

**Εισαγωγή στην πυρηνοποίηση.** <http://users.auth.gr/~paloura/>

**Αντικείμενο**

**Ομο- & ετερογενής πυρηνοποίηση: αρχικά στάδια ανάπτυξης υλικών ή σχηματισμού νέας φάσης.**

**Ομογενής πυρηνοποίηση:** αυθόρμητος σχηματισμός στερεών πυρήνων κατά τη διάρκεια της ψύξης τήγματος από την  $T_m$ .

Ο μαθηματικός φορμαλισμός της **ετερογενούς πυρηνοποίησης** στηρίζεται σε αυτόν της ομογενούς.

**Το βιβλίο!!!!:**

**Phase transformations in metals and alloys”**

**D.A. Porter & K.E. Easterling, Van Nostrand Reinhold UK (υπάρχει και 3<sup>η</sup> έκδοση)**

**Γιατί μας ενδιαφέρει η ετερογενής πυρηνοποίηση?**

**Ευρύτατο φάσμα τεχνολογικών εφαρμογών**

- ⇒ Διεπιφάνειες υγρού/στερεού (π.χ. ανάπτυξη υλικών όγκου ή λεπτών υμενίων).
- ⇒ Διεπιφάνειες στερεού/ατμού (π.χ. χημική εναπόθεση αμών)
- ⇒ Διεπιφάνειες διαφόρων φάσεων στα στερεά
- ⇒ Μετανάστευση διεπιφανειών και ανάπτυξη νέων φάσεων.

**Στόχος**

- **Εισαγωγή** στις έννοιες του **κρίσιμου πυρήνα** με ακτίνα  $r^*$  και της κρίσιμης ενέργειας  $G^*$  για σχηματισμό πυρήνων.
- **Υπολογισμός** των  $r^*$  και  $\Delta G^*$  συναρτήσει της θερμοκρασίας ( $T_m - \Delta T$  όπου το  $\Delta T$  ονομάζεται undercooling).

**Απαραίτητες  
έννοιες**

- Ελεύθερη ενέργεια G
- Εντροπία S
- Ενθαλπία H
- Θερμοδυναμική ισορροπία

**Φάση ενός  
συστήματος**

- Μέρος ενός συστήματος που έχει ομογενείς ιδιότητες & χημική σύσταση.
- Μία φάση μπορεί να αποτελείται από περισσότερα του ενός συστατικά που σχηματίζουν στερεό διάλυμα, π.χ. κράματα Cu-Ni.

**Οι αλλαγές φάσης (υπό σταθ. P & V) “οδηγούνται” από την χαμηλότερη ελεύθερη ενέργεια κατά Gibbs της τελικής κατάστασης.**

⇒  $G=H-TS$ , όπου H=ενθαλπία & S= εντροπία

**G** : μέτρο της σχετικής σταθερότητας του συστήματος & της ικανότητας του να παράγει έργο.

⇒  $S=k \ln \omega$  όπου  $\omega$  το πλήθος των διακριτών διευθετήσεων των ατόμων/μορίων που συνιστούν τη φάση.

**S** : μέτρο της αταξίας στο σύστημα

⇒  $H=E+PV$  : μέτρο του θερμικού περιεχομένου του συστήματος (στα στερεά  $H \cong E$ ).

⇒  $E = \sum E_{kin} + \sum E_{dyn}$  η εσωτερική ενέργεια του συστήματος

- $E_{kin}$        $\Rightarrow$  Στερεά & υγρά: δονήσεις ατόμων  
 $\Rightarrow$  Υγρά & αέρια: μετατόπιση & περιστροφή ατόμων & μορίων.
- $E_{dyn}$        $\Rightarrow$  Αλληλεπιδράσεις & δεσμοί μεταξύ ατόμων.

**Σύστημα σε θερμοδυναμική ισορροπία  $\Rightarrow$**

η οδηγός δύναμη  $\Delta G$  για αντίδραση (χημική ή αλλαγή φάσης) είναι  $\Delta G=0$   
 $\Rightarrow$  σύστημα σταθερό για  $t \rightarrow \infty$

