

HELSINGIN YLIOPISTO
HELSINGFORS UNIVERSITET
UNIVERSITY OF HELSINKI

530117 MATERIALFYSIK VT 2016

5. Kinetik

5.4. Nukleation och tillväxt

[Mitchell 3.2.1]





5.4.1 Nukleation

- Nukleation (också **kärnbildning** på svenska, men nukleation används allmänt) är processen där en ny fas börjar växa i en gammal
 - Med nukleation avses processen där kärnan för den nya fasen bildas. Sedan när en stabil kärna bildats, fortsätter processen med den andra delfasen **tillväxt** (eng. "growth")
- Nukleation har en central roll i hur nya faser växer till och därmed i kinetiken
- Nukleation involverar (i motsats till martensitiska fastransitioner) diffusion, så det är en långsam process.
- Vi härleder nu det allmänna fri-energiberoendet för nukleation



Nukleation av en fast fas

- Vi betraktar som ett exempel kondensering av en fast fas från en vätska
 - Resultaten kan direkt generaliseras till många andra typer av fastransitioner
- Vid smältpunkten T_m gäller

$$\Delta G_v = \Delta H_f - T_m \Delta S_f = 0$$

där ΔG_v är frienergiförändring per volym, ΔH_f är entalpiförändringen och ΔS_f entropiförändringen vid kondensation.

- Entropiförändringen kan lösas ur ekvationen (och iofs. har vi fått samma resultat redan tidigare) till att bli

$$\Delta S_f = \frac{\Delta H_f}{T_m}$$



Nukleation av en fast fas

- Men entropin och entalpin är ofta inte starkt beroende av temperaturen. I så fall kan man skriva mer allmänt

$$\Delta S_f = \frac{\Delta H_f}{T}$$

- Nu kan man sätta in detta i den första ekvationen och får

$$\Delta G_v = \Delta H_f - T_m \left[\frac{\Delta H_f}{T} \right] = \Delta H_f \left[1 - \frac{T_m}{T} \right] = \Delta H_f \left[\frac{T - T_m}{T} \right]$$

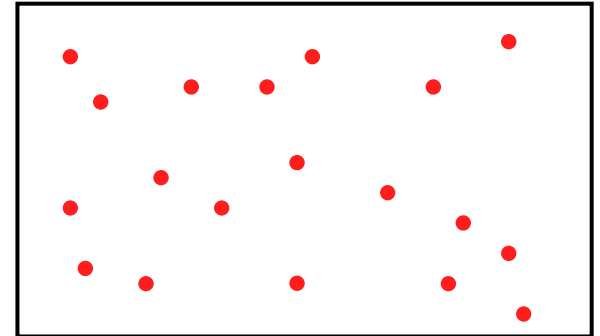
(Mitchell verkar ha ett fel i motsvarande ekvation)

- Nukleationen måste börja någonstans. Man kan skilja på två olika sätt med vilken den kan börja: homogen och heterogen nukleation. Vi skall nu se på termodynamiken av dessa



5.4.1.1. Homogen nukleation

- Vid homogen nukleation formas s.k. **kritiska kärnor** spontant vid slumpmässiga ställen i ett material
- Vi betraktar nu fria energin för dylika partiklar
- Då tillväxten av en kärna sker, förändras fria energin i systemet kring den
- Det finns två effekter att beakta i det allmänna fallet (i specifika fall kan det finnas fler):
 - Frienergiförändringen av att en volym av ny fas bildas. Om tillväxt är energetiskt fördelaktigt, måste denna term vara negativ
 - Frienergiförändringen av att en homogen fas blir ickehomogen och alltså får en gränssyta





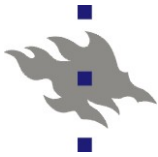
Homogen nukleation

- Volymtermen är proportionell mot partikelns volym, gränsytstermen mot dess area
- För sfäriska partiklar får man

$$\Delta G = \left[\frac{4\pi r^3}{3} \right] \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma$$

