

05;12

Исследование влияния термической предыстории расплавов цинка и кадмия на их кристаллизацию

© В.Д. Александров, А.А. Баранников

Донбасская государственная академия строительства и архитектуры

Поступило в Редакцию 15 января 1998 г.

Методами термического анализа исследовано влияние температуры и времени выдержки расплавов цинка и кадмия, скорости охлаждения расплавов на их кристаллизацию. Установлено отсутствие предкристаллизационного переохлаждения у расплавов цинка и кадмия. Установлено, что ни скорость охлаждения в пределах от 0.001 до 8 К/с, ни температура нагрева расплавов Zn и Cd на 200 К выше соответствующей температуры плавления, ни время изотермического "отжига" расплава до 4 h, ни масса вещества от 50 mg до 50 g не приводили к возникновению переохлаждения при кристаллизации.

Результаты работы трактуются с точки зрения кластерной модели кристаллизации расплавов Zn и Cd, основанной на близости кристаллохимических параметров твердой и жидких фаз этих веществ.

Почти все простые вещества склонны к предкристаллизационному переохлаждению [1–7] при охлаждении их расплавов ниже температуры плавления T_L . Однако в литературе отсутствуют сведения о наличии переохлаждения ΔT^- при кристаллизации массивных образцов цинка и кадмия. Имеющиеся данные [8] о переохлаждениях частиц Cd размерами от 4 до 44 nm в сплавах алюминия до ~ 60 К к массивным материалам отношения не имеют, так как частицы такого размера — совершенно иная субстанция и предмет специальных исследований физики малых частиц [9].

Отсутствие публикаций о переохлаждениях в массивных телах Zn и Cd довольно удивительно, если принять во внимание доступность этих элементов, их относительно небольшие температуры плавления (692.75 К у Zn и 594.26 К у Cd [10]), "неагрессивность" в обычных условиях.

В данной работе описываются результаты исследования влияния термической предыстории цинка и кадмия на их кристаллизацию методами баллистического термического анализа [3–7].

Испытывали образцы особо чистых цинка и кадмия массами: 50 mg; 0.1; 1.0; 2.0; 6.0; 50 g разной пробы (по 5–6 шт.). Применяли тигли алундовые и кварцевые. Исследования проводили на воздухе, в атмосфере инертного газа (аргона), в вакууме до $\sim 10^{-5}$ Torr в режиме динамической откачки в вакуумном посту, в "статическом" вакууме ($\sim 10^{-3}$ Torr) — ампулы Степанова. Использовали различные скорости охлаждения: 0.001; 0.02; 0.3; 1.0; 8.0 K/s.

Термоциклирование вели в специально изготовленной "безградиентной" печи сопротивления в диапазоне температур, охватывающих область плавления и кристаллизации. Программный блок управления позволял проводить термоциклы нагревания и охлаждения в заданном режиме. Нижнюю границу термоциклов поддерживали постоянной (на 50 K ниже T_L), а верхнюю меняли через каждые два градуса от T_L до перегревов на 200 K выше T_L . Температуру образцов измеряли в основном защищенной ХА-термопарой и записывали на диаграммную ленту с помощью потенциометра КСП-4 со шкалой на ImV . В ряде случаев использовали незащищенные ХА-термопары, непосредственно вводимые в образец.

На одном образце в одинаковых условиях эксперимента (при одинаковой скорости охлаждения, на образце одной массы и т.д.) проводили до 50–100 циклов нагревания и охлаждения.

Достоверность полученных результатов подтверждалась многократным повторением серии экспериментов на каждой пробе. Погрешность в измерениях температуры составляла $0.15 \div 0.20$ K/s.

Установлено, что во всех вышеперечисленных условиях эксперимента на всех образцах Zn и Cd независимо от массы вещества, скорости охлаждения, материала тигля, атмосферы, температуры и времени изотермической выдержки не было обнаружено предкристаллизационного переохлаждения. Кристаллизация носила равновесный характер и происходила при температуре кристаллизации, совпадавшей с температурой плавления соответствующего вещества, а переохлаждение ($\Delta T^- = T_L - T$) было равно нулю.

В качестве примера на рис. 1, 2 приведены копии термограмм охлаждения соответственно цинка и кадмия массами по 1 g со скоростями 0.3 K/s на воздухе. Величина предварительного прогрева расплава в

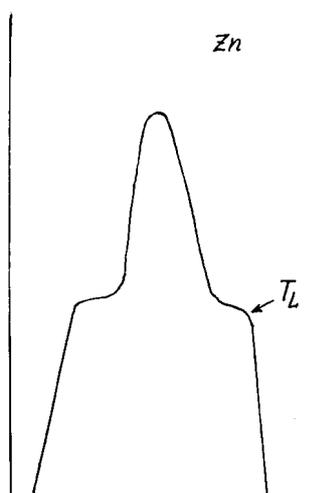


Рис. 1. Термограмма кристаллизации цинка, свидетельствующая об отсутствии предкристаллизационного переохлаждения.

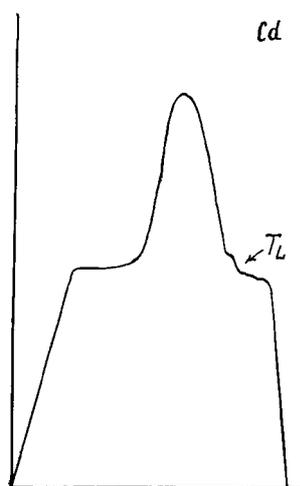


Рис. 2. Термограмма кристаллизации кадмия, свидетельствующая об отсутствии предкристаллизационного переохлаждения.

