

05.3;12

©1995

ОСОБЕННОСТИ ПРЕД- И ПОСТПЕРЕХОДНЫХ СОСТОЯНИЙ ПРИ ПЛАВЛЕНИИ МЕДИ

Л.А.Битюцкая, Е.С.Машкина

В последнее время в целом ряде экспериментальных работ получены новые сведения, дополняющие [1], об аномалии свойств в переходных областях при плавлении металлов: сильное изменение фотоакустического отклика вблизи температуры плавления Li и Sn [2]; рост температурных осцилляций и осцилляций яркости при измерении теплоемкости в Pt, Pt/Rh, Ni и Pd [3]; экзотермические пики ДСК (дифференциально-сканирующая колориметрия) Bi [4]. Однако термодинамические параметры и характеристики переходных областей не были введены и оценены.

В настоящей работе представлены результаты прецизионных термографических исследований пред- и постпереходных состояний при плавлении металлов.

В качестве объекта исследования был выбран модельный ГЦК-металл — Cu, не имеющий полиморфных превращений.

Исследования проводились на автоматизированной системе дифференциально-термического анализа (АС ДТА) [5]. В качестве датчика использовались Pt/PtRh термопары. Термографирование Cu марки ОСЧ проводилось в графитизированных эвакуированных кварцевых сосудах Степанова при скоростях нагревания 5 и 10 К/мин.

В результате термографирования на АС ДТА выявлено, что как и ионные кристаллы (KCl), ковалентные полупроводники (Ge), так и Cu имеет трехстадийный характер плавления: предплавление, плавление, постплавление. Эффекты пред- и постплавления экзотермические и неизотермические, но скачки фронтов тепловых импульсов меньше (рис. 1, а, б). Они разделены с основным эффектом во времени и температуре. На экзотермиках всегда наблюдаются флуктуации в интервале частот 0.05–0.45 Гц. При заданной скорости нагревания пред- и постэффекты имеют температурно-временной интервал больше, чем в ионных и ковалентных кристаллах (KCl, NaCl, Ge) [6,7]. Возбужденное состояние при протекании предэффектов сохраняется при фиксированной температуре (T_{pre-m}^*) достаточно долго

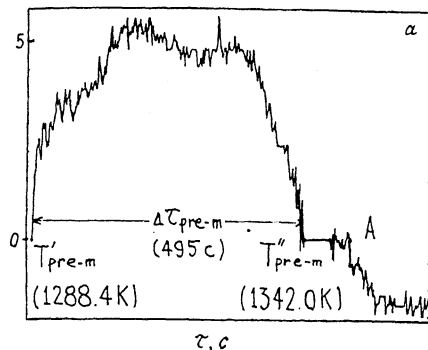
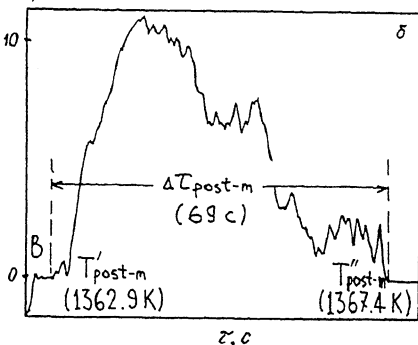
$\Delta T, \text{мКМ}$  $\Delta T, \text{мКМ}$ 

Рис. 1. Кривые ДТА переходных состояний при плавлении Cu (скорость нагревания 5 К/мин): а — предплавление (масштаб по τ 1:70 с); б — постплавление (масштаб по τ 1:8 с). T'_{pre-m} , T''_{pre-m} — температуры начала и конца эффекта предплавления; T'_{post-m} , T''_{post-m} — температуры начала и конца эффекта постплавления; $\Delta\tau_{pre-m}$, $\Delta\tau_{post-m}$ — длительности тепловых импульсов эффектов пред- и постплавления; А, В — точки начала и конца плавления.

