

Vznik nové fáze

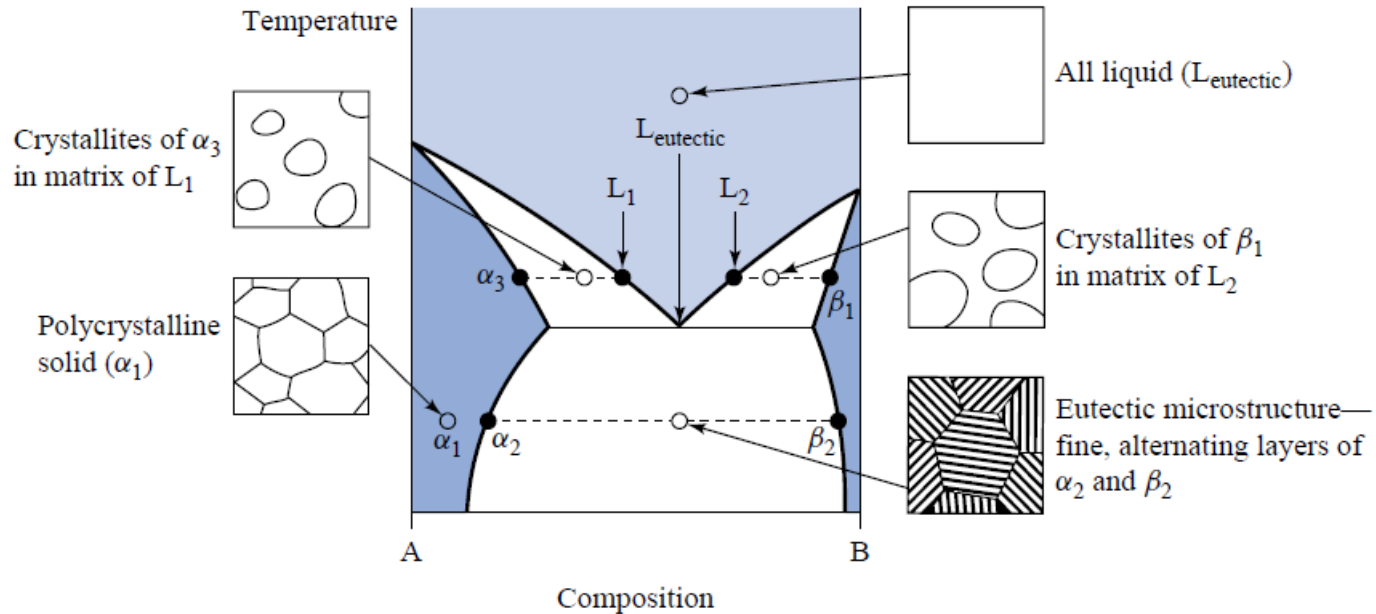


FIGURE 5-12

Termodynamika nové fáze

Hnací síla transformace:

$$\Delta G^{tr.} = mG^{mTD} + \Delta G^S \quad [J \cdot mol^{-1}]$$

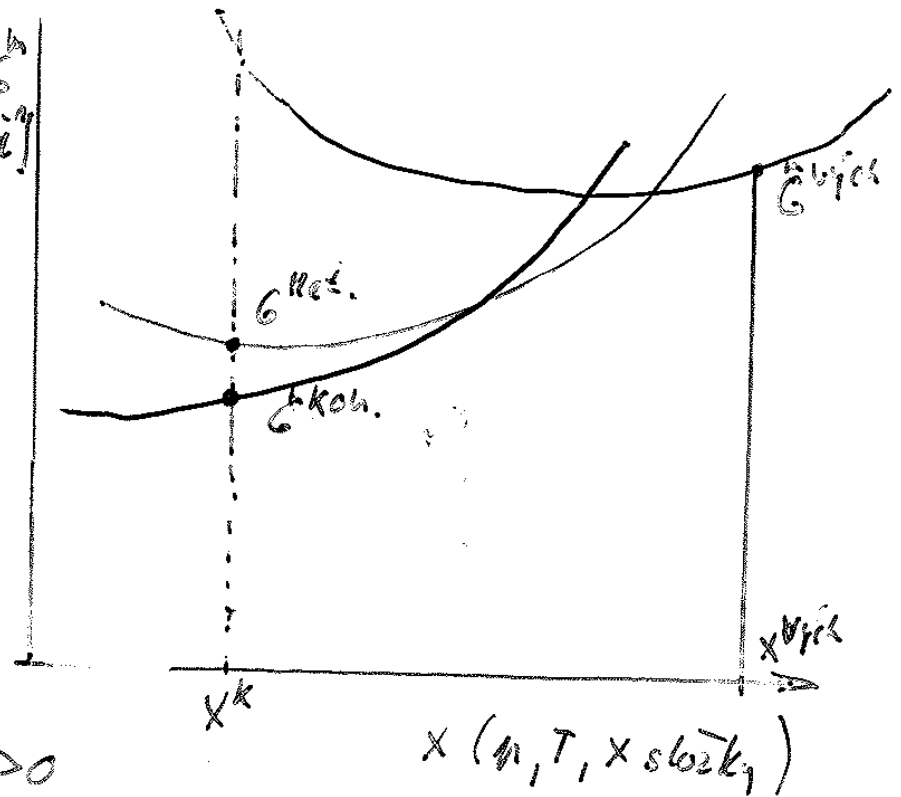
Termod. portch. portch.

