

В. И. ДАНИЛОВ и Д. С. КАМЕНЕЦКАЯ

ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ДОБАВОК КАЛИЯ НА ЗАРОЖДЕНИЕ ЦЕНТРОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ПЕРЕОХЛАЖДЕННОЙ РТУТИ

(Представлено академиком И. П. Бардиным 25 VII 1949)

1. В связи с задачей модифицирования металлов и сплавов неоднократно возникал вопрос о роли активных растворимых примесей при кристаллизации переохлажденных жидкостей. В работах ^(1,2) сделана попытка изучить влияние поверхностно-активных (по отношению к границе жидкость — пар) веществ на структуру первичной кристаллизации солей. Ранее нами была произведена оценка влияния растворимых примесей на зарождение центров в переохлажденном азобензоле ⁽³⁾.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования небольших добавок калия на зарождение центров кристаллизации в переохлажденной ртути. Ртуть была выбрана для исследования, так как она легко перегоняется, что существенно при очистке от нерастворимых загрязнений.

В качестве добавок представляло интерес выбрать такое вещество, влияние которого на поверхностное натяжение на границе кристалл — жидкость было бы известно. Однако работ по определению поверхностного натяжения на границе твердой и жидкой ртути и влияния на него примесей нет. В качестве ориентировочных данных можно было использовать экспериментальные результаты, полученные в работе ⁽⁴⁾, согласно которым калий сильно снижает поверхностное натяжение на границе жидкой ртути с паром. Можно было ожидать, что калий будет вести себя активно и по отношению к границе жидкость — кристалл. Основанием для использования данных работы ⁽⁴⁾ при выборе калия в качестве добавки к ртути служат результаты работы ⁽¹⁾, в которой установлена связь между поверхностным натяжением на границе жидкость — пар и структурой первичной кристаллизации.

2. Методика. Ртуть очищалась пропусканием ее через 10% раствор азотной кислоты и перегонкой в вакууме. Кроме того, при изготовлении образцов производилась многократная перегонка в вакууме в запаянных стеклянных сосудах ⁽³⁾. Ампула с перегнанной ртутью отпаивалась и служила образцом. В ампулу был впаян тонкостенный капилляр с довышкой, в котором находился спай термопары медь — константан; в качестве уплотнения в капилляр вводилась капелька легкоплавкого сплава. Изготовление образцов ртути с добавками калия производилось аналогичным путем. Объем ртути в образцах был $\sim 0,2 - 0,4 \text{ см}^3$.

Измерения производились следующим образом. Образец помещался в полый медный блок, который через медный же стержень охлаждался жидким азотом. Скорость охлаждения регулировалась высотой,

на которую стержень погружался в жидкий азот. Наиболее удобной оказалась скорость охлаждения $\sim 2,5$ град/мин. Температура образца определялась по отклонению стрелки гальванометра. По отбросу стрелки гальванометра фиксировалась температура, при которой началась кристаллизация ртути. Таким образом определялся интервал температур, в котором при данной скорости охлаждения практически происходила кристаллизация образцов.

3. Экспериментальные результаты. Исследовано 9 образцов ртути. Для некоторых образцов ртути при охлаждении со скоростью 2,5 град/мин. акты кристаллизации наблюдались в широком интервале температур. Для части же образцов, для которых было произведено большое число измерений, кристаллизация во всех случаях происходила в узком интервале температур. В табл. 1 приведены интервалы переохлаждений, в которых наблюдалась кристаллизация образцов.

Образцы №№ 1, 2, 3 и 4 кристаллизовались в интервале переохлаждений $18-21^\circ$ ($-57-60^\circ$), хотя наблюдались отдельные случаи кристаллизации даже при переохлаждении 22° (табл. 1). Эти образцы обнаружили хорошую воспроизводимость результатов — на их кристаллизацию не влияли ни перегревы, ни время пребывания в закристаллизованном состоянии, ни длительное пребывание в жидком состоянии при комнатной температуре (например, измерения для образца № 3 табл. 1 произведены в три приема с промежутками в 3—6 мес. и дали одни и те же результаты). Образец же № 5 обнаружил присутствие активирующих примесей: он кристаллизовался в широком интервале переохлаждений ($5,6-21,7^\circ$), не давал воспроизводимости результатов.

