

- 8 Plyn C.P. *Defects and Diffusion*, Oxford: Clarendon Press, 1972, 592 p.
- 9 Chebotin V.N., Perfil'ev M.V. *Electrochemistry solid electrolytes*, Moscow: Khimiya, 1978, 312 p.
- 10 Uvarov N.F. *Composite solid electrolytes*, Novosibirsk: Publishing House of SB RAS, 2008, 258 p.
- 11 Yaroslavtsev A.B. *Successes Chemistry*, 2009, 78, 11, p. 1094–1112.
- 12 Uvarov N.F., Boldyrev V.V. *Size effects in chemistry of heterogeneous systems // Successes Chemistry*, 2001, vol. 70 (4), p. 307–329.
- 13 Al'mukhametov R.F. *Structural and crystal chemical aspects of fast ion transport in solid electrolytes*, dissertation of the doctor of physical and mathematical sciences, Ufa, 2006, 214 p.
- 14 Ivanov-Shits A.K., Murin I.V. *Ionic solids*, 1, St. Petersburg: S.Petersburg University Press, 2000, 616 p.
- 15 Ivanov-Shits A.K., Murin I.V. *Ionic solids*, 2, St. Petersburg: S.Petersburg University Press, 2010, 998 p.
- 16 West A. *Solid State Chemistry, Theory and Applications*, p. 2, Moscow: Mir, 1988, 336 p.
- 17 Macdonald J.R. *J.Chem. Phys.*, 1973, 58, 11, p. 4982–5001.
- 18 Macdonald J.R. *J.Chem. Phys.*, 1974, 61, 10, p. 3977–3996.
- 19 Macdonald J.R. *J.Electroanal. Chem.*, 1987, 223, p. 25–50.
- 20 Macdonald J.R. *Solid State ionics*, 1992, 58, p. 97–107.
- 21 Dekker M., Kalwij R.A., Schram J., Shoonman J. *Solid State ionics*, 1988, 28–30, p. 1682–1687.
- 22 Graphov B.M., Ukshe E.A. *Electrochemical chain of alternating current*, Moscow: Nauka, 1973, 128 p.

УДК 544.344

О.С.Халенов¹, М.В.Коровкин², В.М.Юров³

¹Институт высоких технологий, Алматы;

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия;

³Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

(E-mail: exciton@list.ru)

Теоретические и экспериментальные аспекты выращивания кристаллов щелочных и щелочноземельных сульфатов

В работе показано, что несмотря на различные модификации и уточнения классической теории зарождения центров кристаллизации, она далека от соответствия экспериментальных и теоретических данных. Отмечено, что основная причина этого связана с учетом размерной зависимости поверхностного натяжения зарождающихся центров кристаллизации. Для многих металлов вычислен критический радиус гомогенного образования кристаллов. Определено поверхностное натяжение сульфатов щелочных и щелочноземельных металлов. Решена задача о выращивании кристаллов методом рециркуляции раствора. Теоретические аспекты продемонстрированы на экспериментальном росте кристаллов сульфатов щелочных металлов.

Ключевые слова: центр кристаллизации, поверхностное натяжение, критический радиус, рост кристалла, сульфаты.

Введение

Изучение кинетики кристаллизации имеет более чем двухсотлетнюю давность, и за это время накоплен огромный количественный материал, позволивший установить ряд важных закономерностей в зарождении центров кристаллизации. Однако, несмотря на достигнутые успехи, до сих пор нет общей теории зарождения центров кристаллизации, которая могла бы удовлетворительно объяснить большое разнообразие явлений зарождения.

Процесс роста кристаллов описывается уравнением теплопроводности в области с подвижной границей раздела фаз [1–3].

С математической точки зрения краевые задачи такого типа принципиально отличны от классических задач теплопроводности. Вследствие зависимости размера области переноса потока от времени к этому типу задач неприменимы классические методы разделения переменных и интегральных

преобразований Фурье, так как, оставаясь в рамках классических методов математической физики, не удаётся согласовать решение уравнения теплопроводности с движением границы раздела фаз.

Все попытки получить аналитическим путём точное решение краевой задачи обобщённого типа в области с границей, движущейся по произвольному закону, приводили к системе интегральных уравнений Вольтера II рода, разрешить которую не удавалось вследствие сложности ядер уравнения системы [4].

Для бесконечной и полубесконечной области с границей, движущейся по произвольному закону, решение проблемы значительно продвинулось вперёд в 70-х годах прошлого века, после выхода в свет серии работ Г.А.Гринберга с сотрудниками [5–7].

