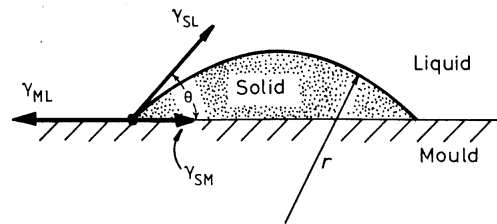


Ετερογενής πυρηνοποίηση

Ομογενής πυρηνοποίηση συμβαίνει σπάνια γιατί σχεδόν πάντα υπάρχουν διαθέσιμες ετερογενείς θέσεις για πυρηνοποίηση (π.χ. τοιχώματα, σωματίδια προσμείξεων) που μειώνουν τη ΔG^* .

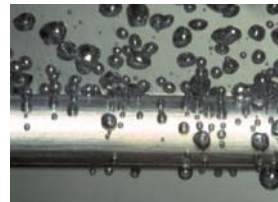
Στόχος Υπολογίζεται η επίδραση της γωνίας διαβροχής θ στα μεγέθη ΔG^* & r^* .



Παραδείγματα ετερογενούς πυρηνοποίησης



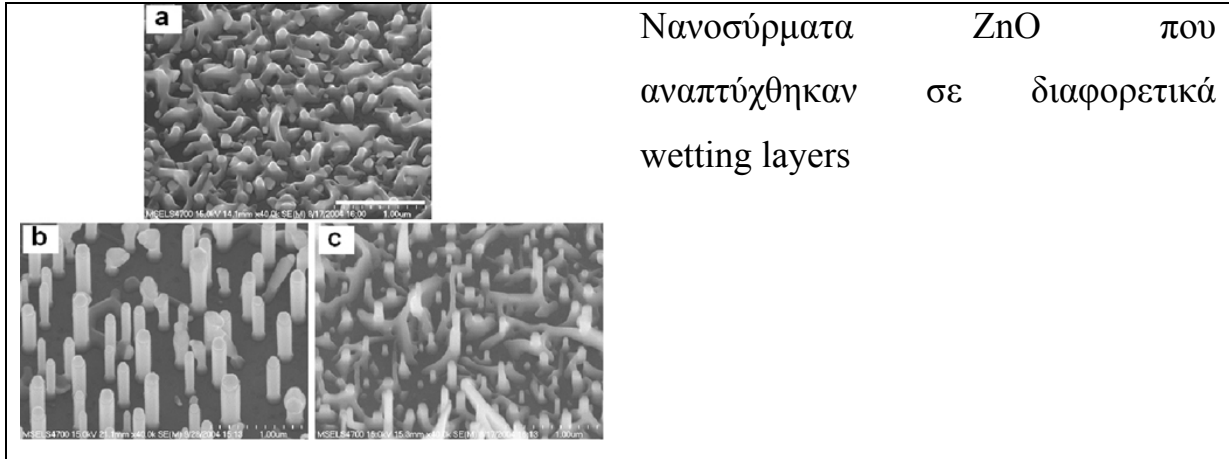
Βρασμός



Φυσαλίδες CO₂ σε ανθρακούχα ποτά

➔ Κβαντικά σύρματα, κβαντικές τελείες, νανοτεχνολογία

	<p>Nucleation of a Si nanowire</p> <p>http://www.scivee.tv/node/4632</p>
--	---

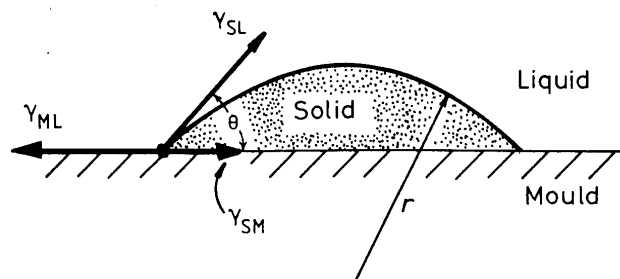


Από την εξίσωση:

