

**Влияние диаметра на характер распределения компонентов
металлического расплава по высоте капилляра**

С.Н. Углеv¹, Н.П. Углеv²

¹ООО «Информационные технологии-Поволжье»

614016, Россия, Пермь, Куйбышева, 47

²ФГАОУ «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»

614990, Россия, Пермь, Комсомольский пр., 29

DOI: 10.26456/pcascnn/2025.17.231

Аннотация: Бинарные и более сложные металлические расплавы характеризуются неустойчивостью состава по высоте расплава. Этот эффект выражается в том, что первоначально однородный расплав после выдержки достаточно короткое время в вертикальном не смачиваемом сосуде (тигле или капилляре) приобретает градиент концентрации компонентов по высоте, при этом тяжелый компонент распределяется по высоте тигля по барометрической зависимости, соответствующей распределению крупных частиц (кластеров). Этот факт является одним из обоснований кластерной структуры расплавов. Анализ экспериментальных результатов приводит к выводу о существовании в жидких металлах второго механизма массопереноса, заключающегося в течении компонентов в пределах межфазного слоя между стенкой капилляра и расплавом, действующего одновременно с диффузией в объеме расплава. Ряд специальных экспериментов однозначно подтверждает эту гипотезу. Результаты экспериментов, представленные в настоящей работе, показали, что особенности течения межфазного слоя позволяют создать в объеме бинарного расплава стационарное состояние с градиентом концентрации компонентов, в принципе невозможное при чисто диффузионном механизме массопереноса. Этот результат является практически прямым доказательством существования второго механизма массопереноса в металлических расплавах.

Ключевые слова: расслоение, барометрическое распределение кластеров, межфазный одноатомный слой, особенности течения в межфазном слое, второй механизм массопереноса в металлическом расплаве.

Углеv Сергей Николаевич – генеральный директор ООО «Информационные технологии-Поволжье»

Углеv Николай Павлович – к.х.н., доцент кафедры «Химические технологии» ФГАОУ «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»

Short Communication

The effect of the diameter on the distribution of components of metal melt over the height of a capillary

S.N. Uglev¹, N.P. Uglev²

¹LLC «Information Technologies-Volga region», Perm, Russia

²Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2025.17.231

Abstract: Binary and more complex metallic melts are characterized by instability of the composition in the melt height. This effect is expressed in the fact that the initially homogeneous melt, after being held for a fairly short time in a vertical, non-wettable vessel (crucible or capillary), acquires a gradient in the concentration of components in height, while the heavy component is distributed over the height of the crucible according to a barometric dependence corresponding to the distribution of large particles (clusters). This fact is one of the reasons for the cluster structure of melts. Analysis of the experimental results leads to the conclusion that a second mass transfer mechanism exists in liquid metals, consisting in the flow of components within the interfacial layer between the capillary wall and the melt, acting simultaneously with diffusion in the melt volume. A number of special experiments unequivocally confirm this hypothesis. The experimental results presented in this paper have shown that the flow features of the interfacial layer make it possible to create a stationary state in the volume

of a binary melt with a concentration gradient of the components, which is in principle impossible with a purely diffusive mass transfer mechanism. This result may be treated as a direct proof of the existence of a second mechanism of the mass transfer in metal melts.

Keywords: stratification, barometric distribution of clusters, interphase monatomic layer, flow features in the interphase layer, second mechanism of mass transfer in a metallic melt.

Sergei N. Uglev – General Director, LLC «Information Technologies-Volga region», ORCID: 0009-0004-4724-7761.

Nikolai P. Uglev – Ph. D., Associate Professor, Chemical technology Department, Perm National Research Polytechnic University, ORCID: 0000-0001-7560-0842.

Поступила в редакцию/received: 02.07.2025; после рецензирования/reviced: 05.09.2025; принята/accepted 07.09.2025.

