

УДК 546.226 221

О. В. СОБОЛЬ^а, Я. В. ШАЖКО^б, Л. Д. ОЖЕГОВА^б^а ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры», ^б ГУ «Институт физики горных процессов»

ПАРНЫЙ РОСТ КРИСТАЛЛОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ

Аннотация. В данной работе методом оптической микроскопии получены микрофотографии различных этапов затвердевания капель за-, до- и эвтектических водных растворов неорганических кристаллогидратов $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KAl}(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Проведен анализ процессов совместного или парного роста кристаллов в этих растворах, т.к. эти процессы лежат в основе возникновения эвтектики – чрезвычайно распространенного типа структуры в самых различных системах (металлических, неорганических, органических, минералогических и др.).

Ключевые слова: оптическая микроскопия, кристаллизация, кристаллогидрат, раствор, эвтектика.

Развитие многих направлений новых технологий связано с достижениями теории и практики получения различных кристаллических веществ. По сравнению с молекулярно-кинетическими закономерностями образования кристаллов и особенностями их строения гораздо менее изучены процессы совместного, или парного роста кристаллов. Между тем эти процессы лежат в основе возникновения эвтектики – чрезвычайно распространенного типа структуры в самых различных системах (металлических, неорганических, органических, минералогических и др.) Например, процесс направленной кристаллизации эвтектических растворов широко применяется в технологии волокнистых композиционных материалов. Сущность этого процесса заключается в выращивании композита из направленно кристаллизующегося раствора эвтектического состава [1–5].

Целью данной статьи являлось описание и ознакомление с процессами структурообразования при кристаллизации в за-, до- и эвтектических водных растворах кристаллогидратов $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KAl}(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Объектом исследования являлись капли за-, до- и эвтектических водных растворов кристаллогидратов $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KAl}(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ массами ~ 15±16 мг. Растворы готовили смешиванием дистиллированной воды с соответствующим кристаллогидратом марки «ч» при температуре 70 °С.

Для этого капли растворов помещали на предметное стекло микроскопа «Биолам 70»; при этом капли растекались в жидкое «пятно» толщиной ~70±80 мкм и площадью ~100±110 мм². За процессом кристаллизации и структурой образовавшихся кристаллов наблюдали с помощью микроскопа при увеличениях ×200. Структуру кристаллов на отдельных этапах затвердевания фотографировали цифровым фотоаппаратом «OLYMPUS», встроенным в микроскоп.

Определение эвтектики как многофазной механической смеси кристаллов было впервые предложено Ф. Гётри в 1884 году. Столетний период исследований эвтектической кристаллизации породил множество конфронтирующих гипотез, пытающихся объяснить и классифицировать многочисленные морфологические разновидности эвтектик. Одним из наиболее распространенных следует считать представление об эвтектике как о мелкокристаллической многофазной структуре, возникающей в ходе множественного зарождения и роста кристаллов обеих, или хотя бы одной из фаз, составляющих двойную эвтектику (рис. 1, а, б).

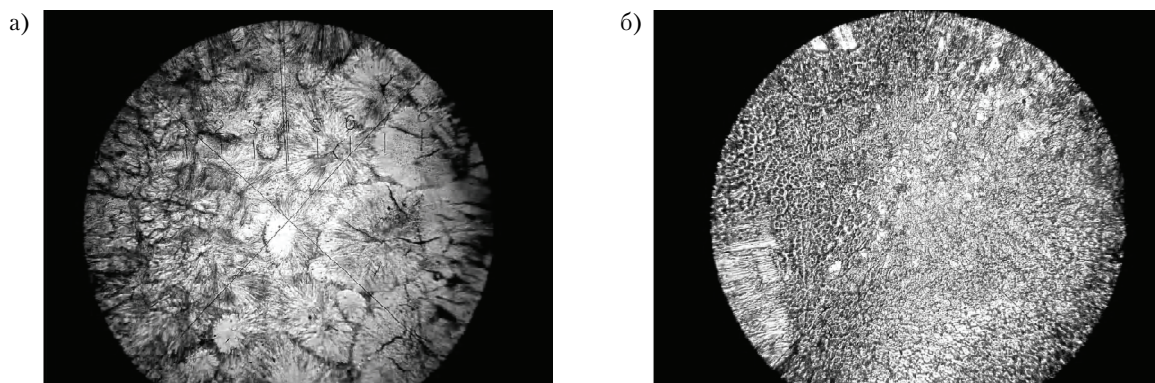


Рисунок 1 – Эвтектические растворы: а) $KAl(SO_4) \cdot 12H_2O$, б) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

