основанных на предположении об ограничении концентрационного интервала жидкой прослойки ликвидусными значениями, свидетельствует о правомерности такого предположения.

Разработана последовательность процессов, учитывающая невозможность образования квазиравновесного состояния на межфазных границах путем диффузии атомов из жидкости в твердую фазу при одновременном соответствии жидкой прослойки интервалу гомогенности жидкой фазы диаграммы состояния. Впервые в рамках указанной последовательности сформулировано правило, позволяющее указать фазы, выделяемые в процессе распада метастабильных участков жидкой прослойки.

## **5. ИССЛЕДОВАНИЕ РОСТА ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ФАЗ В СЛОЖНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ С ПОМОЩЬЮ КОМПЬЮТЕРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА**

### ***5.1. Возможности компьютерного моделирования образования и роста промежуточных фаз в контакте разнородных металлов***

Из истории физики известно, что познание природы происходит путём применения двух методов – теории и эксперимента. Успешная теория объясняет имеющиеся опытные факты и предсказывает новые. Эксперимент подтверждает предсказания успешной теории и вскрывает ее недостатки.

Простейшая диалектика взаимодействия эксперимента и теории была усложнена в середине прошлого века внедрением в науку кибернетических методов исследования. Компьютерный эксперимент за последние десятилетия стал незаменимым инструментом исследования природы [117].

Применение компьютерных технологий в моделировании процессов имеет свои преимущества. Часто бывает достаточно задать правила взаимодействия элементов системы на локальном уровне, чтобы затем наблюдать развитие процесса в пространстве и во времени. Нет необходимости составления и решения сложных систем дифференциальных уравнений с неизбежными в этих случаях упрощающими допущениями.

Компьютерный эксперимент самым наглядным и непосредственным образом демонстрирует связь микросостояний системы с ее макроскопическими свойствами. Компьютерный эксперимент позволяет изучать как быстротечные процессы, изучение которых в реальных условиях невозможно или крайне затруднительно, так и процессы, продолжительность которых неприемлема с точки зрения организации и финансирования современных научных

исследований. Простым примером длительных с человеческой точки зрения процессов является рост промежуточных фаз в твёрдом состоянии при невысоких температурах. В наши дни реальный эксперимент часто является настолько дорогостоящим и трудоемким, что компьютерная имитация является единственным реальным путём постановки эксперимента. Компьютерное моделирование позволяет воспроизвести экстремальные условия, выяснить подробности происходящих явлений с любой степенью точности. Условия эксперимента можно легко изменять по ходу проведения компьютерного исследования.

В некоторых случаях компьютерный эксперимент оказывается единственным арбитром в споре теоретиков. Примером могут служить представления о строении жидкостей, в частности металлических расплавов. В течение десятилетий, начиная с обнаружения ближнего порядка в жидкостях [118–120], ведется дискуссия о «генетической» связи расплава с порождающим его кристаллом. Можно наблюдать, как одни и те же реальные эксперименты интерпретируются идейно противоположным образом. Одним из обсуждаемых вопросов, связанных с возможностью наследования расплавом свойств кристалла, является представление о механизмах диффузии в жидкостях. Прыжковый механизм, подобный вакансионному механизму диффузии в кристаллах [121], и дрейфовый механизм диффузии [80, 87], приводят к разным температурным зависимостям коэффициента самодиффузии. Однако, имеющаяся точность экспериментов не позволяет однозначно сделать выбор между двумя указанными моделями диффузии в жидкостях. Вместе с тем, компьютерное моделирование позволяет утверждать, что дрейфовый механизм диффузии адекватен реальности [123, 124]. Ценные сведения о вычислительных методах при исследовании конденсированных фаз можно почерпнуть в [125].

Очевидно, что компьютерный эксперимент не является заменой реальному, а только расширяет возможности исследований. Ясно, что в конечном итоге результаты компьютерного эксперимента закладываются на стадии формулировки моделирования, впрочем, как и при теоретическом моделировании.

Успех той или иной модели определяется в конечном итоге соответствием результатов совокупности результатов реальных экспериментов.

Компьютерное моделирование контактного плавления ранее осуществлено в серии работ [126–128]. Применяли метод молекулярной динамики. Контактной парой являлись кристаллы NaCl и KCl. Парное взаимодействие описывалось с помощью потенциалов по Полингу и Фуми–Този. Основная ячейка в форме куба состояла из двух частей, содержащих взаимодействующие соли, и вмещающей 216 частиц. О появлении жидкой фазы судили по вычисляемым коэффициентам самодиффузии, когда их значения возрастали (при росте температуры) до значений, характерных для жидкости. Отметим, что в цитируемых работах отсутствуют аргументы, поясняющие выбор конкретных параметров потенциалов взаимодействия. Кроме того, из работы [127] следует, что при декларируемом фазовом переходе скачка коэффициента самодиффузии не происходит – коэффициент самодиффузии изменяется непрерывно. Действительно, в некоторых работах, например [129], утверждается, что метод молекулярной динамики без специального воздействия не позволяет наблюдать кристаллизацию – при охлаждении жидкая фаза переходит в стеклообразное состояние.

В работах [34, 35, 130–135] для наблюдения роста промежуточной жидкой фазы при контактом плавлении использовали метод клеточных автоматов [136–138]. Этот метод сродни аналогичному, «целлюлярному», принципу термодинамики необратимых процессов, когда в целом неравновесная система разбивается на участки, в каждом из которых действуют законы равновесной термодинамики. Метод клеточных автоматов не позволяет следить за процессами на микроуровне, то есть за взаимодействием отдельных атомов, за то, в отличие от метода молекулярной динамики или метода Монте-Карло [122, 139], позволяет наблюдать рост фаз на временах, сравнимых с временами реального эксперимента.

В данной главе изложены материалы по разработке компьютерного эксперимента по исследованию роста промежуточных фаз в контакте разнородных металлах в двухкомпонентных системах. Новым является

применение разработанной методики к проблеме формирования контактной зоны, состоящей из твердых фаз. При этом применяемый алгоритм учитывает опыт моделирования контактного плавления [34, 35, 130–134] как частного случая роста промежуточной фазы.

### ***5.2. Компьютерное моделирование роста промежуточных фаз согласно диффузионной гипотезе***

Известно (напр. [14]), что при термодинамическом равновесии химические потенциалы каждого компонента в сопряженных фазах одинаковы. При этом равенству химических потенциалов сопутствует неравенство концентраций. Например, на рисунке 2.4.  $c_B^{(\alpha/L-s)}$  и  $c_B^{(L/\alpha-s)}$  – неравные концентрации компонента  $B$ , характеризующие составы  $\alpha$ -твердого раствора и смежной с ним  $L$ -фазы, которые находятся между собой в стабильном равновесии, т. е. имеют равные химические потенциалы компонентов  $A$  и  $B$ .

Если равновесие отсутствует, то происходят процессы, приближающие систему к равновесию. Для описания роста контактной зоны часто используют диффузионный подход, который предполагает, что в области между исходными образцами вырастают все промежуточные фазы, которые пересекает изотерма на фазовой диаграмме при температуре отжига [113]. Составы на границах раздела соответствуют точкам пересечения изотермой границ существования фаз на диаграмме состояния. Толщина слоя новой фазы растет по параболическому закону (3.6). Толщина слоя фазы тем больше, чем интенсивнее диффузия (больше коэффициент диффузии), медленнее диффузия в слое соседней фазы и меньше скачок концентраций на границе фаз.

Математической моделью диффузионной зоны является система дифференциальных уравнений, представляющих собой второй закон Фика, с краевыми условиями, которые соответствуют граничным составам фаз на диаграмме состояния при температуре отжига [21].

Построим компьютерную модель роста диффузионной зоны на основе изложенных представлений. Воспользуемся методикой клеточных автоматов.



Суть методики состоит в следующем. Устанавливается пространство в виде множества ячеек клеточного автомата. Каждая ячейка обладает определенным набором характеристик. Изменения происходят по определенным правилам, заданным в программе, и зависят от соседних ячеек.

При компьютерном моделировании естественно возникает вопрос о выборе объекта исследования. Очевидно, что желательно в качестве такового использовать модель, максимально приближенную к реальному объекту, изученному экспериментально. Однако на пути реализации такого подхода возникают проблемы недостатка необходимой информации. В частности, для наших целей требовались исходные термодинамические данные – концентрационные зависимости теплот смешения – для всех фаз, имеющих в исследованных системах. Если термодинамические данные по двухкомпонентным жидким растворам имеются в справочной литературе (заметим, что для температур, превышающих температуры плавления обоих компонентов, то есть существенно при более высоких, чем рассматриваемые в наших работах), то обнаружить сведения о теплотах смешения твердых фаз чаще всего не удастся.

Поэтому мы пошли по пути исследования модельной системы, отвечающей нашим задачам. Так как исследуется образование промежуточных фаз в двухкомпонентной системе, то на данном этапе исследований оптимальным объектом является система с двумя промежуточными фазами – в такой системе можно наблюдать не только возникновение и рост промежуточной фазы, но и взаимодействие двух промежуточных фаз между собой. Увеличение числа промежуточных фаз существенно усложняет процесс моделирования и вряд ли может привести к качественно новым результатам.

Будем рассматривать двухкомпонентную систему  $A-B$ , образующую диаграмму состояния с четырьмя фазами. В реальности таковыми являются уже рассмотренные в предыдущих разделах системы индий–олово при температурах ниже эвтектической (рисунок 3.6), олово–галлий в интервале температур 112–160°C (см. Рисунок 4.5), висмут–галлий при комнатных температурах (см. Рисунок 4.1) и многие другие [101], например, серебро – олово ( $Ag-Sn$ ), серебро –

цирконий (Ag–Zr), бериллий – никель (Be–Ni), хром – иридий (Cr–Ir), хром – осмий (Cr–Os), хром – родий (Cr–Rh), хром – сурьма (Cr–Sb), железо – тантал (Fe–Ta), железо – титан (Fe–Ti), гафний – марганец (Hf–Mn), гафний – родий (Hf–Rh), гафний – рутений (Hf–Ru), индий – олово (In–Sn), молибден – осмий (Mo–Os), молибден – рений (Mo–Re), молибден – технеций (Mo–Tc), ниобий – рений (Nb–Re), осмий – тантал (Os–Ta). Участок диаграммы модельной системы показан на рисунке 5.1.

В лабораторной практике и в производственных целях (цементация, диффузионная металлизация) диффузионные потоки часто являются одномерными. Такова же геометрия опытов по контактному плавлению, которые описаны в предыдущих главах. Поэтому при формулировке модели строится последовательная цепь кубических ячеек. Каждой такой кубической ячейке присваивается номер  $i$ , который служит идентификатором ячейки. Свойства ячейки в каждый момент времени характеризуются набором параметров. Элементный состав ячейки определяется молярной долей компонента  $A$  –  $c_i$ . Фазовый состав ячейки задаётся набором из четырёх чисел ( $ph_\alpha, ph_\beta, ph_\gamma, ph_\delta$ ) по числу фаз на используемой диаграмме состояния (Рисунок 5.1).

