

Изменение периода решетки и состава кристаллов KCl и KBr при макрогравитации

© В.Н. Гурин, С.П. Никаноров, М.М. Корсукова, Л.И. Деркаченко, В. Юнг*, Л.Л. Регель**

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

*Институт неорганической химии Университета Кельна,
D-50939 Кельн, Германия

**Международный центр гравитационного материаловедения,
NY 13699-5814 Потсдам, США

(Поступила в Редакцию 21 апреля 1997 г.)

У кристаллов KCl и KBr, выросших из пересыщенных водных растворов при центрифугировании (3g, 7g и 12g), существенно изменился период решетки и содержание галогенов по сравнению с исходными соединениями, а микротвердость увеличилась в 1.5–2 раза.

Проведенные ранее модельные эксперименты по кристаллизации из водных растворов щелочно-галогидных соединений (KCl, KBr) при макрогравитации (центрифугировании при 2g, 6g и 11g, а с учетом земного притяжения 3g, 7g и 12g) показали изменение габитусных форм роста кристаллов KBr (в их огранке появилась новая простая форма — ромбододекаэдр), а также значительное (в 1.5–2 раза) увеличение микротвердости при всех значениях g [1]. Эксперименты проводились с пересыщенными растворами в системах KCl(KBr)–H₂O на центрифуге K24D (длина плеча 7 см). Насыщенные растворы KCl и KBr приготавливались при 50°C в 40–50 ml дистиллированной H₂O, а затем подогревались до 90°C и после этого помещались в роторные пробирки центрифуги с таким расчетом, чтобы к началу установления режима вращения растворы солей еще не были пересыщенными. В процессе вращения система охлаждалась от 50 до 5°C, время центрифугирования составляло 0.5 h. После окончания вращения, закристаллизованный осадок солей извлекался из роторных пробирок, высушивался при 100–110°C и подвергался дальнейшим исследованиям.

Изменение габитусных форм роста, а также изменение морфологии кристаллов (появление вытянутых кристаллов с утолщением на конце в виде большего по диаметру изометрического или немного уплощенного кристалла) при средних перегрузках (7g) являются логически ожидаемыми результатами центрифугирования, так как изменяются условия роста кристаллов (возникают области различных пересыщений вокруг поверхности кристалла в связи с центробежными силами, изменяются скорость и схема поверхностной диффузии и др.). Однако значительное увеличение микротвердости у кристаллов обоих соединений (см. таблицу) привело авторов к предположению о происшедших изменениях в кристаллической структуре (изменение состава, периодов решетки, возникновение напряжений и т. п.).

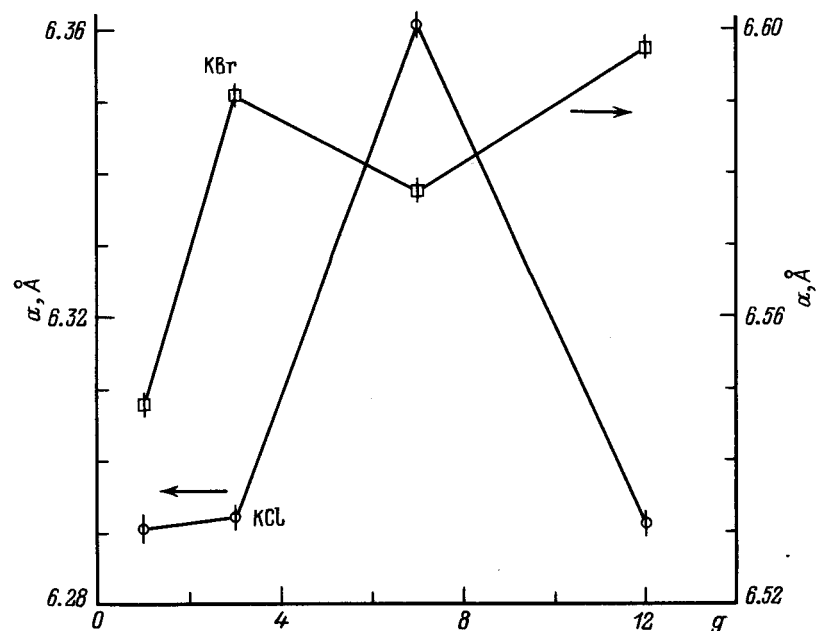
С целью проверки предположения о возможности изменения периодов решетки были сняты рентгенограммы кристаллов KCl и KBr (как исходных, так и после

всех режимов центрифугирования) на камере Гинье (CuK_α-излучение, $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$, внутренний стандарт — Si). Кристаллы KBr при всех режимах центрифугирования и кристаллы KCl, полученные при 7g, имели период решетки, значительно превышающий таковой для исходных соединений (см. рисунок). Такие результаты трудно объяснить, учитывая также факт увеличения микротвердости с ростом g . Здесь можно предположить, что у центрифугированных соединений изменился стехиометрический состав. При этом кристаллическая структура напрягается, и соответственно микротвердость увеличивается [2].