В действительности же любая двойная эвтектика является не мелкозернистой, а тонкоразветвленной двухфазной структурой, имеющей колониальное строение. Эвтектическая кристаллизация происходит путем зарождения и роста колоний, возникающих в результате парного (совместного и кооперативного) роста двух кристаллических партнеров, то есть в результате своеобразного кристаллического симбиоза (рис. 2, а, б). А. А. Бочвар первый установил, что непременным условием образования типичной эвтектики является контакт двух разноименных кристаллов [6].

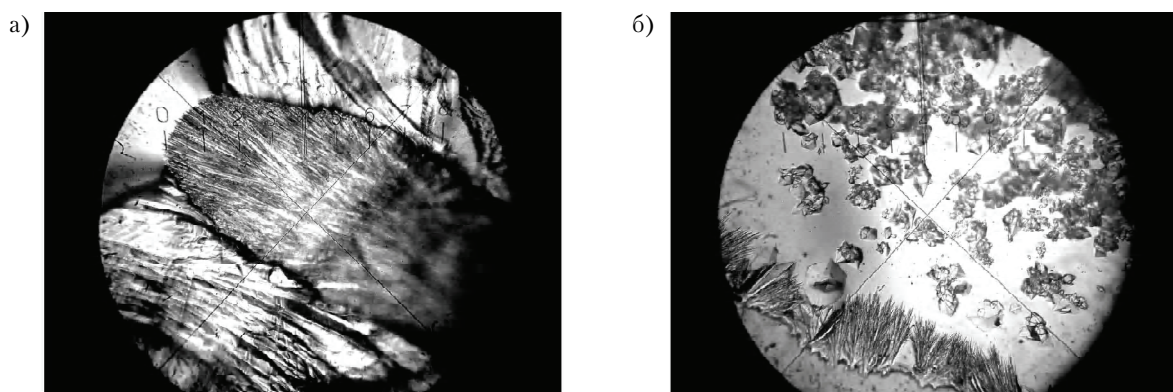


Рисунок 2 – Раствор $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$.

Кристаллизация эвтектического раствора носит особый характер. Действительно, температура начала и конца затвердевания такого раствора совпадает, эвтектика затвердевает при низшей температуре, и в ней практически при одной температуре выделяются оба вида кристаллов.

Во всей массе раствора эвтектического состава имеются приблизительно равномерно распределенные молекулы компонентов А и В. Для того чтобы кристаллизация шла с образованием кристаллов А и В, необходимо, чтобы молекулы этих веществ разрозились – в одних местах собирались только молекулы А и росли кристаллы А, а в других только молекулы В и росли кристаллы В.

Движение одинаковых молекул к определенным местам (центрам кристаллизации) А. А. Бочвар назвал восходящей диффузией. Образование этих центров объясняется тем, что молекулы хаотично распределены приблизительно равномерно, но в отдельных объемах возможны отклонения от среднего состава, и эти отклонения могут быть настолько велики, что этот объем будет состоять только из молекул одного компонента. Такие отклонения по составу в жидкости называются флуктуациями и являются центрами кристаллизации. Следовательно, возникновение кристаллов, резко отличающихся по составу от состава раствора, связано с двумя явлениями: а) отклонением по составу (флуктуацией), приводящим к образованию центров кристаллизации; б) восходящей диффузией, обеспечивающей рост кристаллов (доставка молекул данного компонента к его центрам кристаллизации).

