

Министерство образования и науки России
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

В.А. Ахмедшина, В.Я. Базотов

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ РАСТВОРОВ

Учебное пособие

Казань
Издательство КНИТУ
2012

УДК 662.2.065.5
ББК 35.63:24.5
А95

Ахмедшина В.А.

Кристаллизация энергонасыщенных соединений из растворов : учебное пособие / В.А. Ахмедшина, В.Я. Базотов; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2012. – 124 с.

ISBN 978-5-7882-1249-4

Кратко изложены современные представления о зарождении и росте кристаллов. В логической последовательности рассмотрены основные этапы кристаллизационных процессов. Обобщены результаты многолетних экспериментальных исследований закономерностей и особенностей роста кристаллов энергонасыщенных соединений из растворов. Дан анализ существующих методов выращивания кристаллов вообще и описаны методы и методики выращивания монокристаллов энергонасыщенных соединений из органических растворителей.

Предназначено для студентов специальностей 240703 «Технология энергонасыщенных материалов и изделий»; 150601 «Материаловедение и технология новых материалов», а также магистров направления 240100 «Химическая технология и биотехнология», аспирантов, инженеров и научных сотрудников, чья деятельность связана с выращиванием и практическим использованием кристаллов.

Подготовлено на кафедре «Технология твердых химических веществ».

Печатается по решению редакционно-издательского совета Казанского национального исследовательского технологического университета

Рецензенты: д-р хим. наук, проф. КГЭУ *Р.Г. Кадьрова*
канд. техн. наук, нач. сектора
ФГУП «ГосНИИ ХП» *Н.Б. Камардин*

ISBN 978-5-7882-1249-4

© Ахмедшина В.А., Базотов В.Я., 2012

© Казанский национальный исследовательский
технологический университет, 2012

*Посвящается
глубокоуважаемому учителю
профессору
Василию Михайловичу
Бочкову*



A handwritten signature in cursive script, reading "Васильев" (Vasiliyev), written in dark ink on a light background.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Мир кристаллов богат и многообразен. Природные, а также полученные искусственным путем кристаллы органических и неорганических соединений издавна привлекали внимание и до сих пор изумляют своих почитателей необыкновенным совершенством, богатством граней, блеском.

До начала двадцатого века зарождением и ростом кристаллов научно никто не занимался. Позднее эта проблема стала серьезно изучаться химиками и кристаллографами. По зарождению и росту кристаллов начали издавать монографии за рубежом и в нашей стране, чему в большей степени благоприятствовало то обстоятельство, что многие из искусственно выращенных кристаллов оказались необходимыми для развития самых разнообразных областей новейшей техники. Благодаря многообразию и чисто уникальности физических свойств монокристаллы широко используются в радиотехнике, электроакустике, квантовой электронике, вычислительной технике и т.п.

Большой интерес и практическое применение нашли кристаллы, обладающие пьезоэлектрическими, диэлектрическими, магнитными свойствами, кристаллы, дающие лазерный эффект, а также сверхтвердые кристаллы.

Современную химию интересует кристаллическая структура вновь синтезированных различных веществ, которую можно изучить на монокристалльных образцах.

В физике твердого тела, являющейся неотъемлемой частью знаний для материаловедов, а также специалистов многих других областей промышленности мы видим кристаллы с палитрой структурно-чувствительных свойств на их дефектах.

В литейной технологии, как известно, условия кристаллизации определяют структуру отливок, а значит свойства и качество формируемых из них изделий.

К настоящему времени накоплен богатейший теоретический и экспериментальный материал по вопросам зарождения и роста кристаллов. Некоторые рассматриваемые вопросы противоречивы, что вполне объяснимо и понятно, поскольку процесс кристаллообразования достаточно сложен и получение монокристалльных образцов должного

качества – это искусство, которым может овладеть не каждый экспериментатор.

Изложенная в учебном пособии информация несомненно полезна и может послужить основой при изучении специальных дисциплин, таких как «Физико-химия твердого состояния», «Теоретические основы литьевой технологии», «Физика полярных гетерогенных сред и физика диэлектриков» и др., которые включены как обязательные в учебные планы указанных специальностей. Современный специалист должен иметь достаточное представление о закономерностях образования, строения и свойствах твердых тел, с которыми непосредственно придется соприкасаться в процессе их получения и переработки.

