

УДК 534.29

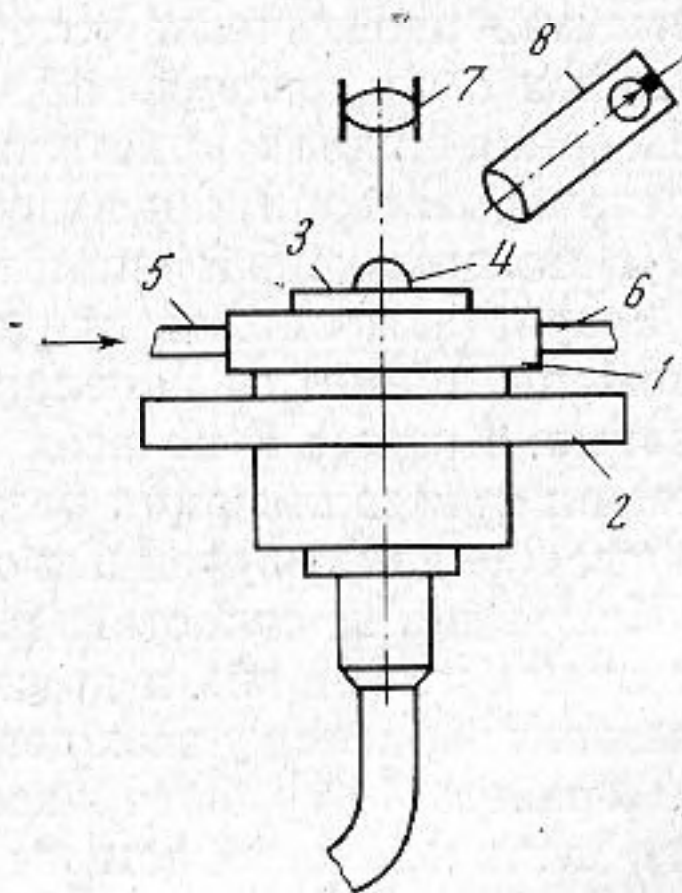
О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАЗВУКА НА КИНЕТИКУ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В МАЛЫХ ОБЪЕМАХ РАСТВОРОВ

И. И. Решетняк

Исследовано влияние ультразвука на кинетику кристаллизации в малых объемах водных растворов веществ высшей, средней и нижней кристаллографических систем. Установлен характер влияния ультразвука на кинетику кристаллизации в зависимости от размеров капелек, а также от кристаллографических параметров решеток. Приведены графики, характеризующие кинетику кристаллизации озвученных и незвученных растворов для шести веществ.

Изучение кинетики кристаллизации при малых объемах кристаллизующихся систем, особенно при воздействии внешних факторов, например ультразвука, важно как с теоретической точки зрения, так и для прикладных задач. В настоящее время хорошо изучено ускоряющее действие ультразвука на рост и растворение кристаллов в больших объемах растворов [1—4], диспергирующее его действие при массовой кристаллизации больших объемов растворов и расплавов [5, 6], и некоторые другие эффекты, имеющие место также в больших объемах. Вместе с тем известно [7], что с уменьшением размеров кристаллизующихся систем кинетика кристаллизации существенно изменяется, поэтому естественно предположить, что при этом будет изменяться и характер влияния ультразвука на кристаллизационные процессы. В работах [8, 9] исследованы процессы кристаллизации в малых объемах растворов методом капель, взвешенных в масле; однако этот метод мало пригоден для непосредственного наблюдения кинетики кристаллизации под микроскопом, особенно при наложении ультразвукового поля. Метод работы [10], посвященной исследованиям особенностей кристаллизации в малых объемах расплавов, также мало пригоден для микроскопических исследований в ультразвуковых полях.

Ниже приводятся результаты экспериментов по изучению влияния ультразвука на кристаллизацию в малых объемах, проведенные с шестью веществами, кинетика кристаллизации которых из водных растворов типична для подавляющего большинства веществ с близкими кристаллографическими структурами. Из веществ высшей, кубической кристаллографической системы рассмотрены NaCl, KCl и KBr, из средней, тригональной системы, — KNO_3 , из нижней, ромбической системы, — $NaNO_3$ и из нижней, моноклинной системы — $KClO_3$.



