

6. Krystalizacja

Mirostaw Tupaj

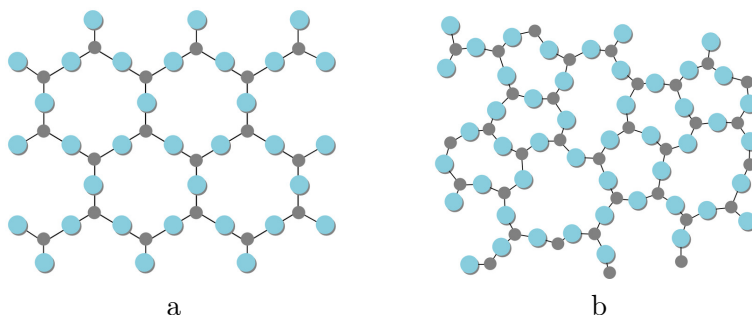
6.1 Wprowadzenie

Zmianę stanu skupienia z ciekłego w stały nazywamy **krzepnięciem**. Zmianie tej towarzyszy tworzenie się struktur krystalicznych, charakteryzujących się uporządkowaniem dalekiego zasięgu cząsteczek (regularne uporządkowanie atomów na dużych odległościach – wielokrotnie większych od rozmiarów atomów) lub struktur amorficznych, gdzie występują tylko lokalne obszary o regularnym uporządkowaniu atomów – nazywa się to uporządkowaniem bliskiego zasięgu (rys. 6.1). Natomiast proces powstawania ciał stałych, najczęściej z fazy ciekłej (sporadycznie z gazowej), charakteryzujących się budową krystaliczną, nazywamy **krystalizacją**. Zachodzi ona w określonych warunkach ciśnienia i temperatury. Jest to proces samorzutny i stosuje się wiele różnych metod celem uzyskania krystalizacji. Na przykład poprzez schłodzenie cieczy, sublimację gazów (przejście gazów w stan stały z pominięciem stanu pośredniego jakim jest ciecz), odparowanie rozpuszczalników, czy reakcja strącania.

Definicja 6.1 — Krystalizacja. Jest to proces powstawania ciał stałych z fazy ciekłej lub gazowej. Najczęściej procesowi temu ulegają ciecze (w określonych warunkach ciśnienia i temperatury). Przykładem krystalizacji jest tworzenie się kamieni szlachetnych i złóż

minerałów, takich jak szmaragd, szafir, rubin itd.

W zależności od metody krystalizacji i zastosowanych parametrów procesu, możliwe jest uzyskanie różnych odmian polimorficznych/alotropowych danej substancji, różniących się właściwościami fizykochemicznymi, wynikającymi ze zdolności do przegrupowania swoich atomów i tworzenia odmiennych sieci krystalograficznych.



Rysunek 6.1: Schemat struktury krystalicznej (a) i amorficznej (b)

Definicja 6.2 — Polimorfizm. Zjawisko występowania różnych odmian krystalograficznych tej samej substancji chemicznej. Występuje ono wtedy, gdy ta sama substancja może występować w dwóch lub nawet kilku formach krystalicznych.

Definicja 6.3 — Alotropia. Zjawisko występowania w tym samym stanie skupienia różnych odmian tego samego pierwiastka chemicznego, różniących się właściwościami fizycznymi i chemicznymi. Odmiany alotropowe pierwiastka mogą różnić się między sobą strukturą krystaliczną lub liczbą atomów w cząsteczce. Alotropia jest szczególnym przypadkiem polimorfizmu, czyli różnorodności substancji.

Przykładem takich substancji są żelazo, nikiel, kobalt, wolfram, tytan, wapń, lit, mangan, w których występuje kilka odmian alotropowych. Najwięcej odmian alotropowych ma węgiel i są to grafit, diament, grafen, fullereny, nanorurki węglowe oraz cyklokarbon, który w postaci stałej został opracowany w 2019 roku.

