

05;12

Дисперсность и кинетика роста кристаллов K_2SO_4 в каплях испаряющегося раствора

© В.Ю. Федоров

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: v.fedorov@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 12 марта 2008 г.)

Исследован рост кристаллов K_2SO_4 в каплях раствора, имеющих различную начальную высоту и испаряющихся в течение различного времени. Получены зависимости размеров кристаллов от времени их роста. Обнаружены три скоростных режима роста кристаллов: быстрый рост кристаллов в пересыщенном растворе, остановка роста в результате полного снятия пересыщения, медленный рост при квазиравновесной концентрации раствора. Подсчитаны значения дисперсности кристаллов, оставшихся на дне капель после полного испарения растворителя. Найдена линейная зависимость дисперсности кристаллов от обратного времени их роста. Оказалось, что дисперсность кристаллов K_2SO_4 и дисперсность дендритов твердого раствора в алюминиевых сплавах имеет аналогичный характер зависимости от обратного времени роста кристаллов.

PACS: 81.10.Dn, 64.70.dg

Введение

Механические свойства металлических изделий, полученных кристаллизацией из расплава, определяются дисперсностью их микроструктуры [1]. Дисперсность микроструктуры изделий из одного и того же сплава может заметно различаться в зависимости от условий кристаллизации [2]. Таким образом, использование определенных условий кристаллизации позволяет получать изделия с совершенно определенными механическими свойствами [3]. Вместе с тем механизм формирования дисперсности кристаллитов в процессе их роста остается не до конца понятным, поскольку наблюдение роста кристаллитов в расплавленном металле без вмешательства в сам процесс просто невозможно, и наблюдается лишь конечный результат кристаллизации в виде той или иной микроструктуры металла. Поэтому наблюдение за ростом неметаллических кристаллов в растворах может оказаться полезным для понимания закономерностей формирования их дисперсности. Это тем более актуально потому, что дисперсность кристаллических продуктов для химической и фармацевтической промышленности [4], производства минеральных удобрений [5], получаемых многообразными методами массовой кристаллизации из растворов [6], также оказывает существенное влияние на многие физические и химические свойства кристаллических продуктов массового производства [6,7]. При этом методы определения дисперсности кристаллов, базирующихся на физических закономерностях роста кристаллов в растворах, например, уравнении материального баланса [8] или различных методах математического моделирования [9], оказались достаточно сложными. Сложности связаны не только с самими вычислительными процедурами, но и с трудностями учета реальных условий массо-

теплообмена в многообразных методах кристаллизации и вариантах кристаллизационных установок.

Простым и удобным методом кристаллизации для исследования дисперсности может стать кристаллизация соли в капле испаряющегося раствора. Это одна из старейших исследовательских методик, которая и в настоящее время с успехом используется для решения задач в различных областях: от иллюстративных методик в преподавании химических дисциплин до кристаллизации в аэрозолях растворов [10] и роста кристаллов в биологических жидкостях [11]. При этом рост кристаллов в испаряющейся капле имеет все признаки массовой кристаллизации [12], но в отличие от промышленных методов происходит в более простых условиях лишь при одном изменяющемся параметре — величине пересыщения раствора. При кристаллизации в капле механизмы и форма роста дендритных кристаллов хлористого аммония [12], тетраоксида углерода [13] и других неметаллических соединений оказываются аналогичными дендритным кристаллам металлов [13], растущих в переохлажденных расплавах. Учитывая известную в литературе аналогию роста дендритных кристаллов металлов и неметаллических соединений, а также одинаковый характер зависимости дисперсности дендритов α — твердого раствора (металл) и частиц кремния (неметалл) от условий затвердевания сплава [2], можно предположить сохранение аналогии в процессах кристаллизации полиэдрических кристаллов солей и металлов.

Целью настоящей работы являются исследование закономерностей роста кристаллов K_2SO_4 в испаряющейся капле первоначально насыщенного раствора, оценка дисперсности полученных кристаллов в зависимости от условий испарения раствора и сравнение этих результатов с зависимостями, полученными для металлов.

