

EUGENIA KOWALSKA, JAN MIZERA, HALINA JAKÓBIEC

WPLYW POLA ULTRADŹWIĘKOWEGO NA KRYSZTAŁIZACJĘ
I WYTRACANIE WYBRANYCH ZWIĄZKÓW NIEORGANICZNYCH

Streszczenie. Przedstawiono fragment pracy w zakresie wytrącania i krystalizacji związków metalicznych. Wstępne badania obejmują wpływ pola ultradźwiękowego na wytrącanie i współstrącanie siarczków cynku i kadmu.

Stary, znany proces krystalizacji przeżywa obecnie swój renesans. Rozwój współczesnej techniki i poszukiwania coraz lepszych korelacji między strukturą i własnościami fizykochemicznymi substancji a mechanizmem i technologią prowadzonych procesów jest pierwszoplanowym zagadnieniem w wielu dziedzinach - między innymi skupia zainteresowanie specjalistów na substancjach stałych.

Defekty struktury kryształów rzeczywistych wywierają ogromny wpływ na przebieg zjawisk makroskopowych, stąd budowa kryształów, destrukty sieci przestrzennej oraz otrzymywanie monokryształów, mas polikrysztalicznych, ich tekstura itp. stanowią przedmiot intensywnych badań i realizacji technicznych.

Obok tradycyjnych materiałów rozwija się szeroko produkcja niemetalicznych magnetyków, ferroelektryków, półprzewodników, dielektryków, substancji luminescencyjnych, a wśród nich laserów krystalicznych.

Stosowane są substancje zarówno w postaci dużych pojedynczych kryształów o prawie doskonałej strukturze i wysokiej czystości, jak i cienkich warstw monokrysztalicznych. Zwiększa się ciągle zapotrzebowanie na materiały w formie polikryształów i mas kombinowanych.

Rosnące znaczenie tych materiałów, coraz szerszy asortyment i wzrastające stale potrzeby w technice mikrofalowej, w technice półprzewodników, w mikroelektronice i w wielu dziedzinach techniki pociągają w konsekwencji konieczność opanowania, zróżnicowania i modyfikacji metod otrzymywania. Obok typowych procesów spiekania w coraz większym stopniu stosuje się obecnie topienie, procesy wysokociężniowe i krystalizację zarówno z fazy ciekłej jak i fazy gazowej, a także kondensację par w próżni i inne metody.

Samorzutny przebieg przemiany fazowej wiąże się jak wiemy, ze zmianą potencjału termodynamicznego faz, zachodzącą przy tworzeniu się zarodków oraz z krytyczną wielkością trwałych zarodków, zdolnych już do egzystencji i rozrostu.

W najprostszych przypadkach (gdy gazowa faza macierzysta jest niestrawna, posiada wyższy potencjał termodynamiczny, niż faza krystaliczna i gdy w wyniku przemiany nie następuje zmiana objętości) zmianę potencjału termodynamicznego przy tworzeniu zarodka nowej fazy określa ogólnie równanie:

$$\Delta G_1 = i \cdot \Omega \cdot \Delta G_v + (36\pi)^{1/3} \cdot i^{2/3} \cdot \gamma \cdot \Omega^{2/3},$$

gdzie ΔG_v - zmiana potencjału termodynamicznego przy przejściu jednostki objętości fazy pierwotnej w nową fazę,

i - ilość atomów w zarodku

Ω - objętość atomowa (w obu fazach)

γ - energia powierzchniowa fazy krystalicznej na jednostkę powierzchni.

Do szeregu parametrów, wpływających na okres zarodkowania i okres wzrostu kryształu, należy także energia pola akustycznego.

Jakkolwiek zakłada się, że zarodki powstają samorzutnie w fazie fazowej, najłatwiej występują jak wiadomo w obecności obcych cząsteczek, pokrywających na przykład ścianki aparatury (heterogenna nukleacja). W tym przypadku następuje bowiem obniżenie bariery zarodkowania, a więc obniżenie wartości energii, niezbędnej do utworzenia granicy rozdziału faz. Jest to niewątpliwie szczególnie ważne przy rozpatrywaniu procesów powstawania monokrystalicznych warstw na krystalicznym podłożu na drodze kondensacji fazy gazowej. Obniżenie energii powierzchni (γ_1) przy adsorpcji domieszek dowolnych substancji na ściankach kryształu opisać można równaniem:

$$\Delta \gamma_1 = n_1 \cdot \Theta_1 \cdot R \cdot T \cdot \frac{da}{a},$$

gdzie n_1 - maksymalna liczba miejsc adsorpcji

Θ_1 - stopień pokrycia powierzchni przez domieszki

R - stała gazowa

T - temperatura bezwzględna

a - aktywność domieszkowych atomów lub cząsteczek.