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

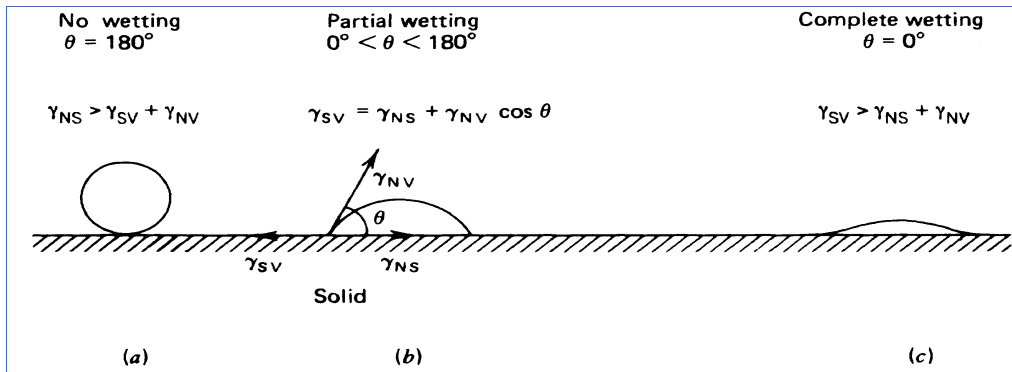
για να πραγματοποιηθεί πυρηνοποίηση για μικρά ΔT (undercooling) πρέπει να μειωθεί η τιμή της γ_{SL} .

Υπόθεση: η γ_{SL} είναι ισότροπη \Rightarrow έμβryo στερεού που σχηματίζεται σε επαφή με τα λεία τοιχώματα ενός δοχείου έχει σφαιρικό σχήμα (ελάχιστη ολική γ)



Ετερογενής πυρηνοποίηση σφαιρικού εμβρύου σε λεία επίπεδη επιφάνεια. Η γωνία διαβροχής θ πρέπει να ικανοποιεί τη συνθήκη: $\gamma_{ML} = \gamma_{SM} + \gamma_{SL} \cos\theta$ ή

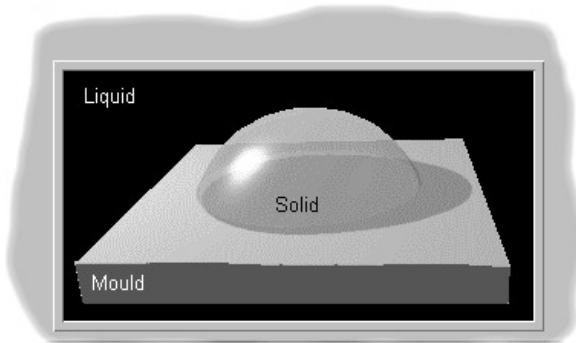
$$\cos\theta = \frac{\gamma_{ML} - \gamma_{SM}}{\gamma_{SL}}$$



- Η συνθήκη $\theta=180^\circ$ αντιστοιχεί σε ομογενή πυρηνοποίηση.
- Η συνθήκη $\theta=180^\circ$ αντιστοιχεί σε πλήρη κάλυψη της επιφάνειας → ανάπτυξη λεπτού υμενίου,.

Η επί πλέον ελεύθερη ενέργεια λόγω σχηματισμού εμβρύου είναι:

$$\Delta G_{\text{hete}} = -V_S \Delta G_V + A_{SL} \gamma_{SL} + A_{SM} \gamma_{SM} - A_{SM} \gamma_{ML}$$



Προσοχή!!!

Έχουμε καταστροφή & δημιουργία νέων διεπιφανειών

- όπου
- $A_{SM} = A_{ML}$, η διεπιφάνεια M/L αντικαθίσταται από ίσου εμβαδού διεπιφάνεια S/M.
 - $A_{SL} = 2\pi r^2 (1 - \cos \theta)$ (σφαιρική επιφάνεια)
 - $A_{SM} = \pi r^2 \sin^2 \theta$ (λεία επιφάνεια)
 - $V_s = \frac{\pi r^3}{3} (2 + \cos \theta) [1 - \cos \theta]^2$ (όγκος εμβρύου)

Αποδεικνύεται ότι:

$$\Delta G_{\text{hete}} = \left\{ -\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V + 4 \pi r^2 \gamma_{\text{SL}} \right\} S(\theta)$$

όπου $S(\theta) = \frac{1}{4} (2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2 \leq 1$ παράγων μορφής

