

Физическая химия и физика металлургических систем

УДК 669.2:053.85

DOI: 10.14529/met190401

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЛАСТИ РАССЛАИВАНИЯ РАСПЛАВОВ В СИСТЕМЕ Cu–Pb ИМПУЛЬСНО-ФАЗОВЫМ МЕТОДОМ

Ф.К. Ходжаев¹, К.Б. Нуров²

¹ Таджикский технический университет имени академика М.С. Осими,
г. Душанбе, Республика Таджикистан,

² Филиал Национального исследовательского технологического университета
«МИСиС» в г. Душанбе, г. Душанбе, Республика Таджикистан

Явление расслоения жидкостей играет важную роль в процессах разделения веществ методом экстракции, поэтому заслуживает внимательного изучения. Кроме того, расслаивающиеся расплавы интересны с точки зрения физики критических явлений в конденсированных системах. Однако до настоящего времени расслоение непрозрачных жидкостей, и в особенности металлических и полупроводниковых расплавов, изучено крайне слабо. Из 80 двойных систем, в которых обнаружено расслоение в жидком состоянии, только в нескольких приводятся экспериментальные данные, обозначающие купол двухфазной области $L_1 + L_2$. Во всех остальных случаях области лишь намечены по краям пунктиром. Анализ справочного материала за более поздний период времени показал, что положение дел в отношении исследования областей расслаивания практически не изменилось.

Отмеченное обстоятельство связано, на наш взгляд, с отсутствием экспериментального метода, позволяющего надежно установить положение линии моновариантного равновесия, которая ограничивает область расслаивания в жидком состоянии.

В настоящее время для решения этой задачи чаще всего используются методы: измерения электропроводности, вязкости, плотности, дифференциально-термического анализа, заковки из жидкого состояния с последующим металлографическим анализом и др.

С использованием импульсно-фазового метода исследована область расслаивания в системе Cu–Pb. На основе экспериментальных данных построена линия моновариантного равновесия, ограничивающая указанную область. Установлены координаты критической точки: температура – (1271 ± 2) К, состав – 0,35 ат. доли Pb, остальное Cu.

В данной работе показано, что импульсно-фазовый метод может быть с успехом использован для надежного установления границы области расслоения жидкостей на фазовой диаграмме, также для определения $T_{кр}$ расслоения и для исследования самого процесса расслоения.

Ключевые слова: импульсно-фазовый метод, скорость ультразвука, диаграмма состояния, расслоения, металлические и полупроводниковые системы.

Введение

Расслаивание молекулярных и ионных жидкостей надежно изучается точными оптическими методами. В электронных расплавах (жидких металлах, расплавах полуметаллов и полупроводников [1]) явление расслаивания также широко распространено. Последствие оптической непрозрачности, прецизионное изучение расслаивания и закритических явлений в них наталкивается на серьезные трудности. Имеющиеся ограниченные экспериментальные данные, полученные разными методами, достаточно противоречивы.

Так, согласно [2–4] из 80 двойных систем, в которых обнаружено расслоение в жидком состоянии, только в нескольких приводятся экспериментальные данные, обозначающие купол двухфазной области $L_1 + L_2$. Во всех остальных случаях области лишь намечены по краям пунктиром. Анализ справочного материала за более поздний период времени [5–7], показал, что положение дел в отношении исследования областей расслаивания практически не изменилось.

Поэтому целью настоящей работы является детальное изучение расслаивания расплавов в системе Cu–Pb.

Методы исследования

Исследование расслаивающихся расплавов импульсно-фазовым методом на проходящей волне с переменной акустической базой описаны в [8–11]. Суть метода заключается в том, что измеряется скорость распространения ультразвука V_s в зависимости от высоты h столба жидкости и анализируется так называемая V_s-h -характеристика при фиксированной температуре. Совокупность V_s-h -характеристик при различных температурах и для расплавов разных исходных концентраций дает полную исключительно экспериментальную информацию о расслаивании расплавов без каких-либо априорных допущений и расчетов.

