

В. П. Майборода, Г. М. Молчановская

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. Н. Францевича НАНУ, Київ

Структурные мотивы и процессы массопереноса в расплавах

Дослідження присвячені визначенню можливої спадкової анізотропії самодифузії в металевих розплавах. Будова рідкого Zn зіставляється з замороженими структурами зразків. Для цього перед затвердінням проба відбирається з використанням ефекту розшарування рідини на структурні фрагменти. Встановлено наявність в розплавах шарових фракталів і вільного об'єму у вигляді розсипу пор, які мають огранку. Будова киплячого розплаву характеризується колоїдами. Внутрішній об'єм колоїдів містить смугастий композиційний мотив. Вільний об'єм замороженої структури киплячого розплаву розподілений по межах колоїдів. На основі даних обґрунттовується вибір орієнтаційних параметрів монокристалів Zn для досліджень процесів самодифузії в його розплавах в умовах мікрогравітації.

Имеющиеся в настоящее время обширные экспериментальные [3] и теоретические [1] данные по диффузии в металлических расплавах не могут быть обобщены в рамках единой модели строения жидкостей. Наиболее распространенным является положение о том, что атомы в расплавах подвержены трем типам движения: трансляционным, колебательным и коллективным в составе микрогруппировки или кластера. Но даже учет этих трех видов перемещения не позволяет предсказуемо определять скорость диффузии элементов в металлургических расплавах. Пренебрегая незначительной величиной массопереноса внутри кластера и принимая, что основное диффузионное перемещение осуществляется кластерами и активированными атомами (атомы разупорядоченной зоны), Гаврилин в работе [1] приводит расчетные данные коэффициента самодиффузии в жидких металлах вблизи температуры плавления, которые для металлов в 2–3 раза меньше экспериментально наблюдаемых. В железе имеет место обратный эффект. Расчетное значение коэффициента диффузии в 6 раз превышает экспериментальное.

Не исключая экспериментальных трудностей по предотвращению влияния на параметры массопереноса внешних факторов, таких как гравитация и конвекция, тем не менее совершенно очевидно, что дело не только в этом, а прежде всего в том, насколько достоверно та или иная модель строения расплавов соответствует действительности. По-ви-

димому, и моноатомная, и кластерная модели слишком упрощенно отображают строение жидкостей и этим предопределяют расхождение между экспериментальными и теоретическими параметрами диффузии. Традиционно кинематическая вязкость расплавов и диффузия являются объектом приложения при изучении структурных аспектов строения жидкостей. Поэтому, собственно, и настоящая работа направлена на изучение структурных мотивов специфического дальнего упорядочения расплавов на основе диффузионных процессов.

Впервые наличие более сложного композиционного мотива строения жидких металлов было обнаружено при переплавных процессах в 1930-е гг. Эффект был обнаружен Шейлем и Даниловым при переплаве алюминиевых слитков [2]. Было установлено, что если для переплава использовать мелкозернистую заготовку, а переплав осуществлять без перемешивания, то и слиток получается мелкозернистым. Если в качестве шихты использовать заготовку с крупнозернистым строением, то после плавления затвердевший слиток также крупнозернистый. Наследственное сохранение величины зернистости образца после переплава в условиях отсутствия макроконвекции свидетельствует о наличии и других, кроме кластерных, «композиционных» мотивов строения расплавленного монокристаллического зерна, которые ориентационно отличаются от аналогичных «фрагментаций» в расплавах соседних зерен. Это строение жидкости не

