

Temat 4. Zarodkowanie kryształów.

Zarodki kryształów powstają na skutek fluktuacji wielkości fizycznych, np. ciśnienia, składu, itp. Zarodkowanie nazywamy:

- **homogenicznym**, gdy tworzący się zarodek powstaje w kontakcie z macierzystą fazą,
- **heterogenicznym**, gdy stabilny zarodek pozostaje na uprzednio istniejącej powierzchni (powierzchnia obcego ciała, rosnącego kryształu lub warstwy).

Teorie zarodkowania:

- teorie klasyczne,
- teorie atomistyczne,
- inne podejścia oparte na rozwiązaniach mikroskopowych równań kinetycznych.

Zarodkami krytycznymi nazywamy takie zarodki, które mają równe prawdopodobieństwo wzrostu i rozpadu.

4.1. Klasyczna teoria zarodkowania homogenicznego

Zarodkowanie homogeniczne jest zarodkowaniem występującym rzadko, wymagającym wielkich wartości przechłodzenia. Powstawaniu zarodków w fazie pary lub fazie ciekłej towarzyszy zmiana funkcji Gibbsa układu ΔG

$$\Delta G = -\Delta G_V + \Delta G_S, \quad (4.1)$$

gdzie ΔG_S jest zmianą związaną z utworzeniem powierzchni zarodka

$$\Delta G_S = \alpha S, \quad (4.2)$$

α jest energią powierzchniową właściwą, S – powierzchnia granicy rozdziału faz.

ΔG_V jest pracą objętościową przy kondensacji gazu

$$\Delta G_V = \Delta g_V V, \quad (4.3)$$

gdzie różnica między entalpią swobodną jednostkowej objętości kryształu i fazy macierzystej

$$\Delta g_V = \frac{\Delta G_V}{V} = \frac{(\mu_k - \mu_c) n}{V} = \frac{\mu_k - \mu_c}{V_{\text{mol}}} = \frac{\Delta \mu}{V_{\text{mol}}}, \quad (4.4)$$

gdzie w przypadku wzrostu z roztworu lub pary $\Delta \mu$ można powiązać ze względnym przesyleniem σ zależnością $\Delta \mu = RT \ln(1 + \sigma) \approx RT \sigma$ (ostatnia równość tylko dla małych wartości przesyceń σ).

W przypadku wzrostu z roztopu równowadze fazy stałej i ciekłej w temperaturze T_E (*ang. equilibrium*) odpowiada $\Delta g_V = 0$, natomiast w innych temperaturach

$$\Delta g_V = \Delta h_V - T \Delta s_V. \quad (4.5)$$

Przyjmując, że entalpia krystalizacji Δh_V i entropia krystalizacji Δs_V na jednostkę objętości nie zależą od temperatury (co jest poprawne dla niezbyt dużych przechłodzeń ΔT) możemy podstawić

$$\Delta s_V = \frac{\Delta h_V}{T_E} \quad (4.6)$$

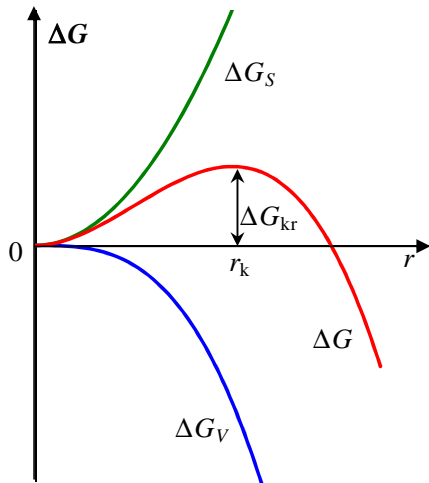
otrzymując z równania (4.5)

$$\Delta g_V = \Delta h_V \frac{T_E - T}{T_E} = \Delta h_V \frac{\Delta T}{T_E}, \quad (4.7)$$

gdzie wielkość Δh_V oznacza tutaj utajone ciepło topnienia na jednostkę objętości.

Jeżeli energia granicy zarodek-faza macierzysta nie zależy od jej orientacji, to ze względów energetycznych najkorzystniejszy jest kulisty kształt zarodka i wówczas

$$\Delta G = -\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta g_V + 4 \pi r^2 \alpha. \quad (4.8)$$



Rys. 4.1. Zależność entalpii swobodnej ΔG tworzenia się zarodków kroplel ciecchy w fazie pary od wielkości tych zarodków r .