Эксперимент

Насыщенный раствор готовился из химически чистой соли K_2SO_4 и дистиллированной воды. Концентрация насыщения при комнатной температуре $20^\circ C$ составляла 10 г соли на 90 г чистой воды [14]. На обезжиренные предметные стекла наносились тонкие кольцевые покрытия одинакового внутреннего диаметра. Эти покрытия служили препятствиями для самопроизвольного растекания капель раствора. На чистые поверхности стекол внутри колец высаживались капли насыщенного раствора с различной высотой. Измерение начальной высоты капель производилось с помощью механического измерительного инструмента с ценой деления 0.02 мм. Поскольку значения высоты капель не превышали половины диаметра их основания, капли можно считать сферическими сегментами. Начальные объемы капель рассчитывались по формуле для сферического сегмента по измеренным диаметрам основания капель и их начальной высоте.

Экспериментальная часть работы заключалась в наблюдении за испаряющимися каплями различной начальной высоты, фотографировании растущих кристаллов через фиксированные промежутки времени, измерениях времени полного испарения капель. Капли первоначально насыщенного раствора испарялись в спокойном воздухе при постоянной температуре. Относительная влажность воздуха в различные дни наблюдений не оставалась постоянной, что сказывалось на скорости испарения исследуемых капель. Меньшая относительная влажность воздуха способствовала большей скорости испарения капель.

Результаты и их обсуждение

1. Зависимость размеров кристаллов от времени их роста

Момент и место возникновения первых кристаллов на дне капли предугадать невозможно. Поэтому фото съемка кристалла начинается с размеров, которые имел кристалл на момент его обнаружения. Многочисленные наблюдения за первыми возникшими кристаллами показали, что все они после некоторого времени роста полностью останавливаются в своем развитии. Дальнейший рост кристаллов возобновляется лишь через несколько минут и происходит с заметно меньшей скоростью. Наблюдения за кристаллами, возникшими после обнаружения самых первых кристаллов, показали аналогичный характер изменения их размеров во времени.

На рис. 1 представлен характерный вид зависимостей длины H и ширины W кристаллов № 1–4 от времени их роста в различных каплях. Все эти кристаллы образовались уже после появления самых первых кристаллов в каплях. Характерной особенностью кривых роста всех кристаллов K_2SO_4 в каплях является присутствие на них трех участков, имеющих различные углы наклона. Таким

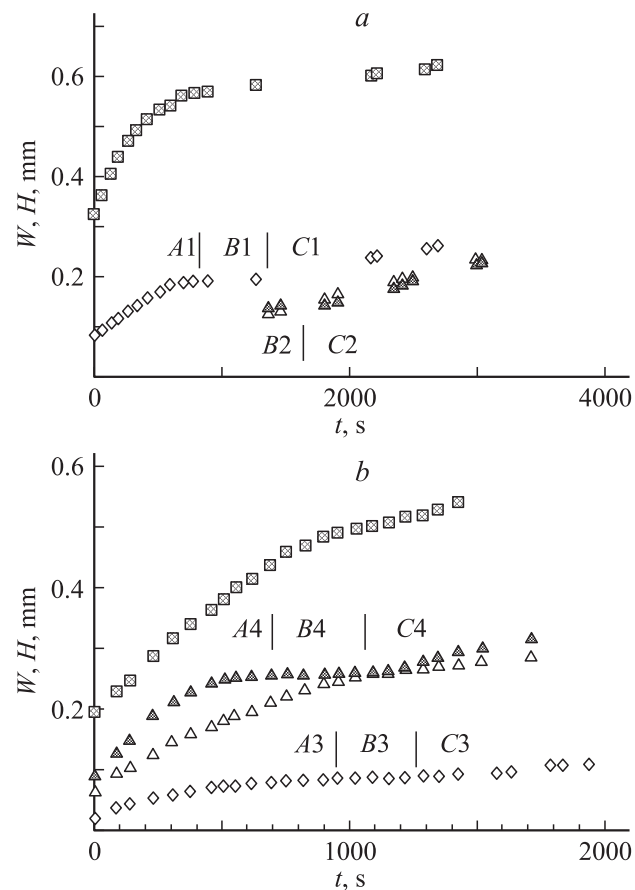


Рис. 1. Зависимость длины H и ширины W соседних кристаллов от времени их роста t в каплях (а) и (б), имеющих одинаковую начальную высоту, но различную интенсивность испарения воды. Буквами А, В, С обозначены границы различных скоростных режимов роста кристаллов, а — \diamond и \triangle — ширина кристаллов № 1 и 2 соответственно; \blacksquare и \blacktriangle — длина кристаллов № 1 и 2 соответственно; б — аналогичные обозначения для кристаллов № 3 и 4 соответственно.

