

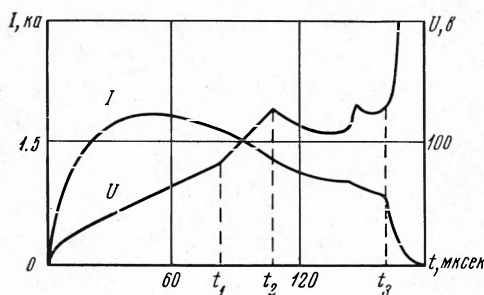
ПЛАВЛЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПРОВОДНИКОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ МОЩНЫХ ИМПУЛЬСОВ ТОКА

М. М. Мартынюк, О. Г. Пантелейчук, В. И. Цапков

(Москва)

Исследован процесс плавления проволоочных образцов Cu, Au, Cd, Zn, Pb, Pt, Ni под действием импульсов тока длительностью 100—450 мксек. По осциллограммам тока и напряжения рассчитаны относительное сопротивление и энтальпия твердой и жидкой фаз вблизи температуры плавления. Для всех металлов, кроме свинца, полученные значения хорошо согласуются с имеющимися литературными данными. Показано, что проволоочные образцы Pt, Ni, Au, Cu начинали плавиться с поверхности, после чего фронт плавления перемещался вдоль радиуса к оси со средней скоростью, составлявшей несколько метров в секунду. Для остальных металлов межфазная граница перемещалась как в радиальном, так и в осевом направлениях. Обнаружен перегрев твердого Pb, а также перегрев системы твердый свинец — расплав выше температуры плавления примерно на 40° К.

Исследование плавления металлов при большой скорости нагрева может дать ценные сведения о кинетике плавления, которая изучена недостаточно [1]. Для этой цели был применен метод непрерывного импульсного нагрева проволоочного образца с использованием импульсной осциллографии для получения осциллограмм тока и напряжения на образце



Фиг. 1

[2]. В данной работе импульсы тока получались как при разряде батареи электролитических конденсаторов, так и путем их формирования искусственной линией. В последнем случае форма импульсов была близка к прямоугольной.

На фиг. 1 показана осциллограмма тока I и напряжения U для цинкового образца, полученная с помощью двухлучевого импульсного осциллографа ДЭСО-1 при разряде батареи электролитических конденсаторов. На осцилло-

грамме напряжения видны изломы, соответствующие следующим моментам времени: t_1 — начало плавления, t_2 — конец плавления, t_3 — начало разрушения жидкого образца. Аналогично фиксировался интервал плавления и для остальных металлов.

В табл. 1 указаны параметры образцов (r_0 — радиус, l — длина при 25° С) и параметры процесса импульсного нагрева, к которым кроме t_1 и t_2 можно отнести ток I_1 и мощность нагрева P_1 в начале плавления металла. Отношение радиуса образца r_0 ко времени плавления $t_2 - t_1$ может характеризовать среднюю скорость перемещения межфазной границы при плавлении.

Математическая обработка осциллограмм была выполнена на электронно-вычислительной машине «Минск-22». Машина помимо числовых данных для временной зависимости относительного электросопротивления

Таблица 1

Металл	r_0 , мм	l , мм	t_1 , мксек	t_2 , мксек	$\frac{r_0}{t_2 - t_1}$, м/сек	I , ка	P , $\frac{\text{Мет}}{\text{г-ат}}$
Cu	0.155	54	108	165	2.72	2.7	240
Au	0.245	50	198	240	5.75	3.4	260
Cd	0.255	54	70	90	12.8	2.65	350
Zn	0.25	54	95	125	8.33	2.75	265
Pb	0.597	84	354	446	6.5	2.50	46
Pt	0.245	60	320	395	3.27	1.55	280
Ni	0.25	60	350	420	3.57	1.75	240

R/R_0 (R_0 — начальное сопротивление образца при 25° С) и энтальпии металла H относительно 25° С выдавала графическую зависимость (R/R_0) — H . Точность определения H составляла 6%, R/R_0 — 4%.

В табл. 2 представлены полученные значения R_1/R_0 , H_1 для момента времени t_1 и R_2/R_0 , H_2 для момента t_2 ; R_1/R_0 , H_1 относятся к твердой, а R_2/R_0 , H_2 — к жидкой фазе в процессе плавления. Здесь же указаны полученные значения теплоты плавления $H_2 - H_1$, отношение $\gamma = R_1/R_2$, которое характеризует изменение электросопротивления металла при плавлении, а также удельное сопротивление ρ_0 исследованных металлов при 25° С, измеренное обычным методом. Эти данные для всех исследованных металлов, кроме Pb, хорошо согласуются с данными [1, 3].

