

05

## Зависимость предкристаллизационного переохлаждения расплава висмута от массы образцов

© В.Д. Александров, В.А. Постников

Донбасская государственная Академия строительства и архитектуры,  
Украина  
E-mail: mailbox@dgasa.donetsk.ua

Поступило в Редакцию 15 октября 2002 г.

Методом термоциклирования исследована зависимость переохлаждения  $\Delta T^-$  относительно температуры плавления при кристаллизации расплава висмута от массы образцов (от 100 г до 0.1 мг). Установлены три области такой зависимости: для массивных образцов (до 6 г) величина  $\Delta T^-$  составляет несколько градусов, для „средних“ масс (от 1 г до 1.0 мг)  $\Delta T^-$  практически не зависит от  $m$  и составляет  $\sim 30 \pm 4$  К. Начиная с 0.1 мг имеет место быстрое увеличение  $\Delta T^-$ .

Известно, что величина предкристаллизационного переохлаждения  $\Delta T^-$  расплавов зависит от размеров образцов  $d$ , перегрева расплава  $\Delta T^+$  относительно температуры плавления  $T_L$ , скорости охлаждения  $v$  и др. Достаточно большие массы металла ( $> 100$  г) при „нормальных“ скоростях охлаждения ( $\sim 0.01 \div 0.5$  К/с) удается переохладить лишь на сравнительно малую величину (1–3 К) [1–2]. Вместе с тем закалка массивных металлов со скоростями  $\sim 10^5 \div 10^8$  К/с приводит к значительным переохлаждениям [3]. Например, для 150 г железа в этих условиях удалось достигнуть величины  $\Delta T^- \approx 270$  К, а для 80–100 г никеля  $\Delta T^- \approx 305$  К.

Расплавы Sb, Sn, Bi, Pb, InSb и другие массами от 0.01 до 10 г при небольших прогревах выше  $T_L$  на несколько градусов и скоростях охлаждения от 0.001 до 10 К/с кристаллизуются без переохлаждения ( $\Delta T^- \approx 0$ ). Эти же вещества, прогретые на 30–50 К выше  $T_L$  и охлаждаемые при указанных скоростях, обнаруживают переохлаждения до нескольких десятков градусов: для Sn  $\Delta T^- = 10 \div 30$  К; Bi — 11  $\div$  30 К; Pb — 12  $\div$  17 К; Sb — 55  $\div$  65 К; InSb — 25  $\div$  35 К [4–9].

Нано- и микроскопические капли в основном имеют значительные переохлаждения при сверхбыстрых скоростях охлаждения ( $10^5 \div 10^8$  K/s) [1–4, 10–15]. В этих условиях жидкие частицы Sb, Sn, Bi, Pb, Cu, Fe и другие размером  $40 \div 500 \mu\text{m}$  переохлаждаются соответственно на 118, 110, 80, 135, 236, 550 K относительно  $T_L$ . Еще более глубокие переохлаждения приводятся автором работы [16] для частиц размером  $12 \mu\text{m}$ : для Ag  $\Delta T^- = 245$  K; Au — 220 K; Cu — 340 K; Ni — 245 K. Имеются сведения о значительных переохлаждениях капель при малых скоростях охлаждения ( $\sim 0.33$  K/s) [18]. Относительные переохлаждения  $\Delta T^-/T_L$  в этих условиях имеют следующие значения: для Al — 0.17; Sb — 0.23; Bi — 0.41; Cd — 0.19; Ga — 0.58; In — 0.26; Sn — 0.37.