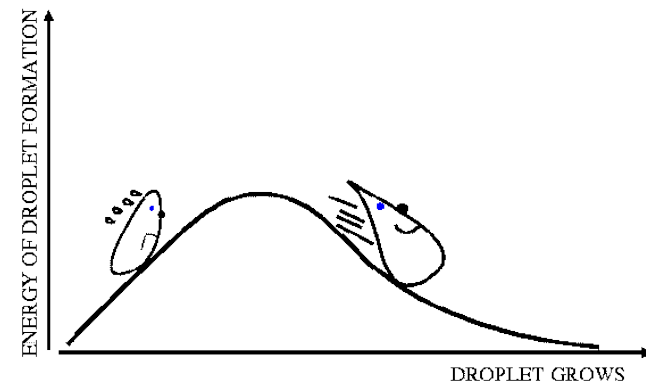
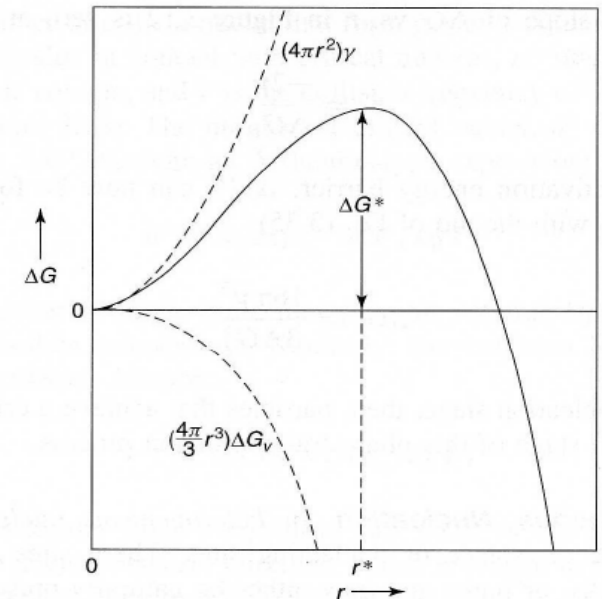
där r är radien för partikeln och γ gränsytenergin. Nu är alltså $\Delta G_v < 0$, men $\gamma > 0$.

- Det avgörande är nu att för små värden på r ökar yttermen snabbare, för att en kvadratisk term ökar snabbare än en kubisk!
- För stora värden på r gäller det motsatta: volymtermen börjar dominera



Homogen nukleation

- Alltså är beroendet på storleken följande:
- Vid små storlekar är nukleation frienergetiskt ofördelaktigt, vid stora fördelaktigt
- Processen är väsentligen av typen av aktiverade processer: det finns en barriär som måste överkommas
 - Barriären är nu (jfr. bilden) ΔG^*
- Det finns alltså en kritisk partikelstorlek r^* som måste överkommas före partikeltillväxt sker spontant



[H. Vehkamäki]



Homogen nukleation

- Den kritiska klusterstorleken kan lätt bestämmas genom att kräva att derivatan $d\Delta G/dr=0$, vilket ger

$$r^* = \frac{-2\gamma}{\Delta G_v}$$

- Höjden av barriären kan nu erhållas genom att sätta in detta i uttrycket för ΔG , vilket ger

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta G_v^2}$$



Exempel på uppskattning av barriären

- Vi uppskattar nu barriären i två enkla fall:
 - a) En Co-nanokluster som växer i vakuum
 - b) En Co-nanokluster som växer innanför Cu-metall
- Dessutom antar vi att temperaturerna är så låga att man kan använda direkt energin och inte fria energin (entropitermerna är betydelselöst små)
- I det första fallet (a) är gränssytsenergin helt enkelt ytenergin. Den är för Co $0.135 \text{ eV}/\text{Å}^2$. $\Delta G_v =$ potentialenergin per atom/atomvolymen $= -4.39 \text{ eV}/11.07 \text{ Å}^3 = -0.40 \text{ eV}/\text{Å}^3$. Alltså fås $r^* = -2\gamma / \Delta G_v = 0.67 \text{ Å}$
 - Detta är mindre än en atom => i praktiken existerar ingen nukleationsbarriär!