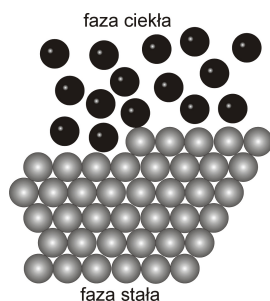
Najprostszą i powszechnie stosowaną metodą krystalizacji jest obniżanie temperatury cieczy. Aby proces krystalizacji miał miejsce, musi być spełniony warunek: temperatura danej substancji musi być niższa od jej temperatury krzepnięcia. A więc substancje nieposiadające budowy krystalicznej (gazy i ciecze) w wyniku obniżania temperatury

zmieniają swój stan skupienia w stały, o charakterystycznej budowie krystalicznej. Naturalne procesy krystalizacji zachodzą w przyrodzie cały czas i są nieodłączną częścią naszego życia. Przykładami tego zjawiska są płatki śniegu, tworzące się naturalne minerały czy chociażby krystalizacja miodu. Znajomość procesu krystalizacji jest szeroko wykorzystywana w licznych obszarach działalności człowieka. Między innymi w procesach wytwarzania nowych materiałów (nanomateriały, kompozyty, gazary), biologii i medycynie (odlewy protez, wirusy w postaci krystalicznej), w przemyśle elektroniczno-informatycznym (kryształy półprzewodników), spożywczym (krystalizacja cukru, soli kuchennej, masła kakaowego, zamrażanie żywności), farmaceutycznym (oczyszczanie produktów za pomocą procesu krystalizacji), a w takich technikach wytwarzania jak odlewnictwo, spawalnictwo oraz przy wytwarzaniu warstw ochronnych, stanowi ich podstawę (rys. 6.2).



Rysunek 6.2: Obszary działalności człowieka wykorzystujące znajomość procesu krystalizacji

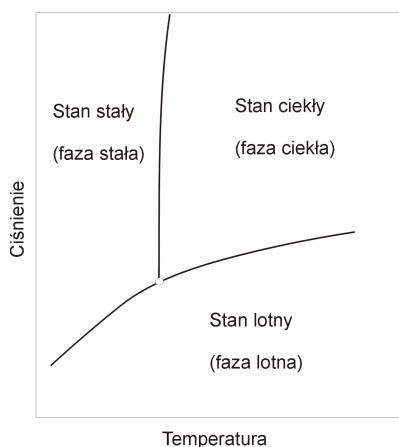
Proces krystalizacji jest dosyć skomplikowany, ponieważ wiele zjawisk fizycznych przebiega równocześnie, a procesy zachodzące na powierzchni styku cieczy z fazą stałą (froncie krystalizacji) są rozpatrywane w skali atomowej. Faza ciekła (ciecz) cechuje się dużą ruchliwością atomów i ma większą energię wewnętrzną niż faza stała. Metale po roztopieniu rozszerzają się o 3-5%, a ich przejście w stan ciekły powoduje częściowe rozerwanie połączeń między atomami. Cechą charakterystyczną ciekłych metali jest bliski porządek ułożenia atomów, a kryształów – daleki porządek ich ułożenia. Ciekłe metale nie wykazują sprężystości postaci i mają przeważnie większą objętość właściwą niż metale. Efektem przejścia ciekłego metalu w stan stały jest występujący przy krzepnięciu skurcz, w zakresie od 1 do 5%. Na rysunku 6.3 przedstawiono modelowe ułożenie atomów w cieczy i w fazie stałej.



Rysunek 6.3: Modelowe ułożenie atomów w cieczy i w fazie stałej

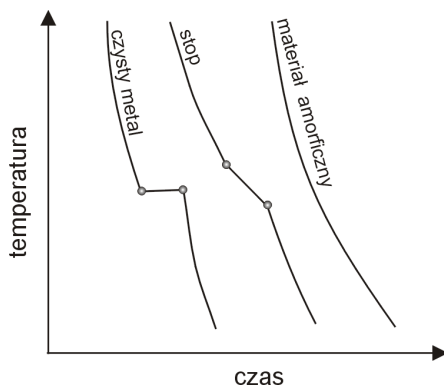
6.2 Przemiana fazowa

Przemiana ciekłego metalu w stan stały, w zależności od zastosowanej szybkości chłodzenia, może odbywać się na dwa sposoby. Stosując małe wartości szybkości chłodzenia, uzyskuje się ciało stałe o strukturze krystalicznej, a więc ich atomy charakteryzują się uporządkowaniem dalekiego zasięgu. Stosując bardzo duże wartości prędkości chłodzenia możliwe jest uzyskanie postaci amorficznej metali i ich stopów, gdzie atomy charakteryzują się uporządkowaniem bliskiego zasięgu. Takie metale i ich stopy o postaci amorficznej, nazywa się szklami metalicznymi. Każdy stan skupienia (gazowy, ciekły i stały) jest trwały dla danego pierwiastka metalicznego w określonych zakresach wartości temperatury i ciśnienia (rys. 6.4).