1. Введение

Впервые неустойчивость состава бинарного металлического сплава олово-висмут была замечена К.П. Буниным в 1946 году [1] при центрифугировании жидких образцов в керамическом тигле. Разница концентраций компонентов вверху и внизу тигля превышала 5%. Позднее аналогичные исследования были проведены как в тиглях, так и в капиллярах [2-4]. В последнем случае капилляры были выбраны для подавления конвекционных процессов, возможно приводящих к расслоению жидкой металлической смеси. В результате этих исследований были установлены основные факторы и закономерности, определяющие эффективность процесса частичного расслоения.

При исследовании процесса расслоения бинарных металлических расплавов было дополнительно показано, что скорость процесса расслоения увеличивается при наклоне капилляра и при увеличении его диаметра [5], а также независимость скорости «расслоения» от температуры [6]. Ранее также было экспериментально показано отсутствие влияния эффекта Марангони-Гиббса на расслоение при наложении разнонаправленных градиентов на капилляр с расплавом $Sn-Pb$, находящийся в вертикальном, наклонном или горизонтальном положении [6]. В работе [7] было показано существование второго, помимо диффузии, механизма распределения компонентов расплава по высоте капилляра, связанного с течением межфазного одноатомного слоя атомов, находящихся в особом квантовом состоянии, при котором они не взаимодействуют (не притягиваются) друг с другом и с окружающими атомами в обычном состоянии, располагающимися со стороны расплава или стенки капилляра. На основании этого предположения разработана методика, позволяющая количественно определять параметры массопереноса, в частности, коэффициенты диффузии компонентов.

Следует заметить, что гипотеза существования в расплаве атомов в особом квантовом состоянии, соответствующему бозонам, напрямую не подтверждена, и вряд ли возможно это сделать при отсутствии соответствующей методики и приборной базы. Однако сама идея о

возможности существования таких атомов вызывает отторжение у большинства исследователей, несмотря на существование достаточного количества аргументов в их пользу. В качестве последних можно привести ряд известных научных фактов:

1. Условием существования бозонов является или сверхнизкая температура, или высокая плотность вещества [8].

2. Известно, что собственные оксиды, как правило, не смачиваются (не взаимодействуют) расплавом металла, образующего оксид, несмотря на присутствие в них одинаковых атомов металла.

3. Атомы расплавленного металла, прилегающие к несмачиваемой стенке сосуда, по сути являются аналогом радикалов, имеющих некомпенсированные электронные («валентные») связи, поэтому они склонны к взаимодействию друг с другом с образованием металлических молекул, существование которых известно для многих металлов [9]. Понятно, что электронное состояние атомов в таких «метамолекулах» будет отличаться от свободных атомов расплава с возможным изменением характера их взаимодействия, аналогично оксидам.

4. Существует достаточно большое количество металлических систем монотектического типа, или включающих области «расслоения», в которых образуются два расплава различного состава из «невзаимодействующих» атомов [10, 11].

5. Все установленные к настоящему времени экспериментальные факты поведения бинарных металлических расплавов в гравитационном или центробежном поле (около 25 вариантов) объясняются единообразно – наличием моноатомного межфазного слоя атомов, не взаимодействующих с окружающими атомами [6], другого способа объяснения не существует.

6. Математическая модель процесса расслоения [12], основанная на предположении о существовании подвижного межфазного слоя атомов, точно описывает все экспериментальные результаты.

Одним из косвенных доказательств существования второго механизма массопереноса является зависимость скорости расслоения от диаметра капилляра. За скорость расслоения нами принята глубина расслоения, выраженная в массовых процентах на 1 мм высоты капилляра, достигнутая за 2 часа. Эта зависимость представлена на рис. 1. Очевидно, что любая диффузия (концентрационная, термо, баро-диффузия), – не зависят от площади действия, что напрямую указывает на существование иного механизма массопереноса. Очевидно, также, что существование второго механизма массопереноса должно сказываться на характере распределения атомов компонентов как в динамическом режиме, так и в достигнутом стационарном состоянии. Можно также предполагать, что одним из способов выявления нового механизма является проведение

экспериментов по массопереносу в металлических расплавах в ячейках специальной формы. Первая работа в этом направлении была выполнена в 2013 году [6], наиболее представительная работа опубликована в 2023 году [7].

