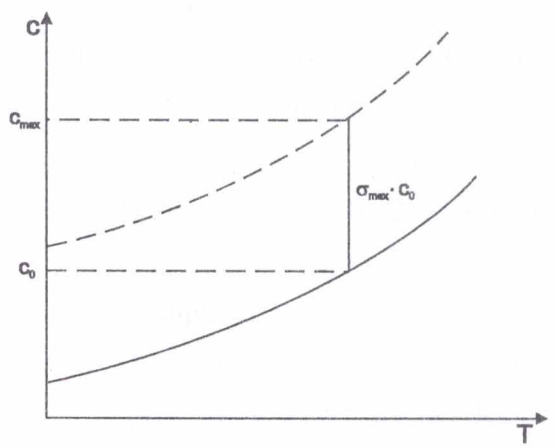
MIKROMORFOLOGIA KRYSZTAŁÓW SZCZAWIANU AMONU OTRZYMYWANYCH Z ROZTWORÓW WODNYCH W WARUNKACH SZCZEGÓLNYCH

M. Jakubczyk, H. Frej, G. Kopyciak

Instytut Chemii Wyższej Szkoły Pedagogicznej

42-200 Częstochowa, Al. Armii Krajowej 13/15

Wzrost kryształów z roztworu może zachodzić tylko w obszarze strefy metastabilnej. Szerokość strefy metastabilnej ograniczona jest z jednej strony krzywą rozpuszczalności a z drugiej strony taką wartością przesycenia gdzie ma miejsce intensywne tworzenie się trójwymiarowych zarodków i poza tym obszarem monokryształu otrzymać nie można (Rys.1).



Rysunek 1. Obszar metastabilny w roztworze.

Szerokość strefy metastabilnej określona wartością przesycenia σ_{max}, jest wielkością mierzalną. Zależy ona od wielu czynników jak mieszanie, temperatura, obecność domieszek ale jest wielkością charakterystyczną dla danej substancji.

Istnieje wiele równań określających szerokość strefy metastabilnej, jednak są to równania eksperymentalne wiążące właściwości fizykochemiczne roztworu nie mające podstaw teoretycznych. Torbin i Krosnowa przyjęli, że iloczyn szerokości strefy metastabilnej σ_{max} i rozpuszczalności (stężenie w stanie nasycenia) c_0 jest wielkością stałą dla różnych elektrolitów [1].

$$\sigma_{max} \cdot c_0 = c_{max} - c_0 = a$$

w przybliżeniu można napisać:

$$a = b\frac{dc_0}{dT}$$

gdzie b jest funkcją temperatury jednakową dla różnych elektrolitów.
Z równań tych otrzymuje się zależność:

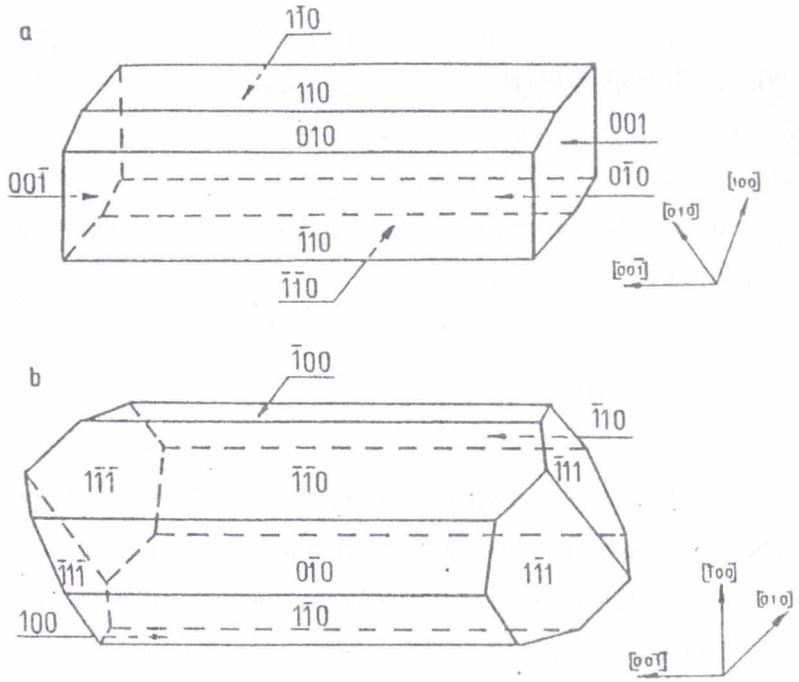
$$\sigma_{max} = \frac{b}{c_0}\frac{dc_0}{dT} = b\frac{d\ln c_0}{dT}$$

Szerokość strefy metastabilnej σ_{max} określić również można korzystając z zależności wynikającej z klasycznej teorii nukleacji [2,3].

