

ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ ПРИ КОНТАКТНОМ ПЛАВЛЕНИИ В СИСТЕМЕ Pb-Te

М.Р. ХАЙРУЛАЕВ, Д.Х. ДАДАЕВ

*Дагестанский государственный педагогический университет,
Республика Дагестан, г. Махачкала, ул. Гамидова 17*

Проведены экспериментальные исследования процесса контактного плавления (КП) системы *Pb-Te*, используя метод автотермоЭДС. Установлено, что при «импульсном» режиме нагрева контакта *Pb* и *Te* при температуре 320 °С появляется первичная жидкая фаза, вызванная плавлением метастабильной эвтектики *Pb+Te*.

Был обнаружен резкий взрывоподобный выброс энергии в процессе образования соединения *PbTe*. Проведенные видеозаписи экспериментов, зафиксировали взрывоподобное повышение температуры в зоне контакта выше 900 °С. Эксперименты проведены с использованием аналого-цифрового преобразователя (АЦП), что повысило скорость и точность измерений. Получены данные о влиянии малых примесей на межфазные явления при контактном плавлении в данной системе.

The experimental studies of the contact melting (CM) of the system *Pb-Te*. Were made by using the auto thermo method of the electro moving power (EMP). It is defined, that under the «pulsed» mode of the contact *Pb* and *Te* the primary fluid phase appears at the temperature 320 °С, caused by melting the metastable eutectics *Pb+Te*.

In the process of the forming the substance *PbTe* we discovered the sharp explosive surge of power. The made video recordings have fixed an explosive increase of the temperature near 900 °С.

The experiments were made by using the analogy-digital converter (ADC) which raised the velocity and accuracy of the data. We have also got the data about small admixtures on the process of contact melting in the present system.

Исследование контактного плавления (КП) в системах с промежуточными соединениями представляет собой обширное поле для работы экспериментатора. Во-первых, изучение КП между металлом и полупроводником представляет несомненный интерес как с точки зрения практического его применения, так и для теории КП. Во-вторых, как следует из диаграммы состояния системы *Pb-Te*, в котором одно гомогенное соединение *PbTe*, температура плавления наинизшей эвтектики (*PbTe+Pb*) равно 326,7 °С, что на 0,7 ° меньше температуры плавления *Pb*.

Для осуществления КП были получены образцы *Pb* и *Te* из материалов «особой чистоты» в виде поликристаллических цилиндров диаметром 3 мм и высотой 10 мм. Контактные поверхности образцов были зеркально отполированы. КП проводилось на специальной установке (рис. 1) в среде водорода с целью создания восстановительной атмосферы. Водород получали путем электролиза водного раствора щелочи. Очищенный водород поступал в камеру, в которой осуществлялось КП. Для гальванической развязки нижний образецдержатель 4 прикреплен к основанию камеры через фарфоровую прокладку. Верхний образецдержатель 3 свободно перемещается по вертикали и нижним концом опирается на датчик измерителя перемещения (микрометр *КИ 0,01 мм*). На микрометре параллельно плоскости вращения стрелки закреплена фотопленка с градиентной полярной заливкой, край которой находится между светодиодом и фотоприемником (оптопара). Микрометр преобразует линейное перемещение в круговое. При вращении стрелки и, соответственно, пленки, изменяется напряжение на концах фотоприемника, что позволяет получать информацию о линейном перемещении образцов.

Камерой для КП служит колба 1, изготовленная из кварцевой трубки, которая прижимается к патрону. На уровне образцов в камере имеется окошечко (на рис. не показано), через которое производится визуальное наблюдение и фотографирование образцов в процессе КП и измерение роста контактной прослойки с помощью катетометра *B-630*.

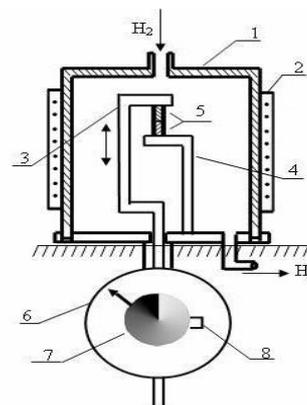


Рис.1. Камера для контактного плавления. 1. Кварцевая колба; 2. Электронагревательная печь; 3. Верхний образецдержатель; 4. Нижний образецдержатель; 5. Образцы; 6. Микрометр; 7. Фотопленка с градиентной заливкой; 8. Оптопара.