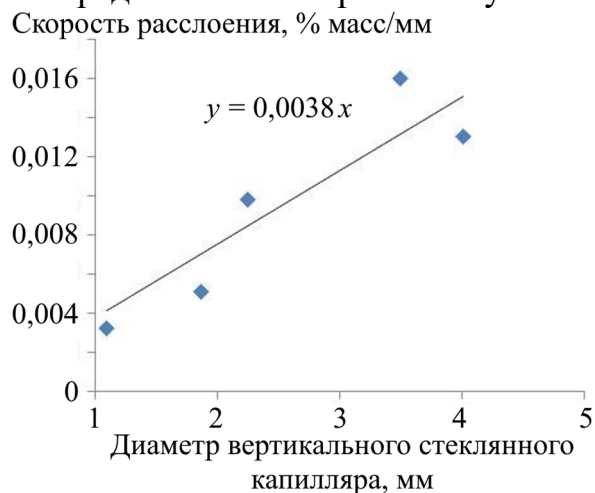


Рис. 1. Влияние диаметра капилляра на скорость расслоения в стеклянном капилляре; длительность процесса расслоения – 120 мин, температура – 225°C.

2. Методика проведения эксперимента

Независимо от вариантов объяснения представленной выше зависимости скорости расслоения от диаметра капилляра (см. рис. 1), она может быть использована для конструирования специального эксперимента, подтверждающего существование второго механизма массопереноса в жидком состоянии. В самом простом варианте необходимо исследовать характер распределения компонентов бинарного сплава в состоянии стационарного равновесия между двумя сообщающимися сосудами (капиллярами), имеющих разные диаметры.

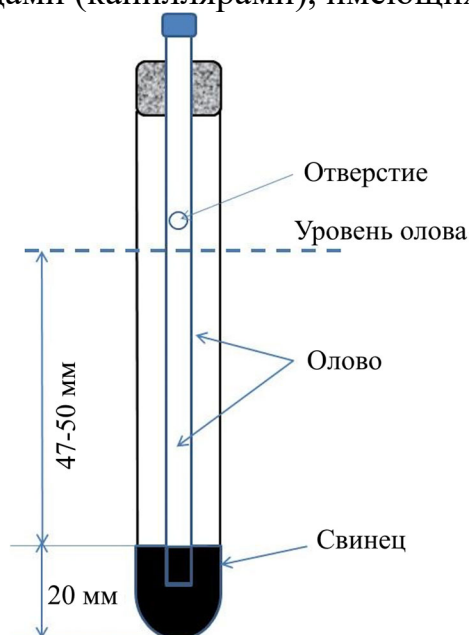


Рис. 2. Ячейка с внутренней трубкой малого диаметра.

На рис. 2 представлена конструкция экспериментальной ячейки, представлявшей собой широкую кварцевую пробирку диаметром 10 мм, с введенной внутрь тонкой вертикальной кварцевой трубкой с внутренним диаметром 3,1 мм. Последняя не имела выхода в атмосферу, была закреплена в пробке и имела в верхней части, выше уровня олова, отверстие, предназначенное для выравнивания давления газа во внутренней и внешней полостях ячейки. Две одинаковых ячейки заполняли до уровня 20 мм свинцом квалификации ЧДА (99,98% масс. основного вещества) и охлаждали до застывания. После этого поверхность застывшего свинца механически очищали от оксидов, и в остальной объем ячейки от поверхности свинца до уровня 47-50 мм было залито олово квалификации (ЧДА). Температуру олова при заполнении поддерживали газовой горелкой в пределах 250-270°C, поэтому свинец при этой операции оставался в твердом состоянии ($T_{melt} = 327^{\circ}\text{C}$).