Фиг. 1. Схема экспериментальной установки

Схема установки представлена на фиг. 1. Излучатель 1 укреплялся на переоборудованном предметном столике 2 микроскопа ПМТ-2. На поверхность вибрирующей подложки 3 помещалась капля исследуемого раствора 4. В качестве подложек применялись тонкие стеклянные пластинки и пластинки мусковита. Преобразующими элементами в излучателе служили пластинки кварца X-среза и пластинки керамики ЦТС с собственными частотами 1, 2 и 2,5 Мгц. Для создания акустического контакта между излучателем и подложкой использовалось касторовое масло. Путем перемещения предметного столика вместе с излучателем капля исследуемого раствора подводилась под объектив 7 микроскопа. Для наблюдения в отраженном свете за процессом кавитации в объеме капельки [11] кроме основного осветителя микроскопа ПМТ-2 применялся дополнительный боковой осветитель 8, направление освещения можно было изменять. Через патрубки 5 и 6 излучателя пропускалась вода от термостата с целью поддержания одинакового теплового режима в различных опытах. Концентрация растворов исследуемых веществ при 20° С (в весовых процентах) была следующей: NaCl — 15,3%, KCl — 14,7%, KBr — 24,6%, KNO₃ — 13,7%, NaNO₃ — 33% и KClO₄ — 3,5%. Выбор такой низкой концентрации обусловлен тем, что только в этом случае ультразвук может эффективно воздействовать на все кристаллизационные процессы, начиная с кристаллического зародышеобразования в скрытый или латентный период и до окончания видимой кристаллизации. Амплитуда колебаний подложки во всех опытах поддерживалась на таком уровне, чтобы в объеме капельки наблюдалась слабая кавитация, соответствующая припороговой области. Порог кавитации определялся визуально по характерным движениям пузырьков внутри капельки [11, 12], вызывающим на ее поверхности мерцание световых бликов от основного или вспомогательного осветителя. Относительная влажность окружающего воздуха поддерживалась при проведении опытов на уровне 60% при 20° С.

