

KINETYKA WZROSTU ŚCIAN KRYSZTAŁU Z ROZTWORÓW WODNYCH W POBLIŻU KRZYWEJ NASYCENIA

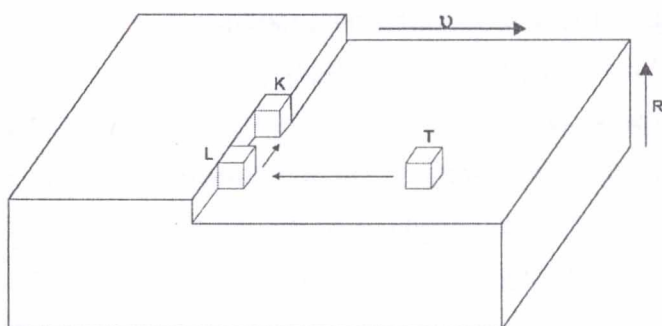
M. Jakubczyk, H. Frej, G. Kopyciak

Wyższa Szkoła Pedagogiczna, Instytut Chemii,

Częstochowa, Al. Armii Krajowej 13/15

Wzrost kryształów z roztworów może zachodzić tylko wtedy gdy roztwór jest przesycony. W zależności od stopnia przesyconia jednostki wzrostu mogą przyłączać się tylko do uprzywilejowanych miejsc na ścianach. W przypadku powstania gładkiej (doskonałej) ściany muszą być dodatkowo spełnione warunki termodynamiczne do dwuwymiarowego zarodkowania. Jeżeli warunki termodynamiczne do dwuwymiarowego zarodkowania są niespełnione to wzrost zachodzi tylko na ujawnionych powierzchniowo dyslokacjach.

Elementy budowy kryształu przechodzące z roztworu i osadzające się na powierzchni wzrostowej tracą kolejno stopnie swobody i osadzają się w załomie (jak to pokazano na rys. 1).



Rysunek 1. Różne pozycje jednostek wzrostu na powierzchni rosnącego kryształu

Jest to pozycja (K) najkorzystniejsza energetycznie.

Śledząc proces przyłączania jednostki wzrostu można wyróżnić następujące etapy:

transport z głębi roztworu (poprzez dyfuzyjną warstwę stężeniową) na powierzchnię wzrostową,

dyfuzję po powierzchni i przyłączanie do stopnia,

dyfuzję wzrostu stopnia do załomu,

ruch ciepła i molekuł rozpuszczalnika z powierzchni wzrostowej.

Jeden lub więcej tych etapów może kontrolować szybkość wzrostu.

Kinetyka wzrostu charakteryzowana jest przez szybkość ruchu stopnia v , szybkość normalną ściany R i zależy od struktury kryształu, struktury powierzchni międzyfazowej, obecności dyslokacji, przesylenia, domieszek itp.

Ogólnie szybkość wzrostu ściany R , można zapisać:

$$R = \sigma n_0 \Omega D \left(\frac{1}{\Lambda'} + \frac{1}{\delta} + \frac{\lambda_s^2}{\Lambda' \Lambda_s y_0} + \frac{2 \lambda_s}{\Lambda' y_0 \operatorname{ctgh} \left(\frac{y_0}{2 \lambda_s} \right) - 1} \right)$$

gdzie:

σ - przesylenie,

n_0 - koncentracja jednostek w objętości środowiska

Ω - objętość jednostki wzrostu

D - współczynnik dyfuzji objętościowej

$$\Lambda' = \frac{\tau_{desolv}}{\tau_{v diff}}$$

τ_{desolv} - czas desolwatacji

$\tau_{v diff}$ - czas dyfuzji objętościowej

Λ_s - współczynnik kinetyczny wymiany cząstek między stopniem a warstwą adsorpcyjną

δ - grubość warstwy laminarnej

y_0 – średnia odległość dyfuzji jednostki wzrostu na powierzchni

x_0 – odległość między sąsiednimi załomami

λ_S – średnia odległość dyfuzji objętościowej.

i traktować jako opory działające w szeregu [1].

Pierwszy składnik może być uznany za opór związany z adsorpcją na powierzchni, drugi za opór warstwy laminarnej, trzeci opór wejścia cząstek w stopień, czwarty – za opór dyfuzji powierzchniowej.

