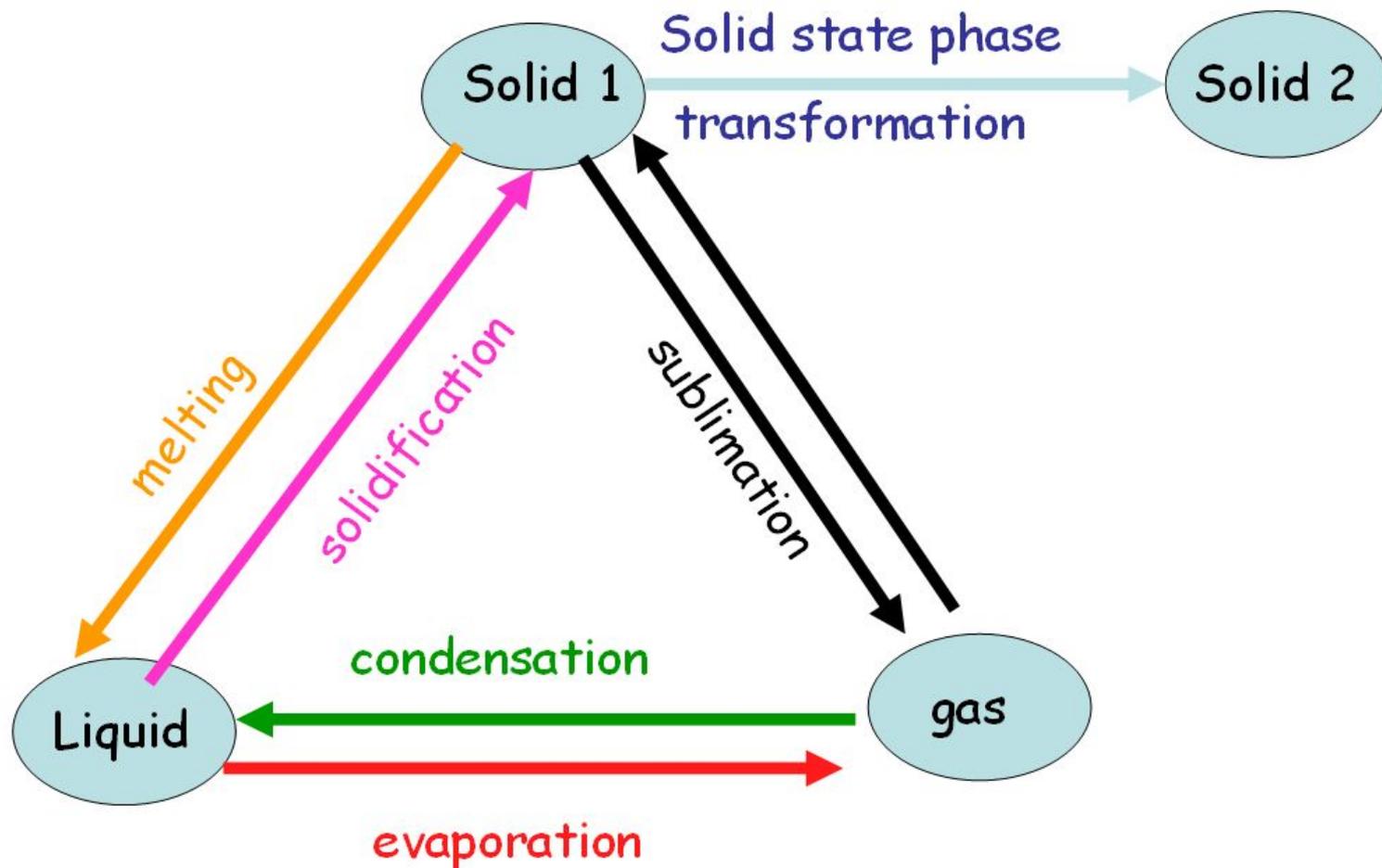


# Тема 1. Термодинамика фазовых превращений в однокомпонентных системах

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

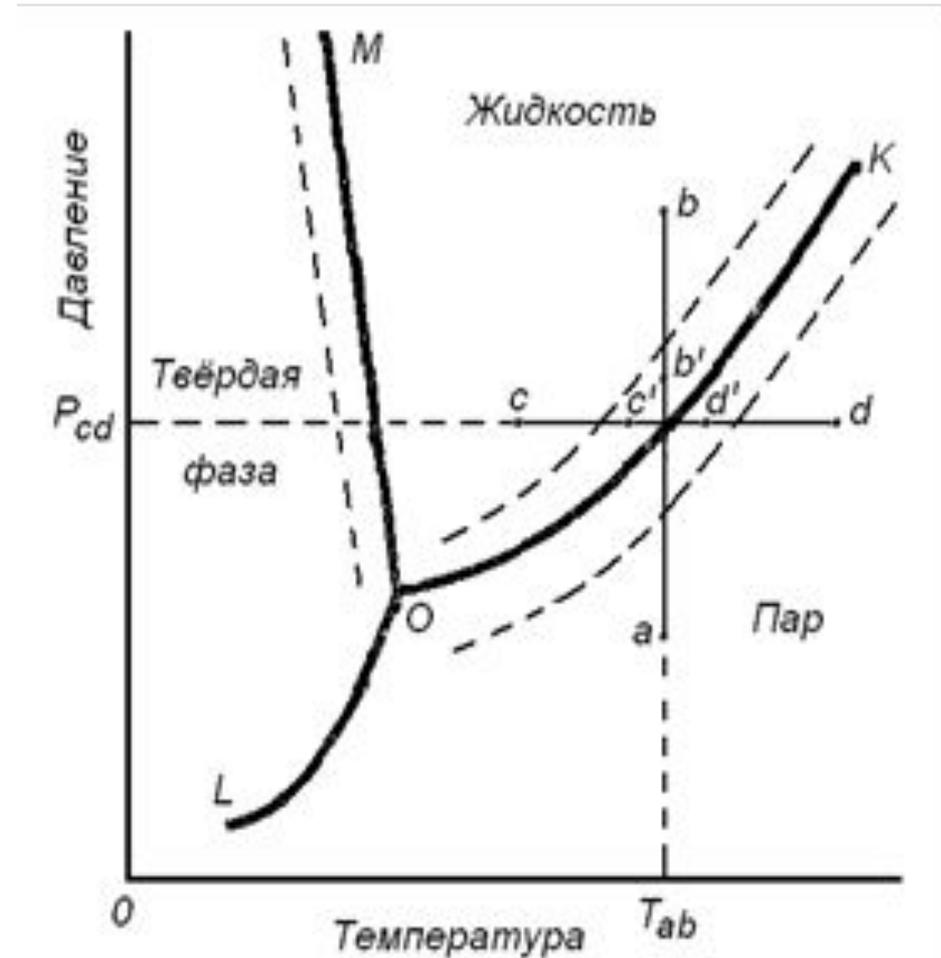
Е.Г. Калашников. Физико-химические основы нанотехнологий. Ульяновск, 2018.