Для проверки этого предположения исходные и центрифугированные кристаллы обоих соединений были подвергнуты титри(меркуро)метрическому химическому анализу на определение (точность 0.2 wt.%) содержания галогенов. Анализ показал, что их содержание (по сравнению с исходным — стехиометрическим) существенно меняется в результате центрифугирования при 7g (см. таблицу). При других значениях ускорения (3g и 12g) содержание Cl в KCl несколько увеличивается (на 0.8 и 1.2% соответственно), период решетки также незначительно возрастает. Во всех случаях можно ожидать рост микротвердости из-за нестехиометрии, что на

Микротвердость и состав исходных и полученных из пересыщенных водных растворов при высокой гравитации (центрифугировании) монокристаллов KCl и KBr

Гравитация, g ($g = 9.81 \text{ m/s}^2$)	Соединение	Химический состав, wt.%		H_k , kg/mm ² ($P = 0.005 \text{ kg}$)
		галоген	влага	
1	KCl	47.6 (стех.)	0.32	17.5
1	KBr	67.3 (стех.)	0.20	12.5
3	KCl	48.0	0.92	18.5
3	KBr	66.9	1.06	18.1
7	KCl	43.2	3.26	21.8
7	KBr	71.8	2.08	27.1
12	KCl	48.2	1.93	22.3
12	KBr	67.2	0.83	30.3



Изменение периодов решетки a кристаллов KCl и KBr в зависимости от величины макрогравитации g .

самом деле и происходит. При центрифугировании KBr содержание Br также отклоняется от стехиометрического, а период решетки и микротвердость увеличиваются, но корреляции между этими величинами не наблюдается (см. таблицу и рисунок). Наиболее существенные отклонения содержания галогенов от стехиометрического при $7g$ обусловлены, по-видимому, влиянием центрифугирования на поступление ионов в зону кристаллизации. Разный знак этого отклонения (увеличение содержания Br и уменьшение Cl) можно связать с отношением их атомных масс к массе атома калия.

Интересно отметить изменение влагосодержания в исходных и центрифугированных образцах (потерю влаги определяли после прокаливания образцов при 500°C , точность составляла $0.02\text{--}0.2\text{ wt.}\%$ (в зависимости от количества влаги) в пересчете на сухое вещество): оно изменяется в некотором соответствии с изменением периодов решетки, причем максимальное содержание влаги наблюдается при $7g$ (см. таблицу и рисунок). Поскольку KCl и KBr не образуют кристаллогидратов в нормальных условиях [3], этот факт в настоящее время пока трудно прокомментировать.

Можно предположить, что центрифугирование подобным образом будет влиять на кристаллизацию других, в том числе и тугоплавких соединений, выращиваемых из растворов в расплавах металлов.

Предполагается дальнейшее исследование влияния различных режимов центрифугирования на структуру, состав и свойства кристаллизующихся в этих условиях соединений.

Таким образом, впервые установлен научный факт: центрифугирование пересыщенных водных растворов галогенидов калия приводит к существенному изменению их состава и периода решетки, т.е. к образованию дефектных и напряженных кристаллических структур, имеющих более высокую микротвердость, чем исходные вещества.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность З.И. Успенской (Институт цитологии РАН) за помощь в работе при центрифугировании и А.П. Нечитайлову (Всероссийский алюминиево-магниево-институт) за проведение химического анализа.

Список литературы

- [1] V.N. Gurin, S.P. Nikanorov, L.L. Regel, L.I. Derkacheko. In: Centrifugal Materials Processing. Plenum Pub. Cor., N.Y. (1997). P. 197–202.
- [2] Ю.С. Боярская, Д.З. Грабко, М.С. Кац. Физика процессов микроиндентирования. Штиинца, Кишинев (1986). С. 245.
- [3] Справочник химика. Химия, М.–Л. (1965). Т. 2. С. 80, 88.