Хотя в конечном итоге эвтектика представляет собой смесь кристаллов, образующихся при одной температуре, но эти кристаллы зарождаются и растут порознь. Пусть в каком-то месте образовался центр роста кристалла А. К этому центру будут двигаться и на нем наслаиваться молекулы компонента А из близко расположенной части жидкой фазы. Следовательно, слои жидкости, близкие к растущему кристаллу, будут обедняться молекулами компонента А. В этих местах будет оставаться все больше и больше молекул компонента В. В какой-то момент в этой богатой молекулами компонента В жидкости уже образуется зародыш другого кристалла, а именно кристалла В. С этого момента в жидкости, окружающей кристаллы А и В, интенсивно идет восходящая диффузия, т. е. молекулы каждого компонента пристраиваются к своему кристаллу. В какой-то момент эти кристаллики встретятся, придут в соприкосновение и рост их прекратится. Затвердевание раствора будет продолжаться путем роста других центров, возникших в других соседних объемах жидкости. В результате кристаллизация эвтектики происходит из большого числа центров, поэтому эвтектическая смесь состоит из мелких кристалликов А и В (по сравнению с размерами кристаллов А или В, которые образовались в доэвтектическом (рис. 3, а) и заэвтектическом (рис. 3, б) растворах до начала образования эвтектики).

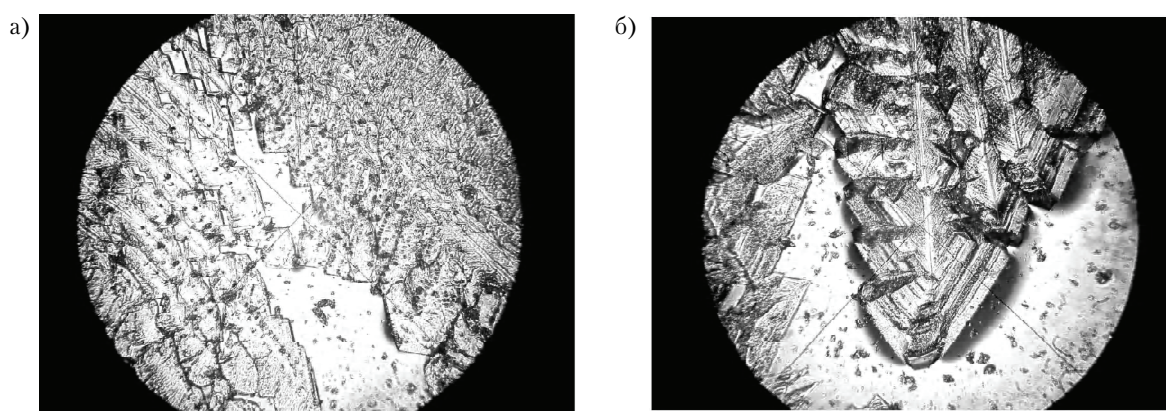


Рисунок 3 – Раствор $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: а) доэвтектический, б) заэвтектический.

Эвтектическая колония, следовательно, представляет собой двухфазный бикристаллит, состоящий из двух зерен. Оба зерна, входящих в колонию, в связи с особенностями парного роста характеризуются сильно развитым ячеисто-дендритным разветвлением и составляют сложную систему перемежающихся ответвлений.

Зарождение колоний происходит лишь на кристаллах одной из фаз. Эта базовая фаза отличается более сложной кристаллохимической природой, более высокой энтропией плавления и большей склонностью к развитию плоскогранных форм роста.

Зарождение колонии осуществляется путем разрастания кристалла второй фазы эвтектики по поверхности базового кристалла. Зарождение кристалла второй фазы происходит автономно или на подложке.

Развитие колонии на сформированном бикристаллитном основании представляет собой процесс кооперативного роста двух разветвляющихся кристаллов. Ведет этот процесс базовая фаза. Габитус, секториальное строение и кристаллогеометрия разветвления базовой фазы определяют основные морфологические характеристики колонии [7, 8].

Главной особенностью парного роста кристаллов является взаимное стимулирование противоположными компонентами ячеистого разветвления кристаллов и фиксация этого разветвления чередующимся прорастанием фаз. Эта особенность определяет тонкую дифференцировку эвтектических структур. Возникновение тонкой эвтектики в виде системы перемежающихся ответвлений двух эвтектических фаз можно описать как процесс декорирования ведомой фазой развития ячеисто-дендритной субструктуры в растущем кристалле ведущей фазы. При этом кооперативный рост двух кристаллов обуславливается малой величиной межфазных расстояний и высоким уровнем концентрационных градиентов.