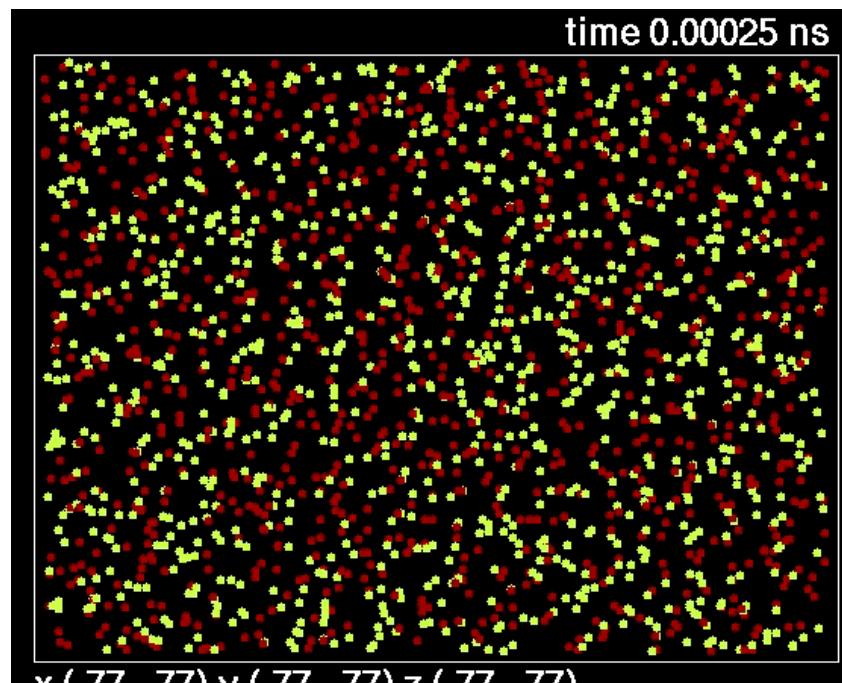
Exempel på uppskattning av barriären

- I det andra fallet (b) måste vi jämföra energin av en Co-atom i en Co-nanokluster med en Co-atom inlöst i Cu!
- Energin för en Co-orenhet i Cu är $0.23 \text{ eV/atom} = 0.23 \text{ eV}/11.07 \text{ \AA}^3 = 0.021 \text{ eV/\AA}^3$ [Gachon, J. Less-Common Met. **72** (1980) 167] och energin man vinner på att föra över Co till nanoklustern därmed -0.021 eV/\AA^3 .
- Gränssytsenergin är 0.019 eV/\AA^2 [Gente, PRB 48 (1993) 13244]
- Därmed fås $r^* = -2\gamma / \Delta G_v = 1.8 \text{ \AA}^2$
 - Detta motsvarar $4\pi \cdot 1.8^3 / 3 / 11.09 \sim 2$ atomer
- Vidare får man för barriärhöjden $\Delta G^* = 0.26 \text{ eV}$
- Alltså kräver nukleation av Co-klustrar i Cu en nukleationskärna på bara 2 atomer före tillväxten fortsätter spontant



Illustration av tillväxt i vakuum

- Nedan visas en datorsimulation av nukleation av Cu-klustrar i vakuum, eller egentligen en gas med Ar med vilken de växelverkar med en rent repulsiv potential => gränsytsenergin är väsentligen bara Cu:s ytenergi => ingen nukleationsbarriär





Homogen nukleation och underkylning

- Ekvationerna visar att även då formationen av en ny fas är termodynamiskt fördelaktigt, kan det existera en märkbar barriär för att den formas
- Detta hänger direkt ihop med fenomenen underkylning, överhettning mm. Då det är svårt att forma en ny fas, börjar den inte nödvändigtvis alls att formas om det inte finns en nukleationskärna någonstans



