

УДК 542-65+548.5+539.2+669.0

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик АН УССР В. И. АРХАРОВ, А. В. ГОРОХ,
И. А. НОВОХАТСКИЙ

О ВОЗМОЖНЫХ ПУТЯХ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАСПЛАВОВ

В настоящее время процесс кристаллизации расплавов описывается в основном двумя параметрами: скоростью образования зародышей и скоростью их роста, которые, при прочих равных условиях, лимитируются скоростью теплоотвода от кристаллизующейся системы. При этом постулируется, что по структуре расплав в предкристаллизационный период однороден.

В последние годы стали накапливаться факты о микронеоднородном строении расплавов и о количественном изменении их структурных составляющих — кластеров и разупорядоченной зоны с температурой (¹, ²). Экстраполяционным методом, с привлечением данных по теплофизическим свойствам, найдена температурная зависимость доли кластеров для щелочных металлов (²). Согласно этим данным жидкие щелочные металлы при температуре плавления разупорядочены всего на 30—45%. С повышением температуры степень разупорядочения растет, что сопровождается увеличением энтальпии расплава на величину, соответствующую теплоте разупорядочения кластеров ($\Delta H_{\text{раз}}$). Следовательно, энтальпия жидкости ($\Delta H_{\text{ж}}$) складывается из теплоты плавления ($\Delta H_{\text{пл}}$), теплоты разупорядочения кластеров и теплоты ее нагрева ($\Delta H_{\text{нагр}}$):

$$\Delta H_{\text{ж}} = \Delta H_{\text{пл}} + \Delta H_{\text{раз}} + \Delta H_{\text{нагр}}.$$

Если полностью разупорядоченный расплав охлаждать, то пойдет обратный процесс — процесс образования кластеров с непрерывным выделением теплоты упорядочения. Кластерное упорядочение, таким образом, можно рассматривать как предпереходную стадию общего процесса затвердевания расплава.

Если вместо кривой охлаждения воспользоваться кривой изменения энтальпии расплава с температурой, ход затвердевания изобразится в виде графика, представленного на рис. 1. Анализ этого графика показывает, что превращение расплава в твердое кристаллическое тело может осуществляться тремя путями, в зависимости от характера выделения теплоты кристаллизации.

Первый путь определяется кривой abb' . На отрезке ab идет упорядочение расплава вследствие кластерообразования, с выделением соответствующего количества теплоты. Отрезок bb' — это непосредственно затвердевание, начинающееся при небольшом переохлаждении и идущее

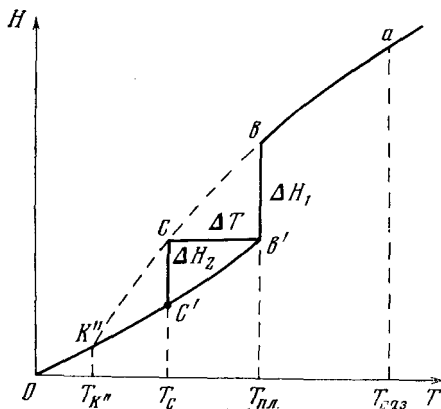


Рис. 1. Возможные пути кристаллизации металлических расплавов. abb' — гетерофазная инициированная кристаллизация, acc' — гетерофазная спонтанная кристаллизация, $abck''$ — моnofазная кристаллизация

обычным путем — путем образования зародышей кристаллической фазы и их роста в изотермических условиях с выделением теплоты кристаллизации (ΔH_1).

Известно, что для одних и тех же веществ температура и характер зародышеобразования бывают различными, в зависимости от стерильности кристаллизующегося расплава, обуславливающей степень его переохлаждения*.

Металлические расплавы, загрязненные посторонними примесями, не могут быть переохлаждены до сколько-нибудь значительных температур

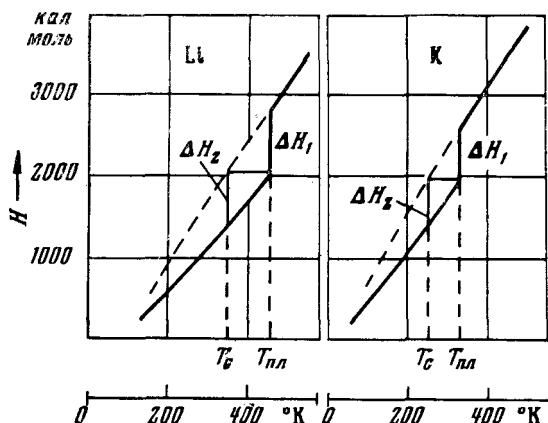


Рис. 2. Графики температурной зависимости энthalпии и теплоты кристаллизации Li и K, построенные по данным ⁽⁴⁾ и по экстраполяционным данным (пунктир). Экстраполяционные данные получены путем вычисления значений переохлажденных расплавов Li и K по уравнениям, предложенным для $T > T_{пл}$ соответствующих металлов ⁽⁴⁾

и начинают кристаллизаться путем гетерогенного, инициированного примесями зародышеобразования. Именно этот путь определяется в нашем случае отрезком bb' и может быть назван гетерофазной инициированной кристаллизацией.

