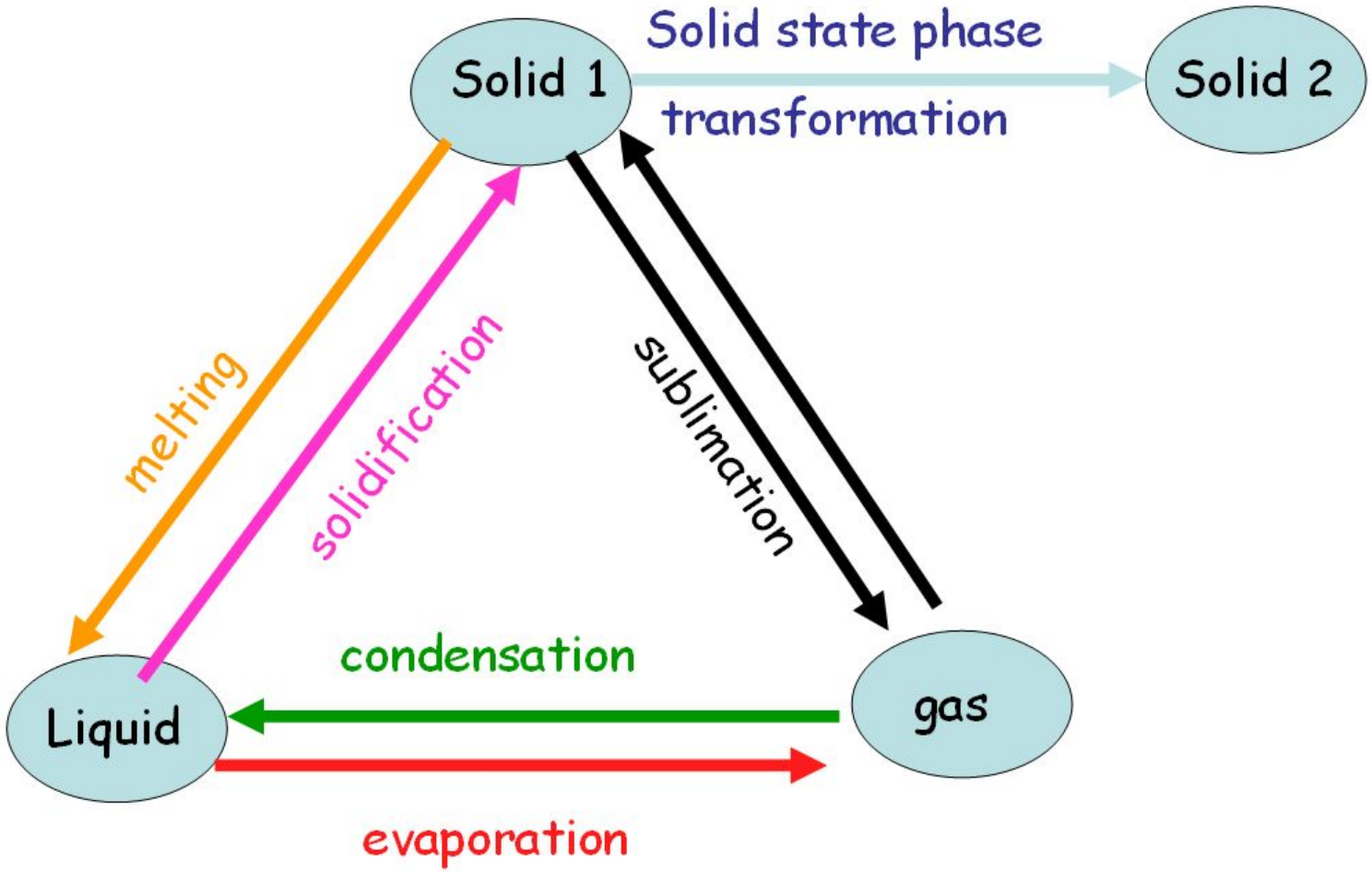
Тема 1. Термодинамика фазовых превращений в однокомпонентных системах

Е.Г. Калашников. Фазовые равновесия и структурообразование. Ульяновск, 2008.

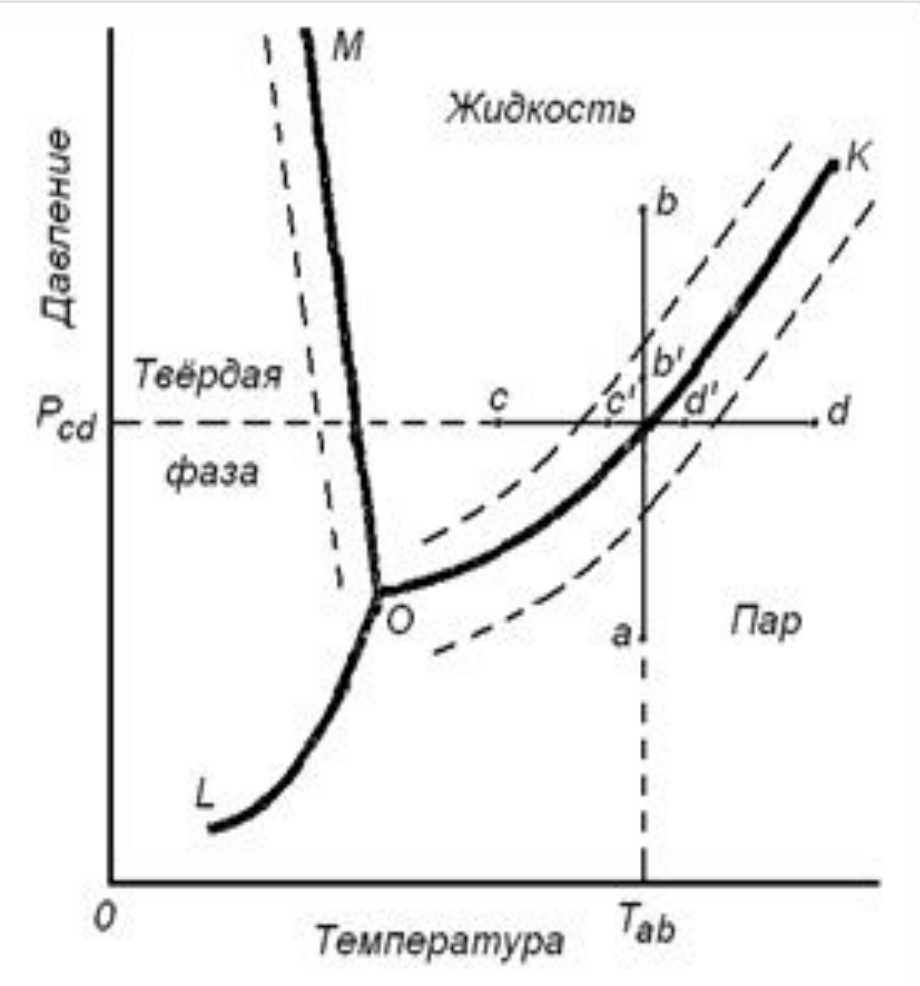
Е.Г. Калашников. Физико-химические основы нанотехнологий. Ульяновск, 2018.

