

Н.П. Углев

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РАССЛОЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ В КАПИЛЛЯРАХ СПЕЦИАЛЬНОЙ ФОРМЫ

Механизм расслоения металлических расплавов в капиллярах исследовался неоднократно в различных условиях, однако вопрос до сих пор не может считаться решенным окончательно. Представлены результаты исследования этого механизма в специальных условиях, которые, по мнению автора работы, еще более достоверно доказывают предположение о сверхтекучести поверхностного одноатомного слоя металлических расплавов.

В ряде исследований, проведенных ранее, достоверно установлено, что бинарные расплавы металлов, имеющие эвтектические или близкие к ним типы диаграмм состояния, расслаиваются при выдержке их в жидком состоянии в вертикальных капиллярах как в изотермических условиях, так и при наличии небольшого градиента температуры, направленного вверх [1]. Абсолютно достоверно установлено, что расслоение связано только с процессами, протекающими именно в жидком состоянии, и никак не связаны с процессами, сопровождающими кристаллизацию расплавов при охлаждении капилляров. Типичным бинарным сплавом, демонстрирующим эти свойства, является смесь олова и свинца, однако эксперименты выполнены и с другими смесями.

В работе [2] показано, что процессы расслоения не коррелируют ни с межфазным натяжением металлов, ни с их абсолютной плотностью. Единственным необходимым условием расслоения является разность плотностей (молекулярных масс) компонентов, причем скорость расслоения также не зависит и от абсолютной величины этой разницы (по крайней мере, это не обнаружено). Оценки показывают, что эффект разделения металлов не может быть объяснен на основании молекулярно-динамических или гидродинамических представлений о движении отдельных атомов или слоев металла ввиду несовпадения расчетных и экспериментальных результатов не менее чем на 6–10 порядков [2].

Теоретически могут существовать три принципиально различных механизма разделения атомов в жидком состоянии: седиментация тяжелых атомов (и всплытие легких), диффузия атомов с различными скоростями под воздействием разностей термодинамических потенциалов, конвекция зон с различной плотностью из-за разного состава. При вертикальном расположении капилляров первые два способа практически совпадают, но при наклонном можно представить, что крупные зерна различного состава, характерные для структуры расплавов вышеуказанного типа, претерпевают некоторое вертикальное расслоение, приводящее к образованию слоев с различной плотностью, которые далее приходят в конвекционное движение вдоль капилляра. Эксперимент [3] показал сильное влияние диаметра наклонного капилляра на скорость расслоения, что подтверждает конвекционный механизм, однако такое же влияние диаметра и при вертикальном расположении капилляров в этом случае совершенно непонятно (рис. 1).

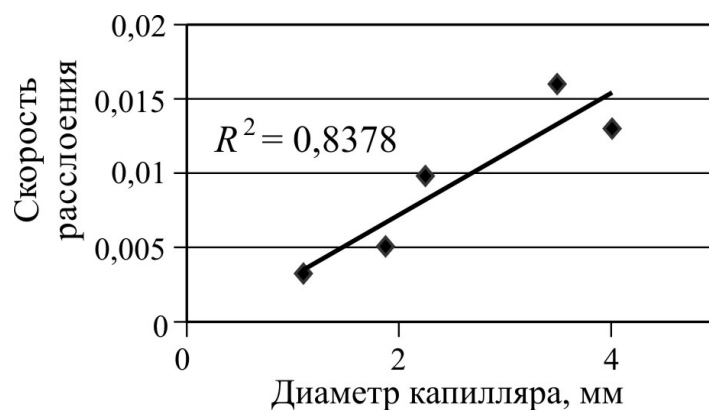


Рис. 1. Зависимость скорости расслоения от диаметра капилляра (вертикального)

Прямой эксперимент по расслоению заключается в том, что заранее заполненный гомогенным расплавом капилляр с герметизированными концами вводится в зону высоких температур достаточно быстро (за 1–2 мин) снизу, чтобы при плавлении и увеличении объема не произошёл механический разрыв стенок. После выдержки заданное время капилляр с расплавом также достаточно быстро (за 1–2 мин) выводится из печи вниз также по чисто механическим причинам. Толщина стенок капилляра достаточно мала (0,2–0,5 мм), в связи с чем при выводе его из печи металл внутри застывает за несколько секунд, что дает уверенность в практическом отсутствии продольных и поперечных диффузионных или ликвационных эффектов при кристаллизации расплава. Полученный образец рассекается на отдельные фрагменты, которые пла-

влятся в микроиглях для усреднения состава, после чего быстро выливается на холодный стальной блок для фиксации концентрации компонентов. Анализ состава проводится рентгенофлуоресцентным методом на приборе Elvax по заранее построенной калибровочной шкале, с погрешностью $\pm 0,1$ мас. %.