Для сверхмалых капель установлена [14] эмпирическая зависимость размера капель  $d$  от переохлаждения  $\Delta T^-$ :  $\ln d = A_0 - A_1(\Delta T^-/T_L)$ , где  $A_0$  и  $A_1$  — постоянные величины. Однако в этом выражении отсутствует такой важный параметр, как скорость охлаждения  $v$ , от которой зачастую сильно зависит  $\Delta T^-$ . О зависимости  $\Delta T^-$  от  $d$  свидетельствуют данные [15] для Sn, Bi и Fe. При  $v = 100\text{--}500$  K/s и  $d = 40\text{--}50 \mu\text{m}$   $\Delta T^-$  для этих металлов составляет 110–115 K, а для  $d = 200 \div 300 \mu\text{m}$  — 60  $\div$  80 K. Из перечисленных выше сведений видно, что в круг интересов одних авторов входят массивные материалы, а других — сверхмалые частицы. Причем сведения по переохлаждениям одних и тех же веществ достаточно противоречивы. Это неудивительно, поскольку авторы пользуются самыми разнообразными методиками измерения: от термического анализа до электронной микроскопии. Практически отсутствуют систематические исследования переохлаждения расплавов в широком диапазоне масс одним и тем же методом, в одних и тех же условиях эксперимента.

В данной работе излагаются результаты термографических исследований влияния массы образцов висмута от  $\sim 0.1$  mg до 100 g на переохлаждение  $\Delta T^-$  относительно температуры плавания  $T_L$  при кристаллизации из расплава. Висмут является удобным объектом для подобных исследований, так как имеет относительно невысокую температуру плавления, почти не окисляется вблизи  $T_L$ , обладает склонностью к достаточным переохлаждениям при обычных скоростях охлаждения.

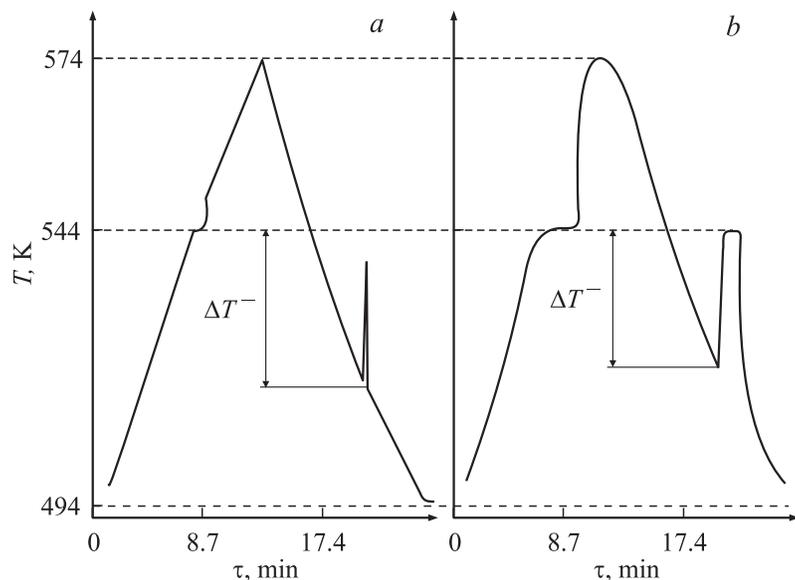
Исследовали висмут марки ОСЧ со средними массами  $\sim 0.1$  (I), 1.2 (II), 9.8 (III), 112.3 (IV) mg, 1.0 (V), 6 (VI), 26 (VII), 100 (VIII) g.

Массу образцов II–VIII измеряли электронными весами марки ВЛКТ-500 г-М. Массу образца I определяли по среднему размеру частицы оптическим методом. Были использованы от 8 до 13 образцов каждой массы. Процессы плавления и кристаллизации висмута изучали методом последовательного термоциклирования [5–6, 16]. Температуру образцов II–VIII измеряли хромель-алюмелевыми (ХА) термопарами диаметром 0.1 mm — при этом образцы III–VIII помещали в алундовые тигли, а образец II — на сплюснутый спай термопары. Температуру записывали на диаграммную ленту самописца КСП-4 со шкалой на 2 mV. Погрешность измерения температуры составила  $\sim 0.5$  K. Переохлаждение образца I массой  $\sim 0.1$  mg фиксировали визуально с помощью оптического микроскопа МИМ-8. В последнем случае частицы  $V_i$  нагревали и охлаждали с помощью специальной нагревательной приставки с ХА-термопарой. Образцы нагревали и охлаждали с одинаковой скоростью  $v = 0.1 \pm 0.01$  K/s в интервале температур от 494 до 574 K (при  $T_L \approx 544$  K). Перегрев расплава висмута на 30 K выше  $T_L$  достаточен, чтобы расплав утратил „память“ об исходном кристаллическом состоянии [4–5]. Исследовать более мелкие частицы (менее 0.1 mg) наши методики не позволяли.