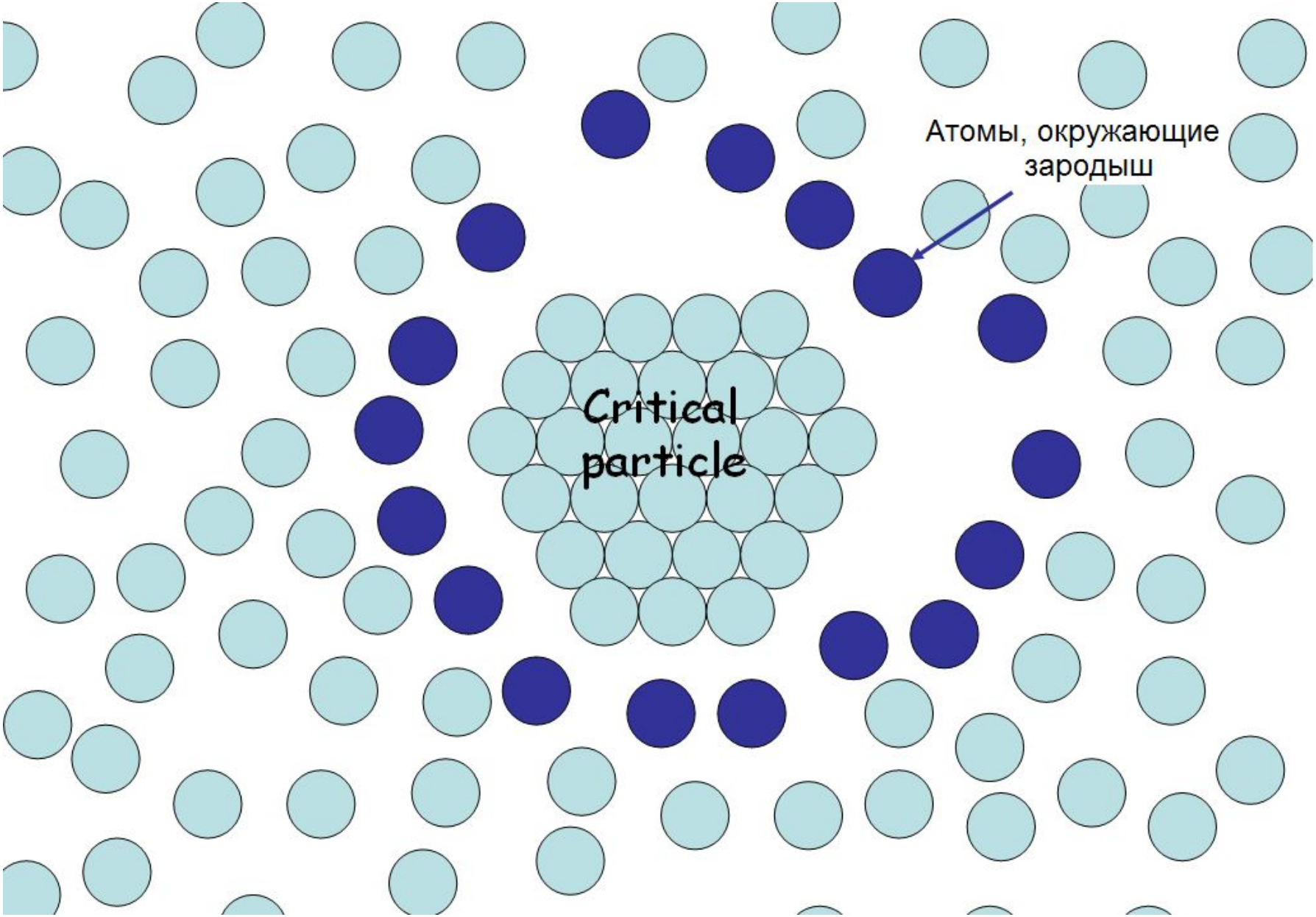
Возможные фазовые превращения



Гомогенное зарождение новой фазы

- Схематическое изображение линий фазовых равновесий (сплошные) однокомпонентной системы. Пунктиром обозначены условные границы метастабильных состояний: правее ОК - перегретой жидкости, левее ОК - пересыщенного пара, левее ОМ - переохлажденной жидкости.




Атомы, окружающие зародыш
Critical particle

Критический зародыш (сферический)

Изменение свободной энергии Гиббса ΔG (**работа гомогенного зародышеобразования**), связанное с возникновением зародыша новой фазы =

+ **свободная энергия фазового превращения**

$$\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V < 0$$

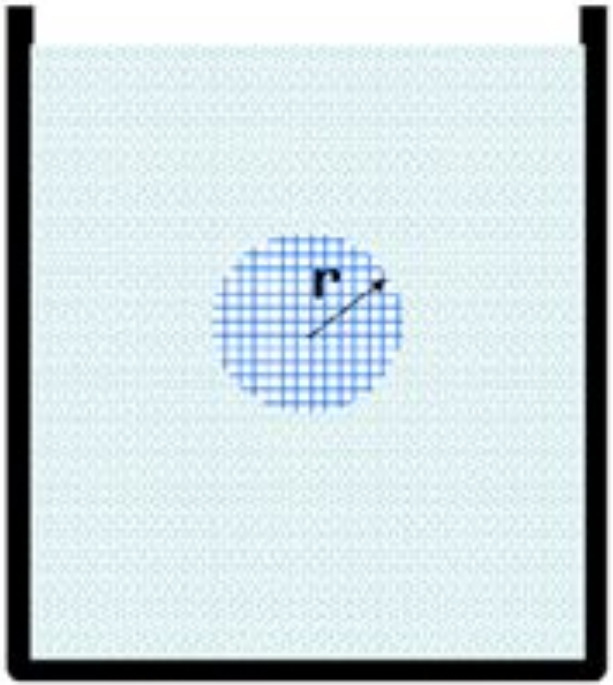
+ **энергия образования поверхности границ раздела** =

