

ВОЗДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА
НА КИНЕТИКУ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ РАСТВОРОВ

В. С. АРАКЕЛЯН, А. Л. КАПАНАКЦЯН, О. Г. НАЛБАНДЯН

Институт радиофизики и электроники НАН Армении

(Поступила в редакцию 15 апреля 1994 г.)

Изложен механизм воздействия электрического тока на процесс роста водорастворимых кристаллов. Показана чувствительность скорости роста кристаллов к плотности электрического тока, проходящего через систему кристалл-раствор. Наблюдается хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных.

Попытки воздействия переменным электрическим полем на процесс роста водорастворимых кристаллов предпринимались неоднократно, однако отсутствие понимания процессов, происходящих при таком воздействии, не позволило получить сколь-нибудь значительные практические результаты [1—4]. Проведенные нами в [5] исследования показали необходимость воздействия на систему кристалл-раствор электрическим током, ибо токи смещения, возникающие при воздействии электрическим полем, не могут способствовать переносу ионов кристаллизующего вещества.

В настоящей работе рассмотрен механизм воздействия электрического тока на процесс роста водорастворимых кристаллов.

Растворы кристаллизующих веществ представляют собою сложную многокомпонентную систему, содержащую не только структурные единицы растворителя и кристаллизующего вещества, но и продукты их диссоциации и комплексообразования. Вследствие различия в коэффициентах захвата и диффузионной подвижности ионов противоположного знака перед растущей гранью кристалла возникает неодинаковое распределение компонент, приводящее к возникновению в переходном слое электрических полей. Как и в случае кристаллизации расплавов [6], на дебаевском слое возникает разность потенциалов

$$\varepsilon_D = \frac{kT}{e(z_A + z_B)} \ln \frac{K_A^0}{K_B^0}, \quad (1)$$

выравнивающая плотность потоков ионов противоположного знака, что для систем, содержащих ионы двух типов (A^+ и B^-), достигается при равенстве дебаевских коэффициентов распределения:

$$K_D^A(\varepsilon_D) = K_D^B(\varepsilon_D). \quad (2)$$

На пограничном диффузионном слое также возникает разность потенциалов

$$\varepsilon_L = \frac{2kTv}{e(z_A + z_B)} \left(\frac{h_A^0}{D_A^0} - \frac{h_B^0}{D_B^0} \right), \quad (3)$$

компенсирующая различную диффузионную подвижность ионов противоположного знака и выравнивающая плотности их потоков.

Возможные случаи распределения компонент для систем, содержащих ионы двух типов, представлены на рис. 1. Разность потенциалов на диффузионном слое меняется с изменением скорости кри-

