

ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ОРИЕНТАЦИИ НА СКОРОСТЬ РАСТВОРЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ ТИПА NaCl

А. Ф. НАУМОВ, П. А. САВИНЦЕВ

Анизотропия скорости растворения щелочно-галогидных монокристаллов в их водных растворах определялась многими авторами (например, [1—4]), которые получили противоречивые данные. Экспериментальные результаты, приведенные в работах [1], ставили под сомнение зависимость скорости растворения кристаллов от их кристаллографической ориентации. В работах [2—4] получено незначительное изменение скорости растворения (порядка 2—5%) при переходе от одной грани кристалла к другой, причем данные одного автора противоречат результатам других работ.

Кинетика растворения кристаллов типа NaCl в их водных растворах, далеких от насыщения и слабо перемешиваемых, описана [4]. Кристаллы NaCl, KCl, KBr, KI растворяются в этих условиях в диффузионном режиме, при котором скорость растворения линейно зависит от величины относительного недосыщения раствора $\sigma = \frac{C_0 - C}{C_0}$, где C_0 — концентрация равновесного раствора над кристаллом, C — концентрация раствора.

Использованием методики диффузионного растворения, когда скорость растворения не является структурно чувствительной величиной, можно объяснить вывод об отсутствии анизотропии скорости растворения монокристаллов NaCl [1, 5]. Хотя М. Товбин и О. Барам [2] нашли, что при слабом перемешивании раствора в первые 1—2 мин. различные грани кристалла NaCl имеют разную скорость растворения, дальнейшие экспериментальные исследования [3] не подтвердили их результатов.

При скорости перемещения кристалла NaCl в воде и водных растворах NaCl, равной 0,4 м/сек, Давон [3] определил, что грань (110) растворяется быстрее грани (100) на 3—5%. Это соотношение величин скоростей, согласно выводу Давона, не зависит от концентрации раствора. С последним утверждением согласиться нельзя, так как согласно теоретическим представлениям [6] чувствительность скорости растворения к структуре растворяющейся поверхности должна увеличиваться с уменьшением недосыщения раствора. Соответст-

венно с повышением концентрации раствора будет увеличиваться анизотропия скорости растворения. В пределе скорость растворения кристалла в маточном водном растворе может стать такой же структурно чувствительной величиной, как скорость травления твердых тел различными реагентами.

Повышение интенсивности перемешивания растворителя, увеличивая скорость отвода растворенных частиц от кристалла, также может диффузионный режим растворения изменить на диффузионно-кинетический, увеличив соответственно чувствительность скорости растворения к структуре растворяющейся поверхности [4].

В данной работе исследуются условия, при которых скорость растворения кристаллов KBr , $NaCl$, KJ , LiF в воде и их водных растворах зависит от кристаллографической ориентации растворяющейся поверхности.

Грань (100) кристалла $NaCl$ является повторно растущей гладкой гранью, принадлежащей к равновесной форме [7, 8]. Все остальные грани образованы выступами, которые ограничены участками гладких граней. На грани (100) идеального бездефектного монокристалла $NaCl$ при незначительном недосыщении раствора мест растворения нет. Они появляются в результате статистической флуктуации как двумерные разрывы плоской сетки решетки.

Вероятность образования таких активных центров растворения повышается с увеличением недосыщения раствора. На всех других гранях или областях поверхности, не принадлежащих к равновесной форме, места, из которых уходят частицы, являются активными центрами растворения при любой величине недосыщения. Это является одной из причин, приводящих к анизотропии скорости растворения. Скорость растворения чистых кристаллов типа $NaCl$ должна быть наименьшей по грани (100), так как эта грань имеет самую малую плотность активных центров растворения. Нарушения решетки на грани (100) увеличивают число мест растворения. Появление новых дефектов решетки на других гранях играет меньшую роль при растворении, так как даже в тех случаях, когда они имеют „идеальное“ строение, любой участок их может быть центром стока вещества из кристалла в раствор. Аналогичные выводы сделаны относительно процесса роста граней, принадлежащих и не принадлежащих к равновесной форме кристалла [6, 7, 9].