Απόδειξη

$$\Delta G_{\text{hete}} = -V_S \Delta G_V + A_{\text{SL}} \gamma_{\text{SL}} + A_{\text{SM}} (\gamma_{\text{SM}} - \gamma_{\text{ML}})$$

$$\gamma_{\text{ML}} = \gamma_{\text{SM}} + \gamma_{\text{SL}} \cos \theta$$

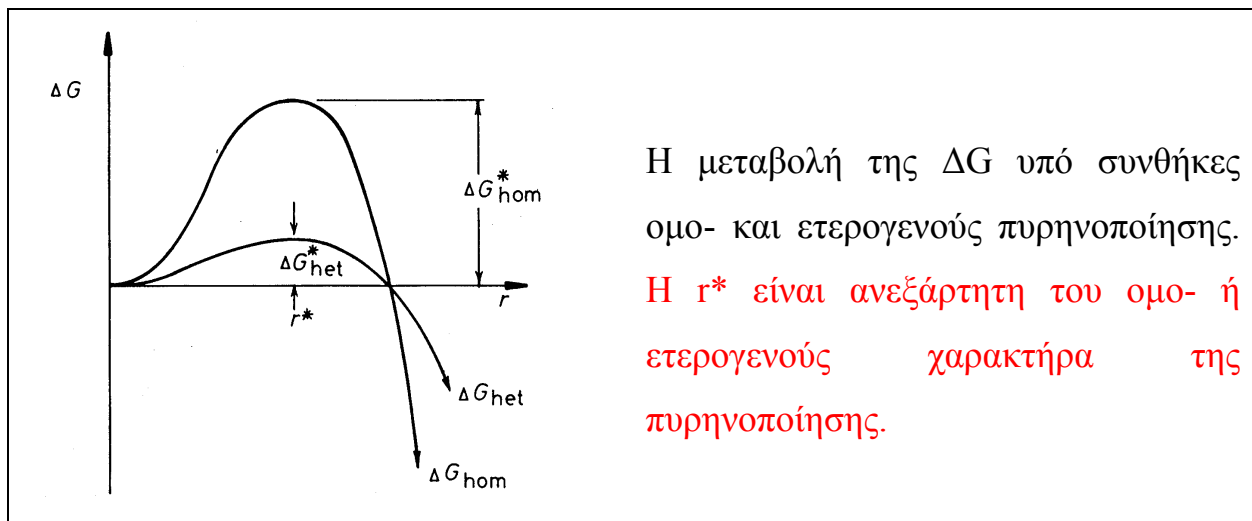
$$\Delta G_{\text{hete}} = -V_S \Delta G_V + A_{\text{SL}} \gamma_{\text{SL}} - A_{\text{SM}} \gamma_{\text{SL}} \cos \theta \Rightarrow$$

$$\Delta G_{\text{hete}} = -V_S \Delta G_V + \gamma_{\text{SL}} (A_{\text{SL}} - A_{\text{SM}} \cos \theta) \Rightarrow$$

αντικαθιστούμε τα V_S , A_{SL} και $A_{\text{SM}} \Rightarrow$

$$\Delta G_{\text{hete}} = \left\{ -\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V + 4 \pi r^2 \gamma_{\text{SL}} \right\} S(\theta)$$

όπου $S(\theta) = \frac{1}{4} (2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2 \leq 1$ παράγων μορφής



Παραγωγή της ΔG_{hete}

$$\frac{d(\Delta G_{\text{hete}})}{dr} = 0$$

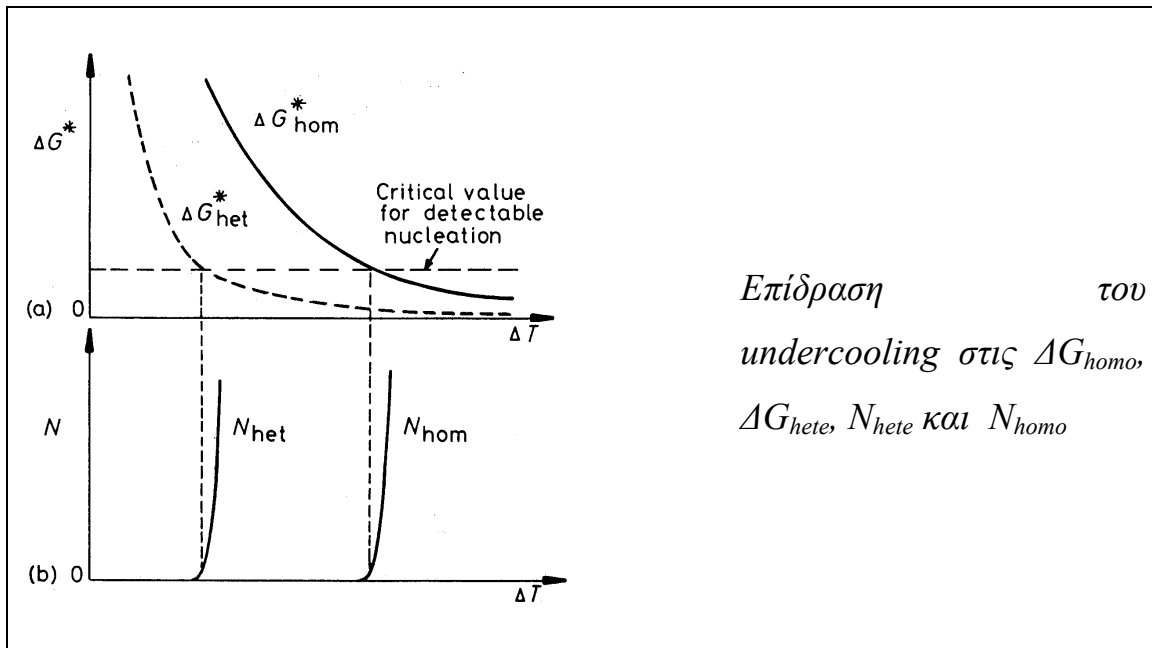
$$r^* = \frac{2\gamma_{\text{SL}}}{\Delta G_{\text{V}}}, \text{ εξαρτάται μόνο από το } \Delta T$$

