

## ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 620.179.17-715.6

### ВЛИЯНИЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ОККЛЮДИРОВАННЫХ ГАЗОВ НА АКУСТИЧЕСКУЮ ЭМИССИЮ В ПРОЦЕССЕ СОЛЬВАТАЦИИ КРИСТАЛЛОВ

**Д.М. КУЗНЕЦОВ**

(Донской государственный технический университет),

**П.Н. КОЗАЧЕНКО**

(Южно-Российский государственный университет экономики и сервиса),

**О.О. БАРАННИКОВА**

(Донской государственный технический университет)

*Исследована акустическая эмиссия, сопровождающая процессы растворения солей. Выявлено, что параметры акустической эмиссии зависят от химического состава вещества. Установлено, что независимо от степени чистоты кристаллов по мере их растворения суммарный счет сигналов растет по логарифмическому закону, а активность акустической эмиссии экспоненциально снижается. Показано, что выделение окклюдированных газов является значимым элементом акустической эмиссии при растворении кристаллов.*

**Ключевые слова:** акустические волны, кристаллизация, сольватация, окклюдированные газы.

**Введение.** Акустическая эмиссия (АЭ) – это излучение упругих волн, возникающее в процессе перестройки внутренней структуры материала [1], обнаружена в твердых и жидких средах. АЭ в твердых телах является хорошо изученным явлением. Более того, благодаря своей высокой чувствительности, она нашла практическое применение для обнаружения дефектов, в том числе и достаточно мелких [2], и слежения за различными процессами, например, графитацией углеродных тел в ходе нагрева от 0 до 3000 °С [3].

Акустические эффекты в системе «твердое тело – жидкость» недостаточно исследованы как экспериментально, так и теоретически [4 – 11]: предпринимались попытки теоретического объяснения возникновения высокочастотных колебаний при кристаллизации, а анализ процесса растворения кристаллов не проводился.

Была предложена математическая модель акустического эффекта кристаллизации. Сравнительно большие значения пиковых давлений в акустических волнах, по мнению авторов [8, 10], есть следствие резонансных явлений. Природа генерации акустических волн в процессе кристаллизации обусловлена следующим: при кристаллизации в ограниченном объеме по обе стороны от границы раздела фаз возникает система стоячих волн, одна из которых локализована в объеме, занятом жидкостью, а другая – в растущем кристалле.

Более наглядно природу генерации можно представить «в виде раздвижения фаз за счет вбивания тонкого клина между твердым телом и жидкостью» [8]. При этом происходит возмущение плотности, которое исходит из зоны кристаллизации и распространяется в сторону и жидкости, и кристалла. Проведен расчет частоты генерируемых при этом сигналов в зависимости от величины кристалла, не подкрепленный, к сожалению, экспериментальными данными. Можно согласиться с выводами [10, 11], что акустические волны несут информацию об изменении размеров кристалла. Но в то же время, по нашему мнению, индуцируемые при кристаллизации акустические волны несут информацию и о химической природе вещества. Причина этого в следующем.

При кристаллизации осуществляется фазовый переход вещества из состояния переохлажденной (пересыщенной) маточной среды в кристаллическое соединение с меньшей энергией. Избыточная энергия выделяется в виде скрытой теплоты. Выделение этой латентной энергии кри-

сталлизации ведет к нагреванию расплава или раствора на границе с растущим кристаллом. Несмотря на малое значение образующегося градиента температуры, он неминуемо должен вызвать генерацию волн плотности и в жидкости, и кристалле. А вследствие теплообмена этот градиент температуры будет распространяться по всему объему жидкости. Поскольку величина скрытой энергии кристаллизации имеет собственное значение для каждого вещества, то и генерируемая АЭ должна отражать индивидуальность его химической природы.