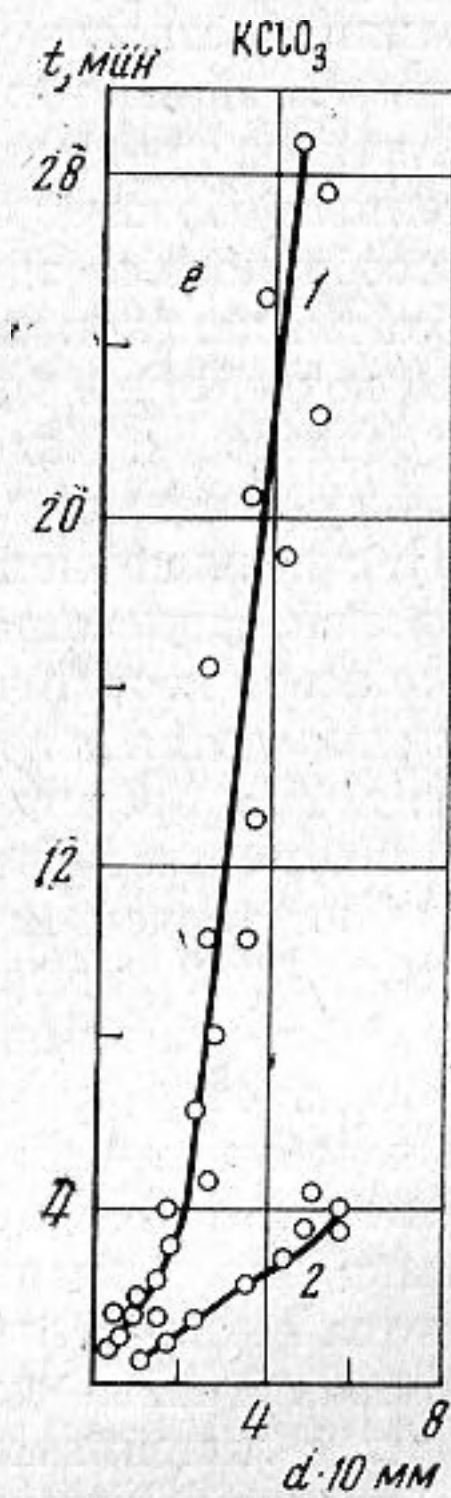
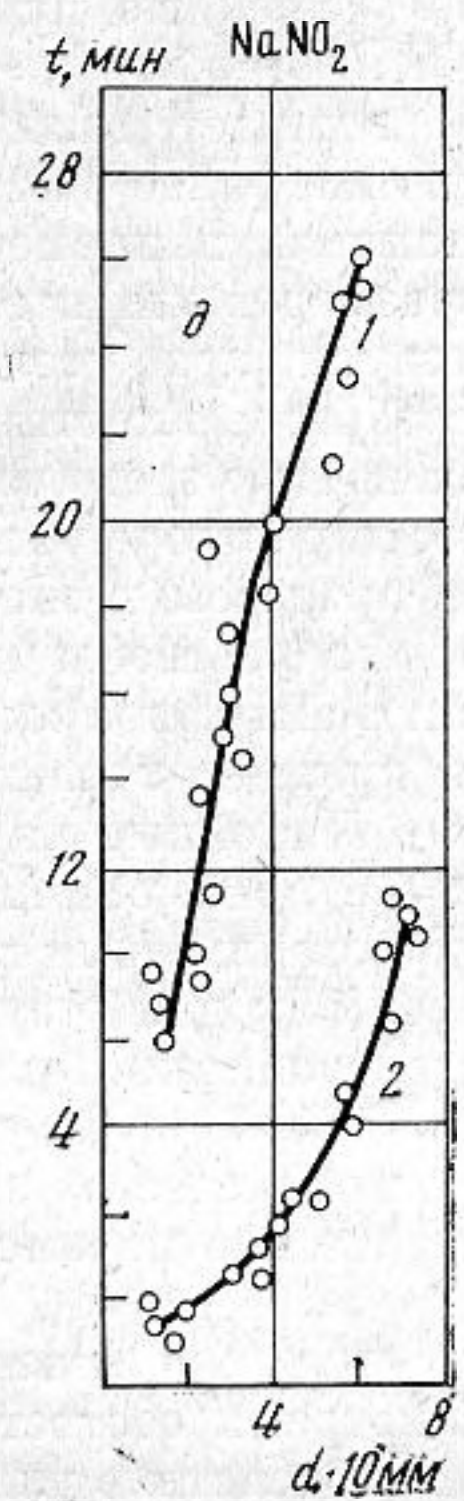
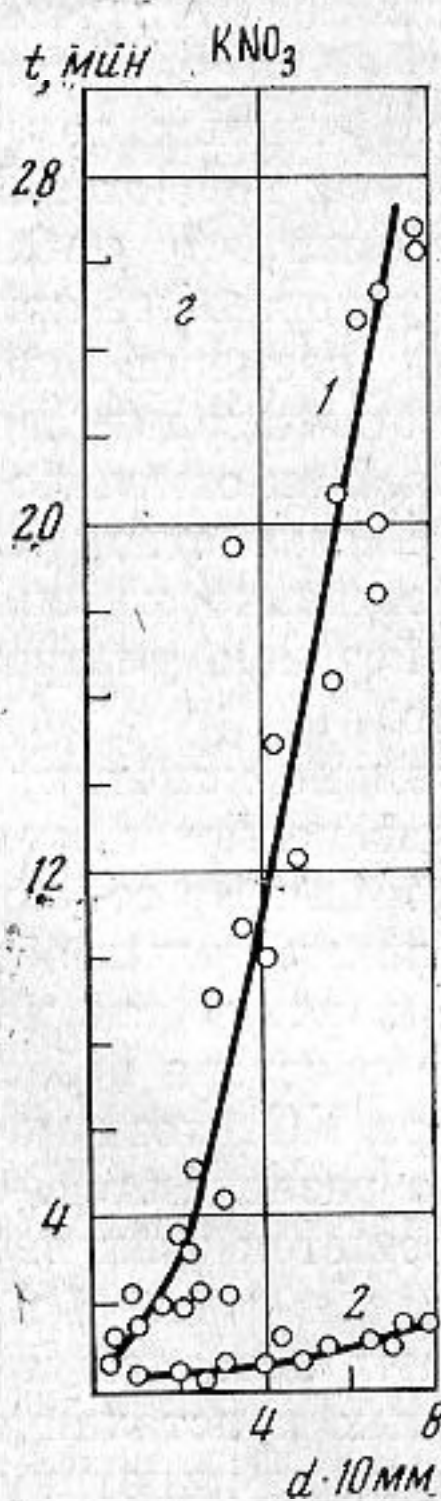
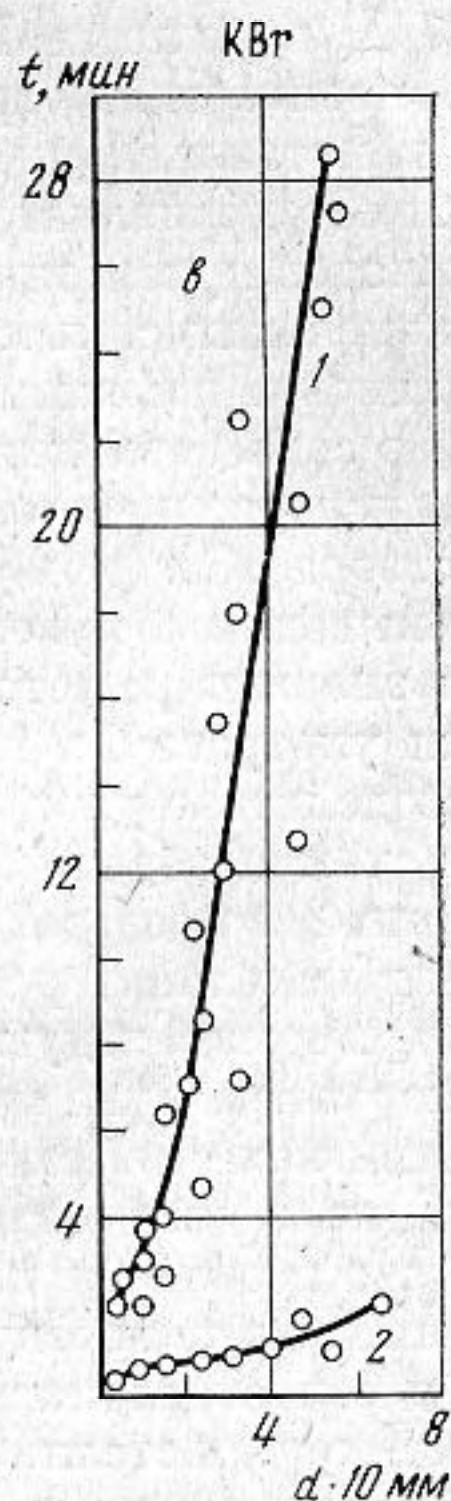
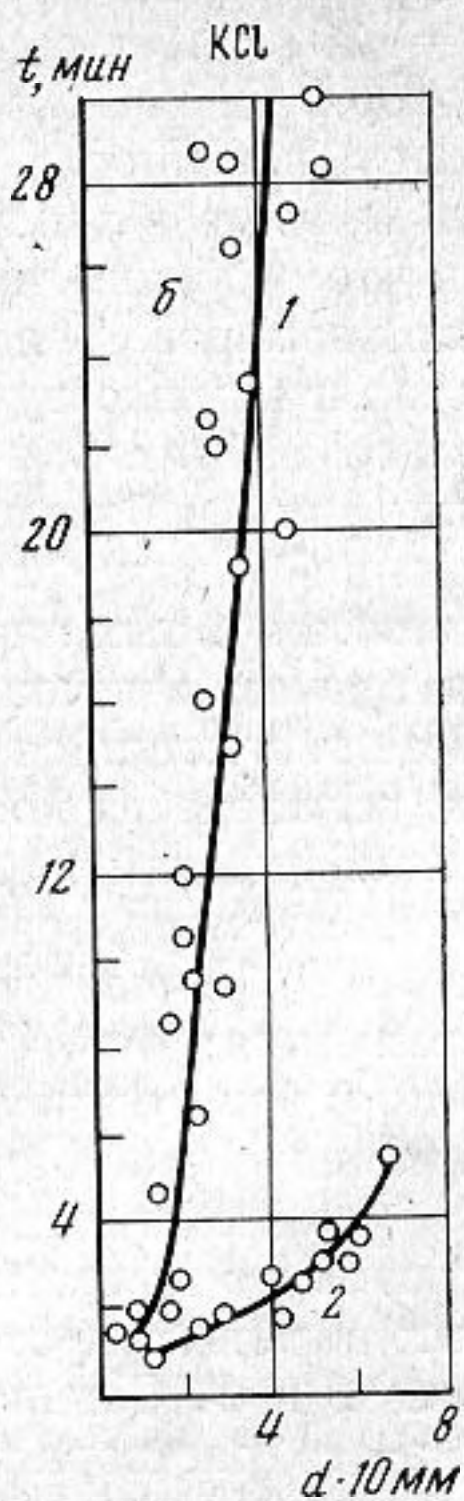
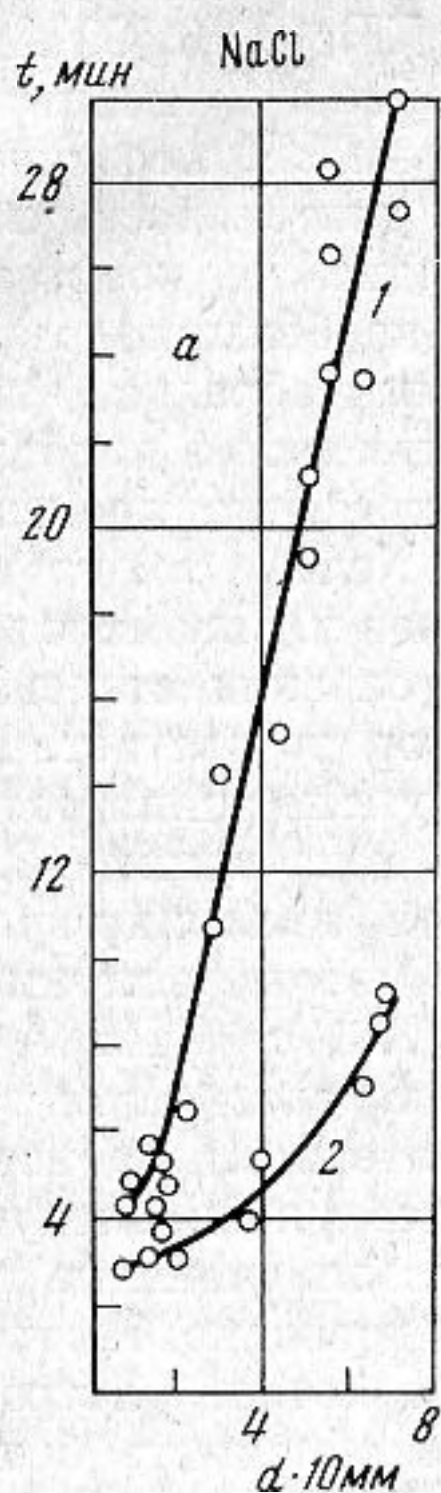
Исследования кинетики кристаллизации проводились в два этапа: вначале изучалась кристаллизация из растворов на неподвижной подложке, затем при идентичных условиях проводились опыты на подложке, колеблющейся с ультразвуковой частотой. В процессе экспериментов определялось время полной кристаллизации в зависимости от начального размера капельки раствора как в неозвучиваемых, так и озвучиваемых образцах [13]. Максимальный диаметр исследованных капелек составлял 0,8 мм.