Таблица 2

Металл	Чистота	ρ_0 , мком·см	$\frac{R_1}{R_0}$	$\frac{R_2}{R_0}$	$\gamma = \frac{R_1}{R_2}$	$\frac{H_1}{\text{кдж}} \frac{\text{г-ат}}$	$\frac{H_2}{\text{кдж}} \frac{\text{г-ат}}$	$\frac{H_2 - H_1}{\text{кдж}} \frac{\text{г-ат}}$
Cu	99.95	1.73	5.6	11.5	0.487	30	43.7	13.7
Au	99.95	2.29	5.4	12.0	0.450	29.0	41.8	12.8
Cd	99.95	7.84	2.4	4.25	0.565	8.7	15	6.3
Zn	99.975	6.10	2.8	5.75	0.487	11.1	18.5	7.4
Pb	99.9995	21.22	2.4	4.38	0.548	9.6	14.5	4.9
Pt	99.93	10.89	5.7	8.5	0.670	55	77	22
Ni	99.93	7.50	8.0	11.2	0.714	50	67	17

Характер плавления образцов в процессе импульсного нагрева анализировался по данным, полученным из осциллограмм для области плавления в интервале от t_1 до t_2 (фиг. 1). При этом анализе были приняты следующие допущения:

- 1) в процессе плавления подводимое тепло идет только на плавление металла;
- 2) изменением объема в процессе плавления можно пренебречь;
- 3) силовые линии электрического поля внутри образца неизменно направлены вдоль его оси.

Принято считать, что твердое тело начинает плавиться с поверхности, так как возникновение зародышей жидкой фазы не сопровождается возрастанием свободной энергии Гиббса. Исходя из этого, можно предположить, что межфазная граница твердый металл — расплав при плавлении проволоочного образца имеет форму цилиндра, радиус которого r в процессе плавления изменяется от r_0 до 0 (модель плавления 1). Тогда для данного момента времени t r выразится через R соотношением

$$\frac{1}{R} = \frac{\pi r^2}{\rho_1 l} + \frac{\pi (r_0^2 - r^2)}{\rho_2 l}$$

(ρ_1 и ρ_2 — удельное электросопротивление твердой и жидкой фаз соответственно). Отсюда

$$r = \frac{r_0}{\sqrt{1-\gamma}} \sqrt{\frac{R_1}{R} - \gamma} \quad (1)$$

Выражение r через H дает

$$r = r_0 \sqrt{1 - \frac{H - H_1}{H_2 - H_1}} \quad (2)$$

Приравнявая правые части в (1) и (2), получим

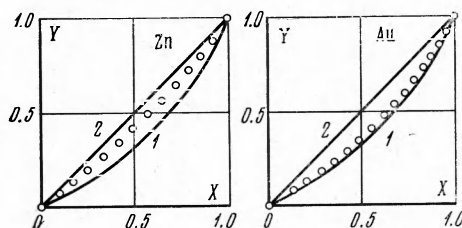
$$y = \frac{\gamma x}{1 - (1 - \gamma) x} \quad \left(y = \frac{R - R_1}{R_2 - R_1}, x = \frac{H - H_1}{H_2 - H_1} \right) \quad (3)$$

где y — относительное изменение электросопротивления при плавлении, x — относительная теплота, затраченная на плавление за время $t - t_1$.

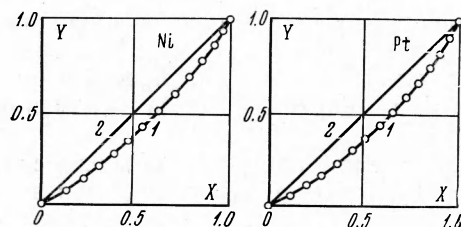
Аналогичные рассуждения для случая, когда межфазная граница перемещается только вдоль оси образца (модель плавления 2) дают линейную зависимость между y и x

$$y = x \quad (4)$$

На фиг. 2 и 3 показана зависимость $y = f(x)$ в области плавления для Zn, Au, Pt и Ni. Кривая 1 рассчитана по формуле (3), кривая 2 — по формуле (4) с использованием значений R_1 , R_2 , H_1 , H_2 из табл. 2. Точки соответствуют зависимости $y = f(x)$ в области плавления, полученной при



Фиг. 2



Фиг. 3

должно привести к возникновению энергетического барьера при зарождении поверхностных зародышей.