Rysunek 6.4: Schematyczne przedstawienie trwałości stanu skupienia pierwiastka metalicznego w zależności od ciśnienia i temperatury

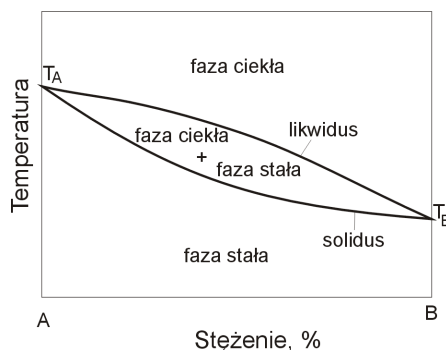
W przypadku czystych metali, krystalizacja zachodzi w stałej temperaturze. Jeśli chodzi o stopy, to proces krystalizacji przebiega w zakresie temperatur likwidus (krzywa początku krystalizacji) – solidus (krzywa końca krystalizacji). W przypadku materiałów amorficznych nie obserwuje się na krzywej chłodzenia przystanków temperaturowych. Przykładowe krzywe chłodzenia dla czystych metali, stopów oraz materiałów amorficznych, przedstawiono na rysunku 6.5.



Rysunek 6.5: Przykładowe krzywe chłodzenia dla czystych metali, stopów oraz materiałów amorficznych

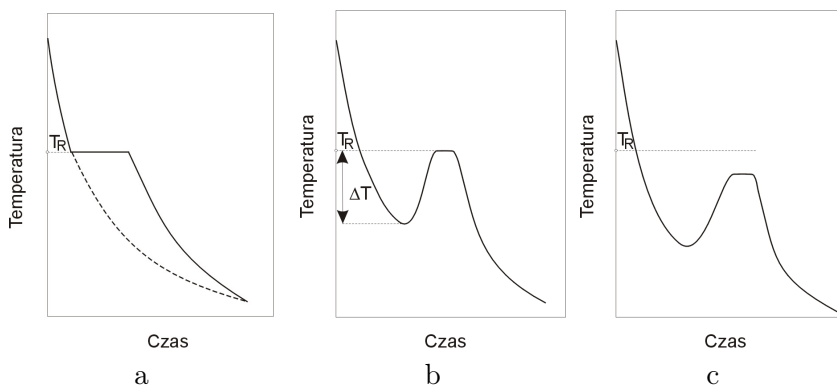
Składniki stopowe najczęściej różnią się temperaturą krzepnięcia i mogą podwyższać lub obniżać temperaturę krzepnięcia odlewu. Na rysunku 6.6 przedstawiono wykres równowagi fazowej układu dwuskładnikowego o całkowitej rozpuszczalności składników A i B, w którym składnik B obniża temperaturę krzepnięcia stopu a kryształy będą pojawiać się w cieczy w zakresie temperatur likwidus-solidus. Po ochłodzeniu stopu poniżej temperatury solidus, cała objętość stopu będzie w stanie stałym.

