

© Александрова О.В., 2014

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, г. Макеевка

АНАЛИЗ ЭНЕРГИИ ГИББСА ПРИ ОБРАЗОВАНИИ РЕАЛЬНЫХ ЗАРОДЫШЕЙ КРИСТАЛЛОВ ИЗ РАСПЛАВОВ

В работе проведен анализ изменения энергии Гиббса ΔG при образовании гомогенных зародышей кристаллов из переохлажденного расплава. Учет реальной структуры кристалла (с дислокациями и вакансиями) и размерного фактора привел к появлению максимума ΔG_{\max} и минимума ΔG_{\min} на кривой зависимости ΔG от размера зародыша r , тогда как без учета перечисленных факторов имеет место лишь один максимум функции $\Delta G(r)$. Максимум ΔG_{\max} отражает работу образования реального кристалла, а минимум ΔG_{\min} - работу образования некристаллоподобного кластера.

Ключевые слова: кристаллизация, расплав, энергия Гиббса, зародыш кристалла, кластер, критический размер, вакансии, дислокации, размерный фактор.

Введение

Термодинамический анализ образования зародышей кристаллов из гомогенной фазы, например из расплава, связан прежде всего с учетом изменения свободной энергии Гиббса $\Delta G = G_L - G_S$ между жидкой (L) и твердой фазой (S) фазами. Подобный анализ довольно распространен [1-3] для идеальных зародышей. Предполагается, что величина ΔG состоит лишь из объемной ΔG_V и поверхностной ΔG_F составляющих. Так, для сферических зародышей радиусом r

$$\Delta G = -\Delta G_V + \Delta G_S = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta\mu_{LS} + 4\pi r^2 \sigma_{LS}, \quad (1)$$

где $\Delta\mu_{LS}$ - изменение химического потенциала, σ_{LS} - межфазная поверхностная энергия.

Из условия $\left. \frac{\partial(\Delta G)}{\partial r} \right|_{r=r_k} = 0$ находят

критический размер r_k зародыша:

$$r_k = \frac{2\sigma_{LS}}{\Delta\mu_{LS}}. \quad (2)$$

Подставляя (2) в (1), получаем

$$\Delta G_V = \frac{2}{3}\Delta G \quad \text{и} \quad \Delta G_F = \frac{1}{3}\Delta G.$$

Это свидетельствует о значительной конкуренции объемной и поверхностной составляющих общей энергии Гиббса. Величина ΔG_F зависит от σ_{LS} ($\Delta G_F = \sigma_{LS} \cdot F$, F - площадь поверхности зародыша), а потенциал $\Delta\mu_{LS}$ от энтальпии ΔH_{LS} плавления и

переохлаждения ΔT^- относительно температуры плавления T_L :

$$\Delta\mu_{LS} = \frac{\Delta H_{LS} \Delta T^-}{T_L}. \quad (3)$$

Для таких малых объектов, как зародыши, следует учитывать влияние размеров частиц на σ_{LS} , ΔH_{LS} и T_L . Все эти величины находятся почти в одинаковой функциональной зависимости от r [4]:

$$\begin{aligned} \sigma_{LS}^r &= \sigma_{LS} \left(1 - \frac{\beta_1}{r}\right), \\ \Delta H_{LS}^r &= \Delta H_{LS} \left(1 - \frac{\beta_2}{r}\right), \\ T_L^r &= T_L \left(1 - \frac{\beta_3}{r}\right), \end{aligned} \quad (4)$$

где $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ - константы.

Учитывая эти соотношения, можно заключить, что размерный фактор сказывается лишь для поверхностной энергии σ_{LS} , тогда как из (3) следует, что $\Delta\mu_{LS}$ от r практически не зависит.

Кроме размерного фактора, на величины σ_{LS} , ΔH_{LS} могут существенно влиять различного рода дефекты в виде вакансий и дислокаций. В литературе отсутствует комплексный анализ влияния перечисленных факторов на энергию Гиббса при фазовом превращении. Так, в работе [5] изучено влияние на ΔG лишь функции $\sigma_{LS}^r = f(r)$ для идеальных зародышей. В работах [6,7] наоборот, изучено влияние дефектов на ΔG без влияния размерного фактора. Причем в [6]

рассмотрен только "дислокационный" вклад в ΔG , тогда как в [7] – только "вакансионный".