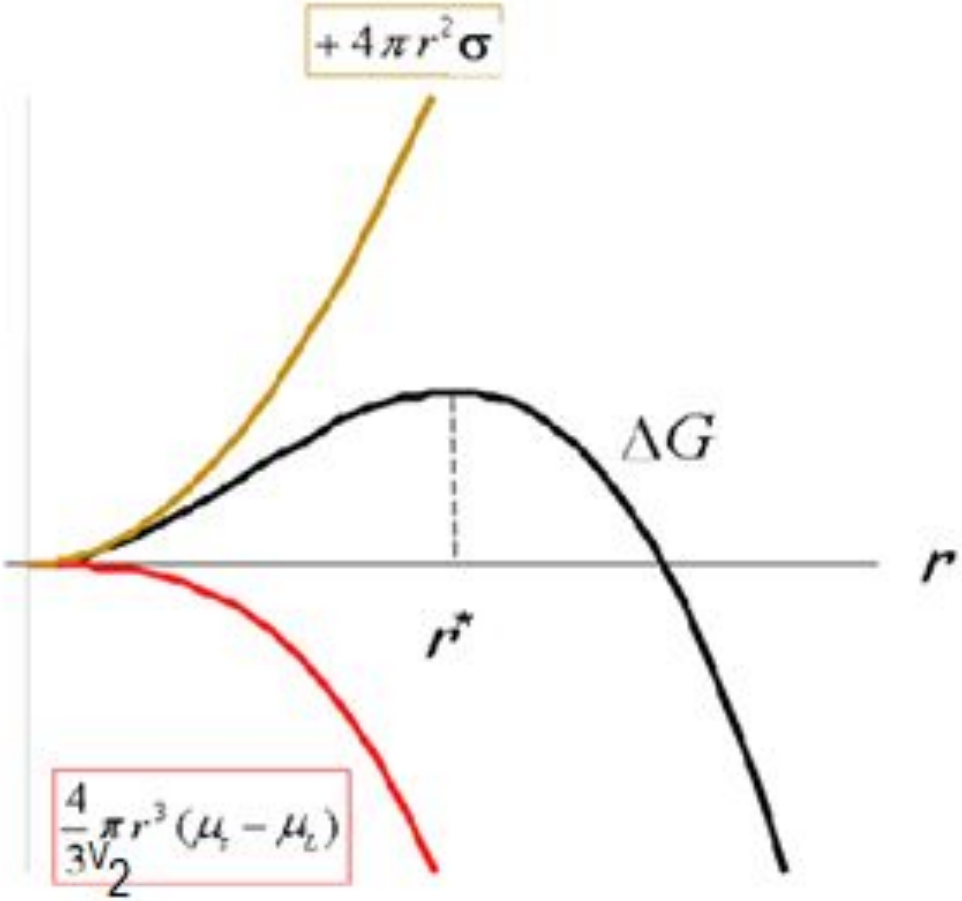
$$4\pi r^2 \sigma > 0$$

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V$$

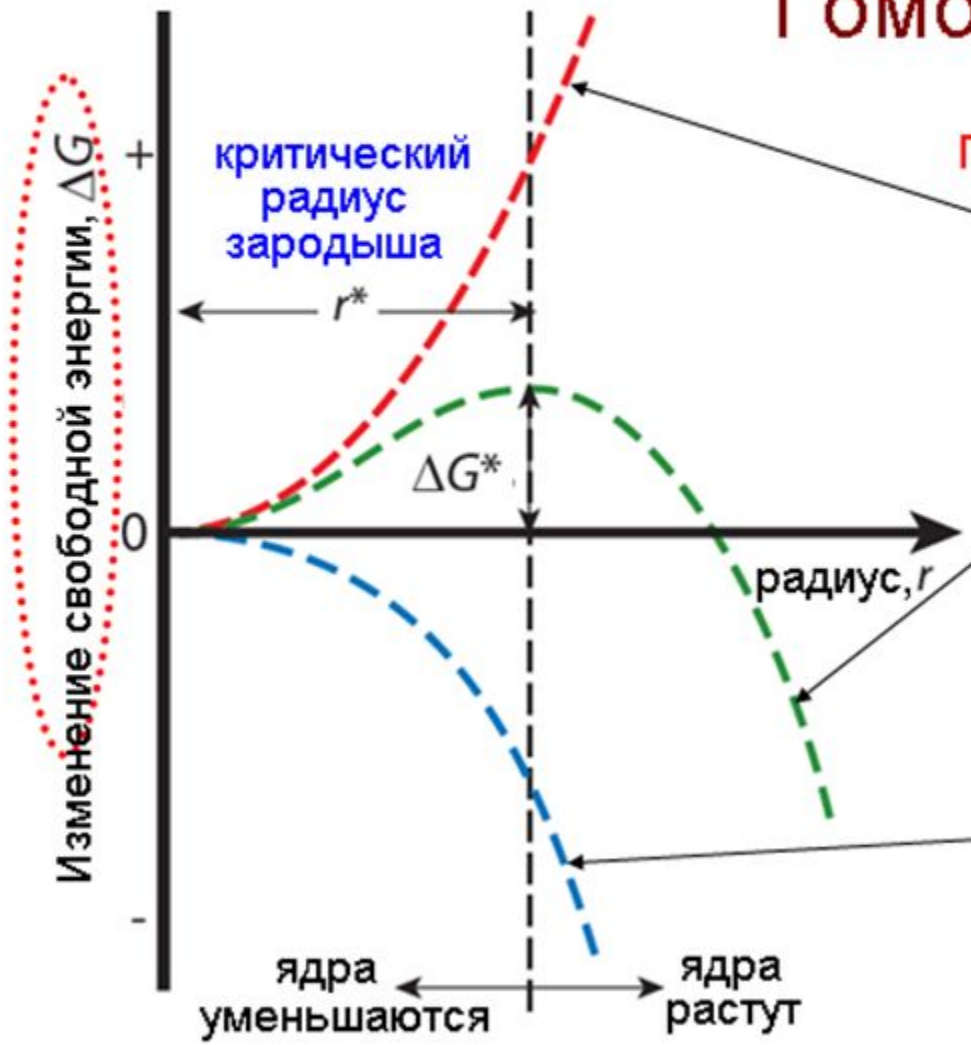
Изменение свободной энергии системы, обусловленное формированием твёрдого шара радиуса r:

$$\Delta G = \frac{4}{3V_2}\pi r^3 (\mu_s - \mu_L) + 4\pi r^2 \sigma$$





Гомогенная нуклеация



Поверхностная свободная энергия

$$\Delta G_S = 4\pi r^2 \sigma$$

σ = удельная поверхностная энергия.

$$\Delta G_T = \Delta G_S + \Delta G_V$$

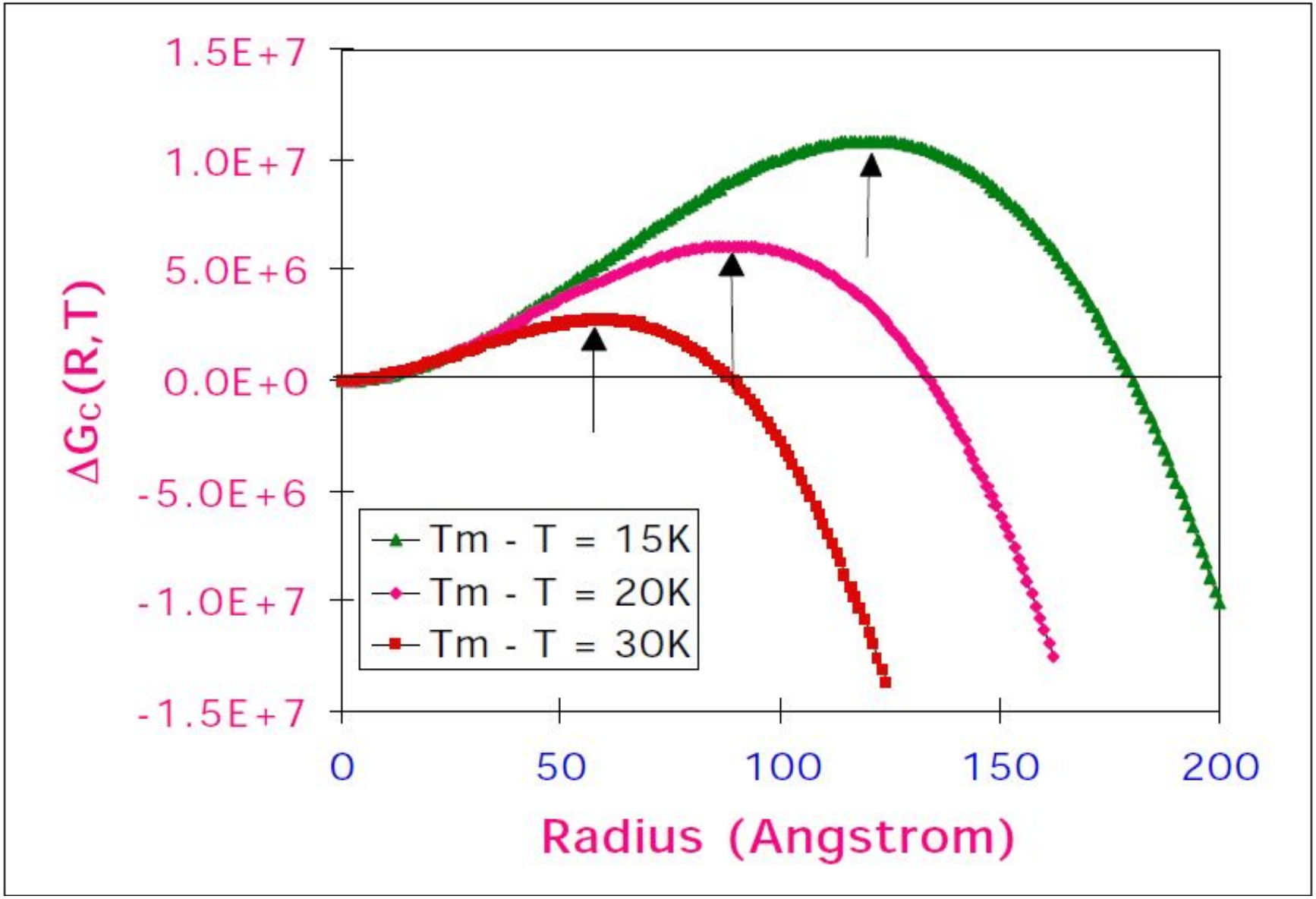
Общая свободная энергия.

