

Нижегородский государственный университет им.Н.И.Лобачевского

Национальный исследовательский университет

Учебно-научный и инновационный комплекс
"Новые многофункциональные материалы и нанотехнологии"

Федосеев В.Б.

Химия твёрдого тела (Электронные лекции)

Мероприятие 1.2. Совершенствование образовательных технологий, укрепление материально-технической базы учебного процесса

Учебные дисциплины: «Физическая химия твердого тела»
(СД. Ф.01. Специальность 240306.65 – Химическая технология монокристаллов, материалов и изделий электронной техники)

Некоторые слайды содержат скрытые или затененные элементы и анимации.

Как дополнение к лекциям использованы

- видеоматериалы сайта "Bubble raft movies (videos) and pictures"
<http://homepages.cae.wisc.edu/~stone/bubble%20raft%20movies.htm>.
- Вычисления, выполняемые в среде МАТКАД.

В лекциях использованы справочные материалы с портала <http://chemanalytica.com> .
А также электронные архивы Уральского, Московского, Новосибирского государственных университетов

Названия лекций	стр.
1. Введение	3
2. Точечные дефекты	12
3. Неточечные дефекты	23
4. Дислокации	31
5. Диффузия в твёрдом теле	41
6. Многостадийность твердофазных реакций	53
7. Распад твёрдого раствора	62
8. Спекание	74
9. Возврат и рекристаллизация	86
10. Кинетические модели твердофазных реакций	98
11. Термодинамическое описание дисперсной системы	112
12. Фракталы	122

Химия твердого тела

Лекция 1

Химический факультет ННГУ

4 курс

Федосеев Виктор Борисович

профессор кафедры физического материаловедения
физического факультета ННГУ

fedoseev@phys.unn.ru

Литература

- П. Ю. Бутягин Химическая физика твердого тела МГУ, 2006
- Чеботин В. Н., Физическая химия твердого тела. М., 1982.
- Вест А. Химия твердого тела и ее приложения. В 2-х томах. М.: Мир, 1988.
- Браун М., Доллимор Д., Галвей А., Реакции твердых тел. пер. с англ., М., 1983.
- Н. Хенней. Химия твердого тела. Мир: Москва, 1971.
- Третьяков Ю. Д., Твердофазные реакция, М., 1978;
- Кнотько А.В., Пресняков И.А., Третьяков В.Д. Химия твердого тела. 2006
- Гилевич М.П., Покровский И. И., Химия твердого тела. Минск, 1985.
- Мелихов И. В. Физико-химическая эволюция твердого вещества. М.: Бином, 2006. - 309с.
- Болдырев В. В., Ляхов Н. Э., Чупахин А. П., Химия твердого тела. М., 1982.
- Мержанов А. Г. Твердопламенное горение. Черноголовка: ИСМАН, 2000. — 116 с.
- Ч.Н.Р. Рао, Дж. Гопалакришнан, Новые направления в химии твердого тела, 1990, "Наука", Сибирское отделение.
- Химия твердого тела: Структура, свойства и применение новых неорганических материалов / Ред. Швейкин Г. П., Ивановский А. Л. - Екатеринбург: УрО РАН, 1998. — 164с.
- Е. В. Болдырева. Задачи по химии твердого тела. Изд-во НГУ, 1983

химия твердого тела

2

Вопросы

Простые

Почему графит проводит электрический ток, а алмаз нет?

Встречаются ли натрий в свободном виде в природе?

Сложные

Почему алмаз прозрачен, а графит нет?

Какие ракетные двигатели надежнее и эффективнее (ТРД - ЖРД)?

Бессмысленные

Почему нет Химии жидкости и Химии газов ???

химия твердого тела

3

Химия = наука о превращениях вещества

Абсолютно твердое тело – система (или континуум – лат. *continuum* — непрерывное, сплошное) материальных точек, расстояние между которыми не меняются в данной задаче

Абсолютно твердое тело обладает только поступательными и вращательными степенями свободы

твердое тело в механике = неопределенный количественный и качественный состав + неопределенное геометрическое строение

Нет состава – нет химии!

Есть состав – есть условия сохранения!

химия твердого тела

4

Твердая фаза

Твердая фаза — агрегатное состояние вещества, характеризующее жесткой молекулярной структурой. В этом состоянии молекулы вещества совершают малые колебания около фиксированных положений равновесия. Ограниченная подвижность частиц + Предопределенное расположение частиц в пространстве

Аморфные твердые тела

Стекла, полимеры, ...

Физика, механика химия, материаловедение
Твёрдое тело ⇒ твердая фаза

отличие кристалла и жидкости?
отличие жидкого кристалла и жидкости?
отличие аморфного тела и жидкости?
отличие аморфного тела и кристалла?

химия твердого тела

5

Кристалл

Кристалл – **твердое тело(!!!)**, характеризующееся **дальним порядком** расположения атомов или молекул.

Кристалл - **твердое тело(!!!)**, состоящее из упорядоченных, периодически повторяющихся в пространстве частиц.

Идеальный кристалл = **однородная анизотропная симметричная конденсированная среда(!!!)**, обладающая трансляционно упорядоченным **атомным** строением и способную самоограничиться в процессе роста (Е.В. Чупрунов)

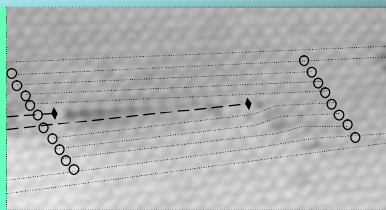
Теперь и жидкие кристаллы тоже кристаллы!

Это определение исчерпывающее?

химия твердого тела

6

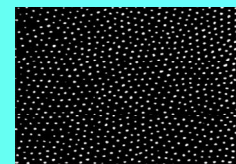
Кристалл?



Эмульсионная
полимеризация,
частицы полимера
ИМХ РАН

bubbles raft

<http://homepages.cae.wisc.edu/~stone/bubble%20raft%20movies.htm#topofpage>



Плазменный кристалл = упорядоченная структура, состоящая из заряженных в плазме пылевых частиц микронного размера. Аналогична структуре кристаллической решетки в твердом теле.

Частицы нетождественны...

«плот» из черной или красной икры

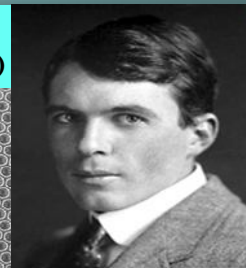
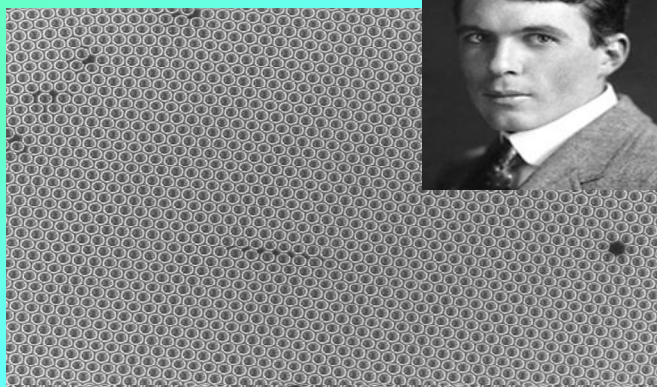
химия твердого тела

7

сэр Уильям Лоренс Брэгг

лауреат Нобелевской премии по физике за 1915 год (совместно с отцом Уильямом Генри Брэггом)

Обожал садоводство – тайно подрабатывал садовником. При сливе бензина из газонокосилки заметил, что пузырьки на поверхности собраны в плот похожий на плоскости (111) плотноупакованных кристаллов. Предложил метод генерации пузырьков ($>10^6$ штук субмиллиметровых пузырьков)



Как называются объекты, видимые на фотографии?

химия твердого тела

8

Главный признак кристалла – наличие трансляционной симметрии

Е. В. Болдырева НГУ

Лекции по химии твердого тела

<http://fen.nsu.ru/fen.phtml?topic=meth>

химия твердого тела

9

Идеальный кристалл

Пузырьки, капли и др. дисперсные частицы нетождественны, но тоже образуют идеальные кристаллы...

тождественных частиц \Rightarrow одинаковых частиц

Идеальный кристалл – это

- ансамбль большого числа одинаковых частиц (атомов, молекул, ионов, ячеек, капель, пузырей и др.),
- упакованных в **регулярную решетку** (двух- или трехмерную),
- заполняющую **всё пространство** (объем или поверхность).
- Микроскопические характеристики произвольной точки внутри кристалла точно **воспроизводятся** во всех точках, координаты которых инвариантны **при операциях трансляции**

химия твердого тела

10

Свойства

- анизотропия
- огранка.

анизотропия — это

(гр. *ánisos* — *неравный* + *trópos* — *направление*) зависимость физических свойств вещества (механических, тепловых, электрических, магнитных, оптических) от направления. Пример: слюда, мясо, ткань....

огранка — ...

У аморфных твердых тел этих свойств нет?

изотропия — это

(др.-гр. *ísos* = *равный, одинаковый, подобный* + *trópos* = *оборот, поворот*; *характер*) независимости свойств от направления

химия твердого тела

11

Твердое тело

тело:

- обладающее несжимаемостью (?)
- сохраняющее свою форму и размеры (?)

кристаллические + аморфные.

По свойствам ТТ упругие, пластичные и хрупкие.

Вязкость — св-во **жидкостей и газов** оказывать сопротивление перемещению одной их части относительно другой.

Внутреннее трение - совокупность процессов происходящих в **твердых, жидких и газообразных** телах при их деформации, приводящих к необратимому рассеянию механической энергии (превращению ее во внутреннюю энергию).

Упругость — св-во тел восстанавливать размеры, форму, объем после прекращения действия внешних сил или других причин, вызвавших деформацию тел.

Твердость - способность материала сопротивляться проникновению в него другого, более твердого тела.

Хрупкость — свойство ТТ мгновенно разрушаться под действием внешних сил без заметной пластичной деформации.

химия твердого тела

12

Кристалл

Вопрос химикам?

Кристалл = “это одна большая молекула”???

МОЛЕКУЛА (ласкательное от лат. *moles* – масса)

Лайнус Полинг: “будем говорить, что между двумя атомами или группами атомов имеется химическая связь в том случае, если силы, действующие между ними, приводят к образованию агрегата, достаточно стабильного, чтобы химик мог рассматривать его как независимое молекулярное образование”

= стабильное независимое молекулярное образование

+

постоянный количественный и качественный состав
геометрическое строение

химия твердого тела

13

Что удерживает частицы в виде твёрдого тела?

Связи:

- ковалентные,
- ионные,
- водородные,
- металлические,
- ван-дер-ваальсовы и пр.
- Невалентные (многоцентровые),
- Донорно-акцепторные (координационная связь)
- Поверхностное натяжение (эмульсии, плоты пузырей)
- Упругость
- ...?

химия твердого тела

14

Кристалл

По характеру симметрии различают 32 класса кристаллов, которые сгруппированы в 7 сингоний

симметрия — (гр. *symmetria* — соразмерность) (в общем смысле) = **инвариантность** структуры математического (физического) объекта относительно его преобразований. В узком смысле – геометрических преобразований.

класс симметрии = совокупность операций симметрии (поворотов, отражений и т. д.), совмещающих данный объект с самим собой и оставляющих у него при этом хотя бы одну неподвижную точку = точечная группа симметрии

Сингония (от греч. σύν, согласно, вместе, и γωνία, угол — дословно «сходноугольность») — одно из подразделений кристаллов по признаку формы их элементарной ячейки.

химия твердого тела

15

Теорема Н.В. Белова Плотнейшие шаровые упаковки могут обладать только восемью различными **федоровскими** группами

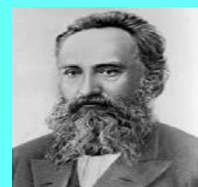
Николай Васильевич Белов — кристаллограф, геохимик, академик АН СССР. С 1946г. - профессор Горьковского, а с 1953г. - Московского университетов. Основоположник отечественной школы структурной кристаллографии.



федоровская группа симметрии

= **пространственная группа симметрии** — полный набор элементов симметрии структуры кристалла

Евграф Степанович
Фёдоров



всего имеется **230** федоровских групп

химия твердого тела

16

Сингония

Сингония кристаллографическая (гр. *syn* - вместе + *gonia* - угол) = подразделение кристаллов по признаку симметрии элементарной ячейки. — характеризуется соотношениями между осями a , b , c и углами α , β , γ ячейки.

Существует 7 кристаллографических сингоний

Какие?

каждая сингония включает в себя несколько **точечных групп** симметрий и **решёток Браве**.

химия твердого тела

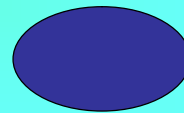
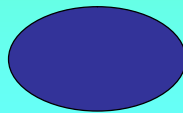
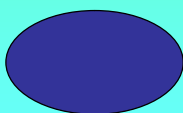
17

Точечная группа симметрии кристаллов

= совокупность операций симметрии, совмещающих кристалл с самим собой, при которых одна точка кристалла остаётся неподвижной.

Существует **????** Т. г. симметрии, называемые также классами кристаллов

Повторение из курса кристаллографии



химия твердого тела

18

решётка Браве

= вид пространственных решёток кристаллов = 14 трехмерных геометрических решеток, характеризующих все возможные типы трансляционной симметрии кристаллов.

трансляция = операция переноса

различаются симметрией элементарной ячейки = соотношением между ребрами и углами, а также центрированностью.

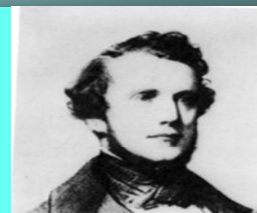
4 типа решёток Браве

Какие?

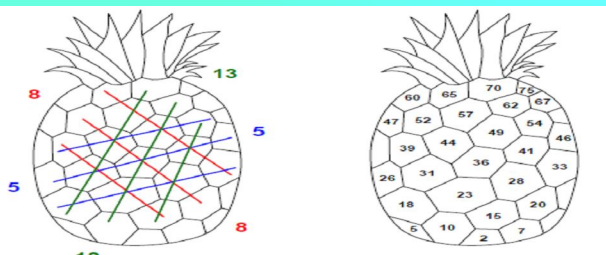
Огюст Браве

Bravais (1811 — 63) чл. Парижской АН

+ изучал магнетизм, северные сияния, работал в области метеорологии, ботанической географии, астрономии и гидрографии.



С братом Луи написал монографию
«Опыты о спиральном расположении листьев»,
О симметрии растений (филотаксис)



Моноатомные

Принцип максимальной плотности \Rightarrow

Изотропность связи \Rightarrow

Сферическая форма атомов \Rightarrow

Высокая симметрия структуры + **Большие координационные числа**

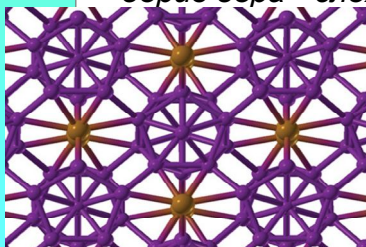
Плотнейшую **гексагональную** упаковку имеет более 30 чистых элементов

Ещё одна плотнейшая = ???

Нарушение принципа изотропности связи???

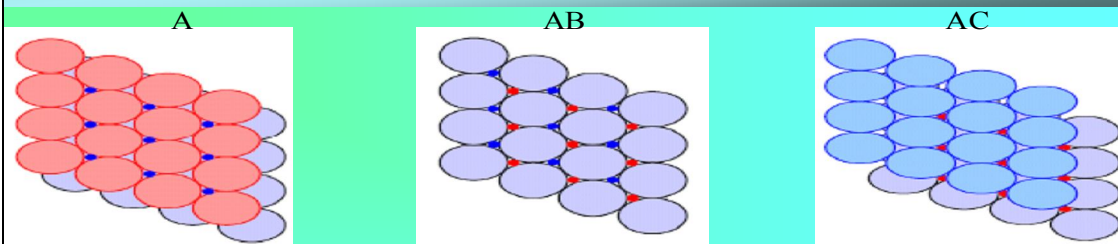
"борид бора" сложное вещество из одного элемента

В узлах решетки кластеры B_{12} и B_2



Строение B₂₈. Цветом показано смещение зарядов. Фиолетовые кластеры бора играют роль анионов, оранжевые – катионов (иллюстрация Artem R. Oganov et.al.).

Упаковка



Гексагональная **П**лотнейшая **У**паковка (**ГПУ**) ПГС = $P6_3/mmc$
(AB) Mg $a = b = 3.209 \text{ \AA}$, $c = 5.211 \text{ \AA}$

Кубическая **П**лотнейшая **У**паковка (**КПУ**) ПГС = $Fm3m$
(ABC) Cu $a = b = c = 3.6147 \text{ \AA}$

Плотность упаковок

Плотнейшие упаковки	74%,	КЧ = 12
Кубическая объёмцентрированная	68%	КЧ = 8
Примитивная кубическая	52%,	КЧ = 6
Алмаз	34%,	КЧ = 4

химия твёрдого тела

23

Бинарные

Ионные кристаллы

Принцип максимальной плотности упаковки

- Расстояния между ионами минимальны
- Количество окружающих противоположных ионов максимально
- В пустотах упаковки, образованной ионами одного знака располагаются ионы противоположного знака
- Тип занимаемых пустот определяется размерами и химической природой ионов

**Оксиды + Халькогениды
+ ???**

химия твёрдого тела

24

Тернарные и более 3 элементов

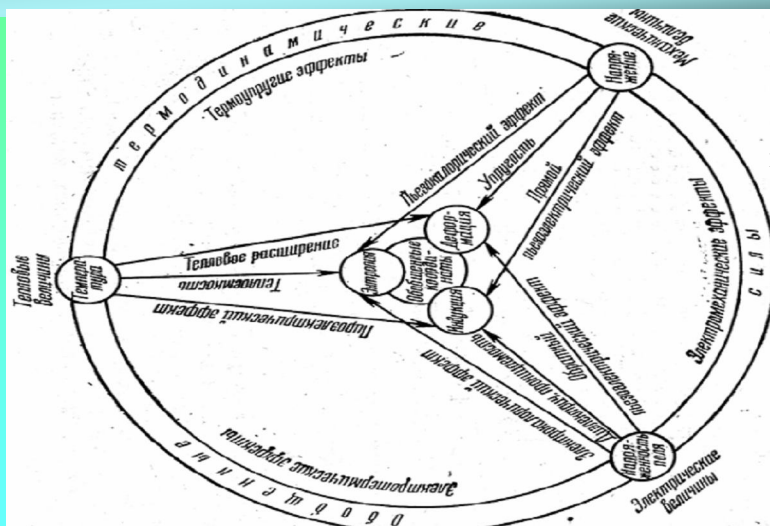
геометрия кристаллической решетки;

- элементы точечной симметрии;
- элементы симметрии внутреннего строения;
- пространственные группы;
- обозначения плоскостей и направлений в кристаллах;
- кристаллохимические аспекты строения кристаллов;

химия твёрдого тела

25

Свойства кристаллов



Ю.И.Сиротин,
М.П.Шаскольская

«Основы
кристаллофизики»
М.:Наука, 1979

химия твердого тела

26

Из вопросов на экзамене по ХТТ

Структура твердого тела:

атомная упаковка, полиморфизм, изоморфизм, твердые растворы. Химическая связь в твердом теле.

Кристаллические и некристаллические твердые тела.

Аморфные твердые тела. Стекла, полимеры.

Физическая химия идеального кристалла:

Геометрия кристаллической решетки; элементы точечной симметрии; элементы симметрии внутреннего строения; пространственные группы; обозначения плоскостей и направлений в кристаллах; кристаллохимические аспекты строения кристаллов; физические свойства кристаллов, определяемые их симметрией: скалярные, векторные, тензорные.

химия твердого тела

27

- **Задача.** Найдите угол между направлением $[111]$ и плоскостью (111) :
 - а) в кубическом кристалле;
 - б) в тетрагональном кристалле с периодами $a = 5,67 \text{ \AA}$, $c = 12,70 \text{ \AA}$.
- **Задача.** Рассмотрите, могут ли существовать в кристаллах:
 - а) две четверные оси и одна тройная;
 - б) двойная, тройная и шестерная оси.