На рис. 1 представлены результаты измерений скорости распространения ультразвука по высоте расплава $\text{Cu}_{0,65}\text{Pb}_{0,35}$ при различных температурах. При 1317 и 1291 К (соответственно линии 1, 2) V_s-h -характеристики представляют прямые, параллельные оси h , т. е. скорость ультразвука не зависит от высоты, что и должно быть для однородного раствора (в пределах данных небольших объемов образца, конечно, когда можно пренебречь изменениями гидростатического давления по высоте). Но при 1271 К на V_s-h -характеристике 3 уже имеется ступенчатый скачок. При этой температуре расплав уже расслоился. Далее при 1258 и 1248 К величина ступеньки ΔV_s последовательно увеличивается (V_s-h -ха-

рактеристики 4, 5 соответственно), что говорит об увеличении концентрационного разрыва в существующих слоях с понижением температуры.

На рис. 1 видно, что ступеньки V_s-h -характеристик 3–5 фиксируются с большой точностью на одной и той же высоте. Факт того, что граница между слоями при изменении температуры от момента расслаивания до монотектики удерживается в одном положении, свидетельствует только о перераспределении атомов компонентов без изменения массы и объема фаз. Следовательно, этот состав можно считать критическим. Поскольку температура расслаивания фиксируется достаточно четко, то температуру V_s-h -характеристики 3 можно считать критической.

Исследуя V_s-h -характеристики для расплавов других исходных концентраций, очевидно, можно построить весь купол расслаивания на диаграмме состояния. Для этого по данным исследований V_s-h -характеристик строится концентрационно-температурная зависимость скорости ультразвука. На рис. 2 представлена такая зависимость в виде политерм 1–8 соответственно. Соответствующие расплавам исходных концентраций 15, 20, 30, 35, 40, 50, 60 и 65 ат. % Pb. Образуя общую огибающую, которая представляет изменение скорости ультразвука вдоль купола расслаивания. При $T > T_{\text{кр}}$ все политермы имеют отрицательный наклон к оси температур. Такое

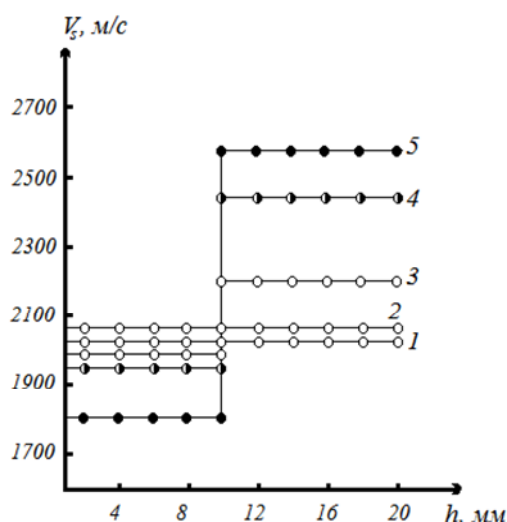


Рис. 1. Изменение скорости распространения ультразвука по высоте столба расслаивающегося расплава $\text{Cu}_{0,65}\text{Pb}_{0,35}$ при 1317 (1), 1291 (2), 1271 (3), 1258 (4), 1248 К (5)

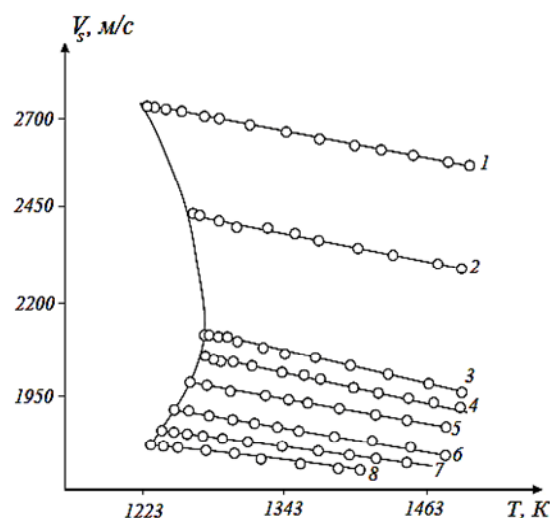


Рис. 2. Температурно-концентрационная зависимость скорости распространения ультразвука в расплавах системы Cu-Pb (огибающая кривая) и температурные зависимости V_s для сплавов различного состава выше кривой расслаивания (политермы 1–8 соответствуют образцам, содержащим 15, 20, 30, 35, 40, 50, 60 и 65 ат. % Pb)