Вызываемая этим высокая скорость диффузионного разделения компонентов в растворе предотвращает зарождение новых кристаллов. Увеличение же скорости охлаждения замедляет массоперенос, но способствует усилению разветвления. Благодаря этому поддерживается высокий уровень концентрационных градиентов и обеспечивается непрерывный рост кристаллов эвтектической пары.

При кристаллизации эвтектики из жидкой фазы сначала выделяется кристаллик одного компонента, а когда рядом в жидкости остается много молекул другого компонента, образуется его кристалл и т. д. Следовательно, есть компонент, ведущий кристаллизацию. Он создает основу (скелет) эвтектики, а второй компонент, кристаллизующийся за ним, остается в межосных пространствах этого скелета. Получение пластинчатого или зернистого строения эвтектики зависит от природы кристаллизующихся компонентов. Чем больше поверхностное натяжение компонента, тем более округлыми получаются кристаллы в эвтектике (рис. 4).

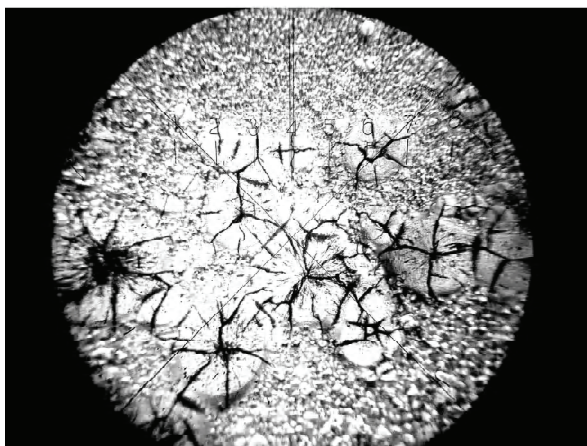


Рисунок 4 – Раствор $KAl(SO_4)_{12}H_2O$.

Таким образом, в работе проведен анализ процессов совместного или парного роста кристаллов в растворах неорганических кристаллогидратов $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ и $KAl(SO_4)_{12}H_2O$, т. к. эти процессы лежат в основе возникновения эвтектики – чрезвычайно распространенного типа структуры в самых различных системах (металлических, неорганических, органических, минералогических и др.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Современная кристаллография [Текст]. В четырех томах. Т. 3. Образование кристаллов / А. А. Чернов, Е. И. Гиваргизов, Х. С. Багдасаров [и др.]. – М.: Наука, 1980. – 302 с.
2. Фольмер, М. Кинетика образования новой фазы [Текст] / М. Фольмер. – М.: Наука, 1986. – 206 с.
3. Козлова, О. Г. Рост и морфология кристаллов [Текст] / О. Г. Козлова. – 3-е изд. – М.: МГУ, 1980. – 357 с.
4. Портнов, В. Н. Возникновение и рост кристаллов [Текст] / В. Н. Портнов, Е. В. Чупрунов. – М.: Физматлит, 2006. – 328 с.
5. Особенности кристаллизации и плавления компонентов в водных растворах [Текст] / О. Б. Яценко, Д. Л. Котова, А. А. Федоренко, И. Г. Чудотворцев // Конденсированные среды и межфазные границы. – 1999. – Т. 1, № 4. – С. 328–333.
6. Бочвар, А. А. Металловедение [Текст]: [Учебник для металлургич. и технол. специальностей вузов] / Акад. А. А. Бочвар. – 5-е изд., перераб. и доп. – Москва: Металлургиздат, 1956. – 495 с.
7. Таран Ю. Н. Парный рост кристаллов в сплавах эвтектического типа [Текст] / Ю. Н. Таран // 6 Международная конференция по росту кристаллов, Москва, 10–16 сент. 1980 = 6 International conference on crystal: расширенные тезисы. Т. 2. Рост из расплава и раствора в расплаве (процессы кристаллизации и образования дефектов) / АН СССР [и др.]. – Москва: [б. и.], 1980. – С. 46–48.
8. Гуськов, А. П. Самоорганизация распределения компонент при эвтектической кристаллизации [Текст] / А. П. Гуськов // XII Национальная конференция по росту кристаллов (НКРК-2006), Москва, 23–27 октября 2006 года: Тезисы докладов / Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН [и др.]. – Москва: Наука, 2006. – С. 86.