Wartość przesycenia ma zasadniczy wpływ na mikromorfologię powierzchni powstającego kryształu. Przesycenie określa charakter powierzchni międzyfazowej kryształ-roztwór i decyduje o mechanizmach wzrostu. Kryształy z dobrze wykształconymi ścianami otrzymuje się, gdy granice rozdziału roztwór-kryształ są gładkie. Wzrost wtedy odbywa się stopniowo przez zapełnianie kolejnych warstw. Jeżeli granica roztwór-kryształ jest chropowata mamy do czynienia ze wzrostem ciągłym i powstają dendryty, kryształy szkieletowe, które nie mają zastosowań technicznych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Jako substancję modelową do badania wpływu przesycenia na mikromorfologię powierzchni wzrostowych w warunkach zwiększonego przeciążenia zastosowano jednowodny szczawian amonu (AOMH), który jest czuły na zmianę warunków wzrostu. Na rysunku 2 przedstawiono pokroje kryształu szczawianu amonu otrzymanego w różnych przesyceniach [4].



Rysunek 2. Pokrój kryształu AOMH rosnącego w warunkach ziemskich w 30°C: (a) w niskim, (b) w wysokim przesyceniu

Kryształy AOMH otrzymywano na zarodkach przy przesyceniu 2-8 % w temp. 30 i 40^0 C i przeciążeniach 80-krotnie większych niż ziemskie w przystosowanej wirówce „Janetzki K-70D" [5] .

WYNIKI

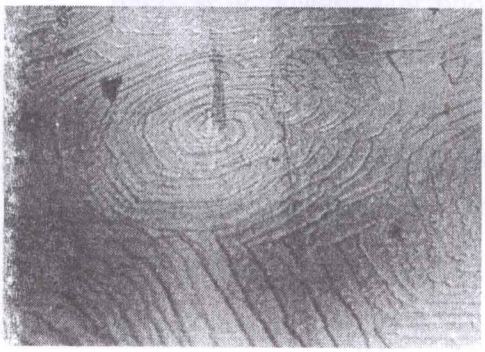
Otrzymane kryształy AOMH poddano pomiarom powierzchni poszczególnych ścian. Wyniki te przedstawiono w Tabeli 1. w postaci ważności morfologicznej. Dla porównania podano również wartości teoretyczne wynikające z prawa Bravaisa, Donnaya i Harkera (BDH) oraz wartości dla kryształów otrzymywanych w tych samych warunkach przesycenia i temperatury ale bez zwiększonego przeciążenia [6].

Tabela 1. Ważność morfologiczna ścian kryształu AOMH

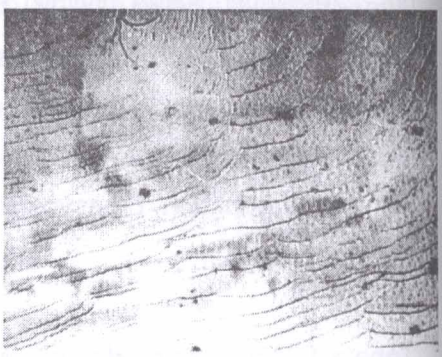
Temp.	σ	Ważność morfologiczna	
		przy zwiększonym przeciążeniu	w warunkach ziemskiego przeciążenia
30°C	2	(110)>($\bar{1}$10)>(001)>(010)	(110)>($\bar{1}$10)>(010)>(021)
	4	(110)>($\bar{1}$10)>(001)>(010)	(110)>($\bar{1}$10)>(010)>(021)
	6	(110)>($\bar{1}$10)>(001)>(010)	(110)>($\bar{1}$10)>(010)=(100)
	8	(110)>($\bar{1}$10)>(001)>(010)	(110)>($\bar{1}$10)>(021)>(100)
40°C	2	(110)>($\bar{1}$10)>(001)>(010)	(110)≈($\bar{1}$10)>(010)>(100)
	4	(110)>($\bar{1}$10)>(001)>(010)	(110)≈($\bar{1}$10)>(021)≈(0$\bar{2}$1)
	6	(110)>($\bar{1}$10)>(001)>(010)	(110)≈($\bar{1}$10)>(021)≈(0$\bar{2}$1)
	BDH		(110)>(010)>(100)>(001)