Механизм растворения и роста [7] огрубленных граней, которые не принадлежат к равновесной форме, вероятно, всегда определяется влиянием примеси. Мы в данной работе не рассматривали специально влияние примесей на анизотропию растворения. Однако необходимо помнить, что для гетерополярных веществ растворитель следует рассматривать как „примесь“, действие которой зависит от концентрации растворенного вещества [7, 10].

Для проведения опытов были использованы монокристаллы, выращенные из расплава солей марки „ХЧ“ по методу Киропулоса. Образцы перед растворением отжигались 42 часа при $870^{\circ}K$ с последующим охлаждением со скоростью $10^{\circ}/\text{час}$.

В первой серии опытов растворитель протекал через цилиндрическое сквозное отверстие в кристалле, ориентированное по перпендикуляру к грани (100) и (110). Изменяя длину, диаметр отверстия и скорость струи растворителя, проходящей через него, можно добиться желаемого режима растворения стенок цилиндрического отверстия. В этих условиях растворения мы имеем набор растворяющихся в одинаковых условиях поверхностей самой различной ориентации.

По получающимся формам растворения можно судить об анизотропии скорости растворения. Гидродинамика процесса прохождения раствора по цилиндрическим трубкам изучена хорошо. При скорости протекания раствора около $1-5 \text{ м/сек}$ и диаметре цилиндрического отверстия порядка $1-2 \text{ мм}$ толщина ламинарного подслоя прилегающего к поверхности растворения, много меньше диаметра отверстия. Тогда скорость растворения v вдоль любого направления, перпендикулярного продольной оси отверстия, и радиус-вектор r , того же направления, связываются (при постоянной скорости струи) соотношением $r = r_0 + vt$, где r_0 — первоначальный радиус цилиндрического отверстия, t — время растворения.

В другой серии опытов растворению подвергались одновременно две различным образом ориентированные пластинки кристалла за счет падения по нормали к их поверхности двух струй водного раствора, имеющих одинаковую скорость, концентрацию и температуру. Схема установки для растворения кристаллов показана на рис. 1.

Растворитель центробежным насосом (6) подается в верхний сосуд (2), откуда по трубке попадает в делитель (3), где делится на два потока. Эти потоки проходят через калиброванные трубки и падают по нормали на грани эталонного и испытуемого образцов (4). После образцов растворитель через сливную воронку (5) вновь попадает в резервуар центробежного насоса. Одно и то же количество раствора непрерывно циркулирует по описанному кругу. Повышение концентрации раствора за счет растворения кристаллов настолько незначительно, что им можно пренебречь. Температура растворителя поддерживается постоянной с точностью $\pm 0,05$ град. контактным термометром (1). Проточная вода из нагревателя (7) поступает в теплообменник (8), где охлаждает или подогревает растворитель, проходящий через этот же теплообменник. Блокировочное устройство (9) выключает электрическую цепь нагревателя в случае прекращения подачи воды в нагреватель. Диаметр струй раствора меняется при замене калиброванных трубок в делителе (3). Скорость струй зависит от высоты гидростатического напора, создаваемого столбом раствора над калиброванными трубками, и меняется при удлинении или укорачивании трубки, соединяющей верхний сосуд (2) с делителем (3).

