На правах рукописи

Жолаева Фатимат Башировна

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЛАВЛЕНИЯ В БИНАРНЫХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук Работа выполнена на кафедрах теоретической физики и геофизики и экологии Института физики и математики ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

Научные руководители: Жекамухов Мусаби Касович,

доктор физико-математических наук, профессор

Хоконов Мурат Хазреталиевич,

доктор физико-математических наук, профессор, зав. кафедрой теоретической физики ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный

университет им. Х.М. Бербекова»

Официальные оппоненты: Широков Владимир Борисович,

доктор физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник Южного научного

центра РАН

Саввин Владимир Соломонович,

доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры ОиСФ ИАТЭ НИЯУ МИФИ

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное

учреждение науки Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного

центра РАН, г. Махачкала

Защита состоится «29» июня 2016 года в 13^{00} часов на заседании Диссертационного совета Д 212.076.02 при Кабардино-Балкарском государственном университете им. Х.М. Бербекова по адресу: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в научной библиотеке и на официальном сайте Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова: http://kbsu.ru.

Автореферат разослан «23» мая 2016 года.

Ученый секретарь диссертационного совета, доктор физико-математических наук

as

А.А. Ахкубеков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Эвтектическое плавление характерно для высокодисперсных структур, формирующихся в результате кристаллизации расплавленных эвтектик, и наблюдается также при нагревании соприкасающихся кристаллов двух веществ, образующих эвтектическую систему. Такое плавление при более низкой температуре, чем температура плавления каждого из соприкасающихся кристаллических веществ, называется контактным плавлением (КП). В силу своих отличительных особенностей это явление получило широкое применение в различных областях промышленности и техники.

Эффект контактного плавления применяется как один из перспективных современных физико-химических методов изучения межфазных взаимодействий и кинетических явлений на границах фаз, а также определения диффузионных характеристик жидких сплавов. В частности, контактное плавление используется как метод изучения эффекта Киркендалла при взаимной диффузии атомов в жидком расплаве. Эффекты влияния различных воздействий, понижающих температуру появления жидкости на поверхности кристаллов и в области контакта двух металлов, обсуждались в огромном количестве работ.

Анализ современного состояния исследований природы и механизма рассматриваемых в работе процессов контактного плавления показывает, что изучено большое количество эвтектических пар, накоплен огромный экспериментальный материал, в которых выявлены наиболее характерные черты процессов контактного плавления. В частности, установлены закономерности перемещения фазового превращения; границ исследованы структурные особенности сплавов, получающихся после отвердевания расплавов, образующихся при контактном плавлении; изучено влияние электромагнитных полей и больших давлений на кинетику процесса контактного плавления. Обнаружено, что в некоторых эвтектических системах в начальной стадии процесса плавления сначала появляется жидкая фаза одного из компонентов эвтектической пары, а затем лишь через небольшой промежуток времени,

начинается плавление обоих компонентов. Весьма интересным является также явление низкотемпературного плавления.

Вместе с тем, теоретическое объяснение природы и механизма возникновения контактного плавления до настоящего времени серьезные трудности, и дальнейшее развитие данного научного направления во многом будет зависеть от развития теории этих процессов. Разработанные к настоящему времени некоторые простейшие модели процессов контактного плавления настолько упрощены, что в них не учитываются некоторые важнейшие факторы, такие как диффузия атомов в твердых фазах, которые оказывают существенное влияние процессы контактного Поэтому, на плавления. естественно, что теоретические расчеты таких характеристик, как скорость контактного плавления, коэффициенты диффузии в расплавах, образующихся в зоне плавления кристаллов, и др., основанные на таких упрощенных моделях, нельзя считать надежными.

В данной работе предпринята попытка заполнить этот пробел между теорией и экспериментом.

Основная цель работы: теоретическое моделирование процессов плавления в бинарных эвтектических системах в стационарном и нестационарном диффузионных режимах и разработка теории образования промежуточной фазы в начальной стадии контактного плавления.

Для достижения этой цели сформулированы следующие задачи:

- 1. Составить замкнутую систему дифференциальных уравнений, описывающих процессы диффузии атомов в твердых сплавах и в расплаве при контактном плавлении; с учетом перемещения границы фазового превращения сформулировать начальные и граничные условия, которым должно удовлетворять решение этих уравнений.
- 2. Сформулировать и решить задачу о контактном плавлении в системе расплав-кристалл и получить аналитическую формулу, определяющую закон перемещения границы фазового превращения.

- 3. Разработать простой метод определения коэффициентов диффузии в расплаве методом контактного плавления в нестационарном диффузионном режиме.
- 4. Установить критерий применимости квазистационарного метода к задачам по контактному плавлению в бинарных эвтектических системах.
- 5. Исследовать влияние теплоты фазовых превращений на процессы контактного плавления и разработать методику оценки ее влияния на эти процессы.
- 6. Разработать алгоритм определения параметров диффузии атомов в расплаве; получить новый метод определения парциальных коэффициентов диффузии в расплаве методом контактного плавления в стационарном диффузионном режиме.
- 7. На основе конкретных расчетов решить задачу о возникновении ΔT эффекта и определения состава образующейся жидкости.

