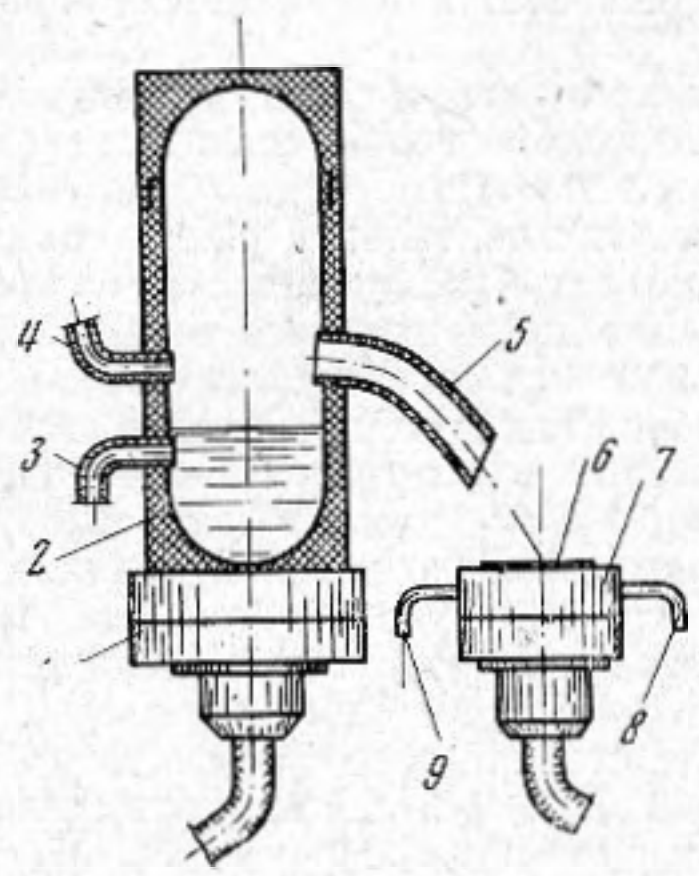
УДК 534.29

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА ПРОЦЕССЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В КАПЕЛЬКАХ АЭРОЗОЛЯ

В. К. Беляев, И. И. Решетняк

В последних работах [1—4] по исследованию кинетики и природы туманообразования при ультразвуковом распылении жидкостей показано, что образующийся при этом аэрозоль имеет высокодисперсную однородную структуру. Эти свойства аэрозоля весьма существенны при исследовании кинетики кристаллизации в капельках растворов и расплавов под действием ультразвука.

Вопросы влияния ультразвука на процессы кристаллизации, протекающие в больших объемах растворов и расплавов, подробно рассмотрены в работах [5, 6] и др. Установлено, что ультразвуковое поле способствует образованию более дисперсных и однородных поликристаллических структур в расплавах, а при росте кристаллов в растворах способствует увеличению скорости роста.



Фиг. 1

Вопросу влияния ультразвука на процессы кристаллизации в капельках расплава и раствора посвящены соответственно работы [7, 8] и др., в которых показаны некоторые особенности зарождения и роста кристаллов в малых объемах.

Нами была поставлена задача выявления особенностей интегрального процесса кристаллизации в капельках аэрозоля (тумана) растворов в ультразвуковых полях. Для исследования использовались капельки аэрозоля, образованные при ультразвуковом распылении растворов. Выбор ультразвукового способа распыления был обусловлен прежде всего тем, что в этом случае относительно легко можно получить структурно однородный аэрозоль, скорость потока которого можно варьировать в широких пределах, переходя от озееновского гидродинамического режима к стоксовскому и наоборот. Кроме того, при ультразвуковом распылении происходят интенсивное перемешивание раствора и разрушение зародышей без использования каких-либо дополнительных устройств.