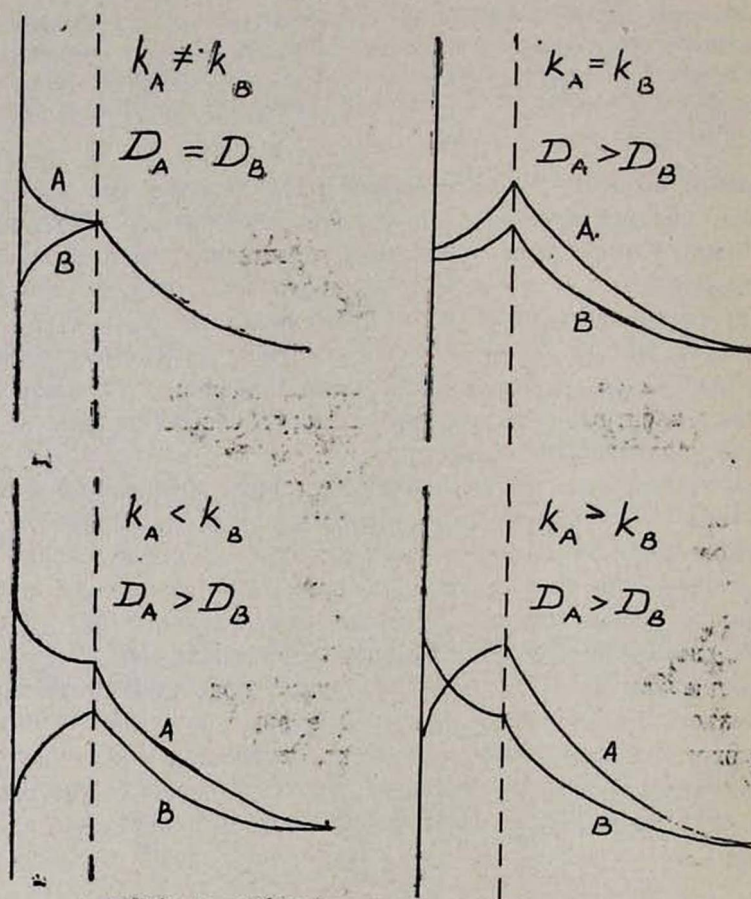


Рис. 1. Возможные случаи распределения компонент для систем, содержащих ионы двух типов.

сталлизации и интенсивности перемешивания раствора, в то время как разность потенциалов на дебаевском слое от этих параметров практически не зависит.

Кристаллизация из растворов существенно отличается от расплавной кристаллизации зависимостью скорости роста от концентрации

компонент перед фронтом кристаллизации. Для однокомпонентных кристаллизуемых веществ при условии пренебрежимости процессов диссоциации и комплексообразования структурных единиц раствора скорость роста однозначно связана с пересыщением раствора кристаллизующей компонентой и зачастую аппроксимируется выражением

$$v = \beta(\Delta C)^n. \quad (4)$$

Однако, если кристалл может образоваться не только присоединением однотипных структурных единиц, но и присоединением продуктов их диссоциации и комплексообразования, то концентрация этих компонент также вносит вклад в скорость роста. Легко видеть, что в этом случае понятие пересыщения нуждается в доопределении.

Рассмотрим раствор, содержащий структурные единицы кристаллизующего вещества AB , а также продукты их диссоциации A^+ и B^- с соответствующими концентрациями C_L^A , C_L^B и C_L^{AB} . Анализ условия равновесия такой системы с кристаллом AB показывает, что равновесие возможно на кривой, описываемой выражением

$$C_L^A \cdot C_L^B = \text{const}, \quad (5)$$

то есть возможны изменения состава раствора, не выводящие систему из равновесия. Поскольку в растворе концентрации компонент связаны с соотношением диссоциации

$$C_L^{AB} = k \cdot C_L^A \cdot C_L^B, \quad (6)$$

то условие равновесия может быть записано в виде

$$C_L^{AB} = \text{const}, \quad (7)$$

допускающем тем не менее взаимные изменения концентрации компонент A^+ и B^- . При нарушении равновесия, когда растет кристалл состава AB , рост кристалла обусловлен потоками всех компонент. Строгая стехиометричность растущего кристалла приводит к тому, что скорость роста обусловлена вероятностью присоединения к кристаллу частицы AB и вероятностью присоединения частицы A при условии предшествующего акта присоединения частицы B . Из анализа потоков частиц легко видеть, что скорость роста определяется суммой относительных пересыщений по каждой компоненте:

$$v \sim \left[\beta_1 \frac{\Delta C_L^{AB}}{C_L^{AB}} + \beta_2 \left(\frac{\Delta C_L^A}{C_L^A} + \frac{\Delta C_L^B}{C_L^B} \right) \right]^n = \beta \left(\frac{\Delta C_L^{AB}}{C_L^{AB}} \right)^n. \quad (8)$$

Таким образом, наличие в растворе диссоциированных компонент приводит к изменению кинетического коэффициента кристаллизации, а пересыщение в системе можно по-прежнему определять по пересыщению основной компоненты.