5.4.1.2 Heterogen nukleation

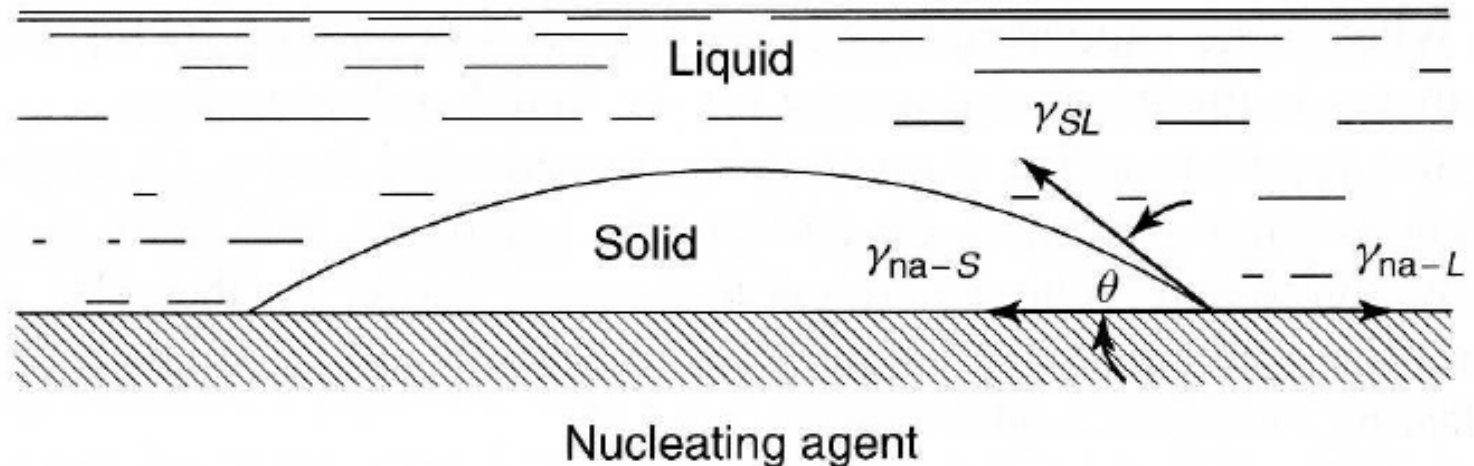
- Med heterogen nukleation avses tillståndet där det existerar nukleationskärnor för den nya fasen före kondensation börjar
- Detta kan vara t.ex. ett makroskopiskt block av fast fas i kontakt med en vätska
 - Men det kan också vara något helt annat material som bara gör det lättare för en fastransition i materialet av intresse
- Då kommer det automatiskt att existera en gränssytsenergi, vilket påverkar termodynamiken i systemet



Barriär vid heterogen nukleation

- Den fria energin kan beskrivas som en funktion av **kontaktvinkeln** θ mellan nukleationskärnan och materialet av intresse
 - Denna vinkel berättar vilken vinkel en 'droppe' av ett material formar i jämvikt med en annan, och är en funktion av gränsytenenergierna γ :

$$\gamma_{SL} \cos \theta + \gamma_{na-S} = \gamma_{na-L}$$



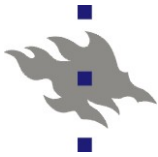


Barriär vid heterogen nukleation

- Fria energin blir (detta härleds inte här)

$$\Delta G_s^* = \Delta G^* \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4}$$

där alltså θ beror på förhållandet mellan gränssytsenergierna såsom ovan angetts

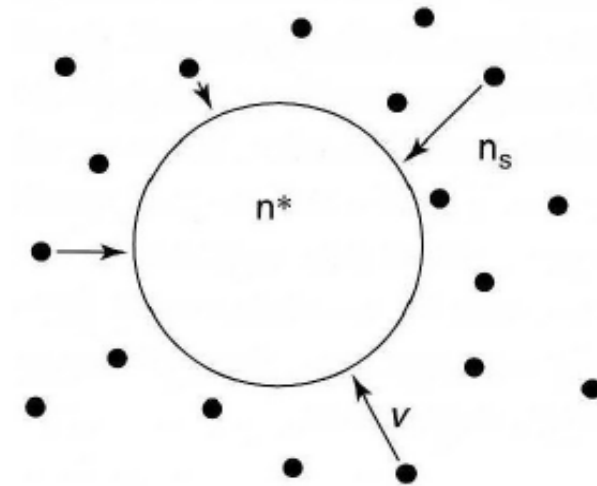


Hela nukleationsraten

- Hela nukleationsraten blir

$$N = \nu n_s n^*$$

där N är antalet kritiska kärnor som formas per enhetsvolym och enhetstid, n_s är antalet molekyler i kontakt med de kritiska kärnorna, n^* är antalet kärnor per enhetsvolym, och ν är kollisionshäufigkheten av enskilda molekyler med kärnorna



- Antalet kritiska kärnor kan relateras till frienergi-barriären ΔG^* med ett Boltzmann/Arrhenius-beteende:

$$n^* = n_0 \exp(-\Delta G^*/k_B T)$$



Hela nukleationsraten

- Kollisionsfrekvensen ν kan också skrivas med ett Arrhenius-uttryck som

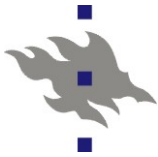
$$\nu = \nu_0 \exp(-\Delta G_m / k_B T)$$

där ν_0 är en prefaktor i enheter av 1/tid, och ΔG_m är aktiveringsenergin för molekylidiffusion vid gränssytan mellan kärnan och matrisen.