Ponieważ są to układy zdrażające do stanu równowagi dynamicznej, istnieje możliwość przesuwania stanów równowagowych, co pozwala na kierowanie procesami kondensacji i krystalizacji za pomocą czynników zewnętrznych jak: temperatura, ciśnienie, obecność i adsorpcja dowolnych domieszek (atomów lub cząsteczek) i inne.

Z uwagi na odmienne własności warstw przypowierzchniowych kryształów (przesunięcia kationów, wytwarzanie się warstwy podwójnej) duże znaczenie dla mechanizmu sorpcji par, gazów i cieczy na powierzchni posiadają takie czynniki jak: zdolność zwilżania, adhezja czy kohezja, tarcie, spiekanie itd.

Krystalizacja jest obecnie jednym z ważnych procesów, prowadzącym do nieosiągniętych dotychczas efektów, a badanie wpływu różnych czynników, w tym i energii pola ultradźwiękowego na jej przebieg budzi zrozumiałe zainteresowanie.

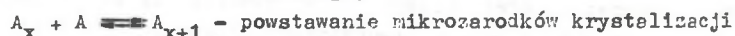
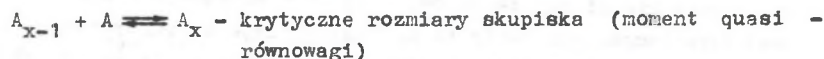
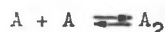
Mimo licznych prac i wyników badań prowadzonych w różnych warunkach, mechanizm działania fal ultradźwiękowych na przemiany fazowe nie jest jeszcze dostatecznie wyjaśniony.

Dużą rolę przypisuje się [1], [2] pęcherzykom kawitacyjnym, które są miejscem tworzenia się zarodków kryształu. Anihilacja bowiem pęcherzyków kawitacyjnych, prowadząca do powstawania lokalnych obszarów wysokiego ciśnienia, może powodować podniesienie punktu krzepnięcia, co inicjuje powstawanie zarodków. Proponowana hipoteza słuszna jest jednak tylko dla niektórych substancji.

Inni autorzy [3], [5] na podstawie przeprowadzonych doświadczeń wykazują, że obserwowane w procesie krystalizacji efekty mogą zachodzić na skutek przechłodzenia powierzchni pęcherzyków kawitacyjnych w okresie ich wzrostu. Podczas wzrostu pęcherzyka kawitacyjnego następuje bowiem odparowanie cieczy z powierzchni jego ścianek, w wyniku czego wewnątrz pęcherzyka wypełnia się parą, a ścianki ulegają ochłodzeniu, limitowanemu przez wzrastające ciśnienie pary w pęcherzyku. Ochłodzenie na granicy faz inicjuje tworzenie się zarodków.

Według niektórych autorów w przesyconych roztworach tworzą się i zanikają skupiska cząstek substancji rozpuszczonej na skutek serii zderzeń między cząsteczkami. Skupiska te - nazywane także fluktuacjami fazowymi - mogą rosnąć lub rozpadać się aż do pojedynczych indywiduów, cząstek i po pewnym okresie układ osiąga stan quasi - równowagi, w którym konglomerat taki dla większości roztworów zawiera prawdopodobnie około kilkuset cząsteczek.

Przekroczenie tej krytycznej wielkości decyduje o wzroście ugrupowania i wytwarzaniu się następnie mikrozarodków kryształów. Zjawisko to można przedstawić schematycznie w sposób następujący:



Ultradźwięki wg Bates i Weinsteina [5] wpływają na zmniejszenie wymiaru krytycznego kompleksu cząstek w wyniku lokalnych wzrostów ciśnień w cieczy.