химия твердого тела

28

Точечные дефекты в твёрдом теле

Лекция 2
Химический факультет ННГУ
4 курс
Федосеев Виктор Борисович
профессор кафедры физического
материаловедения физического факультета ННГУ
fedoseev@phys.unn.ru

Дефекты в кристаллах

Идеальный кристалл = ансамбль большого числа одинаковых частиц (атомов, молекул, ионов и др.), упакованных в регулярную решетку (двух- или трехмерную), заполняющую всё пространство (объем или поверхность). Микроскопические характеристики произвольной точки внутри кристалла точно воспроизводятся во всех точках, координаты которых инвариантны при операциях трансляции.

Существует множество способов нарушить этот порядок.

Практически все они, в той или иной степени представлены в **реальном кристалле**

ХТТ Лекция 2 точечные дефекты 2010 Хф ННГУ

2

Дефекты в кристаллах

БЕСПОРЯДОК

(топологический **беспорядок**), реализующийся в виде дефектов упаковки кристаллической решетки, играет важнейшую роль в формировании физических и химических свойств кристалла.

малая подвижность + большое время жизни дефектов структуры позволяют описать их наглядными геометрическими моделями и классифицировать по чисто геометрическим признакам и даже **наблюдать**

попытаемся описать дефекты структуры как компоненты химической системы

ХТТ Лекция 2 точечные дефекты 2010 Хф ННГУ

3

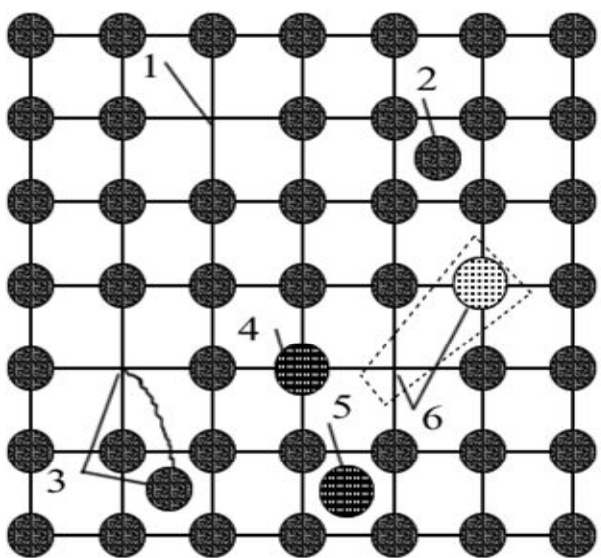
Дефекты классификация 1

точечные	0D
Линейные	1D
двумерные	2D
объемные	3D

ХТТ Лекция 2 точечные дефекты 2010 ХФ ННГУ

4

Точечные дефекты упаковки



Типы точечных дефектов:

- 1 - вакансия;
- 2 - межузельный атом;
- 3 - дефект по Френкелю;
- 4 - примесный атом замещения;
- 5 - примесный атом внедрения;
- 6 - атом замещения большей валентности

Это привычные для физхимиков объекты

Крегер Ф. Химия
несовершенных кристаллов.
М.: Мир, 1969.

ХТТ Лекция 2 точечные дефекты 2010 ХФ ННГУ

5

Точечные дефекты кристаллической структуры

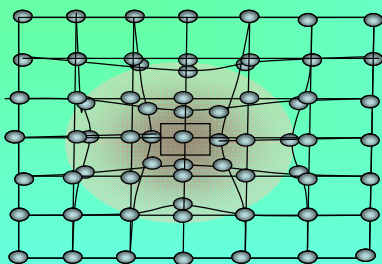


Рис.1. Образование вакансий в атомном кристалле:

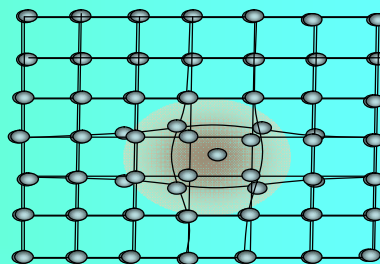


Рис.2. Образование междузельного дефекта в атомном кристалле:

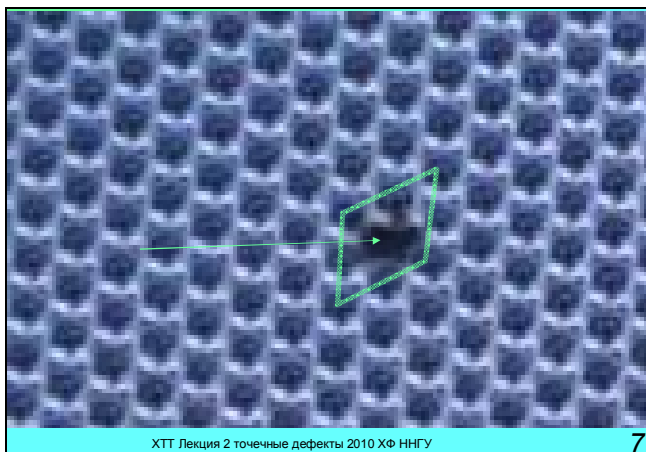
Курс: Химия дефектов. структура и свойства твердых тел.

Петров А. Н. Уральский ГУ

УМКД "Твердые материалы. Химия дефектов, структура, свойства"

ХТТ Лекция 2 точечные дефекты 2010 ХФ ННГУ

6



ХТТ Лекция 2 точечные дефекты 2010 ХФ ННГУ

7

дефекты классификация 2

По-Шоттки – атом из узла кристаллической решетки перемещен на поверхность

• **По-Френкелю** – атом из узла перемещен в межузельное положение

ХТТ Лекция 2 точечные дефекты 2010 ХФ ННГУ

8

Точечные дефекты кристаллической структуры

Курс УрГУ: Химия дефектов. структура и свойства твердых тел.

Курс: Химия дефектов. структура и свойства твердых тел.

ХТТ Лекция 2 точечные дефекты 2010 ХФ ННГУ

9

Точечные дефекты кристаллической структуры

Курс УрГУ: Химия дефектов. структура и свойства твердых тел.

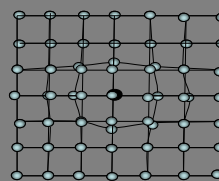


Рис.5. Примесные дефекты замещения

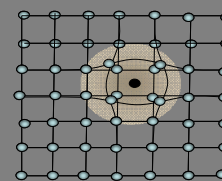


Рис.6. Примесные дефекты внедрения

ХТТ Лекция 2 точечные дефекты 2010 ХФ ННГУ

10

Точечные дефекты ещё

Центры окраски = дефекты кристаллической решётки, поглощающие свет в спектральной области, в которой собственное поглощение кристалла отсутствует

Изначально термин относился только к F-центрам (нем. *Farbenzentren*), обнаружены **Р. В. Полем** с сотрудниками (Германия) в 30-х гг. в щёлочно-галогенных кристаллах

= анионные вакансии, захватившие электрон

NaCl F-полоса с максимумом поглощения в синей области (**465 нм**) — цвет кристалла жёлто-коричневый (дополнительный цвет),

KCl — в зелёной области (**563 нм**) — кристалл фиолетовый..

Сегодня = любые точечные дефекты, поглощающие свет вне области собственного поглощения кристалла — катионные и анионные вакансии, межузельные ионы (собственные Ц.О.), + примесные атомы и ионы (примесные центры).

более сложные F_2 ($\equiv M$), F_3 ($\equiv R$), F_4 ($\equiv N$), представляют собой соответственно два, три, четыре сопряжённых F-центра (т. е. две, три или четыре анионные вакансии, захватившие 2,3,4 электрона);

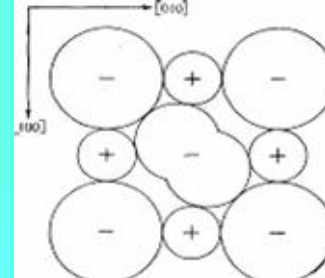
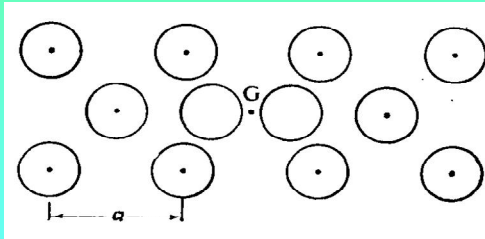
F_2^+ , F_3^+ — ионизованные F_2^- и F_3^- -центры и др.

ХТТ Лекция 2 точечные дефекты 2010 ХФ ННГУ

11

Точечные дефекты ещё

Краудион = расщепленная конфигурация межузельного атома = гипотетическая частица = придумана, но не наблюдалась(?)



Аналог краудиона "**H-центр**" в NaCl получен облучением при низких Т

ХТТ Лекция 2 точечные дефекты 2010 ХФ ННГУ

12

Обозначения

структурные элементы (Крёгер. Химия несовершенных кристаллов.)

- атомы или ионы в узлах = A_A, B_B, A_B, B_A
- атомы или ионы в междоузлиях = A_i, B_i
- незанятые узлы V_A, V_B
- чужеродные атомы F_A, F_B

x – нейтральный, \bullet - положительный, $'$ – отрицательный

относительные составляющие единицы (номенклатура Хауфе) = раствор дефектов в идеальной решетке $\square \bullet \circ$

- $A\square$ = вакансия в узле A
- $F\bullet(A)$ = атом (ион) F в подрешетке A
- $A\circ$ = атом (ион) A в межузлии

ХТТ Лекция 2 точечные дефекты 2010 ХФ ННГУ

13

дефекты ещё

Экситон (лат. *excito* — возбуждаю) = водородоподобная квазичастица, представляющая собой электронное возбуждение в диэлектрике или полупроводнике, мигрирующее по кристаллу и не связанное с переносом электрического заряда и массы.

состоит из электрона и дырки.

Экситоны Френкеля (радиус сопоставим с кристаллической ячейкой) и **Ванье – Мотта**

Квазичастица — квант коллективного колебания или возмущения многочастичной системы, обладающий определённой энергией и, как правило, импульсом.

ХТТ Лекция 2 точечные дефекты 2010 ХФ ННГУ

14

дефекты ещё

Фонон (гр. *phone* – звук) = квазичастица представляет собой квант колебательного движения атомов кристалла. (Игорь Евгеньевич Тамм)

Магнон = квазичастица, соответствующая волне поворотов спинов в магнитоупорядоченных средах

Квазичастица — квант коллективного колебания или возмущения многочастичной системы, обладающий определённой энергией и, как правило, импульсом.

ХТТ Лекция 2 точечные дефекты 2010 ХФ ННГУ

15

Свойства дефектов

термодинамические
 $V, \Delta_f U, \Delta_f H, \Delta_f S, \Delta_f G, \Delta_f F$
 ещё?
 Химический потенциал
 ещё?

протяженность, радиус, подвижность,
 коэффициент диффузии...

ХТТ Лекция 2 точечные дефекты 2010 ХФ ННГУ

16

Энергия образования дефектов

Таблица Энергии образования E_f и миграции E_m вакансионных дефектов в металлах и энергии активации для самодиффузии E_{sd}

Материалы	Дефект	$E_f, \text{эВ}$	Источник	$E_m, \text{эВ}$	Источник	E_{SD}
Ag	V_1 V_2	1,1 $E_b = 0,38$	[16] [16]	0,83 0,57	[16] [16]	1,91
Al	V_1 V_2	0,76 $E_b = 0,17$	[18] [21]	0,65 0,5	[19] [21]	1,4
Au	V_1 V_2	0,98 $E_b = 0,3$	[22] [24]	0,82 0,7	[22] [24]	1,81
Cu	V_1 V_2	1,14	[25]	1,08 0,71	[26] [25]	2,04

V_1 — единичная вакансия,
 V_2 — дивакансия,
 E_b — энергия связи дивакансий
 (ориентировочные значения)
 [А.Келли, Г.Гровс кристаллография и дефекты в кристаллах. Мир 1974.]

1 эВ = $1,602176 \cdot 10^{-19}$ Дж

ХТТ Лекция 2 точечные дефекты 2010 ХФ ННГУ

17

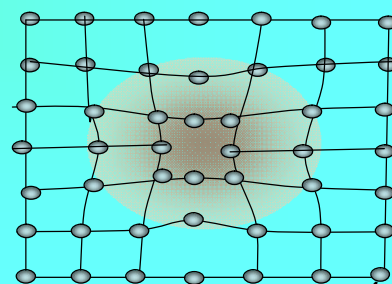
Энергия образования дефектов

Таблица Энергии образования E_f и миграции E_m вакансионных дефектов в металлах и энергии активации для самодиффузии E_{sd}

Материалы	Дефект	E_f , эВ	Источник	E_m , эВ	Источник	E_{SD}
Ag	V_1	1,1	[16]	0,83	[16]	1,91
	V_2	$E_b=0,38$	[16]	0,57	[16]	
Al	V_1	0,76	[18]	0,65	[19]	1,4
	V_2	$E_b=0,17$	[21]	0,5	[21]	
Au	V_1	0,98	[22]	0,82	[22]	1,81
	V_2	$E_b=0,3$	[24]	0,7	[24]	
Cu	V_1	1,14	[25]	1,08	[26]	2,04
	V_2			0,71	[25]	

V_1 — единичная вакансия,
 V_2 — дивакансия,
 E_b — энергия связи дивакансий

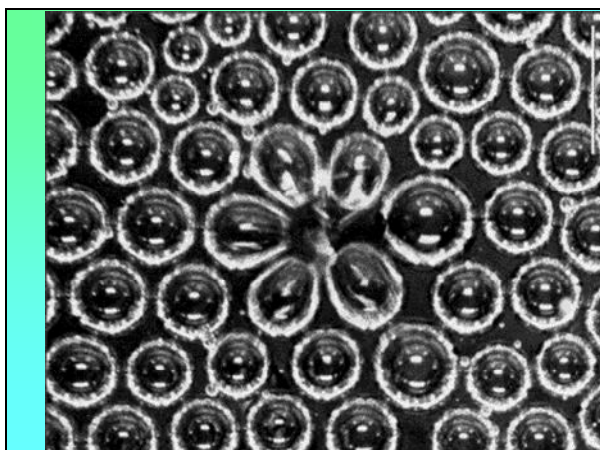
Попробуйте оценить
 по числу и энергии
 разорванных связи



**Разрыв связей +
 упругое напряжение**

ХТТ Лекция 2 точечные дефекты 2010 ХФ ННГУ

18



19

Термодинамика образования точечных дефектов

Какие термодинамические функции или параметры нужны?

$$\Delta_f U, \Delta_f H, \Delta_f S, \Delta_f G, \Delta_f F, \Delta_f V$$

ХТТ Лекция 2 точечные дефекты 2010 ХФ ННГУ

20

Основы термодинамического описания

Нулевое начало термодинамики

Первое начало термодинамики

Второе начало термодинамики

Третье начало термодинамики

Начало химической термодинамики

Вещество при химических превращениях сохраняется

Основные понятия

Система и термостат

Изолированная (замкнутая) система	не обменивается с окружающей средой (термостатом) ни веществом, ни энергией
Закрытая система	обменивается с окружающей средой энергией, но не веществом
Открытая система	обменивается с окружающей средой энергией и веществом
Термостат	задает граничные условия (внешняя среда, определяющая состояние системы)
Внешние переменные	параметры, которые определяются положением объектов не принадлежащих системе
Внутренние переменные	параметры, которые определяются положением объектов являющихся частью системы.
Интенсивные переменные	не зависят от массы системы
Экстенсивные переменные	зависят от массы системы.

примеры!?

ХТТ Лекция 2 точечные дефекты 2010 ХФ ННГУ

22

Основные понятия

Состояние системы совокупность макроскопических независимых параметров (*термодинамические параметры*)
термодинамические свойства – свойства системы, которые зависят от термодинамических параметров
функции состояния – свойства не зависящие от предыстории системы и полностью определяемые ее состоянием (*совокупностью макроскопических независимых параметров*) в рассматриваемый момент

химический состав

термодинамический параметр или свойство?

Уравнение состояния – уравнение связи термодинамических свойств между собой – существенно зависит от химического состава системы

ХТТ Лекция 2 точечные дефекты 2010 ХФ ННГУ

23

Основные понятия

Процесс

Изменение термодинамического состояния системы

Работа:

Изменение термодинамического состояния системы, при котором меняются внешние параметры системы

Теплота:

Изменение термодинамического состояния системы, при котором внешние параметры системы не меняются, а изменяется внутренний параметр -- энтропия

Реакция. Фазовое превращение:

Изменение термодинамического состояния системы, при котором изменяется химический или фазовый состав системы

фазовые равновесия

Понятие:

Фаза, фазовый состав

Д. Гиббс: область пространства, повсюду однородная по химическому составу и физическим свойствам

А. Мюнстер: + возможность непрерывного изменения свойств в объеме фазы

А. Тагер: + граница раздела фаз со скачкообразным изменением свойств и (или) состава
+ геометрические характеристики (протяженность и форма)
+ совокупность отдельных частей

?

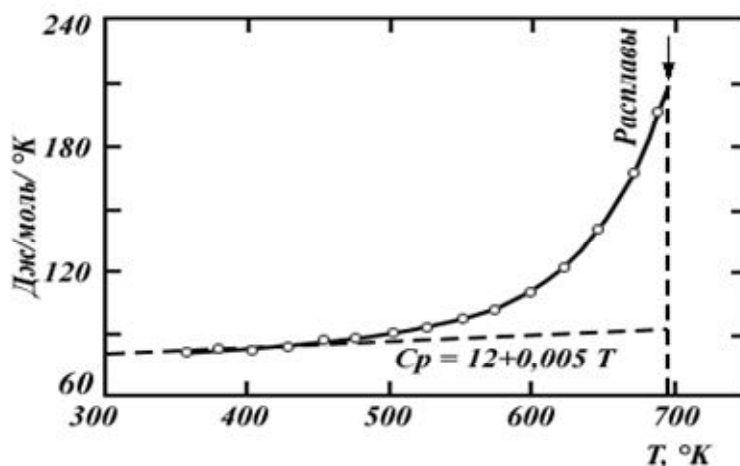
**Вакансии и поры в кристаллах – это компонент или фаза?
какая?**

Я.Е. Гегузин. Почему и как исчезает пустота.
М.: «Наука», 1983, 191 с.
«Очерки о диффузии в кристаллах»,
«Живой кристалл»,
«Физика спекания»,
«Капля»,
«Пузыри»

ХТТ Лекция 2 точечные дефекты 2010 ХФ ННГУ

26

На какие свойства твердого тела могут влиять дефекты структуры?



Вклад в теплоемкость, связанный с образованием точечных дефектов вблизи температуры плавления

ХТТ Лекция 2 точечные дефекты 2010 ХФ ННГУ

27

Термодинамическое обоснование необходимости существования точечных дефектов в кристалле

Существование дефектов повышает внутреннюю энергию системы –

невыгодно

повышает энтропию

– **выгодно**

изменяет объем кристалла

– **...?**

Равновесию соответствует минимум термодинамического потенциала

$$G = U + PV - TS$$

**Свободная энергия идеального кристалла больше, чем у дефектного!
Кристалл должен быть дефектным!**

ХТТ Лекция 2 точечные дефекты 2010 ХФ ННГУ

28

Равновесная концентрация точечных дефектов

по-букварю или по-честному?

Энтальпия дефектов различного рода в ионных кристаллах

ХТТ Лекция 2 точечные дефекты 2010 ХФ ННГУ

29

Равновесная концентрация точечных дефектов

по-букварю

<http://www.fnm.msu.ru/documents/15/real2.pdf>
оч. хон. лекции МГУ

Концентрация дефектов

Энтропия идеального кристалла в состоянии равновесия стремится к нулю по мере приближения к абсолютному нулю температуры. Для реального кристалла при отличных от 0К температурах происходит образование равновесных дефектов. Это термодинамически выгодный процесс, поскольку образование большинства дефектов невыгодно лишь энергетически, однако может быть из-за возрастания энтропии

$$G = G^0 + n \cdot \Delta g - T \cdot \Delta S_c \quad \Delta S_c = k \cdot \ln \Omega$$

где G^0 – энергия Гиббса идеального кристалла, $n\Delta g$ – потеря энергии при образовании n дефектов, ΔS_c – конфигурационная энтропия при образовании дефектов, N – количество регулярных узлов

При образовании дефектов по Френкелю количество вариантов размещения дефектов и узлов составит

$$\Omega_v = \frac{N!}{(N - n_v)! \cdot n_v!} \quad \Omega_i = \frac{N!}{(N - n_i)! \cdot n_i!}$$

$$\Delta S_c = k \cdot \ln \left\{ \left[\frac{N!}{(N - n_i)! \cdot n_i!} \right] \cdot \left[\frac{N!}{(N - n_v)! \cdot n_v!} \right] \right\} \quad n_i = n_v$$

$$\Delta S_c = k \cdot \{ 2 \ln N! - 2 \ln [(N - n)! \cdot n!] \} \quad \ln n! \approx n \ln n - n \quad \text{по формуле Стирлинга}$$

$$G = G^0 + n \cdot \Delta g - 2kT \cdot \left\{ N \ln \left[\frac{N}{N - n} \right] + n \cdot \ln \left[\frac{N - n}{n} \right] \right\}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P} = 0 \quad N - n \approx N$$

$$\frac{n}{N} = \exp \left(-\frac{\Delta g}{2kT} \right) = \exp \left(\frac{\Delta s}{2k} \right) \cdot \exp \left(-\frac{\Delta h}{2kT} \right)$$



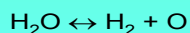
Равновесная концентрация точечных дефектов

по-честному

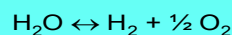
Сначала надо знакомиться с остальными дефектами

...

