УДК 539:620.179.16

АКУСТИКО-ЭМИССИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСТВОРЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ ХЛОРИДА НАТРИЯ

[1]Кузнецов Д.М., [2]Буйло С.И., [1]Козаченко П.Н., [1]Дубовсков В.В.

[1]Южно-российский государственный университет экономики и сервиса, Шахты, e-mail: kuznetsovdm@mail.ru;

[2]Научно-исследовательский институт механики и прикладной математики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, e-mail: bsi@math.rsu.ru

Изучено применение метода акустической эмиссии для контроля процесса сольватации, в частности, рассмотрена динамика изменения параметров сигналов акустической эмиссии в процессе растворения кристаллов хлорида натрия. Приводится сравнение полученных акустико-эмиссионных данных и известных рентгеновских фазоконтрастных исследований. Показано, что различные стадии растворения достаточно надежно регистрируются предлагаемым методом в частотном диапазоне до 400 кГц, а параметры метода достаточно информативно отражают кинетику процесса растворения. Установлено, что в диапазоне 30–50 с от начала процесса сольватации регистрируется максимум активности сигналов акустической эмиссии. Высказано предположение, что причина увеличения активности сигналов акустической эмиссии в начальном периоде растворения может быть связана с неравновесным состоянием раствора на границе жидкость-кристалл.

Ключевые слова: акустическая эмиссия, растворение солей

ACOUSTIC EMISSION STUDY OF DISSOLUTION OF SODIUM CHLORIDE CRYSTALS

[1]Kuznetsov D.M., [2]Builo S.I., [1]Kozachenko P.N., [1]Dubovskov V.V.

[1]The South Russia State University of Economics and Service, Shakhty, e-mail: kuznetsovdm@mail.ru;

[2]Scientific Reseach Institute of Mechanics and Applied Mathematics, Rostov State University, Rostov-on-Don, e-mail: bsi@math.rsu.ru

It has been revealed that the acoustic emission (AE) method allows one to obtain important (often unique) information on the kinetics of chemical and physicochemical processes in liquid media. The objective of this study was to investigate the features of AE during dissolution of sodium chloride crystals and to try to understand the mechanisms of accompanying AE are described. The fundamental possibility of evaluating the kinetics of dissolution of an ionic compound (e.g., NaCl crystals) in a polar solvent (water) on the basis of data from AE investigations is shown. Correlation between AE parameters (total emission , acoustic emission count rate, amplitudes) and the dissolution of sodium chloride crystals was studied experimentally for various size of the crystals. It is shown, that the various stages of dissolution is reliably detected by the method, proposed in the frequency range up to 400 kHz. The results of this study can be used in the development of new methods for diagnosing physicochemical processes in liquid media and when controlling and diagnosing the dynamics of polar solvent dissolution.

Keywords: acoustic emission, polar solvent dissolution

Акустическая эмиссия (АЭ) – это излучение упругих волн, возникающее в процессе перестройки внутренней структуры материала. Метод АЭ имеет высокую чувствительность: при неразрушающем контроле состояния твердых тел выявляются приращения трещины на 0,025 мм [1], что позволяет проводить непрерывный анализ изменения различных объектов в процессе их эксплуатации. В частности, он был использован для диагностики и мониторинга процесса графитации углеродных тел в ходе всего процесса нагрева от 0 до 3000 °C [4].

Как отмечено выше, обычно метод АЭ используется для обнаружения и определения координат, слежения (мониторинга) за дефектами твердых тел [2, 3]. В то же время ограничений на применение его к жидким средам нет, что и было использовано для исследования кинетики растворения солей.

Индуцирование сигналов АЭ в этом случае может быть обусловлено следующими причинами:

– затратой энергии при разрушении кристалла соли за счет взаимодействия ионов с диполями полярного растворителя (и локальным охлаждением границы кристалл-раствор), в результате чего при сольватации изменяется энергетическое состояние субстратов и происходит выделение или поглощение энергии. Это приводит к локальному изменению температуры растворителя на границе кристалл-раствор [5]. Часть энергии при этом преобразуется в механическую работу сдвига частиц растворителя, что проявляется в образовании акустических сигналов ультразвукового диапазона;

– выделением окклюдированных газов из кристалла соли при его растворении. Процесс схлопывания пузырька газа на поверхности жидкости также может приводить к образованию акустических сигна-

лов. И хотя для высокодисперсных порошков соли этот механизм маловероятен, его следует учитывать при растворении монокристаллов соли.