Температуру на образцах определяли при помощи хромель-алюмелевых термопар с точностью до $\pm 0,02$ °С и поддерживали высокоточным регулятором температуры *BPT-2*.

Для исследования повышения температуры в зоне контакта за счет химических экзотермических реакций образования интерметаллидов был использован метод автотермоЭДС [1]. Внешние торцы образцов *A* и *B* соединяют проводниками с чувствительным микровольтметром *UT-70С*. В результате химических реакций происходит выделение (поглощение) теплоты в зоне контактирования образцов и, следовательно, изменение температуры в зоне контакта. Эта зона играет роль измерительного спая дифференциальной термопары. Точки контактов образцов *A* и *B* с проводами, имеющие температуру термостата, выполняют функцию контрольного спая дифференциальной термопары. Таким образом, производят регистрацию тепловых эффектов путем измерения разности температур термостата и зоны реакции, а величину, продолжительность и знак теплового эффекта оп-

ределяют по величине, продолжительности и направлению термотока.

Для автоматизации процесса сбора и обработки данных (температура контакта образцов, скорость КП в стационарном режиме, автотермоЭДС образцов, падение напряжения на образцах в токовом режиме, визуальное наблюдение и др.) было разработано устройство сопряжения (УС) с цифровым прибором *UT-70C* и соответствующая программа первоначальной обработки данных *LabVIEW*.

КП изучали при двух различных режимах нагрева контакта образцов.

1. Образцы приводились в контакт в водородной среде при комнатной температуре. Затем включалась печь и образцы нагревались с различными скоростями до определенной температуры, при которой и выдерживались в течение 0,1-3,0 часов (медленный нагрев контакта образцов).

2. Образцы, укрепленные в держателях, нагревались в водородной среде раздельно до определенной температуры, после достижения, которой приводились в контакт (импульсный нагрев контакта).

В контакте чистых компонентов *Pb* и *Te* при температуре 200⁰С и выше при обоих режимах нагрева в бестоковом режиме начинается образование интерметаллида *PbTe* и слабое схватывание образцов. С увеличением температуры и времени выдержки толщина промежуточной фазы увеличивается.

Медленный режим нагрева.

При медленном режиме нагрева (рис. 2) в момент образования интерметаллида *PbTe*, начиная от температуры 200⁰С, происходит постепенный нагрев зоны контакта в результате экзотермической реакции образования *PbTe*. В момент, когда температура на поверхности образцов ~320⁰С, в зоне контакта экзотермическая реакция повышает температуру до температуры, необходимой для образования жидкой прослойки эвтектики *PbTe+Pb*(326,7⁰С).

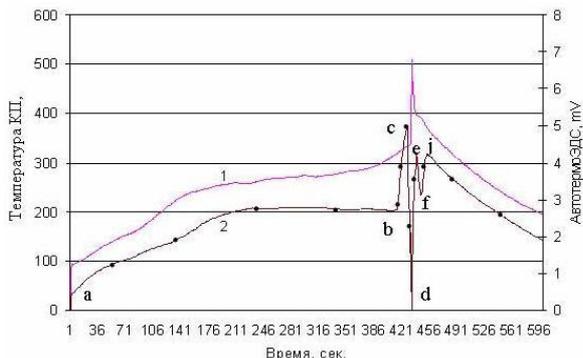


Рис.2. Зависимость температуры на образцах (кривая 1) и автотермо ЭДС образцов (кривая 2) от времени при медленном режиме нагрева в системе *PbTe*.

Почти одновременно кривая автотермоЭДС дает резкий скачок (рис. 2, участок *b-c*). В зоне контакта происходит взрывообразное повышение температуры. Образцы разогреваются добела, в результате чего автотермоЭДС резко падает до минимума (рис. 2, *c-d*). Затем реакция завершается и начинается процесс кристаллизации чистого интерметаллида *PbTe* из расплава. При этом атомы соединения *PbTe*, занимая места в узлах кристаллической решетки, отдавая избыточную энергию, заново разогре-

вают контакт (рис. 2, *d-e*). Вследствие этого происходит локальное плавление не вступивших в реакцию остатков компонентов (рис. 2, *e-f*). Далее идет полная кристаллизация с выделением энергии (рис. 2, *f-k*). Но этой энергии недостаточно для образования зон плавления и происходит только разогрев интерметаллида. Таким образом, происходит затухающий колебательный процесс образования интерметаллида *PbTe*.

Импульсный режим нагрева.