Реакция диссоциации воды



или



ХТТ Лекция 2 точечные дефекты 2010 ХФ ННГУ

31

Процессы взаимодействия дефектов

- Конденсация—испарение
- Диссоциация—коалесценция (коагуляция)
- Диспропорционирование
- формоизменение

ХТТ Лекция 2 точечные дефекты 2010 ХФ ННГУ

32

Как и что сохраняется в дефектном кристалле???!?

Квазихимические реакции



Ещё!.....

Какие бы превращения дефектной структуры не происходили, выполняются условия сохранения

- массы
- заряда
- атомного состава

ХТТ Лекция 2 точечные дефекты 2010 ХФ ННГУ

33

Задачи

- Вычислить равновесную концентрацию вакансий при температуре 300 и 900 К, если энергия образования вакансии равна 1 эВ.
- Грубо оценить энергию образования вакансий в меди, зная теплоту плавления 13 кДж/моль и испарения 302 кДж/моль и теплоемкость $C_p = 24.4 \text{ Дж/моль/К}$
или $\Delta_f H^\circ_{298} (\text{Cu}-\text{Cu} = 2 \text{ Cu}) = 197 \text{ кДж/моль}$
- Грубо оценить энергию образования бивакансий Cu
- —" — тривакансий в Cu
- —" — поверхностную энергию Cu

ХТТ Лекция 2 точечные дефекты 2010 ХФ ННГУ

34

Задачи

- Кубическая решетка подвергается одноосной деформации — меняется ли (как) сингония и(или) группа Браве?
- Кубическая решетка подвергается деформации сдвига — меняется ли (как) сингония и(или) группа Браве?
- Как имея только линейку определить плотность тела, плавающего в воде?
- Два полых шара, имеющих одинаковые вес и объем, покрашены одинаковой краской (царапать нельзя). Один шар из алюминия, другой — из меди. Как бы попроще узнать, какой алюминиевый, а какой — медный?

ХТТ Лекция 2 точечные дефекты 2010 ХФ ННГУ

35

Химия твердого тела

Неточечные дефекты в кристаллах

Лекция 3

Химический факультет ННГУ

4 курс

Федосеев Виктор Борисович

профессор кафедры физического материаловедения физического
факультета ННГУ

fedoseev@phys.unn.ru

Повторение

Точечные дефекты в твердом теле.

- вакансия;
- межузельный (междоузельный) атом;
- дефект по Френкелю;
- примесный атом замещения;
- примесный атом внедрения;
- атом замещения большей валентности;
- центры окраски

Дефекты по-Шоттки, по-Френкелю

Как и что сохраняется в дефектном кристалле?

Квазихимические реакции

ХТТ Лекция 3 неточечные дефекты 2010 ХФ ННГУ

2

Вакансионный кластер

***Группа (скопление) вакансий,
находящихся в соседних
узлах кристаллической
решетки***

Вакансионный диск

Группа вакансий,

- ***находящихся в соседних узлах
кристаллической решетки,***
- ***Расположенных в одной атомной плоскости***
- ***двумерный дефект***

ХТТ Лекция 3 неточечные дефекты 2010 ХФ ННГУ

3

Включения

**Группа атомов примеси или другой фазы,
находящихся в соседних узлах
кристаллической решетки**

Олигомеры — полимеры

A_N , $N = 2, 3, 4, \dots, ?$

A_N , $N >$

N_p

возможный критерий

$$U_{N_p+1} - U_{N_p} < kT$$

ХТТ Лекция 3 неточечные дефекты 2010 ХФ ННГУ

4

Взаимодействие дефектов

Упругое поле \Rightarrow дальнodelствующие силы

Притягиваются или отталкиваются?

Вакансия + Вакансия = бивакансия

Междоузельный + Междоузельный
Вакансия + Междоузельный

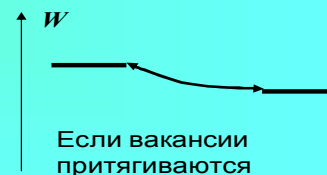
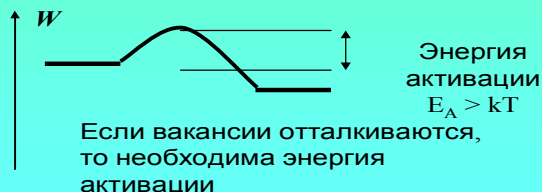
пример

$$V+V=V_2, V+V_2=V_3,$$

$$V_x+V_y=V_{x+y}$$

$$F_i + F_i = F_{i,2}, \dots$$

...



Тепловые эффекты реакций взаимодействия

Какую термодинамическую функцию надо использовать для вакансий и междоузельных атомов - U , H , G , F ?

Энергия образования, объем, энтропия и энергия связи ($T=0$)

Дефект	E_f , eV	S/k	V/V_0	E_b , eV
Медь				
Тривакансия, плоскость	3.38	3.77	2.08	0.44
Тривакансия, тетраэдр	3.41	6.32	1.58	0.40
Тетравакансия, тетраэдр	4.22	3.96	3.05	0.87
Тетравакансия, квадрат	4.35	4.84	2.46	0.73
Тетравакансия, алмаз	4.4	5.74	2.69	0.69
Никель				
Тривакансия, тетраэдр	3.96	9.17	1.94	0.82
Тетравакансия, тетраэдр	5.52	6.06	3.36	0.85
Тетравакансия, квадрат	5.34	11.45	2.70	1.03
Тетравакансия, алмаз	4.93	11.89	2.46	1.43

ХТТ Лекция 3 неточечные дефекты 2010 ХФ ННГУ

6

Таблица 1. Энергия образования (E_f), объем и энтропия моновакансии и дивакансии при нулевой температуре. E_b — энергия связи вакансий

Дефект	E_f , eV	S/k	V_f/V_0	E_b , eV
Медь				
Моновакансия				
Настоящий расчет	1.27	1.36	0.70	
Другие расчеты	1.09 [8], 1.11 [16], 1.13 [17] 1.21 [5], 1.26, 1.27 [14], 1.29 [18], 1.32 [19], 1.33 [20], 1.41 [21]	1.245 1.404 [14]	0.75 [16] 0.74, 0.70 [14] 0.80 [5]	
Эксперимент	1.03 [22], 1.15 [23], 1.3 [24], 1.17–1.29 [25], 1.28 [26]	2.35 [26]	0.75–0.85 [25]	
Дивакансия				
Настоящий расчет	2.39	2.63	1.38	0.15
Другие расчеты	2.25 [5], 2.79 [27]		1.63 [5]	0.15 [27] 0.16 [5]
Эксперимент	2.15 [23]	7.4 [22]		

Физика твердого тела, 2007, том 49, вып. 6

Исследование вакансий и их комплексов в металлах с ГЦК-структурой

© Л.Ю. Немирович-Данченко, А.Г. Липницкий, С.Е. Кулькова

ХТТ Лекция 3 неточечные дефекты 2010 ХФ ННГУ

оценка концентрации тепловых дефектов

Теоретическая

Квантовая химия

Молекулярная динамика

Метод псевдопотенциалов

Методы ограничены по размеру "кристалла"

экспериментальная

Дилатометрия

анигиляция позитронов

В. В. Кирсанов, А. Н. Орлов Моделирование на ЭВМ атомных конфигураций дефектов в металлах УФН 142, вып. 2. С. 219—261 (1984)

Термодинамическая оценка

ХТТ Лекция 3 неточечные дефекты 2010 ХФ ННГУ

8

Термодинамическое обоснование необходимости существования точечных дефектов в кристалле

Существование дефектов
повышает внутреннюю энергию системы ⇒ **не выгодно**
повышает энтропию ⇒ **выгодно**
изменяет объем кристалла ⇒ **...?**
Равновесию соответствует минимум термодинамического потенциала

Свободная энергия идеального кристалла больше, чем у дефектного!
⇒ **Кристалл должен быть дефектным!**

ХТТ Лекция 3 неточечные дефекты 2010 ХФ ННГУ

9

Методы расчета химических и фазовых равновесий для многокомпонентных систем

1. Решение систем уравнений на основе закона действующих масс

$$\left\{ \nu_A A + \nu_B B + \dots \xrightleftharpoons{K_i} \nu_C C + \nu_D D + \dots \right\}_i$$

$$\left\{ \nu_A \Delta G_A^\circ + \nu_B \Delta G_B^\circ + \dots \rightarrow \nu_C \Delta G_C^\circ + \nu_D \Delta G_D^\circ + \dots = \Delta G_i^\circ \right\}_i$$

$$\left\{ K_i = \frac{[C]^{\nu_C} [D]^{\nu_D} \dots}{[A]^{\nu_A} [B]^{\nu_B} \dots} = e^{-\frac{\Delta G_i^\circ}{RT}} \right\}_i$$

Переменные – число компонентов, число фаз и термодинамические параметры (Т, Р, V)

ХТТ Лекция 3 неточечные дефекты 2010 ХФ ННГУ

10

Методы расчета химических и фазовых равновесий для многокомпонентных систем

Решение систем уравнений на основе закона действующих масс

Для решения необходимо иметь (сочинить) **достаточное** число **независимых** уравнений реакции

Критичны к выбору нулевого приближения

+ Иллюзия, что процессы, соответствующие уравнениям реакции, на самом деле идут в системе – это пережиток алхимии [Воронин Геннадий

Федорович, проф., зав.лаб. Хим. Термодинамики. МГУ]

ХТТ Лекция 3 неточечные дефекты 2010 ХФ ННГУ

11

Равновесные концентрации кластеров вакансий (кинетические уравнения)

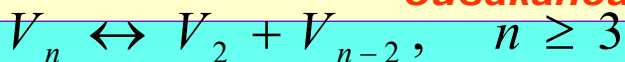
$$\frac{d[V]}{dx} = -k_{1+1}[V]^2 + k_{2-1}[V_2] = 0, \quad V + V \leftrightarrow V_2$$

$$\frac{d[V_2]}{dx} = k_{1+1}[V]^2 - k_{2-1}[V_2] = 0, \quad V_2 + V \leftrightarrow V_3$$

Нужны константы скорости или константы равновесия

$$\Delta_r G_i^\circ = -RT \ln K_i$$

Все ли это реакции, в которых образуется бивакансия?



и множество других реакций типа $V_n \leftrightarrow V_m + V_{n-m}$

Так тоже можно! [Зельдович Я.Б., Боголюбов

ХТТ Лекция 3 неточечные дефекты 2010 ХФ ННГУ

Где взять

Надо ли рассматривать все реакции?

12

Методы расчета химических и фазовых равновесий для многокомпонентных систем

2. Поиск условного экстремума термодинамического потенциала или энтропии

$$G = \sum_k G_k = \sum_k n_k \mu_k$$

Термодинамическое равновесие – минимум термодинамического потенциала

μ_i – химический потенциал компонента i

условие – химический (элементный) состав системы сохраняется

$$\sum_k \gamma_{\alpha,k} n_k = N_\alpha$$

N_α

-- число г-атомов элемента α в системе

$\gamma_{\alpha,i}$

-- стехиометрическое число компонента k

n_i

-- число молей компонента k

можно учесть и иные дополнительные

условия точечные дефекты 2010 ХФ ННГУ

13

?

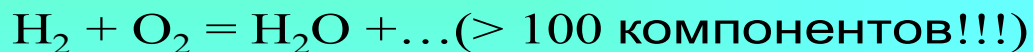
$$\sum_k \gamma_{\alpha,k} n_k = N_\alpha$$

$$\gamma_{\text{H}, \text{H}_2\text{O}} = ?$$

$$\gamma_{\text{O}, \text{H}_2\text{O}} =$$

$$\gamma_{\text{La}, \text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4} = ?$$

Водородное пламя (1 : 1)



$$N_{\text{H}} = ?$$

$$N_{\text{O}} = ?$$

ХТТ Лекция 3 неточечные дефекты 2010 ХФ ННГУ

14

Методы расчета химических и фазовых равновесий для многокомпонентных систем

Химический потенциал компонента – парциальное свойство (парциальный

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}}$$

При термодинамическом равновесии (в отсутствие внешних полей) химический потенциал **инвариантен** (не меняется при переносе из одной области или фазы системы в любую иную) к переносу компонента внутри системы

Химический потенциал – **интенсивный** параметр (не зависит от массы системы).

Разность химических потенциалов определяет (как ΔT или ΔP) величину и направление движущих сил в термодинамических процессах (в отсутствие внешних полей)

ХТТ Лекция 3 неточечные дефекты 2010 ХФ ННГУ

15

Поиск условного минимума энергии методом Лагранжа

$$L = G + \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} \left(\sum_k \gamma_{\alpha,k} n_k - N_{\alpha} \right)$$

λ_{α} множители Лагранжа

Функция
Лагранжа

α – элемент
 k – компонент

$$\gamma_{H,H_2O} = 2, \gamma_{O,H_2O} = 1$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial L}{\partial n_k} = \frac{\partial G}{\partial n_k} + \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} \gamma_{\alpha,k} = 0 \\ \frac{\partial L}{\partial \lambda_{\alpha}} = \sum_k \gamma_{\alpha,k} n_k - N_{\alpha} = 0 \end{array} \right.$$

$$\frac{\partial G}{\partial n_k} = \mu_k = \mu_k^o + RT \ln x_k$$

$$\frac{\partial L}{\partial \lambda_{\alpha}} = \sum_k \gamma_{\alpha,k} n_k - N_{\alpha} = 0$$

$$n_k = \exp \left(\frac{\sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} \gamma_{\alpha,k} - \mu_k^o}{RT} \right)$$

$$x_k = \frac{n_k}{\sum_j n_j}$$

ХТТ Лекция 3 неточечные дефекты 2010 ХФ ННГУ

16

Методы расчета химических и фазовых равновесий для многокомпонентных систем

Методы расчета химических равновесий

- включены в банки термодинамических данных (ИВТАНТЕРМО).
- читаются в виде спецкурсов в МГУ, МИЭТ и др.
- могут быть быстро реализованы (по мере необходимости) с использованием математических пакетов типа Mathcad, Maple, MathLab и пр. ()

Основная проблема – отсутствие необходимых термодинамических данных для индивидуальных химических веществ, участвующих в рассматриваемом процессе.

ХТТ Лекция 3 неточечные дефекты 2010 ХФ ННГУ

17

Компоненты	NO ₂ , O ₂ , N ₂ , O ₄	Стехиометрические коэффициенты	MATCAD
M ₀ := 46 · gm	M ₁ := 92 · gm	$\alpha := \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \end{pmatrix}$	
Свободные Энергии образования компонентов и реакции			
$\Delta G := \begin{pmatrix} 53827 \\ 101816 \end{pmatrix} \cdot \text{joule}$			$K_0 := \exp \left(\frac{-\Delta G_1 + 2 \cdot \Delta G_0}{RT} \right)$ K ₀ = 10.551
Для расчета равновесного состава следует подобрать всего один параметр: ? – Термодинамический потенциал группы атомов NO ₂ , так, чтобы давление на оси (или там, где измерено) совпало с			
$\lambda := 20.4$	$i := 0 \dots 1$		
$W(\text{Radius}, i) := M_i \cdot \frac{(\alpha_i \cdot \text{Radius})^2}{2 \cdot RT}$			
$P(\text{Radius}, \lambda, i) := \exp \left(\alpha_i \cdot \lambda + W(\text{Radius}, i) - \frac{\Delta G_i}{RT} \right) \cdot \text{atm}$			
Давление на оси = 1			
$P(0 \cdot \text{cm}, -0.48, i) =$ 2.274 · 10 ⁻¹⁰ atm	$P(0 \cdot \text{cm}, 10, i) =$ 8.094 · 10 ⁻⁶ atm		
Давление на оси = 1			
$P(0 \cdot \text{cm}, \lambda, i) =$ 0.266 atm			
0.746 atm			
Фрагмент расчета распределения реагирующего газа в центробежном поле			
Можно переделать для вакансионных кластеров в поле упругих напряжений			

18

?

- Как влияет давление на равновесные концентрации вакансий и вакансионных кластеров?
- --"-- атомов примеси?
- Куда должны двигаться дефекты вакансионного типа в неоднородном упругом поле
- Кластеров из атомов примеси?

ХТТ Лекция 3 неточечные дефекты 2010 ХФ ННГУ

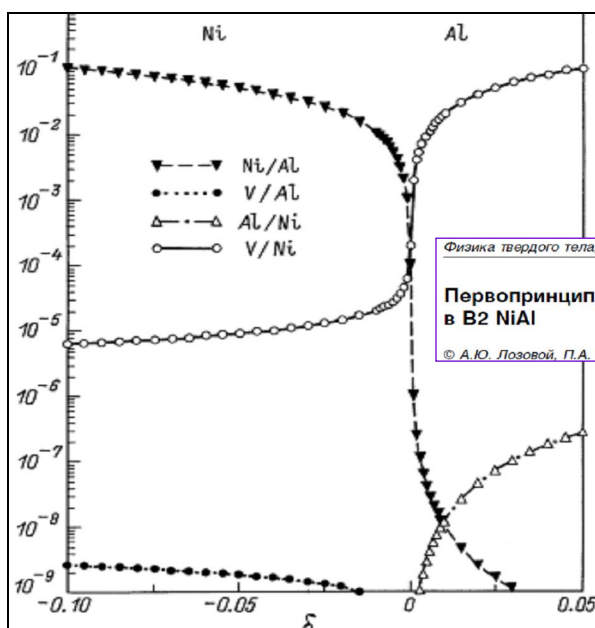
19

Таблица 2. Энергии связи всех возможных дефектов в NiAl

Пара дефектов	Расстояние	H_{2d}^F , eV
$Ni_{Al} + Al_{Ni}$	$a\sqrt{3}/2$	-0.55
$V_{Al} + Al_{Ni}$		-0.62
$Ni_{Al} + V_{Ni}$		0.05
$V_{Al} + V_{Ni}$		-0.02
$Ni_{Al} + Ni_{Al}$	a	0.16
$Ni_{Al} + V_{Al}$		0.14
$V_{Al} + V_{Al}$		0.05
$Al_{Ni} + Al_{Ni}$	a	0.12
$Al_{Ni} + V_{Ni}$		0.07
$V_{Ni} + V_{Ni}$		0.14

ХТТ Лекция 3 неточечные дефекты 2010 ХФ ННГУ

20



Пример: NiAl при 1300K
в зависимости от
состава (отклонения
от стехиометрии)

Физика твердого тела, 1999, том 41, вып. 9

Первопринципное исследование точечных термических дефектов в B2 NiAl

© А.Ю. Лозовой, П.А. Коржавый*, И.А. Абрикосов*, К.В. Пономарев, Ю.Х. Векилов

наблюдение:
Суммарная плотность
дефектов минимальна у
стехиометрического
кристалла

ХТТ Лекция 3 неточечные дефекты 2010 ХФ ННГУ

21

Из вопросов на экзамене по ХТТ

- Какова зависимость концентрации тепловых дефектов от температуры твердого тела? (+неточечных)
- Выведите формулу зависимости равновесной концентрации собственных дефектов от температуры и парциального давления компонентов бинарного соединения.
- Какова природа дефектов нестехиометрии и условия их формирования в твердом теле?
- Как отображаются явления нарушения стехиометрии на Р-Х, Р-Т, Т-Х- диаграммах?
- Чем определяется область гомогенности твердого тела?