Известна выдвинутая гипотеза [6] о том, что причиной образования низкочастотных (до – 300 кГц) акустических волн при растворении/расплавлении, росте кристаллов в жидкости, фазовых переходах первого рода, электролизе, а также при гомогенных химических реакциях жидких реагентов является механизм «биения», т.е. квазипериодических изменений амплитуды колебания, образующегося при сложении высокочастотных гармонических колебаний с близкими частотами. Механизм образования индивидуальных высокочастотных колебаний, слагающих регистрируемый процесс биения, обусловлен дискретностью самого процесса растворения, при котором, например, в случае растворения ионного соединения (кристалла NaCl) в полярном растворителе главную роль играет диэлектрическая проницаемость растворителя, и процесс растворения происходит на уровне не кластеров, а отдельных ионов. В ряде случаев может проявляться и структурированность жидкости. По мнению авторов работы [5] наличие супранадмолекулярных комплексов воды, обнаруженных с помощью с помощью оптических методов, может приводить к генерации акустических волн не на уровне колебаний отдельных молекул, а кластеров, включающих в себя до 10^9 молекул.

Материалы и методы исследования

Изучение индуцируемых сигналов АЭ в процессе растворения проводилось с применением акустико-эмиссионного комплекса A-Line 32D, который представляет собой многоканальную систему регистрации АЭ событий и позволяет проводить параллельно несколько (до 32) экспериментов. Частотный диапазон используемых пьезодатчиков составлял 30–400 кГц. Схема эксперимента представлена на рис. 1. Метрологические моменты данной методики подробно рассмотрены в работе [7].