В дальнейшем в [8] было получено точное решение первой обобщённой краевой задачи в конечной области с границей, движущейся по произвольному закону в декартовой, цилиндрической и сферической системах координат. Решение второй и третьей краевых задач в конечной области наталкивается на значительные трудности. Исследования в этой области продолжаются и в настоящее время [9–12].

Гомогенное зарождение кристаллов

Основные положения теории гомогенного образования зародышей новой фазы были выдвинуты ещё Гиббсом и затем развиты Фольмером, Беккером и Дёрингом, Странским и Каишевым, Френкелем, Зельдовичем [13]. Согласно этой теории образование зародышей новой фазы в старой метастабильной фазе рассматривается как флуктуационный процесс.

В случае кристаллизации переохлаждённого расплава критический радиус зародыша r_k можно выразить через переохлаждение ΔT :

$$r_k = 2M\sigma T_0 / \rho q \Delta T, \quad (1)$$

где M — молекулярный вес; ρ — плотность зародыша; q — теплота плавления; T_0 — равновесная температура двух фаз бесконечно большого радиуса, σ — межфазное поверхностное натяжение кристалла-зародыша.

В большинстве работ считается, что гомогенное зарождение металлических кристаллов начинается при переохлаждении $\Delta T = 0,2 T_{пл}$ от температуры плавления. Полагая $T_0 = T_{пл}$, получим:

$$r_k = 10M\sigma / \rho q. \quad (2)$$

Все величины, входящие в выражение (2) (кроме σ), экспериментально определяются с большой точностью и приведены в справочниках. Для чистых металлов величина поверхностного натяжения σ_0 определена в работе [14]. Межфазное поверхностное натяжение на границе кристалл — расплав $\sigma \approx 1/3 \sigma_0$ [15]. Тогда расчёт по классической формуле (2) даёт значение для критического радиуса порядка микрона или его долей, что на три порядка больше экспериментально наблюдаемых величин.

Несмотря на различные модификации и уточнения классической теории зародышеобразования и её вполне правильное качественное описание процесса зарождения центров кристаллизации, она, как мы видим, все-таки далека от соответствия экспериментальных и теоретических данных. Это вызвано следующими обстоятельствами:

- теория построена на грубом допущении, что микроскопические скопления атомов обладают макроскопическими характеристиками (в частности σ) и в целом равновесными термодинамическими параметрами;
- практически во всех работах, посвящённых начальной стадии зарождения новой фазы (включая и работы последних лет), образование метастабильной фазы считается мгновенным;
- теория (и её модификации) содержит ряд параметров, не имеющих строго количественного решения.

Размерная зависимость поверхностного натяжения малых частиц

В связи со стремительным развитием нанотехнологий и нанонауки в целом размерные эффекты в нанокристаллических материалах стали объектом интенсивных исследований и теоретиков, и экспериментаторов [16].

Принято различать два типа размерных эффектов: собственный, или внутренний, и внешний [17]. Внутренний связан со специфическими изменениями в объёмных и поверхностных свойствах как индивидуальных частиц, так и получаемых в результате самоорганизации их ансамблей. Внешний эффект связан с размерно зависимым откликом частицы или ансамбля на внешнее поле или дей-

ствие сил, независимых от внутреннего эффекта. Например, магнитная восприимчивость ферромагнетика при наложении внешнего магнитного поля зависит от его размера и нелинейно убывает с уменьшением радиуса частицы [18].

Однако критический радиус d для внешнего размерного эффекта значительно больше, чем для внутреннего. Это означает, что внешние эффекты могут наблюдаться и для компактного твердого вещества [19].

Основы термодинамики криволинейных границ раздела были заложены еще Дж. Гиббсом [20]. Затем Р.Толмен и его последователи свели эту проблему к учету размерной зависимости поверхностного натяжения. В 1949 г. Р.Толмен вывел свое известное уравнение для поверхностного натяжения σ [21]:

$$\sigma / \sigma_{\infty} = (1 + 2\delta / R_s)^{-1}. \quad (3)$$

Здесь σ_{∞} — поверхностное натяжение для плоской поверхности; R_s — радиус поверхности натяжения; $\delta > 0$ — расстояние между эквимолекулярной разделяющей поверхностью и поверхностью натяжения для плоской границы.

Порядок величины параметра δ , называемого толменовской длиной, или постоянной Толмена, должен быть сравним с эффективным молекулярным диаметром a . Считается, что экспериментально определить постоянную Толмена не представляется возможным.

При $R \gg \delta$ формула Толмена может быть переписана в виде

$$\sigma / \sigma_{\infty} = 1 - 2\delta / R. \quad (4)$$

Таким образом, подход Толмена сводится к учету поправки на кривизну поверхности к макроскопическому значению поверхностного натяжения σ_{∞} . Случай, когда R и δ имеют один порядок, Толменом не рассматривался, он рассмотрен в работе [22].