Химия твердого тела
Дислокации

Лекция 4
Химический факультет ННГУ
4 курс
Федосеев Виктор Борисович
профессор кафедры физического материаловедения физического
факультета ННГУ
fedoseev@phys.unn.ru

Повторение

Неточечные дефекты в твердом теле.

- би- три- тетра- ...вакансия;
- вакансионный диск

Как и что сохраняется в дефектном кристалле?

Квазихимические реакции с участием вакансий

ХТТ Лекция 4 Дислокации 2010 ХФ ННГУ

2

Материалы по теме

1. МГУ, Факультет Наук о Материалах
fmg.inorg.chem.msu.ru курс «Реальная структура
твёрдого тела»
Лекция 4. Дислокации и дислокационные реакции
2. Фридель Ж. Дислокации.
3. Лоте и Хирт Теория дислокаций.

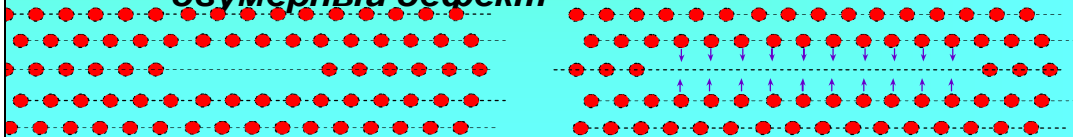
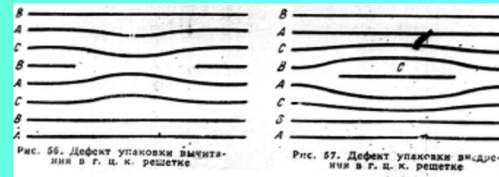
ХТТ Лекция 4 Дислокации 2010 ХФ ННГУ

3

Вакансионный диск

Группа вакансий,

- находящихся в соседних узлах кристаллической решетки,
- Расположенных в одной атомной плоскости
- двумерный дефект

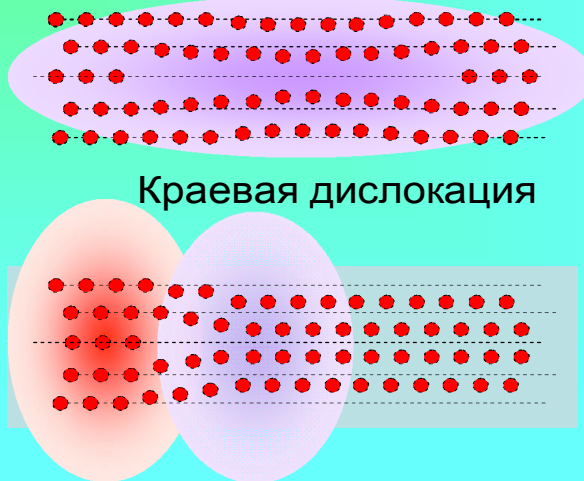


ХТТ Лекция 4 Дислокации 2010 ХФ ННГУ

4

дислокации

Рождение дислокационной петли при схлопывании вакансионного диска



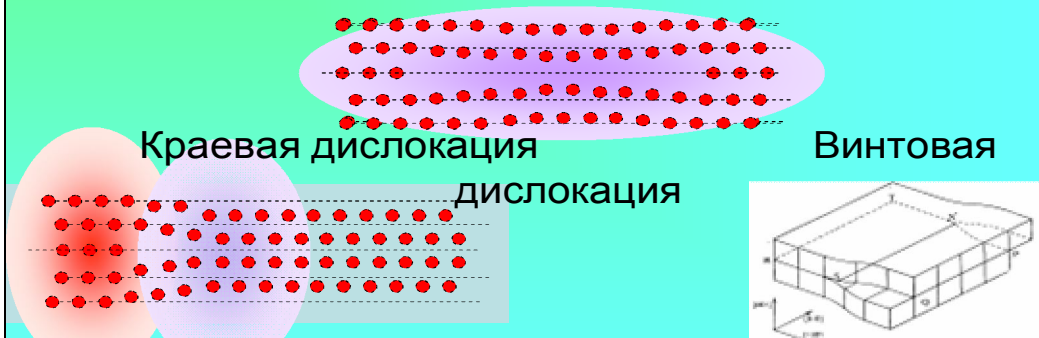
Краевая дислокация

ХТТ Лекция 4 Дислокации 2010 ХФ ННГУ

5

дислокации

Рождение дислокационной петли при схлопывании вакансионного диска



Краевая дислокация

Винтовая

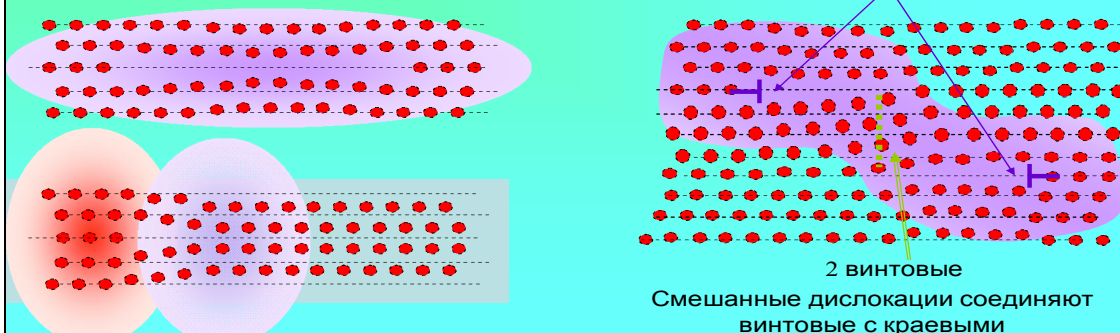
Во всех случаях можно указать, какое число атомов надо переместить в кристалле для создания нужного дефекта

Как быть в случае

6

Линия дислокации всегда замкнута!!!

Краевые, винтовые и смешанные дислокации могут либо продолжать друг друга, либо обрываться на поверхности кристалла или зерна



ХТТ Лекция 4 Дислокации 2010 ХФ ННГУ

7

Стехиометрическое число дефекта ν

– это **минимальное** количество атомов, перемещением которых в идеальной кристаллической решетке можно получить соответствующий дефект

Условие сохранения вещества:

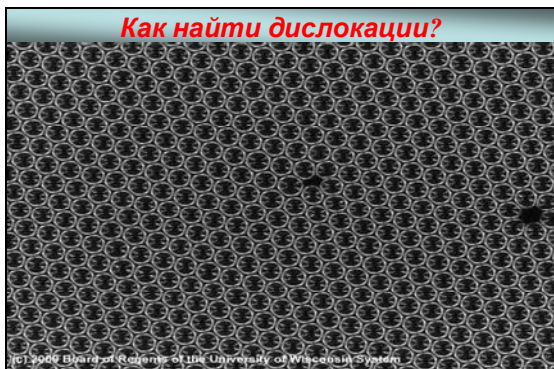
При любых изменениях дефектной структуры кристалла количество атомов (молекул) в кристалле остается неизменным

$$N = \sum_{\nu} n_{\nu} \nu$$

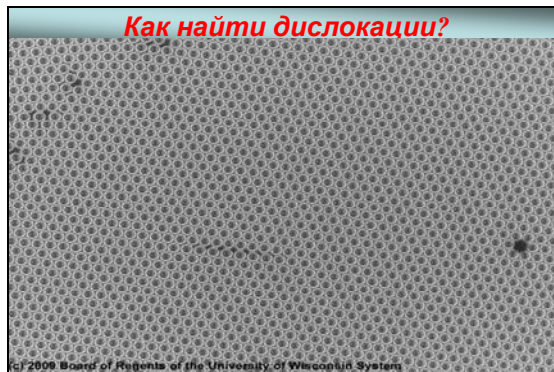
ХТТ Лекция 4 Дислокации 2010 ХФ ННГУ

8

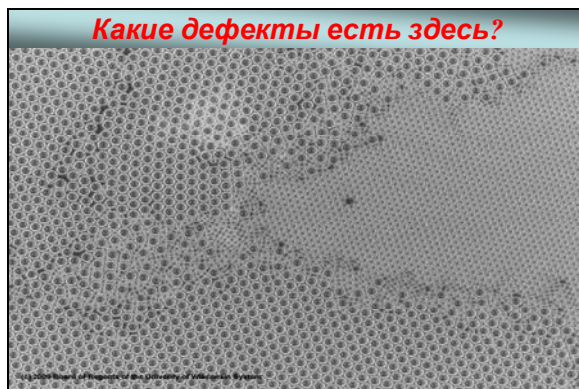
Как найти дислокации?



Как найти дислокации?



Какие дефекты есть здесь?



Как движутся дислокации

Скольжение — сохраняется
стехиометрическое число дислокации,
плоскости скольжения

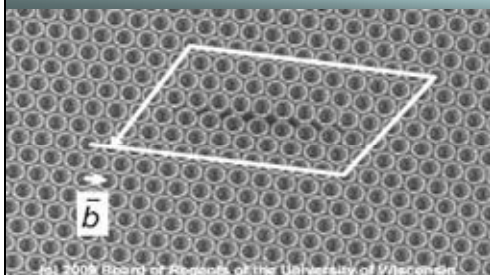
переползание — не сохраняется
стехиометрическое число дислокации,
испарение и конденсация вакансий

Просмотр видео ролика "Деформация плота
пузырьков" (<http://homepages.cae.wisc.edu/~stone/bubble%20raft%20movies.htm>)

ХТТ Лекция 4 Дислокации 2010 ХФ ННГУ

12

Вектор Бюргерса



— вектор, соединяющий
конечную и начальную точки
контура Бюргерса
— мера пластических
искажений кристаллической
решётки

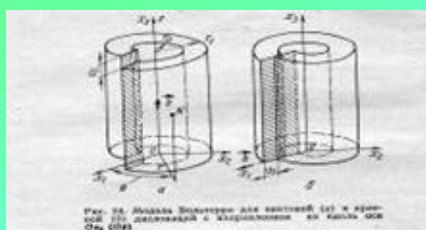
Вектор Бюргерса отличается от нуля при наличии в
кристалле неточечных дефектов
дислокаций, дисклинаций, границ зерен, включений и

**Дислокация – носитель пластической
деформации**

ХТТ Лекция 4 Дислокации 2010 ХФ ННГУ

13

Поле напряжений вокруг дислокаций



Винтовая дислокация

$$\sigma_{13} = -\frac{G \cdot b}{2\pi} \cdot \frac{x_2}{x_1^2 + x_2^2}$$

$$\sigma_{23} = -\frac{G \cdot b}{2\pi} \cdot \frac{x_1}{x_1^2 + x_2^2}$$

$$\sigma_{11} = \sigma_{12} = \sigma_{22} = \sigma_{33} = 0$$

Краевая дислокация

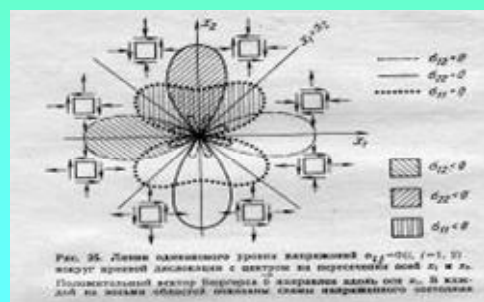
$$\sigma_{11} = -\frac{G \cdot b}{2\pi \cdot (1 - \nu)} \cdot \frac{x_2 \cdot (x_2^2 + 3x_1^2)}{(x_1^2 + x_2^2)^2}$$

$$\sigma_{22} = -\frac{G \cdot b}{2\pi \cdot (1 - \nu)} \cdot \frac{x_2 \cdot (x_1^2 - x_2^2)}{(x_1^2 + x_2^2)^2}$$

$$\sigma_{12} = -\frac{G \cdot b}{2\pi \cdot (1 - \nu)} \cdot \frac{x_1 \cdot (x_1^2 - x_2^2)}{(x_1^2 + x_2^2)^2}$$

$$\sigma_{33} = \nu \cdot (\sigma_{11} + \sigma_{22})$$

$$\sigma_{23} = \sigma_{31} = 0$$

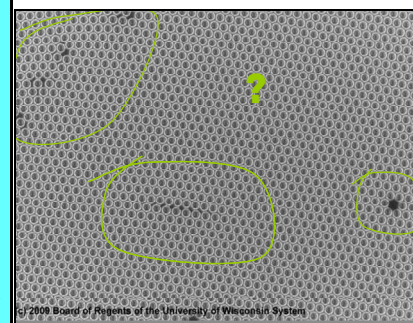


ХТТ Лекция 4 Дислокации 2010 ХФ ННГУ

14

Ядро дислокации

- 1) Вклад энергии ядра дислокации в общую энергию близок к 10 %.
основной вклад в энергию дислокаций вносит поле упругих напряжений.
- 2) Энергия дислокации в пересчете на один параметр решётки $E \sim 0.5Gb^3 \sim 3 \text{ эВ}$.



ХТТ Лекция 4 Дислокации 2010 ХФ ННГУ

15

Классификация дислокаций

По углу между \mathbf{b} и \mathbf{l} (\mathbf{l} - линия дислокации)

- краевые ($\mathbf{b} \perp \mathbf{l}$);
- винтовые ($\mathbf{b} \parallel \mathbf{l}$);
- смешанные [$0^\circ < (\angle \mathbf{b}, \mathbf{l}) < 90^\circ$]

При разветвлении дислокационной линии
величина вектора Бюргерса не меняется

$$\mathbf{b} = \mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2$$

ХТТ Лекция 4 Дислокации 2010 ХФ ННГУ

17

Классификация дислокаций

- Полные (единичные) трансляция на величину $\mathbf{b} = \mathbf{a}$ (тождественное состояние).
- Частичные (неполные = Дислокации Шокли) трансляция на величину $\mathbf{b} < \mathbf{a}$ (нетождественное состояние).
- Ломер—Котрелла. Взаимодействие двух движущихся во взаимно пересекающихся плоскостях расщепленных дислокаций дает V-образную дислокацию.

ХТТ Лекция 4 Дислокации 2010 ХФ ННГУ

18

Дислокация (петля) как компонент термодинамической системы

Стехиометрическое число $\nu_{loop}(R) \approx \pi \left(\frac{R}{b} \right)^2$ b – вектор Бюргерса

Объем $\Delta \nu_{loop}(R) \approx 2\pi \frac{R}{b} b^3$

Энергия образования $\Delta w_{loop}(R) \approx 2\pi \frac{R}{b} \frac{\mu b^3}{4\pi K} \ln \frac{2R}{b}$

Энергия Гиббса $\Delta g_{loop}(R) \approx 2\pi \frac{R}{b} b^3 \left(\frac{\mu}{4\pi K} \ln \frac{2R}{b} + p \right)$

Энтальпия образования - ??? (оценка Коттрелла)

взаимодействие с другими дефектами – коалесценция, конденсация, диспропорционирование, диссоциация
движение – скольжение, переползание

ХТТ Лекция 4 Дислокации 2010 ХФ ННГУ

19

посчитать энергию моля петель $R=10$ нм

$$\Delta w_{loop}(R) \approx 2\pi \frac{R}{b} \frac{\mu b^3}{4\pi K} \ln \frac{2R}{b}$$

модули сдвига	b	K
Си - 4640 кг/мм ²	2.56 Å	0.35
Al - 2640 кг/мм ²	2.86 Å	0.34
Ni - 7850 кг/мм ²	2.49 Å	0.32

Дислокация является тем, что может возникнуть в результате термического ... вакансия...

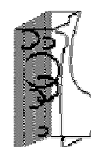
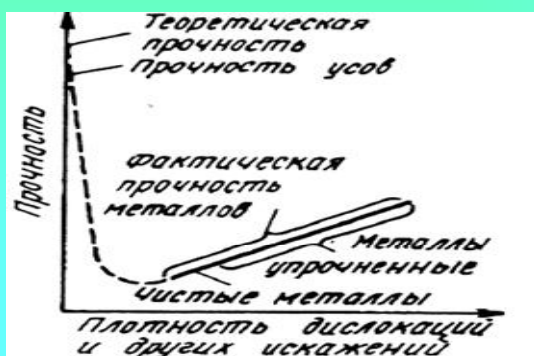
?

ХТТ Лекция 4 Дислокации 2010 ХФ ННГУ

20

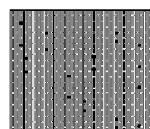
Плотность дислокаций

Какая размерность лучше
длина линий на см³ [см⁻²]
или штук на см⁻³ [см⁻³]?



Кривые дислокационные петли на поверхности кристалла

Рисунок 10.



"Дислокационные диполи" на шлифе параллельном поверхности монокрystalла



"Шлиф" перпендикулярный поверхности кристалла.

Плотность при которой материал можно считать аморфным

$$\rho \approx 10^{14} \text{ см}^{-2}$$

ХТТ Лекция 4 Дислокации 2010 ХФ ННГУ

21

Расчет равновесной плотности дислокаций

$$L = G + \lambda \left(\int_1^N v n_v dv - N \right)$$

$$\left\{ \frac{dL}{dn_v} = \mu_v + \lambda v = \mu_v^o + RT \ln x_v + \lambda v = 0 \right.$$

$$\left\{ \frac{dL}{d\lambda} = \int_1^N v n_v dv - N = 0 \right.$$

для решения системы необходимо найти λ и иметь зависимость

$$\mu_v^o = f(v)$$

μ_i – химический потенциал дефекта

n_i – количество частиц

x_i – мольная доля части

v – стехиометрическое число дефекта

$$x_v = \exp \left(- \frac{\mu_v^o + \lambda v}{RT} \right)$$

**Условный минимум
свободной энергии дефектов
– метод Лагранжа**

ХТТ Лекция 4 Дислокации 2010 ХФ ННГУ

22

Стандартный химический потенциал петель

$$\mu_v^o = f(v) = (\Delta w(R(v)) + P \Delta V_v) \frac{N_{Av}}{v} \quad \text{В пересчете на } g\text{-атом кристалла}$$

$$\sim \left[2\pi \sqrt{\frac{v}{\pi}} \frac{\mu b^3}{4\pi K} \ln \sqrt{\frac{v}{\pi}} + P \cdot \left(vb^3 - 2\pi \sqrt{\frac{v}{\pi}} b^3 \right) \right] \frac{N_{Av}}{v} \quad \text{С ростом размера частиц энергия образования убывает}$$

$$\approx \frac{\mu \bar{V}}{2\pi K \sqrt{\pi v}} \ln \sqrt{\frac{v}{\pi}} - \frac{2P\bar{V}}{\sqrt{\pi v}} + P\bar{V}$$

Энергия образования зависит от давления P , так как дислокация имеет

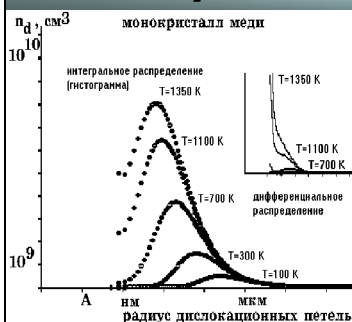
собственный объём

стандартный химический потенциал образования дефекта является функцией упругих и геометрических характеристик материала, давления, формы дефекта и стехиометрического числа дефекта

ХТТ Лекция 4 Дислокации 2010 ХФ ННГУ

23

Распределение по размерам дефектов



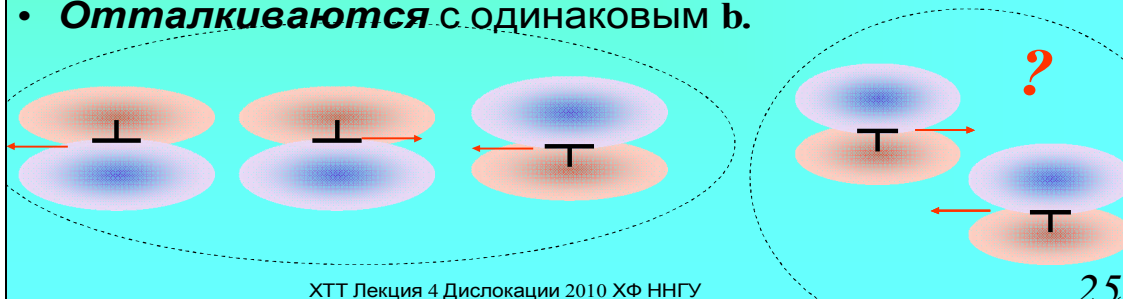
С ростом температуры плотность дислокационных петель растет, а их средний размер уменьшается
с ростом давления плотность дислокационных петель уменьшается, средний размер растет

ХТТ Лекция 4 Дислокации 2010 ХФ ННГУ

24

Взаимодействие

- **Притягиваются** \perp с противоположным вектором сдвига, лежащие в одной плоскости скольжения, при сближении уничтожают друг друга (**аннигиляция**).
- Если \perp лежат в разных плоскостях скольжения, для аннигиляции требуется переползание
- **Отталкиваются** с одинаковым b .