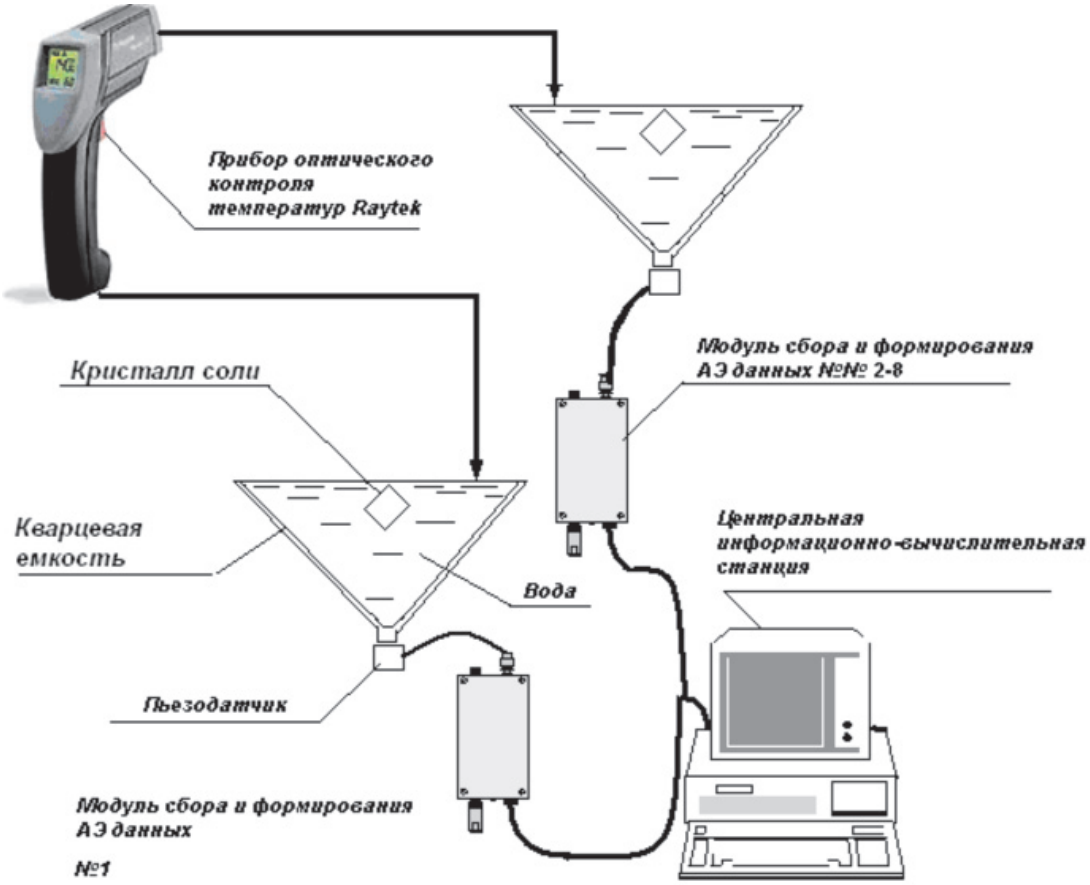

Рис. 1. Схема эксперимента по изучению процесса растворения соли методом акустической эмиссии

Предварительно взвешенный образец соли помещают на пластиковую подставку, закрепленную в штативе, и приводят во взаимодействие с дистиллированной водой таким образом, чтобы поверхность растворителя была выше уровня кристаллов соли. Генерируемые при растворении акустические волны распространяются в объёме жидкости и достигают стенок конического сосуда, изготовленного из мате-

риала с низким коэффициентом затухания звука. Коническая форма сосуда использовалась для усиления индуцируемого акустического сигнала. Температура раствора контролировалась дистанционно с помощью оптического пирометра Raytek или тепловизора SDS Hotfind-L.

Исследуемый кристалл в процессе гидратации не соприкасался со стенками емкости, поэтому регистрируемые акустические сигналы не были паразитными и являлись результатом исключительно физико-химического процесса сольватации.

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 2 приведена динамика изменения параметров АЭ, а именно активности (количество сигналов АЭ в единицу времени), суммарного счета сигналов АЭ, суммарного счета осцилляций, энергии сигналов АЭ, амплитуды и длительности сигналов АЭ при растворении кристаллов NaCl массой 1,7 г.