При растворении твердого тела всегда происходит взаимодействие растворенного вещества с растворителем, т. е. сольватация. Теплоту растворения  $\Delta H_p$  обычно рассматривают как сумму теплоты соответствующего фазового перехода  $\Delta H_{ф.п}$  растворяемого вещества и теплоты сольватации  $\Delta H_{сольв}$ :

$$\Delta H_p = \Delta H_{ф.п} + \Delta H_{сольв} . \quad (1)$$

Традиционное объяснение энергетического баланса сводится к следующему. Для частного случая растворения кристаллических веществ в жидкостях первое слагаемое в этих уравнениях соответствует процессу разрушения кристаллической решетки, поэтому  $\Delta H_{ф.п} > 0$  (процесс эндотермический). Сольватация, напротив, является процессом экзотермическим ( $\Delta H_{сольв} < 0$ ). Поэтому интегральная теплота растворения  $\Delta H_p$  может иметь различный знак.

Слагаемые  $\Delta H_{ф.п}$  и  $\Delta H_{сольв}$  (1) являются только частным видом процесса прямого превращения химической энергии в тепловую. Однако есть возможность превращения химической энергии сольватации в электромагнитную или механическую. Если сольватация сопровождается изменением объема реагентов (что чаще всего и происходит), это вызывает превращение части химической энергии в механическую работу.

Поскольку изменения объема происходят на микроуровне и достаточно быстро, то механическая работа при сольватации должна породить в жидкой среде волны разрежения и уплотнения – акустические волны [6, 12]. Индуцирование сигналов АЭ в этом случае может быть обусловлено следующими механизмами:

– затратой энергии при разрушении кристалла соли за счет взаимодействия ионов с диполями растворителя. Это приводит к локальному изменению температуры растворителя на границе «кристалл – раствор». Часть энергии при этом преобразуется в механическую работу сдвига частиц растворителя, что проявляется в образовании акустических сигналов ультразвукового диапазона;

– выделением окклюзированных газов из кристалла соли при его растворении. Схлопывание пузырька газа на поверхности жидкости также может приводить к образованию акустических сигналов [6]. И хотя для высокодисперсных порошков соли этот механизм маловероятен, его следует учитывать при растворении крупных кристаллов.

Цель настоящей работы – исследование влияния выделения окклюзированных газов на количество акустических сигналов в ультразвуковом диапазоне частот сигналов.

**Методика исследований.** Для исследований использовались монокристаллы и кристаллические порошки различных веществ в количестве 0,001 моль. В качестве исследуемых монокристаллов использовались как кристаллы галита массой 0,585 г (природный NaCl, содержащий газовые включения) (рис. 1), так и рекристаллизованные чистые образцы кристаллов NaCl без газовых включений той же массы. Для увеличения достоверности полученных результатов растворение кристаллов проводилось на параллельных образцах.

Также исследовался процесс растворения порошков кристаллов хлорида бария  $BaCl_2$  и кристаллогидратов медного купороса  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ .

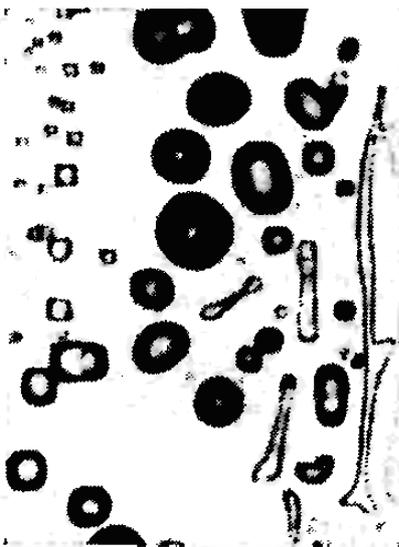


Рис.1. Газовые включения в природном кристалле галита NaCl, по данным работы [9]

Методика проведения экспериментов была аналогична описанной в работе [4], за исключением того, что температурное поле емкости с раствором контролировалось дистанционно с помощью тепловизора SATHOTFIND (рис. 2). Такой выбор объекта исследования обосновывался различным механизмом индуцирования сигналов АЭ.