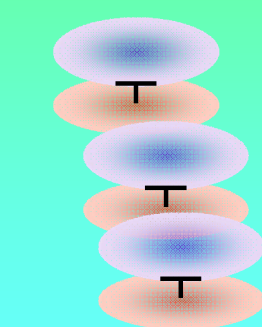


ХТТ Лекция 4 Дислокации 2010 ХФ ННГУ

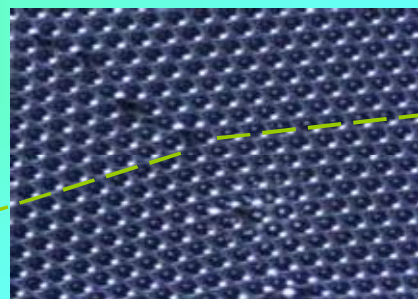
25

Взаимодействие

- **Притягиваются** \perp с одинаковым b , лежащие в разных плоскостях скольжения



Стенка дислокаций



Результат = азориентировка блоков и зерен –
граница зерна

Что это?

ХТТ Лекция 4 Дислокации 2010 ХФ ННГУ

26

Таблица 1. Последовательности дислокационных превращений, наблюдаемых при активной деформации металлов и сплавов



КОНЕВА Н.А. КЛАССИФИКАЦИЯ ДИСЛОКАЦИОННЫХ СТРУКТУР
СОРОСОВСКИЙ ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЙ ЖУРНАЛ, №6, 1996

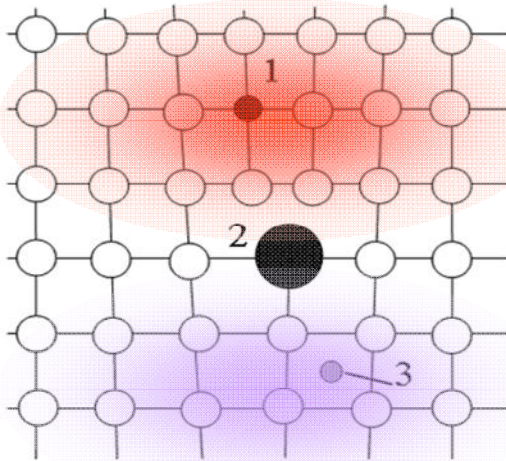
Дислокация – носитель пластической деформации

Дислокации вступают в квазихимические реакции так же как точечные дефекты, образуя кластеры и дефекты другого типа – дисклинации, границы зерен, поры

ХТТ Лекция 4 Дислокации 2010 ХФ ННГУ

27

Дислокация и точечные дефекты



Энергетически выгодное расположение точечных дефектов вблизи дислокации: более мелкий атом - примесь замещения (1), более крупный атом - примесь замещения (2), атом внедрения (3)

Cottrell atmosphere • атмосфера Коттрелла • облако Коттрелла

= примесные атомы собранные вблизи ядра дислокаций

Энергия взаимодействия обратно пропорциональна расстоянию

можно предположить пространственно-неоднородное по составу распределение примесей в облаке Коттрелла

28

новое качество

У крупных дефектов дислокаций, дисклиний, границ зерен, пор есть свойства необычные для химических компонентов

Они могут перемещаться в твердом теле с огромной скоростью

!

ХТТ Лекция 4 Дислокации 2010 ХФ ННГУ

29

Задача

Дислокации вступают в квазихимические реакции так же как точечные дефекты, образуя кластеры и дефекты другого типа – дисклинии, границы зерен, поры

В алюминии есть пора объемом **20 нм³**.

- 1)** Предложить разные варианты реакции залечивания этой поры и написать количественные соотношения
- 2)** Какие надо создать условия для реализации предложенных процессов залечивания поры

Похожая задача "по-серьезному": в материале реактора под действием

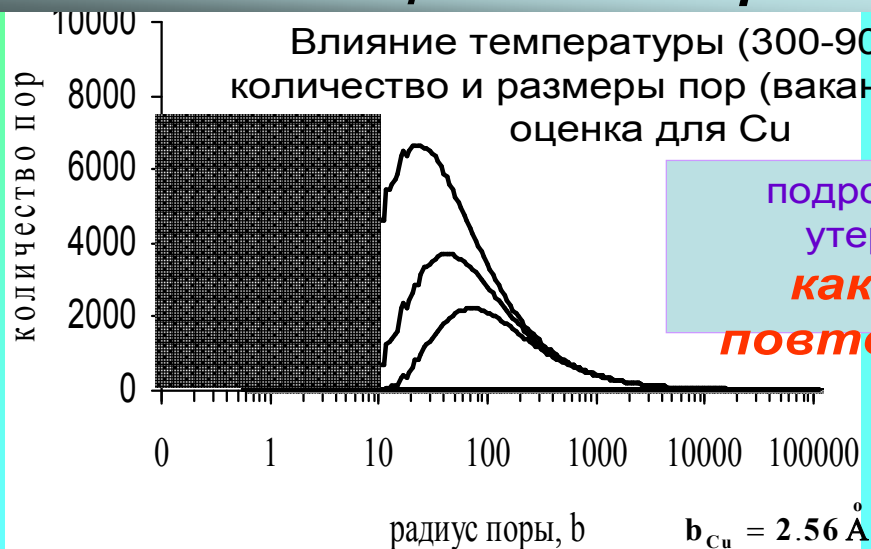
излучения α -частиц образуются поры, наполненные гелием,

как с этим бороться?

ХТТ Лекция 4 Дислокации 2010 ХФ ННГУ

30

оценка для пор



ХТТ Лекция 4 Дислокации 2010 ХФ ННГУ

31

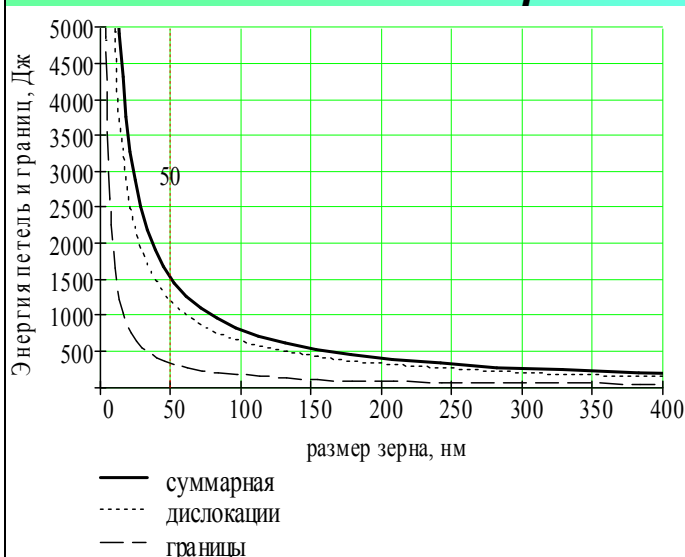
оценка для пор и включений



ХТТ Лекция 4 Дислокации 2010 ХФ ННГУ

32

Энергия, запасенная (stored energy) в поликристалле



ХТТ Лекция 4 Дислокации 2010 ХФ ННГУ

33

В наноматериалах энергия запасена не только в границах зерен, а в дефектной структуре самих зерен

Химические реакции в твердой фазе. Диффузия

Лекция 5

Химический факультет ННГУ

4 курс, 9 семестр

Федосеев Виктор Борисович

профессор кафедры физического материаловедения физического факультета
ННГУ

fedoseev@phys.unn.ru

Химические реакции в твердой фазе классификация

по типу химических превращений

разложение,
обмен,
восстановление,
окисление,
присоединение,
изомеризация,
димеризация,
полимеризация

ещё?

с этого надо было и начинать?

ХТТ Диффузия 2010 ХФ ННГУ

2

Химические реакции в твердой фазе классификация

по агрегатному состоянию реагентов и/или продуктов

*твердое тело → твердое тело,
твердое тело → твердое тело + газ,
твердое тело + твердое тело → твердое тело,
твердое тело + газ → твердое тело,*

**примеры
Другие типы?**

ХТТ Диффузия 2010 ХФ ННГУ

3

Химические реакции в твердой фазе

классификация

Разделение реакций на гомогенные и гетерогенные.

монокристалл → монокристалл

монокристалл → поликристалл

монокристалл → аморфный порошок

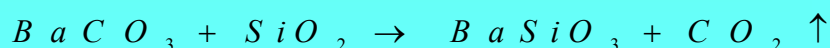
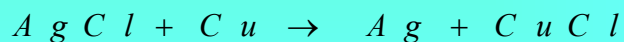
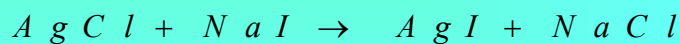
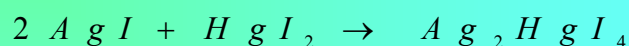
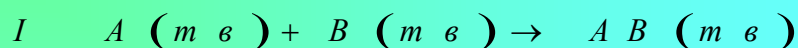
ещё?

ХТТ Диффузия 2010 ХФ ННГУ

4

Химические реакции в твердой фазе

основные типы реакций



• • • • •
• • • • •
• • • • •

ХТТ Диффузия 2010 ХФ ННГУ

5

Способы унифицирования реакций

нагревание, освещение, радиационное
воздействие, искра, механическое воздействие

удар, укол, трение, измельчение и т. д., гидростатическое давление, звук

Механохимия. Трибохимия.
Сонохимия. Фотохимия. Электрохимия...

ХТТ Диффузия 2010 ХФ ННГУ

6

Ответ на вопрос: почему нет раздела химия газов и химия жидкостей

кроме обычных химических компонентов в химических реакциях в кристаллических материалах участвуют компоненты дефектной структуры,

некоторые из них вполне можно ввести и при рассмотрении жидкофазных систем – **какие?**

ХТТ Диффузия 2010 ХФ ННГУ

7

Химические реакции в твердой фазе: основные проблемы, описания и особенности

Структурная чувствительность
Роль механических напряжений

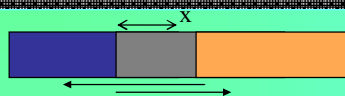
пример:

Пружинка в кислоте

ХТТ Диффузия 2010 ХФ ННГУ

8

Кинетика реакции в твердой фазе: начало



Тамман

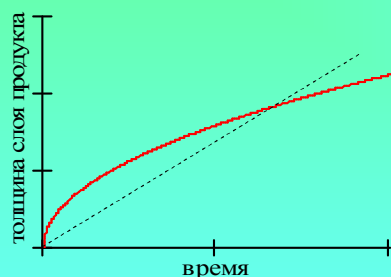
(1920 г., реакции окисления металлов)

Параболический закон увеличения толщины прослойки продукта (x) между реагирующими фазами

$$\frac{dx}{dt} = \kappa_1 \frac{1}{x}, \quad x^2 = 2\kappa_1 t + C$$

При образовании пористой прослойки, увеличение толщины слоя продукта между реагирующими компонентами линейно

$$x = \kappa_2 t + C$$

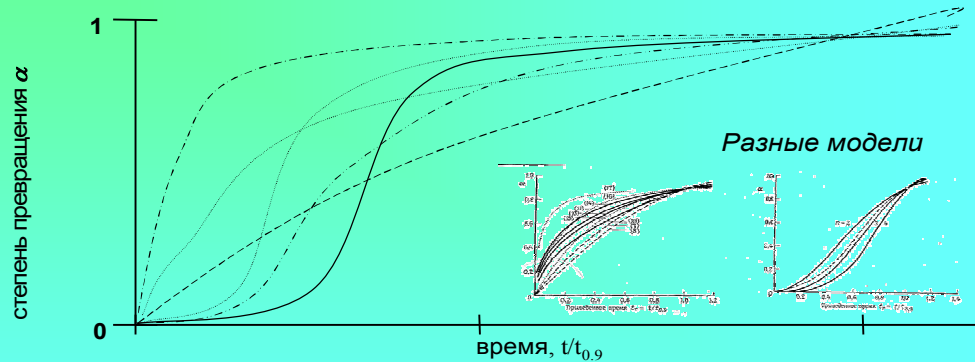


Кинетика реакций компонентов, образующих дисперсную смесь, существенно определяется дисперсностью и плотностью смеси (СВС, порошковая металлургия)

ХТТ Диффузия 2010 ХФ ННГУ

9

Многообразие кинетических кривых



Следствием многообразия кинетических кривых является многообразие кинетических уравнений и моделей

ХТТ Диффузия 2010 ХФ ННГУ

10

Основные стадии реакций в твёрдой фазе

- 1) поверхностная диффузия
- 2) Химическая реакция 2) Диффузия в приповерхностные слои
(в местах контакта компонентов)???
- 3) Возникновение дефектов, разрыхление кристаллических решеток
- 4) Образование и распад твердых растворов
- 6) Спекание и рекристаллизация исходных веществ и продукта.
- 7) Отжиг дефектов в кристаллической решетке продукта.
- 8) Возгонка
- 9) Диссоциация
- 10) Возникновение и рост зародышей фазы продукта
- 11) Собственно химическое взаимодействие

ХТТ Диффузия 2010 ХФ ННГУ

11

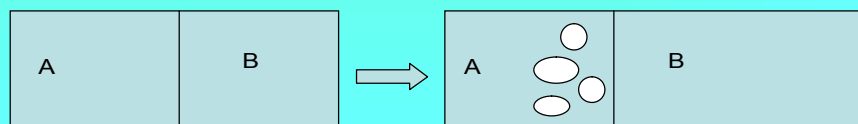
“Эффект
Киркендалла-Смигельскаса”
1947г.
“эффект Френкеля”
1946г.

Эффект Френкеля

[Frenkel effect]

Образование пористости вблизи границ контакта двух твёрдых веществ в результате возникновения в одном из них избыточных вакансий, вызван неравенством коэффициентов взаимной диффузии.

Придуман при объяснении явлений спекания металлических порошков,



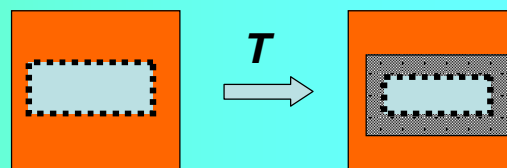
ХТТ Диффузия 2010 ХФ ННГУ

13

Эффект Киркендалла

встречное перераспределение дислоцированных атомов и вакансий при сохранении объема системы в целом

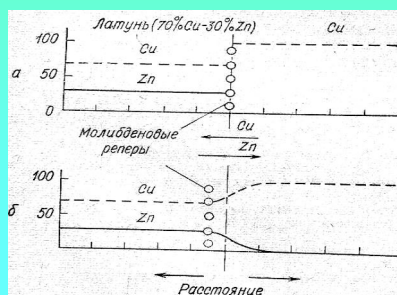
Латунь (30% Zn + 70% Cu) брусок, к боковым граням которого крепились Mo проволоочки. После чего боковые поверхности покрывались чистой медью.



$$\Delta x \sim \sqrt{t_{\text{отжиг}}}$$

медь—латунь—медь.

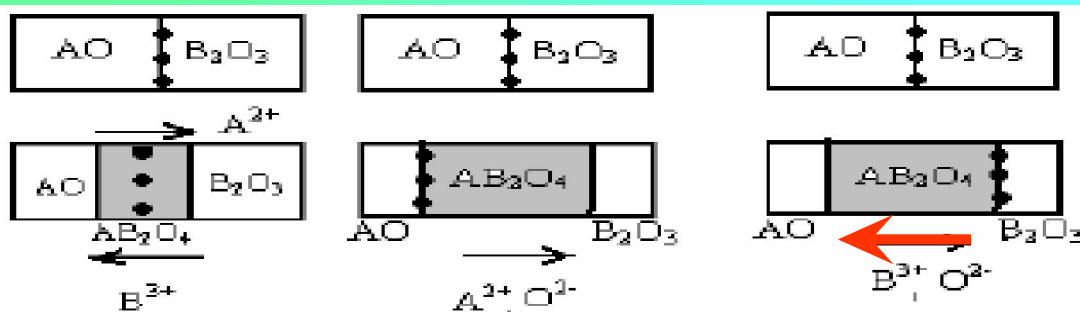
Mo метки перемещаются друг к другу с возрастанием скорости диффузии, причем смещение пропорционально квадратному корню из времени.



ХТТ Диффузия 2010 ХФ ННГУ

14

Другие варианты



Расположение инертной метки:

A – противодиффузия ионов A^{2+} и B^{3+}

B – однонаправленная диффузия ионов A^{2+} и O^{2-} ;

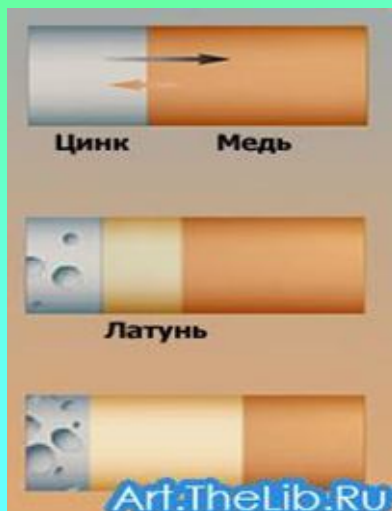
B – однонаправленная диффузия ионов B^{3+} и O^{2-} .



ХТТ Диффузия 2010 ХФ ННГУ

15

Позже эффект наблюдался при взаимной диффузии в других системах: **Cu—Zn, Cu—Sn, Pb—Au....**



Нарисован более сложный вариант: $V = \text{const}$, Киркендалл + Образование пор

Вариант

Диффузия дефектов:

вакансий, пор, включений, дислокаций, границ зерен

Ещё варианты?

Суперпозиция эффектов Френкеля и Киркендалла

ХТТ Диффузия 2010 ХФ ННГУ

16

Диффузия

(лат. *diffusio* — распространение, растекание) взаимное проникновение соприкасающихся веществ друг в друга вследствие теплового движения частиц вещества.

Происходит в **направлении падения концентрации (!)** вещества и ведёт к **равномерному (!) распределению** вещества по всему занимаемому им объёму **к выравниванию химического потенциала вещества.**

Диффузионный поток j = количество вещества, которое за единицу времени пересекает плоскую поверхность **единичной площади**, расположенную **перпендикулярно** этому направлению:

$$j = \frac{\Delta m}{S \Delta t}$$

Где вектор справа?

ХТТ Диффузия 2010 ХФ ННГУ

17

Диффузия

Диффундирующее вещество	Основной компонент	T, °C	D, м ² /сек
H ₂ (г)	O ₂ (г)	0	0,70·10 ⁻⁴
Пар H ₂ O	Воздух	0	0,23·10 ⁻⁴
Пар C ₂ H ₅ OH	Воздух	0	0,10·10 ⁻⁴
Соль (NaCl)	H ₂ O	20	1,1·10 ⁻⁹
Сахар	H ₂ O	20	0,3·10 ⁻⁹
Au (тв.)	Pb (тв.)	20	4·10 ⁻¹⁴
Самодиффузия	Pb	285	7·10 ⁻¹⁵

D [м²/с] – коэффициент диффузии.

В **изотропных** средах D **скаляр**.

В **анизотропных** (кристаллы, полимеры, мембраны и т.п.) D **тензор**.

ХТТ Диффузия 2010 ХФ ННГУ

18

Первый и второй законы Фика

Адольф немецкий **физиолог** 1855 – законы диффузии

$$j = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}$$

$$\vec{j} = -D \vec{\nabla} c$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \vec{\nabla} (D \vec{\nabla} c)$$

C – концентрация, j – поток, D – коэффициент диффузии

ХТТ Диффузия 2010 ХФ ННГУ

19

Уравнения диффузии с учетом гидродинамических потоков

$$\vec{j} = -D \vec{\nabla} c + \vec{v} c$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \vec{\nabla} (D \vec{\nabla} c) - \vec{\nabla} (\vec{v} c)$$

В твёрдом теле
гидродинамический поток \equiv пластическое течение

\vec{v} — скорость пластического течения

ХТТ Диффузия 2010 ХФ ННГУ

20

Диффузия в твёрдых телах

Состояние движущейся несжимаемой среды полностью характеризуется заданием в каждой точке пространства в каждый момент времени трех компонент скорости \mathbf{V} и давления P .