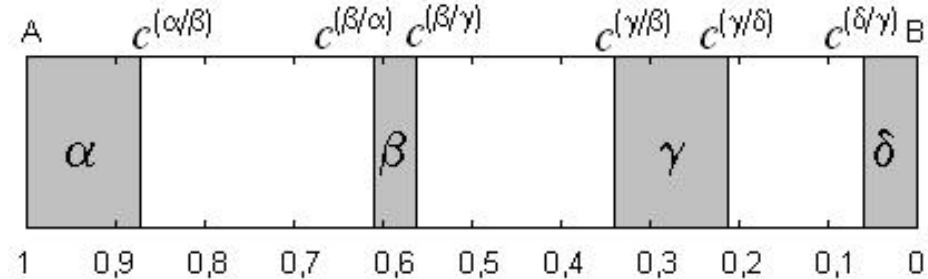


Рисунок 5.1 – Фрагмент диаграммы состояния модельной двухкомпонентной системы  $A$ – $B$ . По горизонтали отложены доли компонента  $A$ . Затемненные участки соответствуют областям гомогенности фаз  $\alpha, \beta, \gamma$  и  $\delta$ . Незатемненные участки диаграммы соответствуют смесям смежных с участком фаз. Обозначения на верхней шкале:  $c^{(k/j)}$  – стабильный равновесный состав фазы  $k$  по отношению к сопряженной фазе  $j$ , выраженный в долях компонента  $A$

Компоненты фазового вектора связаны очевидным соотношением  $ph_\alpha + ph_\beta + ph_\gamma + ph_\delta = 1$ . Для упрощения модели считается, что наибольшее число фаз в ячейке равно двум. Последовательность фаз не может отличаться от

диаграммной, хотя некоторые фазы могут отсутствовать. Принято, что общее количество вещества в каждой ячейке не изменяется со временем и равно единице, однако соотношение компонентов при этом изменяется.

Исходным состоянием системы является состояние, когда система представляет собой два чистых образца (Рисунок 5.2). Для образцов А фазовый вектор равен  $(1, 0, 0, 0)$ , для образцов В фазовый вектор равен  $(0, 0, 0, 1)$ . Поэтому Первоначально, когда каждый из двух исходных образцов является однокомпонентным, значение фазового вектора для образца А равно  $(1, 0, 0, 0)$ , а для образца В –  $(0, 0, 0, 1)$ . Ячейки, составляющие образец А в исходном состоянии имеют состав  $c_i = 1$ , ячейки, составляющие образец В в исходном состоянии имеют состав  $c_i = 0$ .

Кроме того, каждая ячейка представляется состоящей из двух частей, составы которых характеризуются долями  $cl_i$  и  $cr_i$ , которые удовлетворяют соотношению

$$ph_{li} \cdot cl_i + ph_{ri} \cdot cr_i = c_i, \tag{5.1}$$

где  $l$  и  $r$  характеризуют части ячеек со стороны исходных образцов А и В. Если ячейка гомогенна (обе части принадлежат одной фазе), то  $cl_i = cr_i = c_i$  (Рисунок 5.3).

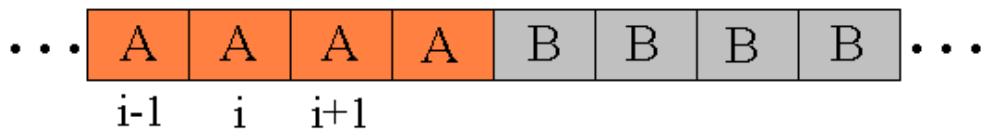


Рисунок 5.2 – Расположение и первоначальный состав ячеек, моделирующих два исходных образца в начальный момент времени

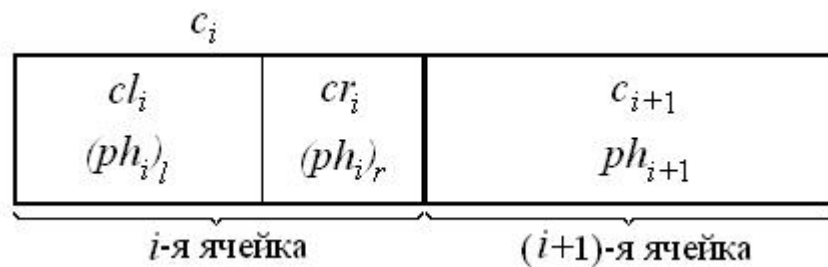


Рисунок 5.3 – Пример контакта  $i$ -й и  $(i+1)$ -й ячеек. Ячейка  $i$  двухфазна. Ячейка  $(i+1)$  однофазна

После того, как ячейкам заданы исходные параметры начинается процесс обмена веществом между ячейками. На каждой итерации происходит выяснение фазового состава ячейки с использованием диаграммы состояния. В соответствии с принятой моделью на данном этапе не предполагается возможность возникновения метастабильных участков. Поэтому, если состав ячейки попадает в область гомогенности некоторой фазы диаграммы состояния, то такая ячейка объявляется гомогенной, ее фазовое состояние однозначно определено составом. Если ячейка гомогенна, то принимается  $cl_i = cr_i = c_i$  (Рисунок 5.3). При этом один из элементов фазового вектора равен единице, остальные – нулям.

Если же доля компонента  $A$  в ячейке попадает на диаграмме состояния (Рисунок 5.1) в промежуток между областями, то фазовый состав ячейки распределяется между смежными фазами по правилу рычага

$$(ph_i)_l = \frac{c_i - cr_i}{cl_i - cr_i}, \quad (ph_i)_r = 1 - (ph_i)_l, \quad (5.2)$$

где  $(ph_i)_l$  и  $(ph_i)_r$  – фазовые составы левой и правой частей гетерогенной ячейки (см. Рисунок 5.3).

Процесс формирования диффузионной зоны заключается в обмене компонентами между соседними ячейками. Количество компонента  $A$ , передаваемое от одной ячейки к другой производится по следующим правилам. Если сопряженные части соседних ячеек находятся в одной фазе, то количество вещества, передаваемого из  $i$ -й ячейки в  $(i+1)$ -ю ячейку, равно

$$\Delta c_i = -\sigma_k (cl_{i+1} - cr_i), \quad (5.3)$$

где  $\sigma_k$  – коэффициент обмена, характерный для данной фазы.

Так как предельным значением концентрации для фазы  $k$  на границе с фазой  $k+1$  является  $c^{(k/(k+1))}$ , а для фазы  $k+1$  –  $c^{((k+1)/k)}$ , то ячейки, соприкасающиеся разными фазами, обмениваются количеством вещества, равным

$$\Delta c_i = -\sigma_r (c^{(l/r)} - cr_i) - \sigma_l (cl_{i+1} - c^{(r/l)}), \quad (5.4)$$

где  $l$  и  $r$  – идентификаторы соприкасающихся фаз в  $i$ -й и  $(i+1)$ -й ячейках, соответственно,  $c^{(l/r)}$  и  $c^{(r/l)}$  – стабильные равновесные составы соприкасающихся

фаз по отношению друг к другу, выраженные в долях компонента  $A$  (см. Рисунок 5.1). Нетрудно видеть, что (5.3) является частным случаем (5.4) при идентичности взаимодействующих фаз.

На каждой итерации выясняются величины  $\Delta c_i$  для всех пар ячеек, после чего происходит перерасчет составов ячеек

$$c_i = c_i + \Delta c_{i-1} - \Delta c_i. \quad (5.5)$$

Затем выясняются фазовые состояния ячеек. Итерации повторяются заданное число раз, определяемое параметром  $t$ , «временем», после чего происходит вывод результатов.

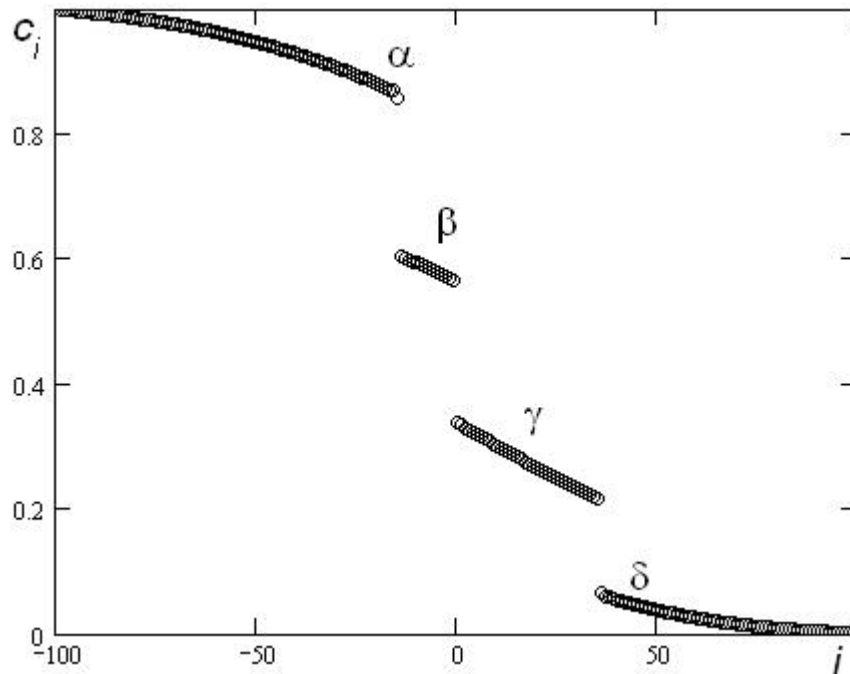


Рисунок 5.4 – Контактная зона модельной системы в соответствии с диффузионной гипотезой.

$i$  – номер ячейки,  $c_i$  – доля компонента  $A$  в  $i$ -ой ячейке. Коэффициенты обмена (аналог коэффициентов диффузии)  $\sigma_\alpha = 0,12$ ,  $\sigma_\beta = 0,18$ ,  $\sigma_\gamma = 0,15$ ,  $\sigma_\delta = 0,09$ . Число итераций  $t = 10000$

На рисунке 5.4 показана диффузионная зона рассматриваемой двухкомпонентной системы, диаграмма состояния которой изображена на рисунке 5.1. Каждый из двух образцов состоит из 100 ячеек. Коэффициенты обмена указаны в подписи к рисунку. Приведенное на рисунке 5.4 распределение получено после 10000 итераций. Видно, что сформированы все фазы, имеющиеся

на диаграмме состояния. Протяженность фазы в первую очередь зависит от ширины области гомогенности на диаграмме состояния. Несмотря на то, что коэффициент обмена для фазы  $\beta$  больше, чем для фазы  $\gamma$ , протяженность  $\gamma$ -фазы оказывается больше за счет большей ширины области гомогенности на диаграмме состояния (см. Рисунок 5.1).

Рост фаз подчиняется параболическому закону (3.6), что иллюстрирует рисунок 5.5.