Для малых R А.И.Русанов [23] получил асимптотическую линейную зависимость

$$\sigma = KR. \quad (5)$$

Здесь K — коэффициент пропорциональности. Формула (5) получена на основе термодинамического рассмотрения и должна быть применима к малым объектам различной природы. Однако границы применимости формулы (5) и значения параметра K остаются до сих пор практически не исследованными.

В работе [24] был применен метод термодинамической теории возмущений к исследованию размерной зависимости удельной свободной энергии малых кристаллов, включая нанокристаллы. При расчетах избыточной свободной энергии ψ для инертных газов использовался потенциал Леннарда-Джонса, в то время как при исследовании избыточной свободной энергии нанокристаллов алюминия использовался осциллирующий потенциал Шиффа Φ_s . В случае галогенидов щелочных металлов в парный потенциал взаимодействия наряду с кулоновским потенциалом входила поправка, описывающая отталкивание при перекрывании электронных оболочек, различных по знаку ионов. Сравнение с экспериментом показало значительное расхождение, так что в теоретическом плане еще предстоит работа.

В работе [25] для поверхностного натяжения нанокристалла получено следующее выражение:

$$\sigma(r) = \sigma_{\infty} \left(1 - \frac{d}{r} \right), \quad (6)$$

где d — критический радиус, характеризующий размерные эффекты.

Полученная формула (6) по форме совпадает с формулой Гиббса — Толмена — Кенига — Баффа:

$$\sigma(r) = \sigma_{\infty} \left(1 - \frac{2\delta}{r} \right), \quad (7)$$

где $d = 2\delta$.

Критический радиус гомогенного образования чистых кристаллов

Из приведенных выше рассуждений следует, что в классических теориях не учитывалась размерная зависимость поверхностного натяжения, температуры плавления и других физических параметров малых частиц. Поэтому расхождение теории с экспериментом оказывается столь внушительным, несмотря на то, что сам подход на основе теории флуктуаций не вызывает возражений.

Из формулы (6) вытекает условие гомогенного образования зародыша кристалла:

$$r = r_c \geq d/3. \quad (8)$$

Здесь, как и выше, множитель $1/3$ возникает при учете поверхностного натяжения кристалл — расплав. Для 55 чистых металлов значения d определены в работе [25]. В таблице 1 приведены значения r_k для этих металлов.

Из таблицы 1 видно, что значения критического радиуса гомогенного зарождения чистых металлов формируются в области 1 и 2 нм. Электронное строение атомов металлов в этом случае не играет существенной роли. Какой-либо корреляции с каким-либо атомным параметром не наблюдается.

Экспериментальному определению критического радиуса гомогенного зарождения чистых металлов посвящено незначительное число работ в связи с трудностью их осуществления.

Т а б л и ц а 1

Критический радиус гомогенного образования чистых металлов [25]

<i>M</i>	r_k , нм	<i>M</i>	r_k , нм	<i>M</i>	r_k , нм	<i>M</i>	r_k , нм	<i>M</i>	r_k , нм	<i>M</i>	r_k , нм	<i>M</i>	r_k , нм
Li	0,5	Sr	2,8	Sn	0,7	Cd	0,6	Fe	1,0	Gd	2,5	Ac	2,3
Na	0,7	Ba	2,9	Pb	0,8	Hg	0,3	Co	0,9	Tb	2,4	Th	3,2
K	1,2	Al	0,7	Se	0,6	Cr	1,3	Ni	0,9	Dy	2,5	U	1,4
Rb	1,4	Ga	0,3	Te	1,2	Mo	2,2	Ce	1,8	Ho	2,5	Np	0,9
Cs	1,7	In	0,5	Cu	0,8	W	2,8	Pr	2,0	Er	2,5	Pu	0,9
Be	0,6	Tl	0,8	Ag	1,0	Mn	0,9	Nd	2,1	Tm	2,4	Am	2,1
Mg	1,0	Si	1,6	Au	1,1	Tc	1,7	Sm	2,1	Yb	2,2	Bk	1,7
Ca	2,3	Ge	1,3	Zn	0,5	Re	2,7	Eu	2,7	Lu	2,7	-	-

Наблюдение кристаллизации малых капелек чистых металлов в островковых пленках осуществлялось электронографически или электронно-микроскопически [26]. Характерные частоты зародышеобразования, отвечающие условиям кристаллизации, для таких малых размеров капелек составляют $10^{16} — 10^{20} \text{ c}^{-1} \text{ см}^{-3}$, а соответствующие им переохлаждения $\Delta T = 180 \div 190 \text{ K}$.

