

Исследование процесса кристаллизации карбоната натрия в высокощелочных растворах

Д. Марсагишвили¹

УДК 542.65:661.333 | ВАК 2.2.4

Получение равновесных кристаллов – известная проблема термодинамики кристаллообразования. Такие кристаллы могут быть более совершенны по сравнению с кристаллами, выращенными в условиях, далеких от равновесия. К настоящему времени проблема получения равновесных кристаллов еще не решена. В данной работе рассматривается кристаллизация соды (карбоната натрия) в высокощелочных растворах. Характерной и уникальной особенностью данного процесса является длительный, достигающий до нескольких суток, инкубационный период самопроизвольного флуктуационного зарождения кристаллической соды, а также столь же длительное снятие пересыщения раствора при дальнейшей кристаллизации. Это делает данную систему удобным объектом для фундаментальных исследований закономерностей зародышеобразования и последующего равновесного или неравновесного роста кристаллов.

Корректное решение проблемы получения равновесных кристаллов должно открыть путь к более совершенным ростовым технологиям, а также позволить надежно экспериментально определять кристаллографическое положение равновесных граней кристаллов и при известной их кристаллической структуре – характеристики энергий связей в кристаллах, которые в настоящее время становятся доступными лишь с помощью оценочных квантово-механических расчетов. Несмотря на все усилия в этом направлении, такие расчеты по-прежнему не могут удовлетворять потребности современного материаловедения. Кроме того, существует другой практически важный аспект решения указанной проблемы. Дело в том, что статическим характеристикам равновесного процесса вообще и равновесного процесса роста кристалла в частности, в отличие от неравновесного процесса, присуща взаимно-однозначная зависимость от управляющих параметров. Для роста кристаллов – это зависимость размера кристалла r от температуры T , давления p и концентрации C кристаллизующего вещества в кристаллизационной среде. Здесь каждому набору устанавливаемых оператором-технологом параметров T , p и C строго соответствует определенный размер кристалла $r = f(T, p, C)$. Таким образом, меняя эти

параметры можно легко управлять размером кристалла. В то время как управление неравновесным процессом оказывается существенно сложнее и этот процесс описывается кинетическим уравнением. Оно представляет собой зависимость скорости роста от движущих сил процессов (градиентов), а также от скорости изменения термодинамических параметров: $V = \dot{r} = \dot{r}(\frac{dT}{dx}, \frac{dp}{dx}, \frac{dC}{dx}, \dot{T}, \dot{p}, \dot{C})$.

Здесь управляемым параметром будет уже не размер кристалла r , а скорость его роста \dot{r} , а управляющими параметрами – производные T , p и C по пространственному направлению x и времени t . К сожалению, современное состояние технологии выращивания кристаллов таково, что большинство кристаллов выращивается с помощью неравновесных процессов, поэтому специалисты в этой области часто относят технологию роста к искусству.

Теоретические разработки процесса равновесного роста кристаллов ведутся еще с момента возникновения кристаллографии как науки (табл. 1). В трактате Н. Стенона «О твердом естественно содержащемся в твердом» впервые был сформулирован закон постоянства углов на кристаллах, который фактически указывал на то, что есть некоторый фактор, приводящий кристаллы в большинстве случаев к некоторой определенной свойственной данному кристаллу форме. Это экспериментальный закон.

¹ АО НПЦ «СпецЭлектронСистемы», инженер-технолог 2 категории, diana_m83@mail.ru.

Таблица 1. Краткая история вопроса

| Ученый | Область исследования |
|--|--|
| Н. Стенон (1669 г.) | Закон постоянства углов на кристаллах |
| Дж. Гиббс (1878 г.) | Объемно-поверхностное равновесие |
| П. Кюри (1887 г.) | Правило Гиббса – Кюри, принцип самопроизвольности Клаузиуса |
| Г. В. Вульф (1901 г.) | Правило Вульфа, принцип самопроизвольности Клаузиуса |
| М. Вольмер, А. Вебер (1926 г.) | Равновесный, лабильный зародыш |
| В. Коссель (1927 г.); И. Н. Странский и Р. Каишев (1928 г.) | Модели роста атомарно-шероховатых граней, поверхностная энергия граней |
| П. Беннема (1987 г.) | Энергическая теория кристаллообразования |
| П. Хартман, В. Г. Пердок (1952 г.) | Теория периодических цепей сильных связей (ПЦС), поверхностная энергия граней |
| Г. Г. Леммлейн и М. О. Клия (1955 г.) | Теория и эксперимент по равновесному росту, принцип самопроизвольности Клаузиуса |

Основы теорий формообразования равновесного кристалла, его поведения в процессах кристаллизации и его стабильности в кристаллизационных средах заложил основатель химической термодинамики Дж. Гиббс (1878 г.) [1]. Согласно его представлениям, равновесная форма кристаллов формируется при условии равенства объемной и поверхностной составляющих химического потенциала кристаллизующего вещества в кристаллизационной среде. Нарушение этого равенства ведет к неравновесному процессу кристаллизации. Осторожная позиция Гиббса относительно лабильности или стабильности (рис. 1) равновесного кристалла не была воспринята его последователями, большинство из которых приняли наиболее простую концепцию самопроизвольного перехода кристалла в стабильное термодинамическое равновесие. Эта концепция оказалась противоречивой: одной группой теоретиков утверждается, что микро- и макроскопический зародыш является лабильным на вершине своего потенциального барьера, другой – тот же объект по простейшей концепции принимается стабильным и рассматривается как равновесный кристалл. Основным аргументом последователей Гиббса о стабильности равновесного кристалла, снимающий вышеуказанные противоречия, заключается в том, что для макрокристалла его поверхностной энергией можно пренебречь и это приводит к практическому отсутствию потенциального барьера зарождения.