образом, из характерного вида кривых роста следует, что любой кристалл в своем развитии последовательно претерпевает три различных режима роста. А — режим быстрого роста, В — режим остановки в росте, С — режим медленного роста.

Различные моменты зарождения кристаллов по мере испарения капли сказываются на протяженности режимов А и В их роста. Чем позже в растворе зарождается кристалл, тем короче время режимов А и В его роста и тем сильнее проявляется тенденция к остановке роста кристаллов (режим В) только в одном направлении, в другом направлении происходит монотонное уменьшение скорости роста. Остановку роста кристалла только в одном направлении иллюстрируют зависимости для кристаллов № 2–4 на рис. 1. Отследить начальный этап роста кристаллов № 2 не удалось, но в режиме А он должен был иметь большую скорость роста, чем в режиме С. Три режима роста, характерные для всех кристаллов, растущих в капле, являются следствием смены

трех концентрационных режимов раствора в капле по мере ее испарения.

В режиме *A* испарения капли сначала происходит увеличение концентрации раствора и степени его пересыщения за счет постоянного испарения воды, а после возникновения и свободного роста кристаллов в пересыщенном растворе — уменьшение концентрации раствора вплоть до равновесной. При этом на зависимостях величины пересыщения и скорости нормального роста от времени должен наблюдаться максимум. Этот режим роста кристаллов в испаряющейся капле аналогичен основному режиму массовой кристаллизации соли в замкнутом объеме при начальном пересыщении раствора [8]. Разница лишь в том, что при массовой кристаллизации максимальное пересыщение задается сразу за счет переохлаждения насыщенного раствора, а при изотермическом испарении капли максимальное пересыщение достигается за счет непрерывного испарения воды, которое на первых порах не успевает компенсироваться ростом кристаллов соли.

Режим *B* испарения капли интересен тем, что в этом режиме все кристаллы, как самые первые, так и более поздние, полностью или частично останавливаются в своем развитии. На первый взгляд все кажется совершенно понятным: суммарная поверхность растущих кристалликов соли постоянно увеличивается и к определенному моменту испарения капли поглощает весь избыточный объем соли из раствора и уменьшает его концентрацию до равновесной (и начальной). Кристаллы, омываемые насыщенным раствором, расти не должны. Вместе с тем во время остановки роста кристаллов соли поверхность капли продолжает непрерывно терять испаряющуюся воду, что способствует непрерывному пересыщению раствора. Поэтому даже частичная остановка роста кристалла (в одном направлении) кажется не очень понятной. Простое объяснение этого экспериментального факта состоит в том, что концентрации насыщения K_2SO_4 при комнатной температуре отвечает соотношение: одна молекула соли на 87 молекул воды, и при кристаллизации некоторого количества соли в растворе высвобождается в десятки раз большее количество молекул чистой воды, ранее связанных с молекулами соли. В слабо пересыщенных растворах кристаллизация нескольких сотен „лишних“ молекул соли может привести не только к полному снятию пересыщения, но и к некоторому локальному разбавлению раствора до концентрации ниже концентрации насыщения. Локально разбавленный раствор, имеющий меньшую плотность, всплывает к поверхности капли и замещается насыщенным раствором, в котором кристалл расти не может. Аналогичная, но меньшая по времени остановка в росте кристаллов, замечена и при кристаллизации $NaCl$.

Таким образом, наблюдаемая остановка роста кристаллов K_2SO_4 в режиме *B* является следствием локального разбавления раствора в конце предыдущего режима. Через некоторое время в результате продолжа-

ющегося процесса испарения воды с поверхности капли средняя концентрация раствора достигает равновесного значения во всем объеме и продолжает увеличиваться. При этом в капле наступает следующий режим — *C*.