- Genom att kombinera de två Arrhenius-uttrycken i den ursprungliga ekvationen fås

$$\dot{N} = \nu n_s n_0 \exp(-\Delta G^* / k_B T) \exp(-\Delta G_m / k_B T)$$

- Samma ekvation kan användas både för homogen och heterogen nukleation, bara med att använda respektive ΔG^*



Hela nukleationsraten för homogen nukleation

- Uttrycket ovan gäller allmänt, men är opraktisk att använda för att den har fria energier i sig
- För homogen nukleation kan vi använda oss av de nys härledda resultaten

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta G_v^2} \quad \Delta G_v = \Delta H_f \left[\frac{T - T_m}{T} \right]$$

och sätta in detta för ΔG^* i uttrycket för N och få

$$N = v_0 n_s n_0 \exp \left[\frac{-16\pi\gamma^3 T^2}{3k_B T \Delta H_v^2 (T_m - T)^2} \right] \exp \left(\frac{-\Delta G_m}{k_B T} \right)$$

- Detta uttryck har fördelen att den har experimentellt mätbara storheter som ytenergierna och smältvärmets ΔH_v . Dessutom anger denna form hur mycket under smältpunkten man är, dvs. hur underkyllt systemet är



Hela nukleationsraten för homogen nukleation

- Vi betraktar vidare uttrycket som erhöles:

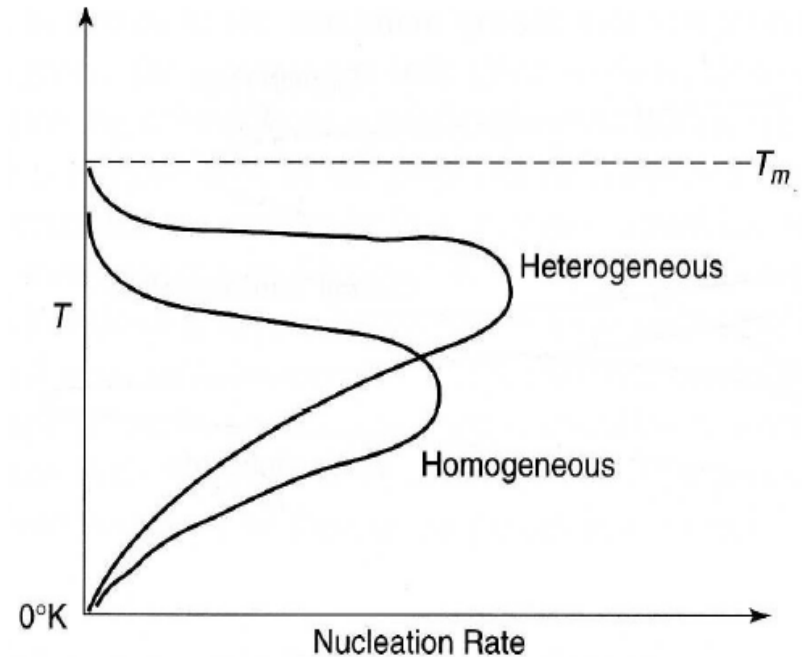
$$N = v_0 n_s n_0 \exp \left[\frac{-16\pi\gamma^3 T^2}{3k_B T \Delta H_v^2 (T_m - T)^2} \right] \exp \left(\frac{-\Delta G_m}{k_B T} \right)$$

- Då T sjunker under smältpunkten T_m , ökar termen $(T-T_m)^2$, men dä den är i nämnaren minskar hela termen i exponenten. Likaså minskar själva T . Därmed minskar exponentens argument, men då förtecknet är negativt ökar själva exponenten!
- Då temperaturen sjunker, blir diffusion svårare $\Rightarrow \Delta G_m$ ökar, och den senare exponenten minskar
- De två exponenterna 'tävlar' alltså mot varandra.
- Dessa generaliseringar gäller för både homogen och heterogen nukleation