Достоверность результатов подтверждалась многократным повторением серии экспериментов на одном и том же образце и других образцах (до 15 термоциклов нагревания и охлаждения). В качестве переохлаждения выбирали средние значения  $\Delta T^-$  от нескольких термоциклов. Разброс переохлаждений от цикла к циклу при постоянных массе и скорости охлаждения составил  $\pm 2 \div 3$  K от относительно среднего значения  $\langle \Delta T^- \rangle$ .

В качестве примера на рис. 1 приведены термограммы нагревания и охлаждения  $V_i$  массами 1 mg и 1 g, охватывающие процессы плавления и кристаллизации. Из рисунка видно, что предкристаллизационное переохлаждение  $\Delta T^-$  составляет порядка 35 K для образцов  $V_i$  массой  $m = 1$  mg и 31 K для  $m = 1$  g.

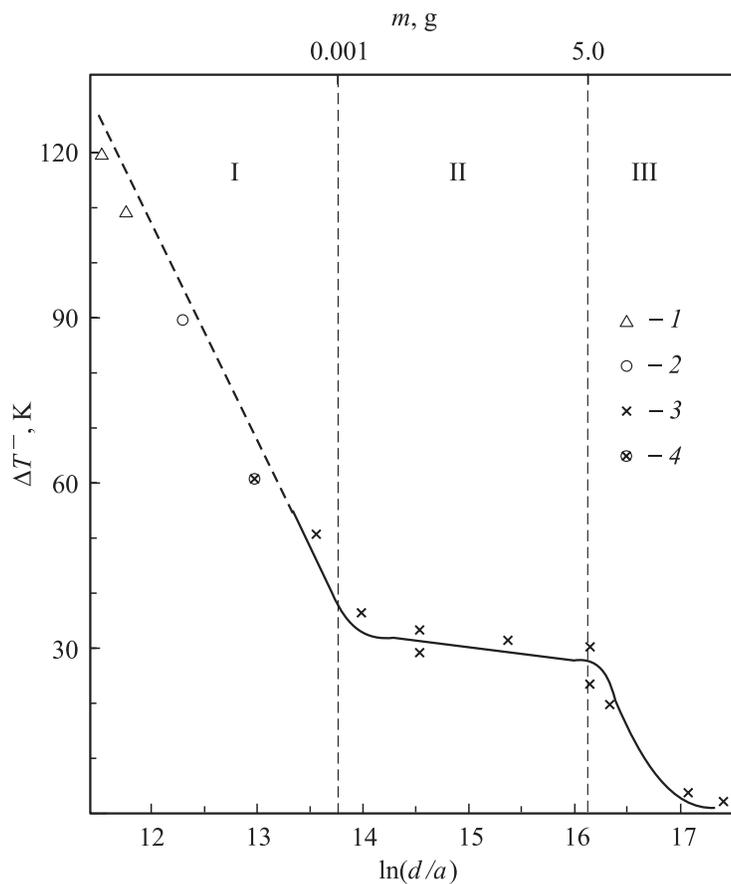
На рис. 2 дан обобщающий график зависимости переохлаждения  $\Delta T^-$  от относительного размера образцов ( $d/a$ ) в логарифмических координатах. Размеры образцов  $d$  рассчитывали из массы и плотности  $\rho$  висмута в предположении кубической их формы  $d \approx (m/\rho)^{1/3}$ . Плотность висмута вблизи  $T_L$  равна  $\rho \approx 10.07 \times 10^3$  kg/m<sup>3</sup>, параметр ромбоэдрической решетки  $V_i$   $a \approx 0.47$  nm [18]. На этом рисунке нанесены как результаты наших исследований, так и данные других