Гидродинамика процесса растворения эталонного и испытуемого образцов совершенно одинакова. Это достигается за счет одинаковой скорости падения струй по нормали на растворяющиеся поверхности кристаллов, одинаковой температуры растворения и концентрации раствора. Калибровочные трубки, придающие определенное направление движению струй, конструктивно жестко связа-

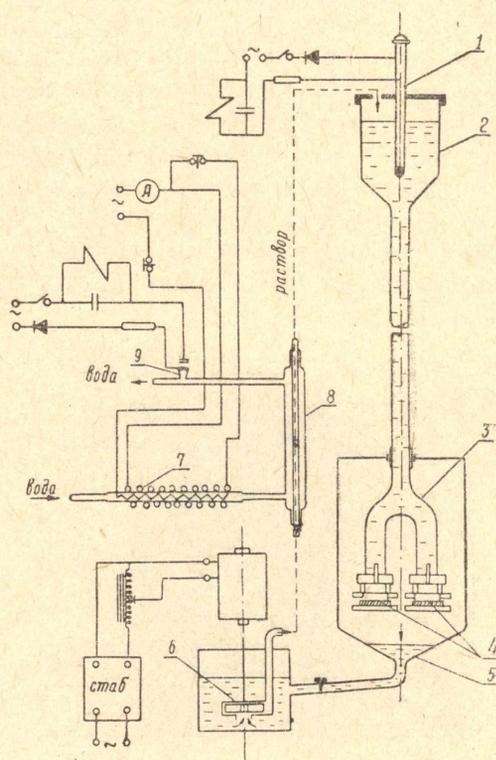


Рис. 1. Установка для растворения кристаллов.

ны с гнездами насадок, где помещаются образцы, для обеспечения падения струй на растворяющуюся поверхность точно по нормали. Скорости падения струй, использованные в работе, не приводят к механическому вымыванию частиц кристалла растворителя за счет гидродинамического удара. Так, например, струи насыщенных растворов NaCl, KCl, KBr и т. д. диаметром 2 мм, падающие в течение трех часов со скоростью 7 м/сек на поверхность соответствующих монокристаллов хлористого натрия, хлористого калия, бромистого калия и т. д., не приводят ни к растворению, ни к разрушению их поверхностей. Место падения струи в этом случае ничем не отличается от соседних участков кристалла.

За линейную скорость растворения v принималось отношение толщины растворенного слоя вещества в месте падения струи на кристалл ко времени растворения. Погрешность из 10 измерений составляла 3% при малом и 1% при большом недосыщении раствора.

При растворении кристаллов, имеющих сквозное цилиндрическое отверстие, использовался этот же прибор. Только калибровочные трубки заменялись стеклянными трубками диаметром 0,02 м, к которым снизу были подклеены кристаллы. К двум стеклянным трубкам можно было сразу подклеивать два кристалла с различно ориентированными отверстиями и растворять их одновременно в одинаковых условиях. Температура проведения всех опытов 293°K.

Цилиндрические отверстия в кристаллах при пропускании через них ненасыщенного раствора увеличиваются в диаметре и превращаются в призматические угловатые формы растворения (рис. 2,3). Исследование с помощью инструментального микроскопа поперечных

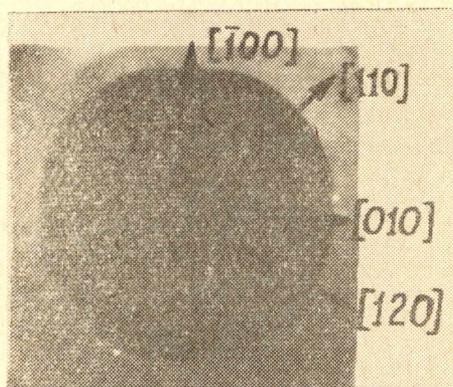


Рис. 2. Форма растворения, получившаяся из первоначально цилиндрического отверстия в монокристалле NaCl, ориентированного по направлению [001]. Время растворения $\tau = 20$ мин, $\sigma = 0,05$, $w = 1 \frac{м}{сек}$.
($\times 20$).