Hela nukleationsraten för homogen nukleation

- Hela nukleationsraten får p.g.a. de tävlande exponenterna alltså följande form
- Det är uppenbart att i liknande system har heterogen nukleation högre absolut nukleationstakt än homogen nukleation
 - Därav den kvalitativa formen i bilden





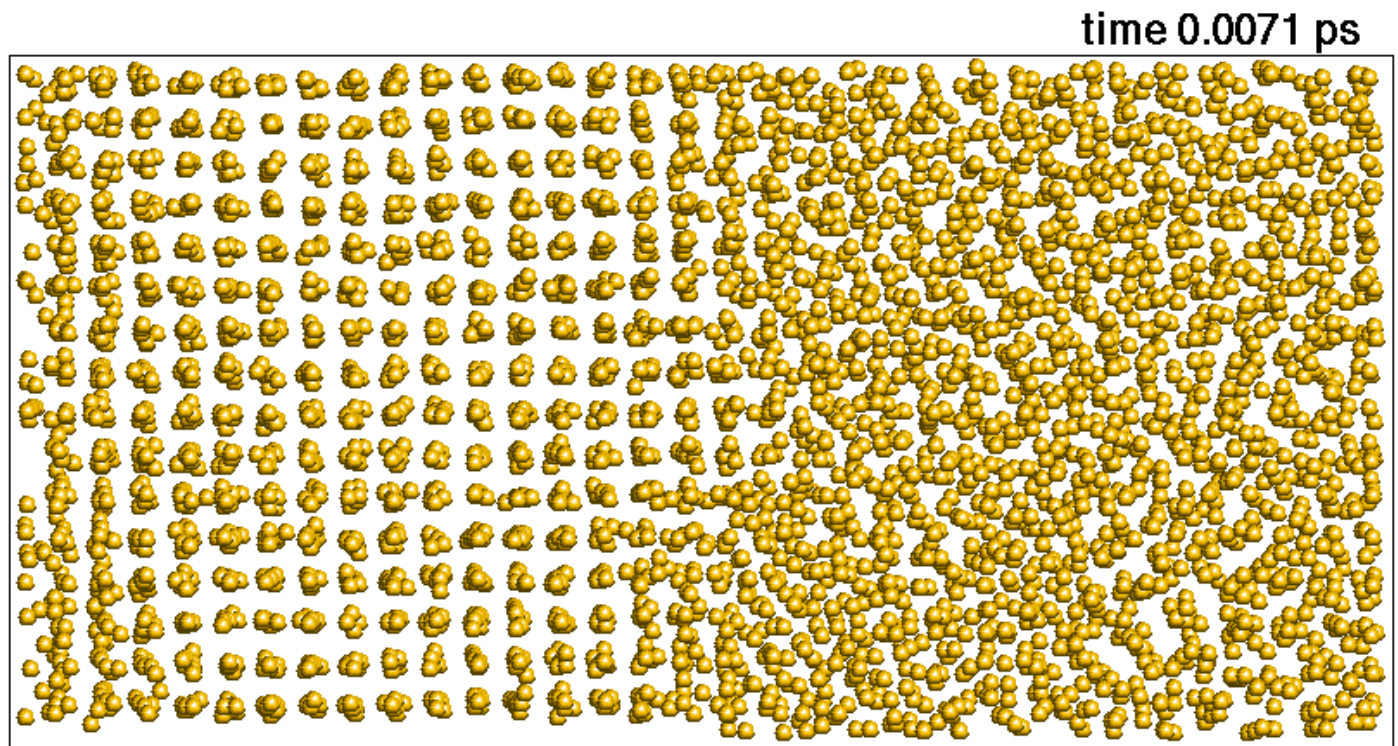
5.4.2. Tillväxt

- Efter att nukleationen skett och man kommit över barriären, övergår processen till **tillväxt**
- Molekyler adderas en i taget till kristallen som därmed växer
- Tillväxten kan ske med två huvudmekanismer:
 - **Martensitisk** el. **diffusionslös** tillväxt
 - **Termiskt aktiverad (diffusions-kontrollerad)** tillväxt
- Den tidigare har redan diskuterats, så nu diskuterar vi den senare, som är mycket mer allmän
- Diffusionskontrollerad tillväxt kan ske med många olika mekanismer: t.ex. kristallisation från en vätska, från en gasfas eller en lösning



