

КИНЕТИКА ПРОЯВЛЕНИЯ ТЕПЛООВОГО ЭФФЕКТА ПЛАВЛЕНИЯ В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

В.В. Гусаров

УДК 541.123

Предложен механизм и количественная модель тепловых эффектов, сопровождающих плавление поликристаллической системы. Описаны явления предплавления и понижения температуры плавления системы с уменьшением размера частиц.

В работе [1] показано, что плавление поликристаллических систем можно рассматривать как процесс автономизации жидких 1- и 2-мерных неавтономных фаз. Количественно автономизация выражается в увеличении нетрансляционных размеров неавтономных фаз с ростом температуры. В дальнейшем, в работе используются гомологические температуры $t = T/T_m$, где T , T_m — абсолютные температура и температура плавления автономной фазы (К). Так, при гомологических температурах $t > t_{m(2-n)}$ ($t_{m(2-n)} \approx (1 - \alpha_H)/(1 - \alpha_S)$ — гомологическая температура плавления 2-мерной неавтономной фазы, α_H и α_S — параметры, зависящие от энтальпийных и энтропийных характеристик фаз [2]), зависимость толщины локально-равновесных 2-мерных неавтономных фаз от температуры может быть представлена в виде [1]

$$h_p(t) = \left(\frac{a}{1 - t + \delta(t)} \right)^{1/n}, \quad (1)$$

где a , n — некоторые параметры, слабо зависящие от температуры, $\delta(t)$ — малая величина, удовлетворяющая условиям $\delta(t) > 0$, $\delta(1) = \delta_0 < 1$.

Физический смысл указанных параметров описан ранее [1]. В связи с тем что нас интересует область температур, близких к плавлению ($t \rightarrow 1$), в дальнейших расчетах примем $\delta(t) \sim \delta_0$. Для поликристаллических систем, состоящих из монодисперсных кристаллических частиц изометрической формы зависимость доли жидких неавтономных фаз от температурно-временного режима нагрева будет иметь вид

$$v(t, \tau) = 1 - [1 - h(t, \tau)/d]^3, \quad (2)$$

где τ — время, $h(t, \tau)$ — толщина 2-мерных неавтономных фаз в динамических условиях,

d — средний размер частиц.

Дифференциальный тепловой эффект, связанный с трансформацией автономная фаза — 2-мерная неавтономная фаза, при $t > t_{m(2-n)}$ с учетом введенного параметра $v(t, \tau)$ можно записать в форме

$$q(t, \tau) = Q(t) \frac{dv(t, \tau)}{dt} = Q(t) \left[\frac{\partial v(t, \tau)}{\partial t} w(\tau) + \frac{\partial v(t, \tau)}{\partial \tau} \right], \quad (3)$$

где $Q(t)$ — тепловой эффект при переходе единицы объема твердой автономной фазы в жидкую неавтономную, $w(\tau) = dt/d\tau$ — скорость нагрева.

Замыкая уравнения (1)–(3) выражением, определяющим кинетику трансформации телесных областей автономных фаз в 2-мерные неавтономные, [3]:

$$v_{tr} = v_0 \left[\frac{h_p(t) - h(t, \tau)}{h_p(t)} \right]^\alpha, \quad (4)$$

где v_{tr} — скорость перехода телесных областей автономных фаз в жидкую 2-мерную неавтономную v_0 и α — некоторые параметры, независящие от времени, можно найти распределение теплового эффекта плавления во времени для различных скоростей нагрева дисперсной системы.

В случае небольших скоростей нагрева (когда в каждый момент времени нетрансляционный размер 2-мерной неавтономной фазы совпадает со своим локально-равновесным значением) и постоянной скорости подъема температуры (наиболее распространенный режим дифференциально-термического анализа), уравнение (3) приобретает достаточно простой аналитический вид

$$g(\tau) = Qw \left[1 - \frac{a^{1/n}}{d(1 - w\tau + \delta_0)^{1/n}} \right]^2 \frac{3a^{1/n}}{nd(1 - w\tau + \delta_0)^{1+1/n}} \quad (5)$$

Результаты численных расчетов дифференциальных тепловых эффектов при плавлении поликристаллических систем с различным размером зерен приведены на рис. 1. Для частиц размером 0.5–1 мкм эффект предплавления в достаточно заметном виде проявляется при гомологических температурах 0.9–0.95.

