

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. И. ДАНИЛОВ и А. Г. ПОМОГАЙБО

О КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НАТРИЯ И КАЛИЯ

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

Поведение жидких металлов при переохлаждении и кристаллизации в сильной мере зависит от их чистоты. В отдельных случаях после очистки от механических примесей, а также дезактивации последних удавалось, повидимому, наблюдать кристаллизацию, начинающуюся от центров, возникших флуктуационно в объеме переохлажденного металла (спонтанная кристаллизация) (1). Однако и в этих случаях способы очистки металла от нерастворимых примесей нельзя считать достаточно надежными.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования закономерностей зарождения центров кристаллизации в переохлажденных жидких образцах натрия и калия, подвергавшихся очистке от нерастворимых примесей путем вакуумной перегонки. Исследовавшийся металл перегонялся в стеклянные пирексовые сосудики, отпаивавшиеся также под вакуумом; предварительно весь сосудик тщательно промывался хромпиком и многократно дистиллированной в нем же водой (2).

Таким образом были получены образцы калия и натрия, которые с достаточным основанием следует считать свободными от всякого рода инородных механических примесей, за исключением частичек окислов, которые в той или иной мере образовывались при перегонке и в некоторых образцах легко обнаруживались на поверхности металла. При этом можно было отобрать образцы с разной степенью окисленности поверхности металла — от матовой до зеркальной без каких-либо признаков окислов после многократных операций расплавления и закристаллизовывания, которым они подвергались при проведении измерений. Проверка эффекта перегревов перед переохлаждением показала, что и для калия и натрия перегревы на 30—40° выше точки плавления обеспечивали максимальные переохлаждения.

В дальнейшем перед каждым измерением переохлаждения образец нагревался до 160—170°, выдерживался при этой температуре 5 мин., после чего охлаждался до температуры на 5—10° выше точки кристаллизации, а затем погружался в водяную баню с температурой, отвечающей тому или иному переохлаждению металла. Температура этой бани поддерживалась с точностью $\sim 0,02^\circ$ при помощи ультра-термостата.

Момент внесения образца в термостат фиксировался и измерялось время до того момента, когда констатировалось закристаллизовывание по характерному поведению поверхности металла (еще частично жидкого). Этот промежуток времени τ в первом приближении можно положить состоящим из времени, которое необходимо для принятия

образцом температуры бани (τ_0), и „времени ожидания“ появления первого центра кристаллизации (τ_1) при данной температуре.

Для оценки τ_0 были поставлены специальные опыты. Из соотношения $\tau = \tau_1 + \tau_0$ величина „времени ожидания“ определяется тем более точно, чем больше отношение τ_1/τ_0 . В дальнейшем при расчетах мы использовали и значения $\tau_1 < \tau_0$, поэтому следует иметь в виду, что расчеты эти имеют оценочный характер. Измерения были произведены на большом числе образцов. Оказалось, что интервал, в котором удается проследить за изменением τ_1 , для всех образцов перегнанного натрия и калия очень мал, граница метастабильности, следовательно, выражена резко; при этом с уменьшением окисленности резкость границы метастабильности увеличивается. Существенно также, что предельное переохлаждение увеличивается с повышением чистоты металла. Это особенно хорошо выявляется на натрии, для окисленных образцов которого ΔT не превышало $2,5^\circ$, в то время как для весьма чистых образцов оно достигало $3,5^\circ$.

В табл. 1 приведены результаты измерений для четырех образцов натрия — двух окисленных и двух без признаков окисленности, а также одного образца калия. Значения τ в повторных опытах при одном и том же переохлаждении обнаруживают сильный разброс, что находится в связи с „случайным“ характером отдельных актов появления центров; нижним пределом τ является τ_0 ; в табл. 1 приведены средние значения τ_1 , каждое из которых получено из 20—30 измерений.