При росте кристаллов из растворов самосогласованно устанавливаются распределения компонент и пересыщение перед фронтом кристаллизации, разности потенциалов на дебаевском и диффузионном

слоях, скорость кристаллизации. Традиционными методами воздействия на параметры кристаллизации являются изменения внешних условий—пересыщения в объеме раствора и интенсивности перемешивания раствора. Вместе с тем наличие в растворе заряженных частиц позволяет осуществить эффективное воздействие с помощью электрического тока. Под действием пропускаемого через систему электрического тока происходит изменение концентрации компонент перед фронтом кристаллизации. Для раствора, содержащего, кроме молекул растворителя, частицы A , B и AB имеем:

$$\begin{aligned} (C_S^A - C_L^A) \delta v - \delta C_L^A \cdot v_0 &= -\frac{j \alpha_S^A}{Ne} + \frac{D_L^A}{h} \delta C_L^A + \\ &+ D_L^A \frac{e}{kT} (C_L^A \delta E + E \delta C_L^A) + \frac{D_L^{AB}}{h} \delta C_L^{AB}, \\ (C_S^B - C_L^B) \delta v - \delta C_L^B \cdot v_0 &= \frac{j \alpha_S^B}{Ne} + \frac{D_L^B}{h} \delta C_L^B - \\ &- D_L^B \frac{e}{kT} (C_L^B \delta E + E \delta C_L^B) + \frac{D_L^{AB}}{h} \delta C_L^{AB}. \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь C_S^i и C_L^i —концентрация соответствующей компоненты в кристалле и на границе диффузионного слоя соответственно, α^i —доля общего тока, переносимая данной компонентой, D^i —коэффициент диффузии, h —толщина пограничного диффузионного слоя, E —напряженность электрического поля, j —плотность электрического тока, δ —изменение соответствующей величины под действием тока. Для случая линейной зависимости скорости роста от пересыщения на дебаевском слое имеем:

$$\delta(C_L^A - C_L^B) \left[v + \frac{D}{h} + \frac{DNe^2 h C_L}{kT} \right] = \frac{j}{Ne}, \quad (10)$$

$$\delta(C_L^A + C_L^B) \left[v + \frac{D}{h} - 2(C_S - C_L)C_L \beta + \frac{2DkC_L}{h} \right] = \frac{j}{Ne} (\alpha_S^A - \alpha_S^B). \quad (11)$$

Проведем некоторые оценки с целью упрощения полученных выражений. Для реальных параметров системы $v \ll D/h$. Кроме того, в диффузионном режиме роста $D/h \ll 2(C_S - C_L)C_L \beta$, а в кинетическом режиме роста $D/h \gg 2(C_S - C_L)C_L \beta$. Оценки также показывают, что $D/h \ll DNe^2 h C_L / kT$, то есть различие в потоках ионов противоположного знака компенсируется не просто изменением их концентраций, а возникающими вследствие разности концентраций электрическими полями. Таким образом, в диффузионном режиме роста имеем:

$$\delta(C_L^A - C_L^B) = \frac{j}{Ne} \frac{kT}{DNe^2 h C_L}, \quad (12)$$

$$\delta(C_L^A + C_L^B) = \frac{j}{Ne} \frac{\alpha_S^B - \alpha_S^A}{2(C_S - C_L)C_L \beta}. \quad (13)$$

Изменение концентрации компонент приводит к изменению скорости роста под действием электрического тока

$$\partial v = \frac{j(x_S^B - x_S^A)}{2Ne(C_S - C_L)} \quad (14)$$

Легко видеть, что чувствительность скорости роста к плотности электрического тока зависит от степени диссоциированности раствора

$$C_L^A = \frac{\sqrt{1 + 4kC_{HSC}} - 1}{2k} \quad (15)$$

причем чем меньше диссоциирован раствор, тем выше чувствительность. Наименьшая чувствительность при полностью диссоциированном растворе для $\alpha\text{-LiIO}_3$ по оценкам равна $2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{с.А.}$

Электрические явления при кристаллизации из растворов исследовались нами при выращивании монокристаллов $\alpha\text{-LiIO}_3$ в кювете с принудительной прокачкой раствора. Для пропуска электрического тока через систему кристалл-раствор использовались платиновые электроды. Скорость роста измерялась интерференционным измерителем. После завершения роста кристаллы исследовались под микроскопом. На рис. 2(а) приведена зависимость напряжения на переходе кристалл-раствор в зависимости от скорости прокачки. Из этого графика можно определить напряжение на дебаевском и диффузионном слоях. На рис. 2(б) приведена зависимость скорости роста кри-