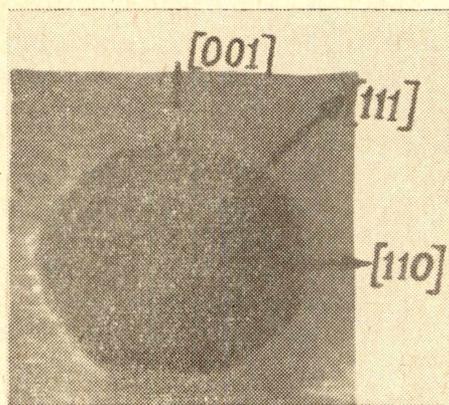


Рис. 3. Форма растворения, получившаяся из первоначально цилиндрического отверстия в кристалле NaCl, ориентированного по направлению [110]. $\tau = 20$ мин, $\sigma = 0,05$, $w = 2$ м/сек.
($\times 15$).

сколов и срезов получившихся фигур растворения дает необходимые данные по зависимости скорости растворения кристалла от кристаллографической ориентации.

Анизотропия растворения более явно выражена при малых недосыщениях раствора и интенсивном перемешивании его. В табл. 1

приведены данные по растворению пластинок монокристалла NaCl различной ориентации с помощью струй раствора, падающих на пластинки по нормали.

Из табл. 1 следует, что отношение $\rho = \frac{V_{(110)}}{V_{(100)}}$ увеличивается при уменьшении относительного недосыщения σ раствора и увеличении скорости падения струи W-раствора. Вывод Давона [3] о независимости ρ от σ , видимо, обусловлен сравнительно небольшой интенсивностью перемешивания раствора в его опытах.

Таблица 1

Отношение скорости растворения грани (110) монокристалла NaCl к скорости растворения грани (100) того же монокристалла $v_{(110)}/v_{(100)}$ при различной величине относительного недосыщения σ водного раствора NaCl и различных скоростях падения струи раствора W

σ \ $W, \frac{м}{сек}$	0	0,5	1,0	1,5	2,5	3,5	4,5	5,5	6,5	7,5
1,000	1,00	1,02	1,03	1,03	1,05	1,05	1,06	1,06	1,07	1,07
0,500	1,00	1,03	1,04	1,05	1,07	1,08	1,09	1,10	1,10	1,12
0,250	1,00	1,04	1,06	1,08	1,11	1,13	1,14	1,15	1,16	1,18
0,100	1,00	1,07	1,11	1,14	1,19	1,22	1,24	1,26	1,28	1,30
0,050	1,00	1,18	1,30	1,38	1,50	1,58	1,65	1,70	1,75	1,79
0,025	1,00	1,33	1,54	1,69	1,90	2,05	2,18	2,28	2,37	2,43
0,012	1,00	1,39	1,62	1,80	2,03	2,21	2,37	2,48	2,59	2,65
0,006	1,00	1,43	1,69	1,89	2,15	2,35	2,52	2,65	2,77	2,84
0,003	1,00	1,49	1,79	2,02	2,32	2,55	2,74	2,89	3,03	3,11
0,002	1,00	1,52	1,85	2,09	2,41	2,65	2,86	3,02	3,16	3,25

На рис. 4 и в табл. 2 на примере монокристалла NaCl показано, что, хотя по абсолютному значению скорость $v_{(110)}$ приближается к $v_{(100)}$ при уменьшении относительного недосыщения σ , их отношение ρ при этом сильно возрастает. Такими же закономерностями характеризуется процесс растворения монокристаллов KBr и KJ (табл. 2).

Грань (110) монокристалла LiF при скорости падения струи $W = 7 м/сек$ даже в чистой воде растворяется в 2,8 раза быстрее грани (100).

Полученные данные показывают, что коэффициент ρ для ряда исследованных кристаллов при постоянном недосыщении водного раствора повышается от KJ к LiF, т. е. ρ тем больше, чем выше температура плавления кристаллов и чем меньше их растворимость в воде.

