

Характеристики и свойства кристаллов ионных соединений, полученных центрифугированием пересыщенных водных растворов

© В.Н. Гурин, С.П. Никаноров, А.П. Нечитайлов*, Л.И. Деркаченко, М.М. Корсукова, В.Н. Осипов, И.Н. Зимкин, З.И. Успенская**, Л.Л. Регель***

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

* Акционерное общество "Всероссийский алюминиево-магниевый институт",
199106 Санкт-Петербург, Россия

** Институт цитологии Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

*** Международный центр гравитационного материаловедения и применений, Кларксон Университет,
13699-5814 Потсдам, США

E-mail: vladimir.gurin@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 23 ноября 2000 г.

В окончательной редакции 29 ноября 2000 г.)

Исследовано изменение химического состава, структурных характеристик и свойств кристаллов соединений $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, PbCl_2 , KI и бинарных щелочно-галогидных систем LiCl-KCl (эвтектика), LiCl-NaCl и KCl-KI (твердые растворы) после центрифугирования при перегрузках $(1.3, 6.2, 11.8) \cdot 10^3 g$. Контроль изменения их состава осуществлялся методами химического гравиметрического, а также пламенно- и спектрофотометрического анализов. Во всех системах перегрузка вызывает изменение химического состава, периода решетки, показателя преломления и микротвердости по сравнению с исходными данными. Отмечено большее влияние центрифугирования на системы с различной массой катионов, чем на системы с различной массой анионов. Предложен критерий отношения масс ионов (катионов и анионов) $\text{rat } i/i$ для прогноза воздействия центрифугирования на изменение химического состава и свойств соединений и их систем (большее значение критерия приводит к большему изменению состава и свойств). В кристаллах всех соединений и твердых растворов с ростом перегрузки наблюдается увеличение микровключений, видимых лишь в проходящем свете. Периоды решетки и микротвердость, измеренные на кристаллах KCl и KBr через 4 года после получения их при центрифугировании, показывают значительный возврат к значениям для исходных материалов.

В наших работах впервые было установлено изменение химического состава, структуры и свойств кристаллов бинарных щелочно-галогидных соединений при центрифугировании их пересыщенных водных растворов [1,2]. Для проверки существования этого явления в более сложных соединениях и системах в настоящей работе были подвергнуты центрифугированию соединения с более сложными анионами и системы, состоящие из двух бинарных щелочно-галогидных соединений (твердые растворы и эвтектика).

1. Методика эксперимента

Исследовались продукты кристаллизации при центрифугировании бинарных соединений $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, PbCl_2 , KI , эвтектики и твердых растворов в бинарных системах щелочно-галогидных соединений LiCl-KCl , KCl-KI и LiCl-NaCl . Системы были выбраны таким образом, чтобы в них присутствовали как различные катионы при одном и том же анионе, так и наоборот. Эксперименты проводились на центрифуге K24D (с длиной плеча 70 mm) при $(1.3, 6.2, 11.8) \cdot 10^3 g$ в течение 30 min. Максимальное пересыщение достигалось в центрифуге, рабочий объем которой охлаждался в автоматическом

режиме до -10°C . Растворы до помещения в центрифугу насыщались при $40-50^\circ\text{C}$ и перегревались до $70-80^\circ\text{C}$. Объем центрифугируемых растворов составлял 40–60 ml. Перегретые растворы двух составов уравнивались в двух специальных полиэтиленовых пробирках для центрифугирования. Пробирки закрывались и помещались в ротор, который устанавливался в центрифугу и подвергался центрифугированию по соответствующему режиму. После окончания процесса ненасыщенный раствор над образовавшимися на дне полиэтиленовых пробирок кристаллическими осадками сливался в отдельные сосуды. Осадки в большинстве случаев плотно прилегали к пробиркам, и для их извлечения использовались металлические шпатели и скальпели. После извлечения осадки высушивались в сушильном шкафу ($\sim 100^\circ\text{C}$) и подвергались химическому гравиметрическому, а также пламенно- и спектрофотометрическому анализам и исследованию свойств. Все анализы и измерения свойств проводились по стандартным методикам. В связи с тем что кристаллы в системах LiCl-KCl и LiCl-NaCl сильно увлажнялись на воздухе (из-за чего проводить на них изучение различных свойств практически невозможно), измерение микротвердости и показателя преломления проводилось лишь на кристаллах $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, PbCl_2 , KI и в системе KCl-KI .