Научная новизна исследования. В диссертационной работе впервые:

- 1. Составлена замкнутая система дифференциальных уравнений, описывающих процессы диффузии атомов в твердых сплавах и в расплаве при контактном плавлении; с учетом перемещения границ фазового превращения впервые сформулированы начальные и граничные условия, которым должно удовлетворять решение этих уравнений.
- 2. Сформулирована в замкнутом виде задача о контактном плавлении тел в стационарном диффузионном режиме, в которой учитывается механическое выдавливание расплава из зоны контактного плавления.
- 3. Установлен параболический закон перемещения границ раздела фаз при контактном плавлении тел и показано, что при заданной температуре отжига скорости перемещения границ фазового превращения зависят только от соответствующих коэффициентов диффузии атомов в эвтектических расплавах.
- 4. Разработан новый метод определения параметров диффузии в контактной прослойке методом контактного плавления, который позволит получать более надежные значения коэффициентов диффузии в эвтектических расплавах.

- 5. Разработана упрощенная схема решения нестационарных задач контактного плавления и определена задача перемещения границ фазового превращения на основе первого квазистацинарного метода Лейбензона.
- 6. Оценен вклад теплоты фазовых превращений на процессы контактного плавления и предложен метод определения закона перемещения границ фазового превращения с учетом этого вклада. Показано, что понижение температуры контактного плавления за счет поглощения теплоты фазового превращения для различных эвтектических пар составляет примерно 1-2°C и более.
- 7. Показано, что эффект контактного плавления при пониженной температуре (ΔТ-эффект) связан с превышением реальных концентраций атомов в металлах в зоне контакта над равновесными значениями концентраций, определяемыми по кривым, полученным интерполяцией линий ликвидуса в область твердых сплавов.
- 8. Получены соотношения между параметрами диффузии контактирующих веществ, при выполнении которых в системе возможен ΔТ-эффект; установлены минимальные значения температур систем, при которых этот эффект реализуется.

Надежность и достоверность полученных в работе результатов обеспечивается обоснованностью исходных теоретических положений и применением адекватных задач, апробированных физических и математических методов исследования.

Рекомендации по использованию научных выводов. Практическая ценность представленной диссертационной работы состоит в том, что:

1. Полученные в работе теоретические модели, содержащие важнейшие характеристики процессов контактного плавления И определяющие диффузионные константы, могут быть использованы для совершенствования определения коэффициентов диффузии В расплаве методов при температуре с использованием экспериментов по контактному плавлению в бинарных эвтектических системах как в нестационарном, так и в стационарном диффузионных режимах.

- 2. Сравнительно простые расчетные формулы, полученные и проверенные в работе для случая контактного плавления кристаллов в условиях квазистационарности, можно использовать как критерии отбора эвтектических пар для осуществления контактного плавления.
- 3. Полученные соотношения между параметрами диффузии контактирующих веществ рекомендуется использовать для установления возможности существования ΔT -эффекта для эвтектических систем.
- 4. С помощью полученных условий возникновения промежуточной фазы между металлами можно с хорошей точностью определить состав жидкости, образующейся в начальной стадии контактного плавления.

Основные положения, выносимые на защиту:

- 1. Полная постановка и схемы решения в общем виде задач о контактном плавлении в бинарных эвтектических системах в стационарном и нестационарном диффузионных режимах.
 - 2. Новый метод определения параметров диффузии в контактной прослойке.
 - 3. Параболический закон перемещения границ фазового превращения.
- 4. Теория образования промежуточной фазы в начальной стадии контактного плавления.

Личный вклад автора. Диссертационная работа представляет собой итог самостоятельной работы автора. Выбор темы, постановка цели и задач научного исследования осуществлялись научным руководителем доктором физикоматематических наук, профессором Жекамуховым М. К. Все методические разработки по определению параметров диффузии, а также теоретические разработки выявления механизма возникновения ΔT -эффекта и определения состава образующейся жидкости, были получены лично автором или при его непосредственном участии.

После безвременной кончины профессора Жекамухова М. К. дальнейшее руководство над диссертационной работой принял на себя заведующий кафедрой теоретической физики ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова», доктор физико-математических наук,

профессор Хоконов М.Х., который участвовал в разработке и обобщении научных результатов диссертационной работы и ее оформлении.

Апробация работы. Основные результаты докладывались на международных и всероссийских конференциях: VII Всероссийская научно-практическая конференция молодых ученых «Наука и устойчивое развитие», г. Нальчик, 2013; VIII Всероссийская научно-практическая конференция молодых ученых «Наука и устойчивое развитие», г. Нальчик, 2013; IX Всероссийская научно-практическая конференция молодых ученых «Наука и устойчивое развитие», г. Нальчик, 2015; Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспектива-2015», г. Нальчик, 2015.

Публикации. По теме диссертационной работы с участием автора опубликовано 11 работ, из которых 6 – статьи, опубликованные в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов и списка литературы, включающего 107 названий. Материал изложен на 142 страницах и проиллюстрирован 21 рисунком и 3 таблицами.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы исследования, формулируются цели и задачи диссертационной работы, раскрывается научная новизна полученных результатов, а также апробация работы.

В первой главе рассмотрены и обсуждены результаты исследований процессов контактного плавления в бинарных эвтектических системах, а также представлена проблематика моделирования этих процессов. Показано, что в процессе контактного плавления объемные концентрации атомов при переходе через границы фазового превращения терпят лишь незначительные разрывы, и что молярными концентрациями в диффузионных задачах пользоваться нельзя.

