

О ВОЗМОЖНОСТИ СТРУКТУРНОГО ПЕРЕХОДА В ЖИДКОЙ МЕДИ ВБЛИЗИ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ

В.И.Ладьянов¹⁾, А.Л.Бельтюков

Физико-технический институт Уральского отделения РАН
426000 Ижевск, Россия

Удмуртский государственный университет
426034 Ижевск, Россия

Поступила в редакцию 24 сентября 1999 г.

После переработки 20 декабря 1999 г.

Методом крутильных колебаний изучена температурная зависимость кинематической вязкости меди в жидком состоянии в интервале 1080–1500 °С в режиме нагрева и охлаждения. Обнаружен обратимый структурный переход в жидкой меди вблизи 1170 °С, который проявляется как скачкообразное изменение вязкости и энергии активации вязкого течения при этой температуре.

PACS: 51.20.+d, 61.25.-f

В последнее время активно обсуждается вопрос о “фазовых” переходах первого рода в жидкостях (см., например, [1, 2]), возможность которых теоретически была исследована, в частности, авторами работы [3] и методами молекулярной динамики в работе [4]. Достаточно резкие изменения структуры ближнего порядка, термодинамических и кинетических свойств под давлением были обнаружены в жидких Cs [5], Ga, Bi, Sb, Se, Te [2, 6] и других элементах. При этом в жидких селене и теллуре наблюдается переход типа полупроводник-металл с изменением проводимости на 3-4 порядка. Структурные перестройки возможны и при изменении температуры при атмосферном давлении (см., например, [7, 8]), которые проявляются в виде аномалий на политермах свойств и в меньшей степени в дифракционных данных. Механизм как термических, так и барических структурных переходов на сегодняшний день является недостаточно ясным и дискуссионным [1, 7].

В жидкой меди, насколько нам известно, какие-либо аномалии на политермах свойств не обнаружены, хотя вблизи температуры плавления часто наблюдается повышенный разброс экспериментальных данных. В то же время, открытым остается и вопрос о структуре меди в жидком состоянии и ее изменении с температурой. В работе [9] отмечается, что распределение атомов в расплаве не отвечает исходной ГЦК решетке, а с большей вероятностью соответствует тетрагональной объемно-центрированной упаковке с отношением параметров $c/a < 1$. При этом повышение температуры мало изменяет дифракционную картину. Авторы [10] допускают также возможность одновременного существования в меди после плавления двух типов ближнего упорядочения (ОЦК и ГЦК), соотношение между которыми меняется с температурой. В связи с этим в настоящей работе изучена температурная зависимость вязкости (одного из наиболее структурно-чувствительных свойств) жидкой меди вблизи температуры плавления с использованием прецизионной методики.

¹⁾ e-mail: las@las.fti.udmurtia.su

Кинематическую вязкость ν жидкой меди марки ОСЧ-000 измеряли методом загущающих крутильных колебаний в тигле из ВеО в атмосфере очищенного гелия в интервале 1080–1500°C в режиме изотермических выдержек (не менее 30 мин) со сравнительно малыми (10 – 15°C) ступенчатыми изменениями температуры. Температуру поддерживали на заданном уровне с точностью до 1°C при помощи высокоточного регулятора. При проведении измерений регистрацию параметров колебаний осуществляли оптическим способом с помощью рубинового лазера и прецизионного фотодатчика с временем задержки не более 100 нс. Методика измерений и статистико-вероятностной обработки экспериментальных данных подробно описана в работе [11]. Расчет ошибок показывает, что для доверительной вероятности 0.95 в интервале 1000–1500°C наиболее вероятные ошибки определения абсолютных значений вязкости в единичном эксперименте не превышают 1% при общей ошибке не более 1.5%.

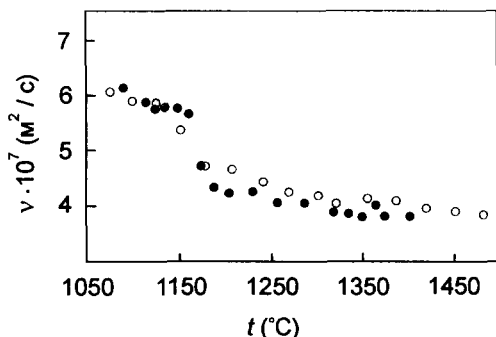


Рис.1. Политермы вязкости жидкой меди в режиме нагрева: ● – первый опыт, ○ – второй опыт

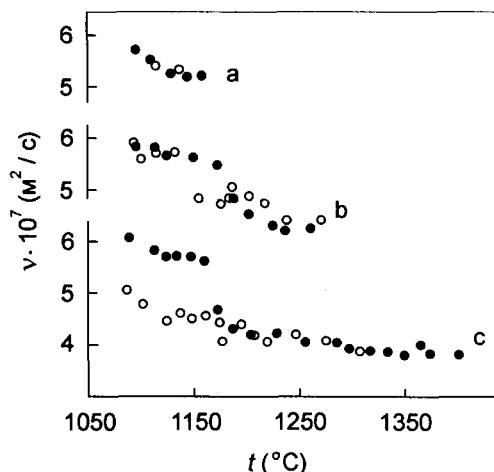


Рис.2. Влияние максимальной температуры нагрева жидкой меди на температурную зависимость ее вязкости: ● – нагрев, ○ – охлаждение

Экспериментальные политермы вязкости жидкой меди представлены на рис.1. Для анализа температурной зависимости вязкости воспользуемся общепринятым соотношением аррениусовского типа:

$$\nu = A \exp \frac{E}{RT}, \quad (1)$$

где E – энергия активации вязкого течения. Построение соответствующих “коридоров” ошибок показывает, что политерма вязкости жидкой меди не может быть описана одной экспоненциальной зависимостью вида (1). Вблизи $t^* = 1170^\circ\text{C}$ наблюдается ярко выраженный скачок, эффект проявления которого превышает ошибку единичного эксперимента (величина скачка достигает 7%). На его достоверность указывает также обработка экспериментальных данных с использованием доверительных интервалов и критериев значимости (см. таблица 1).