2. Результаты и их обсуждение

Результаты проведенных исследований представлены в табл. 1–4 (во всех таблицах, кроме табл. 1, приводятся mol.%; все экспериментальные данные приведены к 100%) и на рис. 1 и 2.

Данные химического анализа, проведенного для продуктов центрифугирования вышеупомянутых систем, представленные в табл. 1–4, в полной мере подтверждают полученные ранее данные о существенном изменении химического состава кристаллов ионных соединений, образовавшихся в процессе центрифугирования [1]. Как видно, кристаллы, полученные из исходного состава с избытком более легкого компонента, содержат после центрифугирования значительный избыток более тяжелого компонента (иона). Это свидетельствует о значительном различии результатов седиментации для ионов с различной массой. Концентрация более тяжелых ионов в растворе вблизи растущих поверхностей выше, чем легких, и поэтому их содержание в образце становится избыточным по сравнению с их исходным (стехиометрическим) количеством. Для характеристики и прогнозирования этого эффекта при центрифугировании было выбрано отношение атомной массы ионов с большей массой к атомной массе ионов с меньшей массой (обозначим в общем случае как $rat\ i/i$), а случае катионов и анионов как $rat\ k/a$ (или a/k , или k/k , или

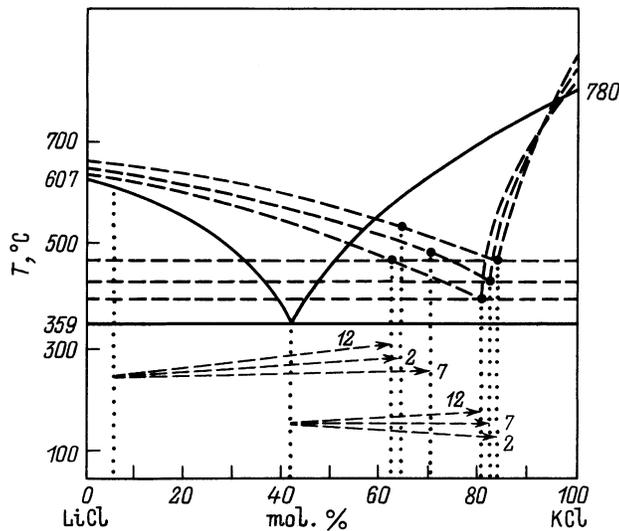


Рис. 1. Схема изменения исходного химического состава кристаллов (или условного смещения фигуративных точек состава) в эвтектической системе LiCl–KCl, полученных из пересыщенных водных растворов при центрифугировании. Сплошная линия — равновесная эвтектическая диаграмма состояния, пунктирные линии — исходные составы и составы после центрифугирования (стрелки указывают на смещения эвтектического и заэвтектического составов при различных перегрузках), штриховые линии — предполагаемые схемы изменения эвтектической диаграммы после центрифугирования при $(2, 7, 12) \cdot 10^3 g$ (для удобства значения перегрузки округлены и уменьшены в 10^3 раз).

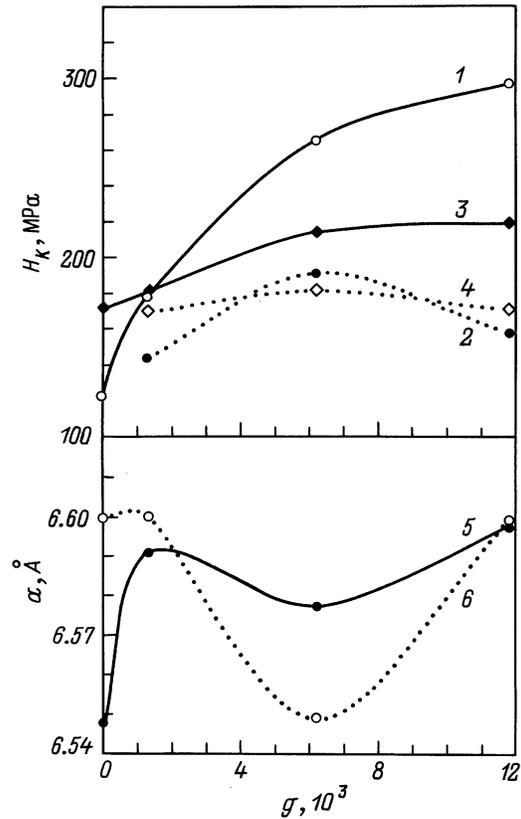


Рис. 2. Релаксация периода решетки и микротвердости кристаллов KCl (1, 2) и KBr (3–6), полученных при центрифугировании. 1, 3, 5 — первоначальные данные, 2, 4, 6 — данные, полученные через 4 года.