Авторы приносят благодарность профессору Р.Г.Кадыровой, нач. сектора ФГУП «ГосНИИ ХП» Н.Б. Камардину, взявших на себя труд по рецензированию учебного пособия; профессору И.Ф. Садыкову и доценту А.Е. Никифорову за ценные замечания, а также аспиранту кафедры ТТХВ А.С. Сальникову за повседневную помощь в компьютерной вёрстке текста учебного пособия.

ВВЕДЕНИЕ

Исследования по росту кристаллов к настоящему времени получили широчайшее развитие. Теория роста кристаллов на элементарном уровне заняла прочное место в физике твердого тела. Выращивание же кристаллов приобрело крупнейшее научно-техническое значение в физике, физической химии, минералогии и многочисленных ветвях техники.

В огромном многообразии кристаллов особое достойное место принадлежит кристаллам энергонасыщенных соединений. Высокое качество и высокая степень чистоты без микроскопических нарушений монокристаллов по сравнению с поликристаллическим материалом во многих случаях позволяет точнее оценивать физические свойства вещества и научно-обоснованно объяснить те процессы, которые протекают в материале или изделиях из них в процессе формирования, хранения и практического использования. Именно это и явилось для профессора Казанского химико-технологического института (ныне Казанского национального исследовательского технологического университета) Василия Михайловича Бочкова основой не только увлечения, но и понимания значимости выбранного им научного направления.

В знак глубокого уважения и признания авторы посвящают учебное пособие своему учителю. В.М. Бочков – один из известных ученых в области переработки энергонасыщенных материалов, долгие годы (1959–1983 гг.) возглавлял кафедру «Технологии твердых химических веществ», создал единственную в стране научную школу по выращиванию и изучению свойств монокристаллов энергонасыщенных соединений. Этому детищу он посвятил свою творческую деятельность. Его понимание необходимости изучения свойств монокристаллов и практическая реализация идей позволили заинтересовать, вовлечь и воспитать целую плеяду учеников, которые в последующем внесли свой определенный вклад в учение о кристаллах и поныне работают в этой области, продолжая научное направление своего учителя.

Первые попытки по выращиванию монокристаллов тротила (ТНТ) были сделаны В.М. Бочковым в годы обучения в аспирантуре (1946–1948 гг.). Изучение свойств монокристалльных образцов ТНТ позволили Василию Михайловичу объяснить поведение шнекованных изделий в различных условиях хранения и практического использования.

Определение физико-механических и тепло-физических свойств RDX на монокристалльных образцах, проведенные аспиранткой кафедры ТТХВ А.И. Пряжиной, дало возможность отработать параметры технологического процесса изготовления прессованных изделий из составов на основе RDX.

Многолетние комплексные исследования по изучению и определению констант упругости, коэффициентов теплового расширения в различных кристаллографических направлениях на кристаллах ТНТ позволили создать научную основу для решения теоретических и практических задач, связанных с формированием литых и прессованных изделий на основе ТНТ и обеспечением их физической стабильности.

Значительный вклад в учение о кристаллах энергонасыщенных соединений внесли ученики В.М. Бочкова – А.Е. Никифоров, А.В. Александров, В.И. Петрунин и В.Я. Базотов. На монокристалльных образцах ими были изучены структурные особенности деформации и разрушения в чистом виде и в присутствии ПАВ. Особое внимание было уделено исследованию дефектов кристаллической решетки и свойств поверхности монокристаллов. Наиболее важным свойством реальной поверхности, является ее электрический микрорельеф, обусловленный заряженными структурными дефектами. Обладая ориентирующим эффектом и сферой дальнего действия электрический микрорельеф является активным элементом в формировании структуры и свойств граничных слоев, а через них и свойств гетерогенных систем, к которым относятся пороха, пиротехнические составы и различные взрывчатые композиции.