На рис. 5 и 6 изображены результаты опытов, в которых водный раствор NaCl пропускается со скоростью 0,6 м/сек через цилин-

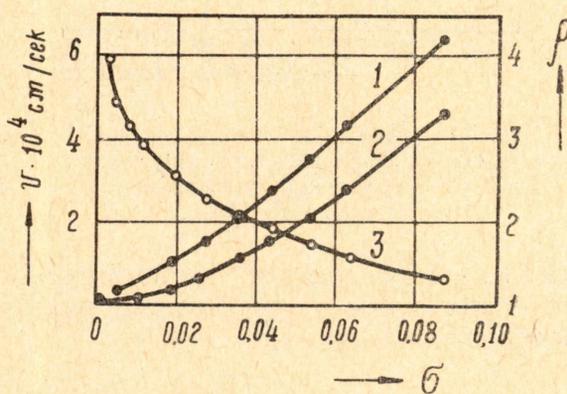


Рис. 4. Зависимость $v_{(110)}$ (кривая 1), $v_{(100)}$ (кривая 2) и $\rho = v_{(110)}/v_{(100)}$ (кривая 3) кристалла NaCl от недосыщения водного раствора NaCl ($w = 7 м/сек$).

Влияние относительного недосыщения раствора на скорость растворения кристаллов NaCl, KBr, и KJ в их водных растворах ($W = 7$ м/сек)

σ	NaCl $v_{(100)} \cdot 10^6, \frac{M}{сек}$	$v_{(110)} / v_{(100)}$		
		NaCl	KBr	KJ
1,000	60,2	1,07	1,03	1,02
0,500	29,5	1,11	1,06	1,04
0,250	14,6	1,17	1,11	1,08
0,100	5,40	1,29	1,21	1,12
0,050	1,80	1,77	1,34	1,18
0,025	0,59	2,40	1,55	1,27
0,012	0,171	2,62	1,78	1,46
0,006	0,050	2,80	1,94	1,74
0,003	0,015	3,06	2,28	1,92
0,002	0,010	3,20	2,63	2,05

дрическое отверстие в монокристалле NaCl, ориентированное в направлении [001] (рис. 5) и в направлении [110] (рис. 6). Первоначальный диаметр цилиндрического отверстия был равен 0,004 м, длина—

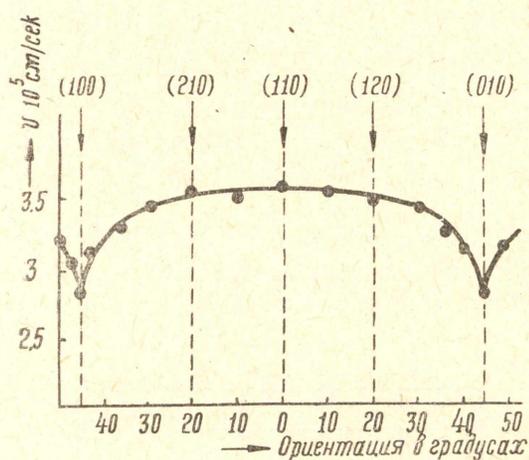


Рис. 5. График зависимости линейной скорости растворения кристалла NaCl от направления радиуса-вектора в плоскости {001}.

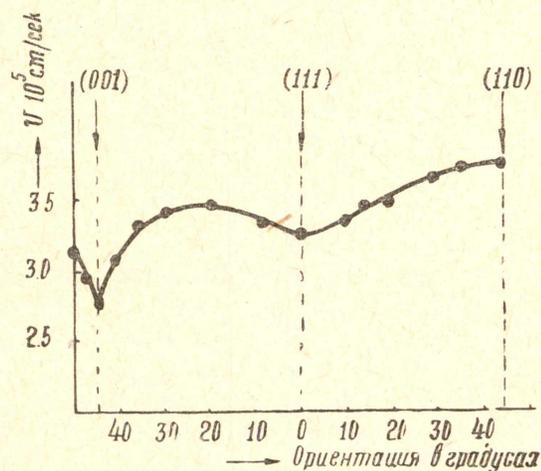


Рис. 6. График зависимости линейной скорости растворения кристалла NaCl от направления радиуса-вектора в плоскости {110}.