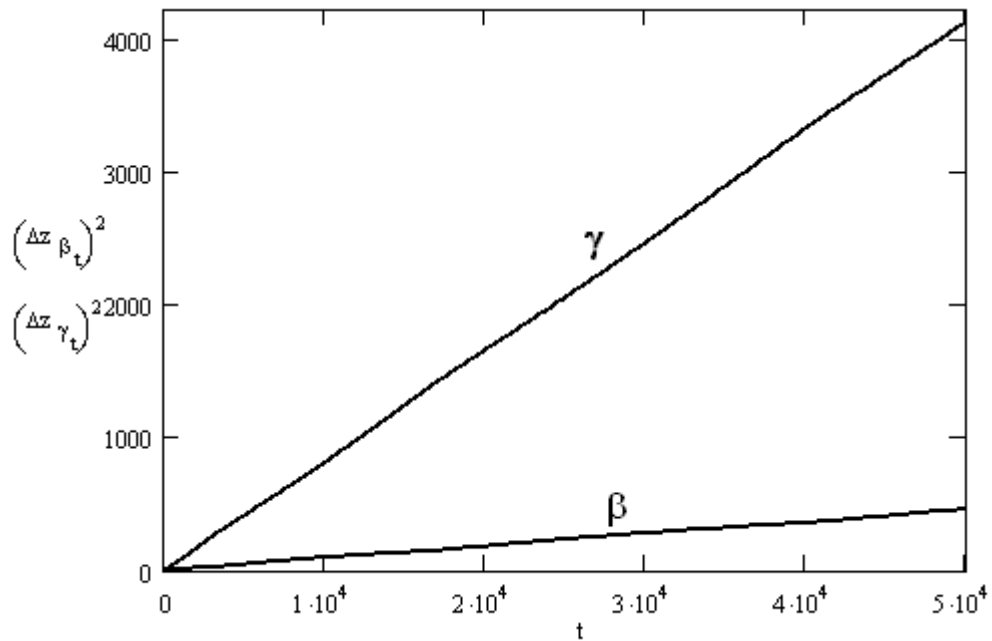


Рисунок 5.5 – Квадрат числа ячеек, занимаемых  $\beta$ - и  $\gamma$ -фазами пропорционален времени – параболический закон роста фаз выполняется

Проследим также за закономерностями формирования фаз в зависимости от соотношения коэффициентов обмена  $\sigma$ , которые являются аналогами коэффициентов диффузии реальных систем. При возрастании коэффициента обмена одной из фаз ее протяженность возрастает, что сопровождается уменьшением протяженности соседних фаз. Этот вывод иллюстрируется таблицей 5.1, где показаны кинетические коэффициенты роста промежуточных фаз  $\Delta\lambda$  при различных сочетаниях коэффициентов обмена  $\sigma$ . Кинетические

коэффициенты в соответствии с параболическим законом рассчитываются по формуле

$$\Delta\lambda = \frac{\text{протяженность фазы}}{\sqrt{\text{число прогонов}}},$$

где протяженность фазы измеряется числом ячеек, число прогонов является аналогом времени  $t$ .

Таблица 5.1 – Кинетические коэффициенты роста промежуточных фаз по диффузионной модели

$\sigma_\alpha$	$\sigma_\beta$	$\sigma_\gamma$	$\sigma_\delta$	$\Delta\lambda_\beta$	$\Delta\lambda_\gamma$
0,1	0,1	0,1	0,1	0,096	0,29
0,1	0,1	0,2	0,1	0,083	0,45
0,1	0,1	0,3	0,1	0,075	0,57
0,1	0,2	0,3	0,1	0,14	0,56
0,1	0,3	0,3	0,1	0,19	0,54
0,1	0,3	0,1	0,1	0,22	0,26
$10^{-4}$	$10^{-4}$	0,3	$10^{-4}$	0,0042	0,62

Рассмотрим ситуацию, когда коэффициент обмена одной из фаз на несколько порядков превышает коэффициенты обмена других фаз. Такое соотношение характерно для контактного плавления, когда одной из промежуточных фаз является жидкость. Результаты соответствующего компьютерного эксперимента показаны на рисунке 5.6 и приведены в последней строке таблице 5.1. Видно, что диффузионная зона представлена практически только жидкой  $\gamma$ - фазой. Зародыш  $\beta$  -фазы присутствует только в части одной ячейки. Исходные образцы и после 50000 итераций остались практически чистыми. Это объясняется малостью коэффициента переноса в твердых фазах и полностью соответствует результатам раздела 3.1. Вместе с тем, концентрационный интервал жидкой фазы соответствует области гомогенности жидкой фазы на диаграмме состояния (см. Рисунок 5.1). Последний результат

определяется алгоритмом программы, которая при определении фазового состояния полностью опирается на стабильную диаграмму состояния.

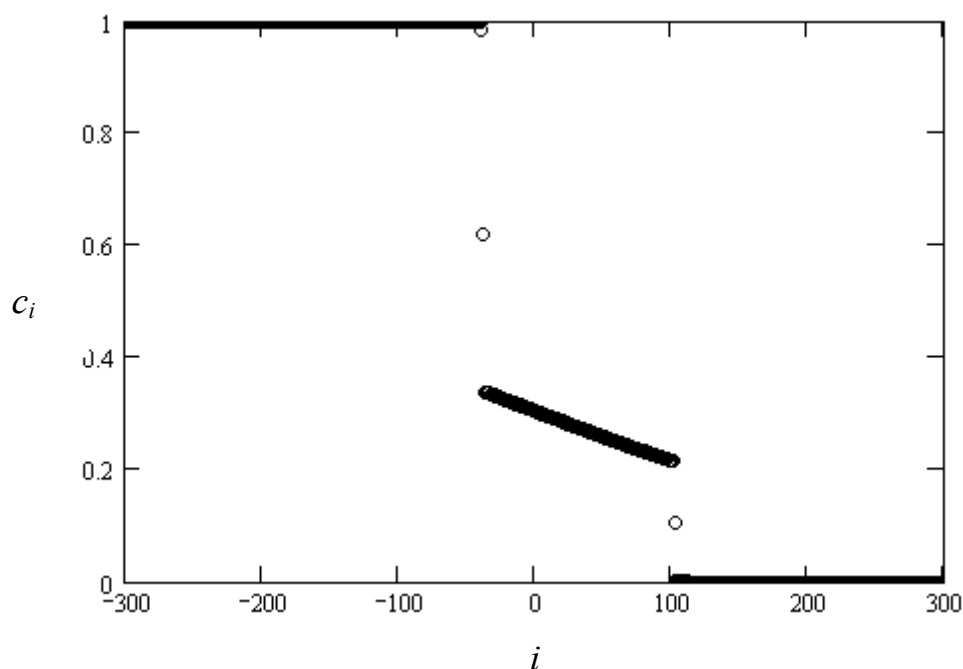


Рисунок 5.6 – Результат моделирования контактного плавления в рассматриваемой системе.

Численные значения коэффициентов обмена в фазах и полученные кинетические коэффициенты приведены в таблице 5.1

### ***5.3. Учет возможных метастабильных состояний при росте промежуточных фаз***

В предыдущем разделе разработана и применена диффузионная модель роста контактной зоны в двухкомпонентной системе с двумя промежуточными фазами. Компьютерное моделирование показало, что построенная модель полностью отвечает всем теоретическим положениям роста промежуточных фаз: 1) в диффузионной зоне присутствуют все фазы, имеющиеся на диаграмме состояния при данной заданной температуре; 2) границы фаз соответствуют границам фаз на диаграмме состояния; 3) имеет место параболический закон роста протяженностей промежуточных фаз.

Однако перечисленные положения далеко не всегда или не в полной мере совпадают с результатами реального эксперимента.



Рассмотрим вопрос о времени появления новой фазы. Для наглядности результата рассмотрим случай контактного плавления. Пусть в рассматриваемой системе  $\gamma$ -фаза представляет собой жидкую фазу. Коэффициент диффузии жидкости по порядку величины составляет  $10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ . Коэффициенты диффузии твердых тел изменяются в более широком интервале значений и сильно зависят от температуры. Выберем высокое значение коэффициента диффузии равное  $10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$ , то есть рассматриваемые коэффициенты различаются на пять порядков. Такое соотношение равнозначно ситуации, когда коэффициент обмена в диффузионной модели для жидкой  $\gamma$ -фазы равен 0,1, а коэффициенты обмена исходных твердых  $\alpha$ - и  $\delta$ -фаз равен 0,000001. Жидкость, то есть в рассматриваемом случае  $\gamma$ -фаза, появится в контакте исходных образцов только после насыщения одной из исходных ячеек, что соответствует насыщению контактной области. При заданном соотношении коэффициентов обмена жидкость в контакте моделируемой системы появляется через  $t = 3 \cdot 10^5$  итераций.

Сопоставление результатов моделирования с реальным экспериментом возможно путем соотношения модельных параметров с реальными прототипами. Естественными единицами измерения в компьютерной модели являются *итерация* по времени и *ячейка* по пространству. Выразим *итерацию* и *ячейку* через секунду и метр, соответственно.

Будем опираться на результаты компьютерного эксперимента, результаты которого обсуждались в конце предыдущего раздела и приведены на рисунке 5.5 и в последней строке таблицы 5.1. Протяженность полученной жидкой  $\gamma$ -фазы равна 140 ячейкам. За время порядка одного часа жидкая прослойка в реальном эксперименте достигает 2–3 мм. Сопоставление этих данных позволяет принять, что одна ячейка имеет протяженность 0,01 мм, а одна итерация соответствует 0,1 с. Таким образом, следуя диффузионной гипотезе, получаем, что жидкая фаза после приведения образцов в контакт возникает в течение времени, по крайней мере, сопоставимом со временем образования жидкой прослойки толщиной порядка миллиметра, то есть за время порядка одного часа. На самом же деле, как

экспериментально показано в [140], жидкость появляется не более, чем через 0,02 с после приведения образцов в контакт.

Использованное здесь контактное плавление позволяет получить ясный ответ на вопрос о правомерности диффузионной гипотезы зарождения фаз в контакте разнородных веществ. С точки зрения термодинамики нет оснований наделять жидкую фазу особыми термодинамическими свойствами в рассматриваемом контексте. Поэтому полученный результат свидетельствует, что диффузионная гипотеза зарождения новой фазы в контакте разнородных веществ не соответствует действительности. Такой вывод соответствует аналитическому исследованию вопроса, произведенному в разделе 3.1.

Рассмотрим другие противоречия диффузионной гипотезы результатам реальных экспериментов. Для этого обратимся, прежде всего, к классической монографии по диффузии [51]. Рассмотрены и обобщены результаты исследования роста промежуточных фаз в диффузионных зонах. Отмечается, что в опытах встречается явление «торможения» диффузии, проявляющееся в том, что не устанавливаются равновесные концентрации на границах фаз ([51], стр. 197). В качестве примера приведены результаты работы [141], в которой исследовали диффузию в системе молибден–железо при 1200 °С. Отмечается, что после короткого отжига содержание молибдена на границе с железом более чем в два раза меньше равновесного значения.