Долгие годы методика выращивания монокристаллов была проста и не столь совершенна. Отсутствовали знания особенностей кристаллизации этих соединений из растворов в органических растворителях. Задача была решена аспиранткой (ныне доцент) кафедры Ахмедшиной В.А. Полученные ею результаты позволили выбрать наиболее эффективные растворители для выращивания кристаллов RDX и НМХ. Изучение кинетики роста и влияния различных факторов на скорость роста и морфологию кристаллов позволили обоснованно подойти к выбору метода выращивания кристаллов с учетом особенностей свойств растворителя и природы вещества.

Материал учебного пособия изложен в логической последовательности всех этапов кристаллизационных процессов. Под

таким углом зрения, рост кристаллов энергонасыщенных соединений нигде не освещался.

1. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПЕРЕСЫЩЕННЫХ РАСТВОРАХ

1.1. Понятие о пересыщении, физическая сущность предельного пересыщения

Кристаллизация – это сложный, состоящий из нескольких этапов процесс. Начинается он с образования пересыщенных растворов, от условий получения и свойств которых зависит дальнейший ход кристаллизации и, естественно, получение качественных монокристаллов или кристаллического осадка с заданным комплексом свойств при массовой кристаллизации.

В зависимости от концентрации растворенного вещества растворы могут быть ненасыщенными, насыщенными или пересыщенными. Кристалл, находящийся в ненасыщенном растворе, будет растворяться. В насыщенном растворе твердая и жидкая фазы находятся в равновесии. При введении кристалла в пересыщенный раствор он будет расти.

Пересыщенными называются растворы, концентрация вещества в которых превышает растворимость. Свойства вещества образовывать пересыщенные растворы характеризуются предельным пересыщением, которое может быть достигнуто. Предельное пересыщение – это максимальное пересыщение, при достижении которого начинается спонтанная кристаллизация.

Структура пересыщенного раствора, так же как и насыщенного, определяется свойствами растворителя и растворимого вещества. О том, какова она, существуют различные мнения [1–3]. Одни авторы отмечают, что переход в метастабильное состояние связан с перестройкой структуры раствора, другие авторы отрицают наличие такой перестройки.

В процессе образования растворов происходят различного рода непрерывные взаимодействия химического и кинетического характера между частицами растворенного вещества и растворителя.

В растворе принято различать молекулярную и надмолекулярную структуры. Первая связана с взаимодействием молекулы растворенного вещества с ближайшими молекулами растворителя и проявляется в виде молекулярной структуры сольвата. Вторая обусловлена взаимодействием между молекулами растворителя. Здесь речь идет об их взаимном расположении относительно друг друга. Обе структуры

теснейшим образом связаны между собой и определяют единую структуру растворов. В растворе происходит постоянный обмен между молекулами растворителя как внутри области ближней и дальней сольватации, так и между ними. В растворе существует динамическое равновесие структур. Одни структуры разрушаются, другие создаются. Однако в течение длительного отрезка времени структура раствора при определенных условиях сохраняется. Структурные особенности растворов зависят не только от их состава, но и от температуры. Каждой температуре отвечает новое взаимное расположение молекул, новая структура. Следует отметить, что понижение температуры растворов способствует как развитию флуктуаций концентрации, так и восстановлению структуры растворителя.

С ростом концентрации должно происходить качественное изменение структуры растворителя в сторону его разупорядочивания [3]. Молекулярная теория растворов исходит из того, что свойства растворов определяются в основном *межмолекулярным взаимодействием, относительными размерами, формой молекул компонентов и их стремлением к смешению, которое сопровождается ростом энтропии.*

Прямых экспериментальных доказательств того, что пересыщенные растворы отличаются от насыщенных по характеру взаимодействия между частицами, нет. Отличие стабильной системы от нестабильной заключается в другом. А именно в том, что при создании пересыщения в растворе вероятнее всего происходит процесс образования и постепенного укрупнения ассоциатов частиц растворенного вещества. Образование ассоциатов возможно и в ненасыщенных растворах, но их размеры, по-видимому, очень малы, и они малоустойчивы. С увеличением пересыщения количество крупных ассоциатов должно возрастать, и они становятся более устойчивыми. Однако разное содержание ассоциатов и их размеры не должны существенно сказываться на физических свойствах растворов.