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \mathbf{v}) = 0 \quad \text{div}(\mathbf{v}) = \frac{dv_x}{dx} + \frac{dv_y}{dy} + \frac{dv_z}{dz}$$

Для несжимаемой среды $\text{div}(\mathbf{v}) = \frac{dv_x}{dx} + \frac{dv_y}{dy} + \frac{dv_z}{dz} = 0$

Твердые тела тоже текут!

...

ХТТ Диффузия 2010 ХФ ННГУ

21



Теория Даркена для эффекта Киркендалла

$$J_1 = -D_1 (\partial c_1 / \partial x) + v c_1 = -J_2 = D_2 (\partial c_2 / \partial x) - v c_2 ,$$

c_i – концентрация компонента i ($c_1 + c_2 = 1$);

v – скорость пластического течения вещества в диффузионной зоне (скорость движения M_0 проволок).

Градиенты в двухкомпонентной системе противоположны $\partial c_2 / \partial x = -\partial c_1 / \partial x$

$$v = (D_1 - D_2) \partial c_1 / \partial x .$$

Поэтому при равенстве коэффициентов самодиффузии компонентов эффект Киркендалла-Смигельскаса отсутствует.

ХТТ Диффузия 2010 ХФ ННГУ

23

Механизмы диффузии в твердом теле

(междоузельный + вакансионный + эстафетный + краудионный).

Вакансионный — миграции атомов по кристаллической решётке при помощи вакансий

Межузельный — перенос межузельными атомами. Пример: азот в алмазе.

Прямой обмен — два соседних атома одним прыжком меняются местами в решетке.

Эстафетный — междоузельный атом попадает в занятый другим атомом узел, выбивая его из лунки, занимая его место.

Краудионный — межузельный атом внедрен в цепочку решеточных атомов уплотнение цепочки перемещается

Дислокационные + Зернограничные

вдоль дефекта + вместе с дефектом (переползание + скольжение)

Поверхностный

ХТТ Диффузия 2010 ХФ ННГУ

24

Самодиффузия

частный случай диффузии — в чистом веществе или растворе постоянного состава диффундируют собственные частицы вещества.

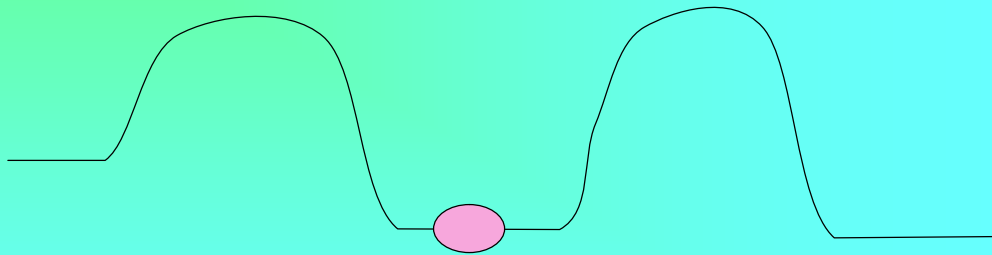
Вариант самодиффузии = диффузия изотопов, диффузия возбужденных состояний

Активационный анализ = использование изотопов для исследования процессов диффузии

ХТТ Диффузия 2010 ХФ ННГУ

25

Энергетический профиль миграции атомов и ионов



Энергия активации

ХТТ Диффузия 2010 ХФ ННГУ

26

Статистический характер диффузии

Модель случайных блужданий

ур-е Эйнштейна Смолуховского

$$\langle L^2 \rangle = 2Dt$$

$$D = \frac{1}{6} \lambda^2 \nu$$

λ – расстояние между плоскостями, $\lambda \approx 10^{-10}$ м

$$\nu = \nu_0 e^{-\frac{E}{kT}}$$

— число перескоков ($\sim \nu \approx 10^{13}$ Гц)
вероятность перескока = доля скачков с энергией, превышающей пороговую (энергию активации)

ХТТ Диффузия 2010 ХФ ННГУ

27

Статистический характер диффузии

Направленная диффузия

вероятность скачка *туда* больше, чем *оттуда*

Какие внешние или внутренние силы могут изменить эту вероятность

$$\nu = \nu_0 e^{-\frac{E}{kT}}$$

— число перескоков ($\sim \nu \approx 10^{13}$ Гц)
вероятность перескока = доля скачков с энергией, превышающей пороговую (энергию активации)

ХТТ Диффузия 2010 ХФ ННГУ

28

Массоперенос. I-ой закон Фика

Движущей силой массопереноса является разность химических потенциалов

$$j = -\alpha \vec{\nabla} \mu, \quad \alpha = \frac{c}{N_A F}$$

F – коэффициент трения частицы

$$\vec{\nabla} \mu = \vec{\nabla} [RT \ln c] = R \ln c \vec{\nabla} T + RT \frac{1}{c} \vec{\nabla} c$$

к прошлой лекции !!!

$$\alpha \sim c$$

$$\vec{\nabla} T = 0, \quad j = -D \vec{\nabla} c, \quad D = \frac{kT}{F}$$

Уравнение Эйнштейна

ХТТ Диффузия 2010 ХФ ННГУ

29

Для двухкомпонентной конденсированной системы

можно избавиться от концентраций, используя условие неразрывности

$$c_1 = \frac{x_1}{\bar{V}_2 (1 - x_1) + x_1 \bar{V}_1}$$

$$dc_1 = \left(1 - \frac{x_1 (\bar{V}_1 - \bar{V}_2)}{\bar{V}_2 (1 - x_1) + x_1 \bar{V}_1} \right) \frac{1}{\bar{V}_2 (1 - x_1) + x_1 \bar{V}_1} dx_1 =$$

$$= \frac{\omega_2}{\bar{V}_2 (1 - x_1) + x_1 \bar{V}_1} dx_1$$

$$j_1 \bar{V}_1 = -j_2 \bar{V}_2$$

ХТТ Диффузия 2010 ХФ ННГУ

30

Перенос вещества в реальных растворах

Закон Фика, выраженный через мольные доли и химические потенциалы для

неидеального раствора

$$\vec{\nabla} \mu = RT \vec{\nabla} \ln (\gamma c) = RT \left(\frac{1}{c} \vec{\nabla} c + \frac{1}{\gamma} \vec{\nabla} \gamma \right)$$

$$\gamma_k = \gamma (T, P, c_j)$$

Направление диффузионного потока определяют и градиент концентрации, и градиент коэффициента активности, если второе слагаемое больше по абсолютной величине и противоположно по знаку, то

$$j_1 = -D_1 \left[\frac{d \ln \gamma_1 (c_1)}{d \ln c_1} + 1 \right] \nabla c_1$$

$$\frac{d \ln \gamma_1 (c_1)}{d \ln c_1} < -1$$

$$\left| \frac{1}{\gamma} \vec{\nabla} \gamma \right| > \left| \frac{1}{c} \vec{\nabla} c \right|$$

диффузия не всегда подчиняется закону Фика

ХТТ Диффузия 2010 ХФ ННГУ

31

Утверждение Ландау Лифшица

[т.6, гл. 6],

всегда

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial C} \right)_{P,T} > 0$$

**Верно ли это для
реального раствора?**

ХТТ Диффузия 2010 ХФ ННГУ

32

Перенос вещества в химическом поле

Закон Фика, выраженный через мольные доли и химические потенциалы для идеального **многокомпонентного** раствора

$$j_k = -\frac{c_k}{N_A F_k} RT \left[\sum \frac{\partial \ln \gamma_k(c_i)}{\partial c_i} \nabla c_i + \frac{1}{c_k} \nabla c_k \right] = -\sum D_{ki} \nabla c_i - D_k \nabla c_k$$

$$D_{ki} = \frac{c_k kT}{c_i F_k} \frac{\partial \ln \gamma_k(c_i)}{\partial \ln c_i}, \quad D_k = \frac{kT}{F_k}$$

Суммируется по N -1 компонентам
(независимым)

Направление потоков может определяться распределениями других
компонентов

Коэффициент диффузии зависит от состава,
концентрации и свойств компонентов

Задача на дом

**Как направлены потоки диффузии в 2-х, 3-х, 4-х компонентных реальных растворах
описать все возможные варианты**

ХТТ Диффузия 2010 ХФ ННГУ

34

Лаборатория Беркли (Berkeley Lab)
Опыты с нанокристаллами Co (шарики, 10^3 атомов)
в сере образуются полые сферы сульфида кобальта.



Если поместить внутрь сферы ядро из другого материала, например — платины получится микрореактор с катализатором...

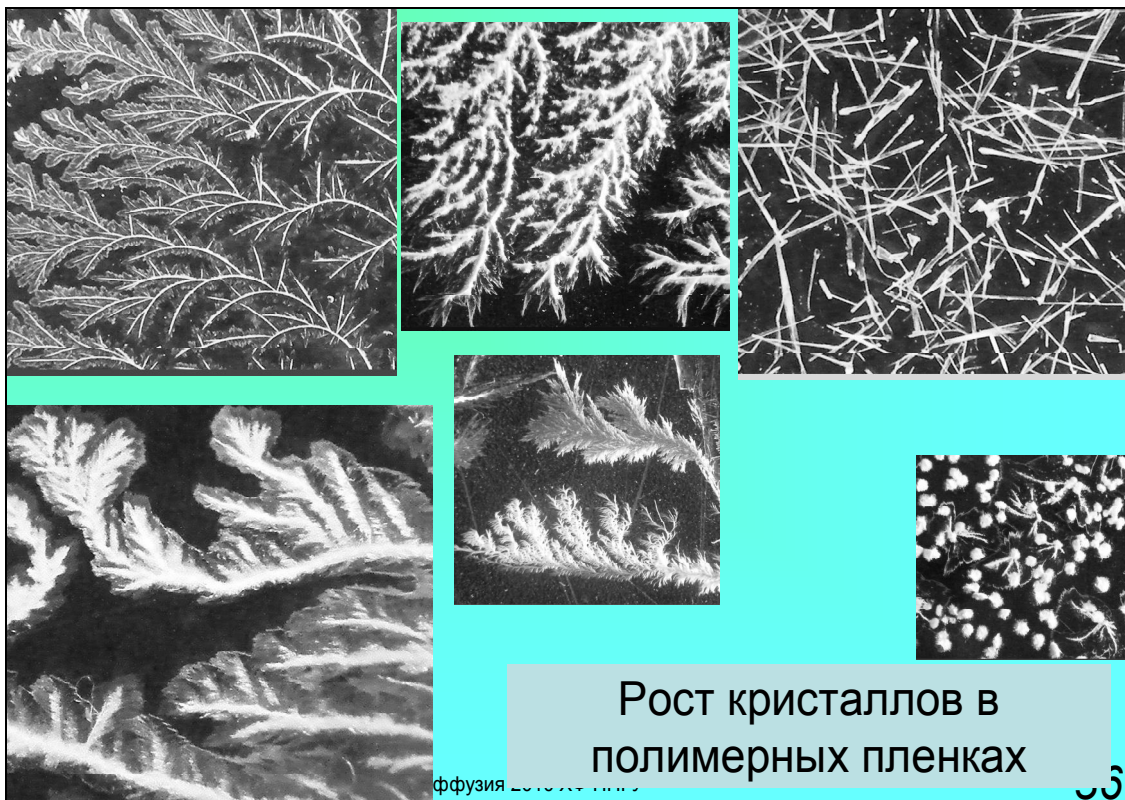
Создан многостадийный процесс.

- к зёрнам платины добавляли наночастицы Co,
 - формируют сферу вокруг ядра Pt.
 - Потом — кислород.
- Весь Co реагировал с кислородом, образуя оксидную "скорлупу", внутри которой свободно размещалось платиновое "ядро".

Микрореактор, действуя как катализатор, понижает вероятность побочных реакций, повышает выход целевого продукта, по сравнению с открытой платиной.

ХТТ Диффузия 2010 ХФ ННГУ

35



**Рост кристаллов в
полимерных пленках**

ффузия 2010 ХФ ННГУ

36

Кинетика твердофазных реакций многостадийность

Лекция 6

Химический факультет ННГУ

4 курс, 9 семестр

Федосеев Виктор Борисович

профессор кафедры физического материаловедения физического факультета
ННГУ

fedoseev@phys.unn.ru

повторение

К топохимическим реакциям относят

Химические превращения, в которых основным реагентом является твердая фаза, а превращения локализованы внутри твердой фазы или на ее границе

- 1) химические и псевдоморфные превращения минералов (выветривание, дегидратация);
- 2) электрохимические реакции;
- 3) локализованные реакции в животных и растительных организмах

...

ХТТ кинетика начало 2010 Хф ННГУ

2

виды диффузионных процессов

- самодиффузия (диффузия частиц однородного вещества при отсутствии градиентов движущих сил);
- концентрационная диффузия (перемещение частиц под воздействием градиента концентрации, частицы переходят из области с высокой концентрацией вещества в область, где концентрация этого вещества низка; другое название – нисходящая диффузия, в противном случае – восходящая диффузия);
- реактивная диффузия (диффузионный процесс сопровождается химическими реакциями);
- перекрестная диффузия (возникает при наличии корреляции между градиентами движущих сил различной термодинамической природы);

ХТТ кинетика начало 2010 Хф ННГУ

3

Массоперенос. 1-ый закон Фика

Движущей силой массопереноса является разность химических потенциалов

$$j = -\alpha \vec{\nabla} \mu, \quad \alpha = \frac{c}{N_A F} = u c$$

F – коэффициент трения частицы

$$\vec{\nabla} \mu = \vec{\nabla} [RT \ln c] = R \ln c \vec{\nabla} T + RT \frac{1}{c} \vec{\nabla} c$$

к прошлой лекции !!!

$$\alpha \sim c$$

$$\vec{\nabla} T = 0, \quad j = -D \vec{\nabla} c, \quad D = \frac{kT}{F}$$

Уравнение Эйнштейна

ХТТ кинетика начало 2010 ХФ ННГУ

4

Массоперенос. 2-ой закон Фика

$$j = -\alpha \vec{\nabla} \mu, \quad \frac{dC}{dt} = \vec{\nabla} j = -\vec{\nabla} (D \vec{\nabla} c) = -\vec{\nabla} D \vec{\nabla} c - D \vec{\nabla} (\vec{\nabla} c)$$

$$\vec{\nabla} T = 0, \quad D = const, \quad \frac{dC}{dt} = -D \Delta c$$

$$\Delta = \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} \quad \text{Оператор Лапласа}$$

$$D = u k T = \frac{k T}{6 \pi r \eta}$$

Уравнение Стокса - Эйнштейна

u – подвижность = отношение **стационарной** скорости перемещения частицы в вязкой среде к величине движущей силы (либо равной ей силе вязкого трения)

$$u_i = q_i D / k T$$

Уравнение Нернста – Эйнштейна для заряженных частиц

$$u_i = z_i F D / R T$$

ХТТ кинетика начало 2010 ХФ ННГУ

5

Перенос вещества в реальных растворах

Закон Фика, выраженный через мольные доли и химические потенциалы для

неидеального раствора

$$\vec{\nabla} \mu = R T \vec{\nabla} \ln (\gamma c) = R T \left(\frac{1}{c} \vec{\nabla} c + \frac{1}{\gamma} \vec{\nabla} \gamma \right)$$

$$\gamma_k = \gamma (T, P, c_j)$$

Направление диффузионного потока определяют и градиент концентрации, и градиент коэффициента активности, если второе слагаемое больше по абсолютной величине и противоположно по знаку, то

$$j_1 = -D_1 \left[\frac{d \ln \gamma_1}{d \ln c_1} + 1 \right] \nabla c_1$$

Двухкомпонентная система

при

$$\frac{d \ln \gamma_1}{d \ln c_1} < -1$$

диффузия не всегда подчиняется закону Фика

ХТТ кинетика начало 2010 ХФ ННГУ

6

Перенос вещества в реальных растворах

Закон Фика, выраженный через мольные доли и химические потенциалы для идеального **многокомпонентного** раствора

$$j_k = - \frac{c_k}{N_A F_k} R T \left[\sum \frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial c_i} \nabla c_i + \frac{1}{c_k} \nabla c_k \right] = - \sum D_{ki} \nabla c_i - D_k \nabla c_k$$

Суммируется по N -1 компонентам
(по независимым)

$$j_k = - \frac{c_k}{N_A F_k} R T \left[\sum \frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial c_i} \nabla c_i + \frac{1}{c_k} \nabla c_k \right] = - \sum D_{ki} \nabla c_i - D_k \nabla c_k$$

$$D_{ki} = \frac{c_k k T}{c_i F_k} \frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial \ln c_i}, \quad D_k = \frac{k T}{F_k}$$

F – коэффициент трения тоже зависит от состава...

Направление потоков может определяться распределениями любых других компонентов

Коэффициент диффузии зависит от состава, концентрации и свойств компонентов

Обозначения элементов структуры

(Крёгер. Химия несовершенных кристаллов.)

- атомы или ионы в узлах = A_A, B_B, A_B, B_A
- атомы или ионы в междоузлиях = A_i, B_i
- незанятые узлы = V_A, V_B
- чужеродные атомы = F_A, F_B
- X – нейтральный,
- положительный,
- ' отрицательный

ХТТ кинетика начало 2010 ХФ ННГУ

8

Перенос ионов и электронов

уравнение Вагнера для потока заряженных частиц в химическом и электрических полях

$$J_i = - (z_i / q_i^2) (\nabla \mu_i + q_i \nabla \phi_i)$$

Для заряженных частиц к разности химических потенциалов добавлена разность электрического потенциала!!!

$$\left. \begin{aligned} J_F &= -u_F [F_A^\bullet] \cdot (\nabla \mu_F + e \nabla \phi) \\ J_e &= -u_e n \cdot (\nabla \mu_e - e \nabla \phi) \end{aligned} \right\} \quad (3) \quad \begin{aligned} u_k c_k &= \alpha_k \\ u &\text{ – подвижность} \end{aligned}$$

Из условия стационарности $J_F = J_e$ (сохранения заряда)

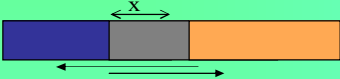
Находим градиент электрического потенциала

$$[F_A^\bullet] = n \quad (4) \quad \nabla \mu_F = \nabla \mu_e \quad (5) \quad \nabla \mu_F = k T \nabla \ln [F_A^\bullet] = \frac{k T}{[F_A^\bullet]} \nabla [F_A^\bullet] \quad (6)$$

$$\text{С учетом (4), (5) и (6)} \quad \nabla \phi = \frac{k T}{e} \cdot \frac{u_e - u_F}{u_e + u_F} \cdot \frac{1}{[F_A^\bullet]} \cdot \nabla [F_A^\bullet] \quad (7)$$

9

Повторение вывода параболического закона



Скорость реакции зависит от скорости диффузии реагентов навстречу друг другу

Линейный случай

- 1 Написать уравнение диффузии для одного из компонентов**
- 2 проинтегрировать**
- 3 Нарисовать кинетическую кривую**

ХТТ кинетика начало 2010 ХФ ННГУ 10

Эффекты в транспортной зоне:

а) **эффект Соре** = появление диффузионного потока при наличии градиента температуры ($P = const$).

б) **эффект Дюфура**. Противоположен эффекту Соре
= возникновение градиента температуры при наличии концентрационного градиента ($P = const$).