a/a в соединении или более сложной системе)) [2]. Если такое отношение больше двух (например, у KBr $rat\ a/k = 2.04$), то это дает заметный эффект, изменяя состав и свойства соединений [3]. Поэтому оно может служить приближенным количественным ориентиром при выборе объектов исследования, если, разумеется, другие причины (например, сильное увлажнение на воздухе у солей Li, малая растворимость у некоторых солей Ba и Pb и др.) не мешают выбору данного объекта. Кроме того, были выбраны системы с одинаковыми катионами и различными анионами и наоборот, чтобы сопоставить влияние различной природы ионов на результаты центрифугирования.

В табл. 1 приведены данные об изменении химического состава, периода решетки, показателя преломления и микротвердости кристаллов бинарных ионных соединений после центрифугирования. Видно, что во многих случаях происходит значительное изменение этих величин. Однако с увеличением отношения масс ионов какой-либо общей тенденции изменения состава и периодов решетки не наблюдается, что можно объяснить различиями в природе, строении и массах катионов и анионов, а также различиями в вязкости растворов и соответственно их гидродинамических потоков в центрифуге. Лишь у

Таблица 1. Изменение химического состава (mass.%), периодов решетки (a), показателя преломления (n) и микротвердости (H_K) кристаллов ионных соединений при центрифугировании

Параметр	Перегрузка			
	1g	$1.3 \cdot 10^3g$	$6.2 \cdot 10^3g$	$11.8 \cdot 10^3g$
$Ba(NO_3)_2$, rat $Ba^{2+}/2(NO_3) = 1.11$				
Ba^{2+} , mass.%	51.5	52.1	52.4	52.5
a , Å	8.1166(4)	8.1169(4)	8.1218(4)	8.1224(4)
n	1.5710(3)	1.5712(3)	1.5738(3)	1.5700(3)
Расчетный n_t	1.5711	1.57107	1.57055	1.57049
H_K , МПа ($P = 19.62$ mN)	703	867	1016	1255
$PbCl_2$, rat $Pb^{2+}/2Cl^- = 2.92$				
Cl^- , g/l	6.7	6.3	5.4	6.8
H_K , МПа ($P = 19.62$ mN)	—	2285(∥ 001) (на призме)	2628(∥ [001]) (на призме) 1804(∥ [100]) (на тетраэдре)	2251(∥ [001]) (на призме) или (∥ [100]) (на боковой призме)
KI , rat $I^-/K^+ = 3.25$				
K^+ , mass.%	25.1	25.0	24.6	25.1
a , Å	7.0663(5)	7.0641(5)	7.0666(5)	7.0666(5)
n	1.6656(3)	1.6660(3)	1.6656(3)	1.6658(3)
Расчетный n_t	1.6656	1.6657	1.6656	1.6656
H_K , МПа ($P = 98.1$ mN)	—	100	109	133

Таблица 2. Изменение соотношения компонентов в твердых растворах бинарных систем KCl – KI и $LiCl$ – $NaCl$ при центрифугировании (в скобках указаны расчетные данные)

Перегрузка, g	Бинарные системы щелочно-галогидных соединений							
	KCl – KI (rat $a/a(I/Cl^-) = 3.25$)				$LiCl$ – $NaCl$ (rat $k/k(Na^+/Li^+) = 3.31$)			
	Избыток KCl		Избыток KI		Избыток $LiCl$		Избыток $NaCl$	
	KCl	KI	KI	KCl	$LiCl$	$NaCl$	$NaCl$	$LiCl$
1	(95.07) 98.5	(4.93) 1.5	(80.15) 89.06	(19.85) 10.94	(92.5) —	(7.5) —	(86.69) —	(13.31) —
$1.3 \cdot 10^3$	95.24	4.76	83.33	16.67	29.03	70.97	98.3	1.7
$6.2 \cdot 10^3$	96.12	3.88	77.94	22.06	14.6	85.4	96.5	3.5
$11.8 \cdot 10^3$	96.12	3.88	98.36	1.64	—	—	—	—

Таблица 3. Изменение периодов решетки (a), показателя преломления (n) и микротвердости (H_K) кристаллов твердых растворов в системе KCl – KI после центрифугирования при исходном избытке (см. табл. 2) каждого из компонентов