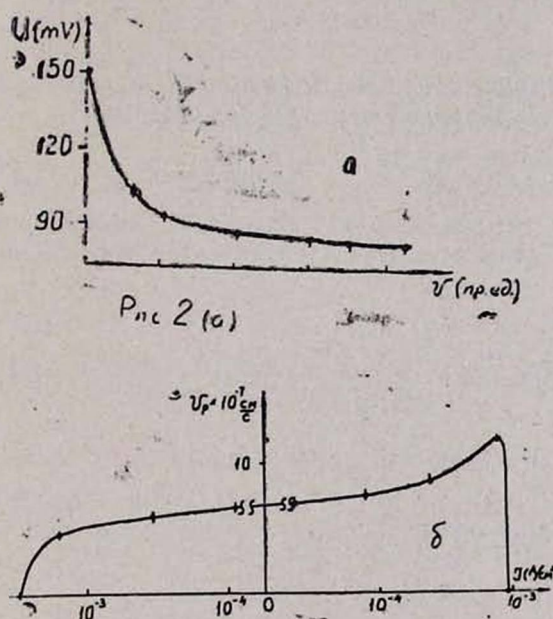


Рис. 2 а) Зависимость напряжения на переходе кристалл—раствор от скорости прокачки; б) Зависимость скорости роста кристалла от плотности и направления тока.

талла $\alpha\text{-LiIO}_3$, от плотности и направления тока, причем знак зависимости соответствует теоретическому предсказанию, а величина чувствительности соответствует теоретическим оценкам с $K=2 \cdot 10^{-2}$. Экспериментальные результаты показали, что в зависимости от пересыщения можно получить различные значения скорости роста кристалла, в частности, при малых начальных пересыщениях под действием электрического тока наблюдалось двухсоткратное увеличение скорости роста кристалла. При превышении величины плотности тока $6 \cdot 10^{-3} \text{ А/см}^2$ наблюдалась остановка роста кристалла. На кристаллах, извлеченных из кюветы после остановки роста наблюдались видные невооруженным глазом макроскопические холмики роста. Как видно из рис. 2(б), изменением направления пропускаемого через систему кристалл-раствор тока можно достичь растворения кристалла, находящегося в пересыщенном растворе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кристаллизация и фазовые переходы. Минск, 1962.
2. Механизм и кинетика кристаллизации. Минск, 1964.
3. Механизм и кинетика кристаллизации. Минск, 1968.
4. Механизм и кинетика кристаллизации. Минск, 1969.
5. V. S. Arakelian, A. L. Capanactsiian, R. G. Manucharian, A. H. Nalbandian. In Proceedings of the International Symposium on Industrial Crystallization, Germany, 1990.
6. А. М. Мельникова. Кристаллография, 14, 548 (1969).

ԷԼԵԿՏՐԱԿԱՆ ՀՈՍԱՆՔԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԼՈՒԾՈՒՅՔՆԵՐԻՑ ԲՅՈՒՐԵՂԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՎՐԱ

Վ. Ս. ԱՐԱՔԵԼԻԱՆ, Ա. Լ. ԿԱՊԱՆԱԿՅԱՆ, Շ. Գ. ՆԱԼԲԱՆԴԻԱՆ

Շարադրված է էլեկտրական հոսանքի ազդեցության մեխանիզմը ջրալուծելի բյուրեղների աճի պրոցեսի վրա: Փորձնական և տեսական տվյալները գտնվում են լավ համապատասխանության մեջ:

D. C. CURRENT INFLUENCE ON KINETICS OF CRYSTALLIZATION FROM SOLUTION

V. S. ARAKELIAN, A. L. KAPANAKTSIAN, O. G. NALBANDIAN

The d. c. current influence on kinetics of crystallization from solution was investigated. The velocity of crystal growth under d. c. current influence may be changed 200 times.