Термофорез (от термо + гр. *phoresis* — несение, перенесение),
= направленное движение коллоидных частиц или макроионов под действием перепада температур

В каком направлении
(Эйнштейн, Эпштейн) Пыль отталкивается теплым телом \Rightarrow слой без пыли

Фотофорез = направленное движение коллоидных частиц или макроионов под действием света
положительный по направлению лучей отрицательный-против

Диффузиофорез = направленное движение коллоидных частиц или макроионов у поверхности испаряющейся жидкости

Эффект Киркендалла ГТ кинетика начало 2010 ХФ ННГУ 11

Гетерогенные реакции
особенности

Химическое взаимодействие протекает

- на границах раздела фаз
- в окрестности границ раздела фаз

- 1) Локальные концентрации твердых веществ не меняются в ходе реакции,
 \Rightarrow реакции **нулевого** порядка ...
- 2) Скорость твердофазных реакций зависит от времени,
 \Rightarrow реакции **не нулевого** порядка ...
- 3) Многостадийность = процесс имеет ряд последовательно протекающих элементарных стадий, отличающихся по своей природе и скорости.

Стадию, имеющую наименьшую скорость, принято называть

лимитирующей

ХТТ кинетика начало 2010 ХФ ННГУ 12

стадии реакций в твёрдой фазе

- 1) поверхностная **диффузия** ("смачивание")
- 2) Образование поверхностных молекулярных плёнок промежуточного или конечного продукта в местах контакта.
- 3) Возникновение дефектов, разрыхление кристаллических решеток.
- 4) Образование и распад твердых растворов
- 5) **Диффузия**
- 6) Спекание и рекристаллизация исходных веществ и продукта.
- 7) Отжиг дефектов в кристаллической решетке продукта.
- 8) Возгонка
- 9) Диссоциация
- 10) Возникновение и рост зародышей фазы продукта
- 11) Собственно химическое взаимодействие

ХТТ кинетика начало 2010 ХФ ННГУ

13

Обязательные стадии химического твердофазного процесса

- **диффузия**
- **зародышеобразование**
- **собственно химическое взаимодействие.**
- **разрыхление кристаллических решеток реагентов**

Остальные стадии могут отсутствовать, либо протекать как параллельные процессы.

ХТТ кинетика начало 2010 ХФ ННГУ

14

стадии реакций в твёрдой фазе

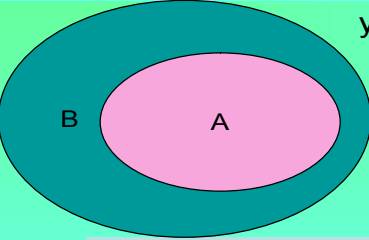
- 1) поверхностная **диффузия** ("смачивание")
- 2) **Образование поверхностных** молекулярных **плёнок** промежуточного или конечного продукта **в местах контакта (спекание).**
- 3) Возникновение дефектов, разрыхление кристаллических решеток.
- 4) Образование и распад твердых растворов
- 5) **Диффузия**
- 6) **Спекание** и рекристаллизация исходных веществ и продукта.
- 7) Отжиг дефектов в кристаллической решетке продукта.
- 8) Возгонка
- 9) Диссоциация
- 10) Возникновение и рост зародышей фазы продукта
- 11) Собственно химическое взаимодействие

ХТТ кинетика начало 2010 ХФ ННГУ

15

смачивание

условия смачивания поверхности

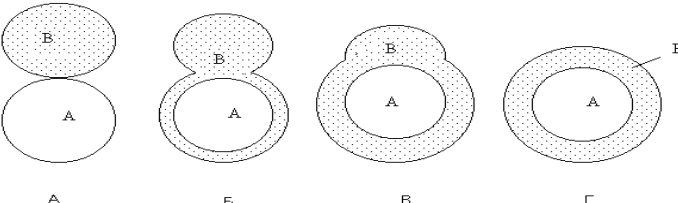


$\sigma_{AB} < \sigma_A + \sigma_B$

механизм поверхностной диффузии, либо испарения-конденсации

$\sigma_A > \sigma_B, \quad 2\sigma_B > \sigma_{AB}$

а – исходное состояние;
б – обволакивание;
в – припекание;
г – зонально - оболоченная структура



ХТТ кинетика начало 2010 ХФ ННГУ

16

Для взаимно нерастворимых твердых тел

время полного покрытия поверхности фазы А слоем вещества В τ
 $D_s = 10^{-5}$ см/сек – коэффициент поверхностной диффузии,
 r – радиус частиц,
 $x = \pi r$ – диффузионный путь

Для $r = 0.001$ см

$$x \cong \sqrt{D\tau}$$



$$\tau = \frac{(\pi r_c)^2}{D_s^*} \approx 1 \text{ с.}$$

$\sigma_A > \sigma_B, \quad 2\sigma_B > \sigma_{AB}$

Почему не 2D?
как в уравнении Эйнштейна-Смолуховского

$$L^2 = 2D\tau$$

ХТТ кинетика начало 2010 ХФ ННГУ

17

Броуновское движение – "проверка" **уравнения Эйнштейна-Смолуховского** ([MathCAD броуновское движение.xmcd](#))

Для взаимно нерастворимых твердых тел

Неполное смачивание

$\sigma_A > \sigma_B, \quad 2\sigma_B < \sigma_{AB} < 2\sigma_A$

Конечное состояние будет каким?



проверить уравнение Юнга в случае сферических поверхностей,
 Меняется ли краевой угол
 ИПФ РАН Задача - пузырёк в пульсирующем капилляре (кровеносном сосуде)

Работа когезии и работа адгезии – дать определения

ХТТ кинетика начало 2010 ХФ ННГУ

19

Для взаимно растворимых твердых тел

Подобно спеканию твердых тел $A + A$

Особенности

1) Образование новой фазы – твердого раствора

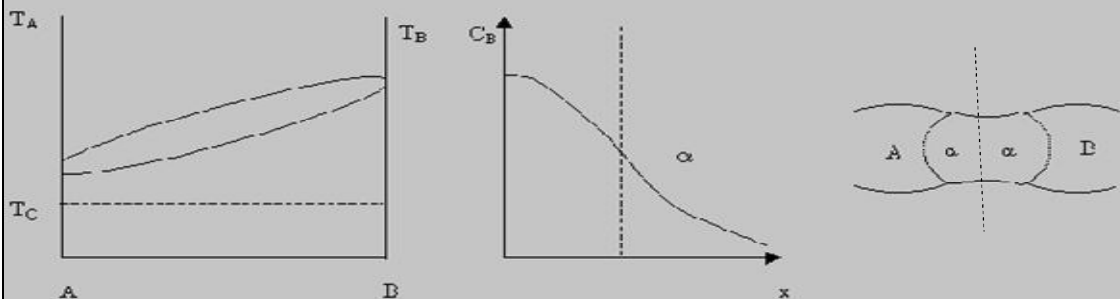
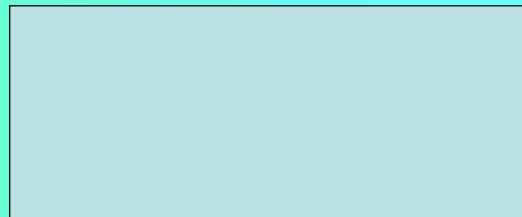
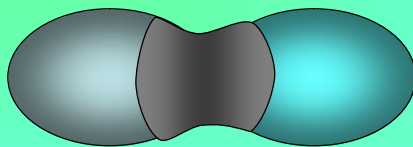


Диаграмма с непрерывным твердым раствором

ХТТ кинетика начало 2010 ХФ ННГУ

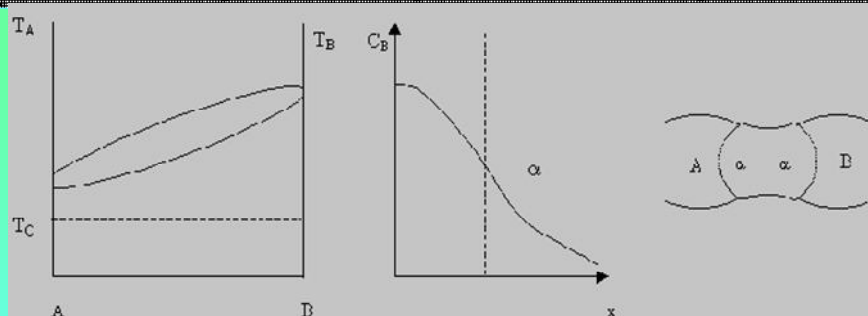
20

Приращение взаимно растворимых твердых тел

**Что будет, если
поверхностная диффузия
велика?**

ХТТ кинетика начало 2010 ХФ ННГУ

21

Для взаимно растворимых твердых тел

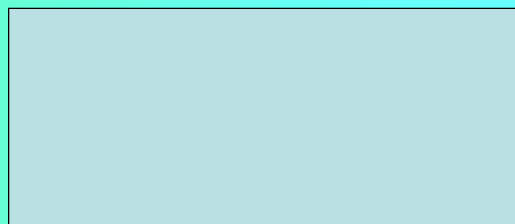
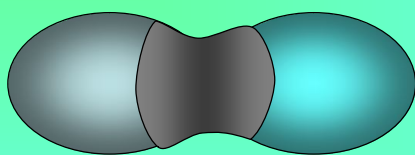
Разная скорость диффузии $D_A \neq D_B$

**Как изменится правая
картинка?**

ХТТ кинетика начало 2010 ХФ ННГУ

22

Протекание взаимно растворимых твердых тел



Разная скорость диффузии $D_A \neq D_B$

**Что будет, если
поверхностная диффузия
велика?**

ХТТ кинетика начало 2010 ХФ ННГУ

23

Для взаимно растворимых твердых тел

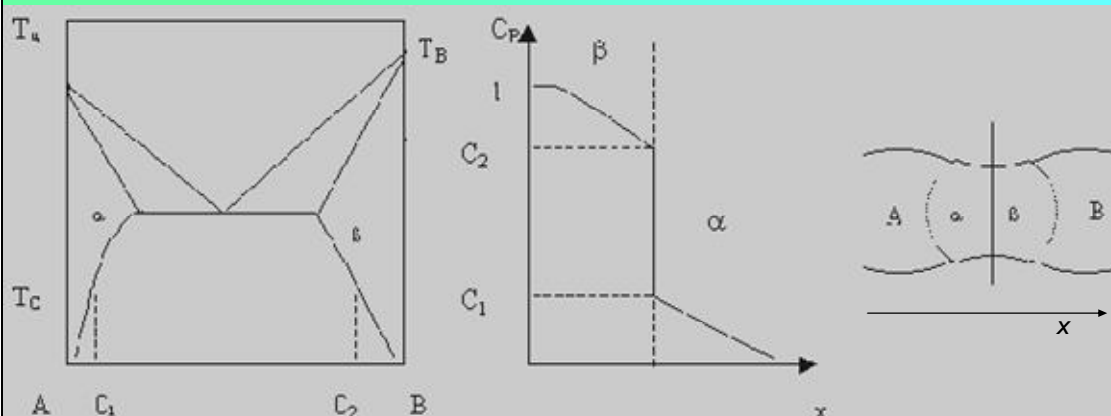
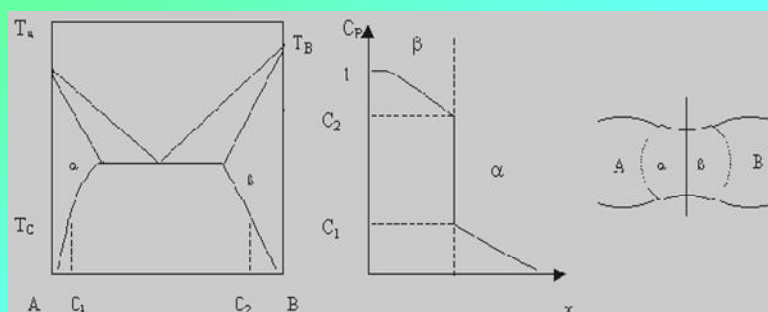


Диаграмма с эвтектикой

ХТТ кинетика начало 2010 ХФ ННГУ

24

Для взаимно растворимых твердых тел



Разная скорость диффузии $D_A \neq D_B$

**Как изменится правая
картинка?**

ХТТ кинетика начало 2010 ХФ ННГУ

25

Для взаимно растворимых твердых тел Образование новых фаз

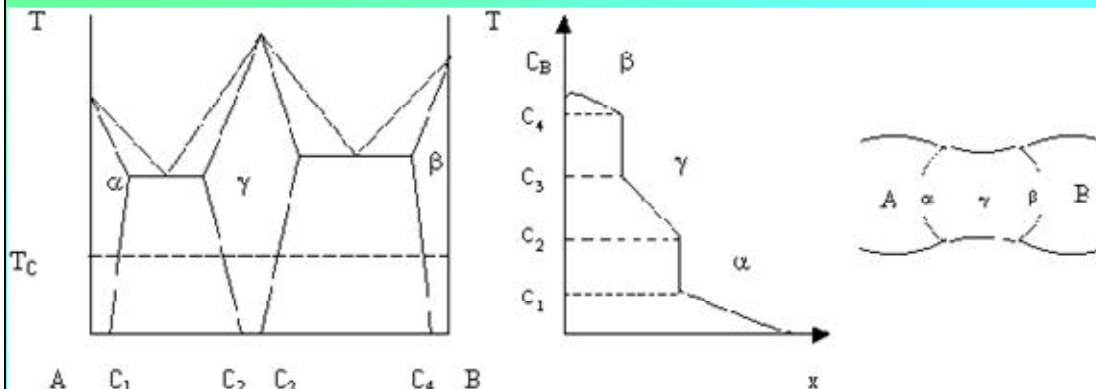
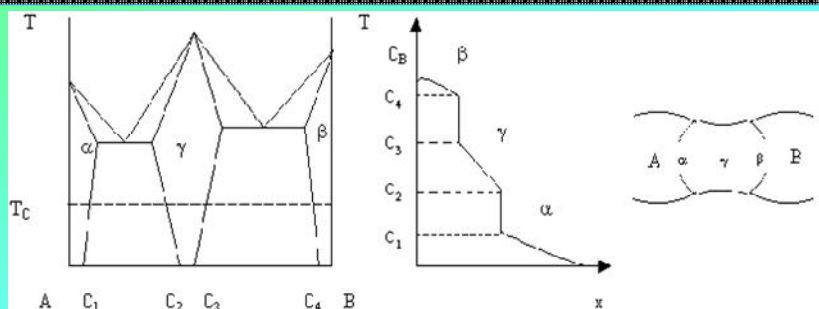


Диаграмма с химическим соединением АВ и двумя
эвтектиками

ХТТ кинетика начало 2010 ХФ ННГУ

26

Для взаимно растворимых твердых тел



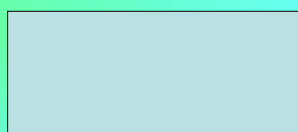
Разная скорость диффузии $D_A \neq D_B$

**Как изменится правая
картинка?**

ХТТ кинетика начало 2010 ХФ ННГУ

27

Для взаимно растворимых твердых тел

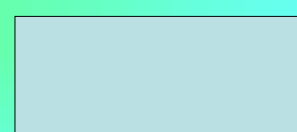


Что будет, когда в
газовой фазе находится
третий реагент?

ХТТ кинетика начало 2010 ХФ ННГУ

28

Для взаимно растворимых твердых тел



Что будет, когда в
порошке есть третий
компонент?

Если третий компонент –
дефекты

ХТТ кинетика начало 2010 ХФ ННГУ

29

Для взаимно нерастворимых твердых тел

Как химическая реакция меняет картину?

Рассмотреть (нарисовать) варианты процесса

Компонент А а) полностью, б) неполностью, в) не- смачивает В

1. АВ взаимно **растворимо** в А, но **нерастворимо** в В
2. АВ взаимно растворимо в А и В
3. АВ растворимо только в А, А нерастворимо в АВ
4. Взаимная нерастворимость АВ в А и В
5. вариант с обволакиванием компонента В продуктом

Дополнительные условия

Продукт АВ а) полностью, б) неполностью, в) не- смачивает

— Компонент В

— Компонент А



ХТТ кинетика начало 2010 ХФ ННГУ

30

Распад твёрдого раствора

Лекция 7

Химический факультет ННГУ

4 курс, 9 семестр

Федосеев Виктор Борисович

профессор кафедры физического материаловедения физического факультета ННГУ

fedoseev@phys.unn.ru

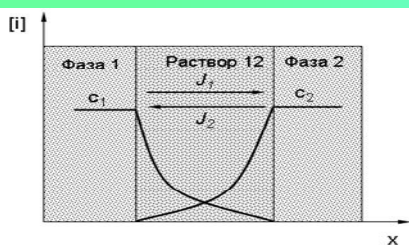
Основные этапы реакций в твёрдой фазе

- 1) поверхностная диффузия = поверхность реагента В «покрывается» более подвижным (летучим или легкоплавким) компонентом А
- 2) Химическая реакция = Образование конечного (промежуточного) продукта на поверхности (в местах контакта компонентов)
- 2) Диффузия в приповерхностные слои (в местах контакта компонентов)???
- 3) Возникновение дефектов, разрыхление кристаллических решеток, диффузия дефектов
- 4) Образование и распад твердых растворов

Химия твердого тела Лекция 7 распад твердого раствора

2

Образование двухкомпонентного твердого раствора



Направление диффузионных потоков при образовании твердого раствора.

Скорость образования фазы твердого раствора диффузией компонентов

$$\frac{dm_{12}}{dt} = -\bar{D} \cdot \nabla c_1 = c_1 c_2 (J_1 - J_2)$$

$$\begin{aligned} \bar{D} &= kT (c_2 u_1 - c_1 u_2) \cdot \left(1 + \frac{d \ln \gamma_1}{d \ln c_1} \right) = \\ &= (c_2 D_1 - c_1 D_2) \cdot \left(1 + \frac{d \ln \gamma_1}{d \ln c_1} \right) \end{aligned}$$

Концентрация меняется по толщине слоя раствора

Химия твердого тела Лекция 7 распад твердого раствора

3

Если фазовая диаграмма такая

А, если фазовая диаграмма такая

Химия твердого тела Лекция 7 распад твердого раствора

5

или такая

Химия твердого тела Лекция 7 распад твердого раствора

6

Фазовые диаграммы



ДИАГРАММЫ
ПЛАВКОСТИ
СОЛЕВЫХ
СИСТЕМ

II
ЧАСТЬ

СПРАВОЧНИК

И ещё много других много-многотомных изданий

Химия твердого тела Лекция 7 распад твердого раствора

7

Распад твердого раствора

изменение однородности или состава пересыщенного твердого раствора (*сплава*), сопровождающегося образованием новых фаз или зон; обеспечивает переход материала в более равновесное состояние