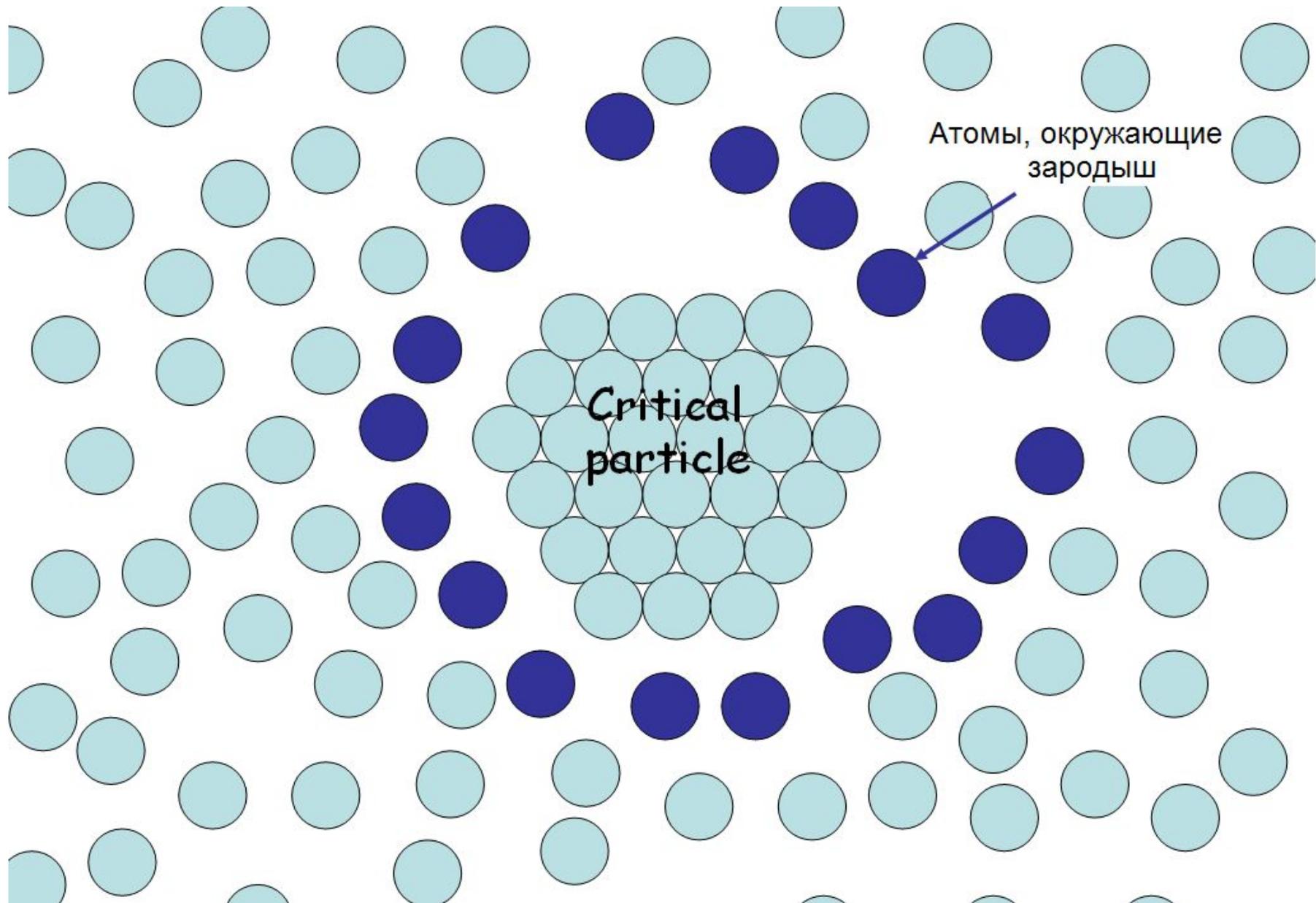
# Возможные фазовые превращения



# 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 OM - переохлажденной жидкости.





## Критический зародыш (сферический)

Изменение свободной энергии Гиббса  $\Delta G$  (**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