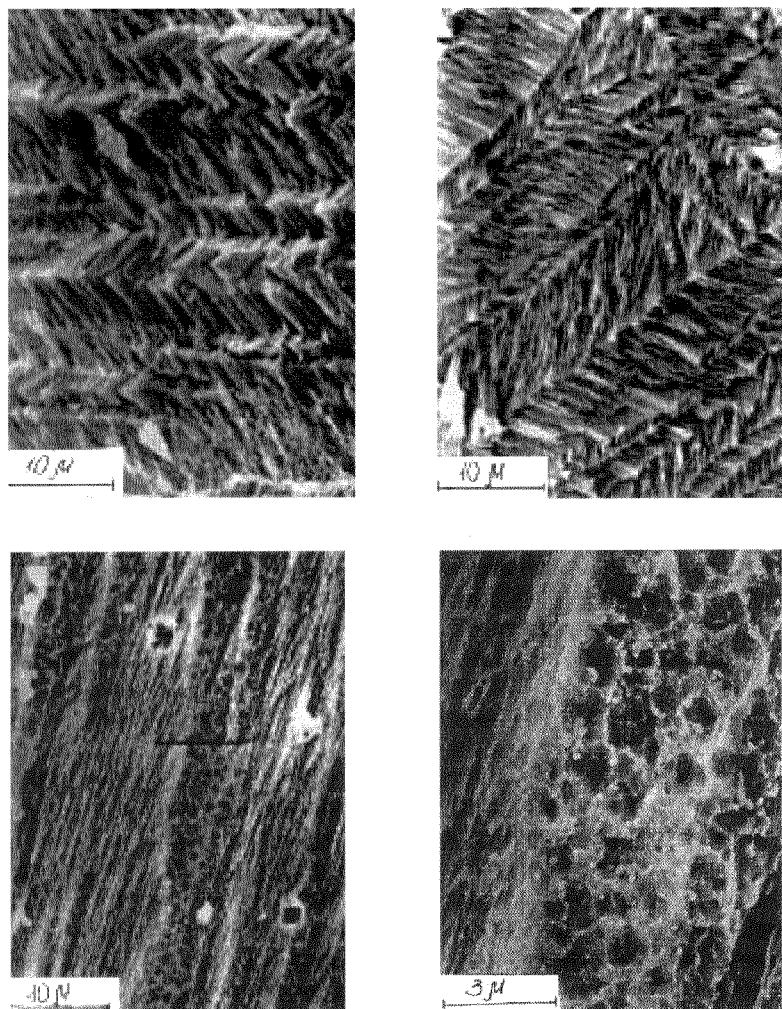


Рис. 1. Структура цилиндрических проб цинка, отобранных при различных температурах расплава: *а* — 823 К, *б* — 973 К, *в* и *г* — 1023 К

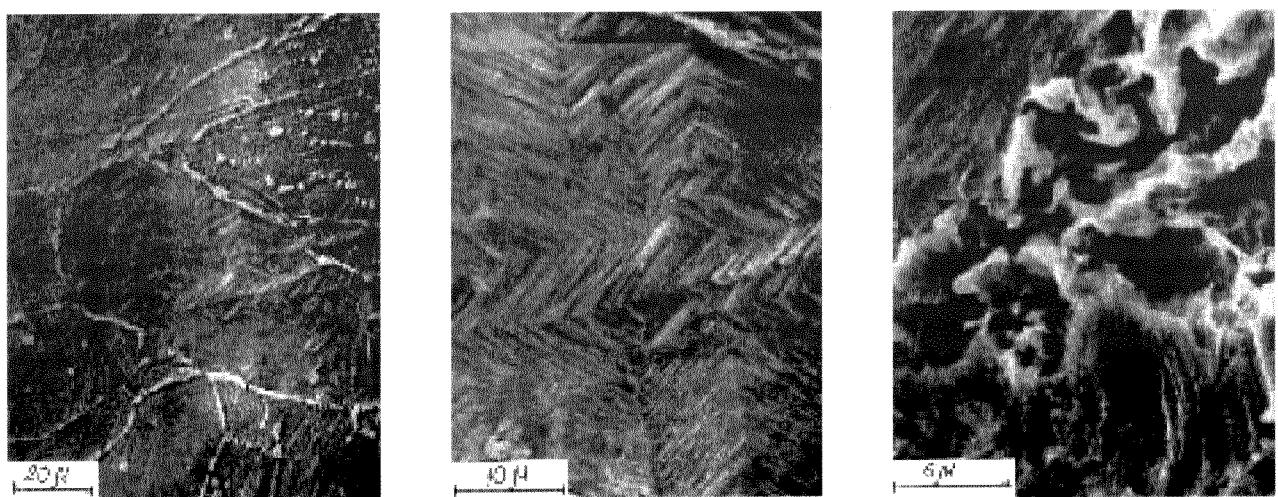


Рис. 2. Структура двух типичных участков цинка (цилиндрические пробы), отобранного из расплава в момент кипения (1183 К)

отличается от коллоидного. При таком строении макрообъемов расплава наиболее активными артериями массопереноса должны быть «рыхлые» межколлоидные границы. Внутри зерна-коллоида [6] наблюдается нисходящая по масштабности подвижная полифрагментная структурная система, которая, по-видимому, также представляет соответствующие зоны массопереноса вещества. Наименьший структурный элемент этой иерархической системы составляет размеры в ширину от 2 до 5 нм и в длину от 10 до 30 нм [13], находится в постоянном движении [11], взаимно ориентированном по отношению к соседям [12] и имеет кристаллическое строение. Из этой модели следует, что проникновение диффузанта может осуществляться по всем элементам структурной системы расплава. Не отрицая возможности перемещения диффузанта по межклластерным границам, хотелось бы отметить, что экспериментальное наблюдение этого процесса чрезвычайно затруднено малым разрешением высокотемпературной электронной микроскопии. Не изучена экспериментально также природа межклластерных зон, например, так, как изучены межзеренные или субзеренные границы в поликристаллах. Поэтому утверждать, что диффузионный массоперенос в расплавах осуществляется в основном по межклластерному пространству пока несколько преждевременно. Не совсем очевидна универсальность и диффузии кластерами, ибо, например, в пределах коллоида не наблюдается пор такого размера. Другое дело межколлоидные границы. По-видимому, эта структурная составляющая является наиболее вместительной, как для поатомной, так и кластерной диффузии.