Явное отступление от диффузионной гипотезы состоит в том, что в контактной зоне обнаруживаются не все, чаще всего только одна, из нескольких промежуточных фаз, имеющих на диаграмме состояния при температуре отжига. При исследовании диффузионных слоев при твердофазной диффузии отсутствие отдельных фаз в зоне контакта является скорее правилом, чем исключением. Попытки объяснить эти наблюдения недостаточной чувствительностью методов обнаружения фаз, присутствующих в контактной зоне в малом количестве [21], перестают быть убедительными по мере накопления экспериментального материала и совершенствования экспериментальных методов.

Приведем несколько примеров. В работе [142] изучали кинетику роста промежуточных фаз в системе Ni–Bi при температурах, ниже температуры плавления висмута. Времена отжига составляли от 1 до 300 часов. Состав контактного слоя изучали с использованием металлографии, рентгенографии и электронно-зондового микроанализа. На диаграмме состояния присутствуют две промежуточные фазы NiBi и NiBi<sub>3</sub>. В зоне контакта присутствует только фаза NiBi<sub>3</sub>. Рост этой фазы происходит по параболическому закону, причем наблюдается только перемещение границы Ni/ NiBi<sub>3</sub>.

Рассмотрим результаты исследования диффузии в системе медь–сурьма [51, стр. 215]. При температурах ниже 400°C образуют три интерметаллические фазы –  $\delta$ ,  $\epsilon$  и  $\zeta$ , расположенные по возрастанию содержания сурьмы. При росте диффузионной зоны между чистыми медью и сурьмой возникает только  $\zeta$ -фаза. При контакте меди с  $\zeta$ -фазой между ними появляется и растет только  $\epsilon$ -фаза. В контакте меди и  $\epsilon$ -фазы возникает  $\delta$ -фаза. При этом подчеркивается, что коэффициенты диффузии во всех трех фазах сопоставимы.

Показательны результаты работы [11], в которой исследовали взаимодействие жидкого галлия с твердой медью. На диаграмме состояния системы Cu–Ga при температуре исследования присутствует более трех промежуточных фаз. Однако с помощью синхротронного излучения в контактной зоне между жидким раствором меди в галлии и медью спустя двое суток после контакта обнаружена только прилегающая к жидкости фаза на основе CuGa<sub>2</sub>.

В работе [143] исследовали образование фаз в контакте меди с кадмием при температурах в интервале 208–298 °C. В этом интервале температур на диаграмме состояния присутствуют четыре промежуточные фазы – Cu<sub>2</sub>Cd, Cu<sub>4</sub>Cd<sub>3</sub>, Cu<sub>5</sub>Cd<sub>8</sub> и CuCd<sub>3</sub>, причем Cu<sub>2</sub>Cd и CuCd<sub>3</sub> имеют очень узкие области гомогенности. В результате в диффузионной зоне обнаружена только одна фаза – CuCd<sub>3</sub>. Рост этой фазы со временем соответствует параболическому закону.

Таким образом, выясняется, что между предсказаниями диффузионной гипотезы фазообразования в контакте разнородных веществ и результатами экспериментов нет полного согласия. Во-первых, диффузионная гипотеза

предполагает наличие длительного, в масштабах времен, характерных для диффузионных процессов, инкубационного периода перед появлением жидкой фазы при контактном плавлении. На практике появление жидкости происходит практически мгновенно. Во-вторых, согласно диффузионной гипотезе в зоне контакта присутствуют все фазы, пересекаемые изотермой на диаграмме состояния. Эксперименты же показывают, что в контактной зоне не всегда обнаруживаются все фазы, присутствующие на диаграмме состояния. Часто некоторые фазы отсутствуют, нередко выявляется только одна промежуточная фаза.

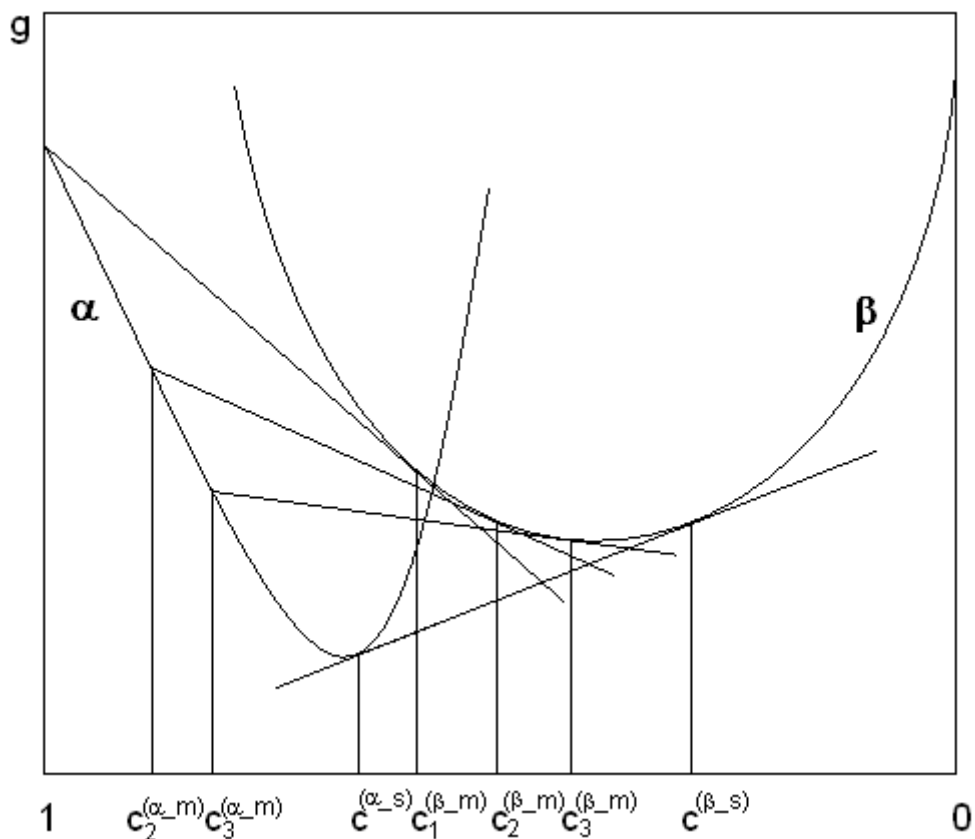
В данном разделе решается задача построения компьютерной модели формирования диффузионной зоны, адекватной эксперименту.

В предыдущем разделе была построена модель, соответствующая диффузионной гипотезе. Обмен веществом между разнофазными смежными ячейками приводил к насыщению ячеек до равновесной концентрации. То есть предельными значениями для взаимодействующих разнофазных ячеек были значения  $c^{(\alpha-s)}$  и  $c^{(\beta-s)}$  на рисунке 5.7. Для моделирования реальной ситуации учтем, что установление равновесия в разных фазах происходит с разной скоростью, что прежде всего определяется разными коэффициентами диффузии, а для модели – разными коэффициентами обмена. Во-вторых, вещество «не знает» чему равна стабильная равновесная концентрация, – равновесие возникает в результате динамического обмена веществом, то есть при определенном соотношении концентраций в фазах потоки данного компонента в обоих направлениях выравниваются. Поэтому если установление равновесия в одной из фаз происходит быстрее, чем в другой, то это равновесие оказывается метастабильным.

На рисунке 5.7 показана последовательность состояний при взаимодействии двух фаз с помощью кривых энергий Гиббса. Если процессы переноса вещества в  $\alpha$ -фазе происходят медленно, то равновесный состав  $\beta$ -фазы может последовательно принимать значения  $c_1^{(\beta-m)}$ ,  $c_2^{(\beta-m)}$ ,  $c_3^{(\beta-m)}$ , находясь при этом в

метастабильном равновесии с нестабильными составами  $\alpha$ -фазы:  $c_1^{(\alpha_m)} = 1$ ,  $c_2^{(\alpha_m)}$ ,  $c_3^{(\alpha_m)}$ . При достижении стабильного равновесия достигают составов  $c^{(\beta_s)}$  и  $c^{(\alpha_s)}$ .

В связи с этим, в модели предусмотрена возможность того, что ячейка с  $\alpha$ -фазой становится гетерофазной раньше, чем достигнет насыщения до состояния  $c^{(\alpha_s)}$ . При этом учтено, что часть инородного вещества, поступившего в эту ячейку, растворится в  $\alpha$ -фазе. Для расчета метастабильных составов и соответствующих неравновесных составов смежных фаз диаграммы состояния (см. Рисунок 5.1) становится недостаточно.



Рисунке 5.7 – Иллюстрация к моделированию процесса достижения равновесия между фазами.  
 $g$  – молярная энергия Гиббса,  $c$  – доля компонента  $A$

В основу дальнейших расчетов положена диаграмма энергии Гиббса фаз, образуемых компонентами системы, показанная на рисунке 5.8. Диаграмма состояния, приведенная на рисунке 5.1, является следствием диаграммы энергий Гиббса (Рисунок 5.8).

Возможность существования метастабильных состояний приводит к необходимости учета возможности существования каждой фазы в более широком интервале составов, чем предусмотрено стабильной диаграммой состояния. В частности, в контактной зоне соседними могут оказаться фазы, не являющиеся соседними по диаграмме состояния. Например, фазы  $\alpha$  и  $\delta$  могут находиться во взаимном метастабильном равновесии, определяемом общей касательной к кривым энергии Гиббса на диаграмме (Рисунок. 5.8).

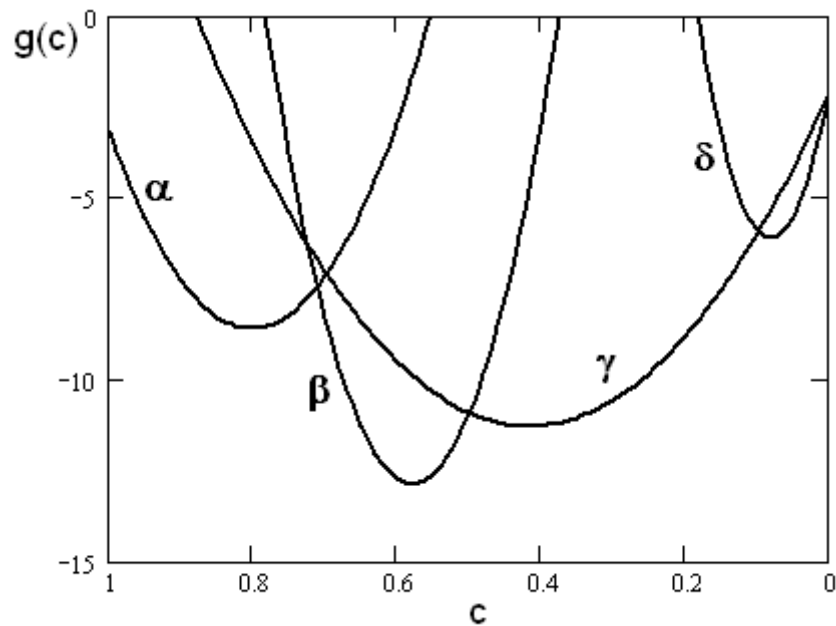


Рисунок 5.8 – Зависимость молярной энергии Гиббса (в произвольных единицах) от доли компонента  $A$  для фаз  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и  $\delta$  для модельной системы

Составы фаз, находящиеся в стабильном равновесии, принятые в рассматриваемой модели, представлены матрицей (5.6)

$$c^{(k/j)} = \begin{bmatrix} - & 0,866 & 0,829 & 0,790 \\ 0,607 & - & 0,565 & 0,556 \\ 0,486 & 0,340 & - & 0,214 \\ 0,078 & 0,070 & 0,063 & - \end{bmatrix}, \quad (5.6)$$

где  $c^{(k/j)}$  – стабильный равновесный состав фазы  $k$ , номер строки, по отношению к сопряженной фазе  $j$ , номер столбца, выраженный в долях компонента  $A$ .

