

Процеси фазоутворення в аморфних та нанокристалічних системах

1. Система рівнянь для опису процесу гомогенного зародкоутворення в однокомпонентних та бінарних системах. Радіус та робота утворення критичного зародка, частота зародкоутворення, лінійна швидкість росту кристалів, об'ємна частка кристалічної фази.

- **Аморфні металеві сплави (АМС)** – це новий вид матеріалів, який характеризується відсутністю дальнього порядку у розміщенні атомів, що властивий кристалічним металам і сплавам
- **Вперше синтез АМС (металевих стекол)** був здійснений в 1960 році, коли швидким гартуванням розплаву було отримано аморфний сплав **Au-Si**.
- **Отримання аморфних сплавів** – це граничний випадок екстремального нерівноважного твердіння розплаву, що приводить до утворення однофазної системи, в якій, незалежно від концентрації компонентів, відсутня трансляційна симетрія в розташуванні атомів і яка має високу ступінь структурної однорідності.

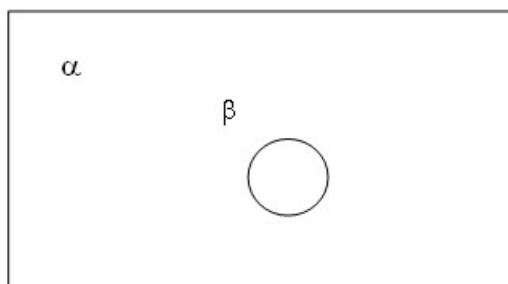
Розрізняють гомогенну та гетерогенну кристалізацію

КРИСТАЛІЗАЦІЯ	
ГОМОГЕННА	ГЕТЕРОГЕННА
Механізми утворення центрів кристалізації	
Центри кристалізації (кристалічні зародки) утворюються флуктуаційним шляхом , в „чистій системі”	Центрами кристалічних зародків є: окремі ділянки стінок тигля, домішкові частинки оксидів та інші забруднення
Спостерігається:	
у випадку швидкісного охолодження ($dT/dt \approx 10^4 - 10^6$ K/c)	під час повільного охолодження розплаву
При значному переохолодженні $\Delta T = T_p - T$	При незначному переохолодженні $\Delta T = T_p - T$

1. Гомогенна кристалізація однокомпонентної системи.

Розглянемо двофазну систему:

переохолоджена рідина (α -фаза) + зародок кристалічної фази (β -фаза).



Припустимо, що зародок кристалічної фази має сферичну форму з радіусом r та питомою поверхневою енергією σ .

G^α – термодинамічний потенціал Гіббса для рідкої фази;

G^β – термодинамічний потенціал Гіббса для кристалічної фази

причому, $G^\beta < G^\alpha$, тобто, $\Delta G^{\alpha-\beta} = G^\alpha - G^\beta > 0$.

Робота створення кристалічного зародка має дві складові:

1) роботу по створенню поверхні розділу двох фаз, тобто поверхневу складову роботи

$$A_1 = 4\pi r^2 \sigma; \quad (1)$$

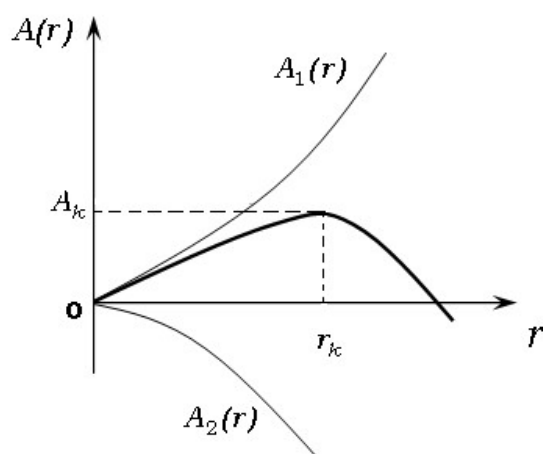
2) роботу, що пов'язана з переходом об'єму V майбутнього зародка кристалічної фази з α - в β - фазу

$$A_2 = \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\Delta G^{\alpha-\beta}}{V}. \quad (2)$$