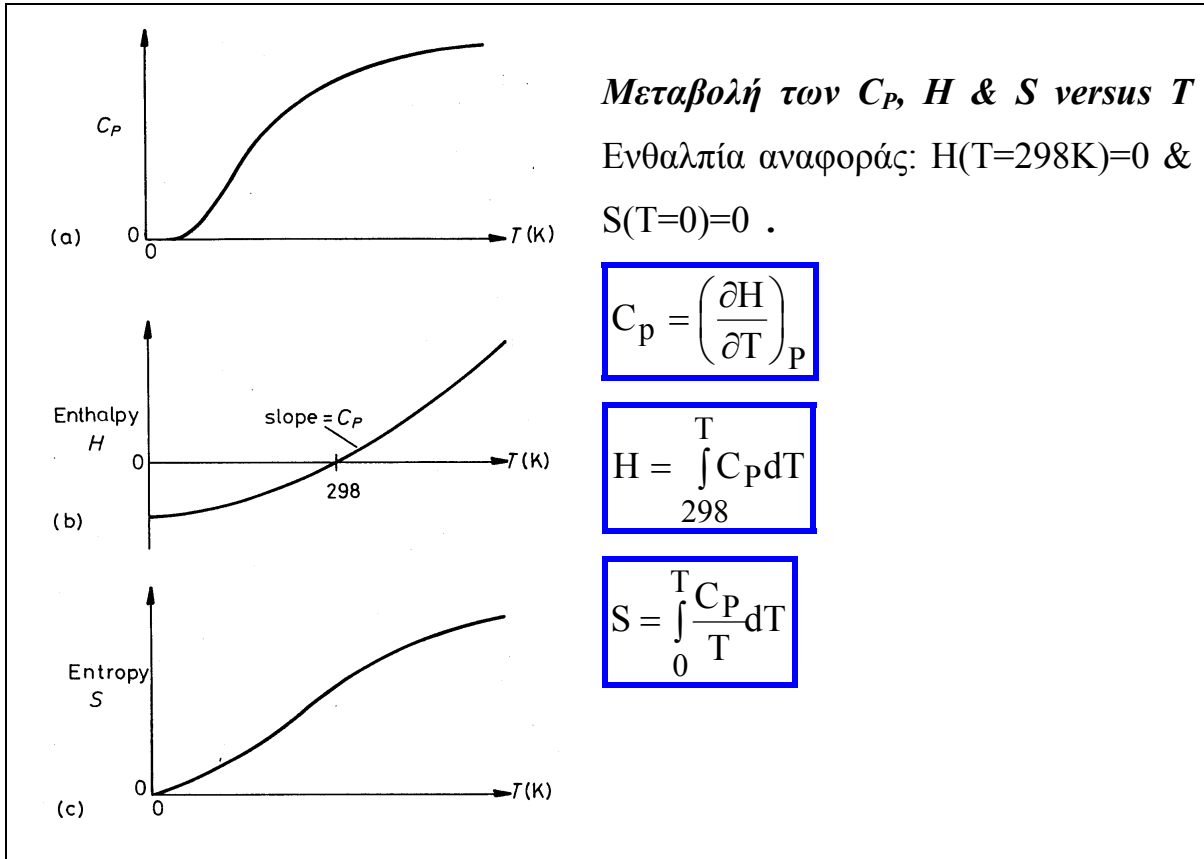
**Κριτήριο για αλλαγή φάσης:**  $\Delta G = G_{fin} - G_{ini} < 0$ . Η ταχύτητα αλλαγής φάσης καθορίζεται από την κινητική της “αντίδρασης”.

- **Χαμηλές T:** σταθερή η στερεά φάση όπου οι δεσμοί είναι σταθεροί και  $E_{int} \rightarrow E_{min}$ .
- **Υψηλές T :** κυριαρχεί ο όρος  $-TS \Rightarrow$  σταθερές οι L και V φάσεις.
- **Υψηλή P :** ευνοούνται οι φάσεις με μικρό όγκο.
- **Intensive ιδιότητες:** ανεξάρτητες του μεγέθους του συστήματος, π.χ. P, T.
- **Extensive ιδιότητες:** ανάλογες της ποσότητας του υλικού στο σύστημα π.χ. V, E, H, S, G (μονάδες/mole)

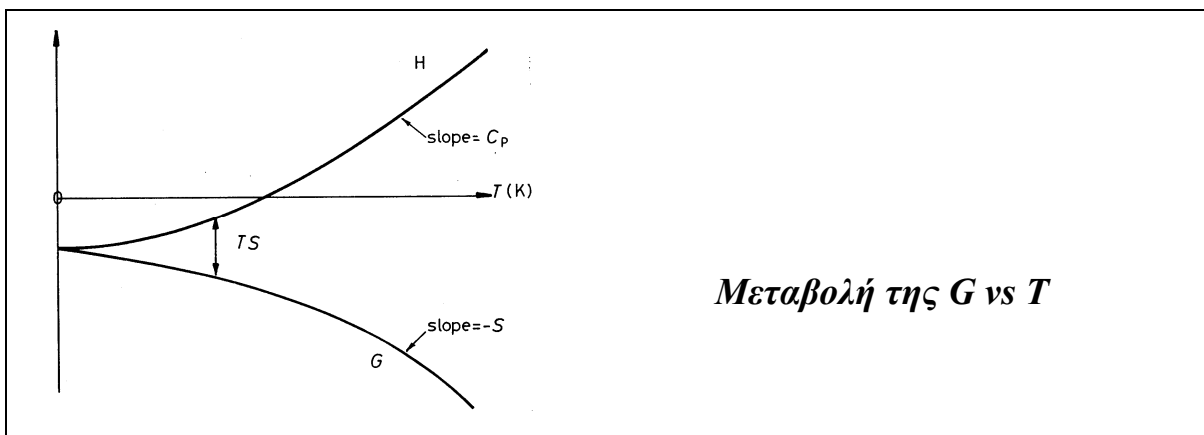
**Υπολογισμός της G(T) σε σύστημα ενός συστατικού.**