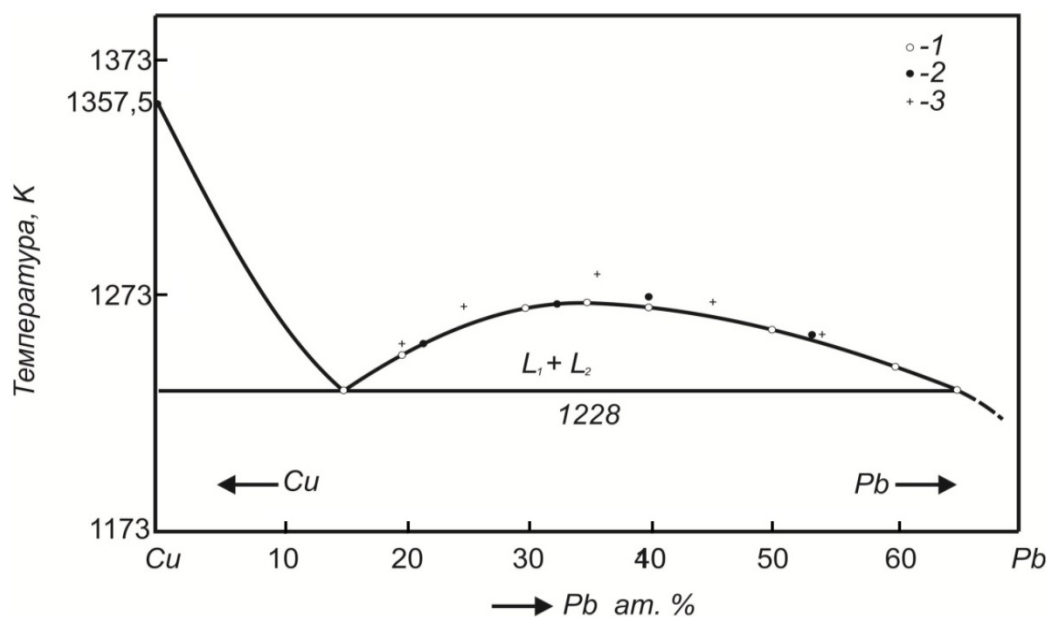


Рис. 3. Фрагмент диаграммы фазовых равновесий системы Cu–Pb, иллюстрирующий положение кривой монвариантного равновесия «жидкость – жидкость» в сочетании с монотектической горизонталью: 1 – результаты настоящей работы; 2, 3 – данные [15]

изменение скорости ультразвука при $T > T_{кр}$ вполне объяснимо, так как выше $T_{кр}$ имеется однородный раствор. Как видно из рис. 2, никаких аномалий на политемах не просматривается. Они линейно спадают с температурой, начиная от температур расслаивания.

В соответствии с выводами в работах [12, 13] этот факт говорит о том, что нет выраженного развития крупномасштабных флуктуаций концентрации в расплавах данной системы. К такому же выводу пришли авторы работы [14].

По температурам перехода расплавов исходных концентраций из однофазного состояния в двухфазное воспроизведена линия монвариантного равновесия на T - x -диаграмме системы Cu–Pb в области расслоения расплавов, которая представлена на рис. 3.

Черными кружками и крестиками обозначены данные [15]. Нетрудно видеть, что полученные нами результаты достаточно хорошо согласуются с этими данными. Из рис. 3 видно, что кривая монвариантного равновесия «жидкость – жидкость» в системе Cu–Pb представляет собой характер асимметричной бинодали, максимум которой несколько смещен в сторону большего содержания Cu. Высота области расслаивания, то есть разница между $T_{кр}$ и $T_{монотектики}$ составляет 43 градуса. По полученным данным можно оценить следующие координаты критической точки: тем-

пература – (1271 ± 2) К, состав – 0,35 ат. доли Pb, остальное Cu.

Заключение

В данной работе показано, что исследование скорости распространения ультразвука является эффективным и надежным методом построения кривых монвариантного равновесия «жидкость – жидкость» на фазовой диаграмме, также для определения критической температуры расслоения и для исследования самого процесса расслоения в высокотемпературных расплавах двойных металлических и полупроводниковых систем.

Литература

1. Регель, А.Р. Периодический закон и физические свойства электронных расплавов / А.Р. Регель, В.М. Глазов. – М.: Наука, 1978. – 307 с.
2. Хансен, М. Структуры двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко. – М., 1962. – Т. 1, 2. – 1488 с.
3. Шанк, Ф. Структуры двойных сплавов / Ф. Шанк. – М., 1975. – 759 с.
4. Диаграммы состояния двойных металлических систем / под общ. ред. акад. РАН Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1997. – Т. 2. – С. 288–290.
5. Schurmann E., Kaune A. // Z. Metallkunde. – 1965. – Bd. 56. – S. 453–461.