Объёмная свободная энергия.

$$\Delta G_V = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_\upsilon$$

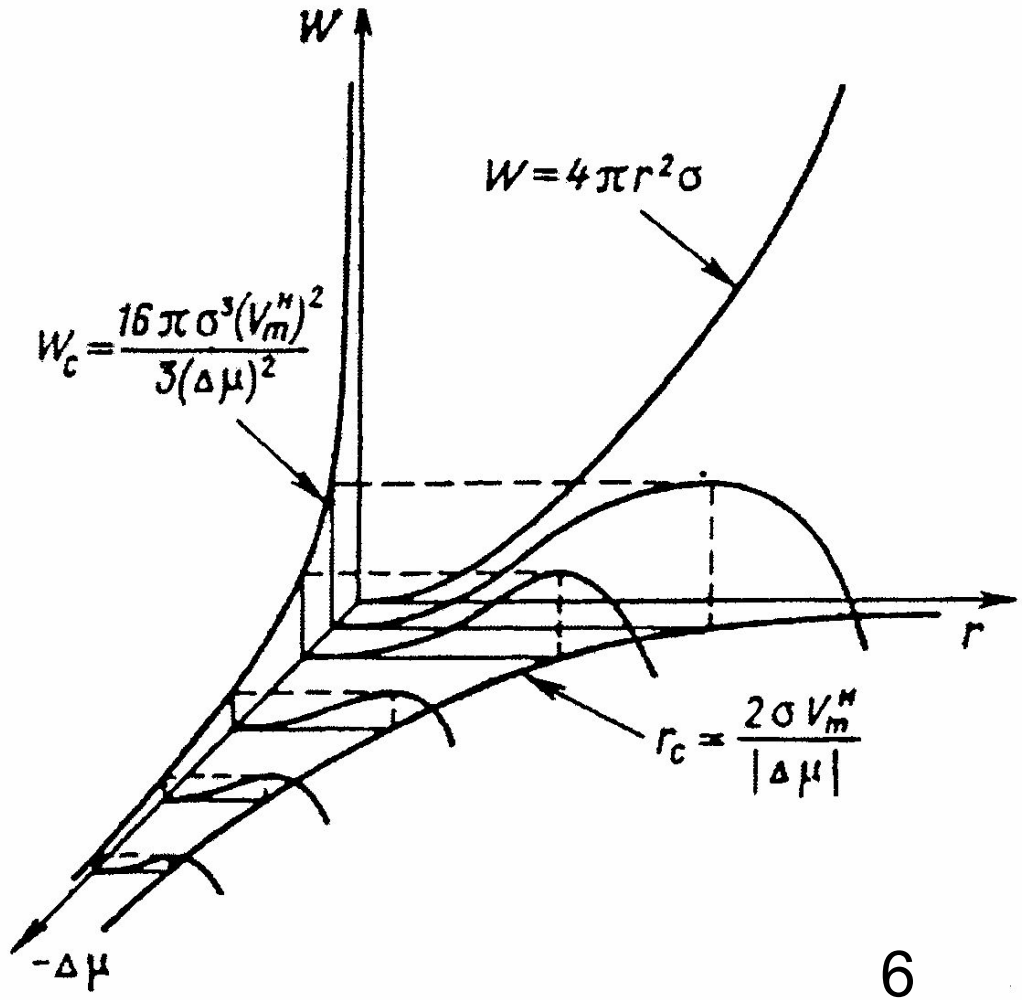
$$\Delta G_\upsilon = \frac{\Delta G_V}{V}$$

Работа образования зародыша новой фазы в зависимости от радиуса и переохлаждения



$$r_c = \frac{2\sigma v_2}{\mu_1 - \mu_2} = \frac{2\sigma v_2}{\Delta\mu} \qquad \Delta G_c = \frac{16\pi}{3}\frac{\sigma^3 v_2^2}{|\Delta\mu|^2}$$

Работа образования зародыша и критический радиус частицы определяются степенью внедрения в метастабильную область.



Численную оценку величин критического зародыша и работы его образования получим, выразив $|\Delta\mu|$ через параметры *макроскопических* фаз:

$$\mu_1(p_1) = \mu_1(p_0) + \int_{p_0}^{p_1} v_1(p)dp \qquad v_1 = kT / p$$

$$\mu_1(p_1) = \mu_1(p_0) + kT \ln \frac{p_1}{p_0},$$

Здесь P_0 – равновесное давление насыщенного пара (над плоской поверхностью). Тогда

$$\Delta\mu = \mu_2(p_1) - \mu_1(p_1) = \mu_2(p_1) - \mu_1(p_0) - kT\ln\frac{p_1}{p_0}.$$

Конденсация пара:

- Отношение p_1 / p_0 определяет *степень пересыщения пара*. В условиях равновесия капли с паром $\mu_2(p_1) = \mu_1(p_0)$, следовательно,

$$\Delta\mu = -kT \ln \frac{p_1}{p_0} \quad (2.13)$$

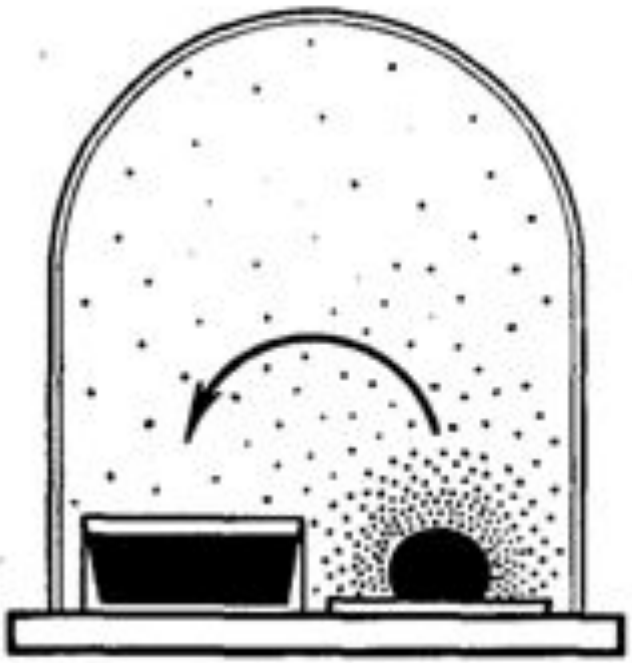
$$r_c = \frac{2\sigma v_2}{kT \ln(p_1 / p_0)} \quad (2.14)$$

$$\Delta G_c = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3 v_2^2}{\left(kT \ln(p_1 / p_0)\right)^2} \quad (2.15)$$

Формула Томсона (Кельвина)

Насколько давление над искривленной поверхностью *p1* должно быть больше, чем над плоской поверхностью *p0*, чтобы капля радиуса *r* находилась в равновесии с паром? Из (2.14) имеем:

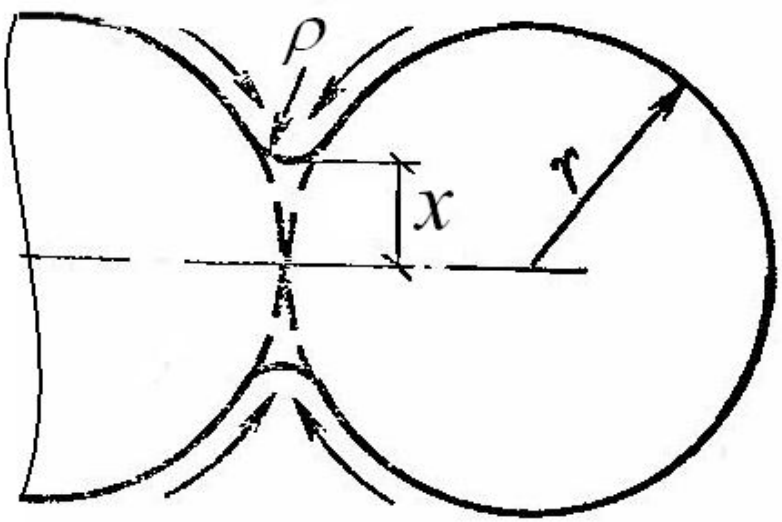
$$p_1(r) = p_0 \exp \frac{2\sigma v_2}{rkT}$$



Жидкость, испаряясь с поверхности капли, конденсируется в кювете

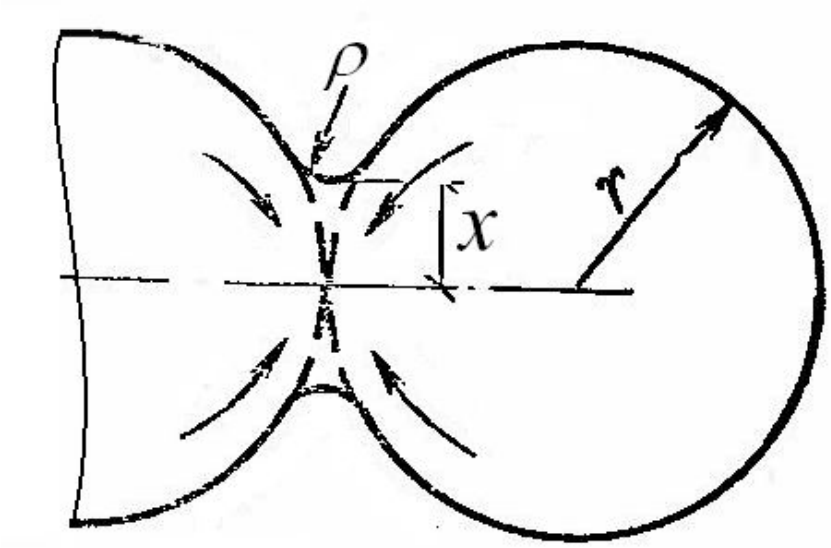
Спекание частиц порошка через газовую фазу.