Na poniższych zdjęciach podano przykładowo morfologię ścian kryształów otrzymywanych przy zwiększonym przeciążeniu i w

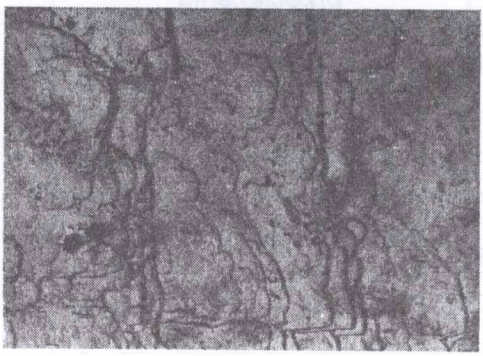
warunkach ziemskiej grawitacji, natomiast w Tabeli 2 zaobserwowane figury wzrostu dla wybranych ścian kryształów.



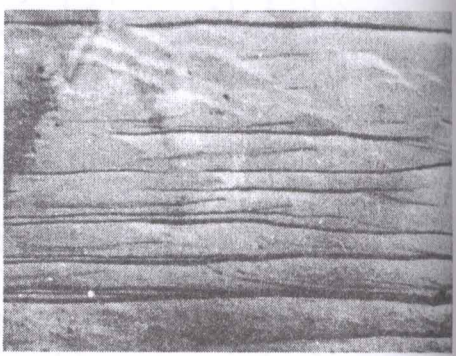
Zdjęcie 1
ściana (010) σ = 4 % temp = 40° C
przy zwiększonym przeciążeniu



Zdjęcie 2
ściana (010) σ = 4 % temp = 40° C
przy przeciążeniu ziemskim



Zdjęcie 3
ściana (110) σ = 6 % temp = 40° C
przy zwiększonym przeciążeniu



Zdjęcie 4
ściana (110) σ = 6 % temp = 40° C
przy przeciążeniu ziemskim

Tabela 2. Obserwowane figury wzrostu

Temp.	Ściana	Przesycenie [σ %] 2	4	6	8
30° C	(110)	prążki	prążki	warstwy	warstwy
	(010)	warstwy spirale	warstwy spirale	wzgórki spirale	wzgórki spirale
	(001)	warstwy	warstwy	warstwy	warstwy
40° C	(110)	wzgórki	wzgórki	wzgórki	-
	(010)	wzgórki spirale	warstwy spirale	wzgórki spirale	- -
	(001)	warstwy	warstwy	warstwy	-

WNIOSKI

W kryształach AOMH otrzymywanych w warunkach zwiększonego przeciążenia nie obserwowano ściany (021) natomiast ściana (001) jest zawsze obecna i posiada znaczną ważność morfologiczną, w odróżnieniu od kryształów otrzymanych w warunkach ziemskiej grawitacji.

Źródłem zmiany morfologii kryształów w warunkach zwiększonej grawitacji jest zmiana mechanizmów wzrostu (w tych samych warunkach przesycenia i temperatury) odzwierciedlona w mikromorfologii powierzchni.

LITERATURA

1. M. V. Torbin, S.I. Krasnova, Zh. Fiz. Khim., 25. 161 (1951)
2. M. Jakubczyk, I rozdział książki „Wzrost kryształów", Częstochowa (1990)
3. K. Sangwal, J. Cryst. Growth. 97. 410 (1989)
4. P. Groth, Chemische Crystallographic, Dritter Teil, Leipzig 1919, p.150
5. E. Mielniczek, M. Jakubczyk, K.Sangwal, Cryst. Res. Technol. 27. 1015 (1992)
6. K. Sangwal, A. Zdyb, D. Chocyk, E. Mielniczek-Brzóska, Cryst. res. Technol. 31, 267 (1996)