Однако при отсутствии независимых надежных данных о поверхностном натяжении на границе кристалл–расплав отнесение экспериментальных данных к режиму гомогенной нуклеации возможно лишь по косвенным признакам.

В таблице 2 приведены значения критического радиуса гомогенного зарождения некоторых чистых металлов, полученные в работе [26].

Т а б л и ц а 2

Критический радиус гомогенного образования некоторых металлов [26]

<i>M</i>	r_k , нм	<i>M</i>	r_k , нм	<i>M</i>	r_k , нм	<i>M</i>	r_k , нм
Ga	0,9	Ge	0,9	Cu	1,1	Pb	1,1
Sn	1,2	Ag	1,2	Bi	0,8	Hg	0,8

Сравнение значений r_k из таблиц 1 и 2 показывает их хорошее соответствие, что говорит в пользу развитого подхода.

Таким образом, оценку критического радиуса гомогенного зарождения чистых металлов можно проводить по параметру d , который определяется из размерной зависимости некоторого физического свойства $A(r)$ металла (магнитного, электрического и т.д.) по формуле

$$A(r) = A_0 \left(1 - \frac{d}{r} \right), \quad (9)$$

где A_0 — физическое свойство массивного образца.

Как отмечалось выше, формула (9) справедлива как для внутренних, так и для внешних размерных эффектов. Поэтому развитый выше подход справедлив не только при кристаллизации чистых металлов, но и для любых веществ. В этом случае параметр d можно определять по одному из предложенных методов [27] и по формуле (8) делать оценку r_k .

В настоящей работе мы не затронули вопроса об анизотропии поверхностного натяжения, который особенно актуален для низкоразмерных систем и, в частности, для пленок нанометрового размера [28].

Методы выращивания кристаллов сульфатов щелочных и щелочноземельных металлов

Учитывая сказанное выше, мы определили поверхностное натяжение использованных нами сульфатов по методике [27] и критический радиус гомогенного зарождения по формуле 8. Соответствующие данные представлены в таблице 3.

Т а б л и ц а 3

Поверхностное натяжение и критический радиус сульфатов щелочных и щелочноземельных металлов

Химическая формула	Поверхностное натяжение σ , Дж/м ²	Критический радиус r_k , нм
Li ₂ SO ₄	0,141	1,862
Na ₂ SO ₄	0,124	1,753
K ₂ SO ₄	0,117	2,044
Rb ₂ SO ₄	0,112	2,209
Cs ₂ SO ₄	0,110	2,504
BeSO ₄	0,240	2,690
MgSO ₄	0,166	2,003
CaSO ₄	0,189	2,958
SrSO ₄	0,180	2,226
BaSO ₄	0,175	2,421

Сравнение таблиц 1 и 2 показывает, что критический радиус гомогенного зарождения сульфатов щелочных и щелочноземельных металлов на 1–2 порядка выше, чем у соответствующих металлов. Это означает, что более совершенные по чистоте кристаллы сульфатов можно получить из водных растворов, а не из расплава или паровой фазы. Поэтому мы использовали массовую кристаллизацию в цилиндрической колбе при рекультиляции водного раствора (вращении колбы) в термостате при температуре 40 °С.

Чтобы определить оптимальные размеры сосуда и скорость его вращения, была решена задача о кристаллизации цилиндра конечных размеров, в отличие от бесконечных задач [1–7].

Мы рассмотрели задачу о кристаллизации цилиндра конечных размеров из раствора с подвижной границей раздела фаз. Нестационарное уравнение диффузии описывает процесс роста из раствора в подвижной цилиндрической системе координат, движущейся по закону

$$\beta(t) = \beta\sqrt{t} \geq 0, \tag{10}$$

$$\frac{\partial U}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 U}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial U}{\partial r} \right) \right], \tag{11}$$

где D — коэффициент диффузии.

Начальное и граничные условия выберем в общем виде:

$$U(r, z, t)|_{t=0} = \varphi(r, z), \tag{12}$$

$$U(r, z, t)|_{r=R} = \gamma(z, t), \tag{13}$$

$$U(r, z, t)|_{z=0} = \gamma_1(r, t), \tag{14}$$

$$U(r, z, t)|_{z=\beta(t)} = \gamma_2(r, t). \tag{15}$$

Функции $\beta(t)$, $\varphi(r, z)$, $\gamma(z, t)$, $\gamma_1(r, t)$ и $\gamma_2(r, t)$ будем считать непрерывными. Нам удалось подобрать интегральное преобразование

$$U(r, z, t) = \sum_{k=0}^{\infty} \bar{U}_k(z, t) I_0(\lambda_{ok} r), \tag{16}$$

