

01;03;05;12

Термографические исследования дискретности плавления и предкристаллизационных переохлаждений в свинце

© В.И. Петренко, Ф.В. Недопекин, П.В. Петренко

Донецкий государственный университет

Поступило в Редакцию 7 декабря 1999 г.

При исследовании кинетики кристаллизации свинца методом баллистического термического анализа (БТА) впервые обнаружено, что плавление происходит в три этапа с интервалами $T_{L2} - T_{L1} = 0.3 \pm 0.05$ К и $T_{L3} - T_{L2} = 0.6 \pm 0.1$ К. Относительные величины удельных теплосмкостей плавления на каждом этапе соответственно равны $H_1 = H_2 = (0.4 \pm 0.05)H$, а $H_3 = (0.15 \pm 0.05)H$, где $H = H_1 + H_2 + H_3$. Кристаллизация всегда происходит при температуре, равной температуре плавления первого этапа, т.е. $T_s - T_{L1}$. Предкристаллизационное переохлаждение расплава также изменяется дискретно. После первого этапа плавления $\Delta T_1^- = 0$ К, после второго $\Delta T_2^- = 0.06 \pm 0.02$ К, после третьего $\Delta T_3^- = 3 \pm 0.5$ К. При перегреве расплава на $\Delta T^+ = 22 \pm 2$ К наблюдается максимальное переохлаждение $\Delta T_4^- = 4 \pm 0.2$ К.

Практически у любого вещества вблизи температуры плавления наблюдаются различные аномалии физико-механических свойств, не связанные с наличием примесей или технологическими факторами, а присущие самой природе вещества [1]. Появилось даже целое направление в науке по исследованию физики размытых фазовых переходов [2]. Считается, что процесс плавления также не является точечным, а происходит в некотором интервале температур.

Известны публикации, где приводятся конкретные данные о дискретности плавления различных веществ [3–7]. Например, плавление монокристаллов галлия происходит в четыре этапа с разностью температур между ними: 0.024, 0.0054 и 0.036 К [8]. Но и в тех случаях, когда установлено поэтапное плавление вещества, нет даже оценочных определений удельных теплот плавления на каждом этапе. Отсутствуют экспериментальные данные и теоретические предположения, при

какой именно температуре происходит кристаллизация при поэтапном плавлении.

Дискуссионным остается вопрос о влиянии температуры перегрева расплава ΔT^+ и тем более дискретности плавления на его предкристаллизационные переохлаждения ΔT^- [9].

Все это свидетельствует о том, что процессы плавления и кристаллизации значительно сложнее существующих теоретических моделей и для разработки единой теоретической модели плавления и кристаллизации необходимы новые экспериментальные данные и методики исследований. Прежде чем переходить к исследованию сложных и многокомпонентных веществ, необходимо иметь четкие представления о процессах, протекающих в простых и однокомпонентных веществах, тем более что многие из них широко используются в чистом виде или же являются основой при получении различных материалов.

Одним из таких распространенных материалов является свинец Pb. В литературе очень мало данных о кинетике его плавления и кристаллизации, хотя известно, что вблизи температуры плавления T_L и кристаллизации T_S наблюдаются аномальные изменения различных физико-механических характеристик [10,11]. Это, по-видимому, объясняется тем, что "аномальная зона" у Pb довольно узкая, а предкристаллизационные переохлаждения малы.

В данной работе сообщаются результаты экспериментальных исследований плавления и кристаллизации Pb методом баллистического термического анализа (БТА) по методике, описанной в [3–6]. Для исследования использовался Pb различного происхождения — от технического до "ЧДА". Применялись алундовые тигли диаметром 7 мм и высотой 10 мм, в которые помещали от 1 до 2 г Pb. Измерения проводились на воздухе. Скорость протяжки диаграммной ленты составляла 240 и 2400 мм/ч. Для измерения температуры использовались ХА и ХК термопары, напряжение с которых подавалось на самопишущие электронные потенциометры КСП-4 со шкалой на 20 и на 1 мV для предварительных и окончательных измерений. Последовательно с термопарами подсоединялся компенсационный потенциометр ППТВ-1, позволяющий регистрировать температуру плавления образца по середине шкалы самописца.

Нагрев и охлаждение на линейных участках производились с одинаковыми скоростями, равными 0.0015–0.08 К/с. На одном образце в одинаковых условиях непрерывно проводили десятки циклов тер-



мографирования, полученные результаты обрабатывались и строились обобщенная термограмма (см. рисунок).