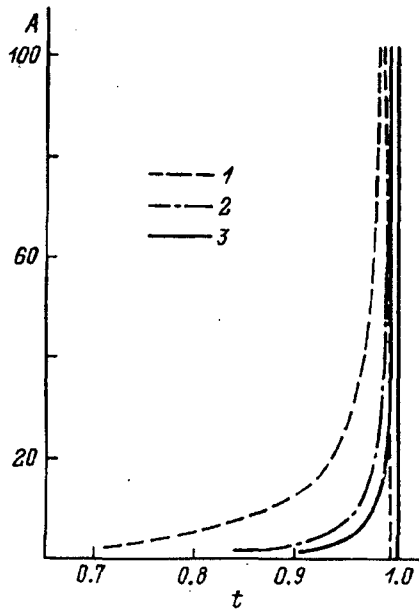


Рис. 1 Распределение относительного дифференциального теплового эффекта плавления поликристаллической системы A в зависимости от гомологической температуры t при малых скоростях подъема температуры для различных значений средних размеров зерен.

$A=q/Qw$ — относительная величина эндотермического дифференциального теплового эффекта.

Расчеты проведены для следующих значений параметров уравнения (5): $\delta_0=3 \cdot 10^{-10}$, $n=3$, $a=0.3 \text{ нм}^3$.

d (мкм): 1 — 0.1, 2 — 0.5, 3 — 1.0.

Уменьшение размера зерен до 0.1 мкм сдвигает проявление эффекта предплавления в область существенно более низких температур (рис. 1). При этом максимальная интенсивность теплопоглощения наблюдается при $t \sim 0.98$, а заканчивается плавление при $t=0.993$, т.е. при температурах, меньших температуры плавления автономной фазы. Уменьшение размера зерен (d) до величин, близких к нетрансляционному размеру 2-мерной неавтономной фазы (h_p), сдвигает температуру плавления системы, как следует из уравнения (5), до температуры $t_{m(2-n)}$.

Указанный факт с учетом численного совпадения температуры $t_{m(2-n)}$ с температурой t_g стекла [2], свидетельствует о возможности трактовки стеклоподобного состояния как предельного состояния поликристаллической системы с $d \rightarrow h_p(t_{m(2-n)})$. Подобная трактовка имеет и кинетическое подтверждение, так как сближает структурное описание расплава и стеклообразного состояния. Первое реализуется за счет увеличения $h_p(t)$ при $t \rightarrow 1$ и вследствие этого уменьшения размера телесных областей кристаллических состояний до минимальных значений. Второе — в результате стабилизации размеров телесных областей кристаллических состояний на уровне минимальных значений в силу кинетических причин при охлаждении расплавов до температур $t < t_{m(2-n)}$, так как при $t < t_{m(2-n)}$ величина h_p у веществ, удовлетворяющих условию склонности к реализации стеклоподобного состояния [1], не изменяется. Отметим, что близкая к вышеописанной обобщенная трактовка процессов плавления, кристаллизации и стеклования была предложена в работе [4]. Подход указанных авторов базировался на модели Мотта—Гарнея [5], рассматривающей жидкость как поликристалл с размером дисло-

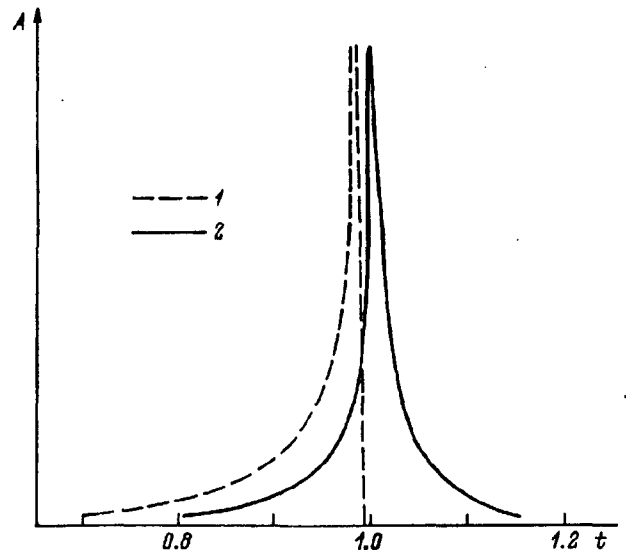


Рис. 2. Распределение относительного дифференциального теплового эффекта плавления поликристаллической системы A в зависимости от гомологической температуры t .