Эксперименты проводились на установке, схематически изображенной на фиг. 1. На поверхность излучателя ультразвука *1* помещался концентратор ультразвука *2* с исследуемым раствором. Концентратор соединялся гибким шлангом *3* с дополнительным сосудом, с помощью которого регулировался уровень раствора. В патрубок *4* вводился слабый поток отфильтрованного воздуха для выдувания тумана из ультразвукового фонтана через выводной патрубок *5*. У выводного патрубка располагалась термостатированная подложка *6*, представляющая собой стеклянную пластинку толщиной 0,15 *мм*. Пластинка помещалась либо непосредственно на поверхность излучателя, либо на промежуточную стеклянную прямоугольную пластинку толщиной 5 *мм*. Акустический контакт во всех случаях осуществлялся касторовым маслом. Термостатирование подложки осуществлялось водой, пропускаемой через патрубки *8* и *9* излучателя *7*. Термостатирование введено для приведения системы к идентичным температурным условиям при постановке контрольных испытаний на неозвучиваемой подложке. Измерение температуры производилось микротермопарами. В излучателе *1* была применена керамика $BaTiO_3$ с собственной частотой $2{,}5 \cdot 10^6$ *гц*, в излучателе *7* — кристаллы кварца (срез Кюри) с собственными частотами $1 \cdot 10^6$ и $2{,}5 \cdot 10^6$ *гц*.

Проведение экспериментов сводилось к следующему. Уровень раствора исследуемого вещества устанавливался в области фокуса концентратора ультразвука. Затем на излучатель *1* подавалось высокочастотное напряжение, величина которого регулировалась до получения максимального туманообразования. Туман выдувался из патрубка *5* и оседал на подложку в виде мелких капелек, в которых и исследовалась кинетика кристаллизации. Наблюдения проводились под микроскопом по методике, описанной в работе [8]. В экспериментах с растворами всех исследованных веществ подложка находилась в потоке тумана (аэрозоля) от долей секунды до 5 *сек*. Генератор излучателя *7* включался за 2 *мин* перед началом обдувания для установления стабильного температурного режима подложки и выключался после полной кристаллизации осадка. При исследовании кинетики кристаллизации в контрольных неозвучиваемых образцах этот генератор, естественно, не включался. Таким образом, можно было наблюдать кинетику кристаллизации в осевших капельках как на неозвучиваемой, так и на озвучиваемой подложках.

Интенсивность ультразвукового поля, в котором исследовалась кинетика кристаллизации, была несколько ниже порога кавитации трансформаторного масла. Эксперименты проводились на водных, за исключением CHI_3, растворах веществ (концентрация 25%) всех кристаллографических систем.