Krzywe chłodzenia, przedstawione na rysunku 6.5, mają charakter teoretyczny i nie odzwierciedlają rzeczywistego przebiegu krystalizacji. W czasie nieskończenie wolnego chłodzenia cieczy metalicznej w temperaturze krystalizacji, odpowiadającej temperaturze równowagowej przemiany T_R , występuje przystanek temperatury. Jest to efekt wydzielania się utajonego ciepła krystalizacji, uniemożliwiającego dalsze obniżanie temperatury (rys. 6.7a). Następuje ona dopiero po całkowitym zakrzepnięciu metalu. W rzeczywistych warunkach, przy dosyć znacznej szybkości chłodzenia, występuje tzw. przechłodzenie. Krzepnięcie metalu rozpoczyna się w temperaturze o ΔT niższej od równowagowej temperatury przemiany T_R . Przy nieznacz-



Rysunek 6.6: Układ równowagi fazowej składników A i B o nieograniczonej rozpuszczalności

nym przechłodzeniu (małej szybkości chłodzenia), wydzielające się ciepło krystalizacji podnosi temperaturę krystalizacji metalu do równowagowej temperatury przemiany T_R , w której występuje przystanek temperatury (rys. 6.7b). Przy dużym przechłodzeniu (dużej szybkości chłodzenia), przystanek temperatury występuje w temperaturze niższej od równowagowej temperatury przemiany T_R (rys. 6.7c).

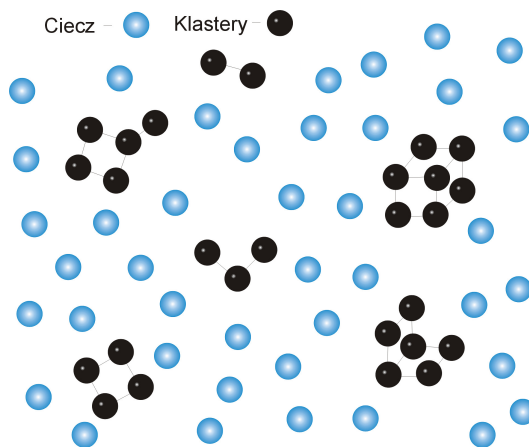


Rysunek 6.7: Schemat budowy: a) monokryształu, b) polikryształu z tego samego materiału

6.3 Zarodkowanie kryształów

Przebieg krystalizacji opisują dwa procesy, które obejmują **zarodkowanie** (nukleacja) i **wzrost kryształów**. Proces zarodkowania określa się jako proces stochastyczny (jest to funkcja zależna od czasu, któ-

rej wartości w każdym momencie czasowym są zmiennymi losowymi), w trakcie którego w cieczy pojawiają się tzw. klaster, składające się z różnej ilości atomów (rys. 6.8). Jednak nie wszystkie klaster są zarodkami krystalizacji. Aby klaster stał się zarodkiem, na którym będzie wzrastał kryształ, jego promień musi przekroczyć wielkość zwaną promieniem krytycznym.

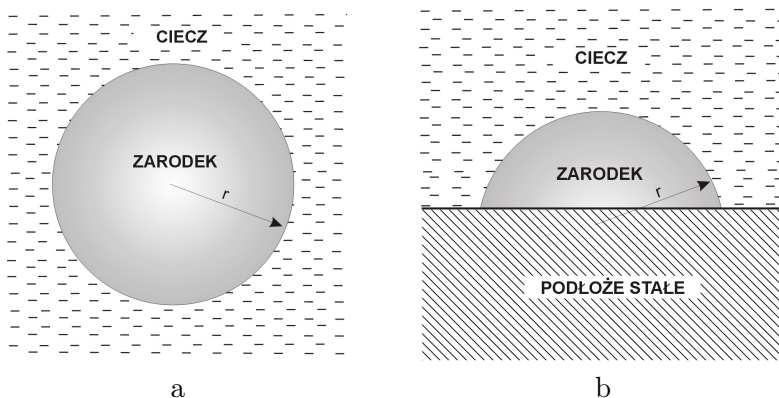


Rysunek 6.8: Przykłady klasterów pojawiających się w cieczy

Zarodkowanie może być homogeniczne (jednorodne) lub heterogeniczne (niejednorodne).

Przy **zarodkowaniu homogenicznym** zarodek powstaje z atomów tej samej substancji i prawdopodobieństwo jego powstania jest jednakowe w dowolnym miejscu układu. Taki mechanizm zarodkowania może występować tylko w idealnie czystych fazach ciekłych, bez kontaktu powierzchni ciał stałych.