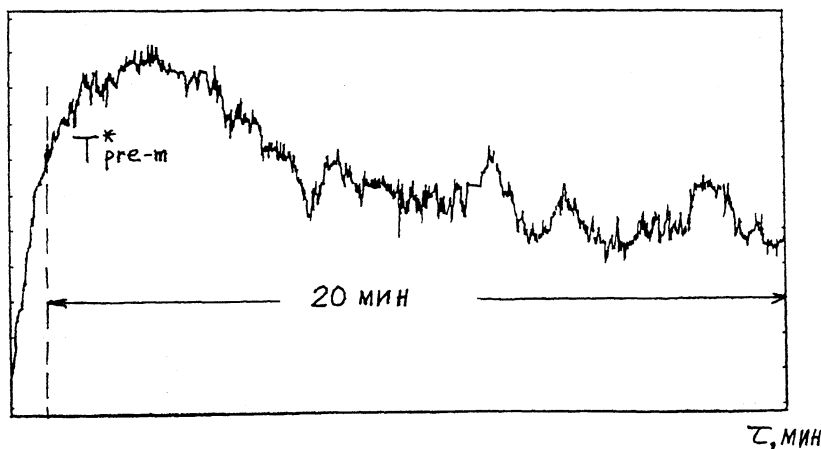
 $\Delta T, \text{K}$ 

Рис. 2. Изотерма кривой ДТА предплавления Cu; T^*_{pre-m} — температура изотермической выдержки: $T^*_{pre-m} = 1293 \text{ K}$, время выдержки 20 мин.

| Ско- рость нагре- вания, К/мин | Предплавление | | | | Постплавление | | | |
|--|---------------------|----------------------|-----------------------------|----------------------------|----------------------|-----------------------|------------------------------|----------------------------|
| | T' pre-m, К | T'' pre-m, К | $\Delta\tau$ pre-m, с | P_1/P_2 , отн. ед. | T' post-m, К | T'' post-m, К | $\Delta\tau$ post-m, с | P_3/P_2 , отн. ед. |
| 5 | 1288.4 | 1342.0 | 495 | 0.08 | 1362.9 | 1367.4 | 69 | 0.02 |
| 10 | 1278.8 | 1321.7 | 270 | 0.05 | 1360.1 | 1368.7 | 34 | 0.02 |

с некоторым понижением амплитуды теплового импульса. В наших опытах выдержки проводились до 30 мин (рис. 2). Наблюдаемые пред- и постэффекты необратимы.

Относительный вклад количества теплоты, выделяемого при пред- и постплавлении, оценен через модуль отношения площадей пред- и постэффекта P_1 и P_3 к основному эффекту плавления P_2 .

В таблице приведены параметры пред- и постэффектов при плавлении Cu при различных скоростях нагревания. Как видно из таблицы, увеличение скорости нагревания не изменяет характер процессов, но приводит к изменению кинетики энерговыделения.

Таким образом, пред- и постпереходные процессы при плавлении металлов имеют одинаковую природу с такими же процессами в ионных кристаллах и элементарных ковалентных полупроводниках [6,7], хотя существуют свои особенности. Амплитуда теплового импульса предэффекта Cu меньше, чем у KCl и Ge, но при этом относительный вклад количества теплоты, выделяемого при предплавлении, сравним с ионными кристаллами и элементарными полупроводниками. Это вызвано тем, что температурно-временные интервалы более протяженные и предплавление начинается задолго до точки плавления и разница составляет 50–70 К. Постплавление в Cu проявляется в виде экзотермического флукутирующего треугольного импульса и, как правило, сливается с основным эффектом и $\Delta\tau_{\text{post-m}}(\text{Cu}) < < \Delta\tau_{\text{post-m}}(\text{KCl}, \text{Ge})$.

Учитывая результаты по исследованию переходных процессов в модельных ионных кристаллах, ковалентных полупроводниках и металлах, можно считать, что параметры пред- и постплавления имеют свои характерные значения для каждого типа химической связи.

Список литературы

- [1] Уббелоде А.Р. Расплавленное состояние вещества. М.: Металлургия, 1982. 376 с.
- [2] Kojima A. // Jap. J. Appl. Phys. Pt. 1. 1989. V. 28. Suppl. 1. P. 228-230.
- [3] Kraftmakher F. // Phys. Lett. A. 1991. V. 154. N 1-2. P. 43-44.
- [4] Raetz K. // Thermochem. acta. 1989. V. 151. P. 323-331.
- [5] Витюцкая Л.А., Китин Д.В., Хухрянский М.Ю., Быкадорова Г.В. // Заводская лаборатория. 1990. № 4. С. 53-56.
- [6] Витюцкая Л.А., Машкина Е.С. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. В. 18. С. 8-11.
- [7] Витюцкая Л.А., Машкина Е.С. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. В. 18. С. 85-88.

Воронежский
государственный
университет

Поступило в Редакцию
13 июля 1995 г.