Загальний вираз для роботи створення кристалічного зародка радіуса r у вигляді:

$$A(r) = A_1 - A_2 = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\Delta G^{\alpha-\beta}}{V}. \quad (3)$$

На рисунку наведена залежність роботи по створенню зародка кристалічної фази від його радіусу



З умови $dA/dr = 0$ легко знайти критичний радіус r_k кристалічного зародка та роботу A_k по створенню кристалічного зародка критичного радіусу :

$$r_k = \frac{2\sigma V}{\Delta G^{\alpha-\beta}},$$

$$A_k = \frac{16}{3} \pi \frac{\sigma^3 V^2}{(\Delta G^{\alpha-\beta})^2}. \quad (4)$$

Знайдемо $\Delta G^{\alpha-\beta}$ для переохолодженої однокомпонентної рідини.

За температури плавлення T_p маємо: $G^\alpha = G^\beta$.

Врахуємо явний вигляд виразів для G^α та G^β :

$$G^\alpha = H^\alpha - T_p S^\alpha, \quad G^\beta = H^\beta - T_p S^\beta,$$

$$\text{отримаємо } \Delta G^{\alpha-\beta} = H^\alpha - T_p S^\alpha - H^\beta - T_p S^\beta = \Delta H_0 - T_p \Delta S_0,$$

де $\Delta H_0 = H^\alpha - H^\beta$ – теплота плавлення металу,

$\Delta S_0 = S^\alpha - S^\beta$ – ентропія плавлення металу.

Оскільки при $T = T_p$ $\Delta G^{\alpha-\beta} = 0$, то

$$\Delta H_0 = T_p \Delta S_0. \quad (5)$$

За довільної температури $T < T_p$ маємо $G^\alpha \neq G^\beta$ і отримаємо

$$\Delta G^{\alpha-\beta} = G^\alpha - G^\beta = \Delta H - T \Delta S. \quad (6)$$

За малих переохолоджень, $\Delta T = T_p - T$, будемо вважати, що

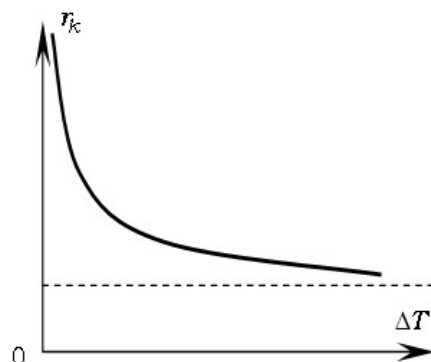
$$\Delta H \approx \Delta H_0 \quad \text{і} \quad \Delta S \approx \Delta S_0,$$

Тобто,

$$\Delta G^{\alpha-\beta} = \Delta H - T \Delta S = \Delta H_0 - T \Delta S_0 = \Delta H_0 - T \frac{\Delta H_0}{T_p} = \Delta H_0 \left(1 - \frac{T}{T_p} \right)$$

$$\Delta G^{\alpha-\beta} = \frac{T_p - T}{T_p} \cdot \Delta H_0 \quad (7)$$

Підставимо (7) у вираз $r_k = \frac{2\sigma V}{\Delta G^{\alpha-\beta}}$, отримаємо: $r_k = \frac{2\sigma VT_p}{\Delta T \Delta H_0}$.



З рисунку випливає, що

- 1) при збільшенні переохолодження ΔT величина r_k різко зменшується, при цьому зростає ймовірність виникнення зародка кристалічної фази флуктуаційним шляхом;
(область гомогенної кристалізації)
- 2) поблизу точки плавлення ($\Delta T=0$) величина r_k різко зростає, тому в цій області процес гетерогенного зародкоутворення є найбільш ймовірним.
(область гетерогенної кристалізації).

2. Кінетика гомогенного зародкоутворення.

Введемо поняття частоти зародкоутворення J

Частота зародкоутворення J – це кількість зародків, що виникають в одиниці об'єму за одиницю часу.

$$J = \frac{C}{\tau V} \exp\left(-\frac{A_k}{kT}\right), \quad (8)$$

де $\frac{C}{\tau V} = k_v$ – **кінетичний коефіцієнт гомогенного зародкоутворення**.