Дальнейшая разработка проблемы равновесного роста вплоть до середины двадцатого века осуществлялась в теоретическом плане на фоне открытого Клаузиусом [2] принципа самопроизвольности термодинамического процесса, в частности самопроизвольности

стремления системы к стабильному равновесию. Последователи Гиббса – Кюри, Вульф, Леммлейн [3, 4, 5, 6] – остановились на самой простой в данном случае точке зрения: кристалл самопроизвольно приходит в термодинамически стабильное состояние и это будет его точкой равновесия. Сам создатель принципа самопроизвольности, Клаузиус, избегал рассматривать явления стабильности и лабильности. В результате возникло противоречие: с одной стороны, по Гиббсу это равновесие не стабильное, а с другой – стабильное. Другая группа теоретиков, видя это противоречие, сделала попытку оправдать последователей Гиббса, считая, что для макрокристаллов,

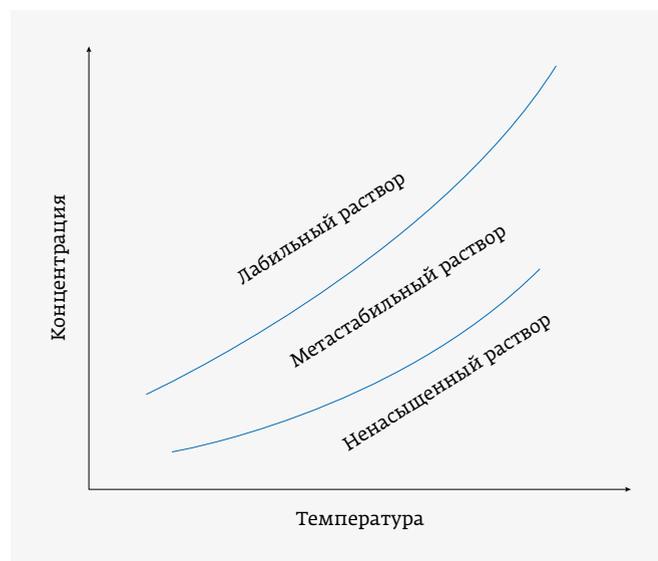


Рис. 1. Процесс кристаллизации

в отличие от микрокристаллов, поверхностная энергия не играет никакой роли и ей можно пренебречь. Однако, работы Косселя, Странского, Каишева, Хартмана, Пердока, Беннемы и других [7, 8, 9], связанные с физическими (не термодинамическими) моделями роста кристаллов показали, что это не так. Несмотря на это в середине двадцатого века Леммлейном были разработаны принципы эксперимента по равновесному росту кристалла исходя из того, что он стабилен, а Клеей [10, 11] был осуществлен этот эксперимент, как ни странно, на микрокристаллах, где всеми безоговорочно было признано после работ Вольмера, Вебера, что они находятся как зародыши в лабильном равновесии.

Чтобы разобраться в этих противоречиях на кафедре химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева появились теоретические разработки [12, 13, 14] в области равновесной термодинамики кристаллообразования, достаточно детальные для того, чтобы приступить к их экспериментальной проверке. Результатом проведенной теоретической работы, основанной на принципе лабильности равновесного растущего кристалла, является то, что равновесный кристалл можно стабилизировать путем воздействия на кристаллизационную систему малых внешних гармонических возмущений по температуре, концентрации, давлению и объему раствора. Либо может наступить самостабилизация за счет случайных флуктуационных колебаний (переменных по амплитуде, фазе и частоте), но это происходит лишь в особых условиях, например, в очень вязких средах. К равновесной кристаллизации бесспорно можно отнести кристаллизацию в низкотемпературных растворах при нормальном давлении и при изменении температуры.

Поиск таких особых кристаллизационных сред привел нас к технологии производства соды, где осуществляется кристаллизация соды из крепких и вязких растворов щелочи [15].

УСЛОВИЯ ПОСТАНОВКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Согласно существующим теоретическим представлениям при кристаллизации в средах с пониженной флуктуационной активностью становится возможным проведение равновесного процесса роста с образованием и стабилизацией на кристалле сингулярных граней. Если исходить из известных уравнений Томсона – Кельвина для кристаллов, связывающих размер равновесного растущего кристалла с давлением и температурой, то существуют явные диагностические признаки поведения такого кристалла, в отличие от случая неравновесного процесса. Если кристалл находится в равновесии, то каждой установленной температуре и каждому установленному давлению будет соответствовать определенный размер кристаллов. Причем, чем выше температура и ниже давление, тем больше этот размер. Для неравновесного

процесса характерна противоположная зависимость при условии, что этот процесс начинается с равновесного состояния.

Согласно принципу Гиббса – Кюри – Вульфа, равновесная форма должна обладать минимумом свободной поверхностной энергии. П. Кюри предполагал, что кристалл неравновесной формы может самопроизвольно преобразовывать свою форму в равновесную. Исходя из самого понятия о равновесии между кристаллом и раствором, каждый элемент поверхности равновесного кристалла должен иметь одинаковую растворимость, то есть одинаковую концентрацию насыщения раствора (рис. 2). Строго говоря, для неравновесного кристалла насыщенного раствора не существует, поскольку для одних граней такого кристалла раствор может оказаться недо- насыщенным, и они будут растворяться, а для других – перенасыщенным, и они будут нарастать. Понятие насыщенного раствора может быть применено только к раствору, окружающему кристалл равновесной формы. В какой мере изменится концентрация раствора при самопроизвольном изменении неравновесной формы в равновесную – судить нам, конечно, трудно, но, по-видимому, такое изменение при относительно малом количестве окружающей кристалл жидкости возможно. Таким образом, назвать насыщенным раствор, окружающий кристалл неравновесной формы, можно только условно. Однако, это опровергает возникшее в начале 20 века научное направление по моделированию кристаллообразования на микроскопическом уровне, где невозможно обойтись без учета поверхностной энергии. Новейшая концепция основана на принципе лабильности равновесного растущего кристалла.