Таблица 1

| №№ | Наименование и характеристика образца; состояние поверхности, объем | ΔT в $^\circ C$ | τ в сек. | J | σ в эрг/см ² | K |
|----|---|-------------------------|---------------|------|--------------------------------|---------------------|
| 1 | Натрий, на поверхности окисленные участки; объем $\sim 0,06$ см ³ | 0,90 | 1,54 | 10,9 | 0,4 | 10^4 |
| | | 0,85 | 3,12 | 5,3 | | |
| | | 0,80 | 6,04 | 2,8 | | |
| | | 0,75 | 17,1 | 1,0 | | |
| 2 | Натрий, на поверхности чуть заметные островки окислов; объем $\sim 0,05$ см ³ | 2,55 | 3,5 | 5,7 | 1,0 | 10^6 |
| | | 2,50 | 6,8 | 2,9 | | |
| | | 2,45 | 11,4 | 1,7 | | |
| 3 | Натрий, поверхность без признаков окислов на протяжении всех измерений; объем $\sim 0,01$ см ³ | 3,45 | 2,3 | 43,3 | 2 | 10^{22} |
| | | 3,40 | 8,5 | 11,7 | | |
| | | 3,35 | 17,7 | 5,7 | | |
| | | 3,30 | 94,7 | 1,1 | | |
| 4 | Натрий, поверхность без признаков окислов на протяжении всех измерений; объем $\sim 0,03$ см ³ | 3,55 | 2,7 | 13,3 | 2 | $10^{16} - 10^{13}$ |
| | | 3,50 | 6,9 | 4,8 | | |
| | | 3,45 | 16 | 2,1 | | |
| | | 3,40 | 27 | 1,2 | | |
| 5 | Калий, поверхность без окислов; объем $\sim 0,08$ см ³ | 1,50 | 2,8 | 4,6 | 0,4 | 10^4 |
| | | 1,45 | 6,5 | 1,9 | | |
| | | 1,40 | 14,1 | 0,9 | | |
| | | 1,35 | 17,2 | 0,7 | | |
| | | 1,30 | 35,1 | 0,4 | | |
| | | 1,25 | 76,4 | 0,16 | | |

Если положить, что мы здесь имеем дело с флуктуационным зарождением центров (в объеме жидкости или на поверхности окислов), то при сравнении экспериментальных результатов с теорией следует воспользоваться выражением:

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

где J — число центров, возникающих в единице объема металла за 1 сек. при переохлаждении ΔT ; K — кинетический коэффициент; B — величина, которая может быть вычислена в предположении, например, кубической формы зародыша; σ — в случае спонтанной кристаллизации — поверхностное натяжение на границе жидкость — зародыш.

Если выражение (1) применить к случаю флуктуационного зарождения центров на подложке ⁽⁴⁾, в данном случае на поверхности окислов, то σ будет означать величину, промежуточную между поверхностными натяжениями на границах зародыш — жидкость и зародыш — подложка; при этом чем меньше это последнее, тем меньше будет и σ . В этом случае коэффициент K должен зависеть от величины „активной“ поверхности. Таким образом, когда центры возникают флуктуационно на активной поверхности, то экспериментальная оценка σ и K при помощи (1) может дать меру активности (σ) примесей и их количества (K).

В настоящей работе непосредственно определялось из опыта τ_1 . Если положить скорость зарождения центров кристаллизации J равной $\frac{1}{\tau_1 v} \left[\frac{1}{\text{сек. см}^3} \right]$ и определить зависимость J от ΔT , то окажется возможным произвести оценку величин K и σ для исследовавшихся образцов. Прежде всего заметим, что экспериментальная зависимость логарифма J от $1/\Delta T^2$ для всех образцов (чистых и содержащих окислы) достаточно хорошо представляется прямыми, что говорит о флуктуационном характере зарождения центров в них. По наклону прямых можно оценить $B\sigma^3$ и, следовательно, σ , а по отрезкам, отсекаемым этими прямыми на оси ординат, значения K .

В табл. 1 приведены величины σ и K , вычисленные по кривым зависимости $\ln J$ от $1/\Delta T^2$, для четырех образцов натрия и одного образца калия. Значения σ растут по мере освобождения образцов от окислов, достигая для наиболее чистых (№№ 3 и 4) величины ~ 2 эрг/см². Если сопоставить для всех образцов натрия, с которыми были произведены измерения, вычисленные значения коэффициента K , то окажется, что последние по порядку величины делятся на две группы: 10^3 — 10^6 и 10^{18} — 10^{22} . При этом K , равные 10^{18} — 10^{22} , получаются только для весьма чистых образцов. С уменьшением окисленности поверхности K сперва практически (в пределах ошибок измерения) не изменяется, но затем с переходом к образцам с очень чистой поверхностью оно скачком увеличивается на много порядков и достигает значений 10^{18} — 10^{22} .