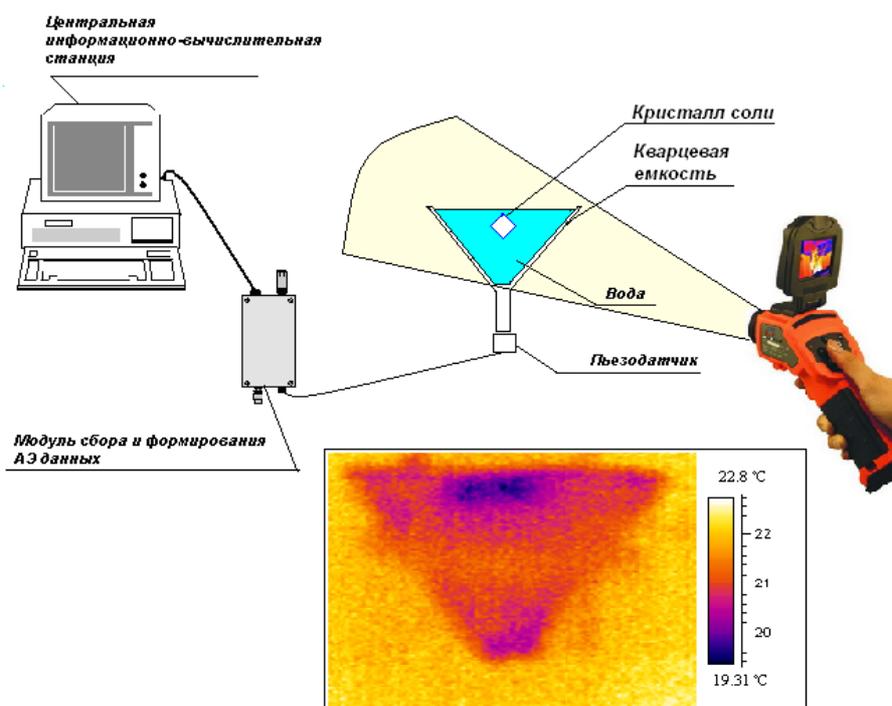


Рис. 2. Схема эксперимента по изучению процесса растворения кристаллов с использованием методов акустической эмиссии и тепловизионного контроля

Акустические сигналы регистрировались с помощью многоканального акустико-эмиссионного комплекса A-Line 32.

В ходе исследований оценивались следующие параметры АЭ (рис. 3):

- амплитуда эмиссии – максимальное значение сигнала эмиссии в течение заданного промежутка времени;
- длительность электрического сигнала  $T_0$ , с – время нахождения огибающей электрического импульса АЭ над порогом ограничения, диапазон изменения –  $10^{-4}$ – $10^{-8}$  с;
- время нарастания  $DT_n$ , с – промежуток времени между появлением огибающей импульса АЭ над порогом ограничения и достижением огибающей ее максимальной амплитуды;
- суммарный счет  $N_{\Sigma}$ , имп. – число зарегистрированных превышений импульсами АЭ установленного уровня дискриминации (ограничения);
- выбросы  $K$ , имп. – количество осцилляций, превышающих установленный уровень дискриминации в период нахождения огибающей электрического импульса АЭ над порогом ограничения;
- активность  $N$ , имп./с – производная по времени суммарного счета АЭ, диапазон изменения –  $0$ – $10^{15}$  имп./с;
- энергия электрического сигнала  $E_c$ , Дж – измеренная площадь под огибающей электрического сигнала АЭ, диапазон изменения –  $10^{-9}$ – $10^{-5}$  Дж.

