

## ПОРООБРАЗОВАНИЕ В ПРОЦЕССЕ ЗОННОЙ ПЛАВКИ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Cu}_{0,85}\text{Zn}_{0,15}$ ( $\alpha$ -ЛАТУНИ)

В. В. Клюев, Л. А. Битюцкая, Е. Г. Гончаров, Ю. М. Бондарев, Н. А. Румянцева

*Воронежский государственный университет*

Поступила в редакцию 28.10.2009 г.

**Аннотация.** Изучены кинетические условия получения массивных пористых образцов  $\alpha$ -латуни методом зонной перекристаллизации в условиях селективного испарения летучего компонента (цинка). Методами энергодисперсионного, рентгенофазового анализов, электронной и атомносиловой микроскопии изучено влияние транспорта вакансий в цинковой подрешетке на формирование самоорганизованных пористых структур на основе латуни.

**Ключевые слова:** твердый раствор, зонная плавка, монокристалл, селективное испарение, точечный дефект, порообразование.

**Abstract.** Kinetic conditions of reception of massive porous samples  $\alpha$ -brass from molten zone by recrystallization in the conditions of selective evaporation of a flying component (zinc) are studied. Methods power dispersive, X-ray analyses, electronic and scanning microscopy study influence of transport of vacancies in zinc lattice on formation of the self-organised porous structures on the basis of a brass.

**Keywords:** firm solution, zone melt, monocrystal, selective evaporation, dot defect, pore formation.

Пористые материалы на основе меди ( $\alpha$ -латуни), получаемые методом селективного испарения цинка, представляют большой интерес для энергосберегающих технологий как контейнеры для хранения газов в топливных элементах. В связи с этим в настоящее время ведутся интенсивные исследования механической, термической и кинетической устойчивости пористой меди [1—3]. Традиционным методом получения пористых структур является длительный термический отжиг слоев латуни — до 8 часов при  $T < T_{пл}$ . Настоящая работа посвящена исследованию условий образования пористой меди в массивных образцах при перекристаллизации латуни методом зонной плавки.

Монокристаллы твердого раствора  $\text{Cu}_{0,85}\text{Zn}_{0,15}$  ( $\alpha$ -латуни) были выращены методом зонной плавки в вакуумированной до  $10^{-5}$  мм рт. ст. кварцевой ампуле, без противодействия паров летучего компонента (цинка). Для синтеза образцов твердого раствора использовалась медь М00Б (ГОСТ 859-2001) и цинк — ЦВ00 (ГОСТ 3640-94). Цинк предварительно подвергался дополнительной очистке методом вакуумной дистилляции.

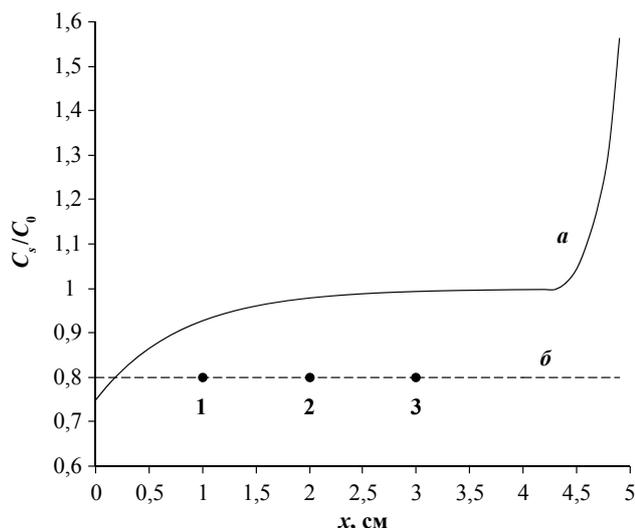
Синтез твердого раствора  $\text{Cu}_{0,85}\text{Zn}_{0,15}$  осуществлялся в два этапа. Вначале смесь компонентов расплавлялась в вакуумированной ампуле и выдерживалась при температуре 1360 К, в течение пяти часов. Затем проводилась зонная плавка об-

разца твердого раствора в один проход зоны: температура расплава в зоне составляла 1360 К, ширина зоны — 8 мм, скорость перемещения зоны — 6 мм/час. Наряду с массопереносом, обусловленным разностью удельных плотностей твердой фазы и расплава латуни, на полученных образцах ( $l = 5$  см) наблюдалась объемная вспученность в середине слитка, протяженностью 1,5—2 см.