В режиме *C* испарения капли кристаллы конкурируют между собой в поглощении избыточного количества соли, поступающего в объем раствора с его поверхности. В этом режиме объем соли, кристаллизующейся на поверхности всех кристаллов в единицу времени, в точности равен объему избыточной соли, появляющемуся в растворе в результате испарения воды. Процесс роста кристаллов в этом режиме происходит при концентрациях раствора, близких к концентрации насыщения. Как только концентрация раствора, омывающего кристалл, станет больше равновесной, по всей поверхности кристалла пробегает одна или несколько ступенек, поглощающих всю соль из тонкого слоя раствора. На этом рост слоев временно останавливается, пока высвободившаяся вода не заместится пересыщенным раствором, опускающимся из поверхностных слоев капли. В этом режиме рост кристаллов происходит в условиях квазиравновесной концентрации раствора.

2. Дисперсность кристаллов K_2SO_4

Наблюдения за одновременно испаряющимися каплями различной начальной высоты показали, что качественный вывод о дисперсности будущих кристаллов можно сделать до полного испарения растворителя — по моментам обнаружения и размерам первых кристаллов в каплях. Как правило, в каплях с меньшей начальной высотой более мелкие кристаллы и в большем количестве появляются раньше, чем в каплях с большей начальной высотой. И это качественное соотношение размеров кристаллов в каплях различной начальной высоты сохраняется вплоть до полного испарения растворителя из более низкой капли.

Дисперсность кристаллов D находим отношением суммарной площади поверхности всех кристаллов ΣS_i к их суммарному объему ΣV_i . После полного испарения растворителя вся площадь дна бывшей капли с кристаллами последовательно фотографируется под микроскопом. На полученных снимках всей площади дна капли можно увидеть проекцию каждого кристалла на плоскость подложки или плоскость наблюдения микроскопа. Площади отдельных кристаллов на плоскости подложки ΣF_i находим методом планиметрии [1]. Суммарную площадь поверхности кристаллов ΣS_i находим как $\Sigma S_i = 3 \Sigma F_i$. Величина коэффициента 3 выбрана для наиболее простой формы кристаллов и является приближенной. Значение коэффициента формы при необходимости можно уточнить, но это не повлияет на характер зависимости суммарной площади поверхности кристаллов от условий кристаллизации. Суммарный объем кристаллов на дне капли ΣV_i всегда равен объему соли, растворенной в капле с известной начальной

высотой

$$\Sigma V_i = V_h C_0 / \rho,$$

где V_h — начальный объем капли насыщенного раствора с концентрацией C_0 , ρ — плотность соли. Значение V_h рассчитывается по формуле для сферического сегмента

$$V_h = \pi h(3a^2 + h^2)/6,$$

где h — начальная высота капли, a — радиус основания капли.

Из исследований зависимости размеров кристаллов от времени их роста следует, что кривые роста (рис. 1) заметно различаются не только у соседних одновременно растущих кристаллов, но и у всех последующих кристаллов, возникающих в несколько изменившихся в сравнении с первыми кристаллами условиях. Таким образом, дисперсность каждого кристалла, выросшего на дне капли, является итогом неповторимой индивидуальной истории его роста. Понятно, что рассчитать дисперсность каждого отдельного самопроизвольно возникшего кристалла практически невозможно, поскольку заранее неизвестны время зарождения кристалла и величина пересыщения раствора, которая в свою очередь зависит от количества ранее возникших кристаллов и времени их роста.

Вместе с тем величина дисперсности $D = \Sigma S_i / \Sigma V_i$ для всех кристаллов в капле является характеристикой и некоторого одиночного кристалла, имеющего совершенно определенные размеры. Если бы все кристаллы в капле имели одинаковую форму и размеры, дисперсность D была бы равна дисперсности одного кристалла. В реальных условиях дисперсность D будет иметь значение, лежащее в интервале между максимальным и минимальным (для самых мелких и самых крупных кристаллов) и будет стремиться к дисперсности примерно одинаковых кристаллов, представленных в наибольшем количестве. Поэтому величину подсчитанной дисперсности D интересно сопоставить со временем роста t самых первых кристаллов. Время t отсчитывается от момента обнаружения самых первых кристаллов до момента полного испарения растворителя.