$$\Delta G_{\text{hete}}^* = \frac{16\pi\gamma_{\text{SL}}^3}{3\Delta G_{\text{V}}^2} S(\theta) = \Delta G_{\text{homo}}^* S(\theta)$$

Ενδεικτικές τιμές του $S(\theta)$	θ	10°	30°	90°
	$S(\theta)$	10^{-4}	0,02	0,5

⇒ Αν και $r_{\text{homo}}^* = r_{\text{hete}}^*$ Λιγότερα άτομα απαιτούνται για να σχηματισθεί ετερογενής πυρήνας ⇒

⇒ Η πιθανότητα να σχηματισθεί σταθερός ομογενής πυρήνας είναι πολύ μικρότερη αφού απαιτούνται πολύ περισσότερα άτομα για τον σχηματισμό του. $V_{\text{hete}}^* = V_{\text{homo}}^* \times S(\theta) < V_{\text{homo}}^*$



Επίδραση του $undercooling$ στις ΔG_{homo} , ΔG_{hete} , N_{hete} και N_{homo}

Ο αριθμός των **πυρήνων** σε επαφή με τα τοιχώματα είναι:

$$n^* = n_1 \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{hete}}^*}{kT}\right) \text{ όπου } n_1 \text{ ο αριθμός των } \textbf{ατόμων} \text{ σε επαφή με τα}$$

τοιχώματα.

Ο ρυθμός της ετερογενούς ανάπτυξης είναι :

$$N_{\text{hete}} = f_1 C_1 \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{hete}}^*}{kT}\right)$$

Όπου f_1 : η συχνότητα με την οποία άτομα προστίθενται σε clusters κρίσιμου μεγέθους και τα μετατρέπουν σε σταθερούς πυρήνες.

C_1 : ο αριθμός των ατόμων σε επαφή με θέσεις ετερογενούς πυρηνοποίησης ανά μονάδα όγκου του τήγματος.

Η ταχύτητα σχηματισμού πυρήνων εξαρτάται από παραμέτρους θερμοδυναμικής & κινητικής.

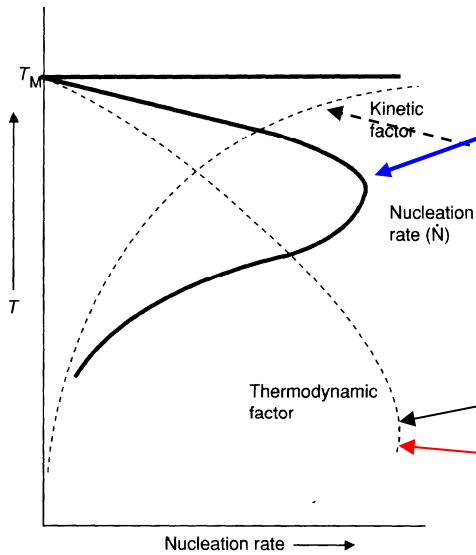
Ο αριθμός των κρίσιμων πυρήνων στο τήγμα:

$$n_{\text{crit}} = n_o \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{crit}}}{kT}\right)$$

Η ανάπτυξη του μεγέθους των πυρήνων περιορίζεται από τη διάχυση μέσα στο διάλυμα/τήγμα ή στην αέριο φάση.