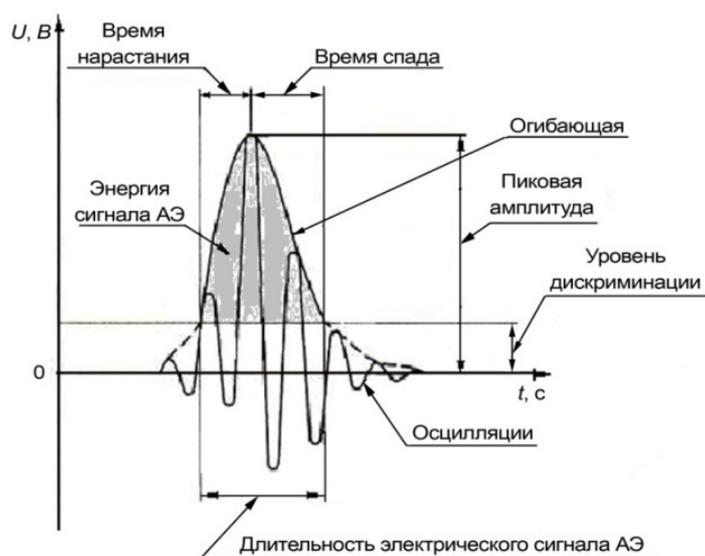


Рис. 3. Основные регистрируемые параметры АЭ

**Результаты исследований.** Полученные результаты свидетельствуют, что при растворении кристаллов спектр наблюдаемых сигналов АЭ имеет непрерывный характер и достаточно широк, встречаются сигналы с частотой в 30, 70 и 150 кГц. Амплитуды сигналов АЭ также меняются значительно – от 33 до 60 дБ, т. е. интенсивность акустической волны в процессе растворения или роста монокристалла может варьироваться в соотношении  $1:10^3$ . Опыты показали, что с помощью АЭ можно с точностью до секунды определить начало и окончание процесса растворения соли, что сделать оптическими средствами практически невозможно, поскольку масса кристаллов спустя 5 мин после начала процесса растворения не превышает 0,01 мг, а для мутных растворов применение оптических методов вообще ограничено. По мере растворения соли суммарный счет  $M_{\Sigma}$  сигналов растет по логарифмическому закону, а активность  $N$  экспоненциально снижается (рис. 4). Установлено, что изменение состава соли полностью меняет количество регистрируемых сигналов, хотя экспоненциальное снижение активности выбросов АЭ при этом сохраняется. Последнее обстоятельство легко объяснить экспоненциальным уменьшением поверхности взаимодействия по мере растворения.

В отличие от  $M_{\Sigma}$  и активности  $N$  намного сложнее ведут себя такие параметры АЭ, как количество осцилляций, а также длительность сигнала. Наряду с кажущимся хаосом амплитудно-частотных характеристик акустических сигналов зафиксировано четкое экспоненциальное снижение активности сигналов АЭ, а также постепенное изменение температуры раствора. Установлено, что кривая снижения температуры жидкости в месте расположения кристаллов растворяемого вещества имеет экспоненциальный характер, и динамика снижения температуры качественно совпадает с динамикой изменения активности сигналов АЭ. Данное сходство экспериментальных кривых, безусловно, не является случайным и свидетельствует, что наблюдаемое снижение температуры жидкости в районе местонахождения кристалла в процессе его растворения является одним из факторов, вызывающих генерацию акустических волн.