Результаты опытов представлены на фиг. 2, а — е, где по оси абсцисс отложены диаметры капелек, по оси ординат — время их полной кристаллизации. Кривые 1 на всех фигурах представляют усредненные значения времени кристаллизации различных растворов для неозвученных образцов, кривые 2 — для озвученных образцов.

Как видно из сопоставления кривых, при одинаковых размерах капелек (от самых маленьких и до самых больших) время кристаллизации для озвученных образцов у всех веществ меньше, чем для неозвученных.

В работе [14] было экспериментально доказано, что ультразвуковое поле значительно сокращает латентный период кристаллизации не только пересыщенных, но и ненасыщенных растворов. Последнее обстоятельство и побудило нас проводить эксперименты с ненасыщенными растворами указанной выше концентрации для того, чтобы растянуть во времени латентный период и выделить видимый под микроскопом период кристаллизации. В наших опытах промежуток времени от момента нанесения капли раствора на подложку до появления видимых кристаллов, т. е. латентный период, составлял в среднем 0,3 от времени полной кристаллизации капли.

На фиг. 2, а — в представлены кривые, характеризующие кинетику кристаллизации растворов веществ кубической системы соответственно NaCl, KCl и KBr. Кристаллы этих веществ обладают одной химической связью структурных частиц, относятся к одному классу симметрии и раз-



Фиг. 2. Зависимость от диаметра капелек времени кристаллизации из растворов различных веществ: а — NaCl , б — KCl , в — KBr , г — KNO_3 , д — NaNO_2 , е — KClO_3 . 1 — неозвученные образцы, 2 — при воздействии ультразвука

личаются лишь линейными параметрами решеток: в решетке NaCl $a=5,6387 \text{ \AA}$, в решетке KCl $a=6,2910 \text{ \AA}$, в решетке KBr $a=6,599 \text{ \AA}$ [15]. Однако, несмотря на структурное и химическое подобие этих веществ, кинетика кристаллизации их имеет некоторое различие. В неозвученных образцах это проявляется прежде всего в различной длительности латентных периодов кристаллизации, что особенно четко видно при кристаллизации в капельках самых малых размеров. Значительно бóльшие различия наблюдались в кинетике кристаллизации озвучиваемых образцов этих веществ. Из сопоставления кривых 2 на фиг. 2, *a–в* видно, что в наибольшей степени ускоряющее кристаллизацию действие ультразвука проявлялось для раствора KBr и в наименьшей — для раствора NaCl. Отсюда можно сделать вывод, что с увеличением линейных параметров и, значит, с уменьшением энергии решеток при прочих одинаковых условиях степень воздействия ультразвука на кристаллизующийся раствор возрастает. Кроме этого, воздействие ультразвука усиливается по мере уменьшения размеров капелек, чем и обусловлен специфический характер хода кривых 2.

На фиг. 2, *г* представлены кривые, характеризующие кинетику кристаллизации в капельках раствора KNO_3 . Линейные параметры решетки этого вещества имеют следующие значения: $a=5,431 \text{ \AA}$, ..., $c=9,111 \text{ \AA}$ [15]. Действие ультразвука на кинетику кристаллизации оказалось здесь весьма значительным при всех размерах капелек, поэтому латентный период кристаллизации в озвучиваемых образцах длился доли секунды. Следует отметить, что в области малых размеров капелек кристаллизация не только озвученных, но и неозвученных образцов протекала довольно быстро, что видно из сопоставления кривых 1 и 2. Сильное воздействие ультразвука на кинетику кристаллизации этого раствора можно объяснить большим значением параметра c решетки.

На фиг. 2, *д* представлены кривые, характеризующие кинетику кристаллизации растворов NaNO_2 . Линейные параметры решетки этого вещества имеют значения: $a=5,38 \text{ \AA}$, $b=5,56 \text{ \AA}$, $c=3,55 \text{ \AA}$. Кинетика кристаллизации в этом случае заметно отличается как для озвученных, так и для неозвученных образцов от кинетики ранее рассмотренных веществ. Характерной особенностью здесь является, например, тот факт, что наблюдаемое в области капелек малых размеров значительное ускоряющее кристаллизацию воздействие ультразвука при увеличении размеров капелек заметно ослабевает. Такое своеобразие кинетики кристаллизации связано, по-видимому, с повышенной вязкостью этого раствора. Как отмечено в работе [13], с повышением вязкости растворов характер воздействия ультразвука на кристаллизационные процессы в них существенно изменяется; так, например, достаточно вязкие растворы под действием ультразвука не кристаллизуются, а переходят в аморфное состояние.