Приведена полная постановка задачи о контактном плавлении в бинарных эвтектических системах в нестационарном диффузионном режиме и получено в

общем виде ее решение. Составлена замкнутая система дифференциальных уравнений, описывающих процессы диффузии атомов, в твердых сплавах и в расплаве при контактном плавлении.

$$\frac{\partial n_{A}^{(a)}}{\partial t} = D_{A}^{(a)} \frac{\partial^{2} n_{A}^{(a)}}{\partial x^{2}}, \quad -\infty < x < -\xi_{1}(t),$$

$$\frac{\partial n_{A}^{(B)}}{\partial t} = D_{A}^{(B)} \frac{\partial^{2} n_{A}^{(B)}}{\partial x^{2}}, \quad -\infty < x < -\xi_{1}(t),$$

$$\frac{\partial n_{\alpha}^{(a)}}{\partial t} = D_{\alpha}^{(a)} \frac{\partial^{2} n_{\alpha}^{(B)}}{\partial x^{2}}, \quad -\xi_{1}(t) < x < \xi_{2}(t),$$

$$\frac{\partial n_{\alpha}^{(a)}}{\partial t} = D_{\alpha}^{(a)} \frac{\partial^{2} n_{\alpha}^{(a)}}{\partial x^{2}}, \quad -\xi_{1}(t) < x < \xi_{2}(t),$$

$$\begin{split} &\frac{\partial \, n_{\rm B}^{(\rm B)}}{\partial \, t} = D_{\rm B}^{(\rm B)} \, \frac{\partial^2 n_{\rm B}^{(\rm B)}}{\partial \, x^2} \,, \qquad \quad \xi_2(t) < x < \infty, \\ &\frac{\partial \, n_{\rm B}^{(\rm a)}}{\partial \, t} = D_{\rm B}^{(\rm a)} \, \frac{\partial^2 n_{\rm B}^{(\rm a)}}{\partial \, x^2} \,, \qquad \quad \xi_2(t) < x < \infty, \\ &\frac{\partial \, n_{\rm B}^{(\rm B)}}{\partial \, t} = D_{\rm B}^{(\rm B)} \, \frac{\partial^2 n_{\rm B}^{(\rm a)}}{\partial \, x^2} \,, \qquad \quad \xi_1(t) < x < \xi_2(t). \end{split}$$

В этих уравнениях $n_A^{(a)}$, $n_A^{(B)}$ — объемные концентрации атомов a и b в кристалле A, $n_B^{(B)}$, $n_B^{(a)}$ — объемные концентрации атомов a и b в кристалле b; $n_{x}^{(a)}$, $n_{x}^{(B)}$ — объемные концентрации атомов a и атомов b в расплаве; $D_A^{(a)}$, $D_B^{(a)}$, и т.д. — соответствующие коэффициенты диффузии.

С учетом перемещения границ фазового превращения впервые сформулированы начальные и граничные условия, которым должно удовлетворять решение систем уравнений (1)—(2).

Особенностью рассматриваемой задачи является то, что как в начальных условиях, так и в граничных условиях нигде не фигурируют величины, имеющие размерность длины, что является следствием того, что стержни A и В считаются полубесконечными. В результате задача превратилась в автомодельную задачу: все искомые величины должны зависеть лишь от безразмерных комбинаций вида

 $\frac{x}{\sqrt{D\,t}}$. Поскольку областями интегрирования являются полупространства естественно, что решение систем уравнений (1)–(2) искали в виде:

$$\begin{split} &n_{A}^{(a)}(x,t) = A_{1} + B_{1}\Phi\left(-\frac{x}{2\sqrt{D_{A}^{(a)}t}}\right), \quad -\infty < x < -\xi_{1}(t), \\ &n_{A}^{(B)}(x,t) = A_{2} + B_{2}\Phi\left(-\frac{x}{2\sqrt{D_{A}^{(B)}t}}\right), \quad -\infty < x < -\xi_{1}(t), \\ &n_{A}^{(a)}(x,t) = A_{3} + B_{3}\Phi\left(-\frac{x}{2\sqrt{D_{A}^{(a)}t}}\right), \quad -\xi_{1}(t) < x < \xi_{2}(t), \\ &n_{B}^{(a)}(x,t) = A_{1}^{'} + B_{1}^{'}\Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{B}^{(B)}t}}\right), \quad \xi_{2}(t) < x < \infty, \\ &n_{B}^{(a)}(x,t) = A_{2}^{'} + B_{2}^{'}\Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{B}^{(B)}t}}\right), \quad \xi_{2}(t) < x < \infty, \\ &n_{B}^{(a)}(x,t) = A_{3}^{'} + B_{3}^{'}\Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{B}^{(B)}t}}\right), \quad -\xi_{1}(t) < x < \xi_{2}(t). \end{split}$$

В этих выражениях A_i , B_i , $A_i^{'}$, $B_i^{'}$ (i = 1,2,3) и т.д. – пока еще неизвестные произвольные постоянные, а $\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int\limits_0^x \exp(-z^2) dz$ – интеграл ошибок.

Закон перемещения границ фазового превращения, определяющийся формулами

$$\xi_1(t) = 2\eta_1 \sqrt{D_{\kappa}^{(a)} t}, \quad \xi_2(t) = 2\eta_2 \sqrt{D_{\kappa}^{(B)} t},$$
 (5)

в литературе именуется как параболический закон, и некоторые авторы считают, что этот закон является эмпирическим. На самом деле параболический закон перемещения фронта плавления получается строго теоретически как следствие постановки задачи (1)–(4), а эксперимент подтверждает правильность этого закона. Стоит только изменить условия эксперимента или наложить силовое поле (например, электрическое поле) на процесс контактного плавления, и параболический закон (5) нарушится. Здесь η_1 и η_2 – безразмерные параметры, которые можно определить из (6) и (7):