После этого ячейки разогревали до температуры плавления свинца и вводили в них центральную трубку, заранее закрепленную в пробке таким образом, чтобы внутреннее отверстие в конечном итоге оставалось чуть выше уровня олова. При этом не допускали застывания олова до введения ячеек в печь из-за возможности их разрушения при фазовом переходе. Процедура окончательной сборки ячейки по времени не превышала 2-3 мин. После этого ячейки вводили в вертикальную электропечь, заранее разогретую до температуры эксперимента. Длительность выдержки образцов была различна, – 5 и 7 часов, что оказалось достаточным для появления четко определяемой разницы концентрационных профилей тяжелого компонента по высоте тонкой трубки. Температуру ячеек контролировали хромель-алюмелевой термопарой и ртутным термометром, расхождение между которыми не превышало 3-5°C. После выдержки заданное время при заданной температуре ячейки переносили в вертикальном состоянии в алундовый стакан и закрывали сверху теплоизолятором (стекловатой) для охлаждения и кристаллизации.

3. Анализ образцов

После охлаждения всю отливку параллельными поперечными разрезами делили по длине целиком на отдельные фрагменты; извлекали из внешних кольцевых образцов внутренние цилиндрические, образовавшиеся в тонкой трубке; каждый из фрагментов переплавляли и интенсивно перемешивали в микро тигле для усреднения состава. Расплавы выплескивали на холодный стальной блок, где он застывал в виде тонкого образца за доли секунды.

Состав полученных внешних и внутренних образцов анализировали рентгено-флуоресцентным методом на приборе «Элвакс» с

использованием заранее построенной калибровочной шкалы. Приборная погрешность измерения составляла 0,1% (мас.). Результаты эксперимента представлены на рис. 3 и рис. 4.

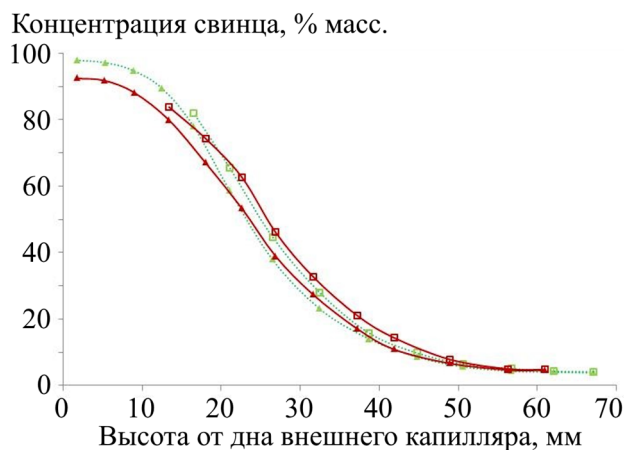


Рис. 3. Распределение концентрации свинца по высоте образцов во внешней и внутренней трубках экспериментальных ячеек при различной длительности выдержки расплава. Пунктир – выдержка 5 ч.; сплошные линии – 7 ч. Треугольники – внешний объем; квадратики – внутренний объем. Температура 368-370°C.

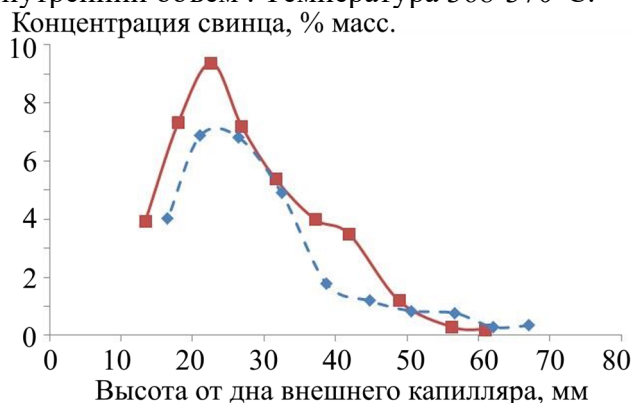


Рис. 4. Превышение концентрации свинца во внутреннем объеме над внешним при различной длительности выдержки расплава: пунктир – 5 ч., сплошная линия – 7 ч.