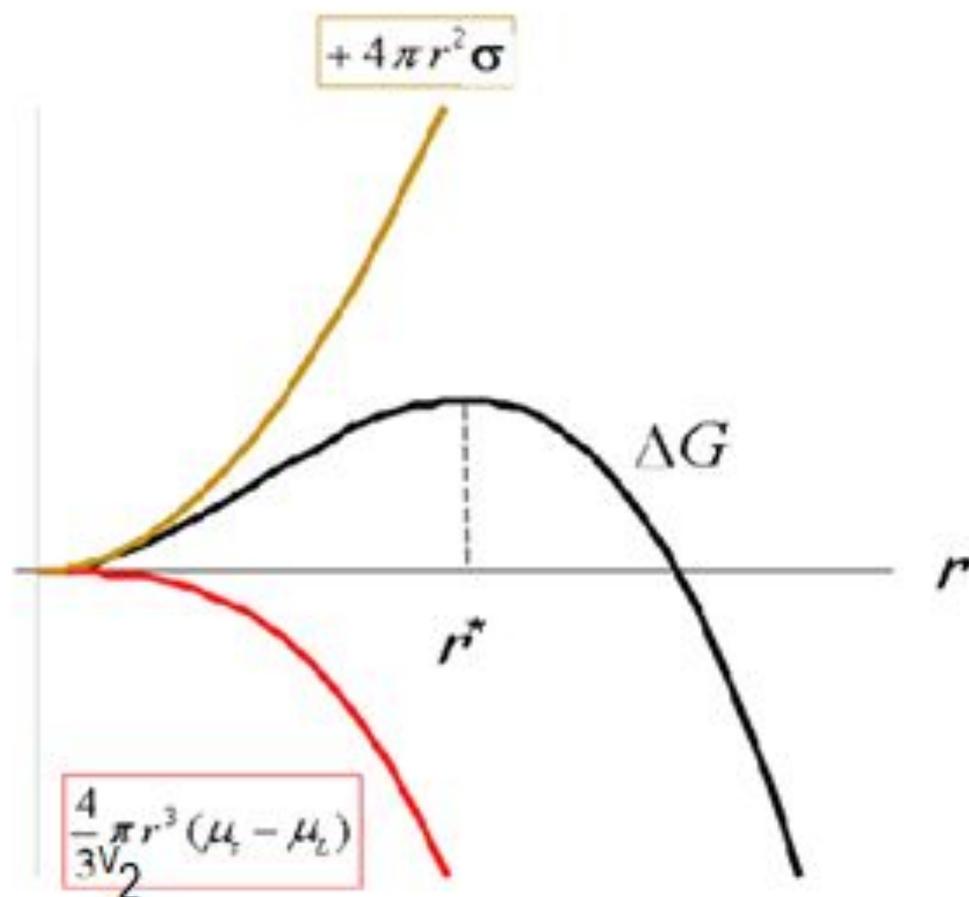
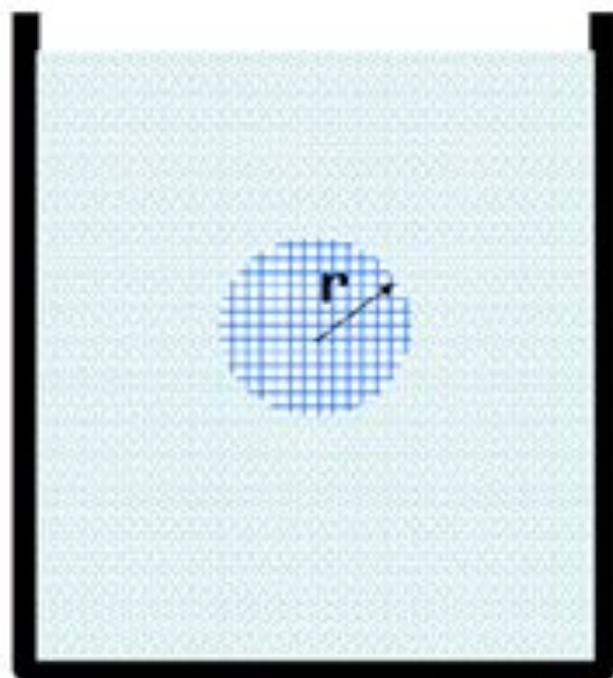
$$4\pi r^2 \sigma > 0$$

поверхности границ раздела =

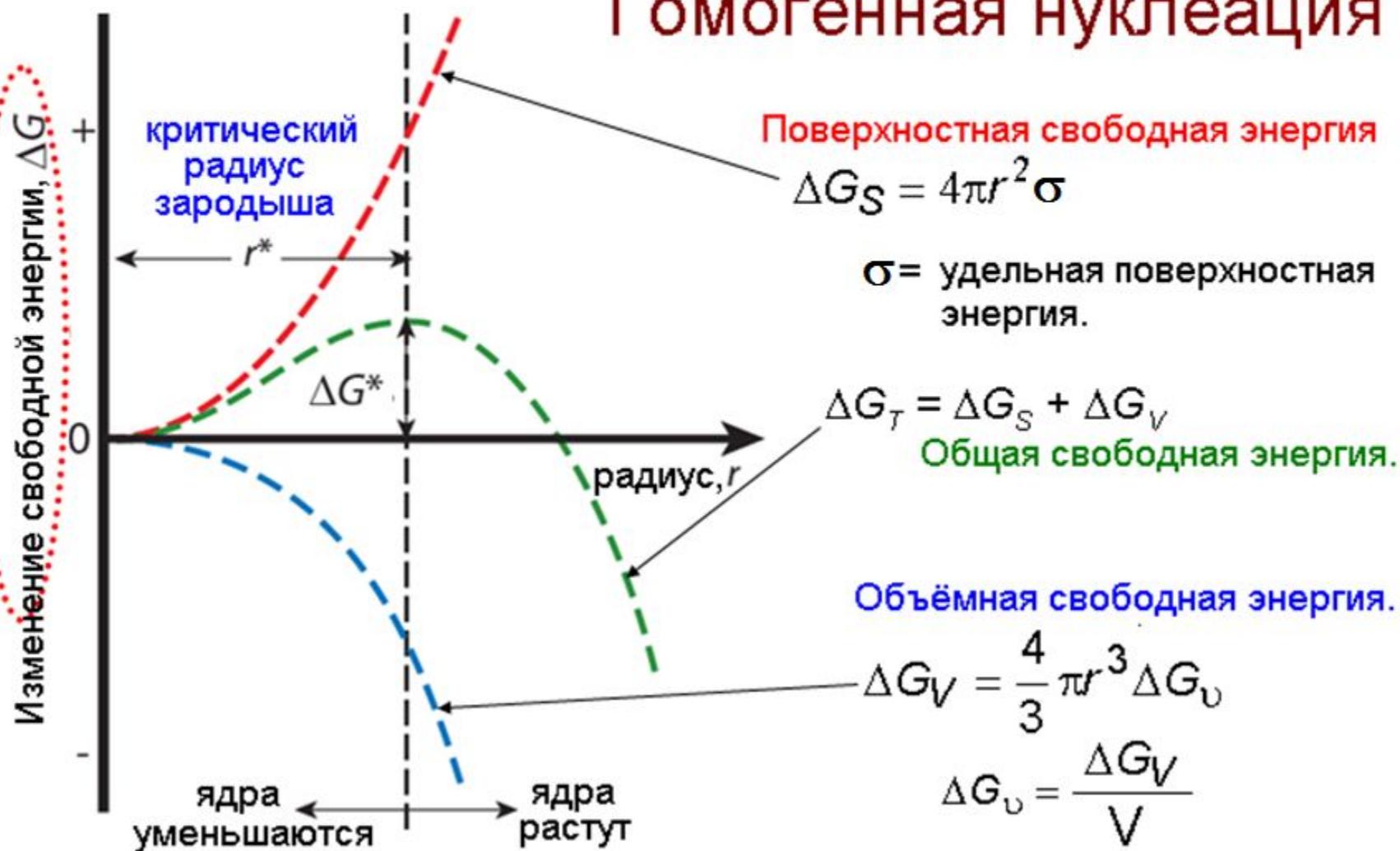
$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V$$