ΔG^{mTD} lze spočítat z rovnou. podmínek výchozí a konečné fázové struktury

$$\Delta G^{mTD} = G^{mkon.} - G^{mvych}$$

pro portchový člen:

$$\Delta G^S = S \cdot \Delta A e \text{ meziportch. energie} = A^2 - A^1 > 0$$



Povrchová energie kulovitého precipitátu

Pro 1 složkovou soustavu a kulovitou částici nové fáze platí:

$$\Delta G^{th.} = \frac{m}{M_L} \cdot \Delta G^{mTD} + 4\pi r^2 \cdot \Delta A = \frac{\rho}{M_L} \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot \Delta G^{mTD} + 4\pi r^2 \cdot \Delta A$$

$$= 4\pi r^2 \cdot \left(\frac{r \cdot \rho}{3M_L} \cdot \Delta G^{mTD} + \Delta A \right)$$

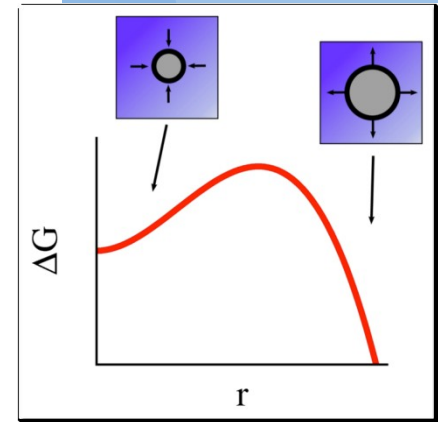
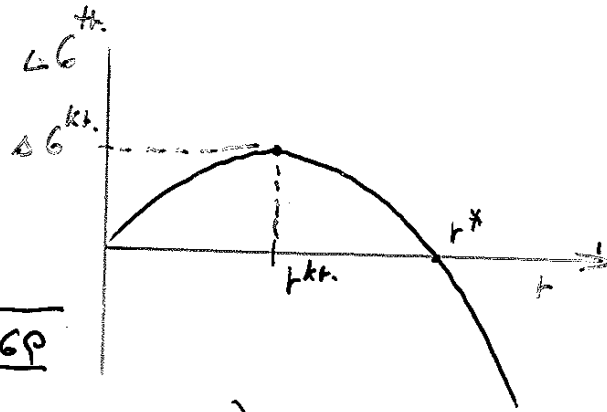
Char: body závislosti:

$$r^* = \frac{-\Delta A \cdot 3M_L}{\rho \Delta G^{TR}}$$

pro extrém:

$$0 = \frac{\partial \Delta G^{th.}}{\partial r} = \frac{4}{3} \pi \frac{\Delta G \rho}{M_L} \cdot 3r^2 \Rightarrow r^{kt.} = \sqrt{\frac{4\pi \Delta G \rho}{M_L}}$$

$$\Delta G^{kt.} = \frac{16\pi^2 \Delta G^{TR} \rho}{M_L} \cdot \left(\frac{\Delta G \cdot \rho}{3M_L} \cdot \sqrt{\frac{4\pi \Delta G^{TR} \rho}{M_L}} + \Delta A \right)$$