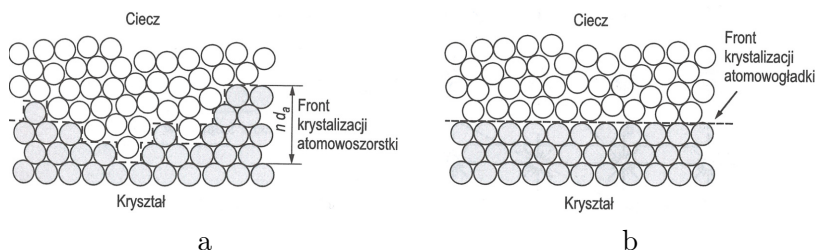
Przy **zarodkowaniu heterogenicznym** zarodek krystalizacji powstaje na powierzchniach nierozpuszczonych w cieczy cząstek faz stałych (np. zanieczyszczenia). Takie cząstki nazywa się inicjatorami krystalizacji i zjawisko to powszechnie stosuje się w procesach metalurgicznych. Im więcej zarodków krystalizacji pojawi się w określonej objętości cieczy, tym więcej powstanie drobnych kryształów. W przypadku krystalizacji metali i ich stopów, czym bardziej rozdrobniona mikrostruktura, tym wyższe będą ich właściwości mechaniczne. Na rysunku 6.9 schematycznie przedstawiono proces zarodkowania homogenicznego oraz heterogenicznego.



Rysunek 6.9: Schematyczne przedstawienie procesu zarodkowania homogenicznego (a) oraz heterogenicznego (b)

6.4 Wzrost kryształów jako proces atomowy

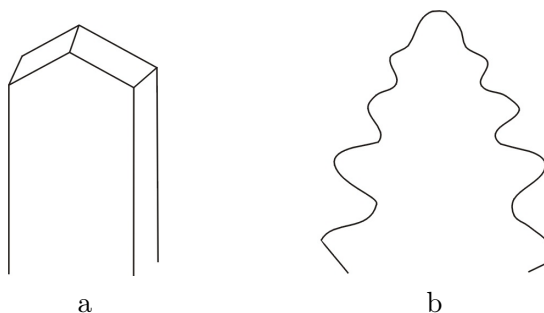
Proces topienia odbywa się wskutek odrywania od powierzchni kryształu jego atomów i przechodzenia ich do fazy ciekłej. Natomiast proces krystalizacji polega na przejściu atomów z cieczy i trwałym przyłączeniu do powierzchni kryształu, czyli frontu krystalizacji. Łatwość przyłączenia atomów danego pierwiastka do frontu lub oderwanie od niego zależy od topografii frontu krystalizacji, którego charakter może mieć przebieg atomowo szorstki lub atomowo gładki.



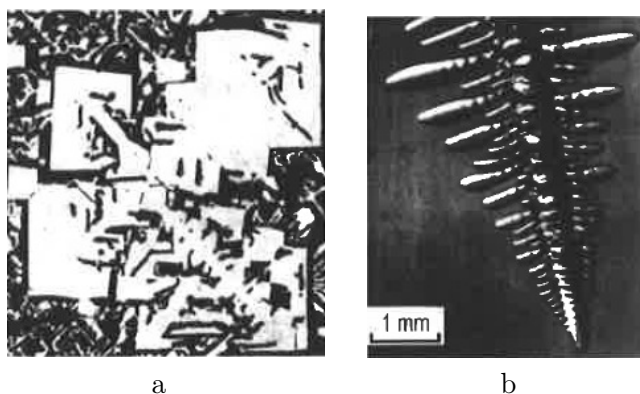
Rysunek 6.10: Front krystalizacji atomowo szorstki (a) i atomowo gładki (b)

Front atomowo szorstki charakteryzuje się nierównomierną powierzchnią. Przejście od cieczy do kryształu obejmuje kilka warstw atomowych n o średnicy d_a . W tym obszarze stopień uporządkowania atomów powiększa się w miarę zbliżania do wnętrza kryształu,

w którym wszystkie atomy znajdują się w jego sieci krystalograficznej. Z kolei front atomowo gładki charakteryzuje się gładką powierzchnią ze skokowym przejściem od fazy ciekłej do stałej. Na rysunku 6.10 schematycznie przedstawiono front krystalizacji atomowo szorstki i atomowo gładki.