Процесс формирования контактной зоны происходит следующим образом. Также как и в предыдущем разделе, создается цепочка ячеек, моделирующая два образца, приведенные в контакт. В начале каждой итерации происходит обмен веществом по правилам (5.3) – (5.5).

Далее просматриваются все ячейки. Если ячейка гетерогенна, то есть содержит две фазы, то происходит пересчет составов каждой из фаз в этой ячейке в соответствии с новым составом ячейки в целом. Для этого определяется, какая из двух фаз ячейки характеризуется большим коэффициентом обмена. Назовем эту фазу активной, другую – пассивной. С помощью генератора случайных чисел (ГСЧ) неравновесный состав пассивной фазы задается в пределах от существующего к этому моменту значения до стабильно равновесного по отношению к активной фазе. После этого однозначно определяется состав активной фазы равный равновесному по отношению к новому составу пассивной фазы. Например, пусть в ячейке с номером  $i$  присутствуют  $\alpha$  и  $\beta$ -фазы, причем  $\sigma_\beta > \sigma_\alpha$ , то есть  $\beta$ -фаза является активной. На очередной итерации с помощью ГСЧ получен состав  $\alpha$ -фазы равный  $c_2^{(\alpha-m)}$  (см. Рисунок 5.7). Тогда состав части ячейки с  $\beta$ -фазой равен  $c_2^{(\beta-m)}$ .

Связь между фазовыми и вещественными составами частей ячейки определяется выражением

$$c_i = cl_i \cdot (ph_i)_l + cr_i \cdot (ph_i)_r, \quad (5.7)$$

где  $c_i$  – доля компонента  $A$  в ячейке  $i$ ,  $cl_i$  и  $cr_i$  – доли компонента  $A$  в левой и правой частях ячейки  $i$ ,  $(ph_i)_l$  и  $(ph_i)_r$  – фазовые числа (компоненты фазового вектора ячейки) в левой и правой частях ячейки, причем  $(ph_i)_l + (ph_i)_r = 1$ , так как для упрощения модели принято, что в ячейке не может быть более двух фаз (см. предыдущий раздел).

То же правило действует по отношению к гомогенной ячейке, которая граничит с активной фазой, не совпадающей с фазой рассматриваемой ячейки. В результате, гомогенная ячейка превращается в гетерогенную без ожидания насыщения всей ячейки. Благодаря применению этого правила зарождение и

дальнейшее развитие фазы в ячейке происходит еще до достижения насыщения всей ячейки.

Был установлен минимальный порог существования фазы в ячейке. Если на основании (5.7) выяснялось, что доля фазы в ячейке ниже установленного предела, то эта фаза в этой ячейке упразднялась, а ячейка становилась гомогенной. В наших расчетах минимальная доля фазы в ячейке принята равной 0,0001. Этот же принцип используется и в других случаях пересчета фазового состава ячеек.

Далее на той же итерации рассматриваются все гетерогенные ячейки с целью возможного изменения фазового состава. Если выясняется, что сосуществующие в ячейке две фазы не являются соседними по диаграмме состояния, то с помощью ГСЧ рассматривается и решается вопрос о распаде активной фазы на смежную с ней в сторону пассивной фазы и присутствующую в ячейке пассивную фазу. Например, если в одной ячейке присутствуют  $\alpha$  и  $\delta$  фазы (см. Рисунок 5.8) и  $\alpha$ -фаза является активной, то происходит распад  $\alpha$ -фазы, и в ячейке остаются  $\beta$ -фаза, то есть ближайшая к  $\alpha$ -фазе в сторону  $\delta$ -фазы, и  $\delta$ -фаза. При этом обе фазы принимают равновесные составы, как это происходит при реальном распаде некоторой фазы, а их соотношение определяется по правилу рычага.

Далее определяются гомогенные ячейки, граничащие с иной фазой и находящиеся в метастабильном состоянии. В этом случае происходит распад вещества ячейки на две фазы, одна из которых представляет собой фазу, с которой ячейка граничит. Например, пусть  $i$ -я ячейка имеет состав  $c_i=0.4$  в состоянии  $\beta$ -фазы (см. Рисунок 5.8). Она граничит с  $\delta$ -фазой в ячейке  $(i+1)$ . Область существования стабильной  $\beta$ -фазы, согласно (3.6), находится в интервале  $[0,07, 0,565]$ . Поэтому вещество в  $i$ -ой ячейке находится в метастабильном состоянии и распадается на  $\beta$ -фазу и  $\delta$ -фазу с равновесными относительно друг друга составами  $c^{(\beta/\delta)} = 0,556$  и  $c^{(\delta/\beta)} = 0,070$ . Заметим, что оба эти состава являются метастабильными по отношению к  $\gamma$ -фазе, которая, возможно, появится в ячейке на следующей итерации. Как следует из изложенных правил, фазовый распад



ячейки возможен только в том случае, если ячейка с метастабильным составом граничит с другой фазой. Это правило предотвращает нарушение последовательности фаз в контактной зоне. Например,  $\gamma$ -фаза не может образоваться между  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазами.

Рассмотрим результаты моделирования контактной зоны.

На рисунке 5.9 приведены результаты, полученные с использованием тех же параметров, которые применены в примере, приведенном на рисунке 5.4, где использована диффузионная модель. Возможность существования метастабильных состояний приводит к качественно новому результату – отсутствию в контактной зоне  $\gamma$ -фазы. Как отмечалось в начале раздела, именно отсутствие в контактной зоне некоторых промежуточных фаз характерно для реального эксперимента.

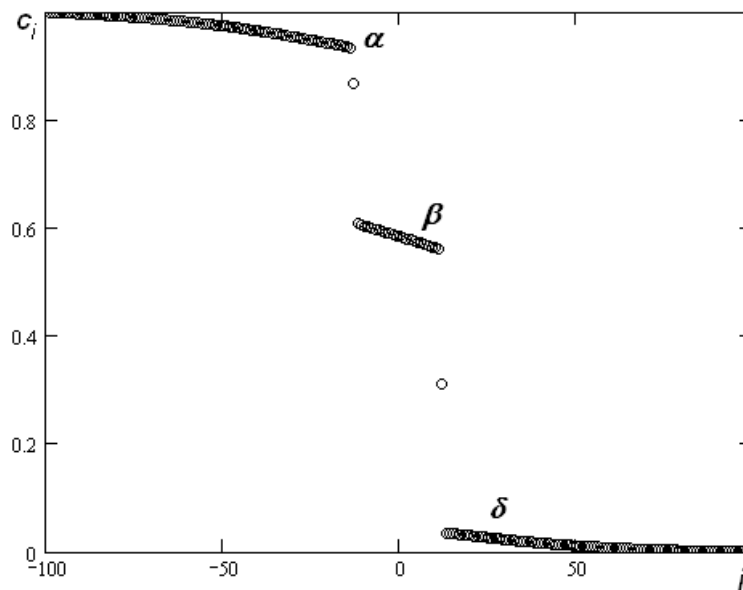


Рисунок 5.9 – Контактная зона модельной системы.  $i$  – номер ячейки;  $c_i$  – доля компонента  $A$  в  $i$ -ой ячейке. Коэффициенты обмена (аналог коэффициентов диффузии)  $\sigma_\alpha = 0,12$ ,  $\sigma_\beta = 0,18$ ,  $\sigma_\gamma = 0,15$ ,  $\sigma_\delta = 0,09$ . Число итераций  $t = 10000$ .  $\gamma$ -фаза в контактной прослойке не получила развития. Точки, расположенные между фазами, относятся к гетерофазным ячейкам

Заметим, что по принятой терминологии  $\beta$ -фаза является активной, по отношению к отсутствующей в прослойке  $\gamma$ -фазе, то есть коэффициент обмена  $\beta$ -

фазы больше коэффициента обмена  $\gamma$ -фазы, то есть  $\sigma_\beta > \sigma_\gamma$ . Качественно тот же, что и показанный на рисунке 5.9, результат получается и при незначительном превышении  $\sigma_\beta$  над  $\sigma_\gamma$ .

Рассмотрим ситуацию, когда активной по отношению к  $\beta$ -фазе является  $\gamma$ -фаза (Рисунок 5.10). В этом случае из двух промежуточных фаз в контактной зоне присутствует только  $\gamma$ -фаза. Заметим, что полученный концентрационный интервал  $\gamma$ -фазы  $[0,19, 0,39]$  несколько выходит за пределы интервала гомогенности  $\gamma$ -фазы на диаграмме состояния  $[0,21, 0,34]$ . Как уже отмечалось в кратком обзоре экспериментальных работ, в отдельных случаях подобные результаты зафиксированы экспериментально [51].

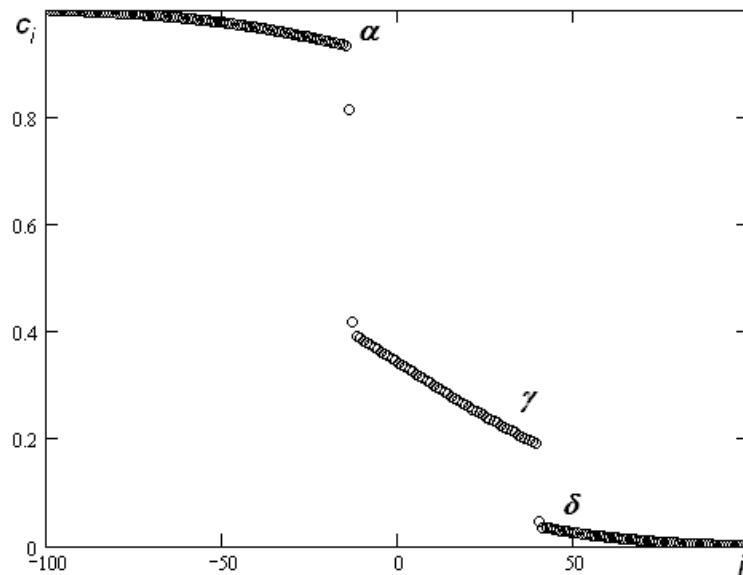


Рисунок 5.10 – Контактная зона модельной системы.  $i$  – номер ячейки,  $c_i$  – доля компонента  $A$  в  $i$ -ой ячейке. Коэффициенты обмена (аналог коэффициентов диффузии)  $\sigma_\alpha = 0,10$ ,  $\sigma_\beta = 0,12$ ,  $\sigma_\gamma = 0,13$ ,  $\sigma_\delta = 0,09$ . Число итераций  $t = 10000$ .  $\beta$ -фаза в контактной прослойке не получила развития

Отметим, что во всех случаях соблюдается параболический закон роста промежуточных фаз.

