

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Г. Г. ЛЕММЛЕЙН

К ТЕОРИИ ЗАЛЕЧИВАНИЯ ТРЕЩИН В КРИСТАЛЛЕ
И О РАВНОВЕСНОЙ ФОРМЕ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО КРИСТАЛЛА

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 7 I 1953)

Залечивание трещины в кристалле насыщенным раствором протекает самопроизвольно в изотермических условиях в силу стремления капиллярной системы кристалл — раствор, обладающей на единицу объема трещины избыточной поверхностью, к установлению энергетического равновесия. Поэтому для элементарного понимания процесса залечивания трещины необходимо обратиться к свойствам равновесных форм «положительного» и «отрицательного» кристалла.

Под равновесной формой кристалла понимается форма такой поверхности фазового раздела кристалл — раствор (пар), при которой осуществляется динамическое равновесие обеих фаз. Такая форма, согласно принципу Гиббса — Кюри — Вульфа, обладает минимальной свободной поверхностной энергией (¹, ²). Каждый элемент такой поверхности по этому определению должен иметь одинаковую растворимость.

П. Кюри высказал предположение, что кристалл, не имеющий равновесной формы, помещенный в насыщенный раствор, будет в изотермических условиях самопроизвольно изменять свою форму. Следовало ожидать, что, например, кристалл, имеющий форму искаженного куба, будет в насыщенном растворе стремиться принять форму правильного куба того же объема, т. е. грани кристалла, имеющие меньшую площадь, должны обладать большей растворимостью и растворяться, а грани той же кристаллографической формы, но большей площади, должны иметь меньшую растворимость и нарастать в том же растворе. Очевидно, однако, что скорость такого самопроизвольного изменения формы кристалла будет заметно зависеть от размеров кристалла.

В дальнейшем нас будет занимать только вопрос о равновесных формах поверхности малых кристаллов, энергетические свойства которых существенно отличаются от свойств кристаллов больших. Известно из опыта, что растворимость весьма малых кристаллов может значительно превосходить растворимость крупных кристаллов.

Зависимость растворимости (концентрации насыщения) от размеров кристаллов выражается экспоненциальной формулой Оствальда — Фрейндлиха, аналогичной формуле, выведенной Кельвином для зависимости давления пара над малыми каплями от их радиуса r или точнее, от их кривизны, т. е. $1/r$. Не принимая во внимание поправок, вносимых в эту формулу учетом диссоциации вещества, находящегося в растворе, для нас удобно представить ее в следующем виде (³):

$$C_r = C_\infty e^{F/r},$$

где C_r — концентрация насыщенного раствора для малого кристалла,

размер которого определяется линейной величиной r — радиусом шарообразного зерна или, например, для куба половиной длины его ребра; C_∞ — концентрация насыщенного раствора для большого кристалла, т. е. нормальная растворимость вещества, а $F = 2 \sigma M / RT d$, где σ — удельная поверхностная энергия граней равновесной формы кристалла; d — плотность кристаллического вещества; M — молекулярный вес растворенного вещества; T — температура, R — газовая постоянная.

Из этой формулы следует, что каждой концентрации раствора соответствует определенный критический размер кристалликов, которые могут находиться с ним в равновесии. Однако это уравнение ничего не говорит о зависимости равновесной формы малых кристаллов от их размеров.

В. К. Семенченко ⁽⁴⁾ рассмотрел условия равновесия малых кристаллов, исходя из выведенного Ю. В. Вульфом, соотношения, согласно которому все грани, ограничивающие равновесный кристалл, имеют равные отношения их «капиллярных постоянных» к длинам их центральных расстояний. Одновременно В. К. Семенченко показал, что σ граней зависит от объема кристалла, а следовательно, и от его размера. С уменьшением размеров кристалла значения σ растут. Поэтому каждой концентрации раствора соответствуют не только определенные размеры кристаллов, находящихся с ним в равновесии, но и определенная равновесная их форма. Поскольку σ весьма чувствительна к составу раствора, очевидно, что форма кристалла может существенно меняться и от присутствия в растворе некоторых примесей. Недавно Л. Д. Ландау ⁽⁵⁾ пришел к выводу, что равновесная форма молекулярного кристалла должна иметь плоские грани, обладающие наибольшей ретикулярной плотностью, но вершины и ребра кристалла должны быть скруглены, т. е. все грани малой плотности будут иметь исчезающе малую площадь.