Podmínky pro vznik a růst nové fáze:

- $\Delta G^{mTR} < 0$
- jeli $\Delta A > 0$ pak zárodek nové fáze nesmí být izolovanou soustavou
- pokud je $\Delta G^{kt.}$ příliš vysoká může vzniknout metastabilní nová fáze s nižší $\Delta G^{kt.}$

Homogenní a heterogenní nukleace z liquidu

driving force for solidification, ΔG_v exists below the equilibrium melting temperature, T_m and that this is approximately proportional to the degree of undercooling ΔT :

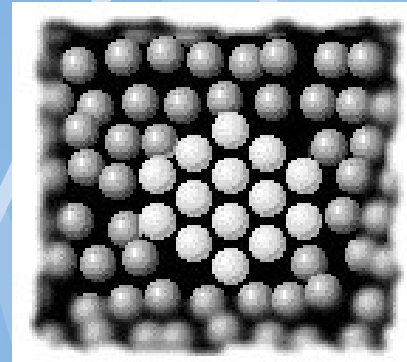
$$\Delta G_v = \frac{\Delta H_v \Delta T}{T_m}$$

Homogenní nukleace:

$$\Delta G_{(r)} = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4 \pi r^2 \gamma_{SL}$$

$$r^* = \frac{-2\gamma_{SL}}{\Delta G_v} = \frac{-2\gamma_{SL} T_m}{\Delta H_v \Delta T}$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma_{SL}^3}{3\Delta G_v^2} = \frac{16\pi\gamma_{SL}^3 T_m^2}{\Delta H_v^2 \Delta T^2}$$



Heterogenní nukleace:

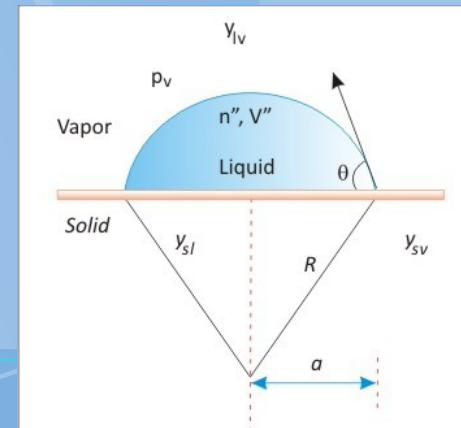
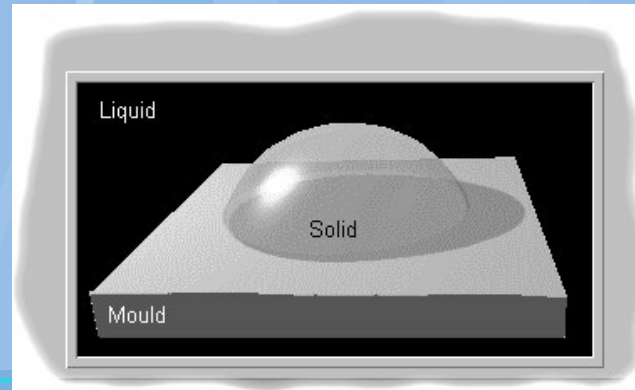
$$\Delta G_{(r)} = V\Delta G_v + A_{SL}\gamma_{SL} + A_{SM}\gamma_{SM} - A_{SM}\gamma_{ML}$$