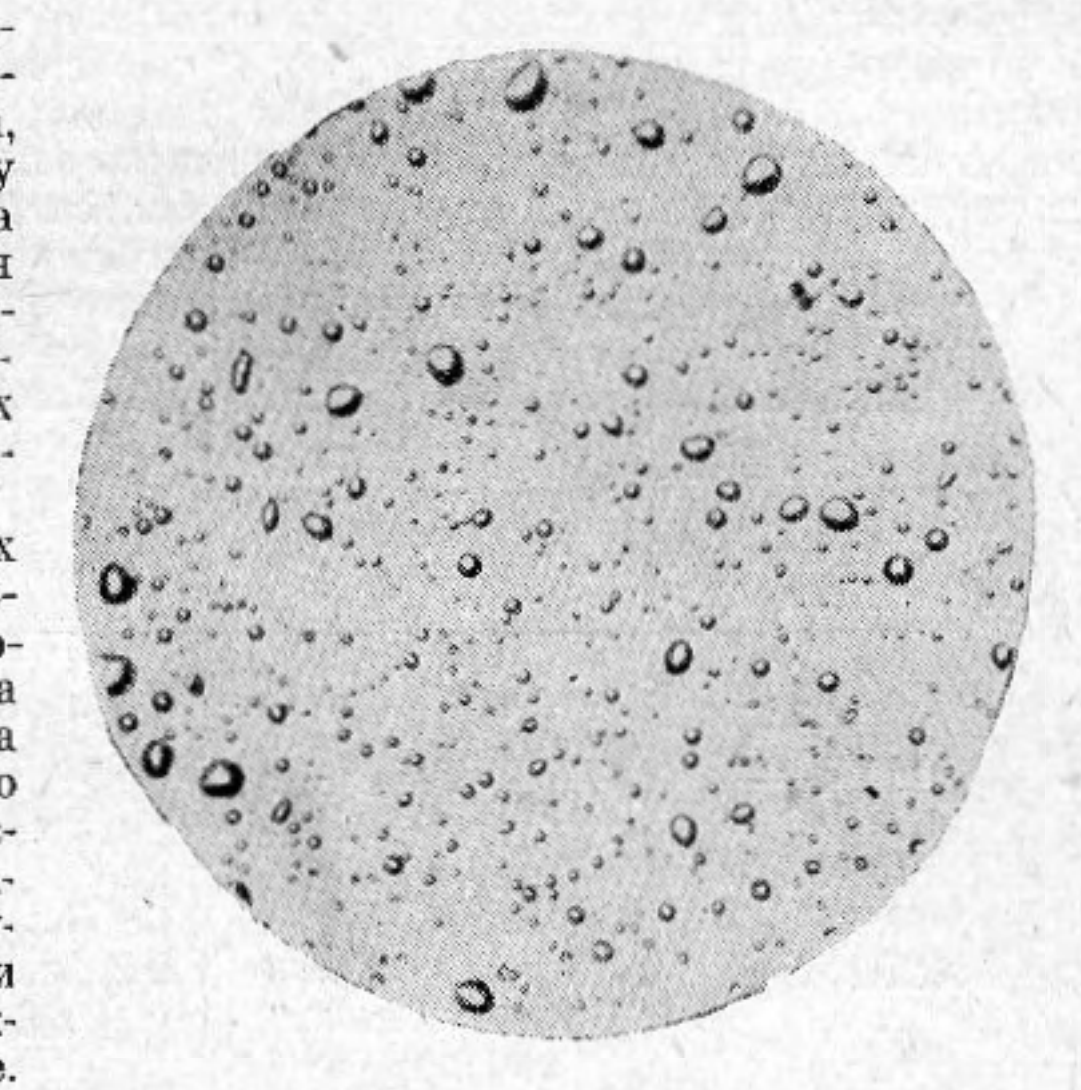
На фиг. 2 (увеличение 31) в качестве примера показана типичная картина распределения капелек раствора, осевших на озвучиваемую подложку после ее пребывания в потоке тумана в течение 5 *сек*. В процессе оседания капелек тумана наблюдалась их коагуляция на поверхности подложки. Какого-либо отличия в структуре осевших капелек при переходе от одного вещества к другому не наблюдалось.

Структура кристаллов, выросших на озвучиваемой подложке, у всех исследованных веществ отличалась высокой дисперсностью и однородностью. На фиг. 3 (увеличение 31) показана область подложки, на которой четко выражена граница между мелкодисперсным и крупнодисперсным участками. Участок мелкодисперсной структуры образовался на озвучиваемой части подложки, а крупнодисперсной структуры — на неозвучиваемой части, т. е. на части поверхности подложки, выходящей за пределы границы промежуточной среды, находящейся на поверхности излучателя. Приведенный пример структуры (вещество $KClO_3$) характерен для всех исследованных нами веществ. При этом кристаллы с правильными огранениями никогда не наблюдались на озвучиваемой части подложки и всегда наблюдались на неозвучиваемой части. При интенсивности ультразвукового поля выше порога кавитации кристаллизация растворов некоторых веществ начиналась в капельках тумана над поверхностью подложки, что при наблюдении в микроскоп обнаруживалось в виде своеобразного «снегопада». Это характерно для веществ CHI_3, $KClO_3$, $B(OH)_3$, $Pb(NO_3)_2$, NH_4Cl. Кристаллики «снега» обладали высокой дисперсностью.