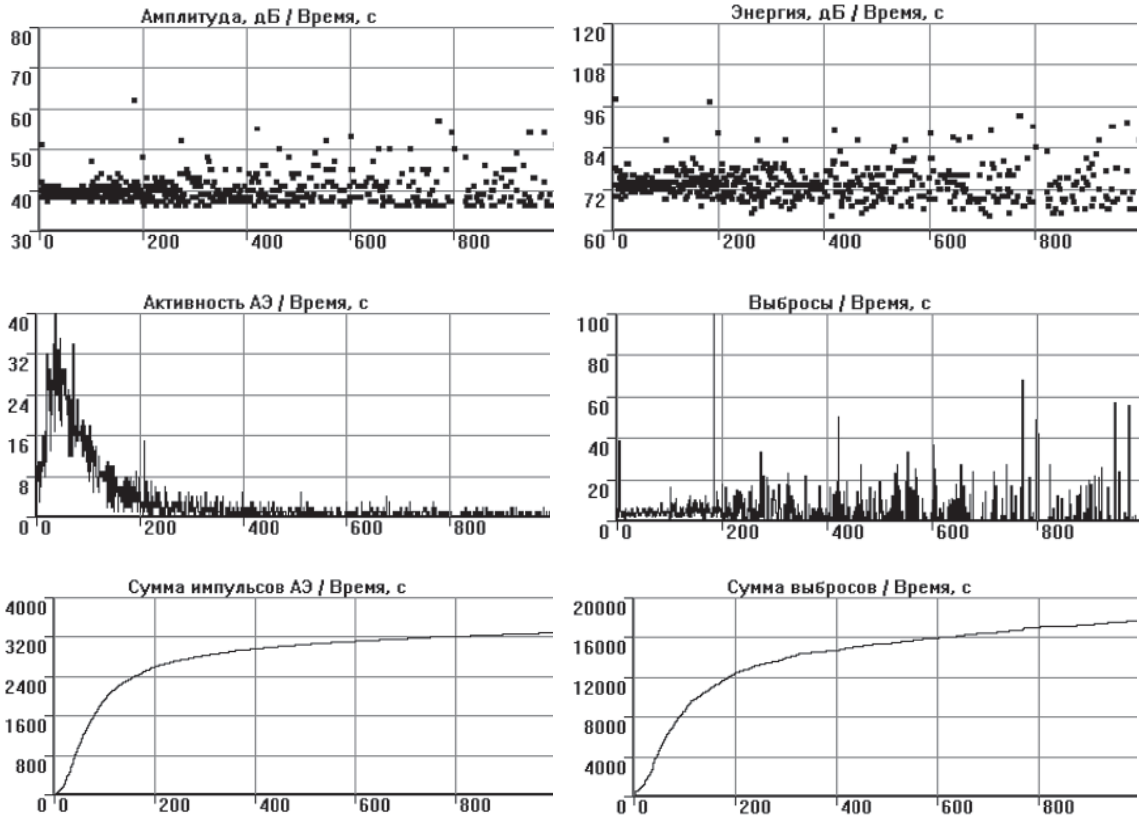

Рис. 2. Зависимость параметров акустической эмиссии от времени растворения кристаллов NaCl

Интересным представляется сравнение акустико-эмиссионных данных, полученных авторами настоящей работы, с результатами известных рентгеновских фазоконтрастных исследований растворения кристаллов NaCl. В работе [8] указано, что метод фазового контраста позволяет фиксировать изменение плотности растворов при растворении кристаллов. На рис. 3 показана полученная зависимость изменения активности АЭ при растворении монокристаллов NaCl, а также приведены литературные данные изменения интенсивности рентгеновского излучения, регистрируемого сцинтилляционным детектором, от времени растворения монокристаллов. Очевидно, что полученные результаты акустико-эмиссионного контроля процесса растворения ионных соединений согласуются с уже имеющимися результатами, полученными с помощью принципиально другим методом.

В обоих случаях регистрируется максимум как активности сигналов АЭ, так и интенсивности рентгеновского излучения в диапазоне 30–50 с от начала процесса. Причина увеличения активности сигналов в начальном периоде растворения может быть связана с неравновесным состоянием раствора на границе жидкость-кристалл. При этом скорость перехода ионов натрия и хлора в раствор высока и лимитируется только количеством свободных молекул воды. Как только область раствора вокруг кристаллов становится настолько концентрированной, что начинает ощущаться недостаток свободных молекул воды, скорость растворения начинает снижаться, что вызывает постепенное снижение активно-

сти индуцируемых акустических сигналов. Процесс растворения, безусловно, продолжается ввиду диффузии свободных молекул воды из дальних областей, но скорость растворения лимитируется при этом скоростью диффузии свободных молекул воды, и это связано не только с уменьшением размера кристаллов и поверхности растворения, но и, как показано в работе [7], с ростом концентрации раствора вокруг кристаллов. В процессе растворения ионного соединения главную роль играет диэлектрическая проницаемость растворителя, а вода, как известно, имеет большую относительную диэлектрическую проницаемость в статическом поле ($\varepsilon = 81$), связанную с тем, что вода – сильно полярная жидкость. Каждая молекула воды обладает значительным дипольным моментом. В водных растворах электростатическое взаимодействие между ионами ослабевает в результате сольватации ионов полярными молекулами растворителя, т.е. образования вокруг каждого растворенного иона оболочки из молекул растворителя. Сольватная оболочка в значительной степени экранирует поле центрального иона и ослабляет его взаимодействие с другими ионами, препятствуя взаимной нейтрализации разноименно заряженных ионов. Высказываются обоснованные предположения [5], что вследствие наличия водородных связей вода представляет собой сложную структуру, включающую наличие супранадмолекулярных комплексов. Для конденсированных фаз воды характерна полимерная, поликаркасная структура, построенная за счет водородных связей, которая представляет собой сочетание додекаэдров. При растворении полярных соединений образующиеся ионы располагаются либо в супранадмолекулярных комплексах структуры воды, либо в межкомплексных полостях, замещая молекулы воды. Поэтому в начальный период (до 40–50 с) растворение кристаллов сопровождается увеличением плотности раствора в приграничных с кристаллом областях. В случае использования мелкодисперсного агрегатного состояния растворяемых кристаллов временная зона насыщения раствора сольват-ионами становится очень маленькой (рис. 4), и весь период гидратации представляет собой исключительно диффузионную стадию миграции свободных молекул воды к поверхности кристаллов и диссоциированных ионов натрия и хлора вглубь раствора.