6. Chakrabarti, D.J. *Bull. Alloy Phase Diagrams* / D.J. Chakrabarti, D.E. Laughlin. – 1984. – Vol. 5, no. 5. – P. 503–510.

7. Джураев, Т.Д. Степень ближнего порядка – критерий для определения разновидностей расслаивающихся систем / Т.Д. Джураев, А.В. Вахобов // Докл. АН Тадж. ССР. – 1986. – Т. 29, № 1. – С. 32–35.

8. Глазов, В.М. Исследование расслоения расплавов акустическим методом / В.М. Глазов, С.Г. Ким // ДАН СССР. – 1985. – Т. 282, № 5. – С. 1170–1173.

9. Глазов, В.М. Исследование расслаивания расплавов в системе Sb–Se акустическим методом / В.М. Глазов, С.Г. Ким, К.Б. Нуров // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1990. – Т. 26, № 3. – С. 526–529.

10. Глазов, В.М. Исследование расслаивания расплавов в системе Ag–Te / В.М. Глазов, С.Г. Ким, К.Б. Нуров // Журнал физической химии. – АН СССР, 1991. – Т. 65, № 8. – С. 2049–2054.

11. Нуров, К.Б. Основные особенности

методики исследования расслаивающихся расплавов металлов и полупроводников акустическим методом / К.Б. Нуров // Вестник ТНУ. – Душанбе, 2015. – № 1/4 (168). – С. 127–130.

12. Глазов, В.М. Акустические исследования расслаивания и закритических явлений в электронных расплавах / В.М. Глазов, С.Г. Ким // ДАН СССР. – 1986. – Т. 290, № 4. – С. 873–876.

13. Регель, А.Р. Акустические исследования структурных изменений при нагреве расплавов полупроводников и полуметаллов / А.Р. Регель, В.М. Глазов, С.Г. Ким // ФТП. – 1986. – Т. 20, вып. 8. – С. 1353–1376.

14. Кононенко, В.И. Некоторые физические свойства металлических расслаивающихся расплавов / В.И. Кононенко, С.П. Яценко // Изв. АН СССР. Металлы. – 1970. – № 3. – С. 205–208.

15. Chakrabarti D.J., Laughlin D.E. // *Bull. Alloy Phase Diagrams*. – 1984. – Vol. 5, no. 5. – P. 503–510.

Ходжаев Фируз Камолович, старший научный сотрудник отдела докторантуры PhD и аспирантуры, Таджикский технический университет имени академика М.С. Осими, г. Душанбе, Республика Таджикистан; firuz1083@mail.ru.

Нуров Курбонали Бозорович, канд. хим. наук, доцент кафедры естественно-научных дисциплин, Филиал Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» в г. Душанбе, г. Душанбе, Республика Таджикистан; nurov_K@mail.ru.

Поступила в редакцию 23 марта 2019 г.

DOI: 10.14529/met190401

RESEARCH OF MELT STRATIFICATION IN Cu–Pb SYSTEM USING THE PULSE-PHASE METHOD

F.K. Khodzhaev¹, firuz1083@mail.ru,

K.B. Nurov², nurov_K@mail.ru

¹ Tajik Technical University named after academician M.S. Osimi, Dushanbe, Republic of Tajikistan,

² Branch of the National University of Science and Technology “MISiS” in Dushanbe, Dushanbe, Republic of Tajikistan

Stratification in liquids plays an important role in dividing substances through extraction, this is why it should be studied very closely. What is more, melt stratification is interesting from the point of view of critical phenomena physics in condensed systems. However, up until now stratification in nontransparent liquids, in particular in metal and semi-conductor melts have not been sufficiently studied. Out of 80 double systems that show stratification when in liquid state, only a few have experimental data reflecting the dome of the two-phase field $L_1 + L_2$. All of the other only have their field borders marked with dotted lines. The analysis of the reference material from a later period of time has indicated that the situation with the research of stratification fields has hardly changed.

In our opinion, such a situation results from the lack of an experimental method that would allow to accurately establish the position of a monovariant equilibrium line limiting the stratification field in liquid state.