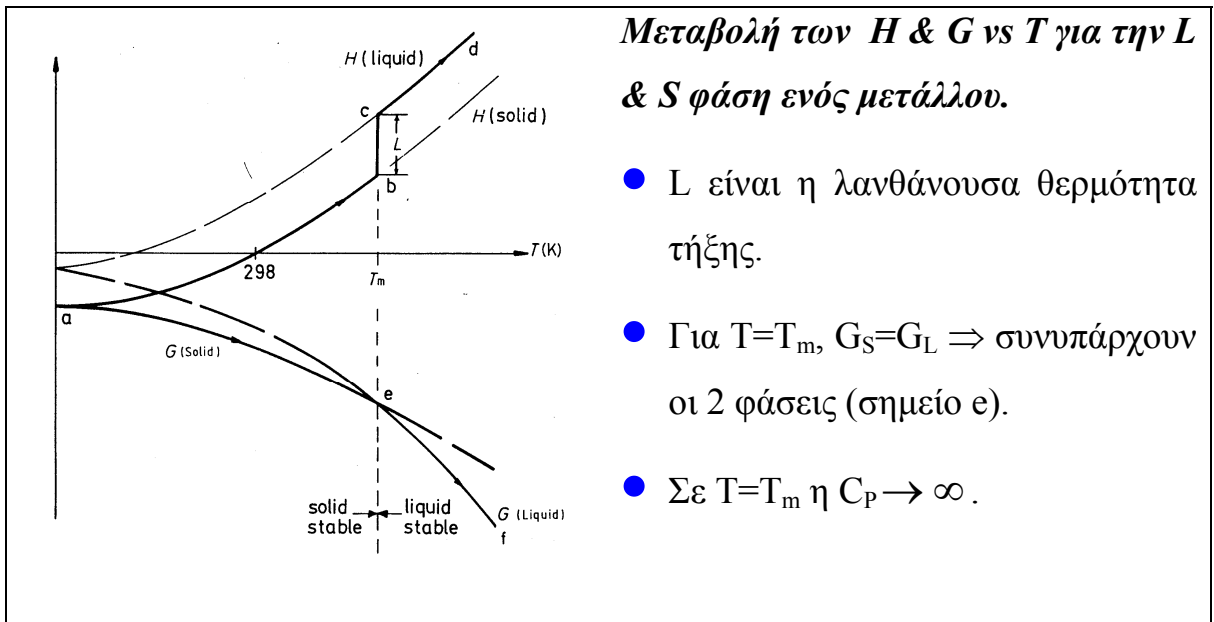
Για ένα σύστημα με σταθερή μάζα και χημική σύσταση (ελεύθερη μεταβολή των T & P):

$$dG(T) = -SdT + VdP$$



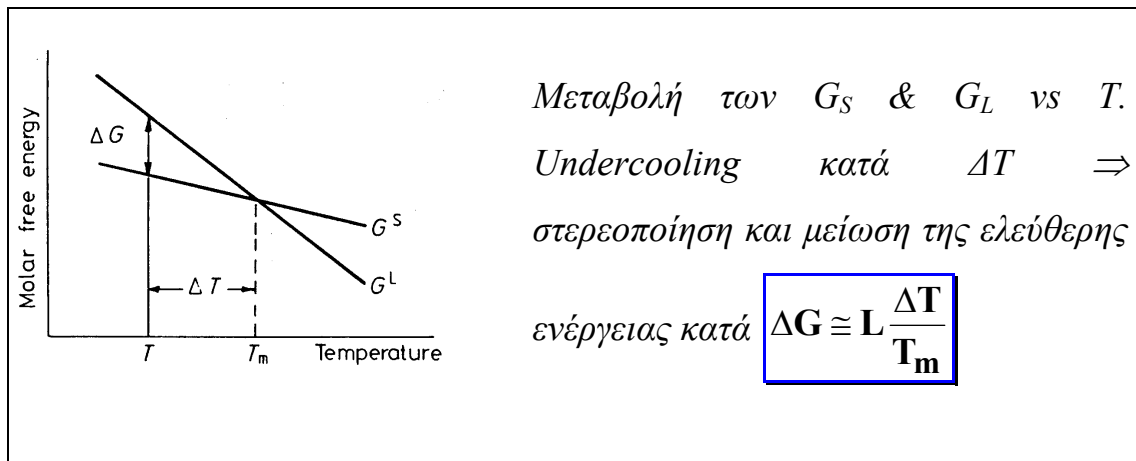
- Για σταθερή πίεση :  $\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \Rightarrow$  αυξανόμενης της  $T$  η  $G$  ελαττώνεται με ταχύτητα/κλίση  $-S$ .