Для того чтобы выяснить природу обнаруженной аномалии, измерения ν проводили дополнительно при следующих условиях. Первый образец нагревали до 1160°C, выдерживали в течение 30 мин и охлаждали до комнатной температуры (см.рис.2а).

В этом опыте и при последующем нагреве значения вязкости совпадали при прямом и обратном ходе. На втором образце проводили нагрев до 1300 °С с последующим охлаждением (рис.2б). В этом эксперименте также наблюдается скачок вязкости вблизи 1170 °С, который хорошо воспроизводится при обратном ходе, но при 1150 °С. На третьем образце измерения проводили до 1500 °С в режимах нагрева и охлаждения (рис.2с). В этом случае при охлаждении скачок вязкости отсутствует. Абсолютные значения вязкости выше температуры аномалии хорошо согласуются с данными Самарина и Вертмана [12].

Параметры и доверительные интервалы для политерм вязкости жидкой меди (при $\alpha = 0.95$)

1083 – 1170 °С	1170 – 1500 °С
$\ln(\nu \cdot 10^7) = 2141/T + 0.224$	$\ln(\nu \cdot 10^7) = 1589/T + 0.407$
$0.071 < a_1 < 0.377$	$0.306 < a_2 < 0.508$
$1927 < b_1 < 2355$	$1441 < b_2 < 1737$
$-0.188 < a_1 - a_2 < -0.178$	
$178 < b_1 - b_2 < 926$	

Примечание. Приведены параметры аппроксимирующего уравнения (1) в полулогарифмических координатах: $\ln(\nu \cdot 10^7) = b/T + a$

Такое аномальное (скачкообразное) изменение вязкости вблизи 1170 °С указывает на обратимый структурный переход в жидкой меди при этой температуре, обнаруженный нами, по-видимому, впервые. Как уже отмечалось выше, механизм подобных явлений в металлических расплавах на сегодняшний день представляется недостаточно ясным. Ранее было показано [8], что по своим внешним проявлениям они аналогичны полиморфным превращениям в кристаллическом состоянии и могут быть отнесены к тонким эффектам в жидкой фазе. Так же, как и в кристаллах, структурные превращения в жидком состоянии сопровождаются резким изменением всех свойств жидкостей и их температурных зависимостей при определенной температуре.

С учетом данных по рентгеноструктурному анализу [9], указывающих на формирование в жидкой меди после плавления ближнего упорядочения тетрагонального типа, можно полагать, что обнаруженный нами структурный переход вблизи 1170 °С происходит по механизму одномерного кластерного полиморфизма [13]. В этом случае превращение сопровождается резким изменением степени тетрагональности структуры кластеров (упорядоченных микрообластей) меди при сохранении общего типа упаковки атомов в них и, как следствие, скачком вязкости и энергии активации вязкого течения. Такие структурные перестройки в кластерах жидкости отражают степень возрастания доли ковалентных связей в них, обусловленного изменением в состоянии их внешних электронных оболочек в условиях интенсификации теплового движения [14].

1. В.В.Бражкин, Р.Н.Волошин, А.Г.Ляпин, С.В.Попова, УФН **169**, 1035 (1999).
2. V.Brazhkin, S.Popova, and R.Voloshin, High-pressure Research **15**, 267 (1997).
3. Л.Д.Сон, Г.М.Русаков, Расплавы **5**, 90 (1995).
4. S.Harrington et al., Phys. Rev. Lett. **78**, 2409 (1997).

5. И.Н.Макаренко, В.А.Иванов, С.М.Стишов, Письма в ЖЭТФ **18**, 320 (1973).
6. С.М.Стишов, ЖЭТФ **52**, 1196 (1967).
7. Б.А.Баум, *Металлические жидкости*, М.: Наука, 1979.
8. И.А.Новохатский, В.З.Кисунько, В.И.Ладьянов, Изв. вузов, Черная металлургия **1**, 9 (1985).
9. Н.А.Ватолин, Э.А.Пастухов, *Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов*, М.: Наука, 1980.
10. А.Г.Ильинский, автореф. дис. ... канд. техн. наук. Киев: Ин-т металлофизики АН УССР, 1975.
11. С.В.Логунов, В.И.Ладьянов, Расплавы **3**, 63 (1996).
12. А.А.Белюсов, С.Г.Бахвалов, С.Н.Алешина и др., *Физико-химические свойства жидкой меди и ее сплавов*, справочник, Екатеринбург, 1997.
13. И.А.Новохатский, В.И.Архаров, В.И.Ладьянов, ДАН СССР **267**, 367 (1982).
14. В.К.Григорович, *Периодический закон Менделеева и электронное строение металлов*, М.: Наука, 1966.