Перейдем теперь к рассмотрению равновесной формы «отрицательного» кристалла, т. е. замкнутой полости в кристалле, заполненной насыщенным раствором. Геометрически эта негативная форма в точности повторяет положительную форму кристалла. Так, по моим наблюдениям ⁽⁶⁾, достигшие равновесия «отрицательные» кристаллы в натриево-селитре имеют форму ромбоэдра со скругленными вершинами и ребрами. Однако свойства отрицательного кристалла вполне обратны свойствам положительного кристалла, как обратны свойства любых отрицательных и положительных форм поверхности раздела фаз вообще. Это следует из рассмотрения вышеприведенного уравнения.

Если мы, допустив, что σ не зависит от r , качественно изобразим (см. рис. 1) зависимость концентрации C от размеров кристаллов r , то увидим, что растворимость малых положительных кристаллов резко падает с их увеличением и затем асимптотически приближается к значению растворимости крупных кристаллов C_∞ , т. е. нормальной растворимости вещества. Если же мы будем придавать r отрицательные значения, что отвечает размерам отрицательного кристалла, поверхность которого имеет отрицательную «кривизну», то мы получим соответствующую часть кривой, выражающую зависимость концентрации раствора от размеров отрицательного кристалла, с которым данный раствор находится в равновесии.

Очевидно, что раствор, заполняющий крупную полость в кристалле, будет иметь ту же концентрацию, что и раствор, окружающий крупный кристалл. Однако с уменьшением размеров полости концентрация заполняющего раствора снижается и после достижения некоторого предела размеров, зависящего от C — нормальной растворимости вещества, начнет резко падать, в то время как для положительных кристаллов с их уменьшением растворимость растет. Исходя из вышеприведенной формулы, легко показать, что концентрация раствора C_{-r} , находящегося в равновесии с отрицательным кристаллом определенной величины,

обратно пропорциональна концентрации раствора C_{+r} , являющегося насыщенным для положительного кристалла той же величины

$$C_{-r} = C_{\infty}^2 / C_{+r}$$

Так, исходя из вычислений В. К. Семенченко, растворимость, например, кристалликов хлористого натрия размером около $0,1 \mu$ при 60° будет равна $38,3\%$, в то время как $C_{\infty} = 37,3$. Соответственно, растворимость для отрицательных кристаллов того же размера будет $36,3$. Но нужно заметить, что в выклинивающейся части трещины толщина ее много меньше $0,1 \mu$ и измеряется десятками м μ .

Если раствор некоторой концентрации заполняет полость, не имеющую равновесной формы, у которой грани одной кристаллографической

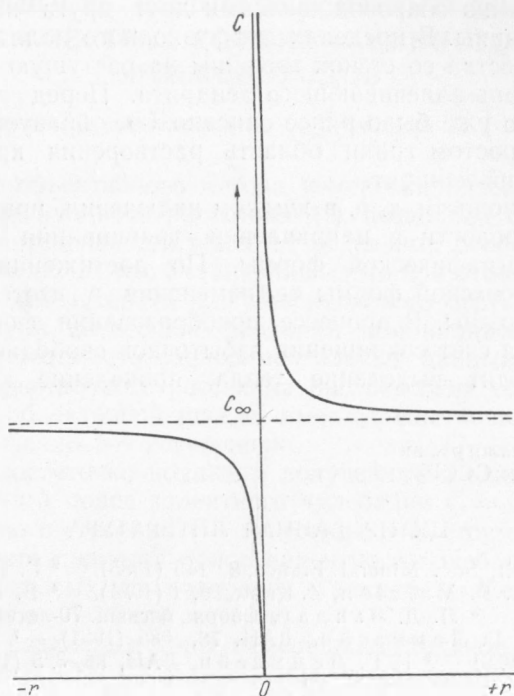


Рис. 1. Зависимость концентрации насыщенного раствора от размеров находящихся с ним в равновесии «положительных» и «отрицательных» кристаллов