Существенное значение в скорости протекания самопроизвольного процесса установления равновесия играет концентрация раствора. Поэтому, чтобы процесс

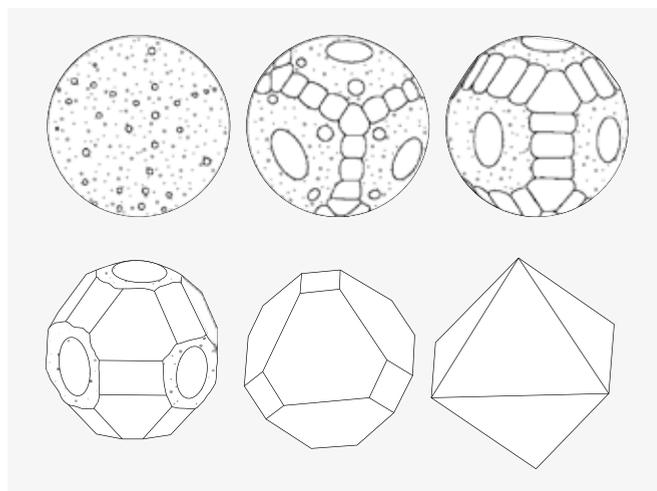


Рис. 2. Рост равновесного кристалла

установления равновесия формы не слишком затягивался, опыт нужно вести при повышенных температурах и с веществами, имеющими высокую растворимость.

Кроме того, время достижения равновесия весьма зависит от объема кристалла, и, естественно, малый кристалл достигает равновесия раньше, чем большой, находящийся в таких же условиях. Следовательно, выгодно ставить опыт с малыми, микроскопическими кристаллами.

Для микроскопических кристаллов растворимость, то есть концентрация насыщения, так же как и давление паров, сильно зависит от размеров кристалла. В присутствии более крупного кристалла меньшие кристаллы будут растворяться, а их вещество переоткадываться на более крупный кристалл. Поэтому опыт должен вестись с одиночным кристаллом.

Оперируя с микроскопически малым одиночным кристаллом вещества, обладающего большой растворимостью, нельзя помещать его в произвольно большой объем «насыщенного» раствора. С одной стороны, это очень усложнило бы условия наблюдения за кристаллом, с другой – весьма повысило бы требования к изотермии системы. Объем раствора, окружающий кристалл со всех сторон, должен быть вполне соизмерим с объемом самого кристалла.

Наконец, естественно, необходимо, чтобы замкнутость системы «кристалл – раствор» была обеспечена настолько, чтобы выход из нее того или иного компонента в сколько-нибудь заметных количествах за время протекания опыта был бы невозможен.

Исходя из вышеизложенных условий, для осуществления опыта, в котором можно было бы наблюдать самопроизвольное превращение неравновесной формы кристалла в равновесную, необходимо, чтобы замкнутая система «кристалл – раствор» имела микроскопические размеры и чтобы кристаллическая фаза была представлена одним элементом.

ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве кристаллизационных сред для выращивания равновесного кристалла и исследования в них поведения растущего кристалла при изменении температуры могут быть выбраны водные растворы с низкой флуктуационной активностью. Здесь проще всего остановить свой выбор на растворах, которым присуща существенная вязкость, то есть это должны быть высококонцентрированные растворы, но не по кристаллизационному веществу. Поскольку практика кристаллизации в таких растворах, например в растворах сахарозы, показывает, что в этом случае кристаллизация практически неосуществима, то высокая концентрация этого раствора должна быть обеспечена посторонним веществом. В практике кристаллизации известны такие системы.

Например, широко используется кристаллизация соды в высококонцентрированных щелочных растворах, применяемых для очистки щелока от примесей карбоната натрия. При этом для данной технологии наблюдается очень большой, доходящий до нескольких суток, инкубационный период самопроизвольного флуктуационного зарождения кристаллической соды, а также столь же длительное снятие пересыщения раствора при дальнейшей кристаллизации. Это делает данную систему удобным объектом для фундаментальных исследований закономерностей зародышеобразования и последующего равновесного или неравновесного роста кристаллов. Ранее этот вопрос исследовался в рамках технологических разработок содовых производств и имел большое практическое значение, но фундаментальные экспериментальные и теоретические исследования здесь отсутствовали. Для снятия пересыщения и уменьшения инкубационного периода во всех современных содовых производствах (производство соды – хорошо разработанный технологический процесс) используют добавки в раствор больших концентраций сульфата натрия Na_2SO_4 , сравнимых с концентрацией самой соды. Только тогда можно получить достаточно крупные кристаллы соды и отфильтровать их от щелочного раствора. Ожидается, что в результате работы не потребуется вводить эту добавку, что позволит значительно удешевить данное производство. Однако для нашего случая большая величина инкубационного периода представляет собой положительный фактор, так как свидетельствует о низкой флуктуационной активности среды.

Поэтому предполагается в первую очередь исследовать две модельные системы: «карбонат натрия – гидроксид натрия – вода» и «нитрит натрия – гидроксид натрия – вода». Для первой системы в литературе есть обнадеживающие сведения, что она обладает при высоких концентрациях гидроксида натрия явно пониженной флуктуационной активностью, поскольку имеет в этом случае очень большой, порядка нескольких суток, инкубационный период самозарождения кристаллов карбоната натрия. По второй системе таких сведений нет, но она – явный аналог первой. В качестве первоначальной исследуемой модельной системы выбрана система «карбонат натрия – гидроксид натрия – вода» (водный раствор NaOH и Na_2CO_3 при высокой концентрации NaOH).

Достаточно очевидно, что такого рода эксперименты следует проводить путем микроскопического наблюдения за процессом роста кристаллов, в особенности в случаях исследования при спонтанном зарождении кристаллов, когда эти кристаллы имеют микроскопические размеры.