4. Результаты эксперимента

Диффузия свинца в ячейках направлена вверх как в центральной трубке, так и в кольцевом зазоре вокруг нее. Поскольку коэффициент диффузии является одинаковым для обоих объемов, и он не связан с диаметром образца, следует ожидать одинаковый характер распределения свинца по высоте затвердевшей отливки в обоих объемах и отсутствия разницы его концентраций для образцов, находящихся на одинаковой высоте. Однако в действительности в обоих случаях в ячейках наблюдается значительное превышение концентрации свинца во внутренней тонкой трубке практически по всей высоте над концентрацией этого компонента снаружи трубки в кольцевом образце, ограниченном внешней пробиркой. Результаты для обеих ячеек идентичны и

демонстрируют увеличение этой разницы при увеличении длительности процесса (см. рис. 4).

5. Обсуждение результатов эксперимента

Результаты представленных выше экспериментов находятся в резком противоречии с существующими представлениями о жидком состоянии и протекающими в них процессами массообмена, в том числе диффузией. Поскольку нет оснований сомневаться в уравнениях Фика, которые, так же, как и аналогичные уравнения Фурье, напрямую связаны со вторым законом термодинамики, следует признать, что в металлических расплавах (и жидкостях вообще) присутствует ранее не учитываемое свойство, ответственное за появление второго механизма массообмена.

Результаты эксперимента интерпретируются нами следующим образом. Межфазный слой представляет собой единую независимую гидравлическую систему, в пределах которой действуют законы гидростатики и гидродинамики [7]. Объяснение результатов эксперимента в ячейках (см. рис. 2) может быть предложено в следующем варианте: процесс диффузионного перемешивания компонентов в центральной трубке и в кольцевом объеме начинается практически одновременно с момента плавления свинца и введения тонкой трубки. При этом начальные уровни компонентов (свинца и олова) практически одинаковы. Очевидно, что скорость диффузионного продвижения свинца вверх в обоих объемах также одинакова, однако по мере распространения свинца вверх и появления его в одноатомном межфазном слое, в последнем начинает развиваться процесс обратного течения свинца вниз, который достигает максимальной производительности после распространения свинца по всей высоте межфазного слоя как в широкой трубке, так и в узкой. Эти процессы в конечном итоге должны привести к одинаковому равновесному распределению компонентов по высоте в обоих объемах. Однако, как указано выше, скорость расслоения в трубке с бóльшим диаметром выше, чем в узкой (см. рис. 1), поэтому процесс достижения стационарного равновесия в центральной трубке ячейки (см. рис. 2) за счет межфазного течения протекает значительно медленнее, чем во внешнем кольцевом объеме, в котором свинец, кроме всего, имеет возможность стекать вниз по двум стенкам. В связи с этим, снижение концентрации свинца в центральной трубке отстает от внешнего объема, создавая кажущееся впечатление о нарушении закона Фика. Иначе говоря, на всех стадиях процесса в центральной трубке доля свинца, возвращающегося вниз по межфазной пленке, значительно меньше, чем в широкой трубке.

6. Заключение

Таким образом, в работе показано, что использование особенностей

массообмена в металлических расплавах в совокупности с выбором геометрических размеров и конструкции экспериментальной ячейки, позволяют создать условия для появления новых эффектов, не объяснимых в рамках существующих теорий жидкого состояния. Эксперименты со сложными ячейками подтверждают наличие второго механизма массопереноса в металлических расплавах, что может служить основой для совершенствования математических моделей процессов литья и затвердевания жидкости. Наличие второго механизма массопереноса в металлических расплавах относится к фундаментальным свойствам жидкого состояния, и должно учитываться при разработке и совершенствовании теорий жидкого состояния. В связи с этим можно считать, что первоочередной задачей теории в настоящее время (по крайней мере, касательно металлических расплавов) является «сшивание» полученных результатов по второму механизму массопереноса с известными теориями жидкого состояния.