На рис. 2 представлены результаты исследования простой диффузии металлов в вертикальном капилляре, предварительно заполненном свинцом (низ) и оловом (верх). Капилляры различного диаметра (2–3 мм) выдерживали в печи различное время (2–3 ч). Кривые распределения концентрации компонентов имеют классический вид, не зависят от сечения и слабо зависят от времени.

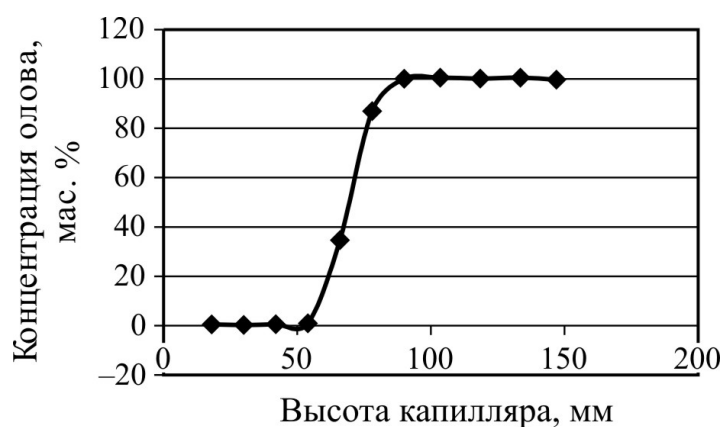


Рис. 2. Простая диффузия

Следует отметить, что интенсивность массопереноса в данном эксперименте довольно незначительна – в аналогичных обратных экспериментах, при которых расслаивается первоначально однородный расплав, помещенный в вертикальный капилляр, за более короткое время через его сечение перемещается неизмеримо большее количество вещества. Это обстоятельство косвенно указывает на принципиально различные механизмы перемещения атомов в этих двух случаях.

Ранее нами было высказано предположение о ключевой роли в этих процессах внешнего одноатомного слоя жидкого металла, прилегающего ко внутренней поверхности капилляра. Эффект внешнего слоя наиболее значителен при вертикальном расположении границы раздела фаз. Для подтверждения этого предположения нами проведены эксперименты с плоскими капиллярами, имеющими внутреннюю толщину около 1 мм, а ширину 5–6 мм. Были проведены три эксперимента: один капилляр расположили вертикально, два других – под углом 45° , причем один располагался плашмя, а другой – ребром. Во всех случаях

проекция длины капилляров на вертикальную ось была одинакова. Эксперимент показал сильное влияние ориентации наклонного капилляра на скорость расслоения. Скорость расслоения в плоских капиллярах, расположенных вертикально, – 0,045; наклонно плашмя – 0,049; ребром – 0,077 [3].

При этом следует отметить, что различие скоростей расслоения вертикального капилляра и расположенного плашмя довольно незначительно, что подтверждает высказанное ранее предположение [3] о взаимном влиянии встречных потоков олова и свинца, если они пространственно не разделены. В то же время при расположении капилляра ребром встречные потоки атомов олова и свинца предварительно разделяются, что позволяет им течь в разных направлениях по верхней и нижней граням плоского капилляра без взаимных столкновений, приводящих к снижению скорости расслоения. Однако в случае конвекционного механизма расслоения подобное расположение капилляра также существенно улучшает условия течения слоев различной плотности,