Для измерения скоростей роста отдельных граней по их перемещению в поле зрения применяют любой окуляр с линейкой либо окуляр-микрометр. Более

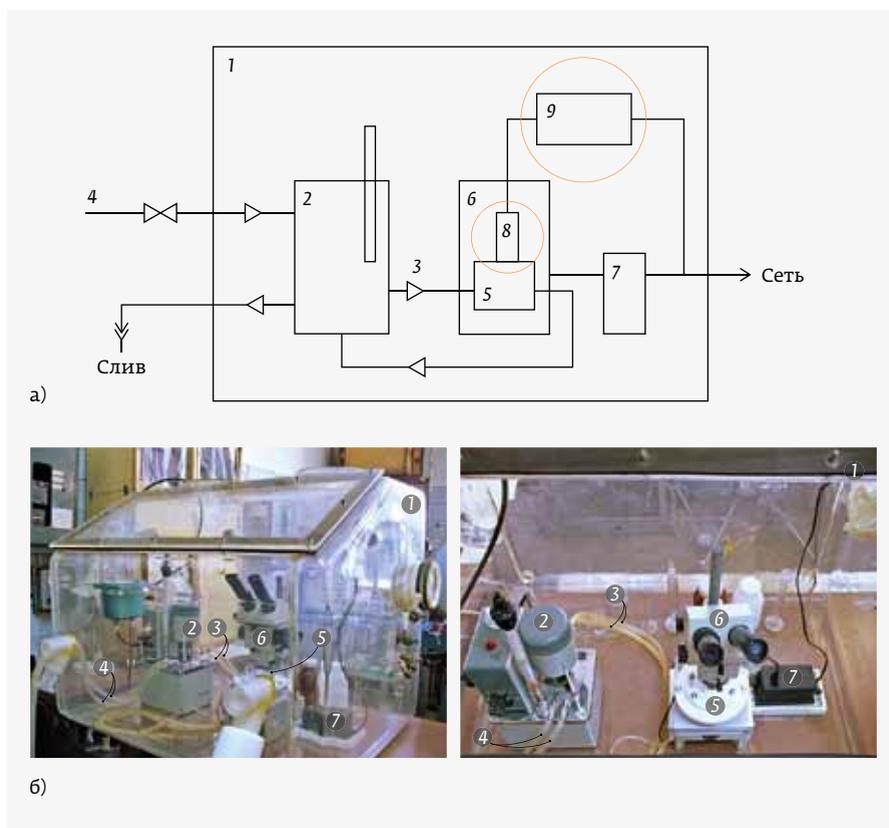


Рис. 3. Схема (а) и общий вид (б) установки. 1 – бокс, 2 – термостат, 3 – трубки для циркуляции горячей воды между термостатом и ячейкой, 4 – трубки для водяного охлаждения термостата, 5 – кристаллизационная ячейка, 6 – микроскоп, 7 – источник питания осветителя микроскопа, 8 – электродвигатель, 9 – источник постоянного тока

заполняться рабочим раствором и опорожняться от него, а также легко промываться водопроводной и дистиллированной водой. Кристаллизационная ячейка представляет собой полностью стеклянный кристаллизатор с термостатируемой рубашкой и двумя стеклянными трубками для заливки рабочего раствора в ячейку.

Давление, при котором проводится кристаллизация, должно быть нормальным.

полную информацию получают при фотографировании: в этом случае можно проследить и задокументировать образование разного рода дефектов, подметить те моменты, которые остаются незамеченными при простом наблюдении. Скорость роста при этом устанавливается по увеличению размера кристалла от кадра к кадру. Еще больший эффект дает кинематографирование.

Для микроскопического исследования политермических процессов роста кристаллов при нормальном давлении и постоянной концентрации была специально спроектирована и сконструирована установка (рис. 3, 4, 5), в которой в дальнейшем был проведен ряд экспериментов. Данный вариант конструкции разрабатывался исходя из того, что кристаллизационная ячейка должна быть простой, достаточно надежной и изготовлена в кратчайшие сроки.

Для исследования процессов роста одного термостатируемого стеклянного кристаллизатора (рис. 4) недостаточно, нужны и другие приборы для осуществления эксперимента. Кристаллизационная ячейка, водоохлаждаемый термостат, микроскоп с осветителем и вспомогательные к ним приборы и будут составлять в комплексе установку (рис. 3) для исследования процессов роста.

Рабочий объем кристаллизационной ячейки должен быть выполнен из материала, не реагирующего с высококонцентрированными щелочами, и должен легко

обеспечивать возможность плавной регулировки температуры от нижнего предела до верхнего и обратно. Температура кристаллизации должна варьироваться от комнатной до 100 °С.

Установка должна быть снабжена термостатом (рис. 5). Температура нагрева воды в термостате фиксируется и контролируется контактным термометром. Точность, обеспечиваемая термостатом, по поддерживаемой температуре составляет $\pm 0,25^\circ\text{C}$, что соответствует установленным техническим требованиям. Для улучшения точности установки температуры в термостате к нему подводится охлаждающая вода при помощи крана на трубопроводе. Циркуляция нагретой в термостате до определенной температуры воды через термостатируемую рубашку кристаллизационной ячейки осуществляется с помощью дополнительного узла – насоса с электродвигателем. Вода по системе трубок поступает в термостат, нагревается до определенной температуры, далее поступает по трубопроводу в ячейку, выходит из нее и поступает обратно в термостат.

Для осуществления наблюдения за процессом кристаллизации в вертикальном направлении с возможностью измерения размеров кристалла в установку должен входить микроскоп (см. рис. 4) и осветитель к нему, подключенный к сети. Кристаллизационная ячейка крепится к микроскопу с помощью специального крепежного столика.

Все перечисленные приборы необходимо поместить в бокс (см. рис. 3) для предотвращения воздействия на систему сквозняков.