Rysunek 6.11: Schematyczne przedstawienie kształtu kryształu ścianowego (a) oraz nieścianowego (b)



Rysunek 6.12: Kryształ ścianowy węgla (Mo,Fe)6C (a) oraz kryształ nieścianowy (tzw. dendryt) czterobromku węgla (b)

W zależności od charakteru przebiegu frontu krystalizacji (jego topografii), powstają kryształy ścianowe oraz nieścianowe (rys. 6.11). Kryształy ścianowe są ograniczone płaskimi powierzchniami i zawsze krystalizują z atomowo gładkim frontem krystalizacji. Natomiast kryształy nieścianowe krystalizują z atomowo szorstkim frontem krystalizacji a ich kontur jest ograniczony powierzchniami zaokrąglonymi.

Na rysunku 6.12 przedstawiono przykłady kryształu ścianowego i nie-ścianowego.

6.5 Krystalizacja objętościowa i kierunkowa

Proces krystalizacji, w zależności od warunków odprowadzania ciepła, może przebiegać objętościowo lub kierunkowo.

Definicja 6.4 — Krystalizacja objętościowa (endogeniczna). Charakteryzuje się pojawiającymi się kryształami w objętości cieczy, które tworzą nieciągły front krystalizacji. Ciepło z frontu krystalizacji odprowadzane jest do otoczenia przez ciecz. Kryształy wzrastają w różnych kierunkach, mniej lub bardziej równomiernie. Ich wzrost zostaje zakończony, gdy zetkną się ze sobą oraz gdy ciecz wypełniająca przestrzeń między nimi zostanie wyczerpana. Powstające kryształy nazywamy równoosiowymi.

Na rysunku 6.13 schematycznie przedstawiono proces krystalizacji objętościowej.

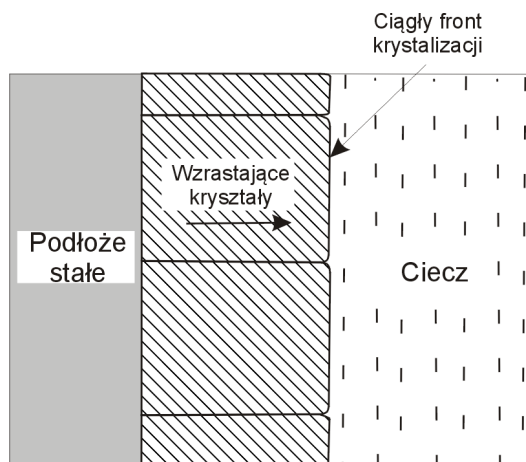


Rysunek 6.13: Schematyczne przedstawianie krystalizacji objętościowej stopu

Definicja 6.5 — Krystalizacja kierunkowa (egzogoniczna). Polega na stopniowym przemieszczaniu się ciągłego frontu krystalizacji poprzez krystalizującą ciecz. Kryształy wzrastają od powierzchni podłoża (np. od ścianki formy odlewniczej) ku środkowi. W tym przypadku ciepło z frontu krystalizacji odprowadzane jest do otoczenia przez powstające kryształy i materiał podłoża (ściankę formy). Takie procesy realizowane są poprzez np. zastosowanie urządzeń do ciągłego chłodzenia (ciągłe przemieszczanie się frontu krystalizacji) lub tzw. ochładzalników. Przy zastosowaniu tej metody krystalizacji

zacji otrzymuje się wydłużone kryształy, zwane kolumnowymi lub słupkowymi oraz monokryształy.

Na rysunku 6.14 schematycznie przedstawiono proces krystalizacji kierunkowej.