Если те же металлические расплавы очищены от посторонних частиц, главным образом путем дробления расплава на очень мелкие капли, их кристаллизация начинается при больших степенях переохлаждения путем спонтанного или так называемого гомогенного зародышеобразования. Этот путь кристаллизации (рис. 1, acc') мы предлагаем называть гетерофазной спонтанной кристаллизацией.

Гетерофазность в обоих случаях обозначает только то, что кристаллизующая система не однородна, а состоит из кристаллических зародышей и жидкой фазы одного и того же состава.

Для ряда металлов в настоящее время определены температуры гомогенного зародышеобразования, сводка которых имеется, в частности, в монографии ⁽³⁾. Анализ этих данных показывает, что отношение температуры гомогенного зародышеобразования к температуре плавления металлов $(T_{пл} - \Delta T) / T_{пл}$ практически постоянно и составляет $\sim 0,8$.

В связи с этим представляют интерес и результаты, полученные нами при анализе данных по температурной зависимости энthalпии расплавленных и твердых щелочных металлов ⁽⁴⁾ в интервале температур от 1000 до 400° K. Из этих данных и построенных по ним графиков (на рис. 2 в качестве примера приведены два таких графика) следует, что теплота кристаллизации вещества не является постоянной величиной, а зависит от температуры: чем больше переохлаждение кристаллизующегося расплава, тем меньше теплота кристаллизации ($\Delta H_2 < \Delta H_1$). Кроме того, полученные графики свидетельствуют о том, что если кристаллизация расплава начнется с определенной температуры ($T \leq T_c$), то даже в адиабатических условиях закристаллизовавшийся металл нагревается выделившейся теплотой кристаллизации только до $T \leq T_{пл}$.

* Влияния других факторов ^(3, 5) мы здесь не рассматриваем.

Отсюда следует, что ход кристаллизации в этом случае не лимитируется теплопроводом.

Характерно, что отношение температуры T_c к температуре плавления для каждого из щелочных металлов близко к величине 0,8 (Li 0,78; Na 0,75; K 0,77; Rb 0,78; Cs 0,78), получаемой, как уже отмечалось, из экспериментальных данных по спонтанному гомогенному зародышеобразованию в металлических расплавах.

Это дает основание заключить, что указанная температура $T_c \approx 0,8T_{пл}$ является температурой начала спонтанной кристаллизации, не лимитируемой теплопроводом и идущей, вероятно, в режиме превращений, подобных мартенситному.

Третий возможный путь кристаллизации расплава определяется кривой $abck''$ на рис. 1. Это вытекает из следующих рассуждений. Если проэкстраполировать изменение энтальпии расплава от температуры полного разупорядочения ($T_{раз}$) в область глубокого переохлаждения, то при какой-то температуре (T_{kv}) энтальпия расплава сравняется с энтальпией твердого кристаллического тела. Точка, характеризующаяся равенством энтальпий жидкостей и твердого тела, подобна критической в области жидкость — пар и может быть названа второй критической точкой (k''). Следовательно, если в силу каких-либо причин расплав при охлаждении минует точки инициированной и спонтанной кристаллизации, то процесс затвердевания в этом случае будет не изотермическим и теплота кристаллизации будет выделяться во всем интервале температур от температуры полного разупорядочения до температуры второй критической точки. Этот путь кристаллизации можно назвать монофазной кристаллизацией, способной идти только за счет кластерного упорядочения расплава без зародышеобразования в жидкой фазе. Жидкость в этом случае может эволюционно переродиться в твердое кристаллическое тело.

Таким образом, при развитии теории затвердевания расплавов следует учитывать возможность трех путей кристаллизационного процесса:

а) гетерофазной инициированной кристаллизации, вызываемой наличием в расплаве инородных примесей и лимитируемой теплопроводом;

б) гетерофазной спонтанной кристаллизации, идущей самопроизвольно при температуре $T_c \approx 0,8T_{пл}$. Скорость ее не лимитируется теплопроводом;

в) монофазной кристаллизации, идущей путем кластерного упорядочения расплава без зародышеобразования.

При этом теплота кристаллизации металлов не постоянная величина, а зависит от температуры: она уменьшается с ростом переохлаждения расплава и может стать равной нулю во второй критической точке при монофазной кристаллизации.

В обсуждении изложенных представлений плодотворное участие принимал Б. Ф. Белов, за что мы приносим ему свою признательность.

Донецкий физико-технический институт
Академии наук УССР

Поступило
11 V 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Архаров, И. А. Новохатский, ДАН, 185, № 5, 1069 (1969). ² И. А. Новохатский, В. И. Архаров, ДАН, 201, № 4, 905 (1971). ³ Р. Ф. Стрикленд-Констабл, Кинетика и механизм кристаллизации, Л., 1971. ⁴ Э. Э. Шпильрайн, В. А. Фомин и др., Теплофизические свойства щелочных металлов, М., 1970. ⁵ В. М. Глазов, С. Н. Чижевская, Неорганические материалы, 4, № 2, 171 (1968).