- Давление пара над частицей радиуса *r* больше, чем над плоской поверхностью, а в области перешейка контактирующих частиц с радиусом ρ (отрицательной кривизны) – меньше. Под влиянием потока атомов в градиенте давлений пара радиус контакта *x* увеличивается



Спекание частиц порошка по механизму объёмной диффузии.

- При диффузионном спекании происходят два встречных процесса – перенос атомов в свободные вакантные места (показано стрелками) и движение вакансий в обратном направлении



Формула Лапласа

– Можно показать, что в условиях равновесия капли с паром $\mu_2(p_2) = \mu_1(p_1)$ и условие критичности $(\partial \Delta G / \partial r) = 0$

дает: $$(p_2 - p_1) = \sigma \frac{d\Sigma}{dV_2}.$$

Для сферы $\frac{d\,\Sigma}{dV} = \frac{2}{r}$ Тогда: $$p_2 - p_1 = \frac{2\sigma}{r}$$

Здесь P_2 – давление внутри капли.

Кристаллизация из раствора:

- Аналогично может быть рассмотрен и процесс выделения твердой или жидкой фазы из раствора:

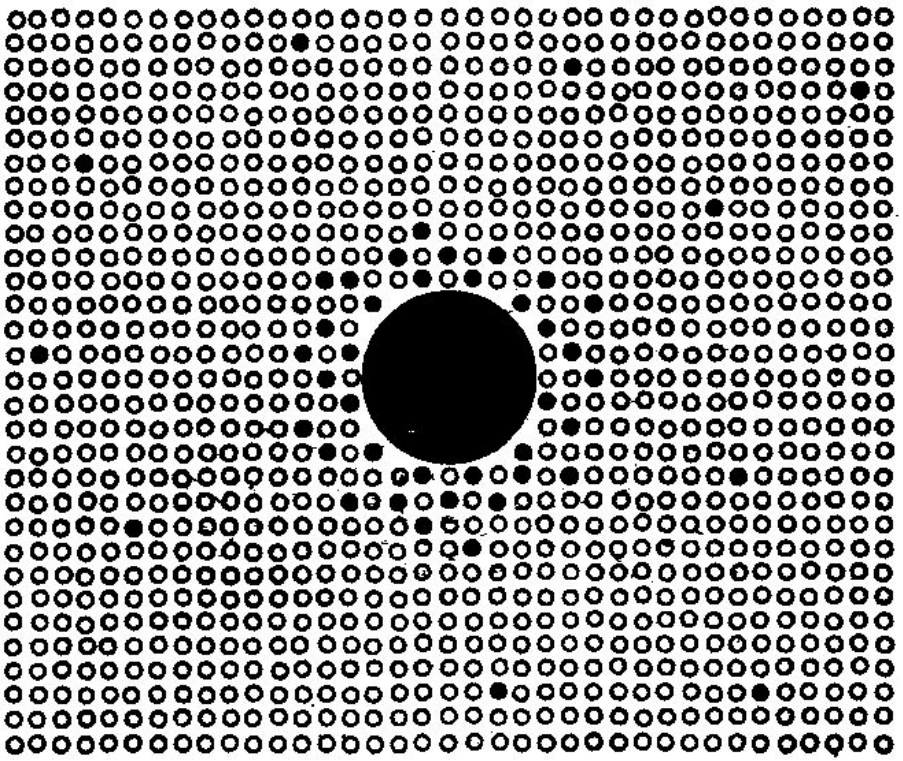
$$\Delta\mu = -kT\ln\frac{C_1}{C_0} \qquad \Delta G_c = \frac{16\pi}{3}\frac{\sigma^3 v_2^2}{(kT\ln(C_1/C_0))^2}$$

$$C(r) = C_0 \exp\frac{2\sigma v_2}{rkT}$$

Это уравнение Оствальда-Фрейндлиха.

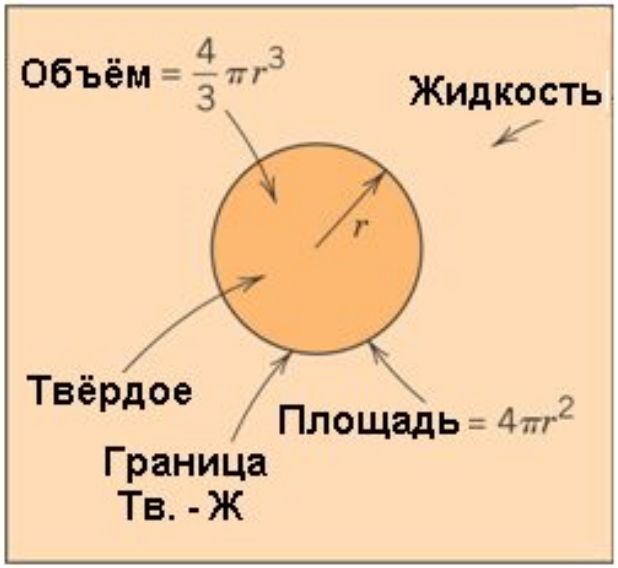
Поры в кристалле

Пора (капля пустоты) испаряется в кристалл. Вблизи поры - много вакансий (зачерненные кружки), вдали – мало



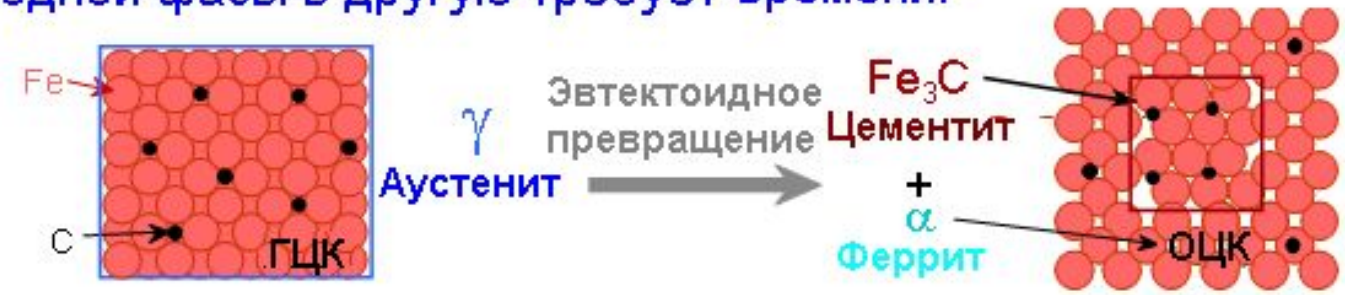
Нуклеация в расплаве

- Фазовый переход возможен, если изменение свободной энергии Гиббса ΔG отрицательно.
- Полагают, что зародыш твёрдой фазы формируется в жидкости как атомный кластер с упаковкой сходной с твёрдой фазой.
- Пусть каждый зародыш (ядро) сферичен и имеет радиус r.
- Изменение свободной энергии обусловлено: 1) разностью объёмной свободной энергии твёрдой и жидкой фаз ΔG_V и 2) поверхностной свободной энергией границы этих фаз ΔG_S.



$$\Delta G = \Delta G_S + \Delta G_V$$

- Переход одной фазы в другую требует времени.



Изменение химического потенциала при переохлаждении жидкости.