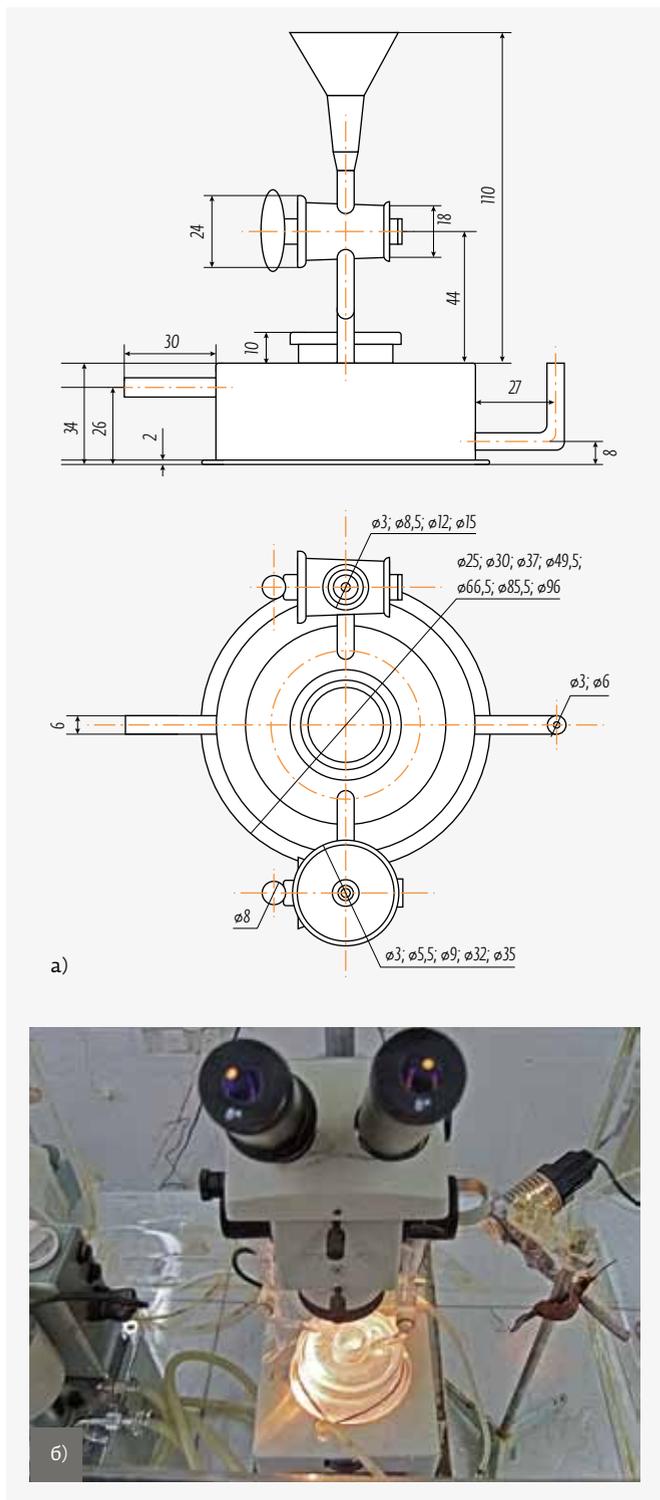


Рис. 4. Кристаллизационная ячейка на микроскопе: а – конструкция; б – фотография



Рис. 5. Термостат

Далее было произведено подключение термостата к кристаллизационной ячейке. Здесь было установлено, что конструкция ячейки обеспечивает герметичность всех соединений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В выборе необходимых для кристаллизации концентраций Na_2CO_3 и NaOH руководствовались данными, приведенными в работе [15, с. 228].

Первоначально были выбраны концентрации Na_2CO_3 0,1 г / г раствора, NaOH – 0,16 г / г раствора и приготовлено 92 г раствора. Далее раствор нагревали до 90 °С, что приводило к полному растворению осадка, и охлаждали до комнатной температуры. В течение трех суток не наблюдали появления кристаллов, после чего раствор нагревали снова уже до 80 °С. После суточного охлаждения и небольшого испарения раствора на его поверхности появлялись кристаллы соды в виде тонкой корки, которую удаляли, и оставляли раствор отстаиваться. При этом он испарялся до объема, составляющего 59% от первоначального. Кристаллизация из этого раствора дала обнадеживающие результаты: при массовой кристаллизации выпадали крупные, хорошо сформированные кристаллы соды, примерно одинакового размера, что свидетельствует о равновесности процесса (рис. 6). Если бы процесс был не равновесным, то имел бы место конкурирующий рост, при этом крупные кристаллы «поедали» бы мелкие и в результате мы получили бы кристаллы разных размеров.

Равенство размеров кристаллов свидетельствует о наличии флуктуационной стабилизации лабильного равновесия. Следовательно, конечный раствор, из которого произошла кристаллизация, можно использовать для проведения дальнейшего исследования по равновесному росту кристаллов.



Рис. 6.
Кристаллы соды

Далее на зависимости растворимости Na_2CO_3 и Na_2SO_4 в водных растворах NaOH от концентрации NaOH при 70°C (рис. 7) нами было выбрано пять точек (табл. 2) с определенными концентрациями гидроксида и карбоната натрия, для каждой из которых был проведен ряд экспериментов по исследованию зарождения и роста кристаллов при постоянной температуре и при изменении температуры через определенный интервал времени.

Предварительные эксперименты показали, что равновесный рост кристаллов карбоната натрия из водных щелочных растворов наблюдается в интервале концентраций NaOH (0,0875–0,214865) г / г раствора.

При этом из этих пяти точек были выбраны две (№ 2 и № 3) с такими концентрациями карбоната натрия и гидроксида натрия, чтобы в приготовленных растворах кристаллизация проходила хотя бы в течение суток, но не более.

Как правило, почти сразу после заливки происходила массовая кристаллизация (рис. 8).

Далее мы работали с этими кристаллами. В течение 4–6 ч растворы выдерживались при одной и той же температуре. При этом мы отслеживали изменение размеров кристаллов (рис. 9).

Изменение линейных размеров кристаллов измеряли в программе «Компас» (К) методом прямоугольников. Средний размер кристаллов вычисляли по следующему

выражению: $L = \frac{\Pi_{\text{ок}}^{\text{к}} \cdot l^{\text{к}}}{\Pi_{\text{ок}}^{\text{ф}}}$ [мм], где $\Pi_{\text{ок}}^{\text{к}} \cdot l^{\text{к}}$ – средний размер

кристалла в делениях окулярной линейки, $\Pi_{\text{ок}}^{\text{ф}}$ – цена деления окулярной линейки на фотографии.