где λ_{ok} — корни уравнения

$$I_0(\lambda_{ok} R) = 0 \tag{17}$$

и $I_0(\lambda_{ok} R)$ — функция Бесселя нулевого порядка, удовлетворяющая уравнению

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left[r \frac{dI(\lambda_{ok} r)}{dr} \right] + I_0(\lambda_{ok} r) = 0, \tag{18}$$

$$\bar{U}_k(z, t) = \int_0^R U_k(r, z, t) I_0(\lambda_0 r) r dr. \quad (19)$$

Решение задачи довольно громоздко, поэтому приведем его в окончательном виде:

$$U(r, z, t) = \sum_{\kappa=0}^{\infty} J_0(\lambda_{\kappa} r) \left\{ e^{-\lambda_{\kappa}^2 t} \left[\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int_0^t e^{-\frac{(z-\xi)^2}{4Dt}} dt \times \right. \right. \\ \times \left. \left(\int_0^{\ell} \varphi(r, \xi) I_0(\lambda_{\kappa} r) r dr \right) d\xi + \frac{RI_1(\lambda_{\kappa} R)}{2\sqrt{\pi} D} \int_0^t d\tau \int_0^{\ell} \frac{\gamma(\xi, \tau)}{\sqrt{t-\tau}} e^{-\lambda_{\kappa}^2 (t-\tau)} e^{-\frac{(z-\xi)^2}{4D(t-\tau)}} d\xi + \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{4\sqrt{\pi}} \int_0^t \frac{z}{[D(t-\tau)]^{3/2}} e^{-\frac{z^2}{4D(t-\tau)}} K_1(\tau) d\tau + \frac{1}{4\sqrt{\pi}} \int_0^t \frac{z-\beta(\tau)}{[D(t-\tau)]^{3/2}} e^{-\frac{[z-\beta(\tau)]^2}{4D(t-\tau)}} K_2(\tau) d\tau \right] \right\}. \quad (20)$$

Ограничиваясь первым членом в сумме (20), для стационарной концентрации имеем следующее выражение:

$$U(r, z) = C(r, z) = \frac{C_0 R}{\sqrt{\pi z}} I_0\left(\frac{2r}{R}\right). \quad (21)$$

При получении (21) мы учли, что из уравнения $I_0(\lambda_{\kappa} r) = 0$ следует $\lambda_0 = 2r/R$ и $I_1(2) = 1$.

Радиальная и осевая составляющие градиента концентрации будут равны:

$$\frac{\partial C}{\partial r} = \frac{2}{z} \frac{C_0}{\sqrt{\pi}} I_1\left(\frac{2r}{R}\right), \quad (22)$$

$$\frac{\partial C}{\partial z} = \frac{RC_0}{\sqrt{\pi z^2}} I_0\left(\frac{2r}{R}\right). \quad (23)$$

Полученные частные решения с точностью до постоянного множителя совпадают с решениями, приведенными в работе [7]. Это подтверждает правильность общего аналитического решения рассмотренной нами задачи.

Из развитой нами теории кристаллизации методом рециркуляции раствора вытекают следующие принципы конструкции кристаллизатора:

- объем кристаллизатора должен быть по возможности как можно большим;
- необходимо, чтобы радиус основания кристаллизатора был равен его высоте;
- на стенках кристаллизатора необходимо поддерживать изотермические условия или линейное распределение температур, хотя первое экспериментально легче осуществимо в термостате, что и было сделано нами;
- для устранения вредного влияния радиального градиента концентрации необходимо $dC/dr = 0$, что достигается при вращении сосуда при 2 оборотах в минуту.

Полученные кристаллики отбирались по различной огранке и затем использовались для получения образцов керамик. Для кристаллов K_2SO_4 , при спокойном росте из водных растворов, когда кристаллы остаются в растворе почти до полного испарения растворителя, характерными формами являются $\{010\}$; $\{110\}$; $\{011\}$; $\{001\}$; $\{100\}$; $\{130\}$; $\{111\}$; $\{112\}$ и $\{021\}$, причем последняя преобладает. Облик кристаллов, полученных из чистых растворов K_2SO_4 , с формой $\{021\}$ приведен на рисунке 1.