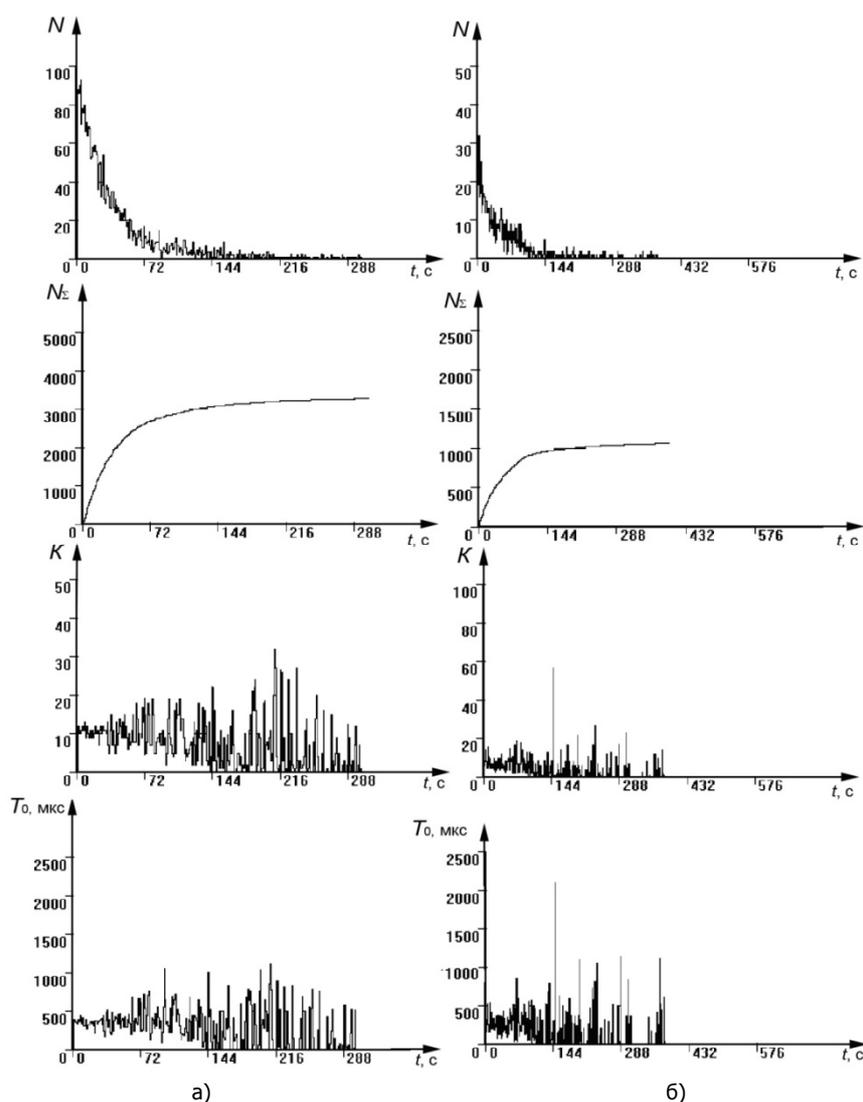


Рис. 4. Акустограммы процесса растворения кристаллов хлорида бария  $\text{BaCl}_2$  (а) и кристаллогидратов медного купороса  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (б)

В то же время можно признать, что среди рассматриваемых механизмов генерации акустических сигналов оказался и значимым вклад механизма интерпретации сигналов АЭ как результата движения и разрыва газовых пузырьков, окклюзированных кристаллом. Для выявления количественного вклада этого фактора в акустическую эмиссию растворения достаточно сравнить (рис. 5) кривые изменения активности АЭ и суммарного счета сигналов АЭ в процессе растворения рекристаллизованных оптически чистых кристаллов хлорида натрия и природных кристаллов галита.

Установлено, что независимо от степени чистоты кристаллов по мере их растворения суммарный счет  $N_\Sigma$  сигналов растет по логарифмическому закону (рис. 5,б), а активность АЭ  $N$  экспоненциально снижается (рис.5,а), что можно объяснить также экспоненциальным снижением объема кристаллов и поверхности взаимодействия «твердая фаза – жидкая фаза». Однако, в отличие от качественного сходства, количество индуцируемых сигналов различается значительно. Так, максимальное число акустических сигналов  $N_\Sigma$  зарегистрировано при растворении кристаллов галита. Количество зарегистрированных сигналов спустя 1000 с с начала процесса растворения во всех случаях было больше 50 000 имп. Увеличение чистоты кристаллов приводит к снижению  $N_\Sigma$

до 35 000–40 000 имп. или на 25–30%. Снижение активности и суммарного счета сигналов АЭ можно интерпретировать как исключение вклада движения газовых пузырьков в процесс генерации акустических сигналов.