В первой серии экспериментов термографирование проводили при перегреве и охлаждении образца на 50–100 К выше и ниже температуры плавления при записи сигнала с термопары потенциометром со шкалой на 20 мВ. Во второй серии экспериментов термографирование проводили в диапазоне температур $T_L = 324 \pm 12$ К с записью потенциометром со шкалой на 1 мВ. На приводимом обобщенном графике показаны среднестатистические температуры.

Установлено, что свинец плавится в три этапа. Разница между температурами плавления первого и второго этапов равна $T_{L2} - T_{L1} = 0.3 \pm 0.05$ К, а между вторым и третьим — $T_{L3} - T_{L2} = 0.6 \pm 0.1$ К.

После первого этапа плавления, при нагревании до $T_{L1} \leq T \leq T_{L2}$, кристаллизация происходит равновесно, без переохлаждения, т.е. $\Delta T_1^- = 0$. После окончания плавления на втором этапе, при нагре-

вании образца в интервале температур $T_{L2} \leq T \leq T_{L3}$, кристаллизация происходит с очень незначительным переохлаждением, равным $\Delta T_2^- = 0.06 \pm 0.02$ К. После окончания плавления третьего этапа, при нагревании до $T_{L3} \leq T \leq T_{L4}$, предкристаллизационное переохлаждение скачкообразно увеличивается до $\Delta T_3^- = 3 \pm 0.5$ К.

Нагревание образца до более высоких температур, т.е. при перегреве примерно на $\Delta T^+ = T_{L4} - T_{L3} = 20 \pm 2$ К, в расплаве происходят еще какие-то структурные изменения, так как предкристаллизационное переохлаждение еще раз скачкообразно увеличивается до $\Delta T_4^- = 4 \pm 0.2$ К. На термограммах в этой области температур эндотермического эффекта не выявлено, хотя наблюдается слабо выраженный нелинейный характер. Дальнейшее увеличение ΔT^+ уже не влияет на значения ΔT^- . Начало кристаллизации переохлажденного расплава Рв всегда носит взрывной характер. Для Рв зависимость ΔT^- от ΔT^+ имеет не функциональный характер, а дискретную зависимость, так же как и для других веществ [3–7]. Установлено, что расплав Рв в переохлажденном состоянии, при $T \geq T_s - \Delta T_4^-$, может находиться длительное время, следовательно его нельзя рассматривать как метастабильное состояние.

Полученные результаты свидетельствуют, что процессы "плавление–кристаллизация" имеют гистерезисный характер, так же как изменение любых других физических характеристик веществ при структурно-фазовых переходах [1,2].

В расплавах многих веществ методами рентгеноструктурного анализа наблюдаются структурные изменения при температурах, значительно превышающих температуры плавления, однако методами термографирования они не наблюдаются [12,13]. Тем не менее известно, что структурные изменения в расплавах оказывают существенное влияние на кинетику кристаллизации и на предкристаллизационные переохлаждения расплавов ΔT^- [12].

При равенстве скоростей нагревания и охлаждения по длительности плавления и кристаллизации (или по длине их горизонтальных плат) можно определить относительные соотношения удельных теплот плавления H на каждом этапе и удельных теплот кристаллизации после каждого этапа плавления. На рисунке показано, что время плавления первого этапа $(t_2 - t_1)$ равно времени кристаллизации $(\tau_2 - \tau_1)$. Длительность первого и второго этапов плавления примерно равны, т.е. $(t_2 - t_1) = (t_4 - t_3)$, а продолжительность кристаллизации после окончания второго этапа равна суммарному времени плавления на

первом и втором этапах, т.е. $(\tau_4 - \tau_3) = (t_2 - t_1) + (t_4 - t_3)$. Длительность плавления на третьем этапе $(t_6 - t_5)$ составляет не более половины длительности плавления первого или второго этапов, т.е. $(t_4 - t_3) \cong 2(t_6 - t_5)$. После завершения третьего этапа плавления длительность кристаллизации равна сумме длительностей плавления на всех трех этапах, т.е. $(\tau_6 - \tau_5) = (t_2 - t_1) + (t_4 - t_3) + (t_6 - t_5)$. При дальнейшем увеличении перегрева расплава продолжительность кристаллизации остается прежней, т.е. $(\tau_6 - \tau_5) = (\tau_8 - \tau_7)$. В этом случае относительные величины удельных теплоемкостей плавления на каждом этапе можно записать в виде: $H_1 = H_2 = (0.4 \pm 0.05)H$, а $H_3 = (0.15 \pm 0.05)H$, где $H = H_1 + H_2 + H_3$.