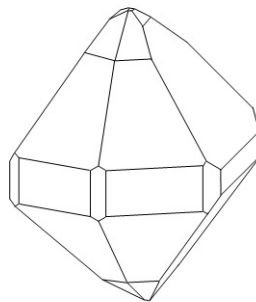
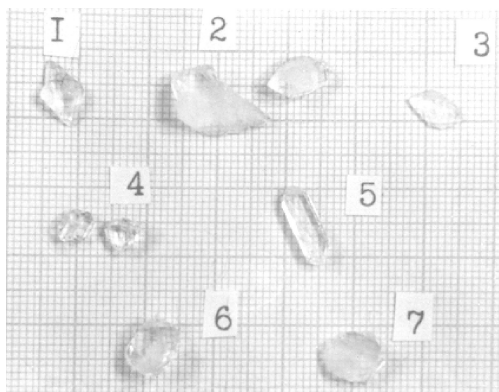


Рисунок 1. Облик кристалла K_2SO_4 с формой $\{021\}$, полученного из чистого раствора

Подобным же образом выращивались сульфаты и других металлов, имеющих сходную кристаллическую структуру. Некоторые примеры кристаллов с примесями показаны на рисунке 2.



1 — $K_2SO_4 + 0,3\% TiCl_3$; 2 — $K_2SO_4 + 0,3\% Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$; 3 — $K_2SO_4 + 0,6\% TiCl_3$;
4 — $K_2SO_4 + 0,3\% FeSO_4$; 5 — $K_2SO_4 + 0,3\% CuSO_4$; 6 — $K_2SO_4 + 0,6\% CuSO_4$; 7 — $K_2SO_4 + 1,5\% CuSO_4$

Рисунок 2. Кристаллы K_2SO_4 , выращенные с различными примесями

Анализ чистоты выращенных кристаллов

В качестве методов исследования были применены ДТА, РФА, спектральный, микроскопический, ИК-спектроскопии и термолюминесценции. В качестве примера приведены результаты микроскопического и спектрального анализа. Данные исследований представлены в таблице 4.

Наиболее простым и удобным для анализа чистоты кристалла оказался метод термостимулированной люминесценции (ТСЛ). Суть метода ТСЛ заключается в облучении кристалла (обычно при 80 К) рентгеновскими квантами в течение некоторого времени. Затем образец равномерно нагревается и фиксируется рекомбинационная люминесценция. Большинство очень чистых диэлектриков дает одну кривую ТСЛ, связанную с рекомбинацией собственных дефектов. Наличие примесей приводит к появлению новых полос ТСЛ. Не выясняя даже природу этих примесей, по кривым ТСЛ можно судить о чистоте кристалла.

Отличием метода ТСЛ является не только его простота, он на 2–3 порядка чувствительнее оптических методов, ЭПР и других.

Т а б л и ц а 4

Результаты микроскопического и спектрального анализа

Наименование образца	Способ получения ГОСТ, ТУ	Квалификация	Термическая обработка	Данные микроскопического анализа	Данные спектрального анализа Fe, Cr, Mn, Al, Co
1. Сульфат б/в	МРТУ-09-1821	чда	-	90,0	2-3/3
2. Сульфат 2-х	ГОСТ 3210-77	чда	-	98,8	3-3/3
3. Сульфат б/в	ГОСТ 3210-77	чда	400-2	86,6	3-3/3
4. Сульфат б/в	ГОСТ 3210-77	чда	700-1	-	-

Заключение

Академик А.В.Шубников еще в 1947 г. сказал, что «выращивание кристаллов — это, скорее, не наука, а искусство...» [29]. Тем самым подчеркивалась сложность выращивания монокристаллов, их зависимость от условий теплообмена, от влияния неконтролируемых примесей и других факторов. Тем не менее развитие теории роста кристаллов и экспериментальных методов все же позволило достигнуть прогресса в этой области.

Работа выполнена по программе МОН РК 055 «Научная и/или научно-техническая деятельность», подпрограмма 101 «Грантовое финансирование научных исследований».