W literaturze funkcjonuje szereg modeli (np. BCF, Chernova, GGC) uwzględniających różne konfiguracje oporów i wielkości fizykochemicznych charakteryzujących powierzchnię międzyfazową. Trudniej jest natomiast zweryfikować te modele doświadczalnie z dwóch powodów: zapis matematyczny jest zbliżony pomimo różnych warunków wyjściowych, błędy pomiarów doświadczalnych w szczególności w pobliżu krzywej nasycenia (błędy w przygotowaniu roztworu, niedokładność pomiaru temperatury powodują, że dane doświadczalne spełniają przeciwstawne modele matematyczne).

Jednym z takich modeli jest model GGC [2], który zakłada, że dyfuzja objętościowa i powierzchniowa są równocenne i one decydują o szybkości wzrostu ścian, gdyż inne z tych procesów są szybkie, między innymi gęstość załomów w stopniu jest tak duża, że jednostki wzrostu dochodzące do stopnia bezpośrednio wbudowują się w załom oraz, że stopnie są równoodległe a ich wzajemna odległość jest o wiele większa niż średnie odległości dyfuzji λ_S .

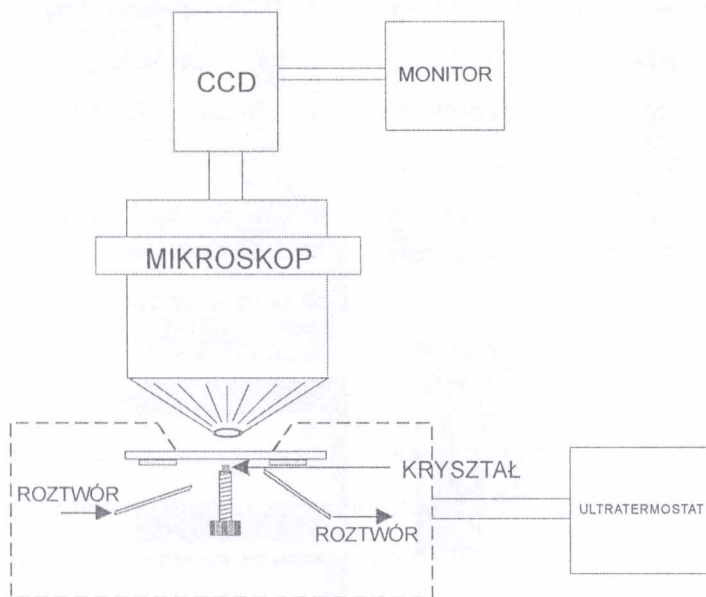
Obserwacje powierzchni wzrostowych w obszarze niskich przesycień wskazują na słuszność tych założeń i w związku z tym równanie kinetyczne wg. tego modelu będzie przedstawiać się następująco:

$$R = 2\sigma n_0 \Omega D \lambda_s [2\Lambda_s \Lambda' \lambda_s + y_0 \Lambda' \operatorname{ctgh}(y_0/2\Lambda_s)]^{-1}$$

Postanowiono, zweryfikować ten model dla niskich przesycień korzystając z bezpośrednich obserwacji wzrostu wybranych ścian szczawianu amonu (jako substancji modelowej) ponieważ łatwo krystalizuje i tworzy dobrze wykształcone ściany [3].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Do badań kinetyki wzrostu wykorzystano termostatowaną przystawkę do mikroskopu Jenavert [4].



Rysunek 2. Schemat aparatury do pomiarów kinetyki wzrostu kryształów

Wzrost prowadzono w temp. 25°C. Do przygotowania roztworu wykorzystano dane opisane w literaturze [5]. Przystawka termostatowana do obserwacji wzrostu kryształu pod mikroskopem umożliwia ustalenie rzeczywistej temperatury nasycenia poprzez bezpośrednią obserwację morfologii ścian wzrostowych. Zmiany temperatury na termostacie z