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

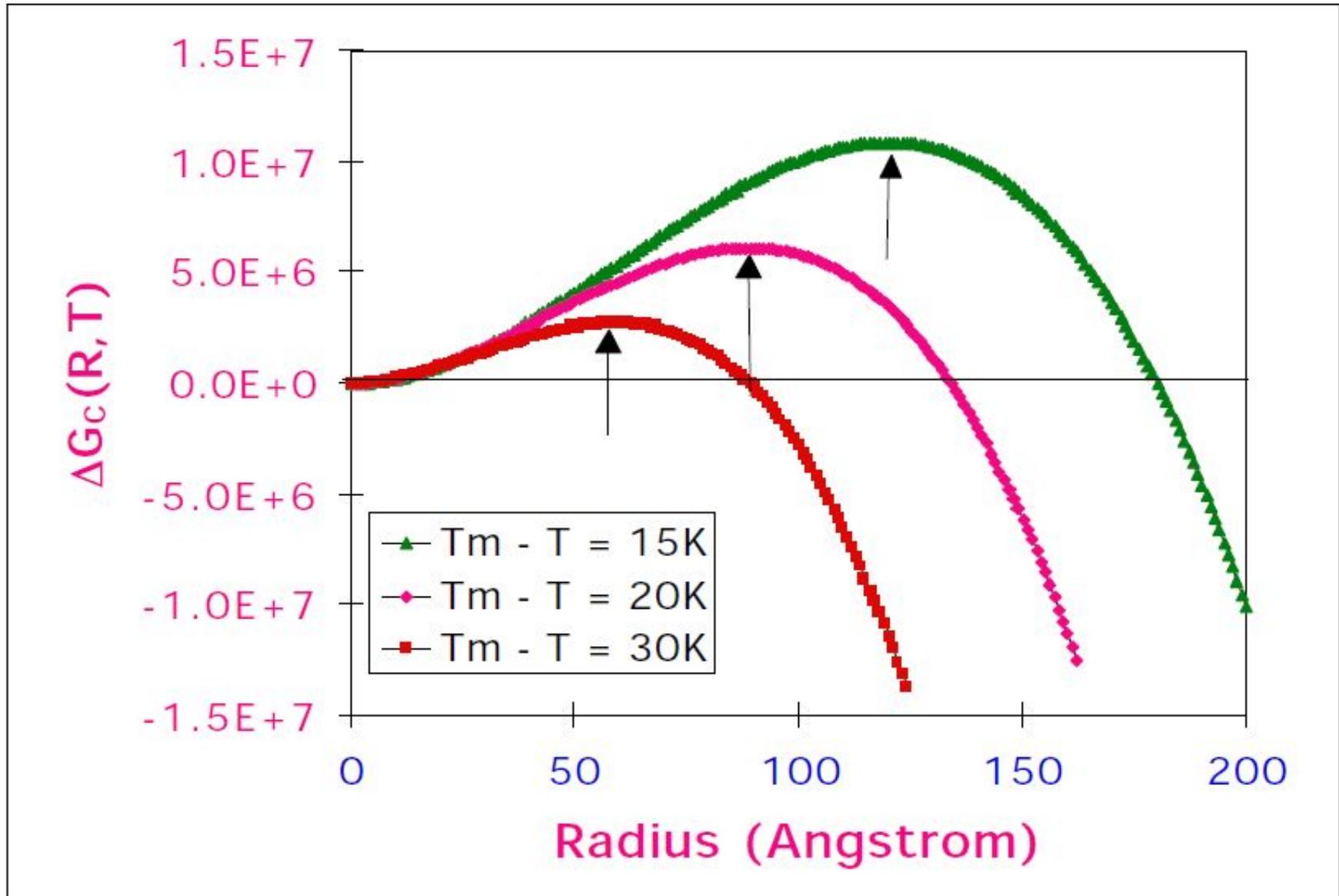
$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 (\mu_s - \mu_L) + 4\pi r^2 \sigma$$



# Гомогенная нуклеация

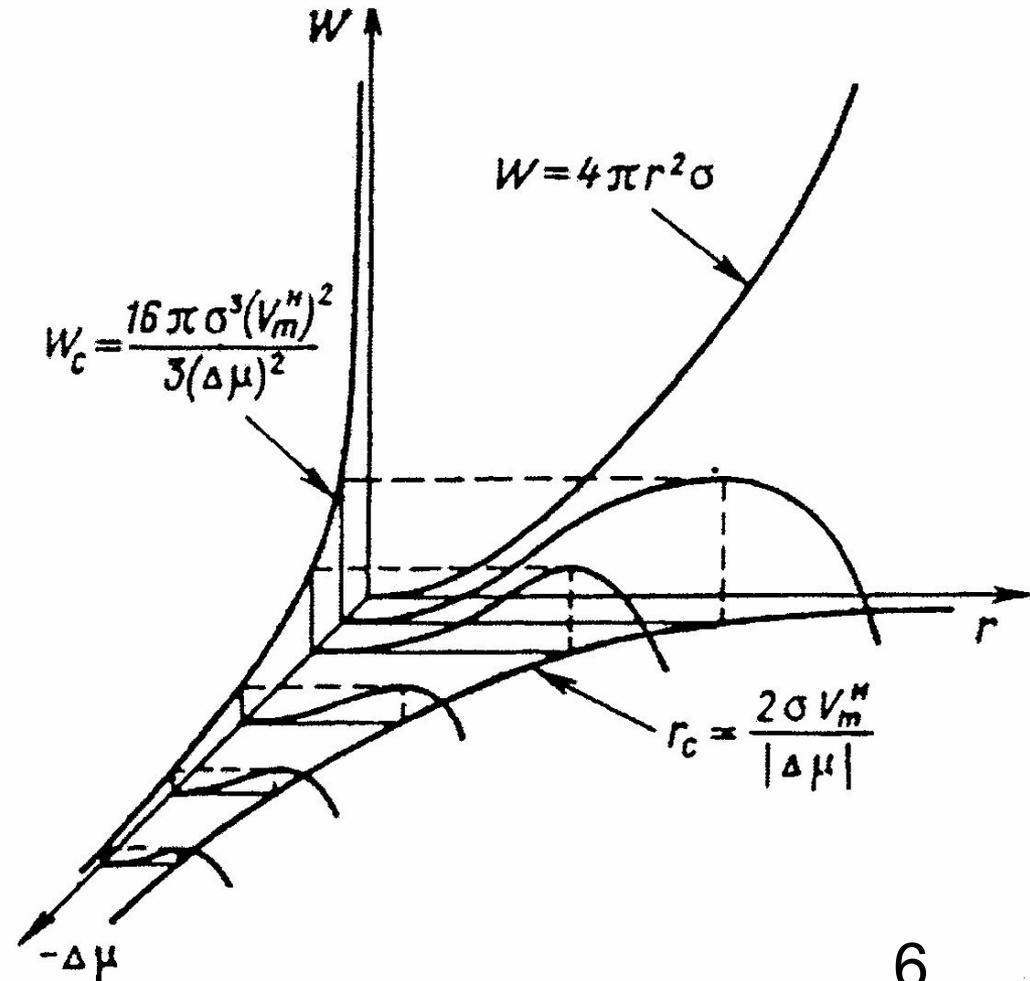


# Работа образования зародыша новой фазы в зависимости от радиуса и переохлаждения



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

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:

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

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

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,

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

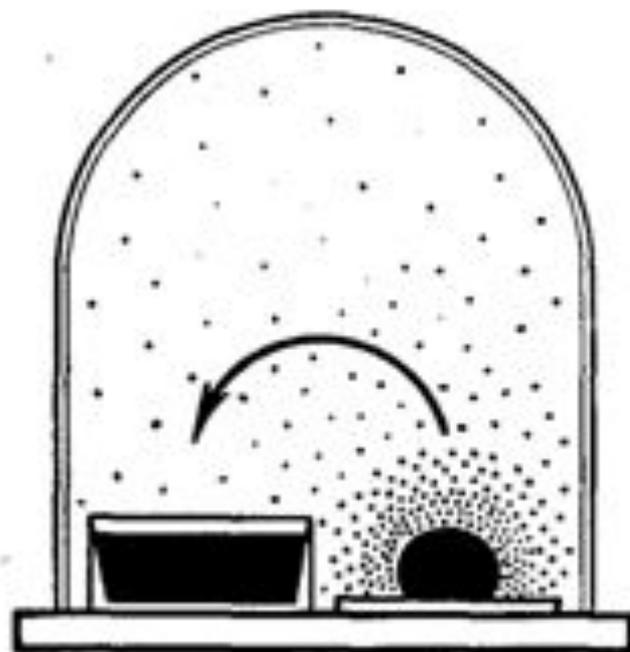
$$r_c = \frac{2\sigma v_2}{kT \ln(p_1 / p_0)} \quad (2.14)$$

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

## Формула Томсона (Кельвина)

Насколько давление над искривленной поверхностью  $p_1$  должно быть больше, чем над плоской поверхностью  $p_0$ , чтобы капля радиуса  $r$  находилась в равновесии с паром? Из (2.14) имеем:

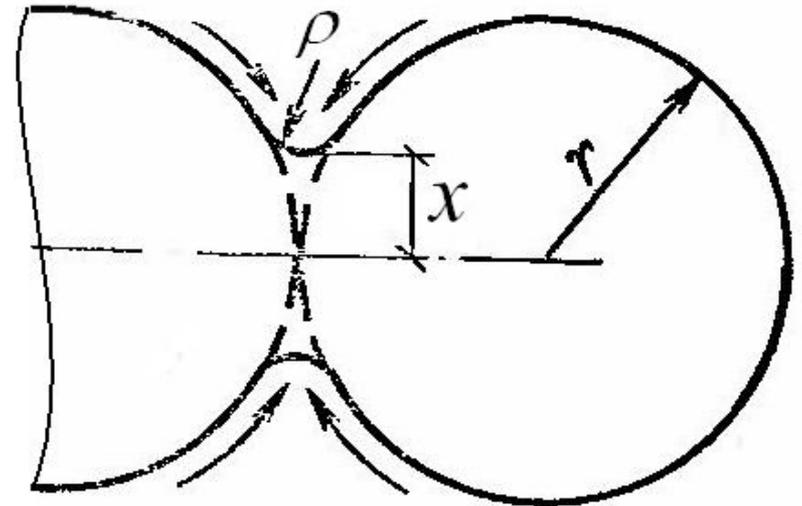
$$p_1(r) = p_0 \exp \frac{2\sigma v_2}{rkT}$$



Жидкость, испаряясь с поверхности капли, конденсируется в кювете

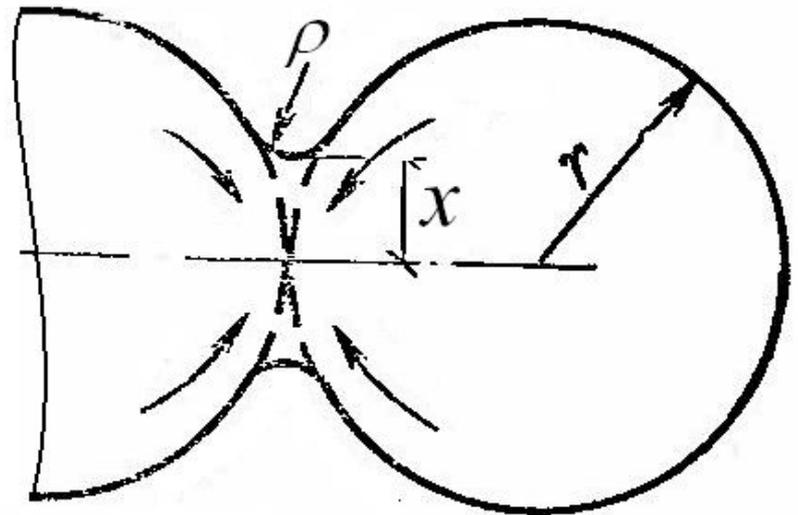
# Спекание частиц порошка через газовую фазу.

- Давление пара над частицей радиуса  $r$  больше, чем над плоской поверхностью, а в области перешейка контактирующих частиц с радиусом  $\rho$  (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:

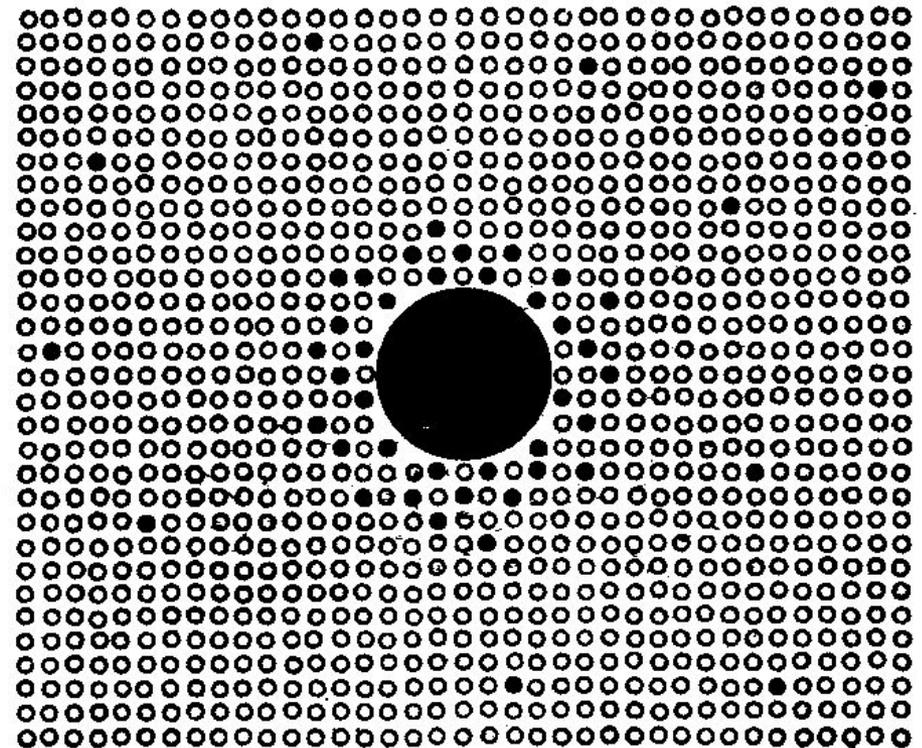
$$\Delta\mu = -kT \ln \frac{C_1}{C_0} \quad \Delta G_c = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3 v_2^2}{(kT \ln(C_1 / C_0))^2}$$

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

Это уравнение Оствальда-Фрейндлиха.

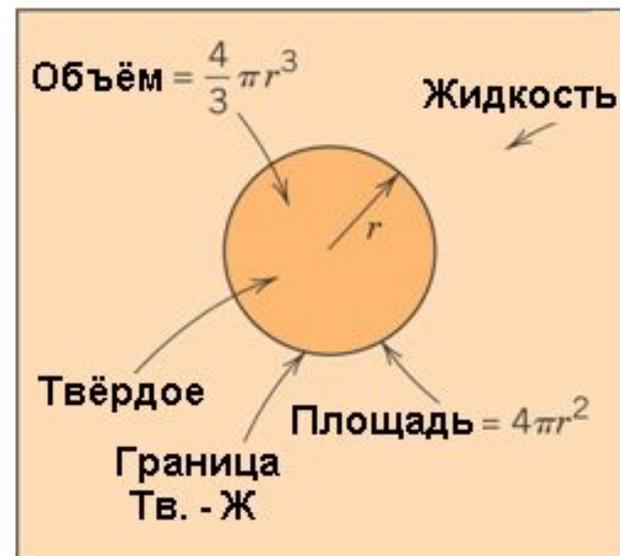
# Поры в кристалле

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  $\Delta G$  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  $\Delta G_V$  и 2) поверхностной свободной энергией границы этих фаз  $\Delta G_S$ .
- Переход одной фазы в другую требует времени.



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



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:

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

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

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

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

Напомним, что для любого фазового перехода

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

а для процесса кристаллизации

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

## Кристаллизация из расплава:

- Используя эти выражения, получим:

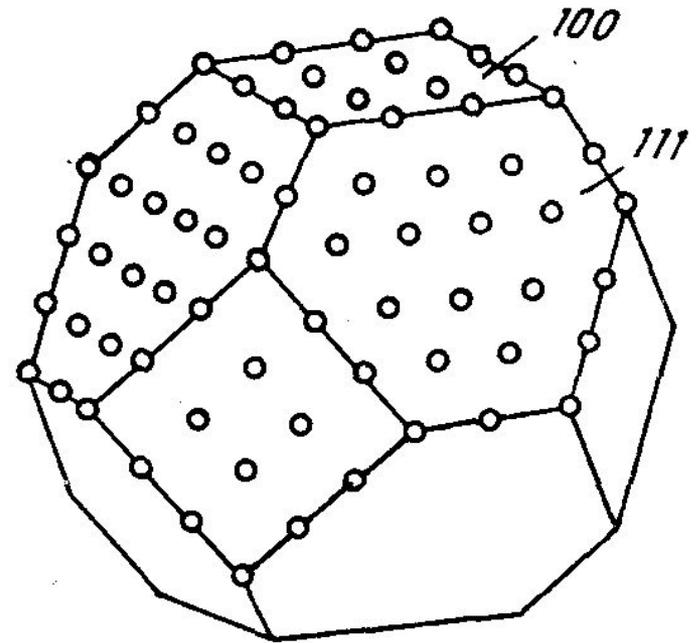
$$r_c = \frac{2\sigma v_2 T_m}{\Delta T \Delta h}, \quad \Delta G_c = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3 v_2^2 T_m^2}{(\Delta T \Delta h)^2}$$

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.

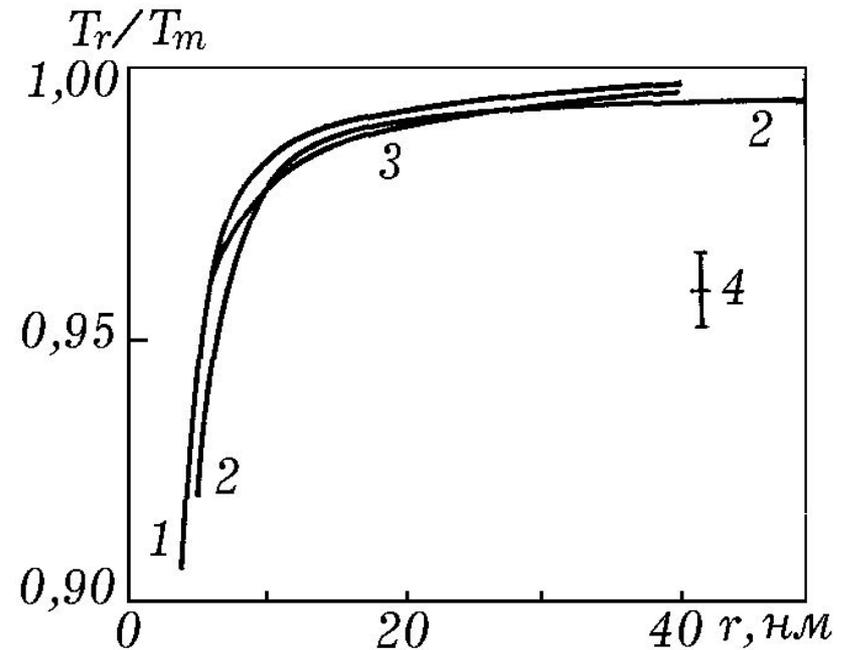
- В общем случае надо учитывать, что для кристаллов различные кристаллографические плоскости  $(hkl)$  имеют разные значения удельной поверхностной энергии на поверхности раздела кристалл - расплав



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

# Снижение температуры плавления ультрамалых частиц

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



# Гетерогенная нуклеация

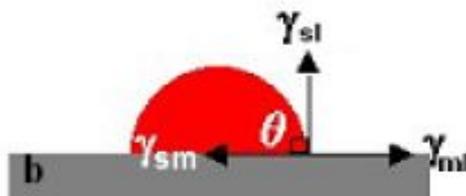
Калашников Е.Г., Калашников И.Е.  
Структурообразование сплавов и  
композиционных материалов. Теория и  
эксперимент. Lambert Academic Publishing.  
2012.