В импульсном режиме нагрева картина процесса контактного взаимодействия образцов совершенно изменяется. После контактирования образцов при 320⁰С появляется первые капли жидкой фазы, автотермоЭДС при этом падает до минимума (рис. 3, участок *a-b*), а через 10 с. происходит взрывоподобная экзотермическая реакция образования соединения *PbTe*. В течение короткого времени образовавшиеся зародыши жидкости образуют сплошную зону эвтектики и, видимо, кристаллизуются. По нашему мнению, эта первичная жидкая фаза по своему составу представляет собой метастабильную эвтектику *Pb+Te*. Эту фазу для структурного анализа сохранить невозможно из-за быстроты протекания процессов. При кристаллизации жидкой эвтектики происходит взрывная реакция, которая фиксируется визуально и внешними термодатчиками. Но внешние термодатчики фиксируют повышение температуры на образцах до 600⁰С, хотя температура более 900⁰С. Погрешность в измерение температуры в момент взрыва, видимо, вносит инертность хромель-алюмелевых термопар и прибора *UT-70C*.

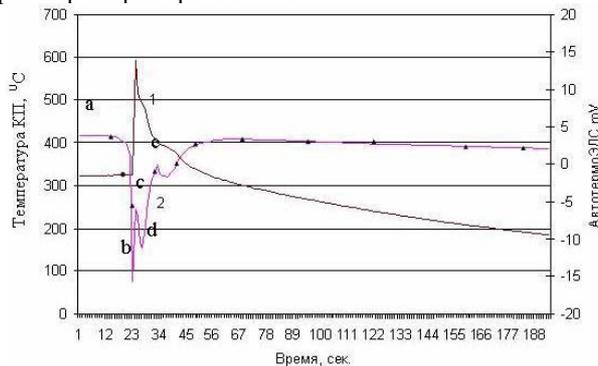


Рис.3. Зависимость температуры на образцах (кривая 1) и автотермо ЭДС образцов (кривая 2) от времени при медленном режиме нагрева в системе *PbTe*.

Далее, соединение *PbTe*, реагируя с *Pb*, дает эвтектику *PbTe+Pb*, которая начинает плавиться. На этот процесс плавления указывает понижение автотермоЭДС на рис. 3, участок *c-d*. Из жидкой фазы *PbTe+Pb* выделяется дополнительная порция соединения *PbTe*, что вызывает повторное увеличение температуры (рис. 3, участок *d-e*), в результате чего в зоне контакта вновь появляется жидкая эвтектическая фаза *PbTe+Pb* (рис. 3, участок *e* и далее). Колебательный затухающий процесс взаимодействия заканчивается образованием соединения *PbTe* в полном объеме.

Проведенная видеозапись эксперимента позволила установить, что в течение 1/24 с. образцы раскаляются добела и происходит полное расплавление веществ. Примерная скорость взрыва была установлена покадровым просмотром видеозаписи эксперимента. В первом ряду (рис. 4) показан процесс приведения в контакт образцов *Pb* и *Te* (свинец сверху) и образование жидкой фа-

ТЕПЛОВЫЙ ЭФФЕКТ ПРИ КОНТАКТНОМ ПЛАВЛЕНИИ В СИСТЕМЕ Pb-Te

зы. Во втором – непосредственно процесс интенсивного, взрывоподобного саморазогрева образцов. В третьем ряду – начало кристаллизации интерметаллида *PbTe*.

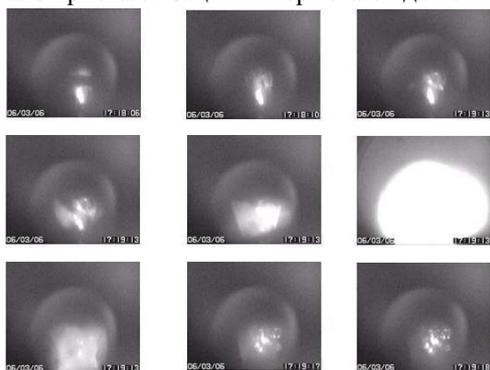


Рис.4. Покадровая видеозапись процесса КП системы *PbTe*.

Появление метастабильной жидкости нами рассмотрено с точки зрения «правила ступеней», сформулированного В. Оствальдом [2]. Фактически, при наличии термодинамической возможности возникновение и рост той или иной фазы определяется кинетическими факторами [3]. В работе [4] в качестве кинетического фактора, определяющего ход процесса, предполагается затрудненность образования упорядоченной интерметаллидной фазы по сравнению с жидкой. Вновь, но уже на кинетической основе, подтверждается схема развития процесса: кристаллы *A* и *B* – метастабильная жидкость – интерметаллид.