$$\eta_{1} = \frac{1 - C_{A}}{C_{A}} \frac{M_{2}}{M_{1}} \frac{n_{B}^{0}}{n_{A}^{0}} \sqrt{\frac{D_{\pi}^{(B)}}{D_{\pi}^{(a)}}} \times \frac{\eta_{2} \exp\left(-\eta_{1}^{2} \frac{D_{\pi}^{(a)}}{D_{\pi}^{(B)}}\right)}{\left[\Phi(\eta_{1}) + \Phi\left(\eta_{2} \sqrt{\frac{D_{\pi}^{(B)}}{D_{\pi}^{(a)}}}\right)\right] \sqrt{\pi} \eta_{2} + \sqrt{\frac{D_{\pi}^{(a)}}{D_{\pi}^{(B)}}} \exp\left(-\eta_{2}^{2} \frac{D_{\pi}^{(B)}}{D_{\pi}^{(a)}}\right)},$$
(6)

$$\eta_{2} = \frac{1 - C_{B}}{C_{B}} \frac{M_{1}}{M_{2}} \frac{n_{A}^{0}}{n_{B}^{0}} \sqrt{\frac{D_{x}^{(a)}}{D_{x}^{(B)}}} \times \frac{\eta_{1} \exp\left(-\eta_{2}^{2} \frac{D_{x}^{(B)}}{D_{x}^{(a)}}\right)}{\left[\Phi(\eta_{2}) + \Phi\left(\eta_{1} \sqrt{\frac{D_{x}^{(a)}}{D_{x}^{(B)}}}\right)\right] \sqrt{\pi} \eta_{1} + \sqrt{\frac{D_{x}^{(B)}}{D_{x}^{(a)}}} \exp\left(-\eta_{1}^{2} \frac{D_{x}^{(a)}}{D_{x}^{(B)}}\right)}.$$
(7)

Эти уравнения взяты за основу предлагаемой нами методики определения параметров диффузии в расплаве.

Предполагалось, что контактное плавление осуществляется для двух одинаковых пар кристаллов A и B: в первом случае контактное плавление происходит при температуре T_1 , во втором – при температуре $T_2 > T_1$. В первом опыте границы фазовых превращений за время $t = t_1$ перемещаются на расстояния h_1 и h_2 соответственно, а во втором при $t = t_2$ на расстояния h_1 и h_2 . Принимая во внимание соотношения, выражающие температурную зависимость коэффициентов диффузии в эвтектических расплавах, где A и B — постоянные величины, Q_A и Q_B играют роль энергии активации при диффузии в жидкостях, а также обозначив разность температур $T_2 - T_1$ через ΔT , приходим к следующим соотношениям

$$Q_{A} = 2 \frac{RT_{1}^{2}}{\Delta T} \ln \frac{h_{2}'}{h_{2}}, \qquad Q_{B} = 2 \frac{RT_{1}^{2}}{\Delta T} \ln \frac{h_{1}'}{h_{1}},$$
 (8)

$$A = \frac{h_2^2}{4\overline{\eta}_2^2 t_1} \exp\left(\frac{Q_A}{RT_1}\right), \quad B = \frac{h_1^2}{4\overline{\eta}_1^2 t_1} \exp\left(\frac{Q_B}{RT_1}\right), \quad (9)$$

где $\overline{\eta}_1$ и $\overline{\eta}_2$.корни уравнений (6)–(7).

Формулы (8) и (9) позволяют на основе опытов определять параметры диффузии в расплаве. Нам представляется, что данная методика позволит получать более надежные значения коэффициентов и может быть с незначительным видоизменением применена и в случае, когда второй опыт длится в течение времени $t_2 < t_1$.

На практике большой интерес представляет оценка глубины взаимного проникания атомов в твердых фазах в процессе контактного плавления. В данном разделе получена новая формула для оценки глубины проникания атомов ϵ в кристалл A и атомов a в кристалл B:

$$\delta_{A} = 4.6 \sqrt{D_{A}^{(B)} t}$$
, $\delta_{B} = 4.6 \sqrt{D_{B}^{(a)} t}$. (10)

Отсюда следует вывод: при контактном плавлении в нестационарном диффузионном режиме глубина проникания примесных атомов в твердые фазы в 2,3 раза превышает соответствующую глубину проникания, определяемую по классической формуле $n \sim exp\left(\frac{-x^2}{4\,D_{\scriptscriptstyle TB}t}\right)$, где $D_{\scriptscriptstyle TB}$ — коэффициент диффузии в твердой фазе.

Вторая глава начинается с обсуждения условия применимости так называемого квазистационарного метода, который находит широкое применение в теории теплопроводности, к процессам контактного плавления в нестационарном диффузионном режиме.

Получены сравнительно простые аналитические формулы, определяющие законы движения границ фазового превращения

$$\xi_{1}(t) = \frac{\left(\frac{n_{B}^{0}}{n_{A}^{0}} \frac{1 - C_{B}}{C_{A}} - 1\right)}{\sqrt{\left(\frac{n_{B}^{0}}{n_{A}^{0}} \frac{1 - C_{B}}{C_{A}} - 1\right) + \frac{D_{\kappa}^{(a)}}{D_{\kappa}^{(B)}} \left(\frac{n_{B}^{0}}{n_{A}^{0}} \frac{1 - C_{A}}{C_{B}} - 1\right)}} \sqrt{2D_{\kappa}^{(B)}t},$$
(11)

$$\xi_{2}(t) = \frac{\left(\frac{n_{A}^{0}}{n_{B}^{0}} \frac{1 - C_{A}}{C_{B}} - 1\right)}{\sqrt{\left(\frac{n_{A}^{0}}{n_{B}^{0}} \frac{1 - C_{A}}{C_{B}} - 1\right) + \frac{D_{\mathcal{K}}^{(B)}}{D_{\mathcal{K}}^{(a)}} \left(\frac{n_{B}^{0}}{n_{A}^{0}} \frac{1 - C_{B}}{C_{A}} - 1\right)}} \sqrt{2D_{\mathcal{K}}^{(a)}t},$$
(12)

которые могут быть использованы для определения коэффициентов диффузии $D_{\mathfrak{m}}^{(B)}$ и $D_{\mathfrak{m}}^{(a)}$. В этих формулах n_A^0 и n_B^0 — объемные концентрации атомов a и атомов a в чистых кристаллах A и B, а C_A и C_B — ликвидусные концентрации.