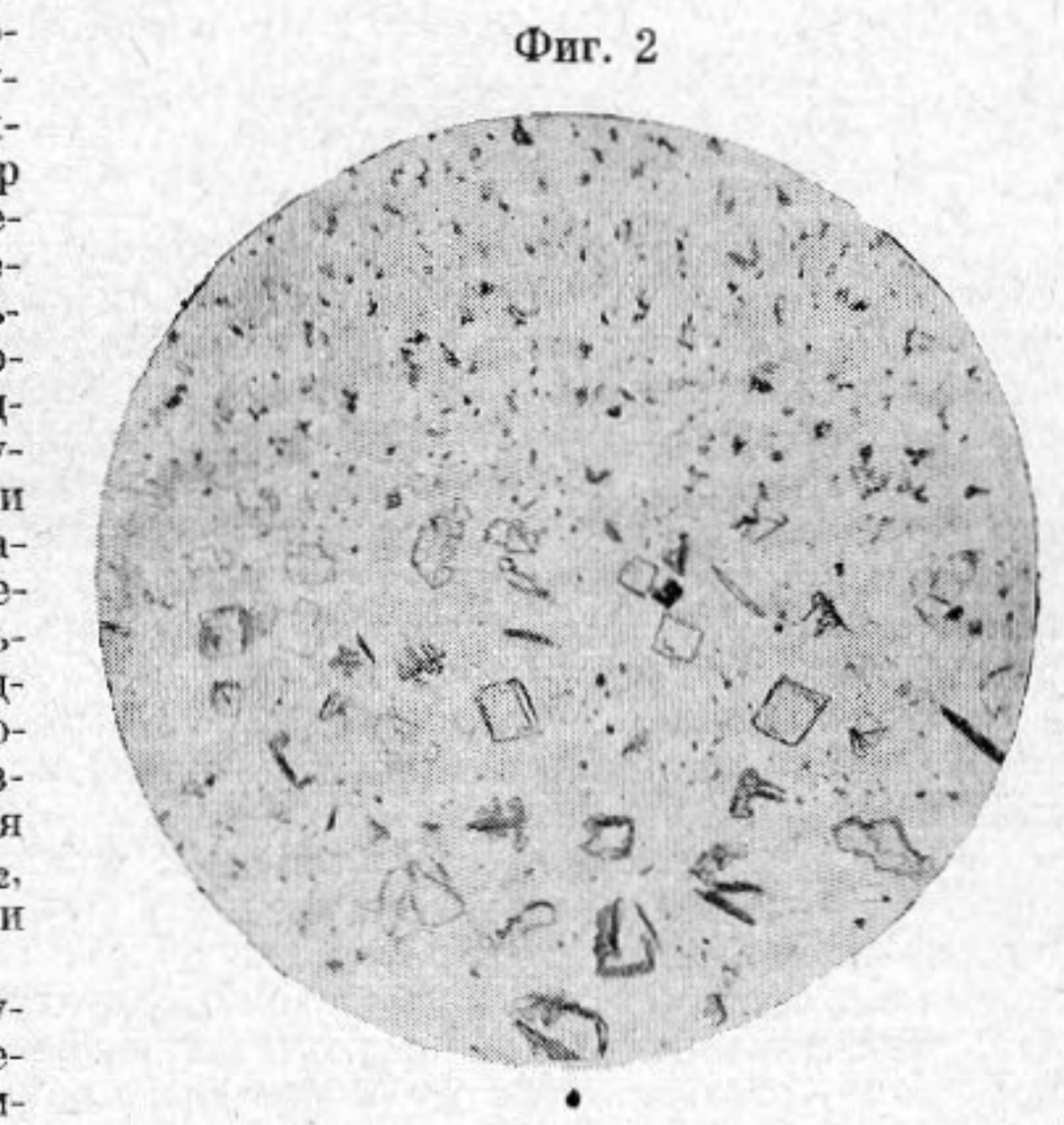
При переходе от частоты ультразвука $1 \cdot 10^6$ *гц* к частоте $2{,}5 \cdot 10^6$ *гц* существенных изменений в структуре и кинетике кристаллизации обнаружено не было.

В процессе эксперимента регистрировалось время кристаллизации растворов веществ на озвучиваемой подложке, которое сравнивалось с временем кристаллизации на контрольной неозвучиваемой подложке. Соответственные результаты приведены в таблице.