Dla zarodka o promieniu krytycznym

$$\frac{\partial(\Delta G)}{\partial r} = 0 \quad (4.9)$$

i ze wzorów (4.8) i (4.9) wynika, że promień krytyczny zarodka kulistego

$$r_k = \frac{2\alpha}{\Delta g_v}. \quad (4.10)$$

Przyrost energii swobodnej układu w momencie powstawiania zarodka o wymiarze krytycznym to praca zarodkowania W_k (energia aktywacji zarodka). Podstawiając równanie (4.10) do (4.8) otrzymujemy pracę utworzenia zarodka kulistego o rozmiarach krytycznych

$$W_k = \Delta G_k = \frac{16\pi\alpha^3}{3\Delta g_v^2}. \quad (4.11)$$

Uwzględniając zależność Δg_v od temperatury (4.7) we wzorach (4.10) i (4.11) otrzymujemy

$$r_k = \frac{2\alpha T_E}{\Delta h_v \Delta T}, \quad (4.12)$$

$$W_k = \Delta G_k = \frac{16\pi\alpha T_E^2}{3\Delta h_v^2 \Delta T^2}, \quad (4.13)$$

Wniosek: ze wzrostem przechłodzenia ΔT maleje promień krytyczny zarodka oraz praca jego utworzenia. Szybkie chłodzenie ciecchy prowadzi zatem do dużej częstości zarodkowania, przy małym rozmiarze zarodków, co z kolei prowadzi do otrzymywania drobnoziarnistej struktury. Przy odpowiednio dużej szybkości chłodzenia uzyskuje się strukturę amorficzną.

Analogicznie do promienia zarodka kulistego można wyprowadzić krytyczną długość krawędzi zarodka w kształcie sześciangu

$$a_k = \frac{4\alpha}{\Delta g_v}. \quad (4.14)$$

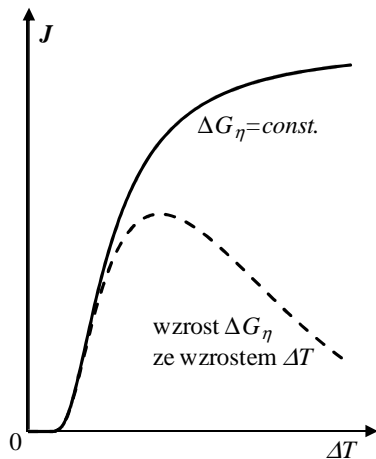
Zakładając, że zarodki nie oddziałują wzajemnie ze sobą, na podstawie rozważań statystycznych można wyznaczyć, że liczba zarodków krytycznych tworzonych w jednostkę objętości na jednostkę czasu

$$J = C \exp\left(-\frac{\Delta G_k}{kT}\right), \quad (4.15)$$

gdzie C jest współczynnikiem proporcjonalności. Ponadto, zarodkowanie ze stopu jest dodatkowo utrudnione transportem w ośrodku lepkiem. Uwzględniając lepkość ośrodka oraz zależność ΔG_k od przechłodzenia daną wzorem (4.13) otrzymujemy

$$J = A \exp\left(-\frac{b}{kT(\Delta T)^2} - \frac{\Delta G_\eta}{kT}\right), \quad (4.16)$$

gdzie A oraz b – stałe czynniki, ΔG_η – energia aktywacji przepływu lepkiego. Zależność daną wzorem (4.16) przedstawiono na rys. 4.2. Jak widać, szybkość zarodkowania dla małych przechłódzeń ΔT jest bardzo mała, dalej gwałtownie rośnie ze wzrostem ΔT , a następnie maleje, co jest związane ze wzrostem lepkości cieczy przy znacznym przechłodzeniu (linia przerywana).



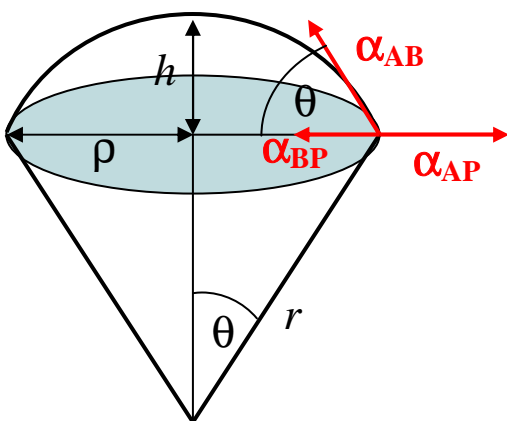
Rys. 4.2. Zależność szybkości tworzenia się zarodków od przechłódzenia.

4.2. Zarodkowanie heterogeniczne

Zarodkowanie heterogeniczne zachodzi na stałych powierzchniach lub zawiesinach cząsteczek stałych. Zarodki heterogeniczne tworzą się przy mniejszych przechłódzeniach lub przesyceniach niż zarodki homogeniczne.