Таблица 1

№ образца	Число замеров	Интервал переохлажд. в $^\circ\text{C}$	Очистка
1	8	19,4—21,8	Двухкратн. перегонка
2	6	18 —19,8	То же
3	71	18 —21,6	Трехкратн. перегонка
4	15	18,6—22	Пятикратн. перегонка
5	26	5,6—21,7	То же

Таблица 2*

№ образца	Состав	Число замеров	Интервал переохлажд. в $^\circ\text{C}$
1	Hg + 0,05% K	16	1,8—5,3 *
2	То же	25	7—9,4
3	» »	12	7,1—8,9
4	Hg + 0,5% K	16	8,2—11,6
5	То же	7	7,8—10
6	» »	9	7,8—11
7	Hg + 1% K	31	5,2—13 *
8	То же	25	8,7—14,1
9	» »	14	0—9,6 *

* Данные для этих образцов при расчете не использовались, так как они невоспроизводимы.

Исследовано 11 образцов ртути с различными добавками калия. Данные для 9 из них приведены в табл. 2. Образцы ртути с добавкой 0,05 ат. % калия кристаллизовались в интервале переохлаждений $7-9^\circ$, образцы ртути с добавкой 0,5 ат. % калия — в интервале переохлаждений $8-11^\circ$ и, наконец, образцы ртути с добавкой 1 ат. % калия — в интервале переохлаждений $9-14^\circ$.

Ширина интервалов переохлаждений для образцов ртути с добавками калия меняется с концентрацией калия от 2° (для 0,05 %) до 5° (для 1 %); ширина интервала для образцов ртути равна 3° . Случаи кристаллизации образцов при меньших переохлаждениях следует отнести за счет влияния активированных примесей (например, образец

№ 5 чистой ртути (табл. 1) и образцы №№ 1, 7, 9 ртути с добавками калия (табл. 2)).

4. Сопоставление с теорией. Если считать, что зарождение центров кристаллизации в образцах с хорошей воспроизводимостью результатов флуктуационного происхождения и, следовательно, подчиняется закономерности

$$J = Ke^{-B\sigma^2/T} (\Delta T)^3 = K_1 e^{-U/RT} e^{-B\sigma^2/T} (\Delta T)^3, \quad (1)$$

то знание интервала и величины переохлаждения, при которых наблюдается кристаллизация ртути и ртути с добавками, дает возможность произвести оценку поверхностного натяжения на границе зародыш — переохлажденная ртуть и кинетического коэффициента K . Если предположить, что в этом случае, как и в случае азобензола (3), ортохлорнитробензола (5) и др., $K_1 = e^{56}$, то можно оценить и энергию активации U .

Величина интервала переохлаждений была использована при расчетах следующим образом. При измерении интервала переохлаждения ширина его определяется одной и той же разностью $\ln J_{нач} - \ln J_{кон}$. Оценка этой величины дает значение 7—8. В настоящей работе и для образцов ртути, и для образцов ртути с добавкой калия использовано значение $\ln(J_{кон}/J_{нач}) = 8$. Результаты расчета приведены в табл. 3. Заметим, что значение U для ртути, очевидно, несколько завышено.

Таблица 3

С о с т а в	Интервал переохлажд. в °С	σ в эрг/см ²	$\ln K$	U в кал/моль
Hg	18—21	7,7	33	10000
Hg + 0,05% К	7—9	3,6	21,5	15700
Hg + 0,5% К	8—11	3,7	18,4	17000
Hg + 1% К	9—14	3,8	15,5	18250

С целью определить σ и K для чистой ртути были поставлены еще опыты в несколько других условиях, а именно, образец погружался в низкотемпературный термостат и определялось время от момента погружения образца до момента кристаллизации (который определялся, как и раньше, по отбросу стрелки гальванометра, к которому присоединена термопара). Величина J вычислялась как величина, обратно пропорциональная времени ожидания. Константы σ , $\ln K_1$ и U определялись по способу, изложенному в (6). В результате подсчетов получились следующие значения констант: $\sigma = 7,5$ эрг/см², $\ln K_1 = 56,9$ и $U = 10000$ кал/моль, что хорошо согласуется с полученными ранее значениями (табл. 3).

На рис. 1 приведены кривые зависимости σ/σ_0 от концентрации калия. Кривая 1, построенная по данным В. К. Семенченко и Н. Л. Покровского, отвечает границе жидкость — пар; кривая 2, построенная по данным настоящей работы, границе кристалл — жидкость.