Badania eksperymentalne [6] wykazują silniejsze działanie ultradźwięków w początkowej fazie krystalizacji, tj. w okresie powstawania zarodków aniżeli w fazie ich wzrostu, co tłumaczy się rozrywaniem (dywersją) powstających zarodków, w wyniku którego wzrasta ilość centrów krystalizacji i maleją wymiary kryształów.

Połotski i Levin podają [7], że ultradźwięki zwiększają ilość zarodków (w konsekwencji zwiększają i szybkość krystalizacji) na skutek rozpraszania

nia powstających mikrokryształów wkrótce po ich uformowaniu, co wpływa na zwiększenie ilości centrów krystalizacji.

Według Van Hooka [8] ilość centrów krystalizacji rośnie z czasem nadźwiękawiania na drodze autokatalitycznej.

Z badań nad wpływem częstotliwości fal ultradźwiękowych na proces krystalizacji wynika, że wzrost częstotliwości zwiększa szybkość procesu, a przyczyną zmniejszenia wymiarów ziarn jest tarcie na granicy faz (kryształ - roztwór).

Podkopow i Matusewicz [6] stwierdzają odwrotnie proporcjonalną zależność między natężeniem fal a wymiarami kryształów, przy czym po osiągnięciu pewnego maksimum wpływ natężenia maleje.

Wasiljew i Kużakowa [9] podają, że 5-minutowe nadźwiękawianie roztworów trudno rozpuszczalnych soli prowadzi do praktycznie całkowitego wytrącenia tych związków z roztworów macierzystych, podczas gdy tradycyjna metoda wymaga, jak wiadomo, wielogodzinnego pozostawienia osadu z roztworem przed filtrowaniem. Równocześnie nadźwiękowany osad opada na dno naczynia w postaci zwartej masy jednorodnych kryształów, które łatwo można odzielić.

Wyniki analizy spektralnej wykazują przy tym analogiczny stopień czystości w obu przypadkach (bez i przy użyciu ultradźwięków). Autorzy podkreślają, że pole ultradźwiękowe przyspiesza radykalnie osiągnięcie stanu równowagi między osadem i roztworem macierzystym i efekty tego działania mają niewątpliwie charakter ogólny.

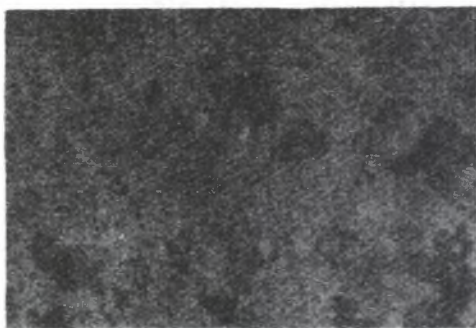
Mimo różnych hipotez i poglądów odnośnie mechanizmu działania fal ultradźwiękowych na przebieg procesu krystalizacji, wyniki eksperymentalne są na ogół zgodne. Stwierdza się powszechnie, że fale ultradźwiękowe, stosowane podczas przemiany fazowej w roztworach przesyconych lub przechłodzonych, przyspieszają proces krystalizacji różnych substancji, wpływają na zwiększenie liczby zarodków, przy czym substancje wykrytalizowane z nadźwiękawianych roztworów są drobnoziarniste i jednorodne [10], [11], [12]

Wyniki pierwszego etapu naszych badań odnoszą się do procesu wytrącania i współstrącania w polu ultradźwiękowym i wykazują szereg zbieżnych punktów w charakterystyce produktów otrzymywanych w obu procesach.

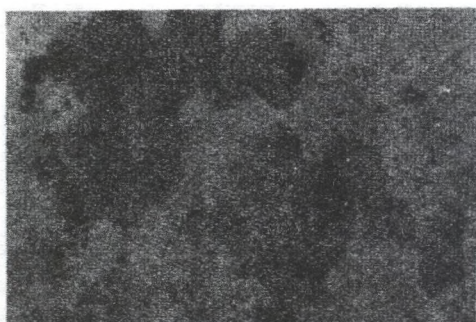
Doświadczenia prowadzone były przez autorów w jednakowej temperaturze 75°C , bez mieszania mechanicznego. Stosowana częstotliwość fal ultradźwiękowych wynosiła 20 kHz, natężenie $0,3 \text{ W/cm}^2$ i czas nadźwiękawiania 15 minut. W tych warunkach wytrącano siarczki kadmu, siarczki cynku oraz łącznie oba siarczki.