Впервые удалось достоверно установить, что кристаллизация расплава, возникающая после любого предкристаллизационного переохлаждения, всегда происходит при температуре, равной температуре плавления первого этапа, т.е. $T_S \equiv T_{L1}$.

При термографировании методом БТА процесс плавления обычно размыт в некотором интервале температур. Это объясняется тем, что при непрерывном нагревании в образце обязательно будут значительные температурные градиенты, следовательно, в различных точках будут различные температуры, а термопара регистрирует некоторую температуру, усредненную по объему. В методе БТА максимальная температура нагревания в каждом последующем цикле регулируется с точностью до долей градуса, а в экстремальных точках температурные градиенты равны нулю. Это позволяет четко определить дискретность плавления и температуру кристаллизации. На основании проведенных экспериментов по термографированию Pb и других веществ методом БТА [3–7] можно утверждать, что наблюдаемый обычно разброс экспериментальных значений ΔT^- обусловлен не флуктуационно-вероятностными процессами зародышеобразования, а вероятностным расположением точки возникновения первичного центра кристаллизации на поверхности образца после каждого этапа плавления относительно места расположения термопары при $\Delta T^- = \text{const}$.

Дискретность плавления и изменение значений предкристаллизационных переохлаждений не могут быть объяснены с позиций молекулярных моделей жидкости со сферическими взаимодействиями и классическим движением, в рамках которых, по мнению многих исследователей, вообще "нет затвердевания" [14]. В литературе неоднократно высказывались предположения, что пульсирующий механизма кристаллизации

является внутренним фундаментальным свойством самого процесса фазового перехода плавление–кристаллизация [1,15].

В кристаллической решетке энергии твердофазных связей вдоль различных кристаллографических направлений различные, следовательно и их разрыв должен происходить при различных температурах. Неоднократно предпринимались попытки объяснить наблюдаемые явления с позиции квантовой физики, а "затвердевание как скачок в квантовое состояние" [14,15], однако эта идея теоретического развития пока не получила.

На возможность реализации пульсирующего механизма кристаллизации, "протекающего с ураганной скоростью", впервые было указано академиком Б.С. Федоровым еще в 1915 г. [16].

В заключение необходимо отметить, что известные в литературе многочисленные экспериментальные данные о кинетике плавления и кристаллизации свидетельствуют о том, что молекулярно-диффузионные теории зародышеобразования и кристаллизации не соответствуют реальным физическим процессам и требуются новые подходы для их объяснения.

Список литературы

- [1] Убелде А. Плавление и кристаллическая структура. М.: Мир, 1969. 420 с.
- [2] Ролов Б.Н., Юркевич В.Э. Физика размытых фазовых переходов. Ростов: РГУ, 1983. 320 с.
- [3] Александров В.Д., Кудзин А.Ю., Петренко В.И. // Письма в ЖТФ. 1987. Т. 13. В. 18. С. 1120–1124.
- [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., Петренко В.И. // Расплавы. 1993. № 4. С. 85–88.
- [7] Александров В.Д., Петренко В.И. // Письма в ЖТФ. 1983. Т. 9. В. 22. С. 1354–1356.
- [8] Свойства элементов: Справочник / Изд. под ред М.Е. Дриц. М.: Металлургия, 1985. 672 с.
- [9] Александров В.Д., Баранников А.А. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. В. 24. С. 73–79.
- [10] Романов А.А., Ватолин Н.А., Рябов В.В. // Расплавы. 1997. № 1. С. 3–11.
- [11] Драпкин Б.П., Кононенко В.К. // Изв. АН СССР. 1981. № 5. С. 87–91.
- [12] Псарев В.И., Иванов Л.А. // Изв. вузов. Физика. 1982. В. 8. С. 31–35.

- [13] *Островский О.И., Григорян В.А.* // Изв. вузов. Черная металлургия. 1985. В. 5. С. 1–11.
- [14] *Павлов В.В.* // Расплавы. 1995. № 4. С. 88–103.
- [15] *Чалмерс Б.* Теория затвердевания. М.: Мир, 1968. 288 с.
- [16] *Федоров Е.С.* // Природа. 1915. Т. XII. С. 1461–1470.