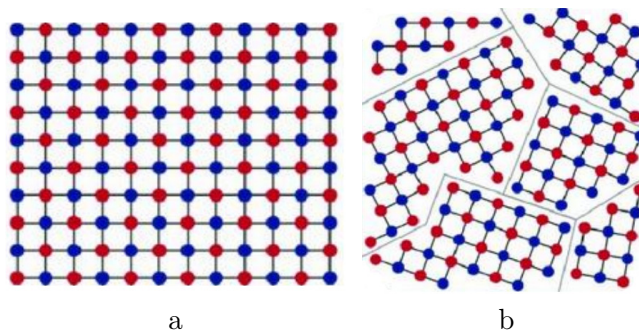


Rysunek 6.14: Schematyczne przedstawienie krystalizacji kierunkowej stopu

6.6 Monokrystalizacja

Większość metali i stopów, z których wytwarzane są części maszyn z wykorzystaniem klasycznych technik wytwarzania, mają budowę polikrystaliczną. Idealny pojedynczy kryształ (monokryształ) ma strukturę powtarzającą się okresowo w całej swojej objętości. Polikrystaliczny materiał składa się z wielu pojedynczych monokryształów, przylegających do siebie w sposób przypadkowy. Każdy monokryształ wzrasta z jednego zarodka krystalizacji. Obszary krystaliczne, które nazywamy ziarnami, przedzielone są od siebie tzw. granicami ziaren, czyli obszarami, w których brakuje uporządkowania (struktura krystaliczna jest zaburzona). Schemat budowy monokryształu oraz polikryształy tego samego materiału, przedstawiono na rysunku 6.15.

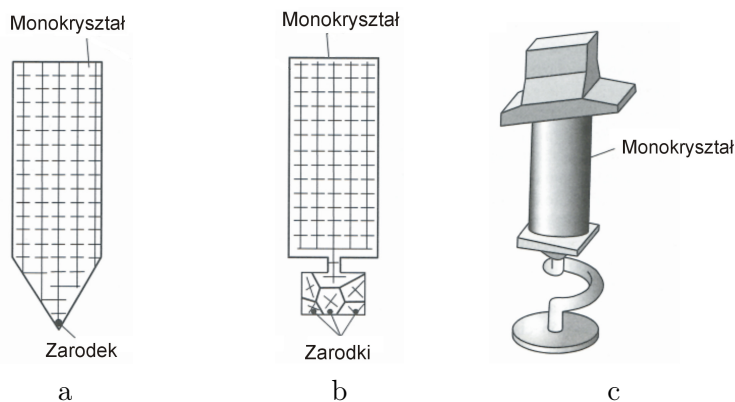
Pomimo, że każdy kryształ charakteryzuje się właściwościami anizotropowymi (w zależności od kierunku krystalograficznego, jego właściwości będą różne), to w wyniku przypadkowego ich ułożenia, cały materiał polikrystaliczny charakteryzuje się właściwościami izotropowymi (w przybliżeniu jednakowymi, niezależnie od kierunku ich badania). Jednak w przypadku pracy w warunkach jednoosiowego rozciągania, np.



Rysunek 6.15: Schemat budowy: a) monokryształu, b) polikryształu z tego samego materiału

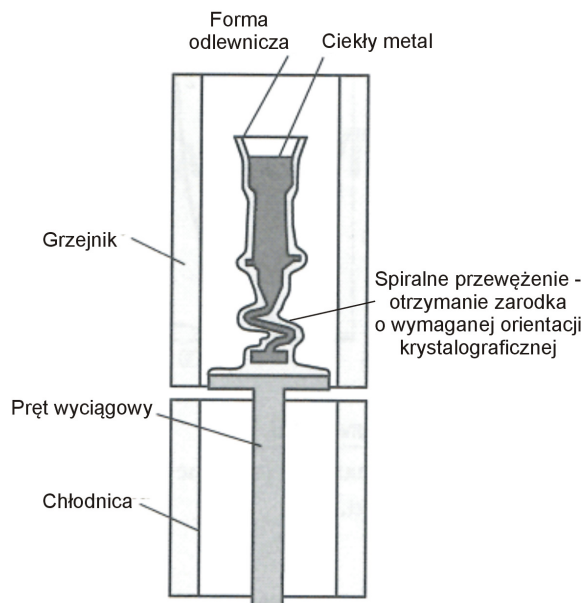
odlewy łopatek turbin w silnikach lotniczych, od materiałów wymagane są dobre właściwości w kierunku działania obciążenia. Takie wymagania spełniają monokryształy. Wynika to z faktu, że monokryształy charakteryzują się właściwościami anizotropowymi, czyli w zależności od kierunku krystalograficznego, jego właściwości będą różne.