Средний размер измеряемых кристаллов в «Компасе»:

$l^{\text{к}} = \frac{l_1 + l_2}{2}$, где l_1 – ширина кристалла (мм в «Компасе»),

l_2 – длина кристалла (мм в «Компасе»).

Цену деления окулярной линейки в «Компасе» рассчитывали используя выражение: $\Pi_{\text{ок}}^{\text{к}} = \frac{n_{\text{ок}}^{\text{к}}}{l_{\text{ок}}}$ [деления окуля-

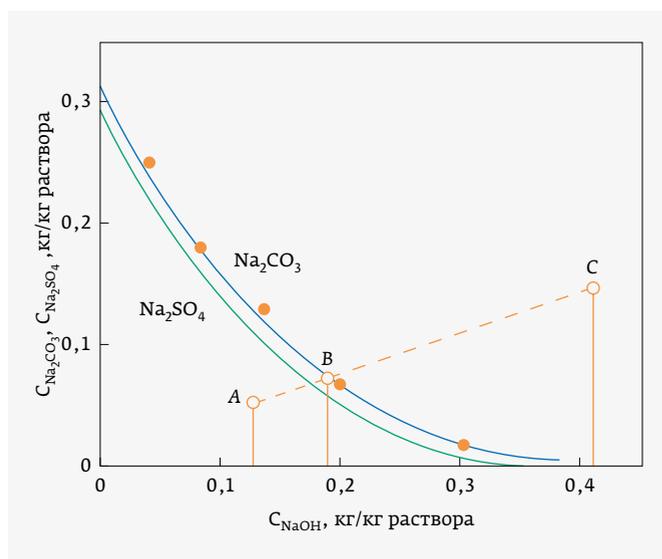


Рис. 7. Подбор концентрации раствора по зависимости растворимости Na_2CO_3 и Na_2SO_4 в водных растворах NaOH от концентрации NaOH при 70°C



Рис. 8. Массовая кристаллизация соды в растворе

Таблица 2. Выбор концентраций Na₂CO₃ и NaOH, необходимых для кристаллизации

| № точки | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--|----------|--------|----------|----------|------|
| Концентрация гидроксида натрия, г/г раствора | 0,029167 | 0,0875 | 0,138776 | 0,214865 | 0,3 |
| Концентрация карбоната натрия, г/г раствора | 0,256 | 0,18 | 0,116 | 0,056 | 0,02 |

ра в К/мм в К], где n_{OK}^K – число делений окулярной линейки на фотографии, l_{OK}^K – длина участка окулярной линейки в n_{OK}^K ее малых делений на компьютерном изображении, мм.

Цена деления окулярной линейки на фотографии:

$$Ц_{OK}^Ф = 0,01 \cdot \frac{n_{OK}^Ф}{n_{OB}^Ф},$$

где $n_{OK}^Ф$ – число делений окулярной линейки на фотографии, $n_{OB}^Ф$ – число делений объективной линейки на фотографии, 0,01 – цена малого деления микрометра.

Но зависимости, приведенные на рис. 10, показали, что наблюдаемый процесс неравновесный, так как средний размер кристаллов постоянно менялся. После нескольких суток выдерживания растворов при одной и той же температуре кристаллы растворялись, причем происходило это при охлаждении кристаллизационной ячейки, что не происходит при неравновесном росте.

В растворе же наблюдались коллоидные образования (рис. 11), на которых росли кристаллы. Причем данные кристаллы росли с повышением температуры, но зафиксировать это не удалось, так как коллоидные образования постоянно перемещались.