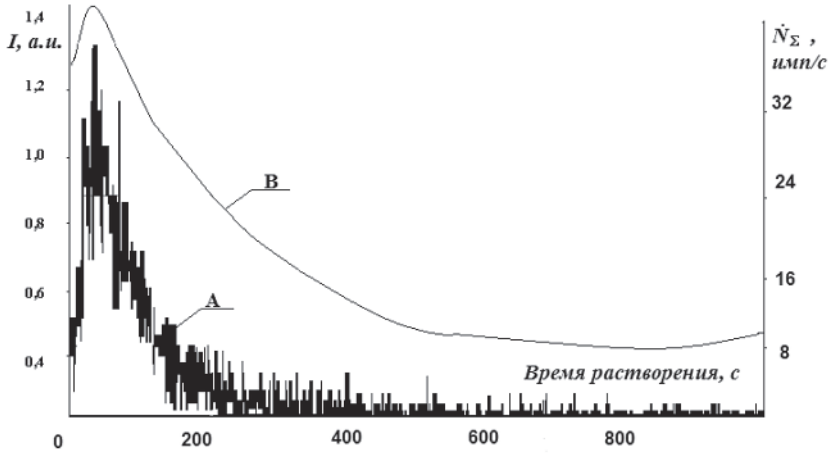

Рис. 3. А – зависимость активности АЭ ($\dot{N}_\Sigma$) от времени растворения монокристаллов NaCl; В – зависимость интенсивности рентгеновского излучения, регистрируемого сцинтилляционным детектором, от времени растворения монокристаллов NaCl (по данным работы [7])

Полученные данные свидетельствуют о том, что метод АЭ позволяет получать информацию о мгновенном изменении ряда характеристик достаточно малой части объекта. Полученные взаимосвязи экспериментальных данных показывают, что по мере растворения кристалла наблюдается увеличение разброса энергии и амплитуды акустических сигналов. Причем энергия сигналов АЭ в промежуточной стадии процесса (спустя 100–150 с от начала процесса растворения) даже превышает начальные параметры процесса. Поскольку ранее проведенными работами [6] показана связь количества сигналов и количества растворенного вещества, каждый отдельное событие АЭ следует идентифицировать с растворением части кристалла. Наблюдаемое очевидное уменьшение скорости растворения связано как с увеличением концентрации соли в основной массе раствора, так и с уменьшением площади поверхности контакта кристалл – раствор.

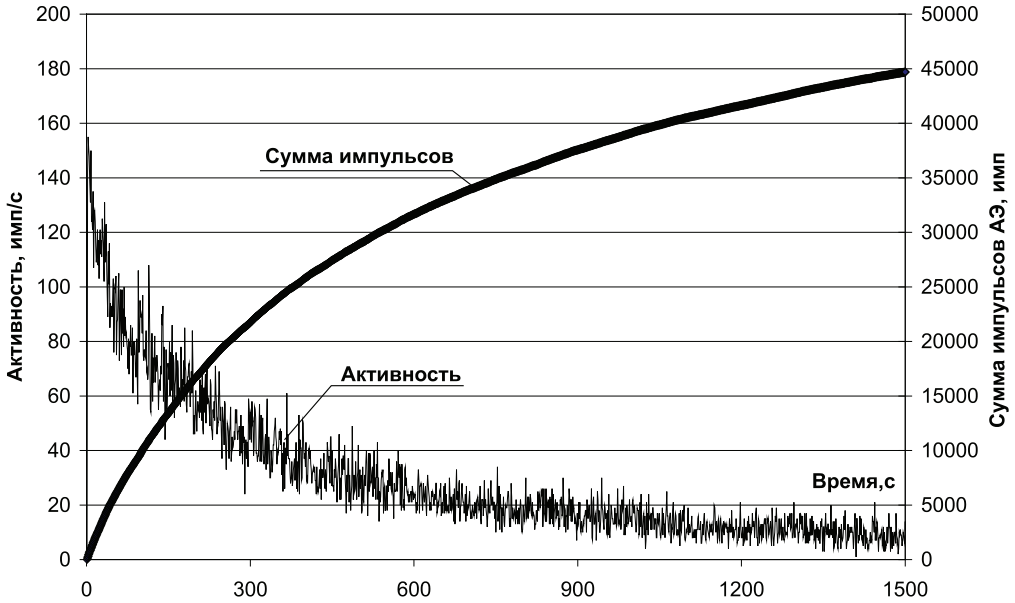

Рис. 4. Динамика изменения активности и суммарного счета сигналов АЭ при растворении мелкодисперсных кристаллов NaCl

Выводы

Установлено, что метод акустической эмиссии применим для контроля процесса сольватации. Показано, что различные стадии растворения соли в воде достаточно надежно регистрируются предлагаемым методом в частотном диапазоне до 400 кГц. Параметры метода достаточно информативно отражают кинетику процесса растворения, в результате чего могут служить количественной основой для разработки различных динамических моделей растворения веществ в зависимости от характера кристаллической решетки, энергии и длины связи, а также характера растворителя.