Распределение цинка при зонной перекристаллизации твердого раствора  $\alpha$ -латуни, рассчитанное в приближении Пфанна без учета селективного испарения цинка, представлено на рис. 1. На этом же графике приведены результаты элементного анализа по длине полученного слитка твердого раствора  $\alpha$ -латуни. Элементный анализ проводился с помощью растрового электронного микроанализатора JXA-840 с системой рентгеновского энергодисперсионного анализа LINK-860.

Сопоставление расчетных и экспериментальных результатов свидетельствует о селективном испарении цинка из расплава при проходе зоны, без перераспределения компонентов по длине слитка (табл. 1).

Рентгеноструктурный анализ полученных сплавов выполнялся на многоцелевом дифрактометре ДРОН-4М. Использовалось  $\text{Cu}_{K\alpha 1,2}$ -излучение, длиной волны  $\lambda = 0,15418$  нм. Для увеличения точности определения параметра решетки твердого раствора применяли специальную методику. Съемку рефлексов проводили на увеличенных брэгговских углах



$$\frac{C_s}{C_0} = 1 - (1 - k) \exp\left(-\frac{kx}{l}\right)$$

X, см	Элемент	Весовой, %	Атомный, %
1	Cu	87,75	88,06
	Zn	12,25	11,94
2	Cu	87,67	87,97
	Zn	12,33	12,03
3	Cu	87,67	87,97
	Zn	12,33	12,03

Рис. 1. Распределение цинка в  $\alpha$ -латуни ( $Cu_{0,85}Zn_{0,15}$ ) при однократном проходе зоны: *a* — расчетная кривая, *b* — экспериментальные данные;  $c_s$  — концентрация цинка в твердой фазе;  $c_0$  — исходная концентрация цинка в жидкой фазе;  $k$  — коэффициент распределения цинка в меди;  $l$  — длина монокристалла

Таблица 1  
Результаты элементного анализа монокристалла  
твердого раствора  $Cu_{0,85}Zn_{0,15}$

№ точки измерения (рис. 1)	Расчет, мольн. %		Результаты эксперимента, мольн. %	
	Cu	Zn	Cu	Zn
1	85	15	88,06	11,94
2	85	15	87,97	12,03
3	85	15	87,97	12,03

( $\theta > 60$ ) в дискретном режиме с шагом 0,1 и временем экспозиции в каждой точке 10 с. Точное значение угла дифракции ( $2\theta$ ) устанавливалось по центру тяжести соответствующего отражения в режиме накопления сигнала и рассчитывалось по формуле

$$2\theta = \frac{\sum f(2\theta_i) 2\theta_i}{\sum f(2\theta_i)}, \quad (1)$$

где  $2\theta_i$  — значение двойного угла дифракции в точке профиля рентгеновского отражения;  $f(2\theta_i)$  — интенсивность рефлекса при угле  $2\theta_i$ .

В полученные значения углов  $2\theta$  рентгеновских отражений вводились обязательные поправки на «ноль» детектора и постоянную времени дифрактометра. Полученный таким образом угол отражения  $\theta$  использовался для расчета параметра «а» элементарной ячейки твердого раствора. Окончательное значение параметров определялось линейной экстраполяцией полученных значений для каждого отражения к углу  $\theta = 90^\circ$ . Обработку экспериментальных результатов проводили при помощи ЭВМ по специальной программе. Ошибка в

определении параметров элементарной ячейки твердого раствора определялась по отклонению экспериментальных значений для каждого отражения от теоретической экстраполяционной прямой.

Доверительный интервал параметров определялся по формуле:

$$d = \frac{k \cdot s}{n^{1/2}} \quad (2)$$

где  $k$  — коэффициент Стьюдента;  $s$  — среднеквадратическое отклонение параметра «а» от экстраполяционной прямой;  $n$  — число рефлексов. Погрешность определения межплоскостных расстояний не превышала  $\pm 2 \cdot 10^{-5}$  нм. При расшифровке дифрактограмм использовали табличные данные ASTM.

Результаты рентгенофазового анализа приведены в табл. 2, которые позволяют сделать вывод о формировании в результате зонной плавки однородного твердого раствора с параметром ячейки, равном  $a = 0,3641$  нм, включая область вспученности.