Получено 10.01.2018

О. В. СОБОЛЬ ^a, Я. В. ШАЖКО ^b, Л. Д. ОЖЕГОВА ^b
ПАРНИЙ РІСТ КРИСТАЛІВ У ВОДЯНИХ РОЗЧИНАХ НЕОРГАНІЧНИХ
КРИСТАЛОГІДРАТІВ

^a ДООУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури», ^b ДУ «Інститут фізики гірських процесів»

Анотація. У даній роботі методом оптичної мікроскопії отримані мікрофотографії різних етапів затвердіння крапель за-, до- і евтектичних водяних розчинів неорганічних кристалогідратів $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ і $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Проведено аналіз процесів спільного або парного росту кристалів в цих розчинах, тому що ці процеси лежать в основі виникнення евтектики – надзвичайно поширеного типу структури у самих різних системах (металевих, неорганічних, органічних, мінералогічних і ін.).
Ключові слова: оптична мікроскопія, кристалізація, кристалогідрат, розчин, евтектика.

OKSANA SOBOLOVA ^a, YAROSLAV SHAZHKO ^b, LARISA OZHEGOVA ^b
CRYSTALS PAIR GROWTH IN WATER SOLUTIONS OF INORGANIC
CRYSTALLINE HYDRATES

^a Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, ^b SI «Institute of Physics of Mining Processes»

Abstract. In this work are received as method of optical microscopy microphotographs of different stages of hardening of drops for – to – and the eutectic water solutions of inorganic crystalline hydrates: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ and $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. The analysis of the processes of joint or pair growth of crystals in these solutions is carried out. these processes underlie the emergence of eutectics – an extremely widespread type of structure in a variety of systems (metal, inorganic, organic, mineralogical, etc.).

Key words: optical microscopy, crystallization, crystalline hydrate, solution, eutectic.

Соболь Оксана Викторовна – кандидат хімічних наук, доцент кафедри фізики, математики і матеріалознавства ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научні інтереси: изучение физико-химических основ кинетики процессов кристаллизации веществ.

Шажко Ярослав Витальевич – кандидат технічних наук, заступник директора по науковій роботі ГУ «Інститут фізики гірських процесів». Научні інтереси: десорбційні та сорбційні процеси в твердих тілах, фізика угля і горні процеси на великих глибинах.

Ожегова Лариса Дмитриевна – учений секретарь ГУ «Інститут фізики гірських процесів». Научні інтереси: фізика угля і горні процеси на великих глибинах.

Соболь Оксана Вікторівна – кандидат хімічних наук, доцент кафедри фізики, математики і матеріалознавства ДООУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: аналіз фізико-хімічних основ кінетики процесів кристалізації речовин.

Шажко Ярослав Віталійович – кандидат технічних наук, заступник директора з наукової роботи ДУ «Інститут фізики гірських процесів». Наукові інтереси: десорбційні та сорбційні процеси в твердих тілах, фізика вугілля і гірські процеси на великих глибинах.

Ожегова Лариса Дмитрівна – вчений секретар ДУ «Інститут фізики гірських процесів». Наукові інтереси: фізика вугілля і гірські процеси на великих глибинах.

Sobol Oksana – Ph. D. (chemical.), Associate Professor Physics and Physical Materials Science Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: studying of physical and chemical bases kinetics processes of crystallization of substances.

Shazhko Yaroslav – Ph. D. (Eng.), deputy director on scientific work of SI «Institute of Physics of Mining Processes». Scientific interests: desorption and sorption processes in solids, physics of coal and mining processes at great depths.

Ozhegova Larisa – scientific secretary of SI «Institute of Physics of Mining Processes». Scientific interests: physics of coal and mining processes at great depths.