**Исследование процесса получения микрокристаллов из капель смешанных растворов хлоридов металлов.**

Друз М.В.

*ГУО «Гимназия №1 г. Витебска имени Ж. И. Алфёрова», Витебск, Республика Беларусь*

[gimn1\_vit@tut.by](mailto:gimn1_vit@tut.by)

**Введение.** Современная тенденция миниатюризации технических устройств, ставит перед материаловедами задачу получения микрокристаллов. Простым и удобным методом для исследования особенностей процессов кристаллизации микрокристаллов является изучение роста кристаллов в капле испаряющегося раствора. Это одна из исследовательских методик, которая в настоящее время с успехом используется для решения задач в различных областях: от иллюстративных методик в преподавании физико-химических дисциплин до изучения кристаллизации в аэрозолях растворов [1] и роста кристаллов в биологических жидкостях [2]. Нами использовались капли растворов солей и щелочей в качестве моделей кристаллизации в ограниченном пространстве. Полученные результаты показывают механизмы формирования кристаллов в замкнутых системах и могут позволить получать кристаллы с заданной структурой. Рост кристаллов в испаряющейся капле имеет все признаки массовой кристаллизации [3], но в отличие от высокотехнологичных методов получения кристаллов происходит в более простых условиях, лишь при одном изменяющемся параметре — величине концентрации растворенного вещества. При кристаллизации в капле раствора механизмы и форма роста дендритных кристаллов неметаллических соединений оказываются аналогичными дендритным кристаллам металлов, растущих в переохлажденных расплавах [4]. Учитывая известную из литературы аналогию роста дендритных кристаллов металлов и неметаллических соединений [5], можно предположить сохранение указанной аналогии и в процессах кристаллизации полиэдрических кристаллов солей из растворов и металлов. Механизмы кристаллизации соединений постоянного состава исследованы достаточно хорошо. Однако подавляющее большинство, как природных минералов, так и синтетических соединений представляют собой твердые растворы или гетерогенные системы, кристаллизация которых имеет принципиальные отличия от кристаллизации соединений постоянного состава и данный тип кристаллизации исследован явно недостаточно. Одной из особенностей, характеризующей кристаллизацию твердых растворов, является высокая степень пространственной неоднородности в распределении изоморфных компонентов по кристаллу.

**Цель работы**: исследование закономерностей роста микрокристаллов в испаряющейся капле, как однородного раствора с различной молярной концентрацией NaCl, так и растворов сложного состава, содержащих гидроксид натрия, и смеси хлоридов разных металлов. В процессе работы решались следующие вопросы: почему в одном случае кристаллы вырастают в виде геометрически правильных многогранников, а в других – их рост отклоняется от идеальных форм; какие условия нужны для роста и возникновения дендритов, сферолитов; почему у одних веществ, кристаллизация начинается от краев капли, а у других от ее центра.

**Материалы и методы:** при проведении эксперимента нами использовалось следующее оборудование:

- световой микроскоп;

- стеклянные подложки;

- растворы хлорида натрия, гидроксида натрия, соляной кислоты, хлоридов разных металлов;

- шприц для нанесения капель на подложку;

- нагревательный прибор;

- цифровой фотоаппарат. В ходе исследования были применены как теоретические, так и практические методы исследования: наблюдение, анализ данных, гипотеза, эксперимент.

**Методика эксперимента.** На расположенное горизонтально, обезжиренное предметное стекло, которое могло нагреваться до 1000С, наносили дозатором (в нашем случае шприцем) каплю раствора. Объем капли составлял примерно 10–20 мкл. Диаметр на предметном стекле - не более 5 мм. Затем ждали полного испарения капли, поддерживая постоянную температуру предметного стекла или охлаждая подложку от более высокой до комнатной температуры. Полученные кристаллы изучали с помощью светового микроскопа.

**Результаты и их обсуждение.** Нами была исследована кристаллизация в испаряющихся каплях растворов: **NaCl, MgCl2, AlCl3, FeCl3, HCl, CuCl2,** а также их смесей.

Эксперименты проводились с элементами, занимающими правые позиции (имеющие меньшие потенциалы) относительно натрия в ряду напряжений используемом для сравнительной [относительной] оценки химической активности металлов в реакциях с водными растворами солей и кислот. Металлы, стоящие левее водорода, являются более сильными восстановителями, чем металлы, расположенные правее - они вытесняют последние из растворов солей и, следовательно, из кристаллической решетки при кристаллизации, изменяя тем самым исходную кристаллическую структуру.