#### 5.4. Основные результаты главы 5

Рассмотрены возможные методики компьютерного эксперимента. Методика клеточных автоматов в наибольшей степени отвечает задаче исследования –

выяснение особенностей роста промежуточных фаз в сложных металлических системах.

Рассмотрена диффузионная гипотеза формирования и роста промежуточных фаз в контактной зоне. Сформулированы основные признаки диффузионного формирования контактной зоны. На основе методики клеточных автоматов построена компьютерная модель диффузионного формирования контактной зоны и проведены соответствующие эксперименты. Результаты полностью соответствуют теоретическим представлениям: в контактной зоне присутствуют все фазы диаграммы состояния, концентрационные интервалы соответствуют равновесным значениям стабильной диаграммы состояния. При моделировании контактного плавления развитие получает только жидкая фаза. Рост фаз происходит в соответствии с параболическим законом.

Сформулированы противоречия между выводами диффузионной гипотезы роста промежуточных фаз в контактной зоне и результатами реальных экспериментов. На основе методики клеточных автоматов построена модель формирования контактной зоны. В отличие от диффузионной модели предусмотрена возможность метастабильных состояний на границах фаз. В соответствующем компьютерном эксперименте удалось воспроизвести возможность отсутствия квазиравновесия на межфазных границах и ненаблюдаемость некоторых промежуточных фаз в зоне контакта, что часто наблюдается в реальных экспериментах.

## ***ЗАКЛЮЧЕНИЕ***

В диссертационной работе рассмотрены особенности возникновения, формирования и развития новых фаз на межфазной границе разнородных металлов. Основным выводом и результатом работы является построение модели формирования контактной зоны между разнородными веществами двухкомпонентной системы на основе экспериментального наблюдения и компьютерного моделирования, которая основана не только на диффузионных процессах, но и возможности формирования метастабильных фаз и их дальнейшем распаде на вещества стабильных составов.

Целесообразно отметить следующее:

1. Результаты исследования контактного плавления позволяют построить линии солидуса, путем отдельного термостатирования цилиндрических образцов, составляющих эвтектическую систему, один из которых имеет исследуемый состав, а другой состоит из чистого вещества. Образцы приводят в соприкосновение при температуре исследования, превышающей эвтектическую температуру, и судят о положении фигуративной точки исследуемого сплава относительно солидуса по состоянию жидкой прослойки, образующейся между образцами.

Образование насыщенных твердых растворов и промежуточных фаз солидусного состава при конкурентном росте промежуточной жидкой фазы путем диффузии чужеродных атомов из жидкости в твердый образец в результате контактного плавления в нестационарно-диффузионном режиме не возможно.

Получена система уравнений, связывающая параметры контактного плавления в нестационарно-диффузионном режиме для случая, когда составы обоих исходных образцов по диаграмме состояния отделены от жидкой фазы промежуточными твердыми фазами

2. С помощью контактного плавления получено представление о концентрационном ходе коэффициента диффузии в системе Bi-Tl, применен новый метод оценки концентрационной зависимости коэффициента диффузии в металлическом расплаве, на основе полученных результатов оценены радиусы диффундирующих частиц.

3. Протяженность жидкой прослойки в системах свинец–олово, индий–олово, олово–таллий растет со временем по параболическому закону.

4. Концентрационная протяженность жидких прослоек в системах свинец–олово, индий–олово, олово–таллий, полученных посредством контактного плавления в нестационарно-диффузионном режиме, соответствует интервалам гомогенности жидкой фазы диаграмм состояния при температурах исследования

5. Соответствие концентрационного интервала жидких прослоек, полученных при контактном плавлении, интервалам гомогенности жидкой фазы на диаграммах состояния обусловлено тем, что квазиравновесие на межфазной границе кристалл/жидкость возникает в результате распада метастабильной жидкости, прилегающей к твердому образцу.

6. Метастабильная жидкость, прилегающая к твердому образцу неравновесного состава, распадается на стабильную жидкость ликвидусного состава и промежуточную твердую фазу, смежную с жидкостью по диаграмме состояния, причем образовавшаяся фаза имеет солидусный состав.

### **Перспективы дальнейшей разработки темы:**

Дальнейшее исследование процессов на границах разнородных конденсированных фаз требует применения методов прямого экспериментального исследования их структуры и состава, позволяющих получить информацию о процессах, непосредственно происходящих в процессе возникновения и роста фаз в контактной зоне (например, с помощью синхротропного излучения). Необходима также дальнейшая разработка методик компьютерного моделирования изучаемых процессов на атомарном уровне.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. *Саввин В.С., Михалева О.В., Повзнер А.А.* Исследование фазового состава диффузионной зоны системы Pb-Bi при контактном плавлении компонентов // Неорганические материалы. 2002. Т. 38. № 7. С. 826–830
2. *Саввин В.С., Михалева О.В., Повзнер А.А.* Кинетика контактного плавления в нестационарно-диффузионно режиме // Расплавы. 2001. № 2. С. 42–50
3. *Саввин В.С., Азави А.К., Кадочникова А.С., Повзнер А.А.* Исследование фазового состава диффузионной зоны системы висмут–индий при контактном плавлении // Физика металлов и металловедение. 2005. Т. 99. № 5. С. 79–85.
4. *Savvin V. S., Kazachkova Yu. A. and Povzner A. A.* Phase formation in contact of dissimilar metals // Journal of Physics: Conference Series Volume 98, 2008 052002 <http://www.iop.org/EJ/toc/1742-6596/98/5>.
5. *Lomme J.M., Chalmer B.* The Isothermal Transfer from Solid to Liquid in Metal Systems // Trans. Met. Soc. AIME. 1959. V. 215. June. P. 499–507.
6. *Гуров К.П., Пименов В.Н., Радковский С.Г.* О закономерности диффузионного взаимодействия между твердым и жидким металлами на примере системы медь-индий // Изв. АН СССР. Металлы. 1978. № 3. С. 54–58.
7. *Натанзон Я.В., Петрищев В.Я.* Кинетика роста слоя металлических фаз в зоне контакта твердого и жидкого металлов // Адгезия расплавов и пайка материалов. Киев: Наукова думка. 1982. № 10. С. 60–61.
8. *Закстельская О.А., Тихомирова О.И.* Особенности формирования фаз при контакте жидких сплавов галлия и индия с медью // Адгезия расплавов и пайка металлов. Киев: Наукова думка, 1984. № 12. 46–48.
9. *Ancharov A.I., Grigorieva T.F.* Investigation of the mechanism of interaction between reagents in alloys based on Cu-Ga system // Nuclear instruments and methods in physics research. 2005. V. A543. P. 139–142.

10. *Анчаров А.И., Григорьева Т.Ф., Болдырев В.В.* Особенности формирования второй фазы при взаимодействии твердых растворов с жидкими двухкомпонентными эвтектиками // Доклады Академии Наук. 2006. Т. 408. № 1. С. 67–70.
11. *Анчаров А.И., Григорьева Т.Ф., Болдырев В.В.* Изучение особенностей химического взаимодействия твердого и жидкого металлов с использованием дифракции синхротронного излучения // Известия РАН. Серия физическая. 2006. Т. 70. №4. С. 558–560.
12. *Анчаров А.И., Григорьева Т.Ф., Цыбуля С.В. и др.* Исследование взаимного влияния фаз формирующихся при взаимодействии твердых медных сплавов с жидкими галлиевыми эвтектиками // Неорганические материалы. 2006. Т. 42. № 10. С. 1164–1170.
13. *Анчаров А.И., Григорьева Т.Ф., Цыбуля С.В. и др.* Взаимодействие твердых растворов на основе меди с жидкими галлиевыми эвтектиками // Металлы. 2006. № 2. С. 55–59.
14. *Базаров И.П.* Термодинамика. М.: Высшая школа, 1991. 376 с.
15. *Саратовкин Д.Д., Савинцев П.А.* Образование жидкой фазы в месте контакта двух кристаллов, составляющих эвтектическую пару // Докл. АН СССР. 1941. Т. 33. № 4. С. 303–304.
16. *Саратовкин Д.Д.* Дендритная кристаллизация. М.: Metallurgizdat, 1957. 217 с.
17. *Saratovkin D.D.* Dendritic Crystallization. Consultants Bureau Inc. N.-Y. 1959. 126 p.
18. *Попов А.А.* Фазовые превращения в металлических сплавах. М.: Metallurgizdat, 1963. 310 с.
19. *Рогов В.И., Савинцев П.А.* Контактное плавление металлов: Учеб. пособ. – Нальчик: КБТУ, 1983. 92 с.
20. *Савинцев П.А., Зильберман П.Ф., Савинцев С.П.* Физика контактного плавления: Учеб. пособ. Нальчик: КБГУ, 1987. 80 с.

21. *Гуров К.П., Карташкин Б.А., Угасте Ю.Э.* Взаимная диффузия в многокомпонентных металлических системах. М.: Наука, 1981. 352 с.
22. *Залкин В.М.* Природа эвтектических сплавов и эффект контактного плавления. М.: Металлургия, 1987. 151 с.
23. *Петрунин И.Е.* Физико-химические процессы при пайке. М.: Высшая школа, 1972. 280 с.
24. *Лебедев Т.А.* Некоторые вопросы общей теории сплавов. Ленинград: Лениздат, 1951. 135 с.
25. *Савинцев П.А., Аверичева В.Е., Зленко В.Я., Вяткина А.В.* О природе и линейной скорости контактного плавления // Изв. Томск. политех. ин-та. 1960. Т. 105. С. 222–226.
26. *Савинцев П.А.* Некоторые физико-химические свойства эвтектических сплавов и контактное плавление. Дисс. д.ф.-м.н. Томск. Изд. Томского ун-та. 1960.
27. *Добровольский И.П., Карташкин Б.А., Поляков А.П., Шоршоров М.Х.* О природе и механизме контактного плавления // Физика и химия обработки материалов. 1972. № 2. С. 36–39.
28. *Поспелов Г.Л.* Парадоксы, геолого-физическая сущность и механизмы метасоматоза. Новосибирск: Наука, 1973.
29. *Шебзухов А.А.* О природе и некоторых закономерностях контактного плавления: Дисс. канд. физ.-мат. наук. Нальчик: 1971.
30. *Берзина И.Г., Савицкая Л.К., Савинцев П.А.* Исследование структуры металлов вблизи границы раздела при контактном плавлении // Изв. вузов. Физика. 1962. № 3. С.160–163.
31. *Сахно Г.А.* О составе жидкости, образовавшейся при контактном плавлении // Физика металлов и металловедение. 1970. Т 30. № 1. С. 192–194.
32. *Залкин В.М.* О двух теориях начальной стадии контактного плавления // Расплавы. 2004. № 2. С. 93–95.
33. *Залкин В.М.* О механизме контактного плавления // Журнал физической химии. 1969. Т. 43. № 2. С. 299–304.