Monokryształizacja polega na „hodowaniu” jednego zarodka krystalizacji o określonej orientacji krystalograficznej i jego wzroście (rys. 6.16a) lub poprzez odpowiednią konstrukcję spiralnego kanału, w którym stopniowo eliminowane są ziarna równoosiowe, aż do wzrostu tylko jednego ziarna o wymaganej orientacji krystalograficznej (rys. 6.16b), otrzymując monokryształ łopatki lotniczej (rys. 6.16c).



Rysunek 6.16: Schemat „hodowania” monokryształu z jednego zarodka (a), z wielu zarodków (b), monokryształ łopatki lotniczej (c)

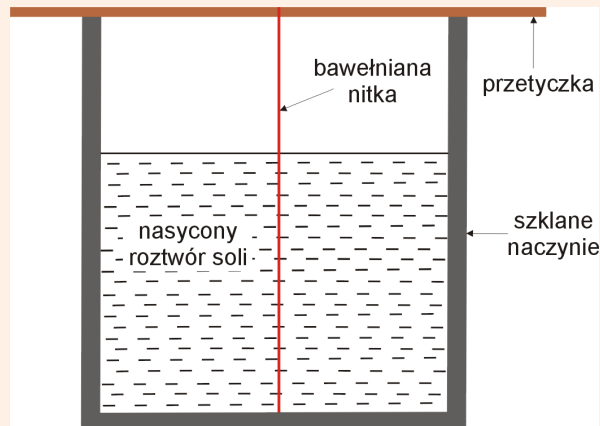
Ponieważ wyhodowanie monokryształu wymaga zapewnienia ściśle określonych warunków technologicznych, do ich wytwarzania stosuje się specjalistyczne urządzenia. Zapewniają one pełną kontrolę nad procesem krystalizacji kierunkowej monokryształu. Na rysunku 6.17 schematycznie przedstawiono sposób otrzymywania monokrystalicznych odlewów łopatek turbinowych silników lotniczych. Wykonaną formę odlewniczą łopatki (forma jest ceramiczna) umieszcza się w piecu grzewczym i mocuje do podstawy pręta wyciągowego. Następnie formę wypełnia się ciekłym metalem i uruchamia urządzenie wyciągowe, przemieszczające formę odlewniczą z ciekłym metalem z pieca grzewczego do chłodnicy. W spiralnym kanale powstają ziarna równoosiowe, które są stopniowo eliminowane, aż do wzrostu tylko jednego ziarna. Na uzyskanym taką metodą zarodku, w sposób ciągły krystalizuje ciekły metal. Po zakończeniu krystalizacji, ceramiczna forma odlewnicza jest rozbijana, spiralne przewężenie obcinane i otrzymuje się odlew łopatki lotniczej w postaci monokryształu.



Rysunek 6.17: Schemat otrzymywania monokrystalicznej łopatki turbinowej silnika lotniczego

6.7 Jak w warunkach domowych wyhodować kryształ?

Ćwiczenie 6.1 Do metalowego naczynia wlej trzy szklanki wody, którą następnie należy zagotować. Do gotującej się wody dodaj sól kuchenną, mieszając roztwór. Sól dodawaj do momentu, kiedy przestanie rozpuszczać się w wodzie. Będzie to oznaczało, że roztwór jest nasycony. Następnie gorący roztwór przelej do słoika o pojemności około 1 litra. Do słoika z roztworem włóż nitkę, najlepiej włochatą, bawełnianą, tak aby sięgała jego dna. Drugi koniec nitki zamocuj na przetyczce położonej na górze słoika (rys. 6.18). Całość odłóż w takie miejsce, gdzie nie będzie możliwości poruszania naczynia (np. parapet). Po kilku dniach na nitce powinny pojawić się małe kryształki soli. Jeśli eksperyment powtórzymy drugi raz z użyciem nitki z wykrystalizowanym, najładniejszym kryształem soli, posłuży on jako zarodek krystalizacji. W ten sposób będziemy w stanie wyhodować większy kryształ soli.



Rysunek 6.18: Schemat przygotowania eksperymentu, celem wyhodowania kryształów soli w warunkach domowych