Список литературы

1. Буйло С.И. Физико-механические и статистические аспекты повышения достоверности результатов акустико-эмиссионного контроля и диагностики. – Ростов н/Д.: Изд-во ЮФУ, 2008. – 192 с.

2. Буйло С.И., Козинкина А.И. // Физика твердого тела. – 1996. – т.38, № 11. – С. 3381–3384.

3. Буйло С.И. Применение модели импульсного потока группированных событий АЭ при диагностике предразрушающего состояния гетерогенных материалов. В кн.: Физика прочности гетерогенных материалов. – Л.: Физ.-тех. ин-т, 1988. – С. 153–158.

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

5. Кузнецов Д.М., Смирнов А.Н. Сыроешкин А.В. Акустическая эмиссия при фазовых превращениях в водной среде // Российский химический журнал. – 2008. – т .LII, №1 – С. 114–121.

6. Кузнецов Д.М., Козаченко П.Н., Дубовсков В.В. Метрология акустико-эмиссионных параметров сольватации // Фундаментальные исследования. – 2011. – №8. – С. 646–651.

7. Петраков А.П., Кряжев А.А. Рентгеновские фазоконтрастные исследования растворения кристаллов NaCl // Журнал технической физики. – 2004. – т. 74, Вып.10. – С. 134–136.

8. Builo S.I. and Kuznetsov D.M. Acoustic_Emission Testing and Diagnostics of the Kinetics of Physicochemical Processes in Liquid Media. – Russian Journal of Nondestructive Testing. – 2010. – Vol. 46. – № 9. – P. 686–691.

References

1. Builo S.I. Fiziko-mehanicheskie i statisticheskie aspekty povyshenija dostovernosti rezul'tatov akustiko-jemissionnogo kontrolja i diagnostiki. Rostov-na-Donu, 2008, 192 p.

2. Builo S.I., Kozinkina A.I. Phys. Solid State, 1996, vol. 38, no. 11, pp. 1844–1845.

3. Builo S.I. Primenenie modeli impul'snogo potoka gruppirovannyh sobytij AE pri diagnostike predrazrushajuwego sostojanija geterogennyh materialov. Fizika prochnosti geterogennyh materialov, 1988, pp. 153–158.

4. Kuznecov D.M., Fokin V.P. Process grafitacii uglerodnyh materialov. Sovremennye metody issledovanija. Novocherkassk, 2001. 132 p.

5. Kuznecov D.M., Smirnov A.N. Syroeshkin A.V. Rossijskij himicheskij zhurnal. 2008, no. 1 pp. 114–121.

6. Kuznecov D.M., Kozachenko P.N., Dubovskov V.V. Metrologija akustiko-jemissionnyh pa-rametrov sol'vatacii. Fundamental'nye issledovanija, no. 8, 2011, pp. 646–651.

7. Petrakov A.P., Krjazhev A.A. Rentgenovskie fazokontrastnye issledovanija rastvorenija kristallov NaCl. Zhurnal tehnicheskoj fiziki. no. 10, 2004, pp. 134–136.

8. Builo S.I. and Kuznetsov D.M. Acoustic_Emission Testing and Diagnostics of the Kinetics of Physicochemical Processes in Liquid Media. – Russian Journal of Nondestructive Testing, 2010, Vol. 46, no. 9, pp. 686–691.

Рецензенты:

Герасименко Ю.Я., д.т.н., профессор, зав. кафедрой «Автоматизация процессов и производств нефтегазового комплекса» Донского государственного технического университета, г. Ростов-на-Дону;

Фатхи В.А., д.т.н., профессор, зав. кафедрой «Вычислительные системы и информационная безопасность» Донского государственного технического университета, г. Ростов-на-Дону.

Работа поступила в редакцию 20.07.2012.