Явление предельного пересыщения тесно связано со стабильностью пересыщенных растворов, которая определяется границей метастабильности. Термин «метастабильного» (устойчивого) и «лабильного» (неустойчивого) пересыщения ввел впервые Вильгельм Освальд (1897 г.) [4]. *Граница метастабильности представляет собой совокупность предельных концентраций раствора, полученных при различных температурах.* Она, как бы, делит область пересыщенных растворов на две части (рис. 1.1).



Рис.1.1. Диаграмма состояний раствора

Область диаграммы, расположенная выше линии bb' , соответствует лабильному состоянию растворов. Ниже линии aa' расположена область стабильных ненасыщенных растворов, а между кривыми bb' и aa' – область метастабильных растворов. Линия bb' соответствует границе метастабильности, а aa' – растворимости.

Если понижать температуру раствора, отвечающего точке А (рис. 1.1), то при пересечении рабочей линии с кривой растворимости aa' в точке В и даже при дальнейшем понижении температуры кристаллизация не начинается [5]. Лишь в точке С наблюдается появление первых кристаллических зародышей, количество которых быстро увеличивается. Далее при очень медленном охлаждении концентрация раствора изменяется по линии CD, асимптотически приближающей к кривой растворимости aa' . При более быстром охлаждении линия изменения концентрации располагается между кривыми aa' и bb' , а при очень быстром совпадает с кривой bb' в условиях непрерывного образования новых зародышей. Такое протекание процесса объясняется тем, что в растворе происходит непрерывное объединение молекул в большие или малые группы. Последние сразу же распадаются, если их растворимость оказывается выше концентрации раствора. Растворимость частиц, как показано в работе [6], зависит от их размеров:

$$\ln \frac{c_r}{c_\infty} = \frac{2 \cdot \sigma \cdot M}{RT \cdot \rho_{тв} \cdot r},$$

где c_∞ и c_r – растворимость соответственно крупных кристаллов и кристаллов размера r ; σ – удельная поверхностная энергия на границе раздела фаз; $\rho_{тв}$ – плотность твердой фазы; M – молярная масса.

Как видно из уравнения, мелкие частицы обладают более высокой растворимостью, чем крупные. Это достаточно хорошо подтверждается экспериментальными данными. Таким образом, пока частицы не достигнут величины, при которой действующие силы на молекулу в решетке начнут преобладать над силами, пытающимися вернуть эту частицу в раствор, стабильная кристаллическая фаза не возникает. Статистическая вероятность возникновения достаточно крупной группировки молекул вблизи кривой насыщения очень мала, и она становится возможной только при достаточном пересыщении раствора, соответствующего точке С (рис. 1.1).

Чтобы управлять процессом кристаллизации, нужно уметь регулировать скорость образования зародышей, а для этого необходимо знать ширину метастабильной области. Ранее считали, что кривая предельного пересыщения, подобная кривой растворимости, является вполне определенной. Однако, согласно [2], следует говорить не о кривой, а более или менее ограниченной области максимального пересыщения. Относительная неопределенность кривой пересыщения вызвана тем, что на возникновение кристаллических зародышей помимо пересыщения влияет множество различных факторов.

Следует отметить, что изучением условий образования и свойств пересыщенных растворов занимались многие исследователи и ученые, среди которых особо выделяются работы Е.В. Хамского [7–9]. Предельная концентрация не относится к разряду физических констант, таких как растворимость, удельный вес, температура плавления и т.п. Однако это понятие имеет смысл. Его нужно применять к конкретным условиям кристаллизации, и если зону метастабильности устанавливать для всех веществ по одной и той же методике, то граница метастабильности будет достаточно определенной. В настоящее время высказываются мнения [10] о кластерном строении высококонцентрированных растворов. Но еще не ясно, при каких концентрациях кластерообразование начинает развиваться. Возникновение в растворе кластерной структуры классифицировалось как фазовый переход II рода, а поскольку