Кристаллизация проводилась как в равновесных, так и в неравновесных условиях, на термостабилизированной стеклянной подложке, при этом, поскольку температуры подложки и окружающей среды различны, можно говорить о кристаллизации в градиенте температур.

Формы кристаллов хлорида натрия при кристаллизации из капли раствора сильно зависят от его концентрации, при уменьшении которой наблюдается переход от упорядоченных кристаллических образований (пирамидки Менделеева) к дендритным образованиям. Размеры и форма кристаллов NaCl изменяются также при переходе от равновесного процесса кристаллизации к сильнонеравновесному процессу кристаллизации. В системе растворов хлорид натрия – гидроксид натрия влияние гидроксида при кристаллизации сводится к деформации кристаллов вдоль оснований и переходу пирамидок от квадратных к треугольным основаниям и взаимному прорастанию кристаллов. При кристаллизации система NaCl - NaOH ведет себя как система металлических твердых растворов с малой взаимной растворимостью, что указывает на аналогию кристаллизации металлических и неметаллических систем. В системе растворов хлорид натрия – соляная кислота наблюдается вытеснение кристаллов хлорида натрия на периферию капли, при этом структура кристаллов в основном является правильной, приближаясь к кубической при этом блокируется рост дендритных кристаллов, сохраняя монокристаллические образования.

**Выводы:**

1. Формы кристаллов хлорида натрия при кристаллизации из капли раствора сильно зависят от его концентрации, при уменьшении которой наблюдается переход от упорядоченных кристаллических образований (пирамидок Менделеева) к дендритным образованиям.

2. Размеры и форма кристаллов NaCl изменяются также при переходе от равновесного процесса кристаллизации к сильнонеравновесному процессу кристаллизации.

3. Кристаллические структуры хлоридов металлов при замещении натрия другими металлами переходят от симметрии высшего порядка к симметрии более низкого порядка.

4. В системе растворов хлорид натрия – хлорид магния наблюдается разрушение кристаллов NaCl.

5. В системе растворов хлорид натрия – хлорид железа наблюдается рост кристаллов NaCl правильной кубической формы.

6. В системах растворов хлорид натрия – хлорид алюминия (NaCl-AlCl3) и хлорид натрия – хлорид меди кристаллы AlCl3 и CuCl2 используют пирамидки Менделеева как подложки для роста собственных кристаллов.

7. В системе растворов хлорид натрия – гидроксид натрия влияние гидроксида при кристаллизации сводится к деформации кристаллов вдоль оснований. переходу пирамидок от квадратных к треугольным основаниям и взаимному прорастанию кристаллов.

8. Система NaCl - NaOH при кристаллизации ведет себя как система металлических твердых растворов с малой взаимной растворимостью, что указывает на аналогию кристаллизации металлических и неметаллических систем.

9. В системе растворов хлорид натрия – соляная кислота наблюдается вытеснение кристаллов хлорида натрия на периферию капли, при этом структура кристаллов в основном является правильной, приближаясь к кубической, блокируется рост дендритных кристаллов, сохраняя монокристаллические образования.

10. Полученные результаты можно использовать для формирования микрокристаллов заданных размеров и формы при их получении из водных растворов, путем кристаллизации из капли раствора испарением в равновесных и в неравновесных состояниях.

**Заключение.** Данное исследование расширяет наше понимание процесса кристаллизации, в пространственно-ограниченных системах приближая к достижению контролируемого роста кристаллов в очень малых масштабах. Полученные результаты можно использовать для формирования микрокристаллов заданных размеров и формы при их получении из водных растворов, путем кристаллизации из капли раствора испарением в равновесных и в неравновесных условиях.

1. Васильев Д.Д. Математическое моделирование кристаллизации из аэрозоля водного раствора // Теплофизика и аэромеханика. -- 2005. Т. 12. № 3. С. 465–470.

2. Тарасевич Ю.Ю., О.П. Исакова О.П. и др*.,* Влияние режима испарения на пространственное перераспределение компонентов в испаряющейся капле жидкости на твердой горизонтальной подложке// ЖТФ. – 2010. -- том 80. -- вып. 5. -- С.45-53.

3. Шубников А.В., Парвов В.Ф.Зарождение и рост кристаллов. М.: Наука, 1969. 74 с.

4. Галенко П.К. Модель высокоскоростного затвердевания в проблеме неравновесных фазовых переходов.:Автореферат... д.физ.-мат. наук. Ижевск, 2006. 42 с.

5. Федоров В.Ю. Зависимость дисперсности микроструктуры алюминиевых сплавов от параметров кристаллизации// Изв. РАН. Сер. физ.-- 2004. том 68.-- № 6. -- С. 859–864.