Приведенные выше экспериментальные факты позволяют считать, что K порядка 10^3 — 10^6 и малые значения σ отвечают возникновению центров кристаллизации на активной поверхности; в данном случае таковой может быть, повидимому, только поверхность частичек окислов. Поскольку измерения J производились после значительного перегрева образцов выше температуры плавления и поскольку точки на диаграмме $\ln J$ — $1/\Delta T^2$ удовлетворительно укладываются на прямой, можно думать, что в наших опытах определялась скорость флуктуационного зарождения центров, появление которых не связано с предварительной активацией ⁽³⁾ поверхности частичек окислов. Активность тех или иных граней кристаллов окислов естественно отнести за счет структурного и размерного соответствия их с какими-то гранями зародышей. Соответствие в структуре проявляется в нашем случае в малых значениях σ . Этот вопрос в данном сообщении детально не рассматривается.

Для образцов №№ 3 и 4 коэффициент K (по сравнению с окисленными образцами) увеличивается до 10^{18} — 10^{22} ; значения σ для них оказываются максимальными. Все это позволяет полагать, что в об-

разцах №№ 3 и 4 мы уже имеем дело с иным механизмом образования центров. Здесь, вероятно, основную роль играет спонтанное зарождение центров кристаллизации. В этом случае σ должно отвечать границе раздела зародыш — жидкий металл. Заметим, что значения K здесь оказываются близкими (особенно, если учесть энергию активации хотя бы ~ 1000 — 2000 кал/моль) к тем, которые были получены для азобензола, маннита и пиперина. Для калия наблюдались различные переохлаждения от 0 до $1,8^\circ$. Вычисление K для калия всегда давало величины 10^4 — 10^8 . Поэтому даже в случае самых чистых образцов калия, повидимому, мы наблюдали эффект возникновения центров на окислах.

Нами были поставлены опыты с целью показать непосредственное влияние окислов металла на протекание процесса кристаллизации.

При изготовлении стеклянного сосудика для образца натрия № 4 в верхней его части был оттянут волосный капилляр, кончик которого после проведения измерений (приведенных в табл. 1) был пинцетом отломан. После того как в сосуд попала небольшая порция воздуха и на поверхности появились чуть заметные следы окисленности, капилляр был запаян, и для образца снова определялась зависимость J от ΔT .

Совершенно такие же операции были проведены с одним из образцов калия. Оказалось, что окисление образца натрия № 4 вызвало сильное снижение границы метастабильности, при этом значения σ и K оказались равными 0,96 и 10^4 , соответственно, т. е. того же порядка, что и в образцах натрия №№ 1 и 2. Окисление образца калия несколько снизило границу метастабильности, но σ и K изменялись при этом незначительно.

Из приведенных выше опытных данных и оценочных расчетов возможно сделать следующие выводы.

1. При исследовании переохлаждения натрия, окисленного в различной мере, обнаружено сильное влияние окислов натрия на протекание процесса кристаллизации, заключающееся в уменьшении границы метастабильности и размывания интервала кристаллизации.

2. В наиболее чистых образцах достигается максимальное переохлаждение $\sim 3,5^\circ$ с весьма резкой границей метастабильности; выше приведены соображения, позволяющие считать, что при этом имеет место спонтанное зарождение центров кристаллизации. Оценка поверхностного натяжения на границе зародыш — жидкость по зависимости J от ΔT для этого случая дает $\sigma \sim 2$ эрг/см², для коэффициента K получены значения 10^{18} — 10^{22} .

3. Аналогичные расчеты для образцов натрия, содержащих окислы, дают значения K меньше на много порядков. Сильное увеличение скорости зарождения центров кристаллизации при малых переохлаждениях в этих случаях является результатом значительного снижения σ . Для калия наблюдалось зарождение центров, повидимому, только на окислах.

Таким образом, на примере натрия показано, что даже незначительное содержание окислов в металле может чрезвычайно сильно влиять на протекание процесса его кристаллизации, а следовательно, и на формирование литой структуры.

Лаборатория металлофизики
Академии наук УССР, Киев

Поступило
21 VII 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. И. Данилов, ЖЭТФ, 19, 236 (1949). ² В. И. Данилов и Ю. А. Криштал, ЖЭТФ, 19, 304 (1949). ³ В. И. Данилов и Д. С. Каменецкая, ЖЭТФ, 19, 313 (1949). ⁴ В. И. Данилов, О. Д. Козачковский и Я. М. Лабковский, ЖЭТФ, 18, 886 (1948). ⁵ О. Д. Козачковский, Сборн. работ Лаборатории металлофизики АН УССР, 1948.