1. Результаты эксперимента по распределению компонентов расплава олово-свинец в капиллярах специальной формы подтверждают существование в расплаве второго механизма массопереноса, отличного от диффузии.

2. Основным вариантом объяснения результатов является предположение о переносе компонентов расплава в межфазном слое, находящемся на границе между жидким образцом и не смачиваемой стенкой сосуда, за счет атомов компонентов, находящихся в особом квантовом состоянии, при котором они не взаимодействуют с окружающими атомами.

Исследования выполнены с использованием научного оборудования «Центра наукоёмких химических технологий и физико-химических исследований» ФГАОУ «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» в соответствии с проектом Пермского НОЦ «Рациональное недропользование» (RFMEFI62120X0038).

Библиографический список:

1. Бунин, К.П. К вопросу о строении металлических эвтектических расплавов / К.П. Бунин // Известия АН СССР ОТН. – 1946. – № 2. – С. 305-310.
2. Корсунский, В.И. О влиянии центрифугирования на гетерогенное строение металлических расплавов эвтектического типа / В.И. Корсунский, Ю.И. Наберухин // Известия АН СССР. Металлы. – 1973. – № 5. – С. 182-187.
3. Гаврилин, И.В. О ликвации в жидких эвтектических сплавах / И.В. Гаврилин, Т.Б. Фролова, В.П. Захаров // Известия АН СССР. Металлы. – 1984. – № 3. – С. 191-193.
4. Гаврилин, И.В. Седиментационный эксперимент при изучении жидких сплавов / И.В. Гаврилин // Известия АН СССР. Металлы. – 1985. – № 2. – С. 66-73.
5. Углев, Н.П. Механизм частичного расслоения металлических расплавов в капиллярах / Н.П. Углев // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2013. – Вып. 5. – С. 343-352.
6. Углев, Н.П. Сложные эффекты «простой жидкости» / Н.П. Углев, С.Н. Углев // Вестник ПНИПУ.

- Химическая технология и биотехнология. – 2019. – № 3. – С. 96-108. DOI: 10.15593/2224-9400/2019.3.09.
7. Углев, Н.П. Дифференциальный эксперимент при изучении диффузии свинца в жидком олове / Н.П. Углев, С.Н. Углев // Журнал физической химии. – 2023. – Т. 97. – № 11. – С. 1573-1578. DOI: 10.31857/S0044453723110328.
8. Левич, В.Г. Курс теоретической физики / В.Г. Левич, Ю.А. Вдовин, В.А. Мямлин; под ред. В.Г. Левича. – М.: Изд-во «Наука», 1971. – Т. II. – 936 с.
9. Некрасов, Б.В. Основы общей химии: В 2 т. / Б.В. Некрасов. – М.: Изд-во «Химия», 1973. – Т. 1. – 656 с.; – Т. 2. – 688 с.
10. Лякишев, Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т. / Н.П. Лякишев, О.А. Банных, Л.Л. Рохлин и др.; под общей ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – Т. 1. – 992 с.; – 1997. – Т. 2. – 1024 с.; – 1999. – Т. 3. – Книга 1. – 880 с.; – 2000. – Т. 3. – Книга 2. – 448 с.
11. Hansen, M. Der aufbau der zweistofflegierungen: eine kritische zusammenfassung / M. Hansen. – Berlin: Verlag von Julius Springer, 1936. – XV + 1100 s. DOI: 10.1007/978-3-642-47516-0. (In German).
12. Uglev, N.P. Mathematical model of a stratification of metal melts in capillaries / N.P. Uglev, I.V. Gavrilin // Journal of Physics: Conference Series. – 2008. – V. 98. – Art. № 022013. – 10 p. DOI: 10.1088/1742-6596/98/2/022013.