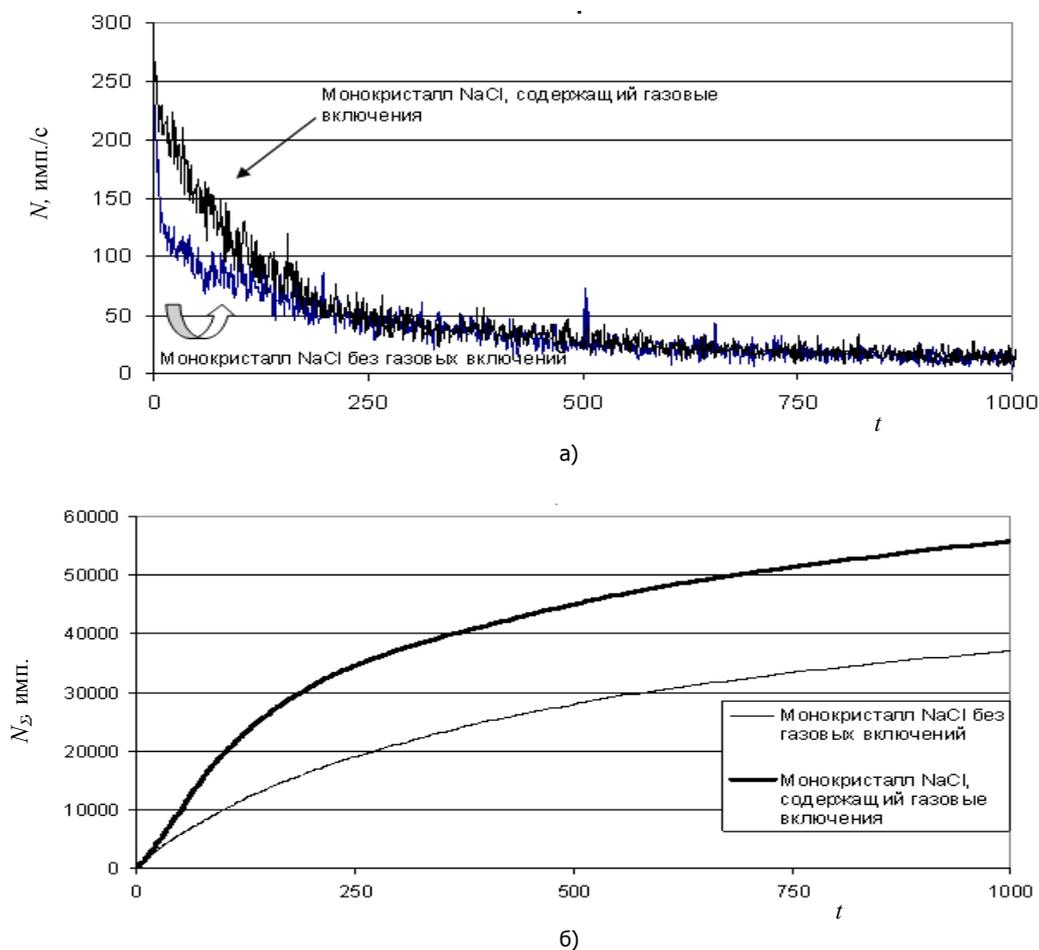


Рис. 5. Акустограммы процесса растворения оптически чистых кристаллов хлорида натрия и кристаллов галита: а – изменение активности АЭ; б – изменение суммарного счета АЭ

И тем не менее, можно считать установленным, что, в первую очередь, на индуцирование сигналов АЭ влияет природа растворяемых веществ и величина экзо- и эндоэффекта сольватации. Даже в случае растворения оптически чистых кристаллов количество сигналов АЭ достаточно велико и превышает на порядок суммарное количество сигналов АЭ, регистрируемое при растворении кристаллогидратов медного купороса  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и кристаллов хлорида бария  $\text{BaCl}_2$ .

### Выводы.

1. Рассмотрены различные механизмы индуцирования акустических сигналов в жидкости в процессе растворения кристаллов. Акустическая эмиссия объективно отражает процессы сольватации жидких и твердых реагентов. Часть выделяющейся при этом энергии преобразуется в механическую работу сдвига микрообъемов, что проявляется в образовании акустических сигналов ультразвукового диапазона.

2. Показано, что снижение температуры жидкости в области нахождения кристалла в процессе его растворения является одним из факторов, вызывающих генерацию акустических волн. Это подтверждает одну из причин АЭ в процессе роста и растворения кристаллов – механизм возмущения плотности жидкой фазы за счет разницы температур на границе «жидкая фаза –

твердая фаза» и жидкой фазы в целом. Разница температур обусловлена наличием латентной энергии кристаллизации при фазовых переходах первого рода в жидкости.

3. При различных химических составах кристаллов акустическая картина сольватации и кристаллизации будет индивидуальной.

4. Показано, что выделение окклюдированных газов является значимым элементом АЭ при растворении кристаллов.