- Применяя ур-е Гиббса-Гельмгольца к процессу кристаллизации из расплава, получим:

$$G_2 - G_1 = H_2 - H_1 + T\left(\frac{\partial(G_2 - G_1)}{\partial T}\right)_p$$

$$\Delta\mu(T) = -\Delta h + T\left(\frac{\partial \Delta\mu(T)}{\partial T}\right)_p$$

$$\frac{\partial}{\partial T}\left[-\frac{\Delta\mu(T)}{T}\right] = -\frac{\Delta h}{T^2}$$

Интегрируя это выражение от температуры плавления T_m, которой соответствует $\Delta\mu(T_m) = 0$ до температуры T, получаем:

$$-\frac{\Delta\mu(T)}{T} = \Delta h\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m}\right) = \Delta h\,\frac{\Delta T}{T T_m}$$, или

$$\Delta\mu(T) = -\Delta h\,\frac{\Delta T}{T_m} = -\Delta h\left(1 - \frac{T}{T_m}\right)$$, где

$$\Delta T = T_m - T > 0$$

Эта формула даёт температурную зависимость разности химических потенциалов новой и исходной фаз.

Напомним, что для любого фазового перехода

$$r_c = \frac{2\sigma v_2}{\mu_1 - \mu_2} = \frac{2\sigma v_2}{\Delta\mu} \qquad \Delta G_c = \frac{16\pi}{3}\frac{\sigma^3 v_2^2}{|\Delta\mu|^2}$$

а для процесса кристаллизации

$$\Delta\mu(T) = -\Delta h \frac{\Delta T}{T_m}$$

Кристаллизация из расплава:

- Используя эти выражения, получим:

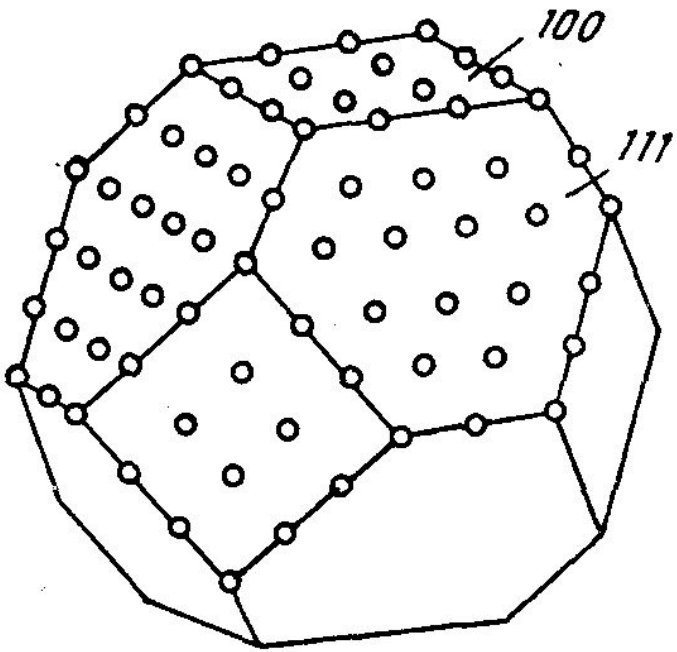
$$r_c = \frac{2\sigma v_2 T_m}{\Delta T \Delta h}, \qquad \Delta G_c = \frac{16\pi}{3}\frac{\sigma^3 v_2^2 T_m^2}{(\Delta T \Delta h)^2}$$

И формулу, определяющую понижение температуры плавления твердой частицы в зависимости от размера:

$$\frac{\Delta T}{T_m} = \frac{T_m - T_r}{T_m} = \frac{2\sigma v_2}{\Delta h r_c}$$

Кристаллический зародыш не может иметь точно сферическую форму.

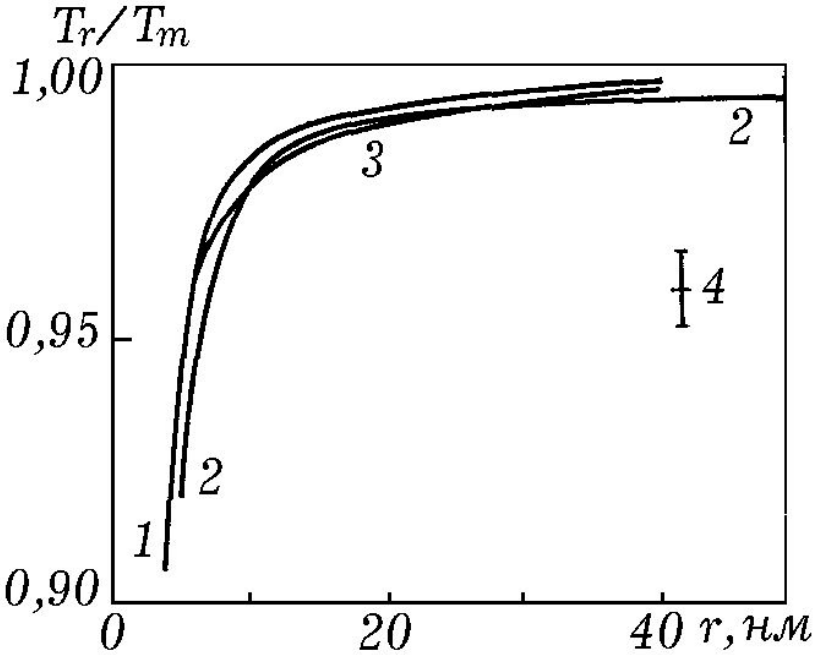
- В общем случае надо учитывать, что для кристаллов различные кристаллографические плоскости (*hkl*) имеют разные значения удельной поверхностной энергии на поверхности раздела кристалл - расплав



$$\Delta G_c = \frac{1}{3}\sum_{i=1}^{n} S_{i(hkl)}\sigma_{i(hkl)}$$

Снижение температуры плавления ультрамалых частиц

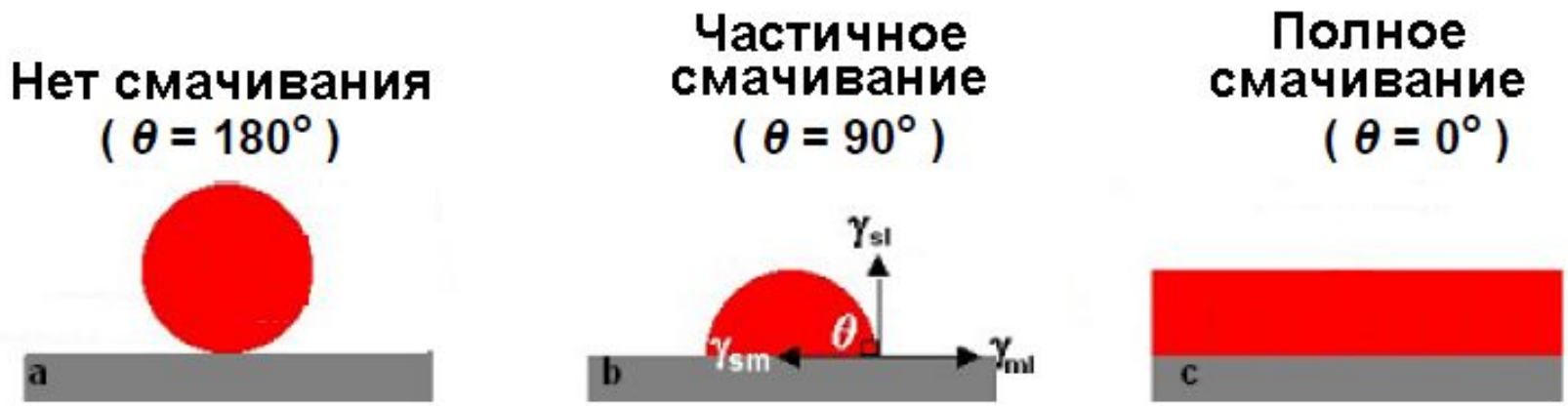
- Размерная зависимость относительной точки плавления частиц Pb (1), Sn (2) Au (3). Ошибки измерений (4).