0,04 м. Относительное недосыщение σ бралось равным 0,02. При этих условиях скорости растворения различных граней монокристалла NaCl располагаются в ряд

$$v_{(100)} < v_{(111)} < v_{(210)} < v_{(110)}.$$

Аналогичный ряд скоростей растворения характеризует кристаллы KBr и LiF. У кристаллов KJ в отличие от кристаллов других солей $v_{(111)} > v_{(110)}$.

Тот факт, что наиболее медленно растворяющейся гранью изученных кристаллов является грань (100), служит еще одним доказательством малого числа мест растворения на гладких гранях, принадлежащих к равновесной форме кристалла по сравнению с огрублен-

ными (или несовершенными) гранями, не принадлежащими равновесной форме. Гладкие грани отличаются также наименьшей скоростью роста [7, 9, 11]. На фигурах растворения (рис. 2, 3) грань (100) выявляется в виде зеркальных плоскостей, а грани (111) и (110) плавно переходят к соседним. Заметим, что описанная методика получения фигур растворения может быть использована для определения ограничения равновесной формы кристалла.

Ямамото [12] путем феноменологического подхода, принимая во внимание симметрию кристаллов, установил для анизотропии скорости травления кубических кристаллов следующее выражение:

$$v = v_{(100)} + 4(v_{(110)} - v_{(100)})(\alpha^2\beta^2 + \beta^2\gamma^2 + \gamma^2\alpha^2) + \\ + 9(v_{(100)} - 4v_{(110)} + 3v_{(111)})\alpha^2\beta^2\gamma^2,$$

где α , β и γ являются направляющими косинусами ($\cos \alpha$, $\cos \beta$, $\cos \gamma$), направления вектора скорости к тетрагональным осям кубического кристалла. Полученные им соотношения оправдываются и для случая растворения щелочно-галогидных кристаллов в их водных растворах. Расчетные кривые зависимости скорости растворения от ориентации приблизительно совпадают с кривыми, приведенными на рис. 5 и 6. По-видимому, им получено общее выражение для анизотропии скорости растворения и вида формы растворения в кубических кристаллах. К описанию фигур травления на примере кристалла LiF Ивесом [13] успешно применена топографическая теория ориентационной зависимости растворения монокристаллов, развитая Франком [14]. И в этом случае скорость травления грани (100) специальными травителями меньше скорости травления других граней [13].

Скорость травления для плотно упакованной поверхности совершенного кристалла должна быть равной нулю. В реальных кристаллах растворение связано с образованием ямок травления, число которых можно увеличить с помощью искусственного увеличения дефектности кристалла.

На рис. 7 показано, как $\rho = \frac{v_{(110)}}{v_{(100)}}$ кристалла NaCl зависит от недосыщения раствора σ при различных дозах рентгеновского облучения. Скорость падения струи раствора $W = 7$ м/сек.

Использованные дозы рентгеновского облучения (до $2,2 \cdot 10^6$ рад) не могут вызвать значительного увеличения растворимости кристалла

$$\Delta C_0 \approx \frac{\Delta \Phi}{2RT} C_0,$$

где $\Delta \Phi$ — приращение термодинамического потенциала кристалла при его облучении,

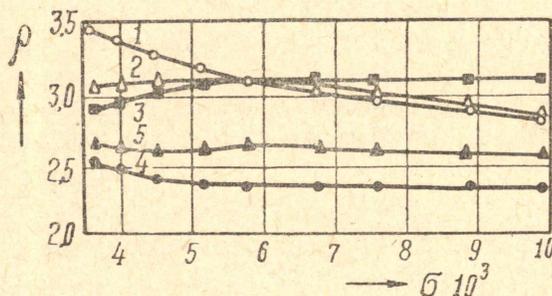


Рис. 7. Зависимость $\rho = v_{(110)}/v_{(100)}$ кристалла NaCl от недосыщения σ водного раствора NaCl при различных дозах рентгеновского облучения. 1—без облучения; 2— $1,8 \cdot 10^5$ рад; 3— $4,6 \cdot 10^5$ рад; 4— $1,5 \cdot 10^6$ рад; 5— $2,2 \cdot 10^6$ рад.