Вираз для k_v має вигляд

$$k_v = NZi_x^v,$$

де N – число частинок в одиниці об'єму розплаву;

$$Z = \left(\frac{A_k / kT}{3\pi n_x^2} \right)^{\frac{1}{2}} - \text{нерівноважний фактор Зельдовича};$$

n_x – число частинок в зародку;

i_x – число атомів на поверхні критичного зародка;

$v = v_0 e^{\frac{-E}{kT}}$ – частота переходу атомів із рідини в кристалічний зародок;

v_0 – частота коливань атомів, E – енергія активації дифузії.

Скористаємося формулою Ейнштейна для коефіцієнта самодифузії атомів:

$$D = a^2 v = D_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right),$$

де a – середній діаметр частинок, $D_0 = a^2 v_0$, а також врахуємо, що за оцінками $Z \cong 10^{-2}$, $i_x \cong 10^2$, тобто $Zi_x = 1$.

Із врахуванням зазначеного

$$k_V = \frac{ND}{a^2}.$$

Розрахунки величини k_V дають для металів такі його значення $k_V = 10^{38} \dots 10^{39} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$.

Остаточний вигляд формули для обчислення частоти зародкоутворення при гомогенній кристалізації

$$J = \frac{ND}{a^2} \exp\left(-\frac{A_k}{kT}\right). \quad (9)$$

$$A_k = \frac{16}{3} \pi \frac{\sigma^3 V^2}{(\Delta G^{\alpha-\beta})^2}$$

З аналізу формули (13) випливає, що для металів

при $T \rightarrow T_p$ і при $T < 0,5T_p$ маємо $e^{\frac{-A_k}{kT}} \rightarrow 0$,

а функція $e^{\frac{-A_k}{kT}}$ приймає максимальне значення при $T = 0,7T_p$.

Таким чином, максимальна інтенсивність процесу гомогенного зародкоутворення відбувається при переохолодженні рідини до температури порядку $T = 0,7T_p$.

ЛІНІЙНА ШВИДКІСТЬ РОСТУ КРИСТАЛІВ

У загальному випадку формула для лінійної швидкості росту кристалів має вигляд

$$U = \frac{D}{a} \left(1 - \exp\left(-\frac{\Delta G^{\alpha-\beta}}{RT}\right) \right). \quad (10)$$

Для однокомпонентних систем $\Delta G^{\alpha-\beta} = \Delta \mu^{\alpha-\beta}$

1) При $\Delta G^{\alpha-\beta} \ll RT$, тобто при невеликих переохолодженнях рідини експоненту в рівнянні (10) можна розкласти в ряд.

У результаті отримаємо

$$U = \frac{D}{RT} \cdot \frac{\Delta G^{\alpha-\beta}}{a}, \quad (11)$$

Враховуючи (7), вираз (11) можна переписати у вигляді

$$U = \frac{D}{RT} \cdot \frac{\Delta H_0}{a} \cdot \frac{T_p - T}{T_p}, \quad (12)$$

звідки випливає, що при $T \approx T_p$ матимемо $U \rightarrow 0$.

2) За значних переохолоджень $\Delta G^{\alpha-\beta} \gg RT$ в рівнянні (10) можна знехтувати другим доданком.

Тоді вираз для U матиме вигляд

$$U = \frac{D_0}{a} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (13)$$

Таким чином, за значних переохолоджень величина лінійної швидкості росту кристалів визначається лише коефіцієнтом дифузії.

Коефіцієнт дифузії за температур $T < 0,5T_p$ малий, і в цій області $U \rightarrow 0$.

Для металів максимум функції $U(T)$ відповідає температурі $T \approx 0,8T_p$.