### Библиографический список

1. Грешников В.А. Акустическая эмиссия / В.А. Грешников, Ю.Б. Дробот. – М.: Изд-во стандартов, 1976. – 241 с.

2. Акустическая эмиссия в экспериментальном материаловедении / Н.А. Семашко, В.И. Шпорт, Б.Н. Марьин [и др.]; под общ. ред. Н.А. Семашко. – М.: Машиностроение, 2002. – 240 с.

3. Кузнецов Д.М. Процесс графитации углеродных материалов. Современные методы исследования / Д.М. Кузнецов, В.П. Фокин. – Новочеркасск: ЮРГТУ, 2001. – 132 с.

4. Builo S.I. Acoustic Emission Testing and Diagnostics of the Kinetics of Physicochemical Processes in Liquid Media / S.I. Builo, D.M. Kuznetsov // Russian Journal of Nondestructive Testing. – 2010. – V. 46, № 9. – P. 686–691.

5. О достоверности метода акустической эмиссии для оценки кинетики сольватации / В.Л. Гапонов, С.И. Буйло, Д.М. Кузнецов [и др.] // Вестн. развития науки и образования. – 2010. – № 5. – С. 42–51.

6. Kuznetsov D.M. Acoustic Emission on Phase Transformations in Aqueous Medium / D.M. Kuznetsov, A.N. Smirnov, A.V. Syroeshkin // Russian Journal of General Chemistry. – 2008. – V. 78. – № 11. – P. 2273–2281.

7. Смирнов А.Н. Генерация акустических колебаний в химических реакциях и физико-химических процессах / А.Н. Смирнов // Рос. хим. журн. – 2001. – Т. 45. – С. 29–34.

8. Жекамухов М.К. О механизме возникновения акустической эмиссии при кристаллизации и плавлении вещества / М.К. Жекамухов, Х.Б. Шокаров [Электронный ресурс]. – Ч.1. – Режим доступа: [http://asp.tstu.ru/rus/52\\_ifg/731064.html](http://asp.tstu.ru/rus/52_ifg/731064.html).

9. Contribution of the Acoustic Emission Technique to Study Aluminum Behavior in Aqueous Alkaline Solution / J. Bernard, M. Boinet, M. Chatenet, F. Dalard // Electrochem. Solid-State Lett. – 2005. – V. 8, Issue 7. – P. E53–E55.

10. Жекамухов М.К. О природе высокочастотных акустических волн, возникающих при кристаллизации и плавлении веществ / М.К. Жекамухов, Х.Б. Шокаров [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [www2.fep.tsure.ru/books/conferenc/pem2000/pape1/ai21.pdf](http://www2.fep.tsure.ru/books/conferenc/pem2000/pape1/ai21.pdf).

11. Жекамухов М.К. О механизме возникновения акустической эмиссии при кристаллизации и плавлении вещества / М.К. Жекамухов, Х.Б. Шокаров [Электронный ресурс]. – Ч.2. – Режим доступа: [http://asp.tstu.ru/rus/52\\_ifg/731073.html](http://asp.tstu.ru/rus/52_ifg/731073.html).

12. Изучение процессов растворения шпинелей  $ZnFe_{2-x}Cr_xO_4$  ( $x = 0,2; 1,8$ ) в органическом и минеральном растворителях / П.Н. Козаченко, В.М. Таланов, Н.П. Шабельская, А.К. Ульянов // Успехи современного естествознания. – 2007. – № 4. – С. 87–88.

Материал поступил в редакцию 07.09.11.

### References

1. Greshnikov V.A. Akusticheskaya e`missiya / V.A. Greshnikov, Yu.B. Drobot. – M.: Izd-vo standartov, 1976. – 241 s. – In Russian.

2. Akusticheskaya e`missiya v e`ksperimental`nom materialovedenii / N.A. Semashko, V.I. Shport, B.N. Mar`in [i dr.]; pod obshh. red. N.A. Semashko. – M.: Mashinostroenie, 2002. – 240 s. – In Russian.