$$r_{het}^* = \frac{-2\gamma_{SL}}{\Delta G_v} = r_{hom}^*$$

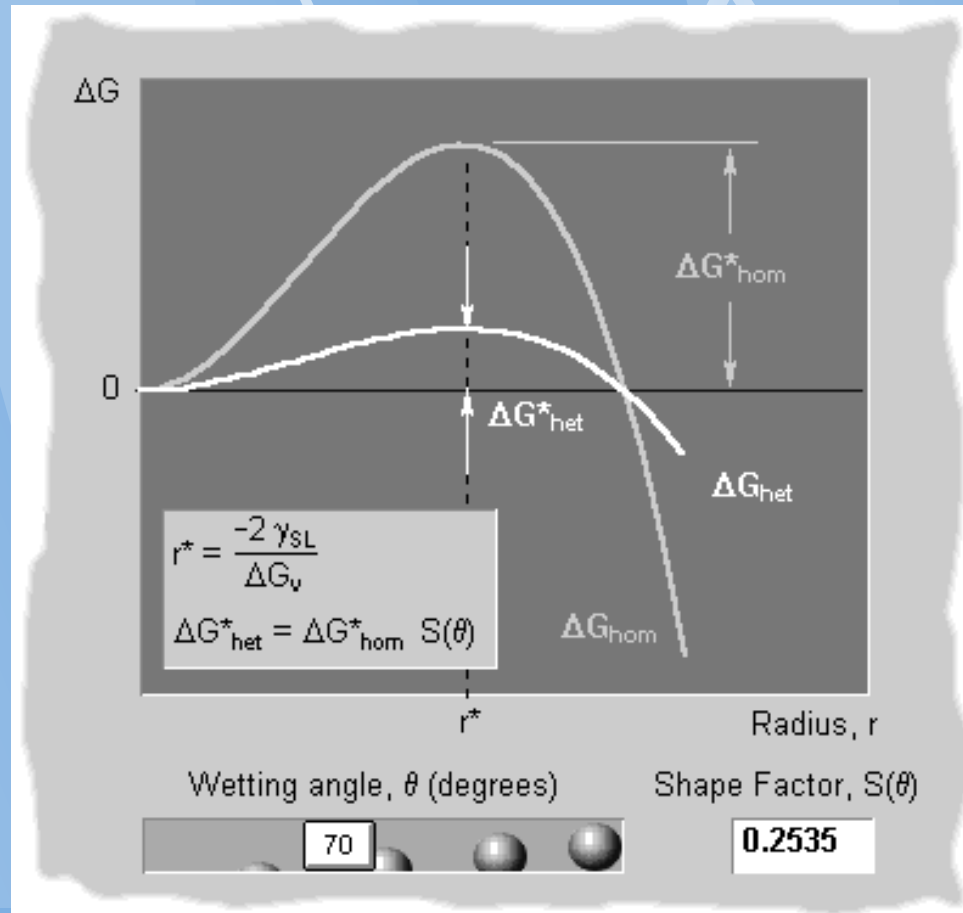
θ ..úhel smáčení

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

$$\Delta G_{het}^* = \frac{16\pi\gamma_{SL}^3}{3\Delta G_v^2} S(\theta) = \Delta G_{hom}^* S(\theta)$$



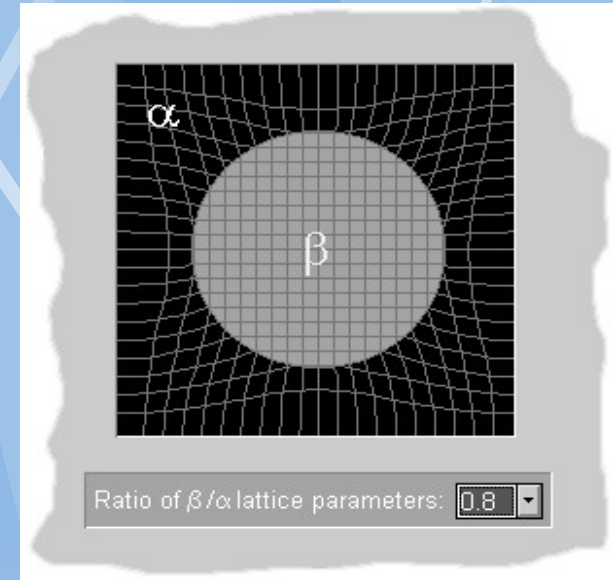
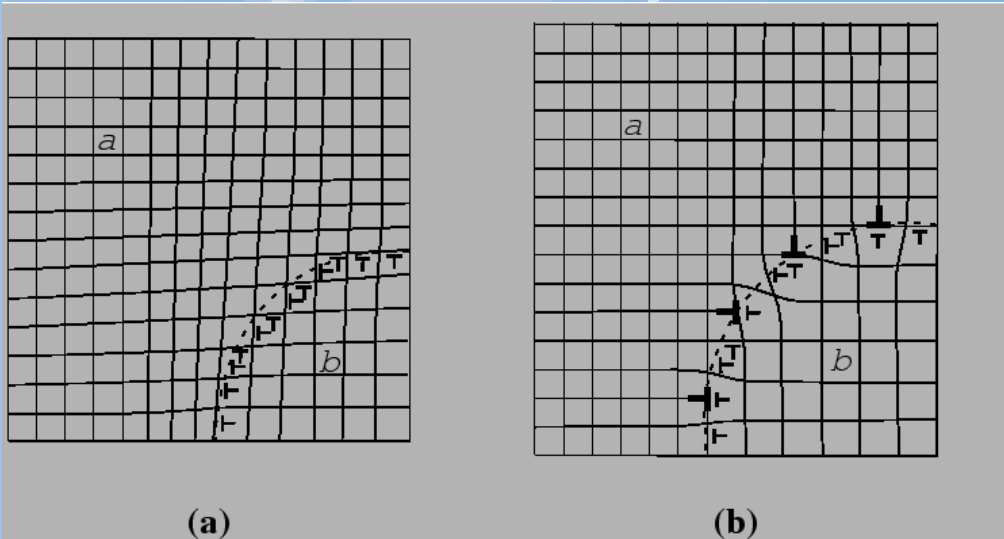
Snížené energetické bariéry