Об'ємна частка кристалічної фази

При вивченні кінетики кристалізації важливою характеристикою є об'ємна частка кристалічної фази:

$$X(t) = \frac{V_{cr}(t)}{V_0}, \quad (14)$$

де V_{cr} – об'єм кристалічної фази; V_0 – об'єм зразка в початковий момент кристалізації

Зміну об'єму кристалічної фази за час dt можна надати у вигляді

$$dV_{cr}(t) = JV(t) \frac{4}{3} \pi (Ut)^3 dt, \quad (15)$$

де $V(t) = V_0 - V_{cr}(t)$.

$$dX(t) = \frac{dV_{cr}(t)}{V_0} = \frac{JV(t) \frac{4}{3} \pi (Ut)^3 dt}{V_0} = \frac{J(V_0 - V_{cr}(t)) \frac{4}{3} \pi (Ut)^3 dt}{V_0} =$$

$$= J(1 - X(t)) \frac{4}{3} \pi (Ut)^3 dt$$

$$dX(t) = \frac{dV_{cr}(t)}{V_0} = J(1 - X(t)) \frac{4}{3} \pi (Ut)^3 dt$$

Інтегруємо останнє рівняння за умови, що U та J не залежать від часу, отримуємо

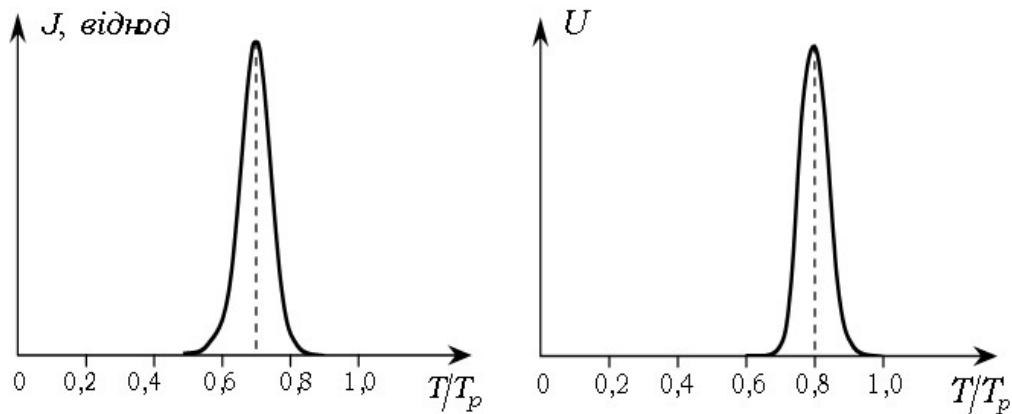
$$\begin{aligned} \frac{dX(t)}{1 - X(t)} &= \frac{4}{3} J \pi (Ut)^3 dt \\ \ln|1 - X(t)| &= -\frac{4}{3} J U^3 \frac{t^4}{4} \\ X(t) &= 1 - \exp\left(-\frac{JU^3\pi}{3} t^4\right) \end{aligned} \quad (16)$$

У разі малого часу переохолодження, тобто, за умови так званого швидкісного гартування, другий доданок в (16) можна розкласти в ряд і вираз для $X(t)$ набуває вигляду:

$$X(t) = \frac{\pi}{3} J U^3 t^4 \quad (17)$$

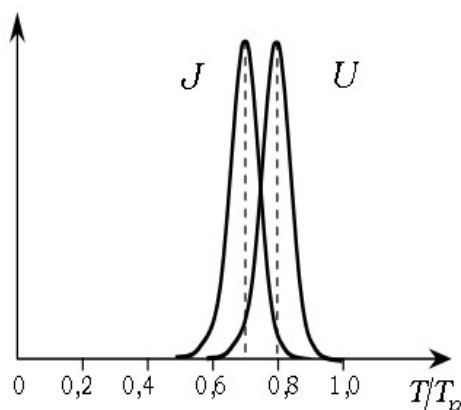
Отже, об'ємна частка кристалічної фази визначається добутком двох функцій: частоти зародкоутворення і лінійної швидкості росту кристалічних зародків.

Максимуми цих функцій на температурній шкалі зсунуті один відносно одного: максимум $J(t)$ припадає на $T \approx 0,7T_p$, а максимум $U(t)$ – на $T \approx 0,8T_p$.