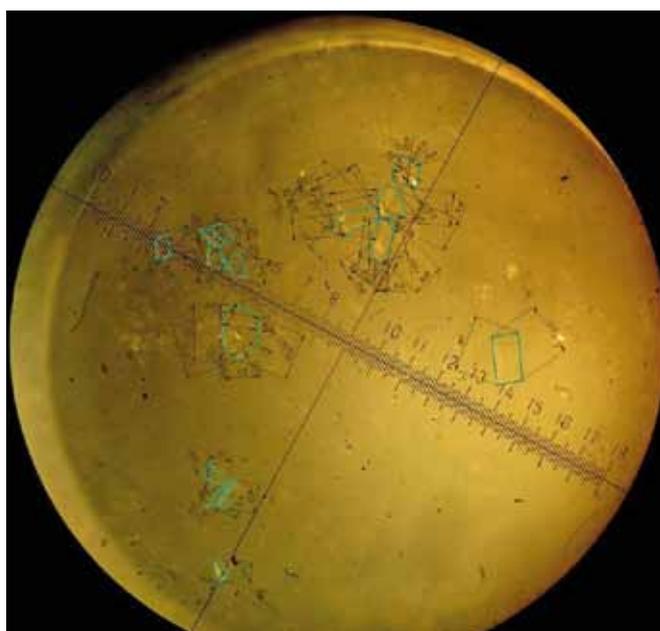


Рис. 9. Измерение изменения размеров кристаллов

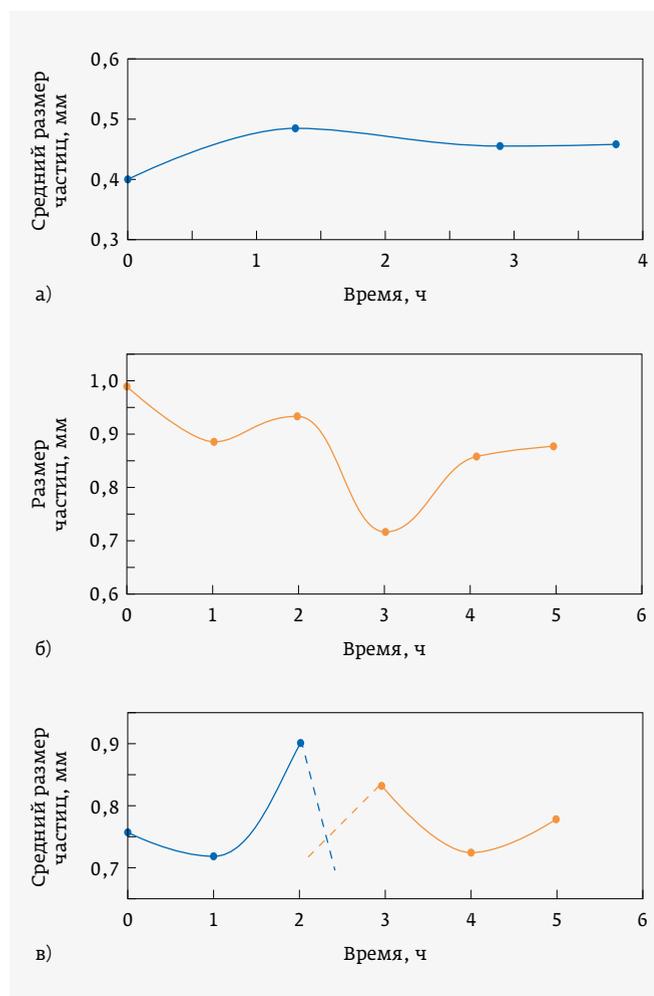


Рис. 10. Зависимость среднего размера частиц (кристаллов) от времени:

а – с поднятием температуры от 20 до 38 °С, выдержкой 4 ч при 38 °С и снижением температуры до 20 °С;

б – изменение суммарного размера четырех частиц, также с поднятием температуры от 20 до 38 °С, выдержкой 4 ч при 38 °С и снижением температуры до 20 °С;

в – с поднятием температуры с 20 °С, выдержкой 5 ч при 55 °С и снижением температуры до 20 °С (синяя кривая: для суммарного размера пяти частиц, которые в итоге растаяли; оранжевая кривая: для суммарного размера других трех частиц)

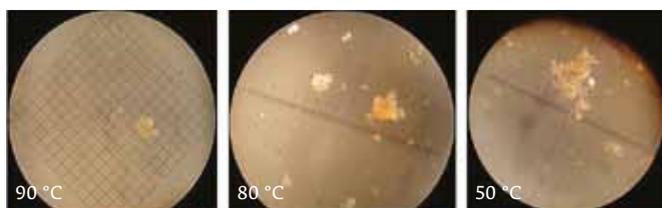


Рис. 11. Коллоидные образования

ПРИМЕНЕНИЕ РАВНОВЕСНЫХ КРИСТАЛЛОВ КАРБОНАТА НАТРИЯ

Применение монокристаллических срезов по сингулярным (атомарно-гладким, неступенчатым) граням кристаллов в некоторых классах электронных приборов, особенно в активных элементах химических сенсоров (рис. 12), непосредственно соприкасающихся с окружающей средой, позволило бы увеличить стабильность и долговечность этих приборов. Дело в том, что атмосферная влага обладает сильной адсорбционной активностью, нередко приводящей к образованию влажных пленок. Согласно существующим представлениям, эти пленки, испытывая действие поверхностных сил, находятся под большим давлением и напоминают по своему действию гидротермальные растворы. Поэтому эти пленки, как показывает опыт эксплуатации электронных приборов, приводят

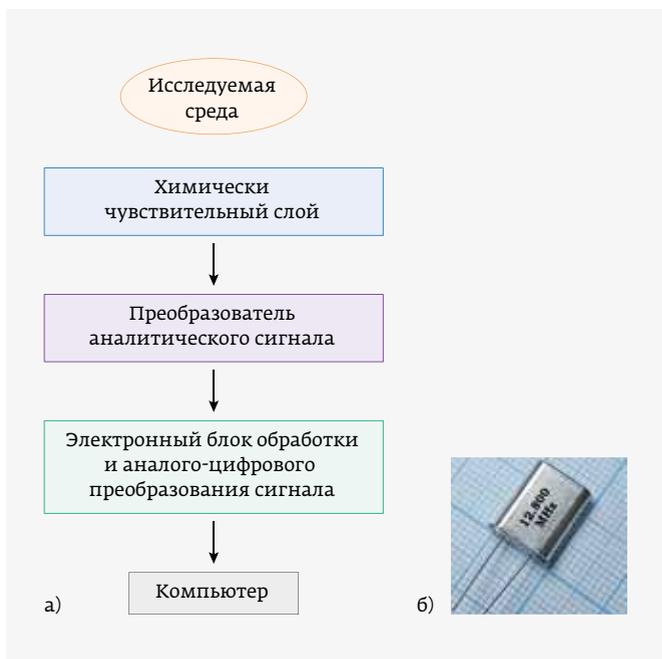


Рис. 12. Функциональная схема измерения с помощью химического сенсора (а) и резонатор на 12,800 МГц в миниатюрном металлическом герметизированном корпусе (б)

к перекристаллизации шероховатых (несингулярных) граней кристаллов даже для таких малорастворимых веществ, как кварц. Теоретически такая перекристаллизация приводит к постепенному изменению кристаллографических ориентаций граней, вплоть до образования сингулярных граней, обладающих минимальной поверхностной энергией. Поэтому, если с самого начала выбрать рабочие срезы по сингулярным граням, то такой процесс перекристаллизации и, соответственно, деградации изделия будет остановлен.

Предложенные в работе технологии выращивания кристаллов позволят разработать новые способы выращивания таких практически важных для электроники кристаллов, как нитрит натрия, триглицинсульфат и его аналоги, сульфат лития, нитрит бария, KDP и его аналоги и др. Кристаллы нитрита натрия являются эффективными пьезоэлектриками и находят применение как активные элементы пьезоэлектрических приемников инфракрасного излучения, а также используются в часах, транзисторных приемниках, вычислительных машинах, лазерах и многих других устройствах.