**Η οδηγός δύναμη για στερεοποίηση. Υπολογισμός της  $\Delta G=f(\Delta T)$**

Ψύξη μεταλλικού τήγματος σε  $T=T_m-\Delta T \Rightarrow$  μείωση της  $G$  κατά  $\Delta G$  μέσω σχηματισμού στερεάς φάσης.



**Αποδεικνύεται ότι** η οδηγός δύναμη για την ανάπτυξη στερεού πυρήνα από το τήγμα είναι  $\Delta G \cong L \frac{\Delta T}{T_m}$

### Απόδειξη

Ισχύει :  $G_L = H_L - TS_L$  &  $G_S = H_S - TS_S$

Σε  $T = T_m$  :  $G_L = G_S \Rightarrow \Delta G = \Delta H - T_m \Delta S = 0$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_m} = \frac{L}{T_m}, \text{ όπου } L \text{ η λανθάνουσα θερμότητα της τήξης.}$$

Για μικρό undercooling  $\Delta T$  :  $C_P^L \cong C_P^S \Rightarrow \Delta H$  &  $\Delta S$  είναι ανεξάρτητες της  $T$   
 $\Rightarrow$

$$\left. \begin{array}{l} \bullet \Delta G = \Delta H - T\Delta S \\ \bullet \Delta S \cong \frac{L}{T_m} \end{array} \right\} \Delta G = \Delta H - T \frac{L}{T_m} \cong L \frac{T_m - T}{T_m} \Rightarrow \Delta G \cong L \frac{\Delta T}{T_m}$$

### Ομογενής πυρηνοποίηση

Η **στερεοποίηση (solidification)** είναι μετασχηματισμός φάσης από μία μη-κρυσταλλική σε μία κρυσταλλική κατάσταση.

**Εκτενείς εφαρμογές:** βιομηχανία μετάλλου & μικροηλεκτρονική.

Η στερεοποίηση αρχίζει με σχηματισμό **μικρών στερεών πυρήνων**

✚ στο τήγμα  $\Rightarrow$  **ομογενής** ή

✚ στα τοιχώματα του αντιδραστήρα  $\Rightarrow$  **ετερογενής**.

### Under- ή supercooling : Τήγμα σε $T < T_m$

✚ **Παράδειγμα:** καθαρό Ni μπορεί να διατηρηθεί επ' άπειρον σε  $T = T_m - 250K$ .

✚ **Στην πράξη:** η ετερογενής στερεοποίηση αρχίζει όταν  $T \cong T_m - 1K$

Η ψύξη τήγματος σε  $T < T_m \Rightarrow$  αυθόρμητη στερεοποίηση.

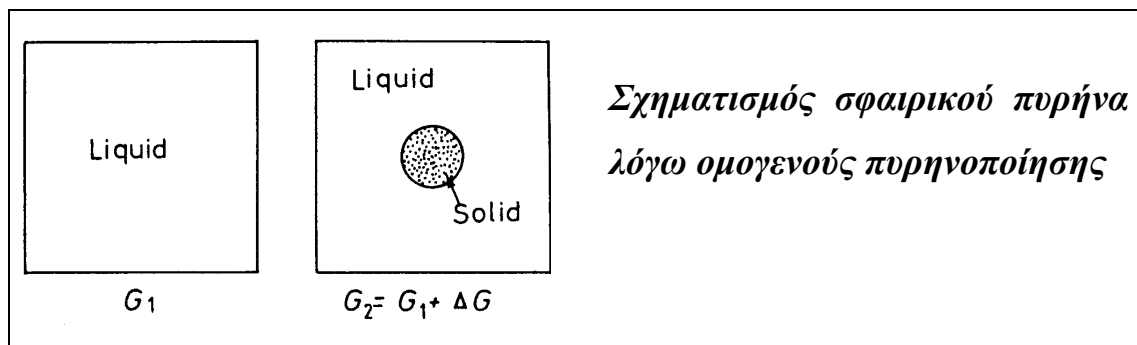
**Αποδεικνύεται ότι:**

Η οδηγός δύναμη για στερεοποίηση  $\Delta G = G_L - G_S = -V_S \Delta G_V + A_{SL} \gamma_{SL}$

Που έχει 2 συνιστώσες:

- ➔ Μία **θετική** λόγω δημιουργίας διεπιφάνειας S/L ( $\gamma_{SL}$  το έργο που πρέπει να καταβληθεί για να δημιουργηθεί μοναδιαία διεπιφάνεια υπό  $T = \text{σταθ}$ ,  $P = \text{σταθ}$ ).
- ➔ Μία **αρνητική** λόγω της μικρότερης ελεύθερης ενέργειας του στερεού.