Морфология образцов  $\alpha$ -латуни, полученных зонной перекристаллизацией, изучалась на различных проекциях образца. Для микроскопических исследований были приготовлены шлифы поверхности области вспученности и сечений образца по границам области вспученности методами растровой электронной микроскопии — JSM-6380LV и атомно-силовой микроскопии — Solver P47 Pro.

Все изученные образцы  $\alpha$ -латуни как на поверхности так и в объеме имели пористую структуру в макро-, микро- и нано-масштабах. При увеличении  $\times 3000$  характерной формой выхода пор на поверх-

Результаты рентгенофазового анализа монокристалла твердого раствора  $Cu_{0,85}Zn_{0,15}$

N	2Theta	lint	I	FWHW	D	%
1	43.04	20612	59681	0.33	2.103	100.0
2	50.04	12168	26706	0.44	1.824	44.7
3	73.58	3877	6921	0.54	1.288	11.6
4	89.14	8213	12466	0.63	1.099	20.9
5	94.35	2237	3193	0.67	1.051	5.4
6	115.47	1364	1044	1.25	0.912	1.7

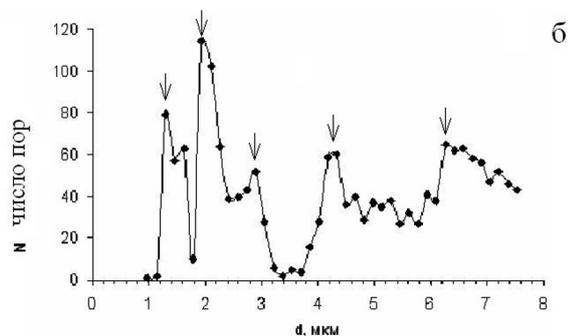
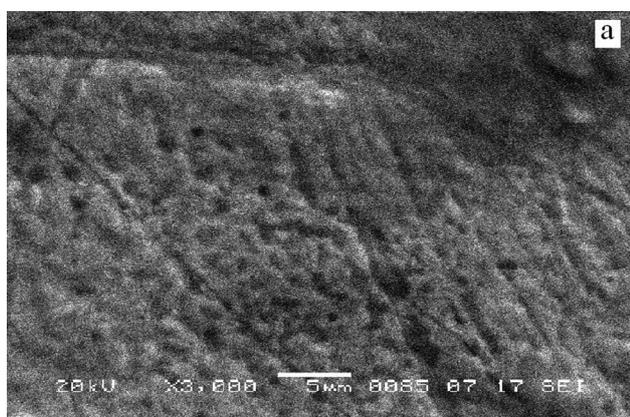


Рис. 2. Морфология образца  $\alpha$ -латуни в области вспучивания (а) и гистограмма распределения пор по размерам в этой же области при увеличении  $\times 3000$  (б)

ность была окружность (рис. 2а); при дальнейшем увеличении ( $\times 20000$ ) проявляется ориентированность пор — гексагоны, тетраэдры (рис. 3). При обработке электронно — микроскопических изображений методом вейвлет-анализа [4] были выявлены характерные масштабы пор и построена гистограмма распределения пор по размерам (рис. 2б). Выявленные масштабы пор самоподобно связаны. Этот факт является достаточным основанием, чтобы рассматривать процесс порообразования в латуни в температурном градиенте с позиций неравновесной термодинамики — как самоорганиза-

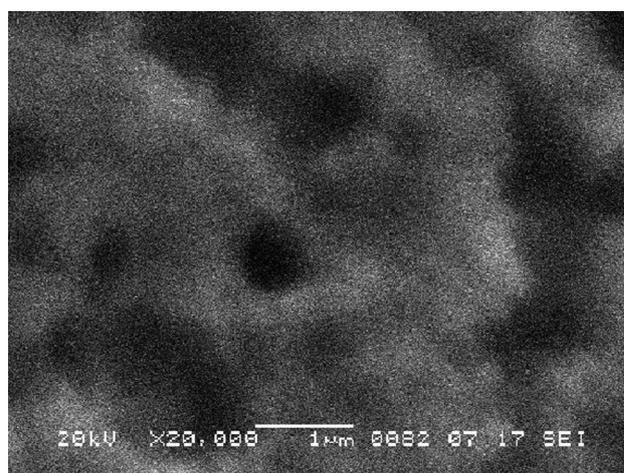


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение ориентированной гексагональной поры  $\alpha$ -латуни при увеличении  $\times 20000$

цию. Примером самоорганизованной наноструктуры являются топологические фигуры типа «цветок», обнаруженные методом атомно-силовой микроскопии. Эти фигуры состоят из гексагональных нанопор, окруженных шестью «лепестками» — вздутиями, имеющих форму искаженных пентагонов (рис. 4).