На фиг. 2, *е* представлены кривые, характеризующие кинетику кристаллизации из раствора KClO_3 . Линейные параметры решетки этого вещества имеют значения: $a=7,047 \text{ \AA}$, $b=5,585 \text{ \AA}$, $c=4,641 \text{ \AA}$. Из сопоставления кривых 1 и 2 видно, что кристаллизация в капельках малых объемов протекает здесь довольно быстро как для озвученных, так и для неозвученных образцов. Кинетика кристаллизации из этого раствора в большой степени подобна кинетике кристаллизации из раствора KCl, хотя по типу симметрии и химической связи эти вещества заметно различаются. Отметим, однако, что кристаллографические параметры решеток этих веществ различаются незначительно.

Сравнивая кривые для озвученных и неозвученных образцов и сопоставляя их с линейными параметрами соответственных кристаллических решеток, можно заключить, что воздействие ультразвука на кинетику кристаллизации из растворов усиливается с увеличением хотя бы одного линейного параметра решетки. Эта закономерность, показанная на примере трех веществ кубической кристаллографической системы, как видно, наблюдается и при кристаллизации веществ низших симметрий. В рассмот-

ренном ряде веществ исключение составляет раствор NaNO_2 , отличающийся от других растворов повышенной вязкостью. К такому же типу, согласно работе [13], следует отнести ряд кристаллогидратов и некоторых других веществ, растворы которых обладают повышенной вязкостью.

При замене стеклянной подложки монокристаллической пластинкой из мусковита заметных изменений в кинетике кристаллизации не было обнаружено, однако характер кристаллизационного структурообразования у некоторых веществ изменялся. Изменение частоты ультразвука в указанных выше пределах существенно не меняло кинетику кристаллизации, можно лишь отметить, что на частоте 1 Мгц более четко проявлялся порог кавитации.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Капустин. Экспериментальное исследование влияния ультразвука на кинетику кристаллизации. Изв. АН СССР. Сер. физ., 1950, 14, 3, 357–365.
2. А. П. Капустин, В. Е. Кавалюнайге. Влияние ультразвука на кристаллизацию алюмокалиевых квасцов. Кристаллография, 1956, 1, 6, 737–738.
3. А. П. Капустин. Влияние ультразвука на кинетику кристаллизации. М., Изд-во АН СССР, 1962.
4. А. П. Капустин. Рост и растворение монокристаллов в ультразвуковом поле. Сб. Кристаллизация и фазовые переходы. Минск, Изд-во АН БССР, 1962, 347–358.
5. Р. Я. Берлага. Влияние ультразвукового поля на кристаллизацию переохлажденных жидкостей. ЖЭТФ, 1946, 16, 7, 647–656.
6. И. Г. Полоцкий, Г. Н. Левин. Воздействие ультразвука на формирование структуры первичной кристаллизации. Сб. Кристаллизация и фазовые переходы, Минск, Изд-во АН БССР, 1962, 372–379.
7. В. Д. Кузнецов. Кристаллы и кристаллизация. М., Гостехтеориздат, 1953.
8. В. Vonnegut. Variation with temperature of the nucleation rate of supercooled liquid tin and water drops. J. Colloid Sci., 1948, 3, 6, 563–569.
9. G. M. Pound, V. K. La Mer. Kinetic of crystalline nucleus formation in supercooled liquid tin. J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 9, 2323–2332.
10. М. С. Цедрик. Изучение кристаллизации бестола и азобензола методом малых капель. Сб. Кристаллизация и фазовые переходы. Минск, Изд-во АН БССР, 1962, 71.
11. У. Мезон. Физическая акустика. т. 1, ч. Б, М., «Мир», 1967.
12. М. Г. Сиротюк. Экспериментальные исследования ультразвуковой кавитации. В кн. Мощные ультразвуковые поля, под ред. Л. Д. Розенберга, М., «Наука», 1968.
13. В. К. Беляев, И. И. Решетняк. Влияние ультразвука на процессы кристаллизации в капельках аэрозоля. Акуст. ж., 1968, 14, 3, 460–462.
14. А. В. Кортнев, В. Г. Варганов. Экспериментальное исследование кинетики массовой кристаллизации в ультразвуковом поле. Сб. Применение ультразвука в промышленности и научных исследованиях. Тез. докл. республ. научно-технич. семинара-совещания, Минск, 1969.
15. Справочник химика. т. 1, М.—Л., Госхимиздат, 1963.

Кировоградский институт
сельскохозяйственного машиностроения

Поступила
28 января 1974 г.