формы имеют различные размеры, то может оказаться, что для граней меньшего размера этот раствор будет пересыщенным, а для граней большего размера недосыщенным. Тогда в изотермических условиях начнется самопроизвольный перенос с крупных граней на меньшие, как это наблюдалось мной на жидких включениях в селитре (6). Этот процесс имеет кардинальное значение для залечивания трещин в кристалле. Очевидно, что он вполне аналогичен капиллярной конденсации жидкости.

Все рассуждения о зависимости растворимости от размеров кристалла и знака его поверхности в полной мере приложимы не только к замкнутым поверхностям раздела фаз, но и к элементам поверхности раздела. Так, выпуклые элементы поверхности кристалла будут иметь большую растворимость, чем плоские, а плоские большую, чем вогнутые.

Если во время роста кристалла в нем образовалась трещина и в эту трещину проник насыщенный раствор, то в капиллярной трещине этот раствор окажется пересыщенным, причем наибольшее пересыщение рас-

твора будет в выклинивающейся части трещины, откуда неизменно и начинается рост дендрита, залечивающего трещину (7). Одновременно рост начинается и на всех отрицательных элементах микро рельефа обеих поверхностей трещины. Дальнейшее продвижение дендрита в трещине обеспечивается разницей в растворимостях узких фронтальных граней растущего дендрита и широких поверхностей стенок еще не залеченной трещины. Раствор, заполняющий трещину, является насыщенным для стенок трещины и пересыщенным для узких граней, растущих поперек полости трещины, что, вообще говоря, может быть объяснено и из молекулярно-кинетической теории роста кристаллов. При этом надо принять во внимание, что для малых кристаллов ощутимую роль должна играть и энергия ребер. Еще более заметная разница в растворимостях будет иметься между положительными и отрицательными элементами микро рельефа, естественно сопровождающими друг друга на противоположных стенках трещины. В пределах диффузионного поля происходит переконденсация вещества со стенок трещины на растущую поперек трещины весьма узкую грань залечивающего дендрита. Перед растущей гранью дендрита, как это уже было ранее описано (6), образуется и непрерывно перемещается с ростом грани область растворения кристалла, питающая залечивающий дендрит.

В замкнутой полости, т. е. в жидком включении, происходит преобразование стенок полости в направлении уравнивания размеров граней одной кристаллографической формы. По достижении отрицательным кристаллом равновесной формы ее изменения в изотермических условиях уже невозможны. В процессе преобразования формы отрицательного кристалла за счет сокращения избыточной свободной поверхностной энергии происходит выделение тепла, проявление которого удается наблюдать (8).

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступило
20 XII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. Curie, Bull. Soc. Minéral. France, 8, 145 (1885). ² Г. Вульф, Изв. Варш. ун-та (1895). ³ I. I. P. Valetton, Z. Krist., 60, 1 (1934). ⁴ В. К. Семенченко, ЖФХ, 19, 298 (1945). ⁵ Л. Д. Ландау, Сборн., посвящ. 70-летию акад. А. Ф. Иоффе, 1950, стр. 44. ⁶ Г. Г. Леммлейн, ДАН, 78, 185 (1951). ⁷ Г. Г. Леммлейн, Z. Krist., 71, 237 (1929). ⁸ Г. Г. Леммлейн, ДАН, 85, 325 (1952).