Изучению влияния этих структурных аспектов строения расплавов на процессы массопереноса в условиях микрографитации, а равно и наличию структурных мотивов дальнего упорядочения в металлических расплавах и направлена данная работа.

На первом этапе в качестве объекта исследований предлагаются монокристаллы цинка. При исследовании структурных изменений цинка прямыми методами [4], было установлено возникновение спонтанной фрагментации пластинчато подобной структуры зерен на стадии, предшествующей плавлению. Впервые этот эффект наблюдался на железе [8], меди [5], олове [6] и других металлах. На олове и галии [6, 13] подобная полидоменная структура наблюдалась и на поверхности расплавов *«in situ»*, а также в виде наследственных структур [7], если металл перед затвердеванием пропускать через капилляры диаметром 4–6 мм. Близость мозаичного строения расплавов и затвердевших специфически получаемых образцов позволяет ис-

пользовать эту методику для косвенного изучения строения расплавов во всем температурном интервале существования жидкости.

Работы проводились на цинке ЦО чистоты 99.96 % мас. Пробы цилиндрических образцов в трубы диаметра 4 мм отбирались при температурах 823 К, 973 К, 1023 К и из кипящего расплава — 1183 К. Во всех случаях исследовался косой срез образца под углом 45° к оси цилиндра.

Структуры шлифов цинка даны на рис. 1. Их анализ показывает, что повышение температуры перегрева расплава с 823 К до 973 К приводит к утонению пластинчатых фрагментов и, формально, к увеличению центров кристаллизации. Структура стадии предкипения отличается тонкополосчатым вытянутым строением, которое разделено слоистыми зонами ямочного или пузырчатого вида. Структура образца, полученного из кипящего расплава (рис. 2, а) является зеренной с внутренней тонкополосчатой фрагментацией, но более дисперсной, чем на рис. 1, б. В отличие от структуры металла, отобранного на стадии предкипения (рис. 1, в, г) внутренняя структура зерен, полученная из кипящего металла, не содержит пузырчатых зон (рис. 2, б). Газовая составляющая, по-видимому, сосредоточена уже в основном по границам зерен (рис. 2, в). Строение этих границ напоминает микрократеры кипящей вязкой жидкости.

Аргументы в пользу того, что приведенные структуры представляют собой замороженное строение расплава цинка, следующие. Во-первых, структура на рис. 1, а, близка к структуре, приведенной в работе [4], и отражает переход к жидкому состоянию. Образец, полученный из расплава с большим перегревом, должен обладать меньшим числом центров кристаллизации и, соответственно, большими размерами дендритных игл или пластин.

В данном же случае наблюдается обратный эффект. Пластины (иглы) на рис. 1, б, тоньше, чем на рис. 1, а. Эта тенденция не случайна, ибо повышение температуры до 1023 К еще больше утоняет полосчатые фрагменты (рис. 1, в). Стадия предкипения отличается интенсивным газообразованием. Этот процесс в виде пузырчатых зон, имеющих огранки, надежно фиксируется структурой цилиндрических проб в виде замороженного коллоидного строения расплава, а коллоиды, в свою очередь, имеют наиболее мелкую пластинчатую фрагментацию. В традиционном понимании кипящий металл должен обладать наименьшим числом центров как для гетерогенного, так и для гомогенного зарождения кристаллов. В данном случае (рис. 2, б), приписывая каждой микропластине центр кристаллизации, мы вынуждены были бы

констатировать, что их гораздо больше в кипящем расплаве, чем в расплаве при температуре 823 К (рис. 1, а). Заметно также, что поры стадии предкипения (рис. 1, в, г) имеют огранку. Совершенная огранка ямок травления наблюдается на никеле и алюминии [9, 10]. Возможно, центрами ямок травления на Ni и Al являются не включения, поскольку для экспериментов использовались высокочистые материалы, а вакансационные поры в расплаве, которые накапливаются по мере его перегревания. Газовые пузыри, судя по рис. 2, в, образуются при температуре кипения путем объединения вакансационных пор и миграции к внутренней поверхности коллоидов и к «зеркалу» расплава.