Próby prowadzone były w trzech seriach, a mianowicie:
w pierwszej - siarczki wytrącane były bez udziału fal ultradźwiękowych,
w drugiej - wytrącano je w polu ultradźwiękowym,
w trzeciej - wytrącanie siarczków następowało bez udziału fal ultradźwiękowych, a nadźwiękowano roztwór z osadem.

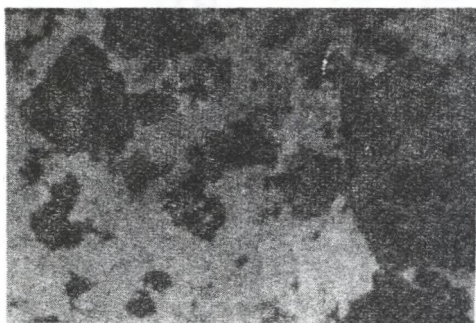
Na zdjęciu 1, przedstawiającym ziarna siarczku kadmu wytrąconego bez udziału pola ultradźwiękowego, widoczne są w roztworze większe zgrupowania wśród rozszaniych drobnych.



Zdj. 1. Siarczek kadmu wytrącony bez udziału pola ultradźwiękowego (120x)

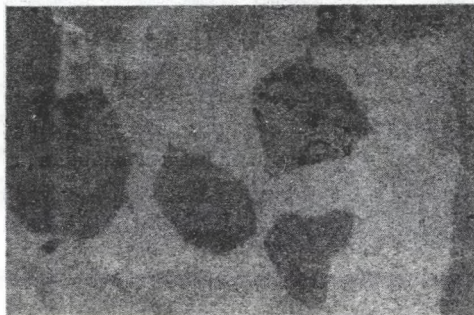


Zdj. 2. Siarczek kadmu wytrącony w polu ultradźwiękowym (120x)

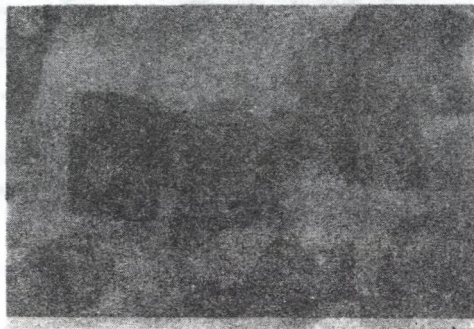


Zdj. 3. Siarczek kadmu nadźwiękowany po wytrąceniu osadu (120x)

Załączone zdjęcia nr 1-6 wykonane były przy powiększaniu 120 razy, zdjęcie nr 7 i 8 przy powiększaniu 240 razy. Nadźwiękowane w trakcie wytrącania roztwory (zdjęcie 2) zawierają znacznie większe skupiska substancji krystalicznej przy równoczesnym zmniejszeniu się drobnych ziarn. Obserwuje się ogólnie kilkakrotny wzrost wielkości i ilości skupisk oraz zmniejszenie drobnych okruchów.



Zdj. 4. Wytrącony bez ultradźwięków siarczek cynku (120x)



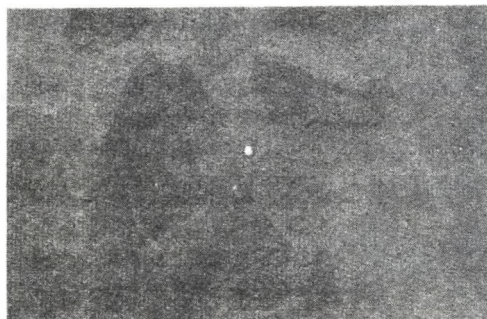
Zdj. 5. Siarczek cynku nadźwiękowany w trakcie wytrącania (120x)

Jeden z roztworów nadźwiękowanych z osadem zaraz po jego wytrąceniu przedstawia zdjęcie 3, na którym widoczne są podobne, lecz jeszcze większe zgrupowania ziarn wytrąconego osadu. Analogiczne obserwacje odnoszą się do siarczku cynku.

Zdjęcie 4 przedstawia krystaliczny osad ZnS , wytrącony bez udziału pola ultradźwiękowego.

Po nadźwiękowaniu (zdjęcie 5) widoczny jest wzrost zespołów, jak i zwiększenie ich ilości w polu widzenia. Obserwuje się przy tym ostre krawędzie otrzymanych ugrupowań.