Список литературы

- 1 Любов Б.Я. Теория кристаллизации в больших объёмах. — М.: Наука, 1975. — 256 с.
- 2 Карташов Э.М. Аналитические методы в теории теплопроводности твёрдых тел — М.: Высш. шк., 1985. — 480 с.
- 3 Гринберг Г.А. О решении обобщённой задачи Стефана о промерзании жидкости, а также родственных задач теплопроводности, диффузии и других // ИСТФ. — 1967. — Т. 37. — № 9. — С. 1598–1606.
- 4 Гринберг Г.А. О решении задач диффузионного типа для расширяющихся и сжимающихся областей // Прикл. матем. и мех. — 1969. — Т. 33. — № 6. — С. 269–273.
- 5 Гринберг Г.А., Коос В.А. О решении задач диффузионного типа, форма которых меняется со временем без соблюдения подобия // Прикл. матем. и мех. — 1971. — Т. 35. — № 3. — С. 759–760.
- 6 Гринберг Г.А., Коос В.А. О некоторых точных решениях уравнения Фурье для изменяющихся со временем областей // Прикл. матем. и мех. — 1971. — Т. 35. — № 3. — С. 759–760.
- 7 Гринберг Г.А., Чекмарёва О.М. О движении раздела фаз в задачах стефановского типа // ИСТФ. — 1970. — Т. 60. — № 10. — С. 2025–2031.
- 8 Карташов Э.М. Термокинетика процессов хрупкого разрушения полимеров в механических, диффузионных и температурных полях: Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. — Л.: ИВС АН СССР, 1988. — 54 с.
- 9 Mullin J. Crystallization. — Butterworth-Heinemann, 2001. — 600 p.
- 10 Sunagawa I. Crystals: Growth, Morphology and Perfection. — Cambridge University Press, 2005. — 295 p.
- 11 Duffar Th. (Ed.) Crystal Growth Processes Based on Capillarity: Czochralski, Floating Zone, Shaping and Crucible Techniques. — Wiley, 2010. — 533 p.
- 12 Портнов В.Н. Влияние примесей на скорость роста граней кристаллов из раствора: Монография. — Н.Новгород: Изд-во Нижегородского гос. ун-та им. Н.И.Лобачевского, 2013. — 166 с.
- 13 Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С. и др. Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов. — М.: Наука, 1980. — 408 с.
- 14 Yurov V.M. Superficial tension of pure metals // Eurasian Physical Technical journal, 2011. — Vol. 8. — № 1 (15). — P. 10–14.
- 15 Юров В.М., Гученко С.А., Ибраев Н.Х. Поверхностное натяжение металлов в жидкой и твердой фазах // Научная жизнь. — 2009. — № 5. — С. 18–21.
- 16 Андриевский Р.А., Глезер А.М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. Ч. 1. Особенности структуры. Термодинамика. Фазовые равновесия. Кинетические явления // Физика металлов и металловедение. — 1999. — Т. 88. — № 1. — С. 50–73.
- 17 Сергеев Г.Б. Нанохимия. — М.: КДУ, 2007. — 336 с.
- 18 Юров В.М. Магнитная восприимчивость малых частиц ферромагнетиков // Современные проблемы науки и образования. — 2009. — № 4. — С. 152–156.
- 19 Юров В.М. Поверхностное натяжение твердых тел // Вестн. Караганд. ун-та. — Сер. Физика. — 2007. — № 1 (45). — С. 23–29.
- 20 Гиббс Дж.В. Термодинамические работы. — М.-Л.: ГИТТЛ, 1950. — 303 с.
- 21 Tolman R.C. The effect of droplet size on surface tension // J.Chem. Phys. — 1949. — Vol. 17. — P. 333–337.
- 22 Рехвиашвили С.Ш., Киштыкова Е.В., Кармокова Р.Ю. и др. К расчету постоянной Толмена // Письма в ЖТФ. — 2007. — Т. 33. — Вып. 2. — С. 1–7.
- 23 Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. — Л.: Химия, 1967. — 346 с.
- 24 Слобняков Н.Ю., Самсонов В.М., Базулев А.Н. и др. О поверхностном натяжении нанокристаллов различной природы // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2007. — Т. 9. — № 3. — С. 250–255.
- 25 Юров В.М., Ибраев Н.Х., Гученко С.А. Экспериментальное определение поверхностного натяжения наночастиц и нанопленок // Известия вузов. Физика. — 2011. — Т. 54. — № 1/3. — С. 335–340.
- 26 Скритов В.П., Каверда В.П. Гомогенное зарождение кристаллов в жидкостях и аморфных слоях // Проблемы современной кристаллографии. — М.: Наука, 1987. — С. 232–246.
- 27 Юров В.М., Портнов В.С., Ибраев Н.Х., Гученко С.А. Поверхностное натяжение твердых тел, малых частиц и тонких пленок // Успехи современного естествознания. — 2011. — № 11. — С. 55–59.
- 28 Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности. — Долгопрудный: Изд. дом «Интеллект», 2008. — 568 с.
- 29 Шубников А.В. Образование кристаллов. — М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1947. — 74 с.

О.С.Халенов, М.В.Коровкин, В.М.Юров

Сілтілі және сілтіліжер сульфаттары кристалдарын өсірудің теориялық және эксперименталдық қырлары

Мақалада кристаллизация орталықтарының пайда болуының классикалық теориясын модификациялау мен нақтылауларға қарамастан, ол эксперименталдық және теориялық нәтижелерге сәйкес келмейді. Бұл сәйкессіздік пайда болған кристаллизация орталықтарының беткі керілуінің өлшемдік тәуелділігін есепке алмаумен байланысты. Көптеген металдар үшін кристалдардың гомогендік құрылуының сындық радиусы есептелді. Сілтілі және сілтіліжер металдары сульфаттарының беттік керілуі анықталды. Кристалдарды ерітіндіні рециркуляциялау әдісімен өсірудің мәселелері шешілді. Сілтілі металдар сульфаттарының кристалдарын эксперименталдық өсіру арқылы теориялық қырлары көрсетілді.