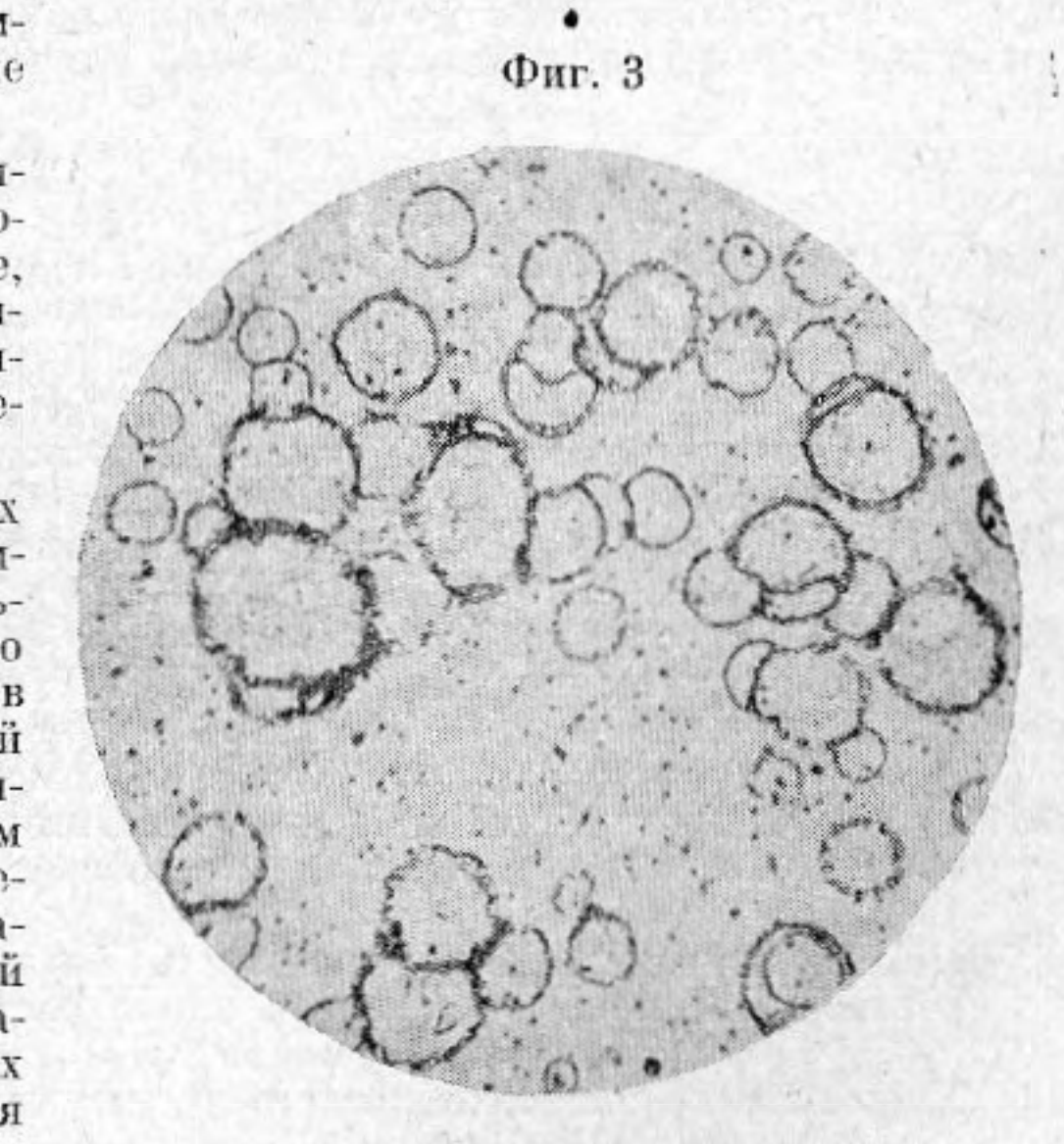
Из таблицы видно, что для всех испытанных веществ время кристаллизации на озвучиваемой подложке меньше, чем на неозвучиваемой. Однако ускоряющее действие ультразвука в пределах одной кристаллографической системы и даже одной пространственной группы различно. С повышением кристаллографической симметрии вещества ускоряющее действие ультразвукового поля проявляется в большей степени. Большое время кристаллизации на неозвучиваемой подложке таких веществ, как $NaBr$, $NaNO_2$, объясняется их высокой гигроскопичностью. Следует отметить, что нам не удалось



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4

обнаружить существенной зависимости структуры озвучиваемых образцов от концентрации растворов; однако такая зависимость наблюдалась в неозвучиваемых образцах, в которых с повышением концентрации раствора правильность огранения нарушалась. Вместе с тем, нам не удалось закристаллизовать в ультразвуковом поле растворы кристаллогидратов, таких, как сегнетовая соль, алюмокалиевые квасцы, гипосульфит, водные соли никеля, молибдена, хрома и др. Растворы этих веществ при самых различных режимах облучения образовывали аморфные структуры.