Средний размер зерен в исходной системе 0.1 мкм.

1 — при реализации условий локального равновесия, 2 — с учетом кинетического запаздывания.

кационной сетки (т.е. размером зерна), близким к атомному.

Учет кинетического вклада в выражении (4) в плавление поликристаллической системы сдвигает начало достаточно заметного проявления эффекта предплавления в область более высоких температур и растягивает процесс плавления за точку плавления автономной фазы (рис. 2). В кинетической модели (4) не учтены вклады, связанные с ростом телесных областей автономных фаз (кристаллизация стеклообразных и рекристаллизация поликристаллических систем), которые могут оказать существенное влияние на вид термограммы образцов, особенно, в случае малых скоростей нагрева и высокой степени дисперсности исходных частиц [$d \rightarrow h_p(t_{m(2-n)})$].

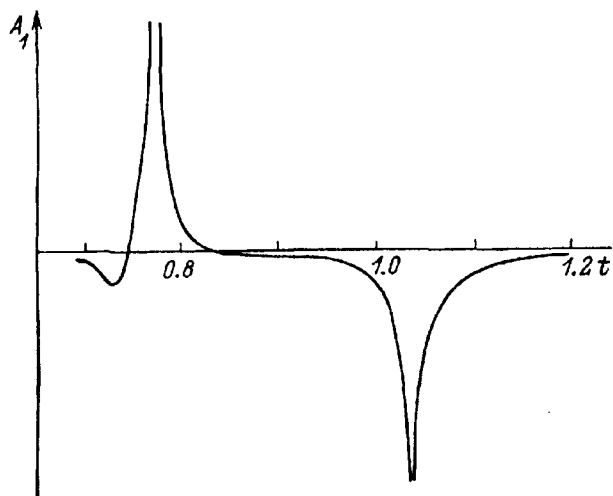


Рис. 3. Распределение относительного дифференциального теплового эффекта, сопровождающего явления плавления и рекристаллизации, в поликристаллической системе A_1 в зависимости от гомологической температуры t с учетом кинетической задержки процессов.

Средний размер зерен в исходной системе 0.05 мкм.

Направление A_1 отвечает экзотермическому эффекту.

Рассчитанная термограмма образца для трансформационно-транспортной модели роста зерен [3] приведена на рис. 3.

Выводы

Предложен механизм и количественная модель плавления поликристаллических систем, рассматривающих процесс предплавления, как трансформацию автономная фаза—жидкая 2-мерная неавтономная фаза.

Выведены уравнения, описывающие основные термические эффекты, сопровождающие нагрев образцов, находящихся в стеклообразном и поликристаллическом — с разной степенью дисперсности частиц — состояниях.

Показана возможность трактовки стеклообразного и жидкого состояния как предельных случаев поликристаллического состояния при $t > t_{m(2-n)}$ и $d \rightarrow h_p$.

Анализ полученных выражений позволил количественно определить зависимость температуры плавления от размера зерен поликристаллического материала.

Список литературы

- [1] Гусаров В.В., Суворов С.А. // ЖПХ. 1993. Т. 66. № 7. С. 1529–1534.
- [2] Гусаров В.В., Суворов С.А. // ЖПХ. 1990. Т. 63. № 8. С. 1689–1694.
- [3] Гусаров В.В., Суворов С.А. // ЖПХ. 1992. Т. 64. № 7. С. 1478–1488.
- [4] Cotterill R.M.J., Jensen E.I., Kristensen W.D., Paetsch R. // J. de Phys. C2. Suppl. 1975. V. 4. N 36. P. 2–35.
- [5] Mott N.F., Gurney R.W. // Trans. Faraday Soc. 1939. N 35. P. 364.