Аналогичное сравнение для Pt и Ni (фиг. 3) дает хорошее согласие с уравнением (3). Это значит, что плавление образцов этих металлов начи-

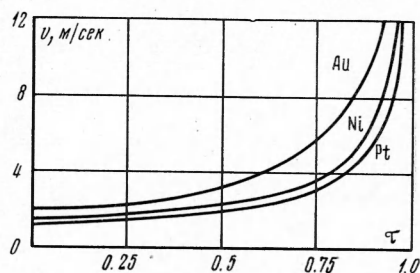
обработке осциллограмм. Сравнение кривых 1 и 2 с экспериментальными данными показывает, что экспериментальные точки для Cd и Pb, как и для Zn (фиг. 2), располагаются между кривыми 1 и 2, т.е. плавление этих металлов не подчиняется ни модели 1, ни модели 2. Это означает, что при плавлении проволок Cd, Zn и Pb перемещение межфазной границы происходило как в радиальном, так и в осевом направлениях. Это можно объяснить тем, что зародыши жидкой фазы могли возникнуть в разных точках поверхности не одновременно; не исключена также возможность возникновения зародышей жидкой фазы внутри объема (например, на межзеренных границах). Такой характер плавления этих металлов мог быть обусловлен наличием пленки окисла на поверхности образцов, что

налось с поверхности, причем фронт плавления перемещался к оси со скоростью примерно одинаковой для всех участков образца. По-видимому, такой характер плавления оказался возможным благодаря отсутствию пленки окисла на поверхности этих металлов. Преобладание такого же характера плавления наблюдается для Au и Cu (фиг. 2).

Благодаря описанному выше механизму плавления Pt, Ni и Au можно по экспериментальным данным определить скорость перемещения межфазной границы $v = dr/dt$ для этих металлов. Ее можно рассчитать, продифференцировав по времени зависимость $r - t$, полученную из экспериментальных данных с использованием формулы (1). Результаты этих расчетов представлены на фиг. 4 ($\tau = (t - t_1)/(t_2 - t_1)$ — относительное время плавления); в конце плавления $v > 10$ м/сек. Исходя из сказанного, отношение $r_0/(t_2 - t_1)$ (табл. 1) для Pt, Ni, Au и Cu следует рассматривать как среднее значение v , для остальных металлов такое рассмотрение является условным.

Для поддержания большой скорости перемещения межфазной границы необходим перегрев системы твердый металл — расплав выше температуры равновесия фаз T_m . Величина этого перегрева [4] выражается формулой

$$\frac{T - T_m}{T_m} = \frac{3\pi\lambda^2\eta N}{f(H_2 - H_1)} \quad (5)$$



Фиг. 4

здесь λ — длина скачка, который совершает атом при переходе межфазной границы; η — вязкость расплава при температуре перегрева T ; N — число Авогадро; f — доля мест, на которых совершаются элементарные акты перехода. В работе [4] получено удовлетворительное согласие этой формулы для экспериментально наблюдаемых значений $(T - T_m)/T_m$ и v при плавлении кристаллов P_2O_5 при допущениях $f = 1$, λ — равно длине связи Р—О. Если по аналогии с этой работой допустить, что $f = 1$, $\lambda = a$ (a — межатомное расстояние при T_m), то для Ni, Cu и Au при $v = 10$ м/сек получаются значения $(T - T_m)/T_m$ порядка единицы, что противоречит полученным экспериментальным результатам (табл. 2). Сравнение H_2 для Ni и Cu с данными [3] дает для $(T - T_m)/T_m$ значение не более 3%, что укладывается в пределы ошибок измерений H . Если допустить для Ni и Cu $(T - T_m)/T_m = 3\%$, то для получения такого значения по формуле (5) необходимо для λ принять значение, примерно равное амплитуде колебаний атомов Δa при температуре T_m [5].

Для Рb H_1 превышает данные [3] на 1.14 кдж/г-ат, H_2 — на 1.27 кдж/г-ат, что выходит за пределы экспериментальной ошибки определения H . Первое различие указывает на возможность перегрева твердого Рb выше T_m . Такой перегрев, по-видимому, возможен, если возникновение зародыша жидкой фазы затруднено (например, наличием пленки окисла). Величина этого перегрева, оцененная по избыточной энтальпии 1.14 кдж/г-ат и по теплоемкости твердой фазы вблизи T_m составляет $\sim 40^\circ$ К. Превышение H_2 дает основание заключить, что в проведенных опытах наблюдался примерно такой же перегрев двухфазной системы твердый металл — расплав в процессе плавления свинца.

ЛИТЕРАТУРА

1. U b b e l o h d e A. R. Melting and crystal structure. Oxford, 1965. (Рус. перев.: Плавление и кристаллическая структура. М., «Мир», 1969.)
 2. М а р т ы н ю к М. М., Г е р р е р о Г. Э. Измерение электросопротивления и тепло-содержания металлов импульсным методом. Ж. техн. физ., 1972, т. 42, № 1.
 3. H u l t g r e n R., O r r R. L., A n d e r s o n P. O., K e l l e y K. K. Selected values of thermodynamics properties of metals and alloys, New York — London, 1963.
 4. C o r m i a R. L., M a c h e n z i e J. D., T u r n b u l l D. Kinetics of melting and crystallization of phosphorus pentoxide. J. Appl. Phys., 1963, vol. 34, No. 8.
 5. P a l S., S h a r m a P. K. On Lindemann's melting criterion. Physica Status Solidi, 1967, vol. 23, No. 1, pp. 361—364.
-