Гетерогенная нуклеация

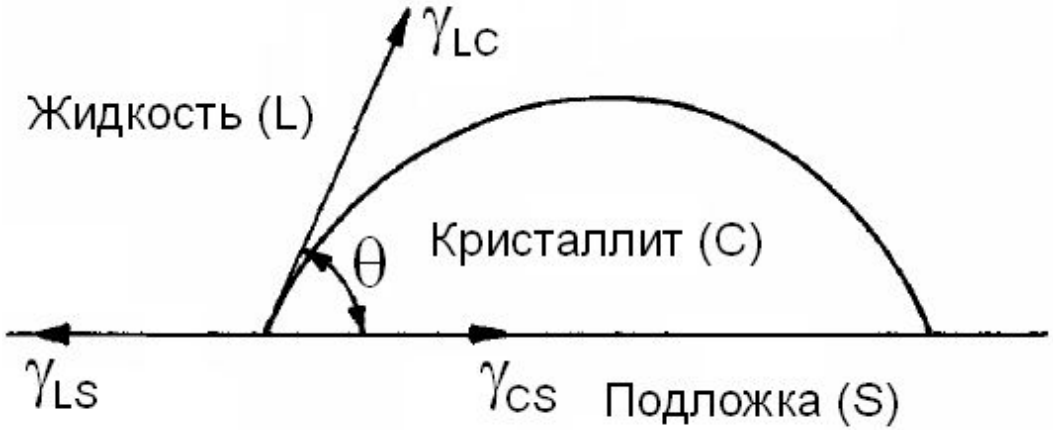
Калашников Е.Г., Калашников И.Е. Структурообразование сплавов и композиционных материалов. Теория и эксперимент. Lambert Academic Publishing. 2012.

Скорость нуклеации увеличивается, если во время затвердевания в расплаве присутствуют частицы-подложки. Простейшим и наиболее фундаментальным понятием для описания гетерогенной нуклеации на подложках является понятие смачиваемости и ее отражение в краевом угле . На нерастворимых подложках зародыш твердой фазы имеет сферическую форму крышки с контактным углом , характеризующим соотношение между тремя межфазными энергиями, как показано на рис.



Некоторые простые формы гетерогенной нуклеации на подложке при кристаллизации.

Гетерогенное зарождение новой фазы



- Если преципитат образуется на твердой поверхности, как это показано на рисунке, то условие его устойчивости удовлетворяется, если уравновешиваются горизонтальные составляющие поверхностных натяжений, т.е., если
- $\gamma_{LS} - \gamma_{SC} = \gamma_{LC}\cos\theta$. Косинус равновесного краевого угла, определяемый величиной отношения поверхностных энергий по этой формуле, служит мерой *смачивания.*

Гетерогенное зарождение новой фазы

Барьер свободной энергии Гиббса ΔG при этом имеет вид:

$$\Delta G_c^{гет} = \Delta G_c^{гом} f(\theta)$$

где

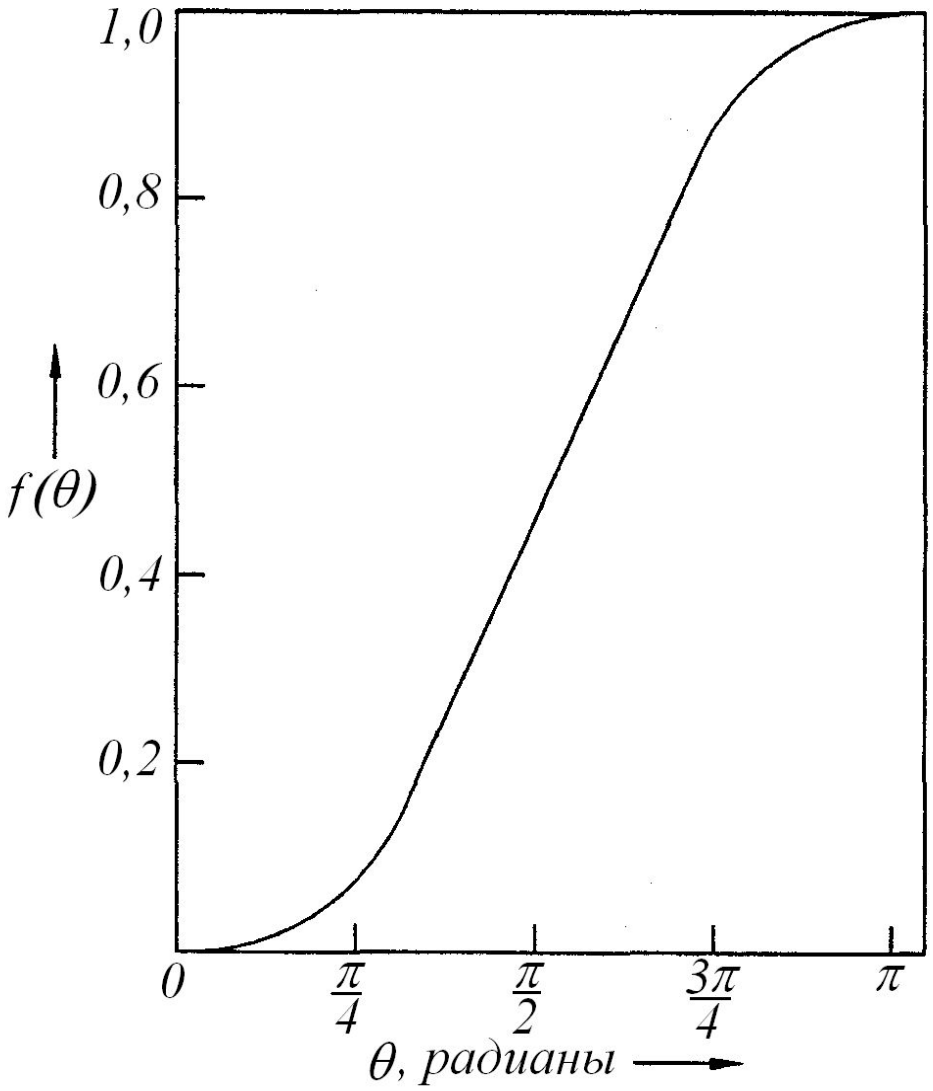
$$f(\theta) = (1/4)(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)$$

можно определить как *эффективность* подложки, θ – контактный угол в тройной точке подложка-твердое-жидкое,

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{LS} - \gamma_{CS}}{\gamma_{LC}}$$

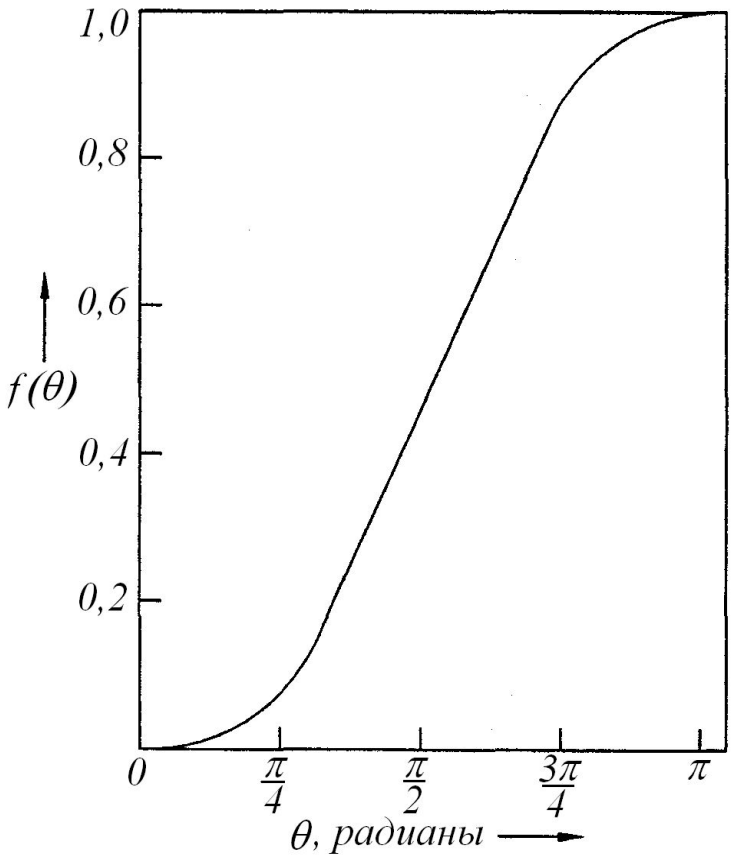
Гетерогенное зарождение новой фазы

При полном не смачивании подложки жидкостью (θ =180°, cosθ = -1), f =1 и зарождение новой фазы идёт так же, как в условиях гомогенной нуклеации.