Постановка задачи

В данной работе сделана попытка учета как размерного фактора, так и дефектов дислокационно – вакансионного типа на изменение энергии Гиббса при образовании реальных зародышей.

Методологическая часть

С учетом "дислокационной" $\Delta G_{\dot{A}}$ и "вакансионной" $\Delta G_{\ddot{A}}$ составляющих, общую энергию Гиббса можно расширить и представить в виде:

$$\Delta G = -\Delta G_V + \Delta G_L - \Delta G_{\ddot{A}} + \Delta G_{\dot{A}}, \quad (5)$$

при этом

$$\Delta G_{\dot{A}} = W_r N_{\dot{A}} r, \quad (6)$$

$$\Delta G_B = W_B x, \quad (7)$$

где ΔW_r - энергия, приходящаяся на единицу длины дислокации, $N_{\dot{A}}$ - число дислокаций в зародыше, r - длина дислокации (принимается равной длине радиуса зародыша), W_B - энергия образования вакансий, x - относительная концентрация вакансий.

Как показано в предыдущей работе [7], вклад вакансий приводит к уменьшению энтальпии фазового превращения по закону

$$\Delta H_{LS}^B = \Delta H_{LS} - K_1 |U(x)| \quad (8)$$

и межфазного поверхностного натяжения

$$\sigma_{LS}^B = \sigma_{LS} - K_2 |U(x)|, \quad (9)$$

где ΔH_{LS}^B , σ_{LS}^B относятся к реальному зародышеобразованию, а ΔH_{LS} , σ_{LS} - к иде-

альному, K_1, K_2 - константы, $U(x) = (1-x)\ln(1-x) + x\ln x$.

Подставляя (8) - (9) в (3), затем полученное значение $\Delta\mu_{LS}$ и выражение (6) в (5), а также учитывая зависимости (4), получим уравнение:

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 A + 4\pi r^2 B - 4\pi r C, \quad (10)$$

где $A = \Delta H_{LS} - K_1 |U(x)| \Delta T^- / T_L$,

$B = \sigma_{LS} - K_2 |U(x)|$, $C = B \cdot \beta_1 - W_r N_{\dot{A}} / 4\pi$,

β_1 - толщина переходного слоя от зародыша к расплаву.

Если взять производную $\left. \frac{\partial(\Delta G)}{\partial r} \right|_{r=r_{1,2}, T=\text{const}}$,

то получим уравнение, решение которого можно переписать в компактной форме

$$r_{1,2} = r_0 \left(1 \pm (1 - \xi)^{1/2} \right), \quad (11)$$

где $r_0 = B/A$, $\xi = AC/B^2$.

При $r = r_1$ вторая производная

$\frac{\partial^2(\Delta G)}{\partial r^2} < 0$, а при $r = r_2$ вторая производная

$\frac{\partial^2(\Delta G)}{\partial r^2} > 0$. Следовательно, функция (10)

$\Delta G(r)$ в точке r_1 имеет максимум ΔG_{max} , а в точке r_2 - минимум ΔG_{min} . График зависимости ΔG от r приведен на рис.1. Кривая 1 относится к анализу образования идеального зародыша, а кривая 2 - к реальному.

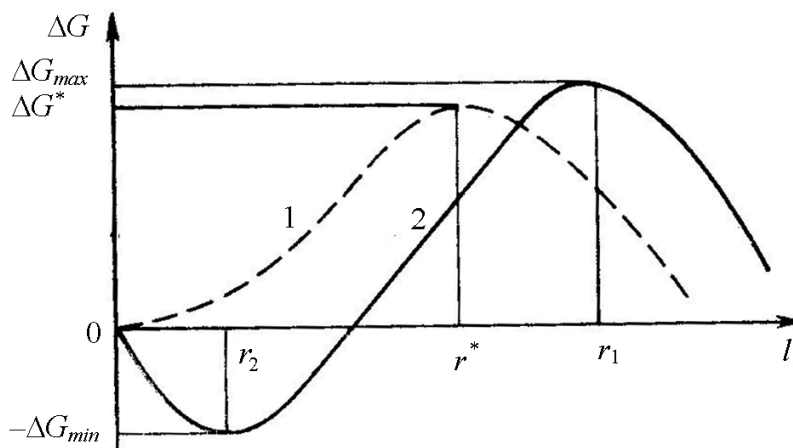


Рис. 1.