**Απόδειξη της  $\Delta G = G_L - G_S = -V_S \Delta G_V + A_{SL} \gamma_{SL}$**



$$G_2 = V_S G_V^S + V_L G_V^L + A_{SL} \gamma_{SL}$$

$$G_1 = G_V^L (V_L + V_S)$$

**Όπου**  $\gamma_{SL}$  το έργο που πρέπει να καταβληθεί για να δημιουργηθεί μοναδιαία διεπιφάνεια υπό  $T = \text{σταθ}$ ,  $P = \text{σταθ}$ .

Σχηματισμός πυρήνα  $\Rightarrow \Delta G = G_2 - G_1 = -V_S \Delta G_V + A_{SL} \gamma_{SL}$

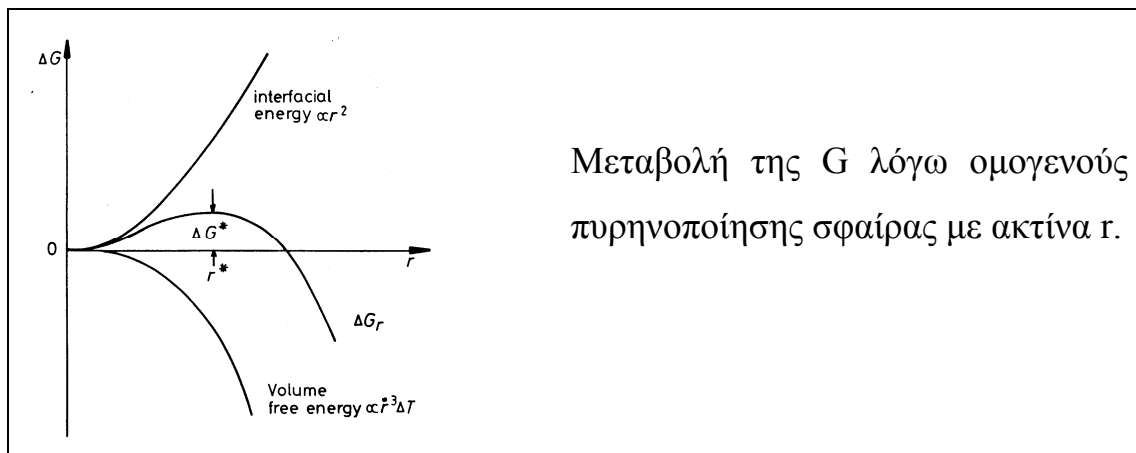
$$\text{όπου } \Delta G_V = G_V^L - G_V^S$$

Για δεδομένο undercooling  $\Delta T \Rightarrow$  οδηγός δύναμη για solidification:

$$\Delta G_V \cong \frac{L_V \Delta T}{T_m}$$

για  $T < T_m$  η  $\Delta G_V > 0 \Rightarrow$  μείωση της  $\Delta G$  που έχει 2 συνιστώσες:

- $\Rightarrow$  Μία **θετική** λόγω δημιουργίας διεπιφάνειας S/L
- $\Rightarrow$  Μία **αρνητική** λόγω της μικρότερης ελεύθερης ενέργειας του στερεού.



**Υπόθεση:** η  $\gamma_{SL}$  είναι ισότροπη  $\Rightarrow$  η  $G_V^S$  ελαχιστοποιείται για σφαιρικό σχήμα του πυρήνα και για σφαίρα ακτίνας  $r^*$ :

$$\Delta G_r = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma_{SL}$$

- Εάν  $r < r^*$  (embryos or clusters) το σύστημα μειώνει την  $G$  με διάλυση των στερεών συσσωματωμάτων.
- Εάν  $r > r^*$  (πυρήνες) το σύστημα μειώνει την  $G$  με ανάπτυξη του στερεού.
- Εάν  $r = r^* \Rightarrow dG=0 \Rightarrow$  ο κρίσιμος πυρήνας είναι πρακτικά σε ασταθή ισορροπία με το περιβάλλον τήγμα.



