

УДК 548.33+548 552

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Ю. Г. АСАДОВ, В. И. НАСИРОВ

О РИТМИЧЕСКОМ ХАРАКТЕРЕ РОСТА НОВОЙ ФАЗЫ В НИТРАТЕ КАЛИЯ

(Представлено академиком А. В. Шубниковым 15 IX 1969)

Ряд нитратов щелочных металлов имеет одинаковый тип структуры, и все они имеют несколько полиморфных модификаций. Механизм превращения, зародышеобразование, морфология роста, а также кристаллографические связи между кристаллами двух фаз исследованы недостаточно.

Ранее нами исследовалось превращение в нитрате серебра (1). В настоящей работе рассматривается морфология полиморфного превращения в нитрате калия.

Известно, что нитрат калия при комнатной температуре имеет структуру арагонита (α -фаза) с симметрией $D_{2h}^{16} - P_{nma}$ (2), а при температуре 130° превращается в структуру, очень близкую к кальциту, с симметрией $D_{2d}^6 - R_{3c}$ (3). При охлаждении эта структура превращается сначала вблизи 124° в γ -фазу с симметрией $C_{3v}^5 - R_{3m}$ (4), а при температуре около 110° происходит переход в α -фазу.

В (5) при температуре -60° обнаружено новое низкотемпературное превращение в KNO_3 . В (6) проведено микроскопическое исследование и показано, что монокристалл низкотемпературной α -фазы переходит в поликристалл высокотемпературной β -фазы. В работе (7) исследовалось влияние облучения γ -лучами на превращения в KNO_3 . Полиморфизм в нитрате калия при высоких давлениях исследован в работе (8), обнаружены новые модификации.

Из водного раствора при комнатной температуре нами были получены хорошо ограненные совершенные монокристаллы α -фазы нитрата калия размерами в среднем $1 \times 0,5 \times 5$ мм³, удобными для микроскопических исследований. В работе уделялось большое внимание совершенству и чистоте изучаемых кристаллов. Нитрат калия марки ч.д.а. подвергался дополнительной очистке путем многократной перекристаллизации. Кристаллы имели игольчатую форму в направлении [001].

Прежде всего были тщательно измерены температура равновесия α - и β -, β - и γ - и γ - и α -фаз. Температура кристалла измерялась термомпарами, концы которых непосредственно касались поверхности образцов. Точность измерения температуры при 300° достигала $\pm 1^\circ$. На нагревательном столике, обеспечивающем полное термостатирование исследуемых кристаллов, нами были установлены температуры равновесия α - и β -фаз $T_{\alpha=\beta} = 127^\circ$ и γ - и α -фаз $T_{\gamma=\alpha} = 111^\circ$. Превращение $\beta \rightarrow \gamma$ обычно начинается при температуре $T_{\beta \rightarrow \gamma} \approx 125^\circ$ и очень быстро распространяется по матричному β -кристаллу. В этом случае не удается получить линейную границу раздела фаз и температуру равновесия. Напряжение и деформация, движущиеся впереди границы фаз, способствуют образованию в этих местах новых центров кристаллизации, в результате чего фронт превращения приобретает волновой характер.

Превращение $\alpha \rightarrow \beta$ всегда происходит при температуре $T \geq T_0$. Здесь разность температур, как было установлено в наших прежних исследованиях, зависит от совершенства кристалла и максимальное отклонение

составляет $\Delta T \approx 5^\circ$. В большинстве случаев морфология α -кристалла, растущего при $\beta \rightarrow \alpha$ -превращении, отличается от морфологии α -кристалла, растущего при $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращении. По-видимому, это связано с разностью плотностей и различными степенями напряженности α -кристалла в β - и γ -матрицах. Детально исследовалось $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение.

Кристаллы высокотемпературной β -фазы нитрата калия растут из низкотемпературной α -фазы ритмически. Ритмический рост заключается в превращении α -фазы в β -фазу дискретными вполне тождественными ламеллями.

На рис. 1а приведены три микрофотографии последовательных стадий ритмического роста высокотемпературного β -кристалла внутри низкотемпературной монокристаллической α -матрицы при постоянной температуре. Как видно, ламелли растущего β -кристалла одинаковы; их толщина составляет приблизительно $d = 0,06$ мм. Толщины ламеллей растущего β -кристалла неодинаковы в различных α -кристаллах (см. рис. 1б). На рис. 1б показан случай $d = 0,01$ мм. Ритмический рост кристаллов, растущих из расплава с примесями, — известное явление. Механизм периодического роста кристаллов из расплава объяснен А. В. Шубниковым⁽⁹⁾ (рис. 1 см. вклейку к стр. 1271).

Как же происходит ритмический рост в монокристаллической среде при полиморфном превращении? В нашем случае роль примеси исключается. Видимо, здесь основную роль играет разность плотностей двух фаз.

В процессе превращения кристалл \rightarrow кристалл, если плотности растущих кристаллов и кристалла-среды заметно различаются, естественно возникают необратимые изменения формы превращенного кристалла. Плотности α - и β -кристалла нитрата калия заметно различаются, $\rho_\alpha - \rho_\beta = 0,117$ г/см³. Зародыш β -кристалла образуется внутри α -кристалла и с большой скоростью растет вдоль ширины пластинки (т. е. по направлению [100]) α -кристалла. После этого граница раздела фаз медленно движется вдоль [001] длины пластинки. При движении границы раздела фаз вдоль длины пластинки под влиянием внутреннего напряжения между растущим β -кристаллом и α -кристаллом-средой в определенный период контакт нарушается. Так как превращения всегда происходят при $T_{пр} = T_0 + \Delta T$, а образовавшаяся трещина легко залечивается, контакт между ламеллями не нарушается, образуются новые зародыши, и рост β -кристалла не останавливается. Так как плотность матричного кристалла везде одинакова, то от такого ослабления контакта после превращения остаются периодические следы.

Теоретическая оценка напряжений, возникающих при таком превращении, будет рассмотрена в следующей работе.

Авторы считают своим приятным долгом принести благодарность проф. А. И. Китайгородскому и А. А. Чернову за ценные советы.

Институт физики
Академии наук АзербССР
Баку

Поступило
9 IX 1969

Азербайджанский государственный педагогический институт
им. В. И. Ленина
Баку

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. Г. Асадов, Кристаллография, 12, в. 4, 616 (1967). ² D. A. Edward, Zs. Kristallogr., 80, 154 (1931). ³ P. E. Tahvonen, Ann. Acad. Sci. Fennicae, Ser. AL, 44 (1947). ⁴ P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad., 51, 579 (1916). ⁵ J. H. Fermor, Acta chem. scand., 22, № 3, 836 (1968). ⁶ M. Midorikawa, J. Appl. Phys. Japan, 37, № 1, 30 (1968). ⁷ Gesi Karuo, Japan J. Appl. Phys., 6, № 6, 781 (1967). ⁸ T. F. W. Barth, Zs. Phys. Chem., 43B, 448 (1939). ⁹ А. В. Шубников, Как растут кристаллы, М.—Л., 1935.