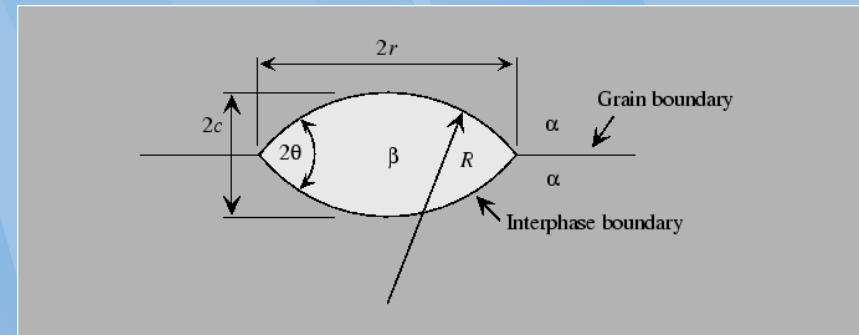
Homogenní a heterogenní nukleace v tuhém stavu

$$r^* = \frac{-2\gamma_{\alpha\beta}}{(\Delta G_v + \Delta G_s)}$$

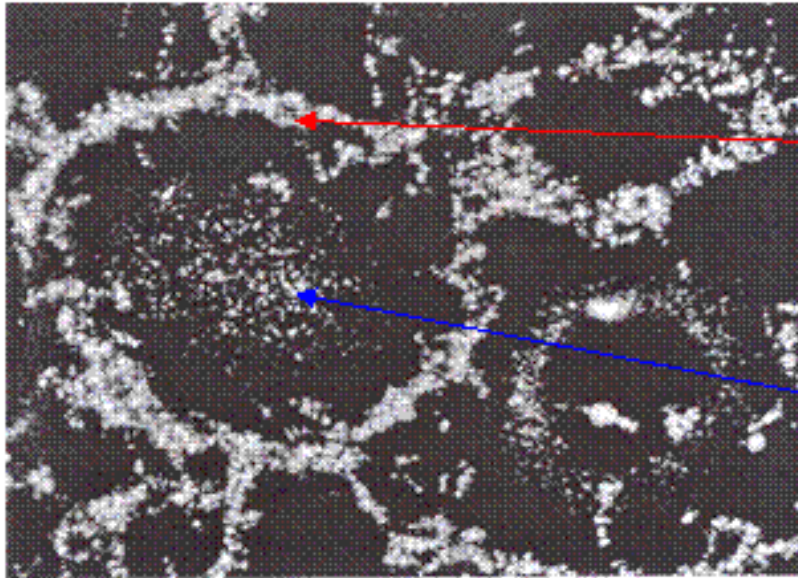
$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma_{\alpha\beta}^3}{3(\Delta G_v + \Delta G_s)^2}$$



Interfacial structure for (a) coherent and (b) semicoherent interfaces between matrix phase and particle phase. Smaller dislocation symbols represent *coherency dislocations* and larger ones in (b) represent *anticoherency dislocations*.