## Υπολογισμός της $r_{hom o}^*$

Η  $r = r^*$  αντιστοιχεί σε  $d(\Delta G_r)/dr=0$

Αποδεικνύεται ότι:  $r_{hom o}^* = \left( \frac{2\gamma_{SL} T_m}{L_V} \right) \frac{1}{\Delta T}$  δηλαδή αυξανόμενου του  $\Delta T$

μειώνεται το μέγεθος των πυρήνων που είναι κρίσιμοι ή υπερ-κρίσιμοι, δηλ. σταθεροί.

### Απόδειξη:

Σχηματισμός cluster με  $r=r^* \Rightarrow \Delta G_r = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma_{SL}$

Η  $r = r^*$  αντιστοιχεί σε  $d(\Delta G_r)/dr=0$

Επομένως:  $\frac{d(\Delta G(r))}{dr} = 4\pi r^2 \Delta G_V + 8\pi r \gamma_{SL} = 0 \Rightarrow r^* = \frac{2\gamma_{SL}}{\Delta G_V}$

Όμως δείξαμε ότι:  $\Delta G_V = \frac{L_V \Delta T}{T_m}$

Επομένως:  $r_{hom o}^* = \left( \frac{2\gamma_{SL} T_m}{L_V} \right) \frac{1}{\Delta T}$

## Υπολογισμός της $\Delta G^*$

Αποδεικνύεται ότι:  $\Delta G^* = \left( \frac{16\pi\gamma_{SL}^3 T_m^3}{3L_V^2} \right) \frac{1}{(\Delta T)^2}$  δηλαδή τόσο η  $r^*$  όσο και

η  $\Delta G^*$  μειώνονται όταν αυξάνει το  $\Delta T$ .

**Απόδειξη:**

$$\left. \begin{aligned} \text{Για } r = r^* : \Delta G^*_r &= -\frac{4}{3}\pi r^{*3} \Delta G_V + 4\pi r^{*2} \gamma_{SL} \\ \text{Αντικαθιστούμε: } r^* &= \frac{2\gamma_{SL}}{\Delta G_V} \dots\dots\dots \\ \text{Όπως δείξαμε : } \Delta G_V &= \frac{L_V \Delta T}{T_m} \end{aligned} \right\} \Delta G^* = \frac{16\pi\gamma_{SL}^3}{3(\Delta G_V)^2}$$

και επομένως 
$$\Delta G^* = \left( \frac{16\pi\gamma_{SL}^3 T_m^3}{3L_V^2} \right) \frac{1}{(\Delta T)^2}$$

**Υπολογισμός του αριθμού των clusters με ακτίνα r.**

Ο ρυθμός πυρηνοποίησης είναι :  $I = \beta n^*$

- όπου
  - β η ταχύτητα με την οποία άτομα προστίθενται σε κρίσιμους πυρήνες & τους καθιστούν σταθερούς (atoms s<sup>-1</sup>)
  - n\* η steady-state συγκέντρωση κρίσιμων πυρήνων (πυρήνες m<sup>-3</sup>)

**Να σημειωθεί ότι:** Η ολική ελεύθερη ενέργεια συστήματος που περιέχει **υγρή φάση** και **n(r) clusters** ακτίνας r δίδεται από τη σχέση:

$G = G_L + n(r) \Delta G(r) + \Delta G_{mix}$ , όπου  $\Delta G_{mix}$  η ελεύθερη ενέργεια μείξης των

n clusters με N άτομα.

**Αποδεικνύεται ότι**  $n(r) = n_o \exp\left(-\frac{\Delta G(r)}{kT}\right)$  όπου **n<sub>o</sub>** ο συνολικός αριθμός

ατόμων στο σύστημα και  $\Delta G(r)$  η αύξηση της G λόγω της ύπαρξης των clusters.

### Απόδειξη

Η ολική ελεύθερη ενέργεια συστήματος που περιέχει **υγρή φάση** και  **$n(r)$  clusters** ακτίνας  $r$  δίδεται από τη σχέση:

$$G = G_L + n(r) \Delta G(r) + \Delta G_{\text{mix}}$$

όπου  $\Delta G_{\text{mix}}$  η **ελεύθερη ενέργεια μείξης** των  $n$  clusters με  $N$  άτομα.