**Рис. 1.** Термограммы плавления–кристаллизации для образцов: *a* — 1 мг, *b* — 1 г.

авторов [4,9,14,15,17]. На нем можно выделить три области: I — для сверхмалых частиц, II — для „средних“ масс и III — для „больших“ масс. Для массивных образцов ( $\geq 26$  г) переохлаждения незначительны и составляют  $\sim 3\text{--}5$  К. Для „средних“ масс (от 1 мг до 6 г)  $\Delta T^-$  почти не зависит от размера частиц. В этом диапазоне масс (область II) средние  $\Delta T^-$  составляют порядка  $30 \pm 4$  К. Так, из рис. 1 видно, что с уменьшением массы образца на три порядка переохлаждение уменьшилось на 4 градуса, что находится в пределах погрешности измерений  $\Delta T^-$  от цикла к циклу. В области малых частиц наблюдается сильная зависимость  $\Delta T^-$  от  $d$ . Это видно уже при переходе от образца с массой 1 мг ( $\Delta T^- = 34$  К) к образцу массой 0.1 мг ( $\Delta T^- = 50$  К) на экстраполяционной прямой от наших данных к результатам работ других авторов [14,15], полученных на более мелких частицах.

Возникает естественный вопрос о том, какое переохлаждение является „истинным“ и для какой области оно дает наибольшую информацию для применения того или иного механизма кристаллизации. Если



**Рис. 2.** Зависимость переохлаждения  $\Delta T^-$  от относительного размера образцов ( $d/a$ ) в полулогарифмических координатах  $\Delta T^- - \ln(d/a)$ : 1 — данные работы [15]; 2 — данные работы [14]; 3 — результаты, полученные нами методом термического анализа; 4 — результаты, полученные нами с помощью оптической микроскопии на образце массой 0.1 mg.

учесть, что движущей силой фазового превращения I рода является разность свободных энергий Гиббса  $\Delta G$  сосуществующих фаз, которая является функцией  $\Delta T^-$ , то, очевидно, что  $\Delta T^-$  — это физический па-

параметр кристаллизующейся среды. От этого параметра зависят критические размеры зародышей, работа и скорость образования зародышей [2].

Для массивных материалов вследствие больших температурных градиентов и неоднородности температурного поля в теле теплота начальной стадии кристаллизации в некоторой локальной области „рассеивается“ и до измерительной аппаратуры (термопары и пр.) доходят слабые сигналы. В этой связи малые переохлаждения в массивных материалах малоинформативны и непригодны для расчетов различных параметров зародышеобразования, так как не отражают сути происходящих физико-химических процессов при фазовых превращениях.

Область сверхмалых частиц является прерогативой физики малых частиц [19]. Здесь могут проявляться различные размерные эффекты, которые сильно влияют на температуру плавления, теплоемкость, силы поверхностного натяжения и пр. Поэтому использование в теории зародышеобразования значительных переохлаждений, достигаемых в трудноконтролируемых условиях и для частиц со специфическими свойствами, достаточно дискуссионно. Утверждение о том, что с уменьшением размера капель уменьшается число инородных примесей как активаторов начала кристаллизации и следствием этого является приближение процесса к гомогенности, т. е. истинного характера начала кристаллизации, тоже спорно. Во-первых, авторы [2,4,15], придерживающиеся этого мнения, практически не упоминают конкретных примесей, их концентрацию и роль активаторов либо дезактиваторов. Во-вторых, даже самые малые капли находятся на инородной подложке, могущей играть роль активатора. В данном случае чем меньше размер частиц, тем больше доля поверхностных атомов, контактирующих с подложкой, и тем ближе процесс кристаллизации к гетерогенному. В-третьих, концентрация инородных примесей как в малых, так и в больших объемах одинакова и не зависит от степени диспергирования.