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.

Нет смачивания  
( $\theta = 180^\circ$ )



Частичное  
смачивание  
( $\theta = 90^\circ$ )

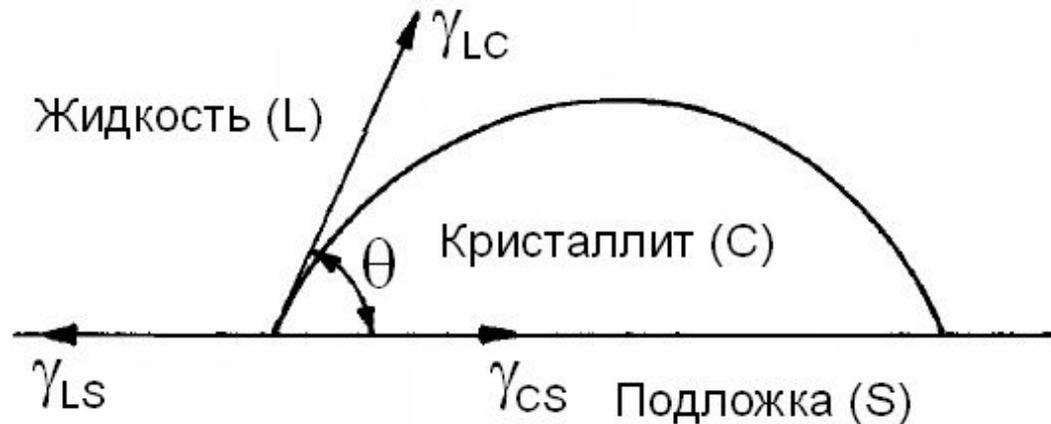


Полное  
смачивание  
( $\theta = 0^\circ$ )



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 уравниваются 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  $\Delta G$  при этом имеет вид:

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

где

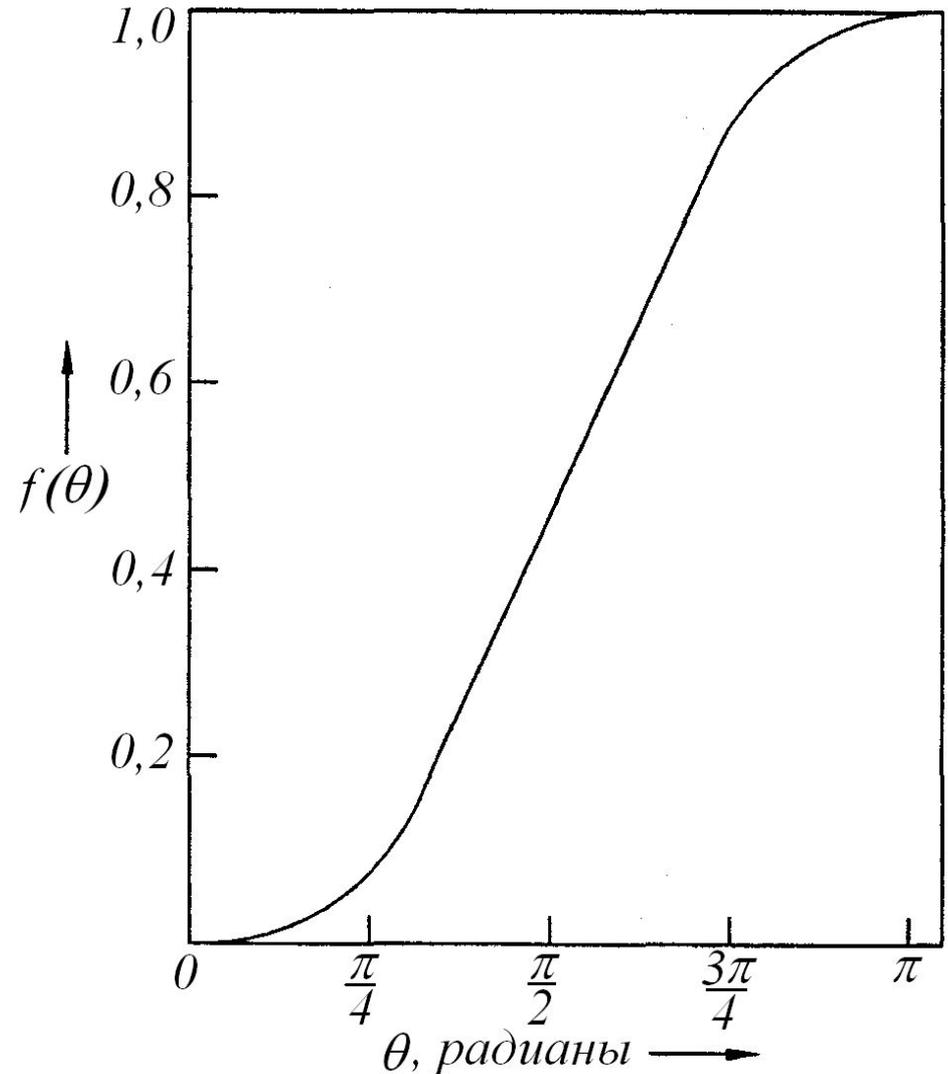
$$f(\theta) = (1/4)(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)$$