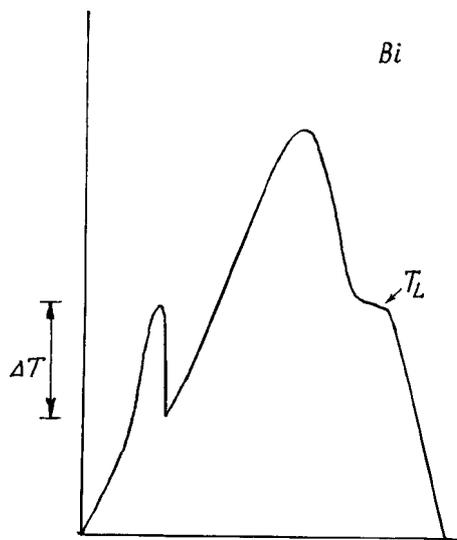


Рис. 3. Термограмма кристаллизации висмута, свидетельствующая о наличии предкристаллизационного переохлаждения.

обоих случаях была на ~ 35 К выше температуры плавления соответствующего вещества. Видно, что при температурах T_L вырисовываются плато кристаллизации без начального переохлаждения.

Не вызвала переохлаждения и предварительная изотермическая выдержка расплава в течение от 1 min до 4 h при температурах на 10, 20, 50 и 100 К выше температуры плавления.

Вместе с тем на наших установках на других веществах (Bi, Sb, Sn, Se, Te, JnSb, PbCl₂, H₂O, сплавах в системе Jn-Sb и др.) всегда наличествовало соответствующее предкристаллизационное переохлаждение [3–7]. На рис. 3 для сравнения показаны термограммы кристаллизации висмута (с массой 1 g), записанные нами в аналогичных условиях кристаллизации. Видно наличие у висмута при скорости нагревания и охлаждения ~ 0.25 К/с переохлаждения $\Delta T^- = 21.4$ К.

Анализ кристаллографической таблицы химических элементов [11] показывает, что цинк и кадмий стоят особняком в ряду переходных

металлов, да и вообще среди всех элементов Периодической таблицы. Во-первых, Zn и Cd завершают этот ряд и имеют полностью заполненные $3d$ - и $4d$ -электронные оболочки. Во-вторых, они изоморфны, а единственная ГПУ-модификация с аномально большим отношением параметров решетки ($c/a = 1.8869$ для Zn и 1.8859 для Cd) плавится с сохранением ближнего порядка. Цинк и кадмий обладают признаками ковалентных кристаллов, образование которых обусловлено разделением шести внешних электронов со своими шестью ближайшими соседями в слое. При плавлении разрушаются более слабые связи между слоями, а последние в виде гибких кластерных конформаций становятся структурными единицами жидкой фазы. Прочные ковалентные связи между атомами в таких кластерах не разрушаются при высоких температурах, на что указывают рентгеноструктурные исследования [12], свидетельствующие о том, что при перегревах расплавов Zn и Cd на 100 – 120 К выше T_L структура жидкой фазы остается плотной с первым координационным числом $\sim 11.0 \div 11.5$ и не претерпевает структурных перестроек.

Таким образом, структура кластеров жидкой фазы Zn и Cd схожа со структурой твердой фазы, а в процессе затвердевания, по-видимому, кластеры легко объединяются в кристалл, а кристаллизация происходит равновесно без переохлаждения. То есть кристаллизация Zn и Cd идет как бы на собственных "затравках" — кластерах без определенного инкубационного периода. Вещества же, испытывающие структурные перестройки в жидком состоянии (Sb, Bi, Sn, H_2O и др.) и имеющие конфигурации атомов в кластерах, отличные от кристаллов [12], обладают гистерезисными эффектами. Для обратной перестройки атомов в кристалл при охлаждении ниже T_L им нужен инкубационный период в метастабильной переохлажденной области. Поэтому и кристаллизация этих веществ происходит с переохлаждением.

В заключение можно предположить, что отсутствие переохлаждения у Zn и Cd, по-видимому, было известно исследователям. Результаты эти не публиковались, возможно, по двум причинам: либо считалось, что отсутствие переохлаждения у этих веществ это не ахти какой результат, т.е. никакой; либо не находилось этому объяснения, особенно на фоне классических теорий зародышеобразования и кристаллизации.

Список литературы

- [1] Данилов В.И. Жидкие металлы и их затвердевание. М.: Гос. НТИ л-ры по цветной и черной металлургии, 1962. 434 с.
- [2] Чалмерс Б. Теория затвердевания. М.: Металлургия, 1968. 288 с.
- [3] Александров В.Д., Петренко В.И. // Письма в ЖТФ. 1983. Т. 9. В. 22. С. 1354–1356.
- [4] Александров В.Д., Петренко В.И. // Расплавы. 1988. Т. 2. В. 5. С. 29–34.
- [5] Александров В.Д., Петренко В.И. // Расплавы. 1992. № 3. С. 83–85.
- [6] Александров В.Д. // Неорганические материалы. 1992. Т. 28. № 4. С. 709–714.
- [7] Александров В.Д., Петренко В.И. // Расплавы. 1993. № 3. С. 85–88.
- [8] Muller В.А., Perezeko J.H. // Met. Trans. A. 1987. V. 18. N 1–6. P. 1143–1150.
- [9] Петров Ю.И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 360 с.
- [10] Свойства элементов. Справ. издание / Под редакцией Дрица М.Е. М.: Мет., 1985. 672 с.
- [11] Александров В.Д. // Физика металлов и металловедение. 1989. Т. 67. № 6. С. 1219–1223.
- [12] Хрущев Б.И. Структура жидких металлов. Ташкент: ФАН, 1970. 112 с.