Вещество	Кристаллографическая система	Пространственная группа	Время кристаллизации на неозвучиваемой подложке, *сек*	Время кристаллизации на озвучиваемой подложке, *сек*
$NaCl$	Кубическая	$Fm\,3m$	27	3,5
$Ba(NO_3)_2$	»	$Pa\,3$	55	16
NH_4Cl	»	$Pm\,3m$	15	5
$Pb(NO_3)_2$	»	$Pa\,3$	6	3
$NaBr$	»	$Fm\,3m$	120	16
$CO(NH_2)_2$	Тетрагональная	$P\,\bar{4}\,2C$	60	9
CHI_3	Гексагональная	$P\,6_3$	1	Менее 0,5
KNO_3	Ромбоэдрическая	$R\,3m$	25	7
$AgNO_3$	Ромбическая	$P\,222$	13	11
$NaNO_2$	»	$Im\,2m$	150	18
$KClO_3$	Моноклинная	$P\,2_1/m$	15	6
$B(OH)_3$	Триклинная		11	5

Нами были проведены также эксперименты по выяснению влияния температурного поля на кинетику кристаллизации в капельках тумана с целью выделения теплового действия ультразвукового поля. Для этого температура неозвучиваемой подложки подбиралась такой, при которой скорость кристаллизации раствора была равна скорости кристаллизации его в ультразвуковом поле. Соответствующее повышение температур для различных веществ лежало в интервале от 3 до 10°. На фиг. 4 представлена структура закристаллизовавшихся капелек $KClO_3$, образованная в температурном поле. Этой структуре присуща высокая неоднородность и, кроме того, в ней можно выделить кристаллики с правильными огранениями. Сравнивая структуры $KClO_3$ облученного и необлученного образцов с его структурой, полученной в соответствующем температурном поле, можно заключить, что влияние ультразвукового поля на процесс кристаллизации не может быть сведено к его тепловому действию.

В заключение следует отметить, что действие ультразвукового поля на кинетику кристаллизации в малых объемах растворов всех кристаллографических систем, за исключением кристаллогидратов, сводится к четко выраженному ускорению процесса кристаллизации и к диспергированию структуры. Последнее обстоятельство обусловлено селективным действием ультразвукового поля на границу раздела растущий кристалл — раствор. Этим же может быть объяснено отсутствие кристалликов с правильными огранениями на озвучиваемой подложке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Д. Розенберг, О. К. Экнадиосянц. О кинетике ультразвукового туманообразования. Акуст. ж., 1960, 6, 3, 370—373.
2. Б. И. Ильин, О. К. Экнадисянц. К вопросу о природе распыления жидкостей в ультразвуковом фонтане. Акуст. ж., 1966, **12**, 3, 310—318.
3. О. К. Экнадиосянц. О распылении жидкости низкочастотными ультразвуковыми колебаниями. Акуст. ж., 1966, **12**, 1, 127—129.
4. Folger H. Scott, Klaus D. Timmerhaus. Ultrasonic atomization studies, J. Acoust. Soc. America, 1966, **39**, 3, 515—518.
5. А. П. Капустин. Экспериментальное исследование влияния ультразвука на кинетику кристаллизации. Изв. АН СССР, сер. физ., 1950, **14**, 3, 357—365.
6. А. П. Капустин, В. Е. Каваляйте. Рост кристаллов алюминиевых квасцов в ультразвуковом поле. Кристаллография, 1961, **6**, 5, 805—807.
7. М. С. Цедрик. Изучение кристаллизации бетола и азобензола методом малых капель. Сб. «Кристаллизация и фазовые переходы», Минск, Изд-во АН БССР, 1962, 71—73.
8. В. К. Беляев, И. И. Решетняк. Влияние ультразвука на процессы роста и растворения монокристаллов в капле раствора. Акуст. ж., 1966, **12**, 3, 367—369.

Кировоградский филиал
Харьковского политехнического института
им. В. И. Ленина

Поступило в редакцию
4 февраля 1967 г.