На рис. 2 представлена зависимость дисперсности кристаллов D от величины $1/t$, где t — время роста первых кристаллов в каплях, имеющих различную начальную высоту либо различную интенсивность испарения. Из рис. 2 видно, что дисперсность кристаллов, сформировавшихся в различных условиях, определяется главным образом временем их роста

$$t(D - D_0) = k, \quad (1)$$

где k — коэффициент пропорциональности между дисперсностью кристаллов и обратным временем их роста, является константой для данной соли; D_0 — постоянная величина для исследуемой соли, отвечает минимальной дисперсности кристаллов при бесконечном времени роста в естественных условиях — без добавления новых

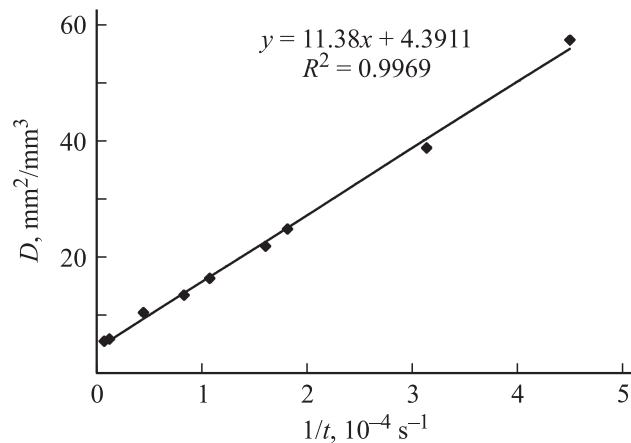


Рис. 2. Зависимость дисперсности кристаллов D (после полного испарения растворителя из капель с различной начальной высотой или интенсивностью испарения) от обратного времени роста $1/t$ кристаллов.

порций пересыщенного раствора, затравочных кристаллов и других технологических приемов.

Оказалось, что зависимости (1) дисперсности кристаллов сульфата калия и дисперсности микроструктур алюминиевых сплавов от времени затвердевания [2] имеют аналогичный характер. Поэтому и процессы формирования дисперсности кристаллов соли в результате полного испарения растворителя можно считать аналогичными процессам, происходящим при затвердевании металлических сплавов.

Время роста кристаллов зависит от начальной высоты капли и интенсивности испарения растворителя. Чем выше интенсивность испарения растворителя, тем меньше время полного испарения капли и время роста кристаллов, тем выше дисперсность конечных кристаллов. Увеличение начальной высоты капли (и ее объема) при постоянной интенсивности испарения воды приводит к увеличению длительности полного испарения капли и времени роста кристаллов, в результате чего кристаллы получаются более крупными и с меньшей дисперсностью, чем кристаллы в более низких каплях. Таким образом, интенсивность испарения воды и начальная высота капли оказывают противоположное влияние на время роста кристаллов и их дисперсность. Интенсивность испарения воды и начальная высота капли в конечном счете определяют скорость приращения концентрации соли в растворе. Скорость приращения концентрации характеризует количество избыточной соли, появляющейся в единице объема раствора в единицу времени за счет испарения воды — по сути это величина потока избыточной соли, приходящего в единицу объема раствора за единицу времени.

На увеличение потока избыточной соли за счет повышения интенсивности испарения воды либо за счет уменьшения начальной высоты капли, раствор „реагирует“ выделением большего количества кристаллов мень-

ших размеров с большей суммарной площадью поверхности и дисперсностью. Уменьшение потока избыточной соли (скорости приращения концентрации) приводит к появлению меньшего количества более крупных кристаллов с меньшей суммарной площадью поверхности и меньшей дисперсностью, как самых первых, так и конечных кристаллов. Таким образом, величина суммарной площади поверхности раздела фаз кристалл–раствор напрямую зависит от величины потока избыточной соли в раствор.

