

05;12

Плавление и кристаллизация капель меди, серебра и золота

© В.Д. Александров, В.Н. Александрова, А.А. Баранников,
Н.В. Добрица, Н.Е. Малиновская, С.А. Фролова

Донбасская государственная академия строительства и архитектуры

Поступило в Редакцию 21 августа 2000 г.

В окончательной редакции 25 октября 2000 г.

Сообщается о результатах термоциклических исследований кинетики кристаллизации капель меди, серебра и золота марки ОСЧ массами по 0.5 г, охлаждаемых со скоростью 0.01 К/с в вакууме. Установлено, что величина физического переохлаждения перед кристаллизацией у всех трех веществ в данных условиях эксперимента практически была равна нулю. Анализ переохлаждений, полученных нами ранее в перечисленных выше условиях, для химических элементов, в том числе и для меди, серебра и золота, позволяет заключить, что с увеличением числа электронов на внешнем p -уровне величина переохлаждения закономерно растет.

Литературные данные по разнице ΔT_{LS} между температурами плавления T_L и равновесной кристаллизации T_S ($\Delta T_{LS} = T_L - T_S$), величине физического переохлаждения $\Delta T_{ph} = T_L - T_{\min}$ (где T_{\min} — температура начала кристаллизации в области переохлаждения) для металлов, в том числе и для Cu, Ag, Au, достаточно противоречивы.

Упомянутые в работах [1–5] значительные переохлаждения до 200–500 К в основном получены в специфических условиях (для микронных частиц с использованием больших скоростей охлаждения до $\sim 10^{10}$ К/с). В крупных каплях массами от одного до нескольких граммов при нормальных скоростях охлаждения подобных переохлаждений не наблюдается [6–11], а информация по переохлаждениям капель Cu, Ag, Au в этих условиях практически отсутствует.

Учитывая, что предкристаллизационные переохлаждения ΔT_{ph}^- могут зависеть от многих факторов, нами была поставлена задача провести систематические исследования влияния перегрева расплава ΔT^+ относительно температуры плавления, времени τ изотермического отжига расплавленных капель, скорости охлаждения от 0.001 до 8.0 К/с

на кристаллизацию Cu, Ag, Au по 1.0 g методом последовательного термоциклирования (ПТЦ) [9–11].

Эксперименты проводили в вакуумном посту ВУП-4 под вакуумом $\sim 10^{-5}$ mm Hg в динамическом режиме откачки в специальных печах сопротивления. Электропроводка от печи и термопары подключалась к внешней измерительной и регулирующей установке ПТЦ. Образцы помещали в алундовые тигли. Использовали хромель-алюмелевую термопару диаметром 0.2 mm, один конец которой был выведен в термостат (лед–вода) при 0°C, а второй (защищенный алундовым наконечником) помещался в исследуемый образец. Программное устройство контроля температуры и управления режимов электропитания печи позволяло включать и выключать печь в заданном режиме и записывать зависимость температуры T от времени τ на диаграммную ленту самописца КСП-4. Образцы термографировали в интервале температур от $T_a = T_L - 100$ K до $T_b = T_L + 100$ K, где T_L — температура плавления соответствующего вещества. Нижняя граница T_a термоциклов нагревания–охлаждения поддерживалась одинаковой для всех циклов, а верхняя граница варьировалась либо в сторону последовательного повышения от цикла к циклу на один–два градуса, либо понижения в том же режиме.

Погрешность измерения температуры составляла $0.10 \div 0.15$ K. Достоверность результатов подтверждалась многократным (до 100 циклов) повторением серии экспериментов.

Установлено, что при нагревании Cu, Ag, Au на линии подъема температуры при температурах T_L соответственно 1356.2 K (Cu), 1235.0 K (Ag) и 1337.0 K (Au) наблюдали эндотермические эффекты. Эти температуры практически совпадают со справочными температурами плавления указанных веществ. При охлаждении расплавов Cu, Ag, Au на линии понижения температуры при температурах T_S соответственно 1355.2 K (Cu), 1234.2 K (Ag) и 1336.4 K (Au) регистрировали экзотермические эффекты кристаллизации, так называемые плато кристаллизации. Соответствующие разности ΔT_{LS} температур между T_L и T_S составили для Cu — 1.0 K; для Ag — 0.8 K и для Au — 1.6 K. Наличие экзотермического плато на линии температуры T_S указывает на равновесный характер кристаллизации расплава при T_S . Вместе с тем установлено отсутствие физического переохлаждения (как разности между температурами T_L и T_{\min}) в расплавах Cu, Ag, Au массами по 1.0 g независимо от величины предварительного прогрева расплава

Внешняя электронная конфигурация атомов (s_p), координационные числа z атомов в расплаве вблизи температуры плавления, физические переохлаждения ΔT_{ph}^- при кристаллизации капель массой 1.0 g