Reálné podmínky



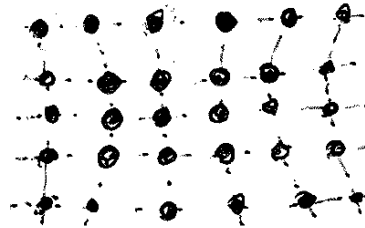
domain of heterogeneous
nucleation

domain of homogeneous
nucleation

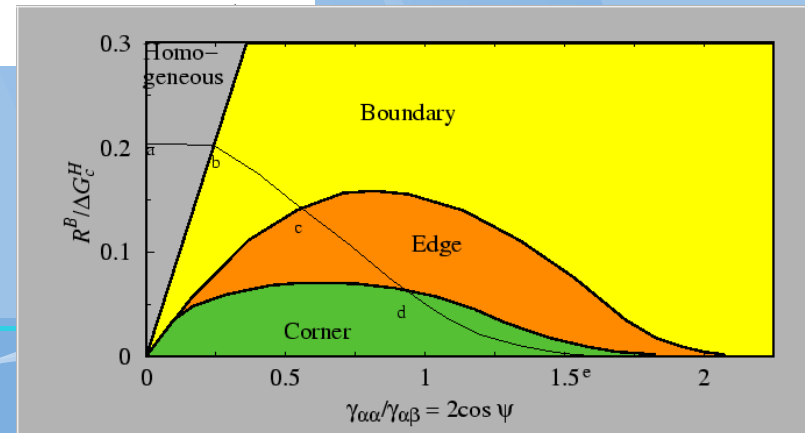
Arsenic precipitates in single crystal GaAs

Způsoby překonání nukleační bariéry

- je-li σ ^{krit. relativně plynký} malé (kapalný stav) náhodnými fluktuacemi (viz. přibližně Boltzmann. rozdělení kin. en. částic)
- přechodem přes metastabilní stav (tuhá fáze)
 - zátokem met. fáze s nekoherentním rozhraním
 - zátokem s koherentním rozhraním (snížení σ)
(koincidence mřížek)

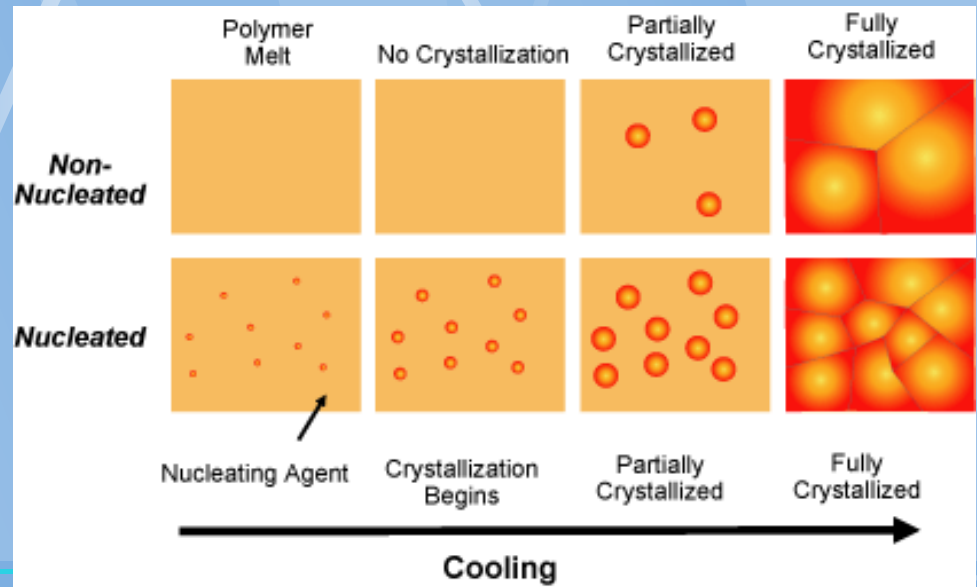
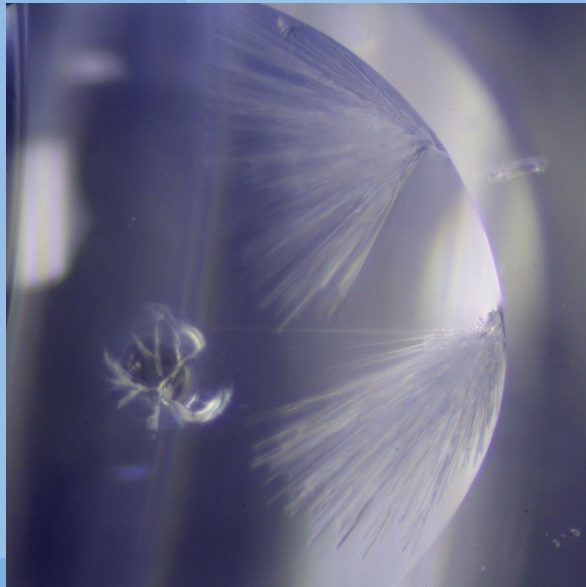