5. Выводы. 1) Специальной очистки удалось добиться переохлаждения ртути на 18—21°. В пользу того, что в этом интервале переохлаждений наблюдалась спонтанная кристаллизация, говорит воспроизводимость результатов.

2) Добавки калия значительно уменьшают переохлаждение ртути. С увеличением концентрации калия величина переохлаждения и ширина интервала переохлаждения уменьшаются. При значительных количествах добавки (от 0,5% К) ширина интервала затем начинает увеличиваться. Величина переохлаждения также возрастает, оставаясь меньше переохлаждения ртути.

3) Теоретический подсчет на основании полученных экспериментальных данных дает для величины поверхностного натяжения σ_0 на

границе твердая — жидкая ртуть значение $7,7 \text{ эрг/см}^2$, при этом добавка до концентрации $0,05 \text{ ат.}\%$ резко уменьшает σ ; дальнейшее увеличение концентрации почти не влияет на изменение величины σ . Оценка влияния добавки калия на энергию активации приводит к выводу, что калий увеличивает энергию активации. Следует обратить внимание на то, что при исследовании влияния добавки калия на кристаллизацию ртути эффект добавки окзывается измеримым при всех исследованных нами концентрациях (до $1 \text{ ат.}\%$ калия), а именно, меняется величина переохлаждения и ширина его интервала. Если

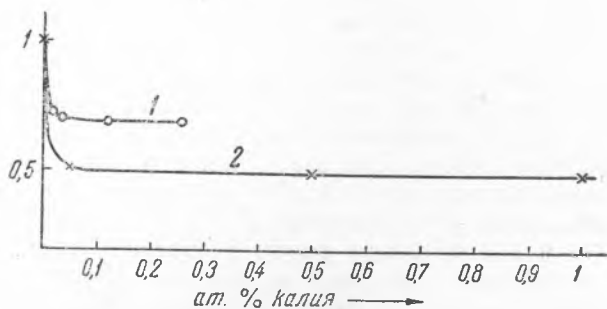


Рис. 1. 1 — концентрационная зависимость $(\sigma/\sigma_0)_{ж-п}$ для ртути с добавками калия по данным Семенченко и Покровского; 2 — концентрационная зависимость $(\sigma/\sigma_0)_{кр-ж}$ по данным настоящей работы

же произвести оценку изменения величины поверхностного натяжения σ на границе кристалл — жидкость, то окажется, что, начиная с добавки калия $\sim 0,05 \text{ ат.}\%$, поверхностное натяжение σ не меняется (рис. 1). Переохлаждение изменяется за счет увеличения энергии активации, связанного, повидимому, с тем, что концентрирующиеся на поверхности зародыша атомы калия затрудняют обмен молекулами ртути между зародышем и переохлажденной жидкостью.

4) Если предположить, что наблюдалась не спонтанная кристаллизация, а кристаллизация на примесях, то выводы о характере влияния активной примеси остаются в силе и в этом случае. Однако в пользу спонтанности наблюдавшейся кристаллизации говорит также и тот факт, что с введением добавки калия кинетический коэффициент $K = K_1 e^{-U/RT}$ уменьшается, тогда как если бы с введением добавки в ртуть попадало большее количество активизирующихся примесей, то кинетический коэффициент должен был бы увеличиться.

5) Как видно из рис. 1, между концентрационными зависимостями σ на границе жидкость — пар и на границе кристалл — жидкость для ртути с добавками калия наблюдается определенный параллелизм. Если считать, что вычисленная нами величина σ есть действительно поверхностное натяжение на границе кристалл — жидкость, то рис. 1 дает возможность сделать вывод о поверхностной активности калия не только на границе пар — жидкость, но и на границе кристалл — жидкость.

Институт металлофизики
Центрального научно-исследовательского
института черной металлургии

Поступило
22 VII 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. К. Семенченко и Л. П. Шихобалова, Уч. зап. МГУ, в. 75, отд. физики, кн. 2, ч. II (1945). ² С. В. Авакян и Н. Ф. Лашко, ЖФХ, № 6, 729 (1949). ³ В. И. Данилов и Д. С. Каменецкая, ЖЭТФ, № 4, 313 (1949). ⁴ В. К. Семенченко и Н. Л. Покровский, Усп. хим., 6, в. 6 (1937). ⁵ В. И. Данилов и Ю. А. Кристал, ЖЭТФ, № 4, 303 (1949). ⁶ Ю. А. Кристал, Сб. тр. Ин-та металлов и физ. металлов ЦНИИЧМ, 62, 1949.