34. *Саввин В.С., Азави А.К., Ватолина Н.Д., Повзнер А.А.* Моделирование контактного плавления с помощью клеточного автомата // *Расплавы*. 2004. № 6. С. 86–92.
35. *Саввин В.С., Азави А.К., Повзнер А.А.* Компьютерная имитация роста промежуточных фаз в сложной металлической системе // *Физика металлов и металловедение*. 2007. Т. 104. № 2. С. 172–175.
36. *Саввин В.С.* Фазовые переходы первого рода в контакте низкоплавких металлов. Диссертация на соискание ученой степени д.ф.-м.н. Екатеринбург, 2008.
37. *Любитов Ю.Н.* Концентрация // *Физическая энциклопедия*. М.: Советская энциклопедия, 1990. Т. 2. С. 455.
38. *Чертов А.Г.* Физические величины. Справочное пособие. М.: Аквариум, 1997. 335 с.
39. *Саратовкин Д.Д., Савинцев П.А.* Эффект контактного плавления как причина низкоплавкости эвтектик // *Докл. АН СССР*. 1947. Т. 58. Вып. 9. С. 1943–1944.
40. *Берзина И.Г., Савинцев П.А.* Влияние дефектности структуры металлов на контактное плавление // *Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии*. Киев, 1963. С. 281–287.
41. *Нилова Н.Н., Бартенев Г.М., Борисов В.Т., Матвеев Ю.М.* Исследование контактного плавления в системе галлий–цинк // *Докл. АН СССР*. 1968. Т. 180. № 2. С. 394–397.
42. *Нилова Н.Н., Бартенев Г.М., Борисов В.Т., Матвеев Ю.М.* Исследование контактного плавления в системе висмут–свинец // *Докл. АН СССР*. 1971. Т. 198. № 5. С. 1060–1062.
43. *Саввин В.С., Магомедова П.Р.* Контактное плавление в режиме свободной конвекции / Чечено–Ингушский гос. ун–т им. Л.Н. Толстого. Грозный, 1986. Деп. в ВИНТИ. № 2661– 86.
44. *Савинцев П.А., Темукуев И.М.* Контактное плавление в магнитном поле // *Изв. вузов. Физика*. 1972. № 11. С. 14–18.

45. *Ахкубеков А.А., Орквасов Т.А., Созаев В.А.* Контактное плавление металлов и наноструктур на их основе. М. Физматлит, 2008. 147 с.
46. *Рогов И.В., Ахкубеков А.А., Савинцев П.А., Рогов В.И.* Влияние электропереноса на кинетику контактного плавления // Изв. АН СССР. Металлы. 1983. № 3. С. 66–68.
47. *Ахкубеков А.А., Саввин В.С., Рогов В.И., Кучукова Л.М.* Электроперенос в системе галлий-олово // Сб. Межвузовской научной конференции по физике межфазных явлений и избранным вопросам математики. Нальчик: КБГУ, 1972. С. 96.
48. *Аксельруд Е.А., Темукуев И.М.* Явление компенсации при контактном плавлении в скрещенных электрическом и магнитном полях // Физико-химия межфазных явлений. Нальчик: Кабардино–Балкарский гос. ун-т, 1986. С. 179–184.
49. *Темкин Д.Е.* Кинетика процесса контактного плавления в стационарном режиме // Изв. АН СССР. Металлы. 1967. № 3. С. 219–225.
50. *Гетажеев К.А., Оганов А.Е., Савинцев П.А.* К вопросу о контактном плавлении кристаллов в стационарном режиме // Электронная техника. Сер. "Технология и орг. производства". 1970. Т. 33. № 1. С. 20–25.
51. *Зайт В.* Диффузия в металлах М.: изд-во иностр. лит., 1958. 382 с.
52. *Попов А.А.* Ускоренное определение коэффициента диффузии в расплавленных эвтектических сплавах // Заводская лаборатория. 1951. № 6. С. 684–688.
53. *Савинцев П.А., Рогов В.И.* Определение коэффициентов диффузии в эвтектических расплавах методом контактного плавления // Заводская лаборатория. 1969. Т. 38. № 2. С. 195–199.
54. *Анохина Н.Н. (Суслина), Помыткина Е.Ю., Саввин В.С.* Контактное плавление в системе индий–олово // Сборник научных трудов V Российской научно-технической конференции «Физические свойства металлов и сплавов». Ч.1. Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2009. С. 201 – 205.

55. *Анохина Н.Н. (Суслина), Помыткина Е.Ю., Саввин В.С.* Контактное плавление в системе индий–олово // Физические свойства металлов и сплавов: сборник тезисов докладов. Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2009. С. 64.
56. *Помяткина Е.Ю., Анохина Н.Н. (Суслина), Саввин В.С.* Контактное плавление в системе свинец-олово // Сборник научных трудов V Российской научно-технической конференции «Физические свойства металлов и сплавов». Ч.1. Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2009. С. 189 – 195.
57. *Помяткина Е.Ю., Анохина Н.Н. (Суслина), Саввин В.С.* Состав жидкой прослойки в системе свинец – олово при квазиравновесном росте // Физические свойства металлов и сплавов: сборник тезисов докладов. Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2009. С. 69.
58. *Анохина (Суслина) Н.Н., Иванова Е.П.* Контактное плавление в системе таллий – олово // Физические свойства металлов и сплавов. Сборник научных трудов. Екатеринбург: УрФУ, 2010. С. 202 – 207.
59. *Анохина Н.Н. (Суслина).* Процессы происходящие на межфазной границе при контактном плавлении в системе таллий – олово / «Информационная школа молодого ученого»: сб. научных трудов / Екатеринбург, ЦНБ УрО РАН. 2011. С. 203 – 207.
60. *Анохина (Суслина) Н.Н., Саввин В.С.* Исследование диффузионных процессов в расплаве системы Bi-Tl / Сборник тезисов докладов VI Всероссийской научн.-техн. конф. «Физические свойства металлов и сплавов». Екатеринбург: УрФУ, 2011. С. 110.
61. *Анохина (Суслина) Н.Н., Саввин В.С.* Исследование диффузионных процессов в расплавах системы Bi-Tl / Сборник трудов VI Всероссийской научн.-техн. конф. «Физические свойства металлов и сплавов». Екатеринбург: УрФУ, 2011. С. 169 – 180.
62. *Глузман М.Х., Гершунс А.Л., Гегузин Я.Е.* О методе определения температуры появления жидкой фазы в смеси твердых продуктов // Журнал прикладной химии. 1953. Т. 26. В. 11. С. 1223–1224.

63. Глузман М.Х., Гершунс А.Л., Палатник Л.С., Плоткина Д.Е., Мильнер Р.С. Квазиравновесные эвтектики в системах типа ангидрид–амин // Журнал физической химии. 1953. Т. 27. В. 9. С. 1304–1310.
64. Ахкубеков А.А., Саввин В.С., Савинцев П.А., Рогов В.И. Построение линий ликвидуса диаграмм состояния двойных систем методом контактного плавления // Заводская лаборатория. 1972. № 2. С. 208.
65. Саввин В.С., Суслина Н.Н. Способ построения солидуса. Патент на изобретение № 2472140. Зарегистрирован в Государственном реестре изобретений РФ 10.01.13, г. Заявка № 2011147973/04 от 24.11.2011. Бюл. № 1. 5 с.
66. Физическое металловедение. Под редакцией Р. Кана. Вып. II. М.: Мир, 1968. С. 89–90.
67. <http://www.himikatus.ru/art/phase-diagr1/Pb-Sn.php>
68. Саратовкин Д.Д. О контактном плавлении веществ, дающих твердые растворы // Изв. вузов. Физика. 1958. № 2. С. 176.
69. Савинцев П.А., Аверичева В.Е., Зленко В.Я., Вяткина А.В. О природе и линейной скорости контактного плавления // Изв. Томск. политех. ин-та. 1960. Т. 105. С. 222–226.
70. Савицкая Л.К., Савицкий А.П. Термодинамика и механизм контактного плавления металлов // В кн.: Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Нальчик: Кабардино-Балкарское книжное изд-во, 1965. 654 с. С. 454–460.
71. Добровольский И.П., Карташкин Б.А., Поляков А.П., Шоршоров М.Х. О природе и механизме контактного плавления // Физика и химия обработки материалов. 1972. № 2. С. 36.
72. Мереп Х. Диффузия в твердых телах. Долгопрудный : Интеллект, 2011. 536 с.
73. Resing H.A., Nachtrieb N.H. Self-diffusion of Lead, Thallium and Bismuth in the Solid Lead-Thallium System // J. Phys. Chem. Solids. 1961. V. 21. Iss. 1–2. P. 40.
74. <http://mathword.wolfram.com/Erf.html>
75. <http://environmentalchemistry.com/yogi/periodic/Pb.html>

76. *Evans D.S., Prince A.* The In-Sn Phase Diagram // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1983. V. 19. P. 389–394.
77. Физические величины: Справочник / Бабичев А.Б., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др.; Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат. 1991. 1232 с.
78. *Komiyama M., Tsukamoto H., Matsuda T., Ogino Y.* Diffusion coefficients of indium and tin in In-Sn alloys determined by Auger electron spectroscopy using xenon ion bombardment // *J. Mater. Sci. Lett.* 1986. V. 5. P. 673–674.
79. *Хаазе Р.* Термодинамика необратимых процессов. Пер. с нем. М.: "Мир", 1967. 544 с.
80. *Белащенко Д.К.* Механизмы диффузии в неупорядоченных системах // *УФН.* 1999. Т. 169. № 4. С. 361–384.
81. *Де Гроот С., Мазур П.* Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964.
82. <http://www.himikatus.ru/art/phase-diagr1/Bi-Tl.php>.
83. *Саввин В.С., Абдуллаев В.А., Рябова Н.И., Ярошевская С.В.* Дилатометрическое тестирование гетерогенного строения жидких металлов // *Известия АН СССР. Металлы.* 1992. № 4. С. 33–35.
84. *Ибрагимов Х.И., Саввин В.С.* Поверхностное натяжение расплавов системы таллий–ртуть // *Физико-химические исследования металлургических процессов.* Свердловск: УПИ, 1980. Вып. 8. С. 61–66.
85. *Döge G.* Über die Messung der Selbstdiffusionskoeffizienten von Blei und Wismut in verschiedenen Metallschmelzen // *Zeitschrift für Naturforschung.* 1965. V. 20a. S. 634–636.
86. *Barras R.E., Walls H.A., Hines A.L.* Liquid Thallium Self-Diffusion Measurements // *Metall. Trans.* 1975. V. 6B. June. P. 347–348.
87. *Белащенко Д.К.* Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках. М.: Атомиздат. 1970.
88. *Niwa K., Shimoji M., Kado S., Watanabe Y., Yokokawa T.* Studies on Diffusion in Molten Metals // *Trans. AIME. J. Met.* 1957. January. P. 100-101.