Перегрузка, g	KCl – KI (избыток KCl)				KI – KCl (избыток KI)			
	H_K , МПа ($P = 49.05$ mN)	a , Å	n (± 0.0006)	n_t	H_K , МПа ($P = 49.05$ mN)	a , Å	n (± 0.0006)	n_t
$1.3 \cdot 10^3$	173	6.2925	1.4883	1.4898	212	7.0629	KI — 1.6668 KCl — 1.4890	KI — 1.6674
$6.2 \cdot 10^3$	182	6.2920	1.4888	1.4899	171	7.0636	KI — 1.6659 KCl — 1.4890	KI — 1.6673
$11.8 \cdot 10^3$	218	6.2934	1.4873	1.4892	108–132	7.0636	KI — 1.6657 KCl — 1.4890	KI — 1.6673

микротвердости наблюдается общая тенденция роста при увеличении перегрузки, а показатель преломления меняется симбатно изменению периода решетки.

Как следует из табл. 2, отношение масс и катионов, и анионов в системах KCl–KI и LiCl–NaCl примерно равное. Однако результаты центрифугирования весьма различны. Так, в системе KCl–KI (различные по массе анионы) тенденция смещения состава в сторону компонента с большей массой аниона (KI) просматривается лишь в сравнении с экспериментальными данными при 1g и лишь для избытка KCl (а также для избытка KI при $11.8 \cdot 10^3$ g). Расчетные данные для избытка KCl, наоборот, не подтверждают такой тенденции, а для избытка KI подтверждают при $1.3 \cdot 10^3$ g и $11.8 \cdot 10^3$ g. При этом нет какой-либо определенной закономерности в изменении соотношения KCl и KI при различных перегрузках. В системе же LiCl–NaCl (различные по массе катионы), напротив, эта тенденция сильно выражена (при исходных избытках как более легкого LiCl, так и более тяжелого NaCl). Можно лишь отметить, что при увеличении g избыток в системе LiCl усиливает эту тенденцию, а при избытке NaCl такого усиления не наблюдается.

Таким образом, бинарные щелочно-галогидные системы с различными катионами и анионами при центрифугировании ведут себя по-разному. В системах с различными анионами (Cl^- и I^-) тенденция смещения состава заметна слабо, в основном при исходном избытке компонента с более тяжелым анионом. Однако эта тенденция сильно выражена в системах с различными катионами (Li^+ и Na^+), при этом смещение может происходить более чем на 70 mol.% в сторону компонента с более тяжелым катионом (Na^+) при исходном избытке компонента с более легким катионом (Li^+).

Несомненно, такая ситуация сказывается и на изменении свойств рассматриваемых кристаллов. В системе KCl–KI у двух составов (при избытке каждого из компонентов) были измерены микротвердость и показатель преломления (табл. 3). При избытке KCl с увеличением перегрузки микротвердость увеличивается (это увеличение несколько меньше, чем у чистого KCl [1], что свидетельствует об образовании кристаллов твердых растворов), а показатель преломления меняется в соответствии с изменением периода решетки твердого раствора. Однако при избытке KI наблюдается несколько иная картина. Микротвердость здесь достигает максимальных значений лишь при $1.3 \cdot 10^3$ g, а затем при $6.2 \cdot 10^3$ g и $11.8 \cdot 10^3$ g значительно уменьшается (при $P = 19.62$ и 98.1 mN). Показатели преломления имеют два значения, близкие к таковым для чистых KCl и KI. Это свидетельствует о том, что в этой системе при избытке KI происходит образование двух типов твердых растворов. При меньших перегрузках ($1.3 \cdot 10^3$ g) эти растворы содержат большее количество KCl (микротвердость сравнительно высокая, см. табл. 3), а с возрастанием перегрузки фаза KI с небольшим количеством примеси KCl (судя по небольшим отличиям периода решетки, значений микротвердости и показателя преломления от чистого KI, см. табл. 1 и 3)

Таблица 4. Изменение соотношения компонентов в эвтектике LiCl–KCl при центрифугировании (в скобках указаны исходные расчетные данные)

Перегрузка, g	Составы, %			
	Эвтектическая точка: LiCl — 58.25, KCl — 41.75, rat k/k (K^+/Li^+) = 5.64		Заэвтектическая точка: LiCl — 94.03, KCl — 5.97	
	LiCl	KCl	Избыток LiCl	KCl
1	27.93	72.07	(94.03)	(5.97)
$1.3 \cdot 10^3$	16.16	83.84	36.48	63.52
$6.2 \cdot 10^3$	18.71	81.29	29.87	70.13
$11.8 \cdot 10^3$	20.41	79.59	37.5	62.5

становится преобладающей. К сожалению, подтвердить это предположение данными прямого химического анализа нельзя из-за невозможности различить и отобрать кристаллы этих твердых растворов под микроскопом в отраженном свете.