References:

1. Bunin K.P. K voprosu o stroenii metallicheskih evtekticheskikh rasplavakh [On the structure of metallic eutectic melts], *Izvestiya AN SSSR. Otdelenie tekhnicheskikh nauk [Proceedings of the USSR Academy of Sciences. Department of Technical Sciences]*, 1946, no. 2, pp. 305-310. (In Russian).
2. Korsunskij V.I., Naberukhin Yu.I. O vliyanii tsestrifugirovaniya na geterogennoe stroenie metallicheskih rasplavov evtekticheskogo tipa [On the influence of centrifugation on the heterogeneous structure of eutectic metal melts], *Izvestiya AN SSSR. Seriya Metally [Proceedings of the USSR Academy of Sciences. Metals]*, 1973, no. 5, pp. 182-187. (In Russian).
3. Gavrilin I.V., Frolova T.B., Zakharov V.P. O likvatsii v zhidkikh evtekticheskikh splavakh [On liquation in liquid eutectic alloys], *Izvestiya AN SSSR. Seriya Metally [Proceedings of the USSR Academy of Sciences. Metals]*, 1984, no. 3, pp. 191-193. (In Russian).
4. Gavrilin I.V. Sedimentatsionnyj eksperiment pri izuchenii zhidkikh splavov [Sedimentation experiment in the study of liquid alloys], *Izvestiya AN SSSR. Seriya Metally [Proceedings of the USSR Academy of Sciences. Metals]*, 1985, no. 2, pp. 66-73. (In Russian).
5. Uglev N.P. Mekhanizm chastichnogo rassloeniya metallicheskih rasplavov v kapillyarakh [Mechanism of partial metal melt stratification in capillars], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2013, issue 5. pp. 343-352. (In Russian).
6. Uglev N.P. Slozhnye efekty «prostoj zhidkosti» [Intricate effects of simple fluid], *Vestnik Permskogo natsional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Khimicheskaya tekhnologiya i biotekhnologiya [Bulletin of Perm National Research Polytechnic University. Chemical technology and biotechnology]*, 2019, no. 3, pp. 96-108. DOI: 10.15593/2224-9400/2019.3.09. (In Russian).
7. Uglev N.P., Uglev S.N. Differential experiment to study the diffusion of lead in liquid tin, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2023, vol. 97, issue 11, pp. 2379-2383. DOI: 10.1134/S0036024423110328.
8. Levich V.G., Vdovin Yu.A., Myamlin V.A. *Kurs teoreticheskoy fiziki [Theoretical physics course]*, ed. by V.G. Levich. Moscow, Nauka Publ., 1971, vol. II, 936 p. (In Russian).
9. Nekrasov B.V. *Osnovy obshchej khimii [Fundamentals of general chemistry]*. Moscow, Khimiya Publ., 1973, vol. 1, 656 p.; vol. 2, 688 p. (In Russian).
10. Lyakishev N.P., Bannykh O.A., Rokhlin L.L. et al. *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskih sistem: Spravochnik [State diagrams of binary metal systems: handbook]*, ed. by N.P. Lyakisheva. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1996, vol. 1, 992 p.; 1997, vol. 2, 1024 p.; 1999, vol. 3, book 1, 880 p.; 2000, vol. 3, book 2, 448 p. (In Russian).
11. Hansen M. *Der aufbau der zweistofflegierungen: eine kritische zusammenfassung*. Berlin, Verlag von Julius Springer, 1936, XV + 1100 s. DOI: 10.1007/978-3-642-47516-0. (In German).
12. Uglev N.P., Gavrilin I.V. Mathematical model of a stratification of metal melts in capillaries, *Journal of Physics: Conference Series*, 2008, vol. 98, art. no. 022013, 10 p. DOI: 10.1088/1742-6596/98/2/022013.