O.S.Khalenov, M.V.Korovkin, V.M.Yurov

Theoretical and experimental aspects of crystal growth alkali and alkaline earth sulfates

It is shown that, despite various modifications and clarifications classical theory of nucleation, it is far from matching the experimental and theoretical data. The main reason for this is due to not taking into account the size dependence of the surface tension of the emerging centers of crystallization. For many metals calculated critical radius homogeneous formation of crystals. Defined by the surface tension and sulfates of alkali metals, alkaline earth. The problem of growing crystals by recycling solution. Theoretical aspects of the pilot demonstrated the growth of crystals of alkali metal sulfates.

References

- 1 Lyubov B.Ya. *Theory of crystallization in large volumes*, Moscow: Nauka, 1975, 256 p.
- 2 Kartashov E.M. *Analytical methods in the theory of thermal conductivity of solids*, Moscow: Vysshaya shkola, 1985, 480 p.
- 3 Greenberg G.A. *ISTF*, 1967, 37, 9, p. 1598–1606.
- 4 Greenberg G.A. *Applied Mathematics and Mechanics*, 1969, 33, 6, p. 269–273.
- 5 Greenberg G.A., Coos V.A. *Applied Mathematics and Mechanics*, 1971, 35, 3, p. 759–760.
- 6 Greenberg G.A., Coos V.A. *Applied Mathematics and Mechanics*, 1971, 35, 3, p. 759–760.
- 7 Greenberg G.A., Chekmaryova O.M. *ISTF*, 1970, 60, 10, p. 2025–2031.
- 8 Kartashov E.M. *Thermokinetics process of brittle fracture of polymers in mechanical, diffusion and temperature fields*, Abstract of dissertation for the degree of Doctor of Physics and Mathematics. Sciences, Leningrad: ITT USSR Academy of Sciences, 1988, 54 p.
- 9 Mullin J. *Crystallization*, Butterworth-Heinemann, 2001, 600 p.
- 10 Sunagawa I. *Crystals: Growth, Morphology and Perfection*, Cambridge University Press, 2005, 295 p.
- 11 Duffar Th. (Ed.) *Crystal Growth Processes Based on Capillarity: Czochralski, Floating Zone, Shaping and Crucible Techniques*, Wiley, 2010, 533 p.
- 12 Portnov V.N. *The effect of impurities on the growth rate of the crystal faces of the solution.*, Monograph, Nizhniy Novgorod: Publishing House of the Nizhny Novgorod State University named after N.I.Lobachevsky, 2013, 166 p.
- 13 Chernov A.A., Givargizov E.I., Bagdasarov H.S. et al. *Modern crystallography*, vol. 3. Formation of crystals, Moscow: Nauka, 1980, 408 p.
- 14 Yurov V.M. *Eurasian Physical Technical journal*, 2011, 8, 1 (15), p. 10–14.
- 15 Yurov V.M., Guchenko S.A., Ibrayev N.Kh. *Academic Life*, 2009, 5, p. 18–21.
- 16 Andrievskiy R.A., Glaser A.M. *Physics of Metals and Metallography*, 1999, 88, 1, p. 50–73.
- 17 Sergev G.B. *Nanochemistry*, Moscow: KDU, 2007, 336 p.
- 18 Yurov V.M. *Modern problems of science and education*, 2009, 4, p. 152–156.
- 19 Yurov V.M. *Vestnik KarGU, Physics*, 2007, 1 (45), p. 23–29.
- 20 Gibbs Dzh.W. *Thermodynamic work*, Moscow-Leningrad: GITTL, 1950, 303 p.
- 21 Tolman R.C. *J.Chem. Phys.*, 1949, 17, p. 333–337.
- 22 Rekhviashvili S.Sh., Kishtikova Ye.V., Karmokova R.Yu. et al. *Technical Physics Letters*, 2007, 33, 2, p. 1–7.
- 23 Rusanov A.I. *Phase equilibria and surface phenomena*, Leningrad: Chemistry, 1967, 346 p.
- 24 Slobnyakov N.Y., Samsonov V.M., Bazulev A.N. et al. *Condensed Matter and interphase boundaries*, 2007, 9, 3, p. 250–255.