Today in order to solve this problem, the following methods are employed most often: electrical conductivity measurement, viscosity, density, differential and thermal analysis, quenching in liquid state with further metallographic analysis, etc.

We researched the stratification field in the Cu–Pb system with the pulse and phase method. A line of monovariant equilibrium limiting the specified field is constructed on the basis of experimental data. The coordinates of the critical point are established: temperature – (1271 ± 2) K, contents – 0.35 atomic fraction Pb, the rest is Cu.

This paper shows that the pulse and phase method can be successfully used to accurately establish the liquid stratification border in a phase diagram, T_{cr} of stratification and also to study the stratification process itself.

Keywords: pulse and phase method, ultra sound velocity, condition diagram, stratification, metal and semi-conductor systems.

References

1. Regel' A.R., Glazov V.M. *Periodicheskiy zakon i fizicheskiye svoystva elektronnykh rasplavov* [Periodic law and physical properties of electronic melts]. Moscow, Nauka Publ., 1978, 307 p.
2. Khansen M., Anderko K. *Constitution of binary alloys*. McGraw-Hill Book Company, Inc., 1958, 1305 p.
3. Shank F. *Struktury dvoynykh splavov* [Structures of double alloys]. Moscow, 1975, 759 p.
4. Lyakishev N.P. (Ed.). *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskiykh* [State diagrams of binary metal systems]. Moscow, Mashinostroyeniye Publ., 1997, vol. 2, pp. 288–290.
5. Schurmann E., Kaune A. *Z. Metallkunde*, 1965, vol. 56, pp. 453–461.
6. Chakrabarti D.J., Laughlin D.E. *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 1984, vol. 5, no. 5, pp. 503–510.
7. Dzhurayev T.D., Vakhobov A.V. [The degree of short-range order is a criterion for determining the types of stratified systems]. *Report of the Academy of Sciences of the Tajik SSR*, 1986, vol. 29, no. 1, pp. 32–35. (in Russ.)
8. Glazov V.M., Kim S.G. [Study of stratification of melts by acoustic method]. *Reports of the USSR Academy of Sciences*, 1985, vol. 282, no. 5, pp. 1170–1173. (in Russ.)
9. Glazov V.M., Kim S.G., Nurov K.B. [The study of stratification of melts in the Sb–Se system by the acoustic method]. *Proceedings of the USSR Academy of Sciences. Neorganicheskiye materialy*, 1990, vol. 26, no. 3, pp. 526–529. (in Russ.)
10. Glazov V.M., Kim S.G., Nurov K.B. [Study of stratification of melts in the Ag–Te system]. *Zhurnal fizicheskoy khimii*. USSR Academy of Sciences, 1991, vol. 65, no. 8, pp. 2049–2054. (in Russ.)
11. Nurov K.B. [The main features of the research method of stratified melts of metals and semiconductors by the acoustic method]. *Vestnik TNU*. Dushanbe, 2015, no. 1/4 (168), pp. 127–130. (in Russ.)
12. Glazov V.M., Kim S.G. [Acoustic studies of delamination and supercritical phenomena in electron melts]. *Reports of the USSR Academy of Sciences*, 1986, vol. 290, no. 4, pp. 873–876. (in Russ.)
13. Regel' A.R., Glazov V.M., Kim S.G. [Acoustic studies of structural changes during heating of semiconductor and semimetal melts]. *FTP*, 1986, vol. 20, iss. 8, pp. 1353–1376. (in Russ.)
14. Kononenko V.I., Yatsenko S.P. [Some physical properties of metallic stratified melts]. *Proceedings of the USSR Academy of Sciences. Metally*, 1970, no. 3, pp. 205–208. (in Russ.)
15. Chakrabarti D.J., Laughlin D.E. *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 1984, vol. 5, no. 5, pp. 503–510.

Received 23 March 2019

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Ходжаев, Ф.К. Исследование области расслаивания расплавов в системе Cu–Pb импульсно-фазовым методом / Ф.К. Ходжаев, К.Б. Нуров // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2019. – Т. 19, № 4. – С. 5–9. DOI: 10.14529/met190401

FOR CITATION

Khodzhaev F.K., Nurov K.B. Research of Melt Stratification in Cu–Pb System Using the Pulse-Phase Method. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2019, vol. 19, no. 4, pp. 5–9. (in Russ.) DOI: 10.14529/met190401