Tillväxt - exempel

- Heterogen tillväxt av Au vid 560 K från en vätskefas
 - MD-simulering, 4096 atomer [Kai Nordlund 2007]





Tillväxt

- Om man antar att tillväxttakten begränsas av någon viss aktiverad process, kan man skriva takten R som

$$R = A[1 - \exp(\Delta G/k_B T)]$$

där ΔG är frienergiskillnaden mellan slutfasen och utgångsfasen, och A är en preexponentiell faktor

- Formen av A beror på vilket fall man beaktar. För vätskafasttillväxt kan den relateras till viskositeten av vätskan med $A = \nu a_0$, där ν är en frekvensfaktor som anger transporten över gränssytsfasen:

$$\nu = \frac{k_B T}{3\pi a^3 \eta}$$



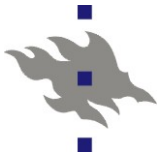
Tillväxt

- Här är a_0 den molekylära diametern, och η är viskositeten vid gränsytan
- Alternativt för system där diffusion dominerar, t.ex. en fast-fast-transition, kan A uttryckas som $A = KD$ där K är en konstant och D är diffusiviteten av atomer vid gränsytan:

$$D = D \exp\left(\frac{-\Delta H^0}{k_B T}\right)$$

där ΔH är diffusionsentalpin

- De två uttryckena för A är i själva verket relaterade för att D och η är det.

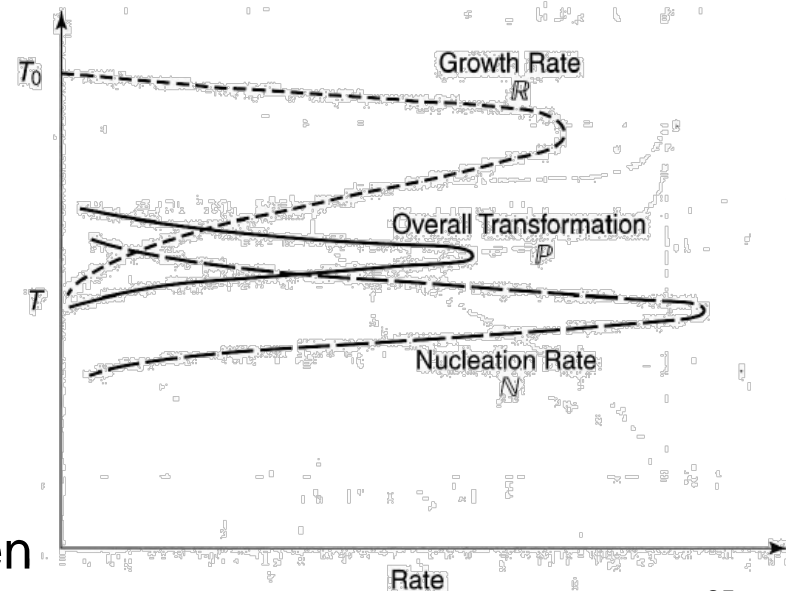


Hela tillväxttakten

- Den totala tillväxttakten P ges av produkten av nukleations- och tillväxtuttrycken:

$$P = N \times R$$

- Den kvalitativa formen för detta illustreras i bilden intill
- Den maximala nukleations- takten är vid betydligt lägre temperatur än den maximala tillväxttakten
 - P.g.a. att nukleation har en högre barriär
- Maximala tillväxttakten är nästan mellan de två maximen





Exempel på implikationer

- Insikt i de olika maximen kan användas vid processering av material
- Som ett exempel behandlar vi glas
- Grafen intill visar en möjlig temperaturbehandlingskurva
 - Efter att glasvätskan formats, kyls den snabbt ner under smältpunkten
 - Därefter hettas den upp till temperaturen för maximi-nukleationstakt (som ju är under smältpunkten och tillväxtmaximi)
 - Vid denna temperatur kommer många nukleationskärnor att uppkomma
 - Sedan hettas den upp till maximitillväxt-temperatur, så kärnorna växer snabbt, men när tillväxtfronten möter den från andra kristalliter, slutar tillväxten => en massa små kristalliter
- Om man hade bara kylt ner långsamt, skulle slutresultatet vara helt annat – vad?