Карбонат натрия Na_2CO_3 используется в различных отраслях промышленности: как флюс в стекольной и керамической промышленности (в том числе при производстве хрусталя, оптического и медицинского стекла, стеклоблоков, пеностекла, силиката натрия растворимого, керамических плиток, компонента фритт для глазурей); электронике; мыловарении; для изготовления эмалей; для получения ультрамарина; в текстильной промышленности; при производстве синтетических моющих средств; при крашении; как связующее вещество для шелка (с хлоридом четырехвалентного олова); для получения гидроксида натрия, солей натрия и индиго; в металлургическом производстве вольфрама, висмута, сурьмы или ванадия; в фотографии; для очистки промышленных вод (процесс получения известковой соды) и в смеси с известью для очистки каменноугольного газа. Также он применяется для умягчения воды паровых котлов и вообще устранения жесткости воды, для обезжиривания металлов и десульфатизации доменного чугуна. В пищевой промышленности зарегистрирован в качестве пищевой добавки E500, регулятора кислотности, разрыхлителя, препятствующего комкованию и слеживанию.

Техническая кальцинированная сода изготавливается марок А или Б. Для производства электровакуумного стекла предназначена техническая кальцинированная сода марки А высшего сорта со строго нормированным гранулометрическим составом. Сода кальцинированная марки Б применяется в химической промышленности для производства синтетических моющих средств и жирных кислот, при очистке рассолов, в производстве

фосфорных, хромовых, бариевых, натриевых солей как карбонатсодержащее сырье, в производстве глицеринов, аллилового спирта; в целлюлозно-бумажной, анилино-красочной и лакокрасочной и нефтяной промышленности.

* * *

Таким образом, из проделанной работы можно сделать следующие выводы.

- для выполнения работы прежде всего были разработаны технические требования, предъявляемые к конструкции экспериментальной установки по температуре, по точности поддержания температуры, по характеристикам рабочего объема кристаллизатора и по материалам кристаллизатора. Исходя из этого, была разработана кристаллизационная ячейка со стеклянным термостатируемым кристаллизатором и кварцевым окном для микроскопического наблюдения процессов роста;
- проведены испытания установки для исследования политермических процессов роста в низкотемпературных растворах при нормальном давлении;
- поставлены эксперименты на разработанной нами установке, в ходе которых был сделан вывод, что установка пригодна для краткосрочных (около трех дней) экспериментов;
- найдена область концентраций Na_2CO_3 и NaOH в водном растворе, при которых можно осуществить равновесный рост в условиях флуктуационной самостабилизации;
- проведены исследования процесса кристаллизации соды в высокощелочных растворах, в результате которых можно сделать вывод, что процессы, происходившие в разработанной установке, близки к равновесным.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Gibbs J. W.** Thermodynamische Studien, Leipzig, 1892 (тж. Дж. Гиббс. Термодинамические работы. М.-Л.: 1950).
2. **Clausius Rudolf Julius.** Théorie mécanique de la chaleur. 2-e éd. trad. sur la 3-e éd. d'alle. T.1. Développement des formules qui se déduisent des deux principes fondamentaux avec différentes applications. 1897. VII. T. 2. Théorie mécanique de l'électricité y compris l'application des principes fondamentaux de la théorie mécanique de la chaleur. 1898.
3. **Curie P.** Sur la formation des cristaux et sur les constantes capillaires de leur différents faces // Bull. Soc. Minéralog., France, 8 (1885) 145. (тж. П. Кюри. Избранные труды, 1966).
4. **Леммлейн Г. Г.** К вопросу об условиях экспериментального получения кристаллов равновесной формы // Доклады Академии наук СССР. Кристаллография. 1954. Т. ХСVIII. № 6.
5. **Wulff G.** Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachstums und der Ausung der Krystallachen // Z. Kryst. 1901. V. 34. PP. 449–530.
6. **ван Бейерен Х., Нольден И.** Переход огрубления // Успехи физических наук. Физика наших дней. 1991. Т. 161. № 7.
7. **Странский И. Н., Каишев Р.** К теории роста кристаллов и образования кристаллических зародышей // Успехи физических наук. 1939. Т. XXI, вып.4.
8. **Hartman P., Bennema P.** The attachment energy as a habit controlling factor 1. Theoretical considerations // J. Crystal Growth. 1980. V. 49. PP. 145–156.
9. **Hartman P., Perdok W. G.** On the relations between structure and morphology of crystals. 2 // Acta Cryst. 1955. V. 8. No. 49. PP. 521–524.
10. **Клия М. О.** Как вырастить кристалл. Научно-популярный физико-математический журнал «Квант». 1970. № 5 (http://kvant.mccme.ru/au/kliya_m.htm).
11. **Клия М. О.** Получение равновесной капельной системы кристалл–раствор // Доклады Академии наук СССР. Кристаллография. 1955. Т. 100. № 2.
12. **Провоторов М. В.** Флуктуационная самостабилизация растущих монокристаллов (термодинамическая теория). IV Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Нанокристаллизация. Биокристаллизация», Иваново, 2006.
13. **Провоторов М. В.** Термодинамика кристаллизационных сил и давлений, обоснование возможности создания сверхвысоких давлений в растущих нанокристаллах. IV Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Нанокристаллизация. Биокристаллизация», Иваново, 2006.
14. **Провоторов М. В.** Стабилизация растущих нанокристаллов при гармоническом внешнем возмущении (термодинамическая теория). IV Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Нанокристаллизация. Биокристаллизация», Иваново, 2006.
15. **Крашенинников С. А.** Технология соды. М.: Химия, 1988.

ООО
СМП



ИНТЕРНЕТ-МАГАЗИН
www.SMD.ru

электронные компоненты
для поверхностного монтажа

НОВОЕ В ПРОГРАММЕ ПОСТАВОК

- Катушки индуктивности на токи до 10 А
- U.FL разъемы и pigtail со SMA

Москва, Ленинградский пр., 80 к. 32. e-mail: sale@smd.ru
 Тел.: (499) 158-7396, (499) 943-6244, (499) 943-8780