Элементы	Подгруппа	Внешняя электронная конфигурация	Z	$\Delta T_{ph}^-, \text{K}$
Cu, Ag, Au	Ib	$s^1 p^0$	12	0
Zn, Cd	Ib	$s^2 p^0$	12	0
Al, In	IIIa	$s^2 p^1$	11.7	1–3
Sn, Pb	IVa	$s^2 p^2$	8.0–9.0	5–10
Sb, Bi	Va	$s^3 p^3$	6.5–7.5	60 (Sb), 30 (Bi)
S, Te	VIa	$s^3 p^4$	1.7	60 (S), 100 (Te)

ΔT^+ и времени изотермического отжига выше T_L в течение от 5 min до 6.5 h при скоростях охлаждения от 0.001 до 8.0 K/s. Варьирование скорости охлаждения в указанном диапазоне практически не влияло и на соответствующие значения ΔT_{LS} , т.е. не способствовала изменению температуры равновесной кристаллизации. Равенство нулю переохлаждения $\Delta T_{ph}^- = 0$ означает отсутствие у Cu, Ag, Au кристаллизации взрывного типа со скачком температуры от T_{\min} до T_L (или T_S), как это наблюдается, например, у висмута, сурьмы, олова и других такой же массы, закристаллизованных в тех же условиях эксперимента.

Была сделана попытка установления связи между кристаллохимическими параметрами вещества и физическими переохлаждениями ΔT^- при кристаллизации расплавов химических элементов и соединений (см. таблицу).

Проанализированы переохлаждения при кристаллизации расплавленных веществ, исследованных нами в предыдущих работах [9–14] методами ПТЦ. Сделана подборка экспериментов, проводившихся методом ПТЦ в одних и тех же условиях эксперимента: масса образцов 1.0 g; марка ОСЧ; скорость охлаждения 0.01 K/s; среда — вакуум $\sim 10^{-5}$ mm Hg; предварительный прогрев расплава ΔT^+ на 30 K выше температуры плавления T_L соответствующего вещества (выше этих перегревов средние предкристаллизационные переохлаждения не изменяются); время изотермической выдержки расплавов при $\Delta T^+ = 30$ K составляло 10 min; тигли алундовые; термодпары хромель-алюмелевые и т.д.).

Установлено, что в зависимости от расположения изученных химических элементов в периодической таблице с ростом числа p -электронов на внешней электронной оболочке атомов, типа химической связи, уменьшением координационного числа z для атомов в жидкой фазе [5,15–18] и др. соответственно увеличивается величина ΔT_{ph} .

Список литературы

- [1] Холломон Д.Н., Торнбалл Д. Успехи химических наук. Т. 1. М.: Metallurgia, 1956. С. 30–367.
- [2] Чалмерс Б. Теория затвердевания. М.: Metallurgia, 1968. 288 с.
- [3] Яцимирский В.К. // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. № 5. С. 1041–1043.
- [4] Рegerезко И.Н. // Mater. Sci. and Eng. 1984. 65. N 1. P. 125–135.
- [5] Овсиенко Д.Е. // Металлофизика и новейшие технологии. 1999. Т. 21. № 3. С. 31–43.
- [6] Данилов В.И. Стрoение и кристаллизация жидкости. Киев: АН УССР, 1956. 424 с.
- [7] Кидяров Б.И. Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы. Новосибирск: СО АН СССР, 1979. 132 с.
- [8] Задумкин С.Н., Ибрагимов Х.Ч., Озиев Д.Т. // Изв. вузов. Сер. Цветная металлургия. 1979. № 1. С. 82–85.
- [9] Александров В.Д., Петренко В.И. // Письма в ЖТФ. 1983. Т. 9. В. 22. С. 1354–1356.
- [10] Александров В.Д., Баранников А.А. // Журнал "Химическая физика". 1998. Т. 17. № 10. С. 140–147.
- [11] Александров В.Д., Баранников А.А. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. В. 14. С. 73–78.
- [12] Александров В.Д., Петренко В.И. // Расплавы. 1988. Т. 2. В. 5. С. 29–34.
- [13] Александров В.Д., Раухман М.Р., Боровик В.И., Стрельникова И.А., Ермакова Н.Г. // Металлы. 1992. № 6. С. 186–195.
- [14] Александров В.Д. // Неорганические материалы. 1992. Т. 28. № 4. С. 709–714.
- [15] Александров В.Д., Баранников А.А. // Украинский химический журнал. 2000 (в печати).
- [16] Дутчак Я.И. Рентгенография жидких металлов. Львов: Вища школа, 1977. 162 с.
- [17] Скрышевский А.Д. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. М.: Высш. школа, 1980. 328 с.
- [18] Татарина Л.И. Структура твердых аморфных и жидких веществ. М.: Наука, 1983. 150 с.