

А. А. ЛЕОНТЬЕВА

**ВЫЧИСЛЕНИЯ ЛИНЕЙНОЙ СКОРОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
ПЛАГИОКЛАЗОВ**

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 4 VII 1949)

В теории кинетики перехода к кристаллическому состоянию, развитой Я. И. Френкелем⁽¹⁾, М. Фольмером⁽²⁾ и Н. Н. Сиротой⁽³⁾, предполагается, что рост центров кристаллизации осуществляется наслаиванием на образовавшуюся грань кристалла двумерных зародышей твердой фазы. Линейная скорость роста центров кристаллизации, таким образом, представляет величину, пропорциональную скорости возникновения двумерных зародышей на поверхности растущего кристалла. Скорость возникновения зародышей второй фазы пропорциональна вероятности их возникновения, которая выражается как экспоненциальная функция от работы образования зародыша, в данном случае двумерного. Устойчивый рост центров кристаллизации пропорционален, кроме того, числу активных частиц, перемещающихся в первой фазе к граням растущего центра. Вследствие этого линейная скорость роста должна быть также пропорциональна коэффициенту самодиффузии частиц в первой фазе.

Обозначая через v линейную скорость роста центра кристаллизации, получим для нее такое выражение:

$$v = C \exp \left\{ - \frac{u + A^*}{kT} \right\}, \quad (1)$$

где u — энергия активации диффузионного перемещения частиц; A^* — работа образования зародыша критических размеров при данном переохлаждении; T — абсолютная температура; k — постоянная Больцмана.

По вычислениям Я. И. Френкеля⁽⁴⁾ для дискообразных зародышей

$$A^* = \frac{\pi \alpha'^2 T_0 a}{Q(T_0 - T)},$$

где Q — теплота фазового перехода; T_0 — температура перехода (температура плавления); a — толщина зародыша и α' — поверхностное натяжение по боковой поверхности зародыша. Этот расчет, вообще говоря, справедлив для небольших переохлаждений.

Выделяя температуру и обозначая постоянные коэффициенты через A и B в уравнении (1), получим для линейной скорости роста:

$$v = C \exp \left\{ - \frac{AT^{-1}}{T_0 - T} \right\} \exp \{-BT^{-1}\}. \quad (2)$$

Предположение о том, что кристалл растет путем наслаивания двумерных зародышей, представляется очень вероятным в случае кристаллов, сильно вытянутых в одном направлении. К кристаллам такого типа относятся, например, плагиоклазы и пироксены, выделяющиеся при кристаллизации базальтового литья. Более удобным объектом для вычислений оказываются плагиоклазы (твердые растворы альбита — $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ и анортита — $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), так как для них по диаграмме плавкости, построенной по процентному содержанию молекулы анортита, можно определить температуру перехода