На наш взгляд, использование „средних масс“ (от  $\sim 1$  mg до  $\sim 10$  g) для изучения кинетических параметров кристаллизации очень удобно с практической точки зрения и дает значительно большую информацию. Достаточно упомянуть эффекты скачкообразного перехода от равновесной кристаллизации с  $\Delta T^- = 0$  к неравновесно-взрывной с  $\Delta T^- \neq 0$  в зависимости от степени перегрева расплава, отсутствие спонтанной кристаллизации при многочасовой изотермической выдержке расплава в области переохлаждения и т. д., обнаруженные как на висмуте [6], так и на других веществах со „средними“ массами [5,20–22].

## Список литературы

- [1] *Баландин Г.Ф.* Основы теории формирования отливки. М., 1979. 336 с.
- [2] *Чалмерс Б.* Теория затвердевания. М., 1968. 288 с.
- [3] *Гудзенко В.Н.* Исследования закономерностей метастабильных фаз при закалке расплавов. Дис. на соис. докт. степ. Днепропетровск: Днепропетровский гос. университет, 1977. 350 с.
- [4] *Данилов В.И.* Строение и кристаллизация жидкости. Киев, 1956. 569 с.
- [5] *Александров В.Д., Баранников А.А.* // Хим. физика. 1998. Т. 17. № 10. С. 140–147.
- [6] *Петренко В.И., Александров В.Д.* // Письма в ЖТФ. 1983. Т. 3. В. 22. С. 1354–1356.
- [7] *Коробкова М.П., Максимов В.П., Черпаков В.П.* и др. // Некоторые вопросы ФТТ. В. 1. Воронеж, 1969. С. 159–165.
- [8] *Kobayashi Kojiro F., Kumikawa Masa-Ieshi, Shingu Paul Hidco* // I. Crist. Growth. 1984. V. 67. N 1. P. 85–90.
- [9] *Задумкин С.И., Ибрагимов Х.И., Озниева Д.Т.* // Изв. вузов. Сер. Цв. металлургия. 1979. № 1. С. 82–85.
- [10] *Гладких И.Т., Дукаров С.В., Сухов В.Н.* // ФММ. 1994. Т. 78. В. 3. С. 87–93.
- [11] *Яцимирский В.К.* // ЖФХ. 1977. Т. 51. № 5. С. 1041–1043.
- [12] *Буторин Г.Т., Скрипов В.П.* // ФММ. 1972. Т. 33. № 6. С. 1255–1269.
- [13] *Дашевский М.Я., Потерухин А.Н.* // Изв. АН СССР. Сер. Неорг. материалы. 1968. Т. IV. № 5. С. 689–694.
- [14] *Takahashi T., Tiller W.A.* // Acta Metallurgica. 1969. V. 17. P. 643–650.
- [15] *Духин А.И.* // Проблемы металловедения и физики металлов. М., 1959. № 6. С. 9–34.
- [16] *Александров В.Д., Баранников А.А.* // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 17. В. 14. С. 73–78.
- [17] *Rasmussen D.M., Yaved K., Appleby M.* et al. // Mater. Lett. 1985. V. 3. N 9–10. P. 344–348.
- [18] *Таблицы физических величин: Справочник / Под ред. И.К. Кикоина.* М., 1976. 1006 с.
- [19] *Павлов В.В.* // Расплавы. 2000. № 5. С. 35–58.
- [20] *Уманский Я.С., Скаков Ю.А.* Физика металлов. М.: Атомиздат, 1978. 352 с.
- [21] *Александров В.Д.* // Неорг. материалы. 1992. Т. 28. № 4. С. 709–714.
- [22] *Александров В.Д., Раухман М.Р., Боровик В.И.* и др. // Металлы. 1992. № 6. С. 184–196.