Установленный критерий применимости квазистационарного метода к задачам контактного плавления в бинарных эвтектических системах, который записан в виде $t_2/t_1=A>1$, как оказалось, для ряда систем неплохо выполняется. Здесь t_1 — время образования жидкой прослойки толщины $h=\xi_1+\xi_2$, t_2 — время установления концентрационного равновесия в расплаве.

К примеру, для системы кадмий-висмут [1], при температуре контактного плавления, превышающей эвтектическую температуру на 56° С, получаем: $t_2/t_1=A=4,2$.

Для системы же Ag-Cu при температуре контактного плавления, превышающей температуру эвтектики на 20 °C, получаем: $t_2/t_1=A=5,4$.

На основе квазистационарного метода решена задача о плавлении металлического шара в расплаве. Получена простая формула для времени полного расплавления шара

$$\tau = \frac{R^2}{2D_{\mathcal{K}}^{(a)}} \frac{1}{1 - \frac{C_A}{1 - C_A} \frac{\mu_B}{\mu_A} \frac{D_{\mathcal{K}}^{(B)}}{D_{\mathcal{K}}^{(a)}}},$$
(13)

которая позволяет оценивать время растворения металлических частичек в расплавах. Здесь R – радиус шара, μ_A и μ_B – атомные веса веществ A и B. Установлен критерий выбора эвтектических пар для осуществления плавления кристаллов в расплавах.

Далее исследовано влияние теплоты фазовых превращений на процессы контактного плавления; разработана методика оценки влияния теплоты фазовых

превращений на кинетику контактного плавления. Кроме того, составлена и решена система уравнений теплопроводности, описывающих эволюцию температурных полей в твердых сплавах и в расплаве в процессе контактного плавления тел.

Полученные аналитические формулы, определяющие уменьшение температуры на движущихся границах раздела фаз, обусловленное поглощением теплоты фазового превращения веществ на фронте плавления, не содержат параметры, характеризующие расплав. Это означает, что в уравнении баланса тепла в зоне плавления металлов потоки тепла в жидкую фазу практически отсутствуют: теплота, поглощаемая при фазовых превращениях, компенсируется притоком тепла со стороны твердой фазы.

В качестве примера рассмотрено контактное плавление в системе кадмийцинк и серебро-медь [2]. Используя расчетные данные, получили:

$$T - T_{Cd}^* = 1^{\circ}C,$$
 $T - T_{Zn}^* = 1,43^{\circ}C,$ $T - T_{Ag}^* = 1,2^{\circ}C,$ $T - T_{Cu}^* = 1,1^{\circ}C.$

Таким образом, понижение температуры контактного плавления за счет поглощения теплоты фазового превращения для различных эвтектических пар составляет примерно $1-2^{0}$ С и более. Следовательно, реально процесс контактного плавления будет начинаться не при температуре эвтектики, а при температуре, превышающей температуру эвтектики на несколько градусов.

Далее речь идет об Эффекте Киркендалла, возникающем при контактном плавлении в бинарных эвтектических системах. Нами рассматривалась упрощенная модель диффузионного потока масс, возникающего в расплаве при контактном плавлении, и была установлена связь скорости этого потока со скоростями контактного плавления. Считается, что метка, находящаяся в расплаве, полностью увлекается потоком жидкости. Если метка первоначально находилась на плоскости контакта кристаллов А и В, то в процессе контактного плавления она будет перемещаться вглубь расплава со скоростью V, определяемой полученной в работе формулой

$$V = \frac{q}{\bar{\rho}} = \sqrt{D_{**}^{(a)}} \frac{\rho_{A}(1 - C_{A}) - \rho_{B} C_{B} - \gamma [\rho_{B}(1 - C_{B}) - \rho_{A} C_{A}]}{\bar{\rho}\sqrt{2(A + \gamma B)t}} = \frac{\sqrt{D_{**}^{(a)}(A + \gamma B)}}{\sqrt{2t}} \times \frac{\rho_{A}(1 - C_{A}) - \rho_{B}C_{B} - \gamma [\rho_{B}(1 - C_{B}) - \rho_{A}C_{A}]}{\rho_{A}(1 - C_{A})A + \rho_{B} C_{B} \frac{m_{A}}{m_{B}} \gamma B - \rho_{B}(1 - C_{B}) \gamma B - \rho_{A}C_{A} \frac{m_{B}}{m_{A}} A}.$$
(14)

Расстояние ℓ , на которое смещается метка за время t, определяется формулой

$$\ell(t) = \int_0^t V(t) dt.$$

В соответствии с (14), протяженность $\delta(t)$ контактной прослойки определяется формулой

$$\delta(t) = \sqrt{2D_{\kappa}^{(a)}(A + \gamma B)t}. \tag{15}$$

Для отношения $\frac{\ell}{\delta}$ получили следующее выражение

$$\frac{\ell}{\delta} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1 - C_{A} - \frac{\rho_{B}}{\rho_{A}} C_{B} - \left[\frac{\rho_{B}}{\rho_{A}} (1 - C_{B}) - C_{A} \right] \gamma}{\left[\frac{m_{B}}{m_{A}} C_{A} + (1 - C_{A}) \right] A + \left[\frac{m_{A}}{m_{B}} C_{B} - (1 - C_{B}) \right] \frac{\rho_{B}}{\rho_{A}} \gamma B}.$$
 (16)

Из формулы (16) вытекает очень важный вывод о том, что в процессе контактного плавления в бинарных эвтектических системах отношение $\frac{\ell}{\delta}$ сохраняется для каждой системы постоянным; инертные метки, как и границы фазового превращения, перемещаются по параболическому закону. Если отношение $\frac{\ell}{\delta} > 0$, то метка перемещается от кристалла A к кристаллу B; при $\frac{\ell}{\delta} < 0$, напротив, метка дрейфует от кристалла B к кристаллу A.