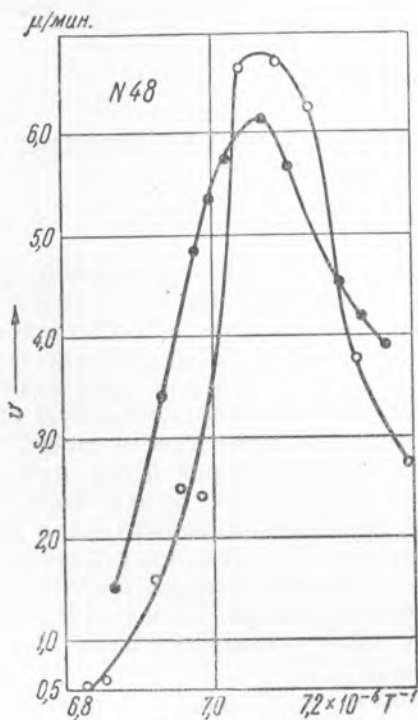


Рис. 1

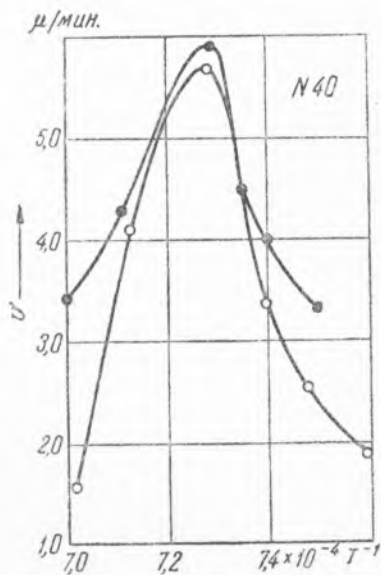


Рис. 2

в твердое состояние. Кроме того, для них известны определенные по методу растворения теплоты кристаллизации. Для альбита эта величина равна 25,4, для анортита 29,0 ккал/моль.

Эти скудные данные не позволяют, однако, рассчитать величину A и ничего не дают для вычисления B и C . Поэтому, как первый этап проверки указанных выше предположений о процессе роста центров кристаллизации, A , B и C в уравнении (2) были вычислены из экспериментальных данных и полученная таким образом кривая для v была сравнена с опытной.

Такие вычисления были произведены для трех плагиоклазов, выделявшихся при кристаллизации разных базальтовых стекол. Плагиоклазы характеризовались процентным содержанием анортитовой молекулы (номер плагиоклаза) в твердом растворе. Они имели состав: № 48: $0,52 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 + 0,48 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; № 40: $0,60 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 + 0,40 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, и № 66: $0,34 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 + 0,66 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

Результаты вычислений представлены графически в виде кривых (рис. 1, 2, 3), причем по оси абсцисс отложена обратная величина абсолютной температуры, T^{-1} , по оси ординат — линейная скорость кристаллизации (л. с. к.) в микронах в минуту. Экспериментальные

данные нанесены светлыми кружками, вычисленные — черным кружками. Полученные таким образом кривые имеют практически совпадающие максимумы и достаточно близки по абсолютной величине значений л. с. к. для подобного рода расчетов.

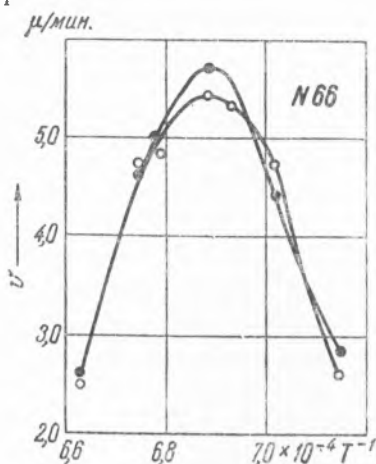


Рис. 3

В табл. 1 приведены значения постоянных A и B для трех плагиоклазов.

Таблица 1

	№ плагиоклаза		
	40	48	66
A	$6,3 \cdot 10^6$	$1,16 \cdot 10^7$	$7,35 \cdot 10^6$
B	$7,5 \cdot 10^4$	$1,26 \cdot 10^5$	$1,09 \cdot 10^5$

Величины A и B близки друг к другу во всех трех случаях, причем B имеет тот же порядок величины, что и энергия активации вязкого течения базальтовых расплавов в области вязко-жидкого состояния.

Зная A , можно вычислить A^* — работу образования двумерного зародыша критического размера, в которую входит величина поверхностного натяжения боковой поверхности зародыша α' и высота этой боковой поверхности a . По аналогии с толщиной жидких слоев, удерживающихся на смачиваемых ими твердых стенках, a можно принять равным 10^{-4} см. В таком случае, вычисления α' дают для этой величины среднее значение для трех плагиоклазов около 3 эрг/см².

Такая величина междуфазного поверхностного натяжения не противоречит имеющимся сейчас ориентировочным оценкам ее на границе расплав — кристаллическая фаза.

Институт геологических наук
Академии наук СССР

Поступило
8 VI 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Я. И. Френкель, ЖЭТФ, 9, 954 (1939). ² M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung, 1939. ³ Н. Н. Сирота, ЖЭТФ, 18, 9, 1136 (1948). ⁴ Я. И. Френкель, Изв. сектора физ.-хим. анализа, 16, 1, 50 (1943).