Istnieją różne teorie tworzenia zarodków heterogenicznych. Najlepiej opracowana jest teoria termodynamiczna Volmera, w której zakłada się, że krytyczny zarodek składa się dużej liczby atomów, przy której można posługiwać się makroskopowymi właściwościami.

Przy zarodkowaniu na płaskich powierzchniach zarodek ma postać odcinka kuli (rys. 4.3).



Rys. 4.3. Przekrój zarodka w kształcie odcinka kuli leżącego na płaskim podłożu będącym w kontakcie z fazą macierzystą.

Z rysunku 4.3 wynika, że:

$$\rho^2 = r^2 \sin^2 \theta = r^2 (1 - \cos^2 \theta), \quad (4.17)$$

$$h = r - r \cos \theta = r (1 - \cos \theta). \quad (4.18)$$

Stąd objętość odcinka kuli o promieniu r i wysokości h

$$V = \frac{\pi h^2}{3}(3r - h) = \frac{\pi r^3}{3}(1 - \cos \theta)^2(2 + \cos \theta), \quad (4.19)$$

pole powierzchni podstawy

$$S_p = \pi \rho^2 = \pi r^2 (1 - \cos^2 \theta) \quad (4.20)$$

oraz pole powierzchni czaszy kuli

$$S_{cz} = 2\pi rh = 2\pi r^2(1 - \cos \theta). \quad (4.21)$$

Warunkiem istnienia zarodka jest równowaga napięć powierzchniowych

$$\alpha_{AP} = \alpha_{BP} + \alpha_{AB} \cos \theta, \quad (4.22)$$

gdzie α_{AP} , α_{BP} i α_{AB} są właściwymi energiami swobodnymi $[N/m] = [J/m^2]$ pomiędzy powierzchniami rozdziału odpowiednio: faza pary-podłoże, kondensat-podłoże i kondensat-faza pary.

Składowa powierzchniowa entalpii swobodnej utworzenia zarodka

$$\Delta G_S = S_{cz} \alpha_{AB} + S_p (\alpha_{BP} - \alpha_{AP}). \quad (4.23)$$

Stąd, po podstawieniu wzorów (4.20), (4.21), $\alpha_{BP} - \alpha_{AP} = -\alpha_{AB} \cos \theta$ z warunku równowagi (4.22) otrzymujemy

$$\begin{aligned} \Delta G_S &= 2\pi r^2(1 - \cos \theta) \alpha_{AB} - \pi r^2(1 - \cos^2 \theta) \cos(\theta) \alpha_{AB} = \\ &= \pi r^2(1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta) \alpha_{AB}. \end{aligned} \quad (4.24)$$

Składowa objętościowa entalpii swobodnej utworzenia zarodka

$$\Delta G_V = \Delta g_V V = \Delta g_V \frac{\pi r^3}{3} (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta). \quad (4.25)$$

Całkowita entalpia swobodna

$$\Delta G = \Delta G_S + \Delta G_V = \pi (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta) (r^2 \alpha_{AB} - r^3 \Delta g_V / 3). \quad (4.26)$$

Zakładając stałość kąta kontaktowego θ otrzymujemy

$$\frac{\partial(\Delta G)}{\partial r} = \pi(1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta) (2r \alpha_{AB} - r^2 \Delta g_V) = 0, \quad (4.27)$$

skąd wynika promień krytyczny zarodka

$$r_k = \frac{2\alpha_{AB}}{\Delta g_V} \quad (4.28)$$

oraz, po odstawieniu do (4.26), energia utworzenia zarodka o promieniu krytycznym

$$\Delta G_k = \frac{4}{3} \pi (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta) \frac{\alpha_{AB}^3}{\Delta g_V^2}. \quad (4.29)$$

Porównując tę energię z analogicznym wzorem (4.11) dotyczącym zarodkowania homogenicznego otrzymujemy

$$\Delta G_k^{\text{het}} = \chi(\theta) \Delta G_k^{\text{homo}}, \quad (4.30)$$

gdzie funkcja

$$\chi(\theta) = \frac{1}{4} \pi (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta) \quad (4.31)$$

jest miara katalitycznej siły podłoża, mianowicie:

- jeżeli $\alpha_{AP} \geq \alpha_{BP} + \alpha_{AB} \Rightarrow \theta = 0^\circ$, $\chi(\theta) = 0$, $\Delta G_k = 0$ i łatwo powstają płaskie krople,
- jeżeli $\alpha_{BP} \geq \alpha_{AP} + \alpha_{AB} \Rightarrow \theta = 180^\circ$, $\chi(\theta) = 1$ i zarodkowanie na podłożu staje się mało prawdopodobne.

4.3. Literatura podstawowa do tematu 4

[1] Józef Żmija, Podstawy teorii wzrostu kryształów, PWN Warszawa 1987.