Как следует из табл. 2, системы с различными катионами и анионами демонстрируют при центрифугировании различное поведение. Можно предположить, что оно связано с различной гидратацией катионов и анионов. Катионы, обладая простой сферической формой, меньшими "объемом" и координационным числом, легче подвержены седиментации в процессе центрифугирования, в то время как анионы с большим "объемом" и подчас значительно более сложной конфигурацией и системой гидратации менее склонны к седиментации и испытывают более сложные превращения при центрифугировании.

Особенно разительны смещения исследуемых точек состава для эвтектической системы LiCl–KCl с большим различием в массах катионов: rat $\text{K}^+/\text{Li}^+ = 5.64$. Были изучены два состава — эвтектический и заэвтектический со стороны LiCl (90 mass.% или 94.03 mol.% LiCl), оба с заведомо большим избытком более легкого компонента LiCl. Результаты исследования представлены в табл. 4. Видно, что обе точки — эвтектическая и, особенно, заэвтектическая — резко смещаются в сторону более тяжелого компонента KCl (с более тяжелым катионом — K^+). При этом наблюдается необъяснимая тенденция: в эвтектике при возрастании от $1.3 \cdot 10^3$ g до $11.8 \cdot 10^3$ g вместо ожидаемого уменьшения содержания LiCl наблюдается его некоторое увеличение. В заэвтектической точке такая же тенденция сохраняется при $1.3 \cdot 10^3$ g и $11.8 \cdot 10^3$ g, а при $6.2 \cdot 10^3$ g уменьшение содержания более легкого компонента становится более сильным. Но в обеих точках, начиная с перегрузки $1.3 \cdot 10^3$ g, происходит резкое уменьшение содержания более легкого (и соответственно увеличение содержания более тяжелого) компонента по сравнению с исходным содержанием (см. схему смещения составов на рис. 1).

Анализируя представленные данные, следует подчеркнуть, что еще далеко не все вопросы поведения ионных соединений при их центрифугировании из пересыщенных водных растворов ясны (особенно при изменении перегрузки). Но впервые установлен бесспорный факт: кристаллы твердых растворов и эвтектик, полученные при центрифугировании, резко изменяют свой состав по сравнению с исходным соотношением компонентов до центрифугирования. Это наглядно представлено на схематической диаграмме состояния (рис. 1), где показано смещение точек состава кристаллов, или так называемых фигуративных точек состава [4], в сторону соединения с более тяжелым ионом (катионом).

Здесь необходимо отметить, что изменение составов в системах учитывалось лишь для кристаллов, полученных после центрифугирования, в то время как состав оставшегося после кристаллизации раствора (имеющий соответственно противоположное соотношение компонентов) не принимался во внимание (т.е. здесь не рассматривалось все количество вещества, подвергнутого центрифугированию).

В настоящей работе установлено, что с ростом перегрузки происходит некоторое увеличение микровключений в кристаллах исследованных соединений. Сами кристаллы имели размеры до 1–2 мм, а включения достигали $\sim 10 \mu\text{m}$, при этом они имели округлую, овальную, столбчатую или призматическую форму и располагались, как правило, параллельно плоскостям спайности или ребрам кристаллов. С ростом ускорения их размер увеличивался, а в огранке появлялись новые формы. Их количество, по качественной оценке, достигает 5–10% от объема исследуемого кристалла. Такие включения присутствуют и в кристаллах исходных веществ, однако при этом они имеют меньший размер и менее выраженную огранку. Микровключения могут быть обнаружены лишь в проходящем свете (как в настоящей работе при изучении показателя преломления). Природа их возникновения связана, скорее всего, с возникающими турбулентными потоками в пересыщенных водных растворах при их быстром охлаждении как в обычных условиях, так и при центрифугировании. Наличие потоков жидкости с различной температурой (и соответственно пересыщением, плотностью, поверхностным натяжением и др.) в быстроохлаждаемых растворах приводит к образованию мельчайших сферических "капелек", которые, имея несколько отличное от окружающего раствора поверхностное натяжение, сохраняют свою форму некоторое время. При этом они могут быть захвачены внутрь кристаллов при образовании последних. Определить их состав и структуру весьма затруднительно, так как при их малых количествах и мельчайших размерах выделить их из кристаллов или исследовать внутри таковых в проходящем свете практически невозможно [5]. Такие включения, изменяя микроструктуру кристаллов, создают своеобразный ком-