Επομένως η ταχύτητα σχηματισμού πυρήνων εξαρτάται από παραμέτρους θερμοδυναμικής & κινητικής.

**Ταχύτητα μεταβολής του ρυθμού σχηματισμού πυρήνων συναρτήσει της T:
Παράμετροι κινητικής & θερμοδυναμικής.**



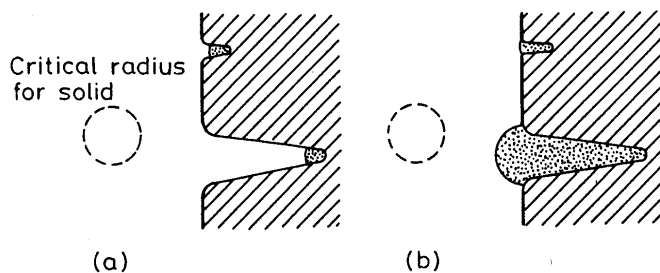
$$R_n = A \exp\left(-\frac{\Delta G_{crit}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right)$$

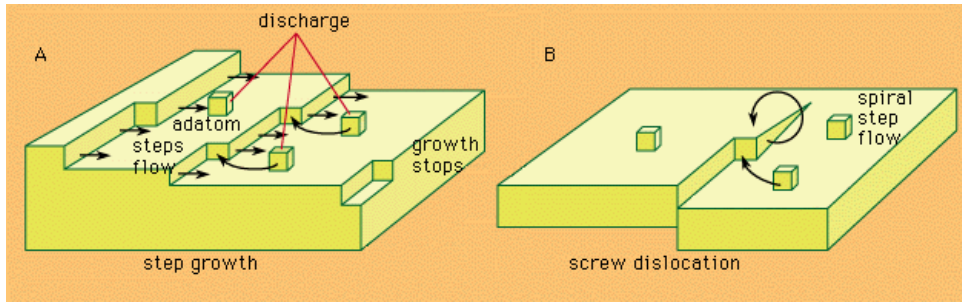
- $\exp(-E_d/kT)$ είναι ο παράγον κινητικής → διάχυση.
- $\exp(-\Delta G_{crit}/kT)$ είναι ο παράγον θερμοδυναμικής που μεγιστοποιείται για $\Delta T = \Delta T_N$

Η μέγιστη ταχύτητα σχηματισμού πυρήνων συμβαίνει σε θερμοκρασία χαμηλότερη του σημείου μετασχηματισμού (τήξης, αλλαγής φάσης κλπ).

Πυρηνοποίηση σε ανώμαλες επιφάνειες.

Η ανάπτυξη πυρήνων σε ανωμαλίες & ρωγμές των επιφανειών ευνοείται αρκεί οι διαστάσεις της ρωγμής να επιτρέπουν την ανάπτυξη πυρήνα με $r \geq r^*$.





http://www.matter.org.uk/solidification/kinetics/atomic_smoothness.htm

Προσθήκη inoculants.

Σε εμπορικές εφαρμογές η ετερογενής πυρηνοποίηση συχνά **προάγεται** με την προσθήκη **inoculants** στο τήγμα, που επιτρέπουν και τον **καλό έλεγχο του τελικού μεγέθους των κόκκων** (grain size).

Τα inoculants σχηματίζουν μία στερεά χημική ένωση με κάποιο από τα συστατικά του τήγματος που με τη σειρά της λειτουργεί σαν θέση ετερογενούς πυρηνοποίησης.

Επιτυχής επιλογή του inoculant: μικρές τιμές του θ (καλή διαβροχή) & καλή πλεγματική συμφωνία μεταξύ του σωματιδίου και του στερεού.



Παράδειγμα: Πυρηνοποίηση πολυπροπυλενίου (semi-crystalline polymer): Η προσθήκη inoculants αυξάνει την πυκνότητα των σφαιρικών πυρήνων, αυξάνει την ταχύτητα ανάπτυξης και βελτιώνει φυσικές & μηχανικές ιδιότητες (π.χ. σκληρότητα, αντοχή στη θερμοκρασία). Επίσης επιτρέπει την κατασκευή ελαφρύτερων αντικειμένων με βελτιωμένες ιδιότητες και καλύτερη διαφάνεια