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

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

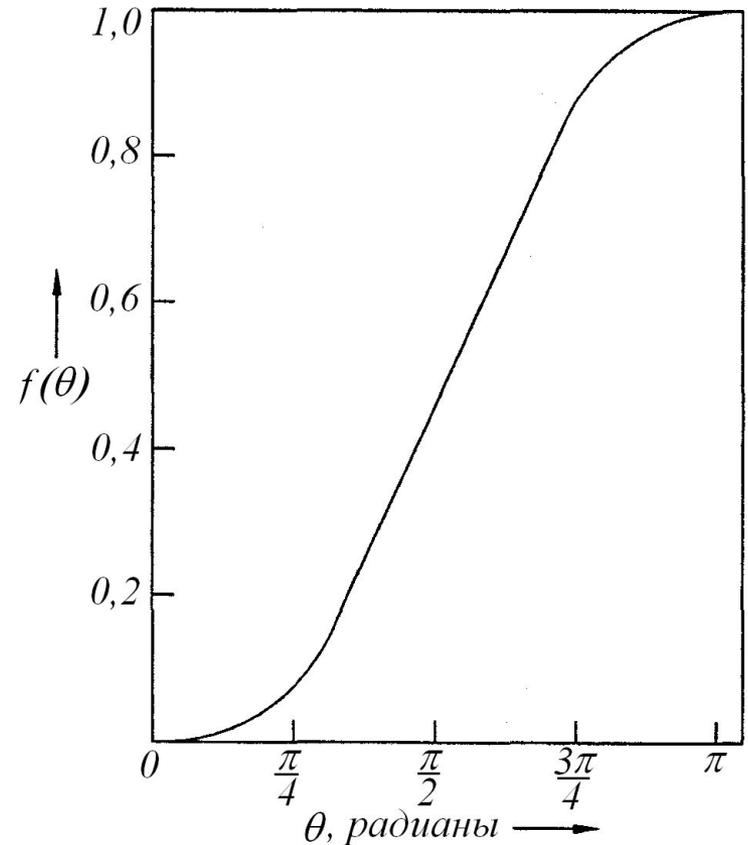
# Гетерогенное зарождение новой фазы

При полном не смачивании подложки жидкостью ( $\theta = 180^\circ$ ,  $\cos\theta = -1$ ),  $f = 1$  и зарождение новой фазы идёт так же, как в условиях гомогенной нуклеации.



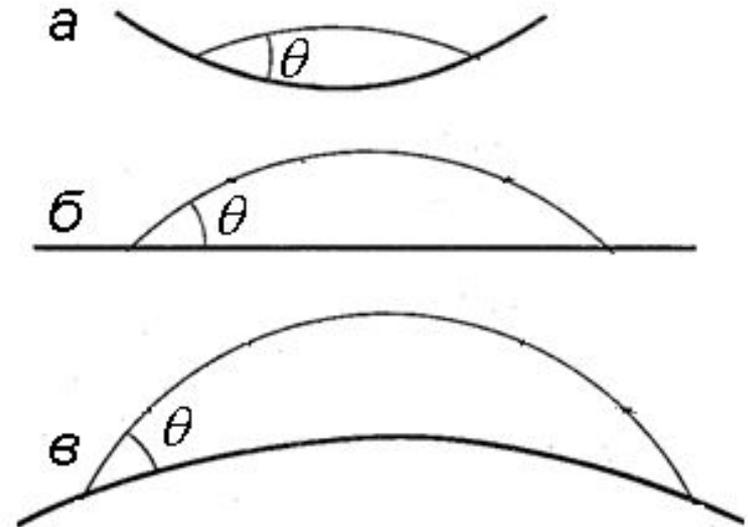
# Гетерогенное зарождение новой фазы

- При любой же степени смачивания ( $\theta < 180^\circ$ ) 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. При полном смачивании
- ( $\theta = 0^\circ$ ,  $\cos\theta = 1$ ) работа образования преципитата на стенке равна нулю.

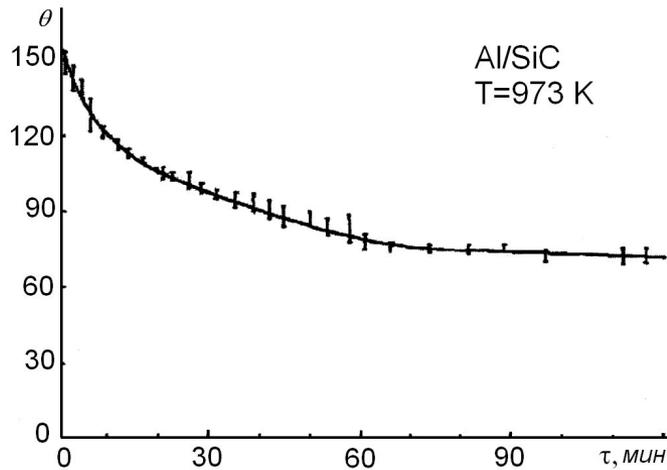


# Гетерогенное зарождение новой фазы

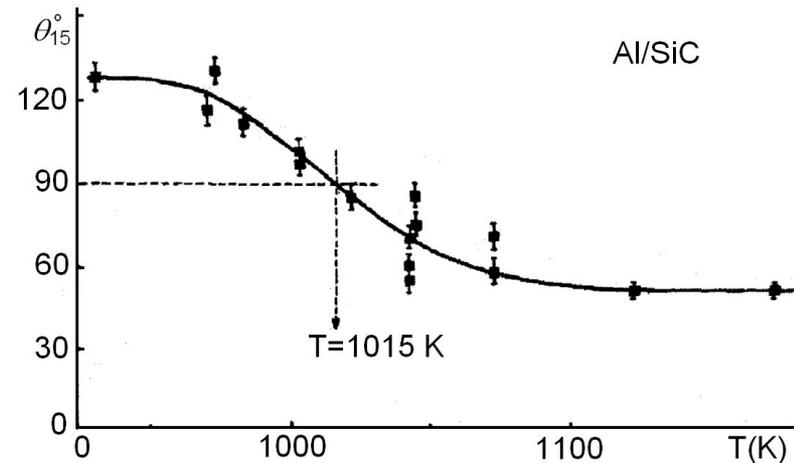
- Если поверхность затравки искривлена в масштабе, сравнимом с размерами зародыша, то объем критического зародыша будет зависеть от кривизны этой поверхности. Это видно на рис., где показаны зародыши с равными радиусами и равными краевыми углами, расположенные на подложках различной кривизны. Если форма 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 заряджения  $W_q$  сферической поверхности радиуса  $r$  зарядом  $q$  равна

$$W_q = \int_0^q \varphi dq = \int_0^q \frac{q dq}{C} = \int_0^q \frac{q dq}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} = \frac{q^2}{8\pi\epsilon\epsilon_0 r}$$

А снижение поверхностной энергии:

$$\sigma(q) = \sigma_0 - \frac{q^2}{32\pi^2\epsilon\epsilon_0 r^3}$$

# Камера Вильсона

- Тогда при условии

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

барьер будет отсутствовать при любом пересыщении для капель радиуса

$$r_q = \left( \frac{q^2}{32\pi^2 \epsilon \epsilon_0 \sigma_0} \right)^{1/3}$$