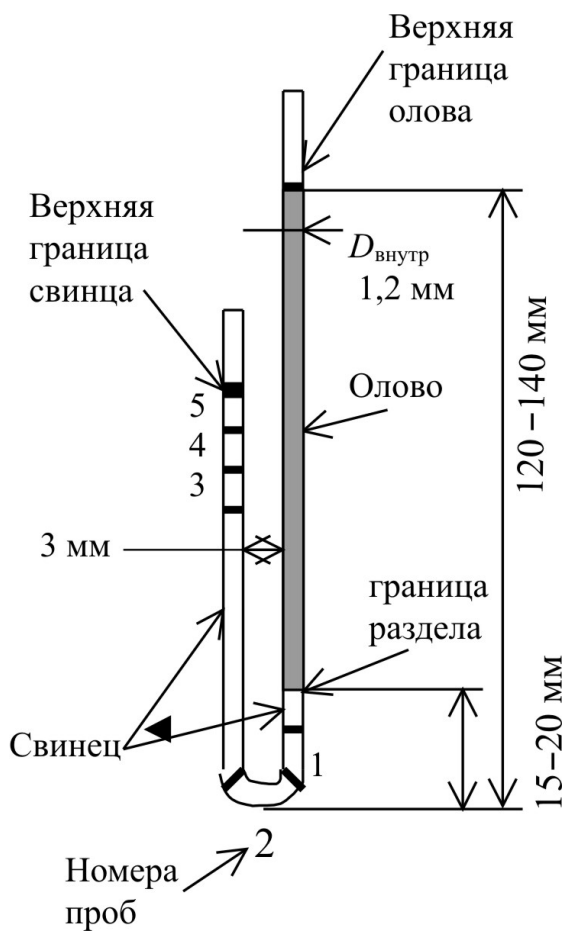


Рис. 3. U-образный капилляр

поэтому этот эксперимент не является 100%-ным доказательством существования поверхностного течения.

В этом отношении более доказательными являются эксперименты с U-образными капиллярами (рис. 3). Одно колено U-образного капилляра и часть (15–20 мм) второго колена заполнены чистым свинцом, над которым расположено чистое олово. Высоты заполнения соответствуют гидростатическому равновесию при вертикальном расположении капилляра. При таком расположении полностью исключается седиментационное или конвекционное перемешивание металлов, а возможна только их взаимная диффузия в объеме другого вещества. При выдержке образцов в жидком состоянии,

по-видимому, следовало бы ожидать повторения результатов простой диффузии, полученных ранее (см. рис. 2), поскольку поворот пути диффузии для олова никак не должен сказаться на результате эксперимента.

Эксперимент проводили при вертикальном и наклонном (на 45° влево в плоскости рисунка) расположении U-образных капилляров при температуре 350 °С. В последнем случае колено, заполненное оловом, располагалось выше свинца. Усредненные по 5 капиллярам в обоих случаях результаты представлены в таблице. Схема отбора образцов представлена на рис. 3.

Расслоение в U-образных капиллярах

Номер образца	Длина образца, мм	Концентрация олова, мас. %, для расположения капилляров	
		вертикально	наклонно
5	5	0,145	5,71
4	10	0,213	5,96
3	10	0,185	5,85
2	10	0,632	10,350
1	10	6,328	21,86

Распределение концентрации олова по длине капилляра в обоих случаях не соответствует диффузионной кривой, представленной на рис. 2, что также указывает на существование иного механизма перемещения атомов олова (металлов). Особенно это заметно для случая наклонного расположения капилляров, что одновременно указывает и на сильное влияние разделения потоков атомов олова и свинца в поверхностном слое. По-видимому, атомы олова, попавшие путем простой диффузии в нижнее колено, организуют двумерный поток олова по верхней внешней поверхности металлического образца, направленный вверх, и вытесняют при этом вниз также в состоянии двумерной пленки (в виде «чулка») атомы свинца. Вероятнее всего, реализуется режим двумерного обратного сифона для пленки олова, которое перетекает из одного колена капилляра в другое, в результате чего интенсивность массопереноса увеличивается в 20–30 раз в связи с высокой скоростью течения пленки по поверхности образца. При движении атомов олова вверх по межфазной границе свинца одновременно протекают процессы диффузии их в объем образца, что приводит к их распределению и равномерному повышению концентрации олова по всей высоте колена.

Эти результаты не могут быть объяснены конвекционным механизмом, который, кроме того, имеет еще один непреодолимый изъян, исключаящий его применение к вышеописанным явлениям, – расслоение металлов протекает до гладкого равновесного распределения, описываемого барометрической формулой Ландау [3], в то время как любой конвекционный или седиментационный механизм должен привести при длительном эксперименте к ступеньке на зависимости концентрации от длины капилляра.

Таким образом, можно сделать вывод, что исследования процесса расслоения металлов в специальных условиях с очень большой вероятностью подтверждают существование эффекта сверхтекучести или близкого к нему механизма течения для одноатомных приповерхностных слоев металлов.

Список литературы

1. Гаврилин И.В. Седиментационный эксперимент при изучении жидких сплавов // Изв. АН СССР. Металлы. – 1985. – № 2. – С. 66–73.
2. Uglev N.P., Gavrilin I.V. Mathematical model of a stratification of metal melts in capillaries // Journal of Physics: Conference Series. – 2008. – № 98.
3. Углев Н.П., Гаврилин И.В. Механизм равновесного функционального расслоения бинарных металлических расплавов в капиллярах // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: тр. XIII Рос. конф. – Екатеринбург, 2011. – Т. 1. – С. 118.

Получено 20.06.2012