Оценочные расчеты величины $\frac{\ell}{\delta}$ были проведены для системы Cd-Bi при ${\rm температурe} \ \ {\rm контактногo} \ \ {\rm плавления} \ T = 202 {\rm ^{\circ}C} \ . \ \ {\rm Получили}, \ \ {\rm чтo} \ \ \frac{\ell}{\delta} = -0.7 \ , \ \ {\rm T.e.}$

метка дрейфует в сторону более тяжелого металла Bi . В случае системы Ag-Cu при температуре контактного плавления $T=800^{\circ}C$ получили, что $\frac{\ell}{\delta}=0,21$, т.е. метка дрейфует в сторону более тяжелого кристалла Ag .

Это означает, что скорости перемещения инертных меток в расплаве не могут быть отождествлены со скоростями роста жидкой прослойки: эти скорости заметно меньше, чем скорости перемещения границ фазового превращения.

На основе формул (15) и (16) может быть предложен эффективный метод определения парциальных коэффициентов диффузии в расплаве при помощи инертных меток, вводимых в начальный момент контактного плавления в зазор между стержнями А и В, расположенными горизонтально. Представляется, что значения коэффициентов диффузии, найденные по методу меток, будут такими же надежными, как значения, которые получаются по предложенным в предыдущих главах методам.

В третьей главе речь идет о процессах контактного плавления в стационарном режиме. Впервые сформулирована и решена задача, описывающая контактное плавление в бинарных эвтектических системах в стационарном режиме с учетом выдавливания расплава из зоны плавления. Кроме того, установлена аналитическая зависимость скоростей контактного плавления от парциальных коэффициентов диффузии в расплаве и от толщины жидкой прослойки между контактирующими образцами кристаллов. Предполагалось, что контактирующие кристаллы А и В сдавливаются постоянным внешним усилием, обеспечивающим постоянство толщины слоя расплава в зоне плавления, а расплав, образующийся при плавлении тел, постепенно И равномерно выдавливается из зазора между кристаллами.

Рассмотрена задача о стационарном течении вязкой жидкости между параллельными круглыми пластинами, имеющими форму цилиндра, расстояние h между которыми считается малым. Получена аналитическая формула для определения радиальной составляющей скорости течения

$$\overline{v}_{r}(r) = \frac{r}{h} \frac{u_{1} \rho_{A} + u_{2} \rho_{B}}{\left(\rho_{A} + \rho_{B}\right)}, \qquad (17)$$

где ${\bf u}_1$ и ${\bf u}_2$ - скорости контактного плавления кристаллов, ${\bf r}$ — радиус цилиндра. Давление, необходимое для выдавливания расплава из зоны контактного плавления определяется из

$$p(r) = p_0 - \frac{6\mu}{h^3} \frac{u_1 \rho_A + u_2 \rho_B}{\rho_A + \rho_B} r^2,$$
 (18)

где p_0 — величина сдавливающего усилия, приходящегося на единицу площади, $\mu = \rho \nu$ — динамический коэффициент вязкости жидкости. Формула (19) дает искомую связь между толщиной жидкой прослойки h между контактирующими образцами и сдавливающим усилием F в процессе контактного плавления

$$h = \left[\frac{12 \pi \mu R^4}{F(u_1 + u_2)}\right]^{\frac{1}{3}} \left(\frac{u_1 \rho_A + u_2 \rho_B}{\rho_A + \rho_B}\right)^{\frac{2}{3}}.$$
 (19)

Для нахождения коэффициентов диффузии и толщины прослойки воспользовались соотношениями, описывающими концентрационное распределение атомов в эвтектическом расплаве между контактирующими кристаллами. С учетом этих соотношений получили систему двух трансцендентных уравнений относительно неизвестных x_1 и x_2 :

$$x_{1} = \ln \left[1 + \frac{u_{1}}{u_{2}} - \frac{(1 - C_{A})(1 - C_{B})}{C_{A} C_{B}} \frac{1}{1 + \frac{u_{2}}{u_{1}} - e^{-x_{2}}} \right],$$
 (20)

$$x_{2} = \ln \left[\frac{n_{B}^{0}}{n_{A}^{0}} + \frac{F_{1}(x_{1})}{F_{2}(x_{2})} \frac{C_{B}}{1 - C_{B}} \frac{u_{2}}{u_{1}} \frac{\left(1 + \frac{u_{2}}{u_{1}}\right) e^{-x_{2}} - 1}{e^{x_{1}}} \right].$$
 (21)

Корни уравнений (20)–(21) записали в виде:

$$x_1^* = \frac{u_1 h}{D_{\mathcal{K}}^{(a)}}, \qquad x_2^* = \frac{u_2 h}{D_{\mathcal{K}}^{(B)}},$$
 (22)

откуда имеем:

$$D_{\mathcal{K}}^{(a)} = \frac{u_1 h}{x_1^*}, \qquad D_{\mathcal{K}}^{(B)} = \frac{u_2 h}{x_2^*}.$$
 (23)

Формулы (23) служат основой для определения коэффициентов диффузии $D_{\mathfrak{m}}^{(a)}$ и $D_{\mathfrak{m}}^{(B)}$ методом контактного плавления в стационарном диффузионном режиме.