C_0 — растворимость кристалла NaCl в воде,
 R — универсальная газовая постоянная,
 T — абсолютная температура опыта.

Приняв $\Delta\Phi < q$, где q — запасенная в кристалле при облучении энергия, и $q \approx 10^{-4} \cdot Q$ [15], где Q — доза поглощенной энергии, получим

$$\Delta C_0 < 1,4 \cdot 10^{-4} \% \text{ вес.}$$

Такое изменение растворимости не может вызвать заметного изменения скорости растворения, которое наблюдается на опыте (рис. 7). По всей вероятности, скорость растворения изменяется за счет изменения плотности дефектов в кристалле при его облучении. Это приводит к изменению плотности активных центров растворения на растворяющихся гранях. При этом относительное увеличение плотности центров растворения на грани (100) будет значительно больше, чем на других гранях, так как другие грани располагали многочисленными центрами растворения и до облучения. Действительно, эксперименты показывают, что коэффициент анизотропности скорости растворения ρ изменяется только за счет изменения скорости растворения грани (100). Скорость растворения других граней не зависит от предварительного рентгеновского облучения. Это является лишним доказательством того, что растворимость кристаллов не изменяется при облучении использованными дозами излучения, так как в противном случае изменилась бы скорость растворения всех граней. Таким образом, опыт по растворению предварительно облученных кристаллов также говорит в пользу особого механизма растворения грани (100), отличного от механизма растворения других граней.

Выводы

1. Анизотропия скорости растворения кристаллов типа NaCl в их водных растворах вызывается неодинаковым числом центров растворения на различных гранях и возрастает при увеличении интенсивности перемешивания растворов и повышении их концентрации.
2. Грань куба кристаллов NaCl, LiF, KBr и KI имеет самую малую плотность активных центров растворения, что обуславливает наименьшую скорость растворения кристалла этой грани. Механизм растворения других граней близок к диффузионному.
3. Изменение числа активных центров растворения за счет облучения кристаллов рентгеновскими лучами дозой до $2 \cdot 10^6 \text{ рад}$ приводит к изменению коэффициента анизотропности скорости растворения за счет изменения скорости растворения кристалла по грани куба.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Кузнецов. Кристаллы и кристаллизация, ГИТТЛ, Москва, 119—120, 1954.
2. М. Товбин, О. Барам, ЖФХ, 23, 4, 406—412, 1949.
3. M. Davion, Ann. chimica, 8, 12, 259—295, 1953.
4. А. В. Здановский. Кинетика растворения природных солей в условиях вынужденной конвекции. Госхимиздат, Ленинград, 1956.
5. E. Schmid, O. Vaupel, Zeits. Phys., 56, 308—329, 1929.
6. Сб. „Элементарные процессы кристаллов“. ИЛ, Москва, 1959.
7. Б. Хонигман. Рост и форма кристаллов. ИЛ, Москва, 66—70, 1961.
8. N. Stranski, R. Kaishe, Phys. Zs., 36, 393, 1935.
9. K. Spangenberg, G. Nitschmann, Zs. Kristallogr., 102, 285, 309, 1940.
10. W. Kleber, Zs. Kristallogr., 109, 115, 1957.
11. A. Neuhäus, Zs. Kristallogr., 68, 15, 1928.
12. M. Yamamoto, Sci. Reports Res. Insts. Tohoku Univ., A10, 3, 183—200, 1958.
13. M. B. Ives, J. Appl. Phys., 32, 8, 1534—1535, 1961.
14. F. C. Frank, Growth and Perfection of Crystals (J. Wiley and Sons, Inc., New York, 1958) p. 411.
15. Ван Бюрен. Дефекты в кристаллах, ИЛ, Москва, 249, 1962.