Таким образом, применительно к рассматриваемому явлению это означает, что в контакте образцов одновременно зарождаются как метастабильная жидкая, так и промежуточная стабильная фаза, что соответствует результату работы [4]. Соотношение вероятностей зарождения новой фазы таково, что в любой момент времени образования контактной прослойки, теплота, выделяемая при образовании соединения *PbTe* и смешении компонентов, больше поглощаемой при плавлении, что обуславливает однозначность разности температур контакта и термостата. Процесс формирования прослойки заканчивается подавлением роста жидкой фазы и поглощением ее растущим интерметаллидом. Исследование влияния малых примесей на кинетику в данной системе дало результаты, представленные в таблице 1.

Видно, что 1 масс. % примеси *Zn* и *Cd* в *Pb* могут предотвратить взрывоподобное повышение температуры. Остальные примеси – *In* и *Bi*, независимо от вида растворителя, не могут предотвратить данный взрыв. Возможными причинами влияния легирующих элементов на параметры КП могут быть изменение поверхностных свойств компонентов в зависимости от характера распределения примесей и их эволюции в процессе термообработки, понижение поверхностной энергии.

Считая, что в контакте происходит экзотермическая реакция образования *PbTe*, мы по справочным термодинамическим данным оценили повышение температуры в контакте. При этом были сделаны следующие допущения: 1. Оба образца длиной по 10 мм полностью расходуется на образование интерметаллида 2. Не учитываются потери тепла теплопроводностью и излучением.

Таблица 1.

Влияние 1 масс.% примесей на КП в системе *PbTe*.

№ п/п	Система	Образец в котор. вводили примесь	Примесь	$T_{кп}^{\circ C}$	Саморазогрев до $^{\circ C}$
1.	Pb-Te	-	-	326,7	925±5
2.		Pb	Zn	317	-
3.		Pb	Cd	312	-
4.		Pb	In	321	925±5
5.		Pb	Bi	324,5	925±5
6.		Te	Cd	326,7	925±5
7.		Te	Zn	324	925±5
8.		Te	In	323	925±5
9.		Te	Bi	325	925±5

Из первого допущения масса контактируемых веществ составила $1,24 \cdot 10^{-3}$ кг, что составляет 0,007 молей.

Согласно расчету, при образовании 1 моля *PbTe* выделяется энергия

$$\Delta H = \frac{\Delta a \cdot T + \Delta b \cdot 10^{-3} T^2}{2} + \Delta H^0 - \Delta a \cdot T_0 - \frac{\Delta b \cdot 10^{-3} T_0^2}{2} = -71367,5 \text{ Дж/моль.}$$

Тогда, при образовании 0,007 молей выделяется

$$\Delta Q_{выд} = 71367,5 \text{ Дж/моль} \cdot 0,007 \text{ моль} = 499,6 \text{ Дж.}$$

Повышение температуры в контакте при $326^{\circ C}$, определялась по формуле:

$$\Delta T = \frac{Q}{C_p} = 9,25^{\circ C}.$$

Таким образом, мы видим, что рассчитанная температура экзотермической реакции образования интерметаллида недостаточна для экспериментально обнаруженного разогрева более чем $900^{\circ C}$.

Несоответствие расчёта опыту указывает, что механизм твёрдофазного синтеза интерметаллида *PbTe*, определяющий методику расчёта, при взрывной реакции не является доминирующим. Мы считаем, что большая часть интерметаллида образуется при кристаллизации метастабильной жидкой фазы. Такой механизм обеспечивает более интенсивное образование прослойки по сравнению с реакционной диффузией в твердой фазе, предполагавшейся в расчете.

[1]. А.Д.Айтукаев, В.С.Савин, Ш.В. Эльсункаева К вопросу о механизме доэвтектического КП. //Изв. Вузов. Физика, 1983, №7, с. 60-63.
 [2]. М. Фольмер Кинетика образования новой фазы. М.: Наука. 1986, с.208.

[3]. И.С. Мирошниченко Закалка из жидкого состояния. М.: Metallurgy. 1982.
 [4]. М.Р. Хайрулаев Контактное плавление в бинарных системах с химическим взаимодействием компонентов. Дисс. канд. физ.-мат. наук. Нальчик, КБГУ. 1975., 155 С.

Received: 31.01.2007