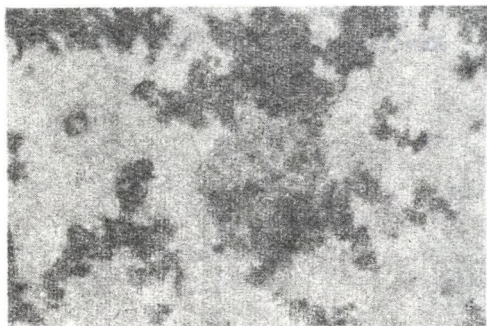
Nadźwiękawianie roztworu z wytrąconym osadem ZnS (zdjęcie 6) powoduje, podobnie jak w poprzednich przypadkach, wzrost skupisk ziarn, a ponadto widoczny jest większy połysk masy krystalicznej.



Zdj. 6. Siarczki cynku nadźwiękawiany po wytrąceniu (120x)



Zdj. 7. Łącznie wytrącone w polu ultradźwiękowym siarczki cynku i kadmu (240x)



Zdj. 8. ZnS i CdS współtrącone bez udziału pola akustycznego (240x)

Łączne wytrącanie w polu ultradźwiękowym obu substancji ($CdS + ZnS$), w tych samych jak uprzednio warunkach, prowadzi do otrzymania bardzo zwartej i zhomogenizowanej masy polikrystalicznej (zdjęcie 7 - powiększenie 240 razy).

Dla porównania na zdjęciu 8 przedstawione są roztwory z wytrąconymi łącznie osadami CdS i ZnS bez udziału fali ultradźwiękowych (powiększenie 240 razy).

Przedstawione obecnie na podstawie wizualnych obserwacji spostrzeżenia jak już było zaznaczone wyżej, stanowią wstęp do dalszych kompleksowych i systematycznych naszych badań w odniesieniu do procesu ultradźwiękowego wytrącania, współstrącania i krystalizacji.

Wpłynęło do Redakcji 12.10.71 r.

LITERATURA

1. Martynowska-Ja N.W. - Teor. Osnovy. Chim. Technoł., 4(5), 771-7 (1970).
2. Fincher J.H., Ph.D. Dissertation, The Graduate School University of Connecticut, 48, (1964) z S.L.Hem, Ultrasonics, 10, 202 (1967).
3. Hunt J.D., Jackson K.A., J. of Appl. Physics, 37, 254 (1966).
4. Hickling R., Nature, 206, 915 (1965).
5. Bates H.E., Weinstein M., J. of the Electrochem. Soc., 112, 693 (1965).
6. Podkopow W.M., Matusewicz L.N., Teoret. Osn. Chim. Technoł., 3 (2), 230-238 (1969).
7. Polotski I.G., Levin G.I., Krist. i Fazowe Pieriechody, Otdiel Fiz. Tward. Tela i Poluprowd. AN Biełorusk. SSR, 372 (1962) cyt. Chem. Abstr. 58, 9684a (1963).
8. Van Hook A., "Crystallization theory and practice" Reinhold, New York 208 (1961) cyt. S.L. Hem, Ultrasonics, 10, 202 (1967).
9. Wasiliew W.N., Kużakowa A.T., Wiestn. Leningr. Univ., 4, 149-53 (1969).
10. Podkopow W.M., Matusewicz L.N., Teoret. Osn. Chim. Technoł. 3(3), 376-80 (1969).
11. Bielajew M.K., Rieszetniak I.I., Akust. Żurnał, 3, 460-62 (1968).
12. Kapustin A.P., Kaweljunajte W.E., Kristalografia, 6, 5, (1961).

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ И ОСАЖДЕНИЕ
РАСТВОРИМЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Резюме

В работе представлен обзор исследований, которые касаются осаждения и кристаллизации металлических соединений. Первые слоты относятся к влиянию ультразвукового поля на осаждение и оссаждение сульфида цинка и кадмия.

INFLUENCE OF THE ULTRASOUND FIELD ON CRYSTALLIZATION
AND PRECIPITATION SOME

Summary

The article deals with a part of work on precipitation and crystallization of metallic compounds. The introductory researches includ influence of ultrasonic field on precipitation and coprecipitation of zinc and cadmium sulphides.