Η μεταβολή της ενθαλπίας λόγω της μείξης είναι μικρή  $\Rightarrow$

$$\Delta G_{\text{mix}} = -TS_{\text{mix}}$$

όπου η  $TS_{\text{mix}}$  εξαρτάται από τους δυνατούς συνδυασμούς  $n$  clusters με  $N$  δυνατές θέσεις πυρηνοποίησης :

$$[(N+n(r))\ln(N+n(r)) - N \ln(N) - n(r) \ln(n(r))]$$

Και επομένως :

$$G = G_L + n(r) \Delta G(r) - kT [(N+n(r))\ln(N+n(r)) - N \ln(N) - n(r) \ln(n(r))]$$

Το σύστημα είναι σε ισορροπία όταν  $\frac{dG}{dn(r)} = 0 \Rightarrow$

$$\frac{dG}{dn(r)} = \Delta G(r) - kT[\ln(N+n(r)) - \ln(n(r))] = 0$$

Ισχύει ότι  $N \gg n(r) \Rightarrow N+n(r) \cong N \Rightarrow \Delta G(r) = kT[\ln(N) - \ln(n(r))] \Rightarrow$

$$n(r) = n_0 \exp\left(-\frac{\Delta G(r)}{kT}\right)$$

όπου  $n_0$ : ο συνολικός αριθμός ατόμων στο σύστημα και  $\Delta G_r$  η αύξηση της  $G$  λόγω της ύπαρξης των clusters.

## Παρατηρήσεις

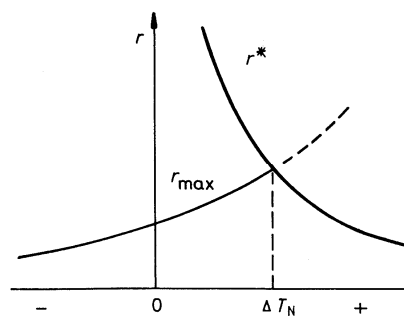
- Για  $T > T_m$  ισχύει  $\forall r$
- Για  $T < T_m$  ισχύει για  $r \leq r_m$  (όταν  $r > r_m$  ο πυρήνας δεν ανήκει στο τήγμα).
- Η πιθανότητα να υπάρξει cluster με ακτίνα  $r$  μειώνεται εκθετικά αυξανόμενου του μεγέθους του cluster.

- Όπως αποδείξαμε :  $n(r) = n_0 \exp\left(-\frac{\Delta G(r)}{kT}\right)$
- Η  $G(r)$  αυξάνεται ραγδαία με το  $r$

- Η πιθανότητα να υπάρξει cluster ακτίνας  $r$  μειώνεται εκθετικά αυξανόμενου του  $r$ .

**Παράδειγμα:**  $1\text{mm}^3$  Cu at  $T_m$  περιέχει

- $10^{15}$  clusters με 10 άτομα ( $r=0.3\text{nm}$ )
- 10 clusters με 100 άτομα ( $r=0.6\text{nm}$ )



Μεταβολή των  $I_{\text{hom}0}^* \approx \frac{1}{\Delta T}$  και  $r_{\text{max}}$  με το βαθμό undercooling.. Για undercooling  $\Delta T_N$  η πιθανότητα ορισμένοι πυρήνες να γίνουν κρίσιμοι αυξάνει

- Για μικρό  $\Delta T$  η  $r^*$  είναι πολύ μεγάλη και η πιθανότητα να βρεθεί σταθερός πυρήνας  $\rightarrow 0$

- Αυξανόμενου του  $\Delta T$  η  $r^*$  μειώνεται.
- Για  $\Delta T_N$  η πιθανότητα μερικά clusters να φθάσουν την ακτίνα  $r^*$  και να γίνουν σταθεροί πυρήνες είναι σημαντική.

### Ο ρυθμός της ομογενούς πυρηνοποίησης $N_{\text{homo}}$ .

**Πόσο γρήγορα εμφανίζονται στερεοί πυρήνες σε ένα τήγμα για δεδομένο undercooling?**

**Ο ρυθμός της ομογενούς πυρηνοποίησης είναι:**

$$N_{\text{homo}} = f_0 C^* \text{ πυρήνες } m^{-3} s^{-1}$$

όπου  $C^*$  είναι ο αριθμός των clusters που έχουν το κρίσιμο μέγεθος  $C^*$  :

$$C^* = C_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{homo}}}{kT}\right) \text{ clusters } / m^3$$

$C_0$  : άτομα  $/ m^3$  στο τήγμα ( $\cong 10^{29}$  άτομα  $m^{-3}$ ).

$f_0$  : η συχνότητα με την οποία προστίθεται ένα άτομο στο cluster καθιστώντας το σταθερό πυρήνα.