Далее установлена зависимость скоростей u_1 и u_2 контактного плавления кристаллов A и B от величины F сдавливающего усилия и от радиуса R цилиндрических образцов, образующих эвтектическую пару. Оказалось, что $u_1 \sim D_{\mathcal{R}}^{(a)^{\frac{3}{4}}}$, $u_2 \sim D_{\mathcal{R}}^{(B)^{\frac{3}{4}}}$, тогда, как в случае контактного плавления в нестационарном диффузионном режиме $u_1 \sim D_{\mathcal{R}}^{(a)^{\frac{1}{2}}}$, $u_2 \sim D_{\mathcal{R}}^{(B)^{\frac{1}{2}}}$. Кроме того, скорости контактного плавления u_1 и u_2 обратно пропорциональны корню квадратному из площади соприкосновения кристаллов. Влияние сдавливающего усилия F на скорости контактного плавления слабее (u_1 и u_2 пропорциональны $1/F^4$), чем влияние сдавливающего усилия. Все эти выводы могут быть проверены экспериментально.

В четвертой главе речь идет о возникновении промежуточной фазы в начальной стадии контактного плавления. До сих пор остается непонятным физический механизм возникновения метастабильного состояния при приведении в контакт разнородных кристаллов, образующих эвтектическую систему. Наш подход к решению этой проблемы основывается на решении одной диффузионной задачи, возникающей при приведении в контакт двух разнородных металлов.

Во-первых, показано, что эффект контактного плавления при пониженной температуре (ΔT -эффект) связан с превышением реальных концентраций атомов в металлах в зоне контакта над равновесными значениями концентраций, определяемыми по кривым, полученным интерполяцией линий ликвидуса в область твердых сплавов.

Во-вторых, получены соотношения между параметрами диффузии контактирующих веществ, при выполнении которых в системе возможен Δ Т- эффект; установлены минимальные значения температур систем, при которых этот эффект реализуется.

Оказалось, что в состоянии равновесия при температуре $T < T_{\Im}$ необходимым условием существования ΔT -эффекта в системе A-B является выполнение неравенства

$$\frac{Q_{A}^{(a)} - Q_{B}^{(a)}}{Q_{B}^{(B)} - Q_{A}^{(B)}} > 0,$$
(24)

где $Q_{\rm A}^{(a)}$ и $Q_{\rm B}^{(B)}$ и т.д. – соответствующие энергии активации диффузии.

Проведенные расчеты показали, что для всех трех рассмотренных систем условие (24) не выполняется. Это означает, что в данных эвтектических системах не может существовать ΔT -эффект.

В случае, когда контакт между металлическими образцами осуществляется при температуре $T > T_{\mathfrak{I}}$, условие возникновения промежуточной фазы между металлами A и B имеет вид

$$\frac{Q_{B}^{(a)} - Q_{A}^{(a)}}{Q_{B}^{(B)} - Q_{A}^{(B)}} > \frac{1 - C_{0}}{C_{0}} \frac{1 + \sqrt{\frac{D_{B}^{(a)}}{D_{A}^{(a)}}}}{1 + \sqrt{\frac{D_{B}^{(B)}}{D_{A}^{(B)}}}},$$
(25)

ИЛИ

$$\frac{Q_{A}^{(B)} - Q_{B}^{(B)}}{Q_{A}^{(a)} - Q_{B}^{(a)}} > \frac{C_{0}}{1 - C_{0}} \frac{1 + \sqrt{\frac{D_{A}^{(B)}}{D_{B}^{(B)}}}}{1 + \sqrt{\frac{D_{A}^{(a)}}{D_{B}^{(a)}}}},$$
(26)

где C_0 – эвтектический состав.

Условия (25) и (26) проверялись для эвтектических систем, рассмотренных выше (Ag-Cu [2], Cd-Zn [3], Cu-Au [4]). Как следует из расчетов, в системе Ag-Cu контактному плавлению предшествует образование в зоне контакта тонкого слоя жидкого серебра; в системе Cd-Zn появляется жидкий кадмий; в системе Cu-Au промежуточная жидкая фаза одного из компонентов отдельно не возникает, а начинается одновременное плавление обоих компонентов.

То есть при приведении в контакт двух разнородных металлов, образующих эвтектические пары, при температурах, превышающих эвтектическую, в некоторых системах контактному плавлению предшествует появление в зоне контакта тонкого слоя жидкой фазы менее тугоплавкого металла, а в некоторых же системах одновременно начинается процесс контактного плавления без образования промежуточной фазы одного из компонентов.

Заключение

- 1. Впервые сформулированы в замкнутом виде и решены задачи о контактном плавлении в бинарных эвтектических системах в стационарном диффузионном режиме с учетом механического выдавливания расплава из зоны КП и в нестационарном диффузионном режиме с учетом эффекта Киркендалла.
- 2. Разработан новый метод определения параметров диффузии в контактной прослойке методом контактного плавления, который позволит получать более надежные значения коэффициентов диффузии в эвтектических расплавах.
- 3. Разработана упрощенная схема решения нестационарных задач контактного плавления и определена задача перемещения границ фазового превращения на основе первого квазистацинарного метода Лейбензона. Оценен вклад эффекта Киркендалла в процессы контактного плавления.
- 4. Оценен вклад теплоты фазовых превращений на процессы контактного плавления и предложен метод определения закона перемещения границ фазового превращения с учетом этого вклада. Показано, что понижение температуры контактного плавления за счет поглощения теплоты фазового превращения для различных эвтектических пар составляет примерно $1-2^{0}$ С и более.