Добуток цих двох функцій дає найбільший внесок у величину об'ємної частки кристалічної фази в області температур, де ці дві функції перетинаються.

найінтенсивніше процес гомогенної кристалізації відбувається в інтервалі температур $0,7T_p < T < 0,8T_p$.



3. Гомогенна кристалізація бінарних систем.

Загальний вираз для роботи утворення зародка при гомогенній кристалізації в **бінарному сплаві** має вигляд:

$$A = A_1 + A_2 + A_3,$$

$$A_3 = A_{\text{конц}}$$

Третій доданок у виразі для роботи пов'язаний з флуктуаціями концентрації в області утворення сферичного зародку.

Роботу утворення зародка, пов'язану з флуктуацією концентрації $A_{\text{конц}}$, запишемо у вигляді:

$$A_{\text{конц}} = \Delta G = \frac{4}{3} \pi \frac{r^3}{V_0} 2 \left| \Delta G^{\alpha-\alpha} \right|,$$

де r – радіус зародка кристалічної фази.

**Загальний вираз для роботи утворення зародка
при гомогенній кристалізації в бінарному сплаві:**

$$A(r) = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4}{3} \pi \frac{r^3}{V_0} \Delta G^{\alpha-\beta} + \frac{4}{3} \pi \frac{r^3}{V_0} 2 \left| \Delta G^{\alpha-\alpha} \right|. \quad (17)$$

Функція $A(r)$ має максимум.

З умови $dA/dr = 0$ знаходимо:

$$r_k(C_2) = \frac{2\sigma V_0}{\left(\Delta G^{\alpha-\beta}(C_2) - 2 \left| \Delta G^{\alpha-\alpha}(C_2) \right| \right)}, \quad (18)$$

$$A_k(C_2) = \frac{16}{3} \pi \frac{\sigma^3 V_0^2}{\left(\Delta G^{\alpha-\beta}(C_2) - 2 \left| \Delta G^{\alpha-\alpha}(C_2) \right| \right)^2}. \quad (19)$$

$$\Delta G^{\alpha-\beta}(C_2) = \Delta G^{\alpha}(C_2) - \Delta G^{\beta}(C_2),$$

$$\Delta G^{\alpha-\alpha}(C_2) = \Delta G^{\alpha}(C_2) - \Delta G^{\alpha}(C_{20}).$$

$\Delta G^{\alpha}(C_2)$ та $\Delta G^{\beta}(C_2)$ – концентраційна залежність відносної інтегральної вільної енергії в двох фазах;

C_{20} – початкова концентрація другого компонента в α -фазі (переохолоджена рідина, аморфна фаза);

C_2 – довільна концентрація другого компонента в α - та β -фазах.

Частота зародкоутворення у випадку бінарних сплавів

Вводиться як функція розподілу кристалічних зародків, що виникають, за значеннями концентрації

$$J'_{\beta} = dJ_{\beta} / dC_2 = k_V \exp \left[- \frac{A_k(C_2)}{kT} \right],$$

де k_V – кінетичний коефіцієнт.

Частота зародкоутворення в усій області концентрацій 2-го компонента для β - фази

$$J_{\beta} = \int_0^1 J'_{\beta}(C_2) dC_2.$$

Сумарну частоту зародкоутворення кристалів різного сорту J запишемо у вигляді

$$J = \sum_{i=1}^{\infty} J_i ,$$

де k – число стабільних та метастабільних кристалічних фаз, що виникають під час кристалізації в бінарній системі.

Для опису процесу гомогенної кристалізації в бінарних сплавах використовуємо вирази:

- для кінетичного коефіцієнту:

$$k_V = \frac{ND}{a^2} ,$$

де N – число атомів в одиниці об'єму; a – атомний діаметр; D – коефіцієнт дифузії;

- для лінійної швидкості росту кристалів i -ої фази U :

$$U_i = \frac{D}{a} \left(1 - \exp \left(- \frac{\Delta G^{\alpha-i} - |\Delta G^{\alpha-\alpha}|}{RT} \right) \right) .$$