Для объяснения аналогичного принципа формирования дисперсности микроструктур в металлических сплавах (чем больше величина теплового потока, тем больше величина суммарной площади поверхности раздела твердой и жидкой фазы, тем выше дисперсность микроструктуры) было высказано предположение о существовании некоторого физического ограничения на растущей поверхности твердого тела [2]. Предполагалось, что на единицу поверхности твердого тела в единицу времени не может конденсироваться больше определенного количества новой твердой фазы. Это предположение тождественно тому, что на растущей поверхности металлических кристаллитов плотность потока конденсирующейся твердой фазы не может быть больше определенной величины.

После того как для соседних кристаллов K_2SO_4 , одновременно растущих в каплях, были получены различные экспериментальные зависимости размеров кристаллов от времени их роста, стало очевидно, что гипотеза о максимальной плотности потока соли на растущей поверхности кристалла не подтверждается. Индивидуальные особенности роста каждого отдельного кристалла и их прохождение через три скоростных режима роста вносят дополнительные трудности в решение теоретической задачи нахождения дисперсности кристаллов после полного испарения растворителя.

Вместе с тем простота и одинаковый характер экспериментальных зависимостей (1) дисперсности неметаллических и металлических кристаллов от времени их роста дают веское основание считать, что решение этой задачи существует и должно быть одинаково простым как для кристаллов солей, так и для металлических кристаллов.

Заключение

Последовательное изменение концентрации раствора и скорости роста кристаллов в испаряющейся капле качественно похоже на основные этапы затвердевания металлических отливок [15]: полное снятие переохлаждения в расплаве за счет выделения теплоты кристаллизации, замедление или кратковременная остановка роста дендритов [16], дальнейшая кристаллизация при равновесной температуре.

Кривые роста и дисперсность каждого отдельного кристалла определяются индивидуальной историей их

роста. Дисперсность всех кристаллов D , выросших после полного испарения растворителя, стремится к дисперсности кристаллов примерно одинаковых размеров, представленных в наибольшем количестве. Дисперсность D кристаллов K_2SO_4 имеет линейную зависимость от обратного времени их роста. Простота и одинаковый характер экспериментальных зависимостей дисперсности неметаллических и металлических кристаллов [2] от времени их роста позволяют считать, что и механизм формирования дисперсности должен быть одинаковым как для кристаллов солей, так и для металлических кристаллов.

Список литературы

- [1] Салтыков С.А. Стереометрическая металлография. М.: Металлургия, 1970. 376 с.
- [2] Федоров В.Ю. // Изв. РАН. Сер. физ. 2004. Т. 68. № 6. С. 859–864.
- [3] Федоров В.Ю. // Изв. РАН. Сер. физ. 2004. Т. 68. № 6. С. 865–870.
- [4] Vekilov P.G. // Crystal Growth & Design 2007. Vol. 7. N 12. P. 2796–2810.
- [5] Трейбус Е.Б. Кинетика роста и растворения кристаллов. Л.: Изд-во ЛГУ, 1979. 248 с.
- [6] Клубович В.В., Толочко Н.К. Методы выращивания кристаллов из растворов. Минск: Наука і тэхніка, 1991. 296 с.
- [7] Хамский Е.В. Кристаллические вещества и продукты. М.: Химия, 1986. 286 с.
- [8] Хамский Е.В. Кристаллизация из растворов. Л.: Наука, 1967. 150 с.
- [9] Веригин А.Н., Щупляк И.А., Михалев М.Ф. Кристаллизация в дисперсных системах. Л.: Химия, 1986. 248 с.
- [10] Васильев Д.Д. // Теплофизика и аэромеханика. 2005. Т. 12. № 3. С. 465–470.
- [11] Тарасевич Ю.Ю. // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 5. С. 123–125.
- [12] Шубников А.В., Парвов В.Ф. Зарождение и рост кристаллов. М.: Наука, 1969. 74 с.
- [13] Галенко П.К. Автореферат... д.физ.-мат. наук. Ижевск, 2006. 42 с.
- [14] Перельман В.И. Краткий справочник химика. М.: ГХИ, 1955. 560 с.
- [15] Гуляев Б.Б. Теория литейных процессов. Л.: Машиностроение, 1976. 216 с.
- [16] Ильинский В.А., Костылева Л.В., Горемыкина С.С. и др. // Металлы. 2005. № 6. С. 66–70.