позиционный материал, который обладает повышенной твердостью (так, например, H_K у КВг повышается в 2.4 раза, см. таблицу в [1]). В то же время H_K может повышаться также и в результате увеличения плотности дислокаций при росте g . Однако в данном случае плотность дислокаций не исследовалась.

В настоящей работе впервые проведены измерения микротвердости кристаллов КС1 и КВг спустя 4 года после их получения при центрифугировании [1]. Наблюдается процесс старения и релаксации микротвердости при старении этих кристаллов: их микротвердость существенно уменьшилась по сравнению с первоначальной (рис. 2), хотя полного возврата все же нет. Значения H_K при $6.2 \cdot 10^3 g$ несколько увеличены по сравнению со значениями для других перегрузок. У КС1 H_K "возвратилась" к данным для стехиометрического соединения [1]. Был снова измерен период решетки у КВг, который для перегрузки $6.2 \cdot 10^3 g$ также релаксировал к первоначальному значению для стехиометрического состава. При других перегрузках он даже несколько увеличился. Таким образом, можно заключить, что кристаллы, выросшие при центрифугировании и имеющие состав, сильно отличающийся от стехиометрического, находятся в неустойчивом, метастабильном состоянии.

Основные результаты работы сводятся к следующему.

Впервые установлено значительное изменение по сравнению с исходным химического состава кристаллов, полученных при центрифугировании из пересыщенных водных растворов бинарных ионных соединений и двойных щелочно-галоидных систем — твердых растворов и эвтектик.

Впервые показано, что при увеличении отношения атомных масс катионов и анионов ионных соединений, их твердых растворов и эвтектик ($rat i/i =$ от 2 до 5 и более) наблюдается большее изменение состава и свойств. Бинарные системы с различными анионами менее подвержены изменению состава при центрифугировании, чем системы с различными катионами.

Микротвердость кристаллов сильно увеличивается с ростом перегрузки во всех случаях.

Показатель преломления меняется в соответствии с изменением периода решетки, последний при изменении перегрузки для различных соединений может как увеличиваться, так и уменьшаться.

Установлено увеличение микровключений в кристаллах всех веществ, пересыщенные растворы которых подвергались центрифугированию. Образуя композиционную структуру кристалла, они могут оказывать влияние на увеличение их микротвердости.

Впервые установлено, что после 4 лет "старения" кристаллов ионных щелочно-галоидных соединений (КС1, КВг) наблюдается заметная релаксация их периодов решетки и микротвердости.

Список литературы

- [1] В.Н. Гурин, С.П. Никаноров, М.М. Корсукова, Л.И. Деркаченко, В. Юнг, Л.Л. Регель. ФТТ **39**, *10*, 1599 (1997).
- [2] V.N. Gurin, S.P. Nikanorov, A.P. Nechitailov, V.N. Osipov, Z.I. Uspenskaya, M.M. Korsukova, L.L. Regel. In: Centrifugal Materials Processing IV. 4th Int. Workshop on Materials Processing at High Gravity. Clarkson University, Potsdam, USA (29 May–2 June 2000), in press.
- [3] V.N. Gurin, S.P. Nikanorov, L.L. Regel, L.I. Derkachenko. Centrifugal Materials Processing / Ed. Z.L. Regel and W.R. Wilcox. Plenum Press, N. Y.–London (1997). P. 197.
- [4] В.Я. Аносов, М.И. Озерова, Ю.Я. Фиалков. Введение в физико-химический анализ. Наука, М. (1976). С. 49.
- [5] S.P. Nikanorov, V.N. Gurin, L.I. Derkachenko, A.P. Nechitailov, I.N. Zimkin, Z.I. Uspenskaya, V.N. Osipov, M.M. Korsukova, L.L. Regel. In: Centrifugal Materials Processing IV. 4th Int. Workshop on Materials Processing at High Gravity. Clarkson University, Potsdam, USA (29 May–2 June 2000), in press.