**Άρα ο ρυθμός ομογενούς πυρηνοποίησης θα είναι:**

$$N_{\text{homo}} = f_0 C^* = f_0 C_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{homo}}}{kT}\right) \text{ πυρήνες } m^{-3} s^{-1}$$

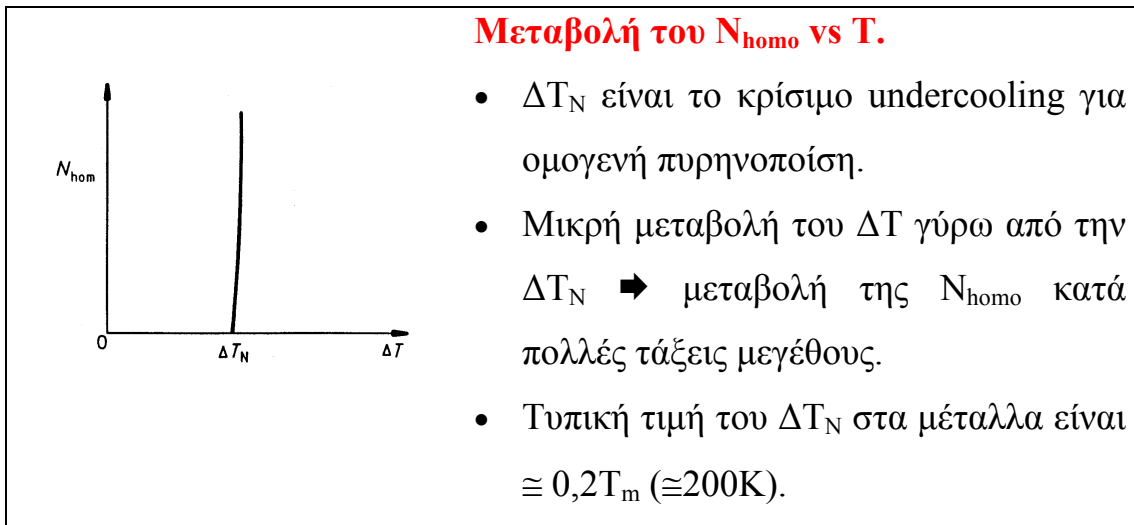
- Η  $f_0$  ( $\cong 10^{11}$ ) εξαρτάται από τη συχνότητα δόνησης των ατόμων, την ενέργεια ενεργοποίησης για τη διάχυση στο τήγμα και την επιφάνεια του κρίσιμου πυρήνα.
- $C_0 \cong 10^{29} \text{ cm}^{-3}$
- Για τυπικό ρυθμό πυρηνοποίησης  $N_{\text{homo}} = 1 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1} \Rightarrow \Delta G^* \cong 78 \text{ kT}$

Αντικαθιστώντας για το  $\Delta G^*$  :  $\Delta G^* = \left( \frac{16\pi\gamma_{SL}^3 T_m^3}{3L_V^2} \right) \frac{1}{(\Delta T)^2} \Rightarrow$

$$N_{hom o} = f_o C_o \exp\left(-\frac{A}{(\Delta T)^2}\right)$$

όπου  $A = \frac{16\pi\gamma_{SL}^3 T_m^3}{3L_V kT}$ , ασθενής συνάρτηση της  $T$ . Ο όρος  $(\Delta T)^2 \rightarrow$

ισχυρότατη θερμοκρασιακή εξάρτηση της  $N_{hom o}$ .



## Διεπιφάνειες & ελεύθερη ενέργεια διεπιφανειών.

### Είδη διεπιφανειών στα στερεά

- Ελεύθερη επιφάνεια κρυστάλλου
- **Grain boundaries** –όρια κρυσταλλιτών  
Διαχωρίζει κρυστάλλους που έχουν την ίδια χημική σύσταση και ίδια δομή αλλά διαφορετικό προσανατολισμό.
- **Διεπιφάνεια μεταξύ διαφορετικών φάσεων**  
Διαχωρίζει 2 φάσεις με διαφορετική κρυσταλλική δομή ή/και χημική σύσταση και περιλαμβάνει τις διεπιφάνειες S/L.

Δημιουργία διεπιφάνειας εμβαδού  $A \Rightarrow$  αύξηση της  $G$  :  $G = G_0 + A\gamma$

όπου το  $G_0 \rightarrow$  σύστημα χωρίς διεπιφάνεια

- $\gamma$  το έργο που πρέπει να καταβληθεί για να δημιουργηθεί μοναδιαία διεπιφάνεια υπό  $T = \text{σταθ}$ ,  $P = \text{σταθ}$ .
- Στα υγρά η  $\gamma$  είναι ανεξάρτητη της επιφάνειας  $\Rightarrow F = \gamma$ . Δηλ. επιφάνεια με ελεύθερη ενέργεια  $\gamma$  ( $\text{Jm}^{-2}$ ) ασκεί επιφανειακή τάση  $\gamma$  ( $\text{Nm}^{-1}$ )
- Στα στερεά δεν ισχύει γενικά  $(d\gamma/dA) = 0$  και  $F = \gamma$  για  $T = T_m$ .