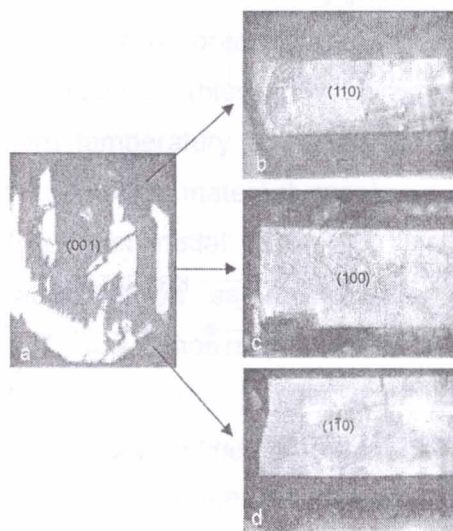
dokładnością 0,05K pozwalają na dokładne określenie przesylenia σ , które obliczamy wg. wzoru:

$$\sigma = (c - c_0) / c_0$$

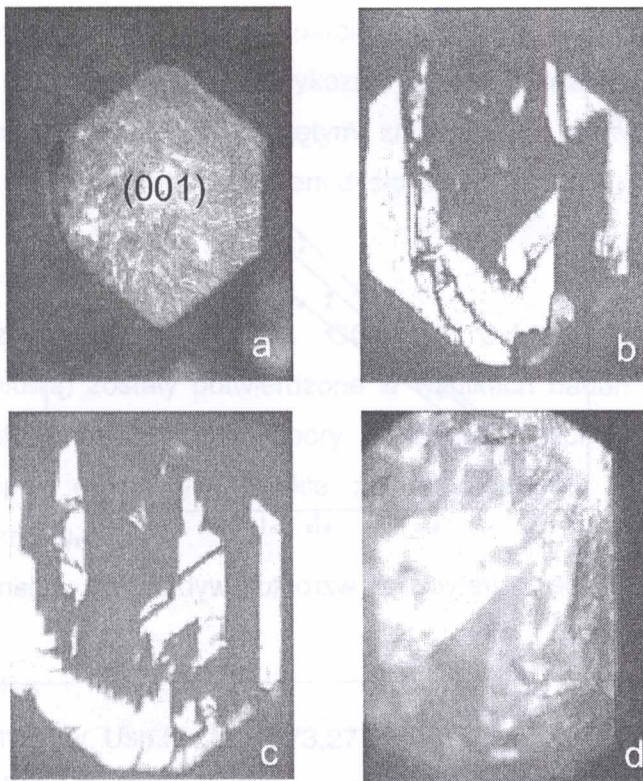
gdzie c_0 – stężenie nasycenia,

c - stężenie

Żądane przesylenie realizowano poprzez obniżenie temperatury w układzie. Wybrany kryształ szczawianu amonu do badań wzrostu o rozmiarach rzędu 0,5 mm wzdłuż kierunku [100], obcinano i szlifowano prostopadłe do kierunku [001] dla dobrej widoczności pod mikroskopem przyrostu ścian w kierunkach [100], [110], [110]. Przyrosty w tych kierunkach rejestrowano kamerą CCD. Rejestrowano również zmiany mikromorfologii ścian (100), (110), (110). Na kolejnych rysunkach pokazano przykładowo zarejestrowane zmiany zachodzące podczas wzrostu kryształu.



Rysunek 3. Zdjęcie ściany a - (001) oraz mikromorfologia ścian sąsiednich: b - (110), c - (100), d - ($1\bar{1}0$)