Таким образом, результаты элементного, фазового и морфологического анализов позволяют утверждать, что поры в области вспучивания не являются статистическим конгломератом, а представляют собой иерархическую подсистему в цинковой подрешетке  $\alpha$ -латуни.

Для феноменологического объяснения механизма образования пор в твердом растворе при зонной плавке предлагается динамическая вакансионная модель. При движении расплавленной зоны происходит образование и транспорт вакансий цинка, которые, накапливаясь в растущем кристалле, объединяются в поры различного мас-

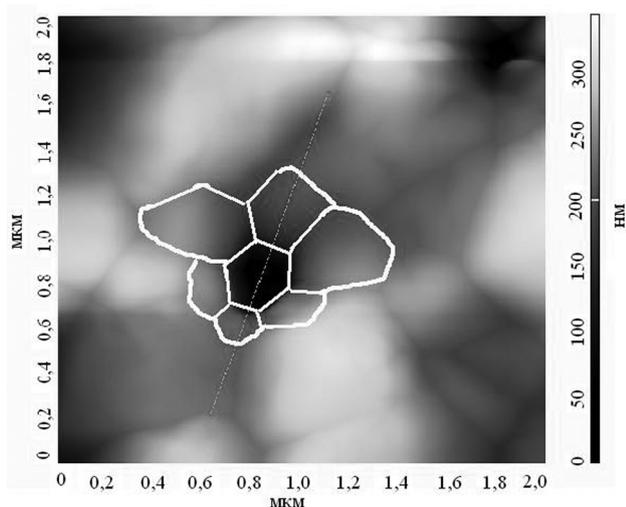


Рис. 4. АСМ топограмма топологической фигуры типа «цветка»: центр — ориентированная гексагональная нанопора, лепестки (вздутия) — пентагоны

штаба. При критической концентрации вакансий цинка в динамических условиях происходит вздутие образца с образованием самоорганизованной пористой латуни.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петров А. И. Кинетика залечивания пор и упрочнение меди при всестороннем сжатии / А. И. Петров, М. В. Разуваева // Журнал технической физики. — 2002. — Т.72. вып.8. — С. 130—132.
2. Клявин О. В. Механодинамическая диффузия атомов гелия в пористую медь / О. В. Клявин, В. И. Николаев // ФТТ. — 2008. — Т.50. вып. 5. — С. 794—797.
3. Хейфец Л. И. Многофазные процессы в пористых средах. / Л. И. Хейфец, А. В. Неймарк. — М.: Химия. — 1982. — 320 с.
4. Битюцкая Л. А. Методы фрактальной параметризации поверхностных деформационных субструктур / Л. А. Битюцкая, П. В. Кузнецов, Е. В. Богатиков // Нелинейный мир. — 2005. — №3. — С. 202—213.

Клюев Виктор Владимирович — аспирант кафедры общей и неорганической химии Воронежского государственного университета

Битюцкая Лариса Александровна — доцент кафедры физики полупроводников Воронежского государственного университета

Гончаров Евгений Григорьевич — профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии Воронежского государственного университета,

Бондарев Юрий Максимович — доцент кафедры общей и неорганической химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208-610, e-mail: bondarev@chem.vsu.ru

Румянцева Нина Анатольевна — инженер кафедры физики твердого тела и наноструктур Воронежского государственного университета

Klyuev Viktor V. — post-graduate student of the chair general and inorganic chemistry, Voronezh State University

Bityutskaya Larisa A. — associate professor, Voronezh State University

Goncharov Eugeny G. — head of the chair of the general and inorganic chemistry, Voronezh state university, professor, the Doctor of Chemistry

Bondarev Yuriy M. — the senior lecturer of chair of the general and inorganic chemistry, Voronezh State University; tel.: (4732) 208610, e-mail: bondarev@chem.vsu.ru

Rumianceva Nina A. — the engineer of Physics of the Solid State Department, Voronezh State University