Обсуждение результатов

По итогам построения решения задачи можно сделать вывод о том, что r_1 – это критический размер устойчивого реального зародыша кристалла, а r_2 – размер устойчивого кластера, находящегося в состоянии термодинамического равновесия с расплавом. Образование кластера в метастабильной жидкости энергетически выгодно, поскольку при этом свободная энергия системы уменьшается на величину ΔG_{\min} . Наличие максимума $\Delta G_{\text{маб}}$ при r_1 и минимума ΔG_{\min} при r_2 свидетельствует о том, что переохлажденный расплав состоит из устойчивых зародышей и некристаллоподобных кластеров. Первые из них могут коагулировать друг с другом, способствуя кристаллизации расплава, вторые, наоборот, тормозят кристаллизацию, а в определенных условиях могут способствовать аморфизации расплава.

Анализ уравнения (11) показывает, что в отсутствие дефектов и при $\beta_1 \ll r$, получается классическое выражение (2) для критического размера идеального зародыша r^* . Тогда, из уравнения (1) следует, что функция $\Delta G(r)$ имеет один максимум ΔG^* (рис. 1, кривая 1), т.к. $r_2 = 0$, $\Delta G_{\min} = 0$. Если пренебречь размерным фактором и влиянием на ΔG дефектов вакансионного типа, получаются выражения для r_1 и r_2 , полученные в работе [6], где учитывался лишь вклад в ΔG дислокаций. Если же рассматривать лишь вклад вакансионной составляющей, то получим одно значение критического радиуса зародыша с вакансиями, как и в работе [7].

Выводы

На основании проведенного анализа влияния размерного фактора, а также дефектов в виде вакансий и дислокаций на работу образования реальных зародышей кристаллов, образующихся из расплава, получены два значения, характеризующие работу формирования зародышей и работу формирования кластеров. Это свидетельствует о сосуществовании в переохлажденном расплаве как зародышей новой фазы, так и структурных единиц самой жидкости – кластеров.

Список литературы

1. Чалмерс Б. Теория затвердевания. / Б. Чалмерс. - М.: Металлургия, 1968. – 288 с.
2. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы./ М. Фольмер. – М.: Наука, 1986. – 206 с .
3. Мейер К. Физико – химическая кристаллография./ К. Мейер. – М.: Металлургия, 1972. – 480 с.
4. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы./Ю. И. Петров. – М.:Наука, 1986, 368 с.
5. Игнатъев О.М. О квазикристаллической кластерной фазе в метастабильном расплаве. / О.М. Игнатъев. – Физика твердого тела, вып 10. респ. межвед. научно – техн. сборник. – Киев – Донецк, 1980, с.77 – 83.
6. Александров В.Д. Кинетика зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденных жидкостей и аморфных сред./ В. Д. Александров. – Донецк, Донбасс, 2011. – 581 с .
7. Александрова О.В. Термодинамический анализ влияния вакансий на межфазную поверхностную энергию и энтальпию кристаллизации при образовании зародыша кристалла из жидкой фазы./ О.В. Александрова.// Межвузовский сборник научных трудов, Тверь, Россия, 2013, вып.5, с. 10-13.

Summary

Aleksandrova O.V.

**THE ANALYSIS OF GIBBS ENERGY
OF THE FORMATION NUCLEAR OF THE CRYSTALS FROM MELTS.**

In this article analyzed the changes of the Gibbs energy ΔG of the formation of homogeneous nuclear of the crystals from the supercooled melt. Account the real structure of the crystal (with dislocations and vacancies) and measured factors led to the emergence of the maximum ΔG_{\max} and minimum ΔG_{\min} in the curve depending ΔG on the size of the embryos r , while excluding these factors, there is only one maximum function $\Delta G(r)$. Maximum ΔG_{\max} reflects the work of formation of a real crystal, and the minimum ΔG_{\min} - work of formation of uncrystal-like cluster.

Keywords: crystallization, melt, Gibbs energy, embryo crystal cluster, critical size vacancies, dislocations, size factor.