- 5. Получено аналитическое решение гидродинамической задачи о стационарном движении жидкости, выдавливаемой из зоны контактного плавления внешним сдавливающим усилием. Установлена связь между толщиной жидкой прослойки между контактирующими образцами и сдавливающим усилием в процессе контактного плавления. Получены соотношения для нахождения коэффициентов диффузии и толщины жидкой прослойки в эвтектическом расплаве между контактирующими кристаллами.
- 6. Получены соотношения между параметрами диффузии контактирующих веществ для установления возможности существования ΔT -эффекта для ряда эвтектических систем.
- 7. Сформулированы и проверены условия возникновения промежуточной фазы между металлами, с помощью которых можно определить состав жидкости, образующейся в начальной стадии контактного плавления. Проведенные расчеты показали, что в системе Ag-Cu контактному плавлению предшествует образование в зоне контакта тонкого слоя жидкого серебра; в системе Cd-Zn появляется жидкий кадмий; в системе Cu-Au промежуточная жидкая фаза одного из компонентов отдельно не возникает, а начинается одновременное плавление обоих компонентов.

Цитируемая литература

- 1. Смитлз, К.Дж. Металлы. Справочное издание / К.Дж. Смитлз. М: Металлургия, 1980. 447 с.
- 2. Уэрт, Ч. Физика твердого тела (2-е издание) / Ч.Уэрт, Р. Томсон; перев. с англ. А.С. Пахомова и Б.Д. Сумма под. ред С.В. Тябликова. М: Мир, 1969. 280 с.
- 3. Диаграммы состояния металлических систем / под ред. Л.А. Петровой. «Металловедение и термическая обработка», РЖ «Металлургия». М: ВИНИТИ, 1984. Вып. XXIX. 39 с.

4. Вайнгард, У. Введение в физику кристаллизации металлов./ У. Вайнгард; пер. с англ. О.В. Абрамова под ред. Я.С. Уманского. – М: Мир,1967. – 170 с.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

- 1. Жекамухов, М.К. К теории возникновения промежуточной фазы в начальной стадии контактного плавления / М.К. Жекамухов, **Ф.Б. Жолаева** // Расплавы. -2011. -№ 6. -C.80–94.
- 2. Жекамухов, М.К. Теоретическое моделирование процессов контактного плавления в бинарных эвтектических системах в стационарном режиме / М.К. Жекамухов, **Ф.Б. Жолаева** // Расплавы. 2011. № 5. С. 74–82.
- 3. Жекамухов, М.К. Зависимость между толщиной жидкой прослойки и сдавливающим усилием при контакном плавлении тел в стационарном режиме / М.К. Жекамухов, **Ф.Б. Жолаева** // Расплавы. 2013. № 1. С.79–86.
- 4. **Жолаева, Ф.Б.** Эффект Киркендалла, возникающий при контактном плавлении в бинарных эвтектических системах / **Ф.Б. Жолаева** // Наука и устойчивое развитие. Материалы VII Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых. Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2013. C.43–44.
- 5. **Жолаева, Ф.Б.** Контактное плавление кристалла сферической формы в расплаве другого кристалла / **Ф.Б. Жолаева** // Наука и устойчивое развитие. Материалы VIII Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых. Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2013. С.43–44.
- 6. **Жолаева, Ф.Б.** Особенности возникновения промежуточных фаз в некоторых эвтектических системах / **Ф.Б. Жолаева** // Наука и устойчивое развитие. Материалы IX Всероссийской научно- практической конференции молодых ученых. Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2015. C.60–62.
- 7. Жекамухов, М. К. Решение нестационарных задач контактного плавления в бинарных эвтектических системах без взаимной растворимости в твердом

состоянии / М. К. Жекамухов, **Ф.Б. Жолаева** // ИФЖ. – 2012. – Т.85. – № 5. – С. 1037–1043.

Версии: Zhekamukhov, M.K. Solution of nonstationary problems of contact melting in binary eutectic systems without mutual solubility in the solid state. / M.K. Zhekamukhov, **F.B. Zholaeva** // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2012. – T. 85. – № 5. – C. 1127–1134.

- 8. **Жолаева, Ф.Б.** О квазистационарном методе в теории контактного плавления бинарных эвтектических систем / **Ф.Б. Жолаева** // Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспектива-2015». Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2015. С. 148–152.
- 9. Жекамухов, М.К. Кинетика контактного плавления в бинарных эвтектических системах в нестационарном режиме. І. Концентрационное распределение атомов в твердых сплавах и расплаве при контактном плавлении / М.К. Жекамухов, **Ф.Б. Жолаева** // Расплавы. − 2015. − № 5. − С. 54–65.
- 10. Жекамухов, М.К. Кинетика контактного плавления в бинарных эвтектических системах в нестационарном режиме. П. Определение закона перемещения границ фазовых превращений и парциальных коэффициентов диффузии в расплав/ М.К. Жекамухов, **Ф.Б. Жолаева** // Расплавы. − 2016. − № 1. − С. 1–9.
- 11. Жекамухов, М.К. Кинетика контактного плавления в бинарных эвтектических системах в нестационарном режиме. III. Влияние теплоты фазовых превращений на скорость контактного плавления/ М.К. Жекамухов, Ф.Б. Жолаева // Расплавы. − 2016. − № 1. − С. 54–62.

В печать 28.04.2016 Тираж 100 экз. Заказ № _____. Полиграфический участок ИПЦ КБГУ 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173