3. Kuznecov D.M. Process grafitacii uglerodny`x materialov. Sovremenny`e metody` issledovaniya / D.M. Kuznecov, V.P. Fokin. – Novocherkassk: YURGTU, 2001. – 132 s. – In Russian.
4. Builo S.I. Acoustic Emission Testing and Diagnostics of the Kinetics of Physicochemical Processes in Liquid Media / S.I. Builo, D.M. Kuznetsov // Russian Journal of Nondestructive Testing. – 2010. – V. 46, # 9. – P. 686–691.
5. O dostovernosti metoda akusticheskoy e`missii dlya ocenki kinetiki sol`vatsii / V.L. Gaponov, S.I. Bujlo, D.M. Kuznecov [i dr.] // Vestn. razvitiya nauki i obrazovaniya. – 2010. – # 5. – S. 42–51. – In Russian.
6. Kuznetsov D.M. Acoustic Emission on Phase Transformations in Aqueous Medium / D.M. Kuznetsov, A.N. Smirnov, A.V. Syroeshkin // Russian Journal of General Chemistry. – 2008. – V. 78. – # 11. – P. 2273–2281.
7. Smirnov A.N. Generaciya akusticheskix kolebanij v ximicheskix reakciyax i fiziko-ximicheskix processax / A.N. Smirnov // Ros. xim. zhurn. – 2001. – T. 45. – S. 29–34. – In Russian.
8. Zhekamuxov M.K. O mexanizme vznikoveniya akusticheskoy e`missii pri kristallizacii i plavlennii veshhestva / M.K. Zhekamuxov, X.B. Shokarov [E`lektronny`j resurs]. – Ch.1. – Rezhim dostupa: [http://asp.tstu.ru/rus/52\\_ifg/731064.html](http://asp.tstu.ru/rus/52_ifg/731064.html). – In Russian.
9. Contribution of the Acoustic Emission Technique to Study Aluminum Behavior in Aqueous Alkaline Solution / J. Bernard, M. Boinet, M. Chatenet, F. Dalard // Electrochem. Solid-State Lett. – 2005. – V. 8, Issue 7. – P. E53–E55.
10. Zhekamuxov M.K. O prirode vy`sokochastotny`x akusticheskix voln, vznikayushhix pri kristallizacii i plavlennii veshhestv / M.K. Zhekamuxov, X.B. Shokarov [E`lektronny`j resurs]. – Rezhim dostupa: [www2.fep.tsure.ru/books/conferenc/pem2000/pape1/ai21.pdf](http://www2.fep.tsure.ru/books/conferenc/pem2000/pape1/ai21.pdf). – In Russian.
11. Zhekamuxov M.K. O mexanizme vznikoveniya akusticheskoy e`missii pri kristallizacii i plavlennii veshhestva / M.K. Zhekamuxov, X.B. Shokarov [E`lektronny`j resurs]. – Ch.2. – Rezhim dostupa: [http://asp.tstu.ru/rus/52\\_ifg/731073.html](http://asp.tstu.ru/rus/52_ifg/731073.html). – In Russian.
12. Izuchenie processov rastvoreniya shpinelej  $ZnFe_{2-x}Cr_xO_4$  ( $x = 0,2; 1,8$ ) v organicheskom i mineral`nom rastvoritelny`x / P.N. Kozachenko, V.M. Talanov, N.P. Shabel`skaya, A.K. Ul`yanov // Uspexi sovremennogo estestvoznaniya. – 2007. – # 4. – S. 87–88. – In Russian.

## **OCCLUDED GASES EFFECT ON ACOUSTIC EMISSION UNDER CRYSTAL SALVATION**

**D.M. KUZNETSOV,**

(Don State Technical University),

**P.N. KOZACHENKO**

(South-Russian State University of Economics and Service),

**O.O. BARANNIKOVA**

(Don State Technical University)

*The acoustic emission following the salt solution processes is investigated. It is educed that the acoustic emission parameters depend on the substance chemistry. It is stated that irrespective of the crystal purity degree with their dissolution the total count of signals increases logarithmically, and activity of the acoustic emission decreases exponentially. It is shown that the occluded gases liberation is a crucial element of the acoustic emission under the crystal dissolution.*

**Keywords:** *acoustic waves, crystallisation, salvation, occluded gases.*