Эти данные могут быть непосредственно использованы при исследовании микроскопических механизмов самодиффузии и диффузии в расплавах. При изучении самодиффузии цинка в условиях термоградиента на орбитальной космической станции «Скайлэб» (эксперимент № 558, А. Юкенва) в течение одного часа проникновение изотопа ^{65}Zn составило 2 см. Расплав при этом получали плавлением поликристаллической заготовки. Это завышенное проникновение диффузанта в условиях отсутствия конвекции может быть связано с «рыхлым» строением и термической активностью межколлоидных зон.

Поэтому в экспериментах необходимо исключать не только конвекцию расплава, связанную в том числе и с гравитационным воздействием, но и влияние на массоперенос межколлоидных или других внутренних границ, составляющих композиционный мотив строения расплава [14]. Основными артериями массопереноса являются вакансационные потоки, которые сосредоточены в большей мере в зонах, фрагментирующих расплав и обуславливающих наследственные эффекты.

Для определения возможных преимущественных направлений самодиффузии в жидкости расплав необходимо получать плавлением монокристалла Zn двух ориентаций (ось цилиндра образца параллельна и перпендикулярна к оси С). Изотоп ^{65}Zn получать облучением торца цилиндра монокристалла. Плавление производить в запаянной ампуле, соответствующей форме образца в термоградиентном поле. Эти условия позволят определить удельную долю кристаллоподобного механизма диффузионного массопереноса на большие расстояния в жидких металлах, а также степень сохранения в макрообъеме расплавленного без перемешивания и растекания большого монокристалла дальнего трансляционного «структурного» мотива [14].

- Гаврилин И. В. Плавление и кристаллизация металлов и сплавов. — Владимир: Владимирский государственный университет, 2000.—260 с.
- Данилов В. И. Строение и кристаллизация жидкостей. — Киев: Изд-во АН УССР, 1956.—568 с.
- Ершов Г. С., Майборода В. П. Диффузия в металлургических расплавах. — Киев: Наук. думка, 1990.—224 с.
- Майборода В. П. Влияние обработки расплава на структуру и плотность цинка. — М., 1990.—Деп. в ВИНИТИ 17.05.90, № 2711-В90 (МФ, № 5).
- Майборода В. П. Изменение структуры меди на стадии предплавления // Изв. АН СССР. Металлы.—1990.—№ 4, С. 49—52.
- Майборода В. П. Исследование поверхности олова при плавлении // УФЖ.—1991.—36, № 7.—С. 1083—1086.
- Майборода В. П. Влияние потоковой обработки расплава на структуру алюминия, никеля и меди // Расплавы.—1991. № 3.—С. 115—117.
- Майборода В. П., Лисенко А. А. Исследование природы возникновения ультрамелкокристаллической реечной структуры железа на стадии предплавления. — Киев, 1986.—27 с.—(Препринт / АН УССР. Ин-т проблем материаловедения; № 12).
- Майборода В. П., Макара В. А., Молчановська Г. М. та ін. Структуроутворення при охолодженні перегрітого розплаву алюмінію // Доп. НАН України.—2001.—№ 11.—С. 64—67.
- Майборода В. П., Максимова Г. О., Молчановська Г. М. та ін. Спадкові структури, отримані з розплаву нікелю // Вісник Київ. ун-ту. Сер. Фізико-математичні науки.—2000.—Вип. 2.—С. 520—523.
- Майборода В. П., Трефилов В. И., Максимова Г. А., Рево С. Л. Прямое исследование субмикроструктурных изменений конденсата золота при нагреве // Металлофизика и новейшие технологии.—1997.—19, № 8.—С. 19—22.
- Майборода В. П., Трефилов В. И. и др. Изучение влияния температуры на ориентацию кристаллических островков олова в тонких пленках // Металлы.—1999.—№ 2.—С. 124—127.
- Maiboroda V. P. // Thin Solid Films.—191-195, N 1-2.—P. 357—366.
- Maiboroda V. P., Molchanovskaya G. M. // Космічна наука і технологія.—2000.—6, № 4, С. 22—23.

THE STRUCTURAL MOTIVES AND PROCESSES OF MASS TRANSFER IN THE MELTS

V. P. Maiboroda, G. M. Molchanovskaya

The investigations are dedicated to determination of possible hereditarily anisotropy of selfdiffusion in the metal melts. The building of the melt Zn is comparing with the frozen structures of the samples. In this purpose the sample selection before solidification was made with using of the effect of separation of liquid on the structural fragments. The availability in melts the layer fractals and the free volume like deposit of pores that have cuts is established. The building of the boiling melt is characterized by colloids. The internal volume of colloids contain the strip compositional motive. The free volume of the frozen structure of boiling melt distribute among boundaries of colloids. On the base of data the choice of orientation parameters of monocrystals of Zn are subsists for the investigation of the processes of selfdiffusion in its melts in conditions of microgravitation.