- nukleací na nečistotách - vměstky
- nukleací v místech porušení kryst. mřížky (dislokace, hranice zrn, ...)



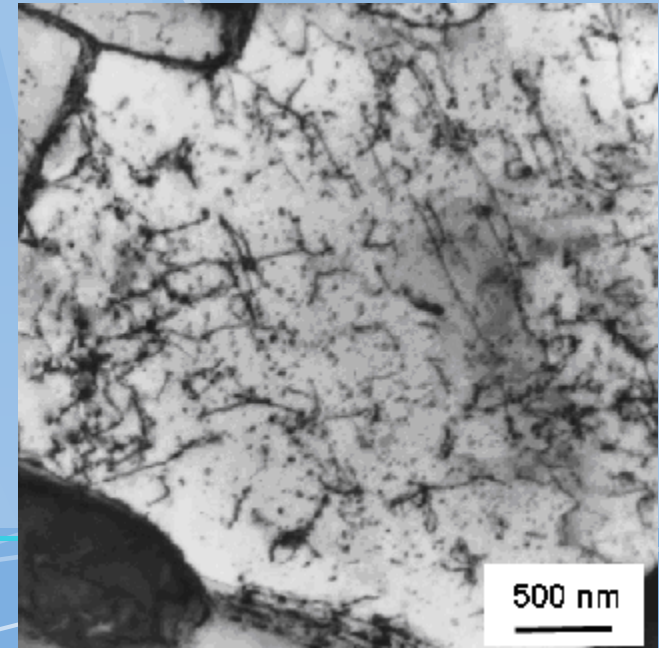
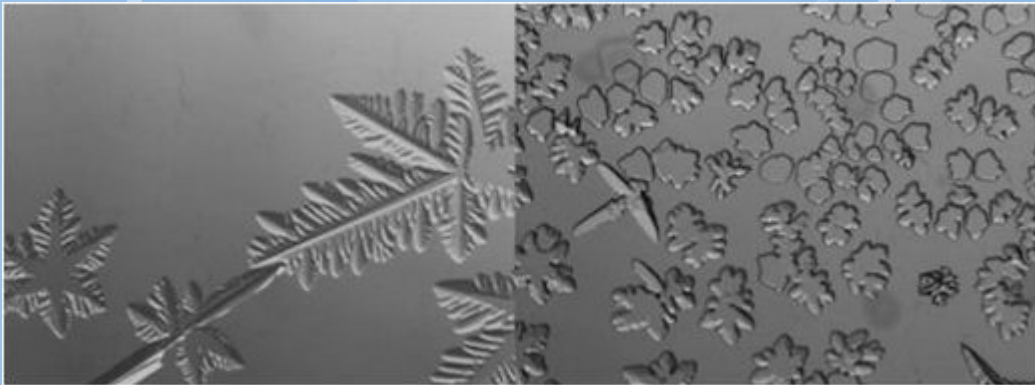
Metody usnadňující dosažení rovnovážného stavu

- krajně metastab. výchozí stav (vzniká větší spektrum nových fází, zůstanou však nerovnovážné) ! vliv na hustotu nukl. center
- vnesení nukleačních center
- vnesení zárodků slab. fáze



Faktory ovlivňující růst nové fáze

1. přesyceňnost původní struktury (nsp. „stupeň nestability“)
2. Teplota – mění difúzní koeficienty \Rightarrow ovlivňuje rychlost transportu složek
3. Výchůzí stav (v pevné fázi) – dislokační hustota a ztno materiálu.



Diskuse