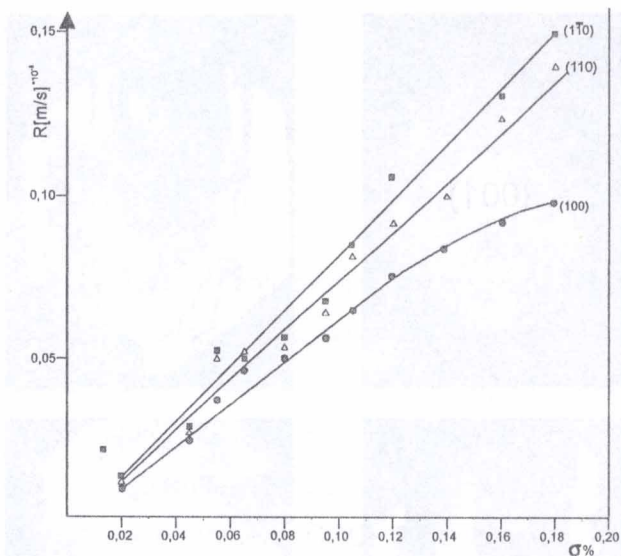


Rysunek 4. Przykładowe widoki ściany (001) w kolejnych fazach wzrostu

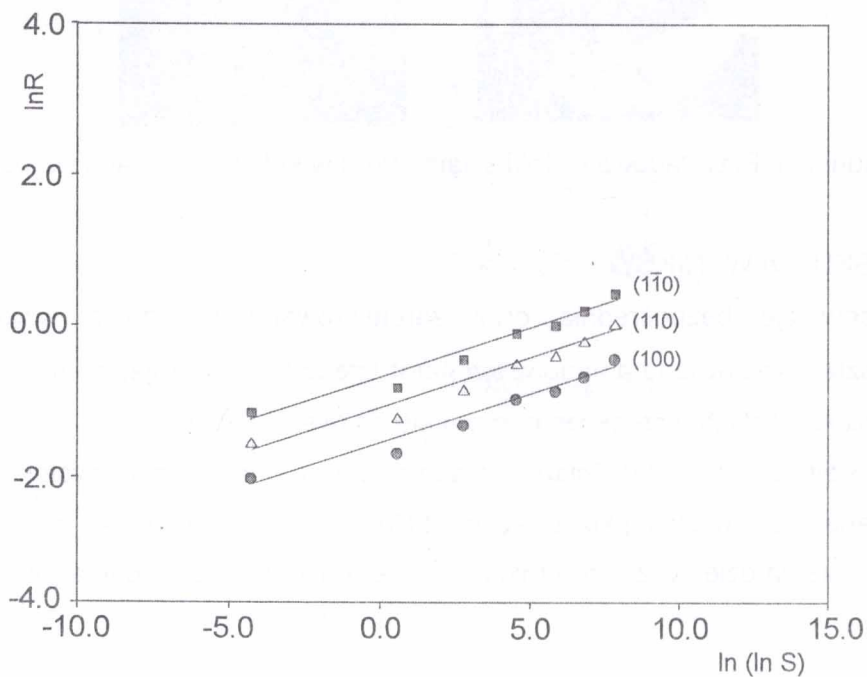
DYSKUSJA WYNIKÓW

Obserwacje bezpośrednie oraz zarejestrowane w czasie wzrostu kryształy szczawianu amonu w temperaturze 25°C wskazują, że wzrost w obszarze niskich przesyceń odbywa się na dyslokacjach.

Na szybkość wzrostu ścian posiadają wpływ generowane dyslokacje. Ściana (100) w stosunku do ścian (110) i (110) rośnie wolniej przez co staje się bardziej ważna morfologicznie ze wzrostem przesyceń (rys. 5).



Rysunek 5. Dane kinetyczne wzrostu wybranych ścian kryształu szczawianu amonu



Rysunek 6. Dane kinetyczne z rys. 5 przedstawione w postaci bezwymiarowej

Analiza danych kinetycznych w oparciu o równanie GGC przekształcone do postaci bezwymiarowej [6] wykazuje liniową zależność (rys. 6), co wskazuje na zgodność z przyjętym założeniem, że wzrost w tych warunkach następuje mechanizmem dyslokacyjnym.

WNIOSKI

Przyjęte założenia w modelu GGC (z dyfuzją objętościową i powierzchniową) zostały potwierdzone w wynikach badań kinetyki oraz mikromorfologii powierzchni. Opory adsorpcji, desolvatacji i dyfuzji wzdłuż stopnia są na tyle szybkie, że nie odgrywają większej roli w kinetyce wzrostu.

LITERATURA

1. A. A. Chernov, Usp.Fiz.Nauk 73,277 (1961)
2. G.H. Gilmer, R. Ghez, N. Cabrera, J. Cryst.Growth 8, 79 (1971)
3. E. Mielniczek-Brzóska, M. Jakubczyk, K. Sangwał, Cryst. Res. Techn. 29.1027 (1994)
4. M. Jakubczyk, H. Frej, G. Kopyciak, Visnik Lvivskowo Universiteta, 1, (1998)
5. O. S'hnell, P. Novotny, Densities of aqueous Solutions of Inorganic Substances, Academia Praque (1985)
6. S. Troost, J. Cryst. Growth 13/14, 449 (1972)