

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, возникавших 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  $\tau$  в первом приближении можно положить состоящим из времени, которое необходимо для принятия

образцом температуры бани ( $\tau_0$ ), и „времени ожидания“ появления первого центра кристаллизации ( $\tau_1$ ) при данной температуре.

Для оценки  $\tau_0$  были поставлены специальные опыты. Из соотношения  $\tau = \tau_1 + \tau_0$  величина „времени ожидания“ определяется тем более точно, чем больше отношение  $\tau_1/\tau_0$ . 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  $\tau_1$ , 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  $\Delta T$  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  $\tau$  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  $\tau$  является  $\tau_0$ ; в табл. 1 приведены средние значения  $\tau_1$ , каждое из которых получено из 20—30 измерений.

Таблица 1

№№	Наименование и характеристика образца; состояние поверхности, объем	$\Delta T$ в $^\circ C$	$\tau$ в сек.	$J$	$\sigma$ в эрг/см <sup>2</sup>	$K$
1	Натрий, на поверхности окисленные участки; объем $\sim 0,06$ см <sup>3</sup>	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 <sup>3</sup>	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 <sup>3</sup>	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 <sup>3</sup>	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 <sup>3</sup>	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  $\Delta T$ ;  $K$  — кинетический коэффициент;  $V$  — величина, которая может быть вычислена в предположении, например, кубической формы зародыша;  $\sigma$  — 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  $\sigma$  будет означать величину, промежуточную между поверхностными натяжениями на границах зародыш — жидкость и зародыш — подложка; при этом чем меньше это последнее, тем меньше будет и  $\sigma$ . В этом случае коэффициент  $K$  должен зависеть от величины „активной“ поверхности. Таким образом, когда центры возникают флуктуационно на активной поверхности, то экспериментальная оценка  $\sigma$  и  $K$  при помощи (1) может дать меру активности ( $\sigma$ ) примесей и их количества ( $K$ ).

В настоящей работе непосредственно определялось из опыта  $\tau_1$ . 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  $\Delta T$ , то окажется возможным произвести оценку величин  $K$  и  $\sigma$  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  $V\sigma^3$  и, следовательно,  $\sigma$ , а по отрезкам, отсекаемым этими прямыми на оси ординат, значения  $K$ .

В табл. 1 приведены величины  $\sigma$  и  $K$ , вычисленные по кривым зависимости  $\ln J$  от  $1/\Delta T^2$ , для четырех образцов натрия и одного образца калия. Значения  $\sigma$  растут по мере освобождения образцов от окислов, достигая для наиболее чистых (№№ 3 и 4) величины  $\sim 2$  эрг/см<sup>2</sup>. 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  $\sigma$  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  $\sigma$ . 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  $\sigma$  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  $\sigma$  должно отвечать границе раздела зародыш — жидкий металл. Заметим, что значения  $K$  здесь оказываются близкими (особенно, если учесть энергию активации хотя бы  $\sim 1000$ — $2000$  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  $\Delta T$ .

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  $\sigma$  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  $\sigma$  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  $\Delta T$  для этого случая дает  $\sigma \sim 2$  эрг/см<sup>2</sup>, 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  $\sigma$ . 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

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