89. *Kameda K.* Thermodynamic Properties of Liquid Sb-Tl and Bi-Tl Alloys // Transactions of the Japan Institute of Metals. 1990. V. 31. No. 2. P. 129–134.
90. *Walsdorfer H., Arpshofen I., Predel B.* Viskosität und spezifischer elektrischer Widerstand flüssiger Legierungen der Systeme TI-Sn und TI-Bi // Zeitschrift für Metallkunde. 1988. B. 79. H. 10. S. 654–661.
91. *Бердоносков С.С.* Висмут // Физическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1988. Т. 1. С. 284.
92. *Бердоносков С.С.* Таллий // Физическая энциклопедия. М.: Большая Российская энциклопедия, 1998. Т. 5. С. 42.
93. *Savvin V. S., Pomytkina Ye. Yu., Anokhina N. N. (Suslina)* Contact melting in simple eutectic system // EPJ Web of Conferences. 2011. Vol. 15. 01020. P. 1–6.
94. *Savvin V. S., Pomytkina Ye. Yu., Anokhina N. N. (Suslina).* Contact melting in simple eutectic system // XIV Liquid and Amorphous Metals Conference, Rome, 11–16 July 2010, "Sapienza" – University of Rome. Abstracts. P. 103.
95. *Саввин В.С., Анохина Н.Н. (Суслина).* Процессы на границе жидкость/кристалл при контактном плавлении в простой эвтектической системе // Расплавы. 2012. № 1. С. 38–49.
96. *Predel B.* Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys / Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology - New Series. Group 4 : Physical Chemistry Series : Subvolume A. 2006, XXX, 331 p.
97. *Джонсон Н., Лион Ф.* Статистика и планирование эксперимента в технике и науке. Методы обработки данных. Пер. с англ. М.: Мир, 1980. 616 с.
98. *Tresh H.A., Crawley A.F., White D.W.G.* The Densities of Liquid Tin, Lead and Tin–Lead Alloys // Trans. Met. Soc. AIME. 1968. V. 242. Iss. 5. P. 819.
99. *Хайрулин Р.А., Станкус С.В., Кошелева А.С.* Взаимная диффузия в расплавах системы олово–свинец эвтектического и околоэвтектического составов // Теплофизика высоких температур. 2008. Т. 46. № 2. С. 239.
100. Термодинамические свойства неорганических веществ / Верятин У.Д., Маширев В.П. и др. Под ред. Зефирова А.П. М.: Атомиздат, 1965. 461 с.

101. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение. Т. 1–3. 1996–2000.
102. *Predel B., Schwermann W.* Thermodynamic analysis of the thallium–tin system // *Acta. Met.* 1971. V. 19. 2. P. 85–92.
103. *Totemeier T.C., Smithells C.J.* Smithells metals reference book. Elsevier inc. 2004. 2080 p.
104. *Ибрагимов Х.И., Саввин В.С.* Поверхностное натяжение амальгам систем Hg–M (M – Cd, In, Sn, Tl, Pb, Bi) // *Неорганические материалы.* 1996. Т. 32. № 9. С. 1100.
105. *Саввин В.С., Анохина Н.Н. (Суслина), Повзнер А.А.* Процессы на границе жидкость/кристалл при контактном плавлении в системе с промежуточными твердыми фазами // *Физика металлов и металловедение.* 2012. Т. 113. № 4. С. 428 – 433.
106. *Crawley A.F.* The Densities of Liquid Cadmium and Indium // *Trans. Met. Soc. AIME.* 1968. V. 242. № 10. P. 2237–2238.
107. *Thresh H., Crawley A.F., White D.W.G.* The Densities of Liquid Tin, Lead and Tin-Lead Alloys // *Trans. Met. Soc. AIME.* 1968. V. 242. № 5. P. 819–822.
108. *Paoletti A., Vicentini M.* Diffusion on Liquid Indium-Tin Alloy at the Eutectic Concentration // *J. Appl. Phys.* 1961. V. 32. № 1. P. 22–24.
109. *Lee B.-J., Oh C.-S., Shim J.-H.* Thermodynamic Assessments of the Sn-In and Sn-Bi Binary Systems // *J. Electronic Mat.* 1996. V. 25. № 6. P. 983–992.
110. *Wenger J.C., Shuck F.O.* Diffusion in Liquid In-Sn Alloys at 300° C // *Met. Trans.* 1971. V. 2. P. 867–869.
111. *Саввин В.С., Казачкова Ю.А., Повзнер А.А.* Оценка температурного коэффициента поверхностного натяжения границы раздела фаз, образующих эвтектику // *Теплофизика высоких температур.* 2008. Т. 46. № 2. С. 308–309.
112. *Ostwald W.* *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie.* Leipzig, 1896–1902.
113. *Новиков И.И.* Теория термической обработки металлов. М.: Metallurgia, 1978. 392 с.
114. *Фольмер М.* Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986.

115. *Саввин В.С., Айтукаев А.Д.* Спекание образцов систем Bi-Tl, Bi-In, Bi-Pb, Hg-In // Неорганические материалы. 2004. Т. 40. № 2. С. 147–151.
116. *Закстельская О.А., Тихомирова О.И.* Особенности формирования фаз при контакте жидких сплавов галлия и индия с медью // Адгезия расплавов и пайка материалов. 1984. № 12. С. 46–48.
117. *Синицын О.Н.* Компьютерное моделирование как метод научного познания. Автореф. дисс. ... канд. филос. наук. М.: 2006 г.
118. *Debye P., Menke H.* Bestimmung der Inneren Struktur von Flüssigkeiten mit Röntgenstrahlen // Physik Z. 1930. 31. 797.
119. *Дебай П.* Молекулярная структура жидкостей // УФН. 1934. Т. XIV. В. 7. С. 847-856.
120. *Радченко И.В.* Строение жидких металлов // УФН. 1957. Т. LXI. В. 2. С. 249-276.
121. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. Наука, Ленинград, 1975. 592 с.
122. *Гулд Х., Тобачник Я.* Компьютерное моделирование в физике. М.: Мир. 1990. Ч. 1. 350 с. Ч. 2. 390 с.
123. *Белащенко Д.К.* Компьютерное моделирование жидких и аморфных веществ. М.: МИСИС. 2005. 408 с.
124. *Белащенко Д.К.* Механизмы диффузии в неупорядоченных системах (компьютерное моделирование) // Успехи физических наук. 1999. Т. 169. № 4. С. 361–384.
125. *Гельчинский Б.Р., Мирзоев А.А., Воронцов А.Г.* Вычислительные методы микроскопической теории металлических расплавов и нанокластеров. М.: Физматлит, 2011. 200 с.
126. *Знаменский В.С., Савинцев П.А., Зильберман П.Ф.* Исследование контактного плавления методом молекулярной динамики // Журнал физической химии. 1993. Т. 67. № 7. С. 1504–1507.
127. *Знаменский В.С., Савинцев П.А., Зильберман П.Ф., Савинцев А.П.* Характеристики контактного плавления при моделировании ионных систем



- методом молекулярной динамики с потенциалами по Поллингу и Фуми-Тоши // Неорганические материалы. 1994. Т. 30. № 4. С. 514–516.
128. *Гончаренко Е.А., Знаменский В.С., Зильберман П.Ф.* Молекулярно - динамическое моделирование влияния внешних электромагнитных полей на контактное плавление ионных кристаллов // Физика и химия обработки материалов. 1995. № 3. С. 94–99.
129. *Павлов В.В.* О "кризисе" кинетической теории жидкости и затвердевания. Екатеринбург: изд. УГГГА. 1997.
130. *Саввин В.С., Азави А.К., Повзнер А.А.* Компьютерное моделирование роста промежуточной жидкой фазы в простой эвтектической системе // Теплофизика высоких температур. 2007. № 3.
131. *Саввин В.С., Суслина Н.Н.* Компьютерное моделирование контактного плавления в двухкомпонентной мультифазной системе. / Материалы международной молодежной конференции "Математическая физика и ее приложения", СКФУ, Пятигорск, 2012. Т. 4, с. 60–62.
132. *Саввин В.С., Суслина Н.Н.* Компьютерное моделирование формирования контактной зоны между разнородными металлами. / Труды международного междисциплинарного симпозиума. «Physics of surface phenomena, interfaces boundaries and phase transitions». Нальчик – Лоо, 2012. С. 115–116.
133. *Саввин В.С., Суслина Н.Н.* Компьютерное моделирование роста промежуточных фаз в нанопрослойке контакта разнородных металлов / сборник тезисов докладов Всероссийской молодежной конференции «Физика и химия наноразмерных систем». Екатеринбург: УрФУ, 2012. С. 139–140.
134. *Саввин В.С., Анохина (Суслина) Н.Н.* Компьютерное моделирование роста промежуточных фаз в контакте разнородных металлов / сборник тезисов докладов VI Всероссийской научн.-техн. конф. «Физические свойства металлов и сплавов». Екатеринбург: УрФУ, 2011. С. 111.
135. *Саввин В.С., Суслина Н.Н.* Компьютерное моделирование формирования контактной зоны между разнородными металлами. / Известия РАН. Серия физическая. 2012. Т. 76. № 13. С. 75–78.

136. *Ванаг В.К.* Исследование пространственно распределенных динамических систем методами вероятностного клеточного автомата // Успехи физических наук. 1999. Т. 169. № 5. С. 481–505.
137. *Тоффоли Т., Марголюс Н.* Машины клеточных автоматов. М.: Мир, 1991.
138. *Mai J., Niessen W.* Diffusion and reaction in multicomponent systems via cellular-automaton modeling:  $A+B_2$  // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. № 3. P. 2032–2037.
139. *Камилов И.К., Муртазаев А.К., Алиев Х.К.* Исследование фазовых переходов и критических явлений методами Монте-Карло // Успехи физических наук. 1999. Т. 169. № 7. С. 773–795.
140. *Саввин В.С., Дементьева О.В., Повзнер А.А.* Экспериментальная оценка верхнего временного предела появления жидкости при контактном плавлении. // Физические свойства металлов и сплавов: Сборник тезисов докладов IV Российской научно-технической конференции " Физические свойства металлов и сплавов". Екатеринбург: ГОУ ВПО "УГТУ-УПИ", 2007. С. 85–86.
141. *Окнов М.Г., Мороз Л.С.* // ЖТФ. XI. 7. 593 (1941).
142. *Dybkov V.I., Duchenko O.V.* Growth kinetics of compound layers at the nickel-bismuth interface // Journal of Alloys and Compounds. 1996. V. 234. P. 295–300.
143. *Угасте Ю.Э., Кярсна П.А.* Кинетика формирования диффузионной зоны при взаимодействии меди с кадмием в твердом состоянии // ФИХОМ. 1996. № 6. С. 88–91.