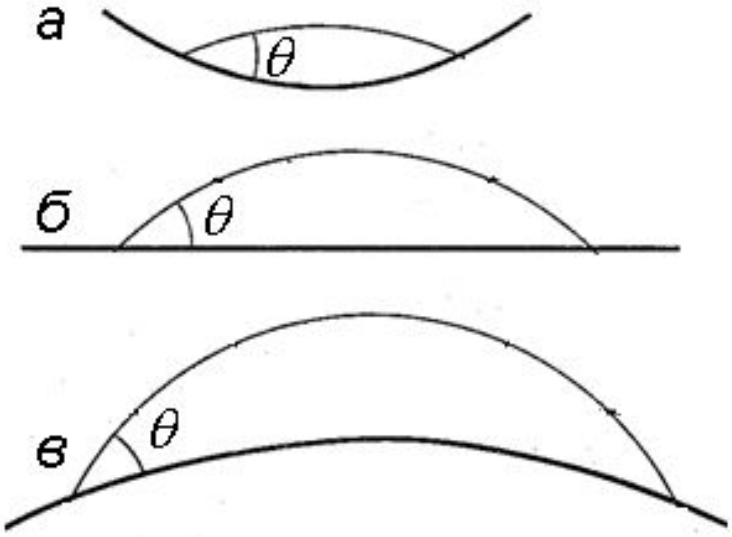
Гетерогенное зарождение новой фазы

- При любой же степени смачивания (θ <180°) имеем
- $\Delta G_c^{гет} < \Delta G_c^{гом}$, т. е. работа образования преципитата на подложке меньше работы образования сферического преципитата, причем с уменьшением краевого угла работа гетерогенного зарождения уменьшается. Пр полном смачивании
- (θ =0°, $cos\theta$ =1) работа образования преципитата на стенке равна нулю.

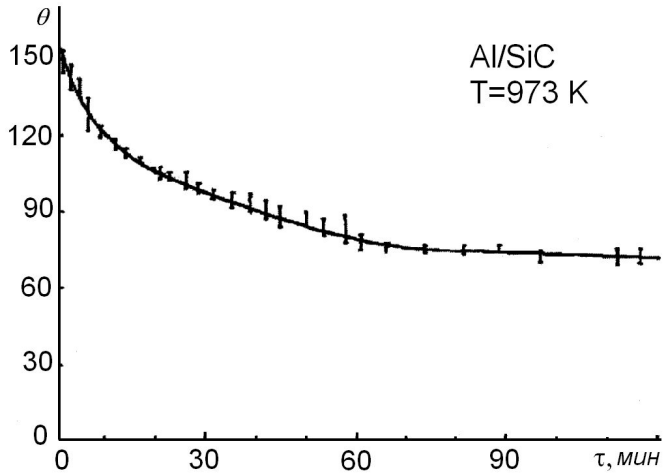


Гетерогенное зарождение новой фазы

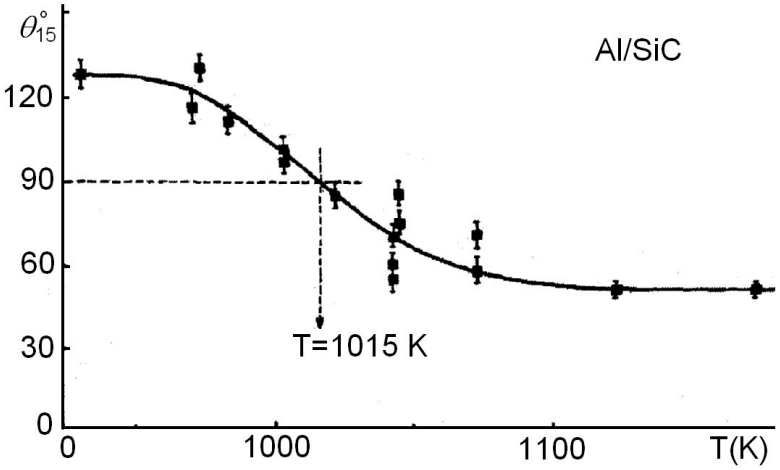
- Если поверхность затравки искривлена в масштабе, сравнимом с размерами зародыша, то объем критического зародыша будет зависеть от кривизны этой поверхности. Это видно на рис., где показаны зародыши с равными радиусами и равными краевыми углами, расположенные на подложках различной кривизны. Если форма подложки вогнутая, то объем зародыша явно меньше, так что образование такой флуктуации более вероятно.



Межфазные энергии изменяются с температурой и временем выдержки расплава.



Изменение контактного угла со временем для системы Al/SiC.



Изменение контактного угла, измеренного после 15 минутной выдержки, от температуры в системе

Влияние электрических зарядов

- Работа заряжения *Wq* сферической поверхности радиуса *r* зарядом *q* равна

$$W_q = \int_0^q \varphi dq = \int_0^q \frac{qdq}{C} = \int_0^q \frac{qdq}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r} = \frac{q^2}{8\pi\varepsilon\varepsilon_0 r}$$

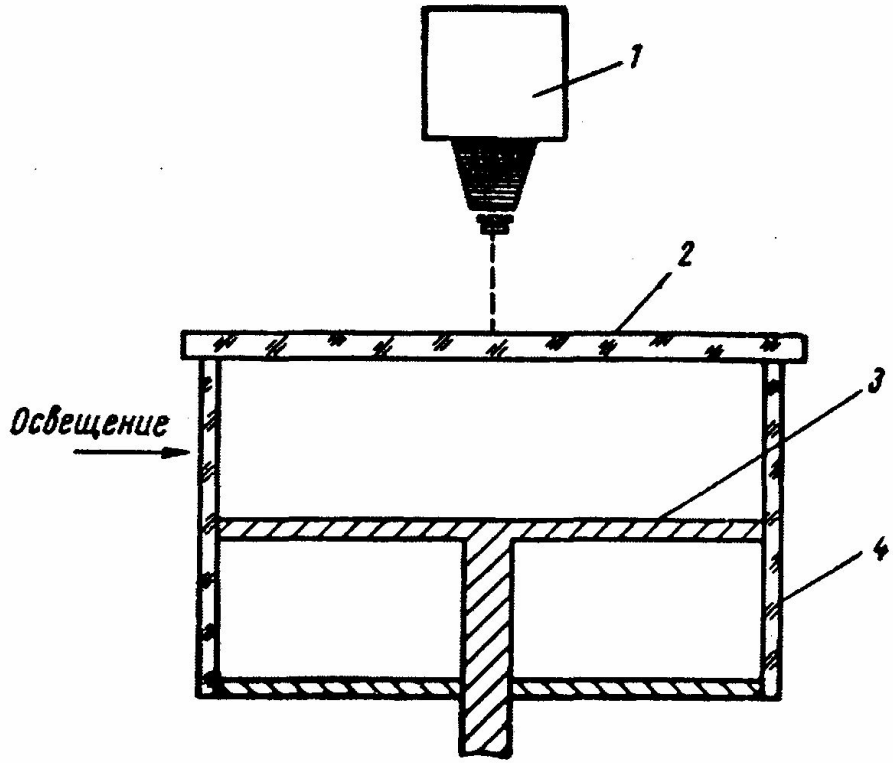
А снижение поверхностной энергии:

$$\sigma(q) = \sigma_0 - \frac{q^2}{32\pi^2\varepsilon\varepsilon_0 r^3}$$

Камера Вильсона

- Тогда при условии

$$\sigma_0 = \sigma(q)$$

барьер будет отсутствовать при любом пересыщении для капель радиуса

$$r_q = \left(\frac{q^2}{32\pi^2 \varepsilon \varepsilon_0 \sigma_0} \right)^{1/3}$$