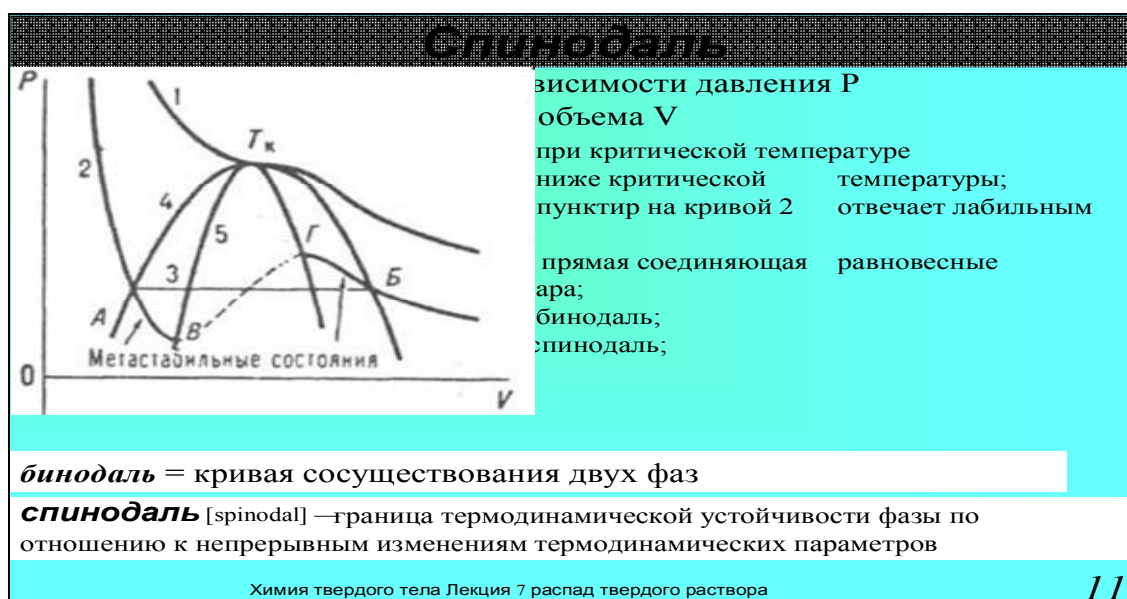
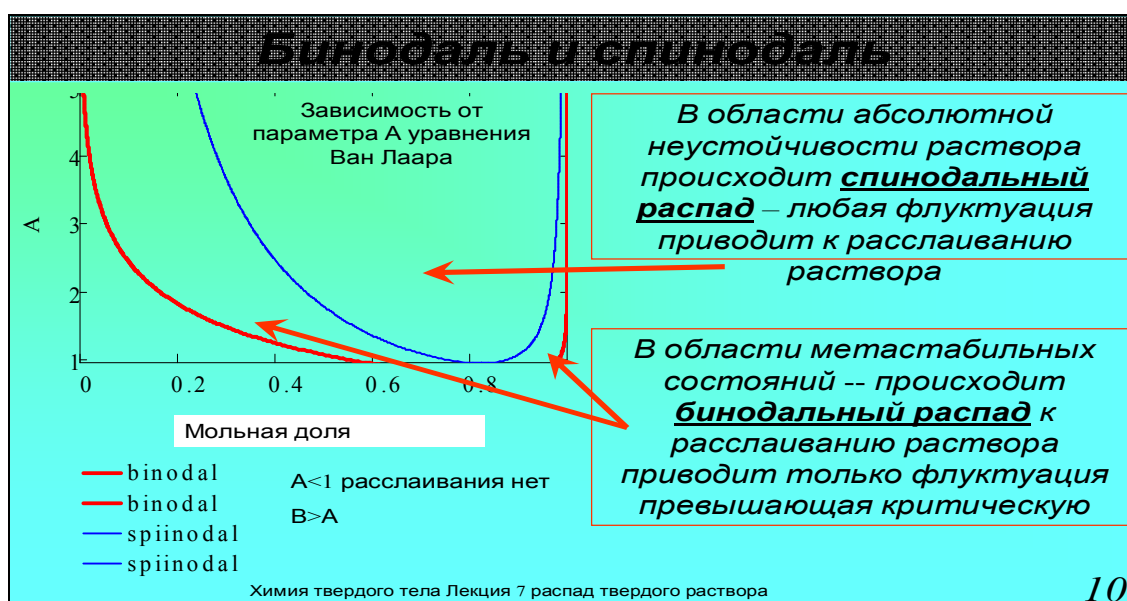
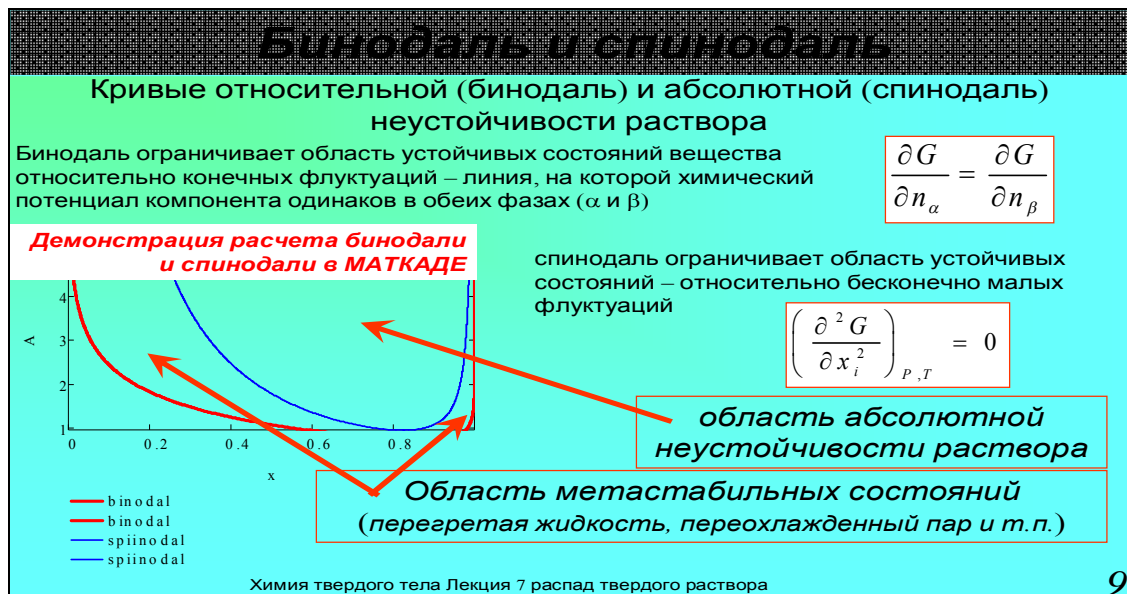
Ещё распад: *двухфазный + зонный + прерывистый + фазовый*

спинодальный распад [*spinodal decomposition*] —

расслоение по составу переохлажденного твердого раствора (*сплава*), не требующее образования зародышей критического размера. Распад сразу охватывает весь объем исходной фазы с образованием высокодисперсной структуры.

Химия твердого тела Лекция 7 распад твердого раствора

8



Гомогенное зародышеобразование

- **Равновесной температурой кристаллизации** чистого вещества или конгруэнтноплавящегося соединения является T плавления
- Обычно плавление начинается с поверхности,
- **Перегрев кристалла** может быть достигнут при сильно неравновесном процессе нагрева, например, при мощном лазерном нагреве малоразмерного образца, когда скорость нагрева тела превосходит скорость фазового превращения.
- перегреть кристаллическое тело удастся при охлаждении поверхности (обдув)

Явление зародышеобразования

диффузионное зарождение новой фазы

фаза – среда

газ – кристалл,

жидкость – кристалл,

кристалл – кристалл

аморфная – кристалл???

кристалл – аморфная

Образование межфазной поверхности

два вида:

гомогенное

гетерогенное

Гомогенное зародышеобразование

Новая фаза образуется в объеме исходной фазы

Движущая сила зарождения новой фазы:

$$\Delta G > 0$$

избыточная свободная энергия

"неравновесность системы"

Критический зародыш (сферический)

Изменение свободной энергии Гиббса ΔG (**работа гомогенного зародышеобразования**), связанное с возникновением зародыша новой фазы =

+ свободная энергия фазового превращения

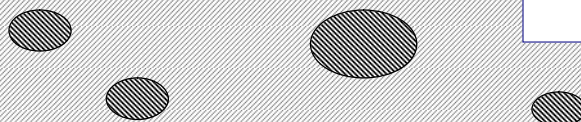
$$\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V < 0$$

+ свободная (???) энергия образования поверхности границ раздела =

$$4\pi r^2 \sigma > 0$$

σ – поверхностная энергия;

$$\Delta G_V = \frac{\Delta_{tr} G^o}{V_{mol}}$$



Химия твердого тела Лекция 7 распад твердого раствора

15

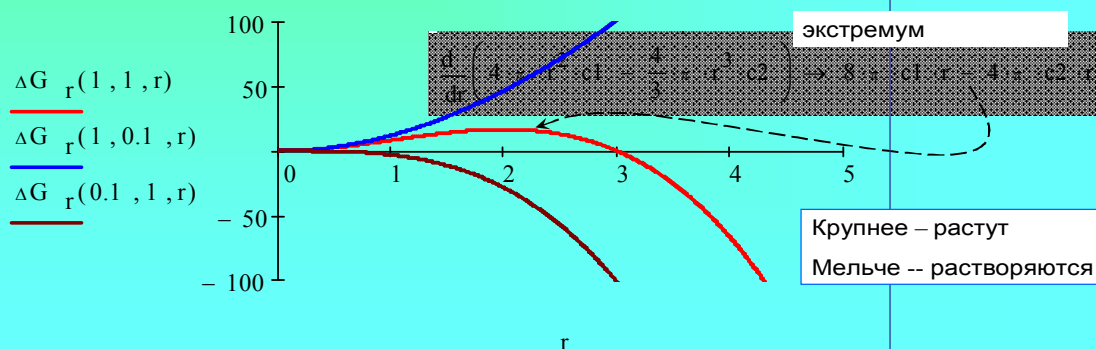
Критический зародыш (сфера)

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V$$

Размер r^* можно определить дифференцированием

Построим функцию $G(\sigma, \Delta G, r)$
в MATHCAD

$$\Delta G_r(c_1, c_2, r) := 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot c_1 - \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot c_2$$



Химия твердого тела Лекция 7 распад твердого раствора

16

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, 2001, том 91, № 2, С. 22–25

ТЕОРИЯ МЕТАЛЛОВ

УДК 5367:669.01:536.425

СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ ТВЕРДОГО РАСТВОРА С КЛАСТЕРАМИ РАСТВОРЕННОГО КОМПОНЕНТА

© 2001 г. Н. В. Карякин, В. Б. Федосеев

НИИ химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского,
603600 Н. Новгород, просп. Гагарина, д. 23, корп. 5

Поступила в редакцию 20.06.00 г.; в окончательном варианте – 1.09.00 г.

Методами равновесной химической термодинамики рассмотрена задача прогнозирования размера частиц, образующихся в растворах при ограниченной растворимости легирующих компонентов. На основе диаграмм состояния либо данных о растворимости определены значения концентрации и размера частиц выделяющейся фазы, при которых система термодинамически устойчива (глобальный минимум свободной энергии), метастабильна (локальный минимум свободной энергии) либо неустойчива. В качестве примера рассмотрены дисперсионно-твердеющие сплавы на основе меди.

Химия твердого тела Лекция 7 распад твердого раствора

17

Свободная энергия твёрдого раствора с кластерами растворенного компонента

Концентрации компонентов и кластеров в растворе зависят от количества кластеров n_3

$$x_1 = 1 - x_2 - x_3 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 - n_3(v-1)},$$

Кластеры, увы, одинаковы

$$x_2 = \frac{n_2 - n_3 v}{n_1 + n_2 - n_3(v-1)}, \quad x_3 = \frac{n_3}{n_1 + n_2 - n_3(v-1)}$$

Энергия Гиббса раствора с кластерами равна

$$\begin{aligned} G &= \sum \mu_i n_i = \mu_1^0 n_1 + \mu_2^0 (n_2 - v n_3) + \mu_3^0 (v) n_3 + \\ &+ R T [n_1 \ln x_1 + (n_2 - v n_3) \ln x_2 + n_3 \ln x_3] = \\ &= \mu_1^0 n_1 + \mu_2^0 n_2 + (\mu_3^0 (v) - v \mu_2^0) n_3 + \\ &+ R T [n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2 + n_3 (\ln x_3 - v \ln x_2)] \end{aligned}$$

Химия твёрдого тела Лекция 7 распад твёрдого раствора

18

Потенциал компонента в кластере

μ_1^0 стандартные химические потенциалы компонентов раствора (1- растворителя, 2 - растворенного, μ_2^0 3 - кластеров (для растворителя совпадает с химпотенциалом чистого компонента в стандартном состоянии) μ_3^0

Потенциал компонента в кластерах меняется от потенциала компонента в твёрдом растворе до потенциала компонента в конденсированной фазе

$$\mu_2^0 \leq \frac{\mu_3^0(v)}{v} \leq \mu_2^0 + \Delta_s \mu_2$$

$\Delta_s \mu_2$ можно определить, используя растворимость

$$\mu_2^0 \geq \frac{\mu_3^0(v)}{v} \geq \mu_2^0 + \Delta_s \mu_2$$

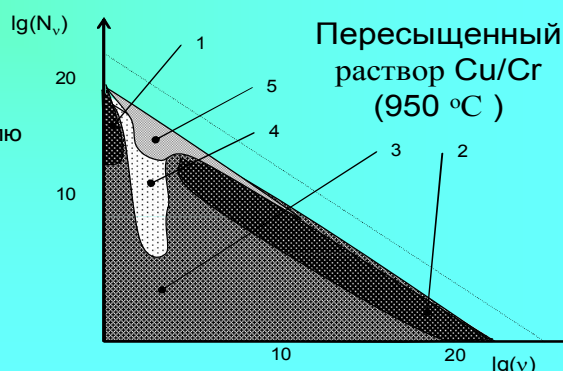
Химия твёрдого тела Лекция 7 распад твёрдого раствора

19

Поверхность избыточной функции Гиббса

$$\begin{aligned} G^E(v, n_v) &\equiv G(v, n_v) - G_0 = \\ &= n_3 \left[\left(v^{2/3} - v \right) \Delta_s \mu_2 + R T (\ln x_3 - v \ln x_2) \right] \end{aligned}$$

- 1- зона устойчивости мелких кластеров (олигомеров);
- 2 - зона устойчивости крупных кластеров;
- 3 - состояния с нулевой или близкой к нулю отрицательной избыточной свободной энергией;
- 4 - состояния с близкой к нулю положительной избыточной свободной энергией;
- 5 - область неустойчивых состояний



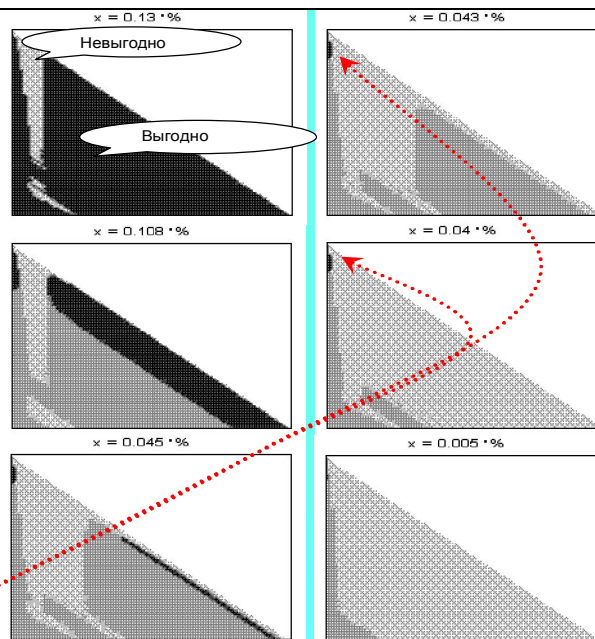
Химия твёрдого тела Лекция 7 распад твёрдого раствора

20

Изменение поверхности свободной энергии раствора при разбавлении пересыщенного раствора малорастворимого компонента

Верхний левый угол - это мелкие кластеры (олигомеры = димеры, тримеры и т.п.)

Мелкие кластеры – олигомеры, существуют даже в ненасыщенном растворе.



Химия твердого тела Лекция 7 распад твердого раствора

21

Размер критического зародыша

- рост частицы происходит в том случае, если ее радиус превышает некоторое **критическое значение** r^* . Рост сверхкритического зародыша сопровождается непрерывным уменьшением свободной энергии.
- **Критический размер** r^* соответствует условию максимума величины

$$\Delta G: (\partial G / \partial r)|_{r=r^*} = 0, r^* = 2\sigma_{SL} T_e / \kappa d_s \Delta T.$$

- Подстановка критического размера в уравнение для ΔG даст величину **работы гомогенного образования критического зародыша**:

$$\Delta G^* = (16/3)\pi\sigma_{SL}^3 (T_e / \kappa d_s \Delta T)^2.$$

Проверить размерность

κ – удельная теплота кристаллизации [Дж/моль] ?,

d_s – плотность твердой фазы [моль/см³] ?

Химия твердого тела Лекция 7 распад твердого раствора

22

Гетерогенное зародышеобразование

Новая фаза образуется на поверхности (фаз, частиц, стенок)

Движущая сила зарождения новой фазы:

$$\Delta G > 0$$

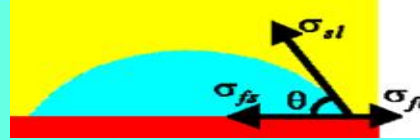
**избыточная свободная энергия
"неравновесность системы"**

Химия твердого тела Лекция 7 распад твердого раствора

23

Гетерогенное зародышеобразование

В реальных условиях большинство металлов затвердевает при $\Delta T \ll 0,2T_{\text{eq}}$ из-за наличия в расплаве инородных твердых частиц и стенок формы, которые **облегчают процесс зародышеобразования**.



Для кластера, имеющего на плоской подложке форму сферического сегмента

Работа гетерогенного зародышеобразования:

$$\Delta G_{\text{гет}} = \pi r^2 (2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 (\sigma_{\text{SL}} - \Delta G_v r / 3).$$

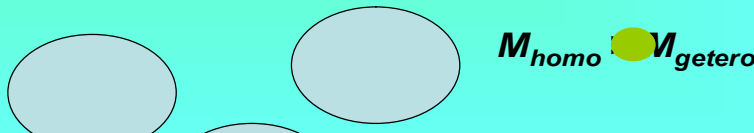
Энергия гетерогенного зародышеобразования отличается от гомогенного зародышеобразования только множителем $(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 / 4] = f(\theta) \leq 1$.

Проверить размерность

24

Критическое зародышеобразование

- **Критические радиусы r^*** зародыша при гомогенном и гетерогенном образовании равны.
- С **ростом смачиваемости** ($\theta \rightarrow 0$) энергетический барьер, препятствующий зарождению, уменьшается, и **эффективность влияния подложки на процесс зародышеобразования растет**.



Для образования зародыша необходимо меньше вещества и, соответственно, меньше время

Кинетика зародышеобразования

$$\frac{dN}{dt} = k_N (N_0 - N)$$

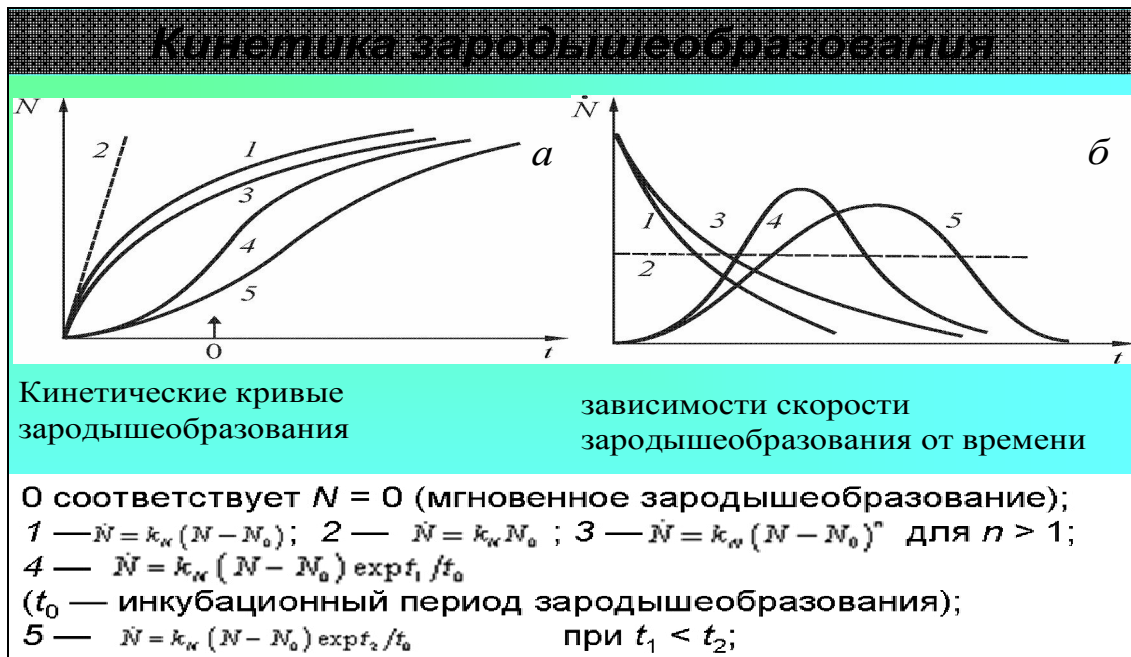
N_0 - число "энергетически доступных мест" (при гетерогенном образовании в основном определяется дефектами кристалла или примесями).

N - число зародышей в момент времени t

k_N — константа скорости зародышеобразования

проинтегрировать

**Нарисовать
кинетические кривые**



Теория Фольмера – Вебера (Гиббса – Френкеля – Зельдовича)

постулировано **некое** стационарное распределение докритических зародышей

$$N(g) = N_0 \exp \left[- \frac{\Delta \Phi(g)}{kT} \right]$$

$N(g)$ - число зародышей размером g ; N_0 - число одиночных атомов в системе;
 $\Delta \Phi(g)$ – определяет вероятность флуктуаций с возникновением g атомных комплексов, связана с изменением термодинамического потенциала.

Фольмер предложил выражение для скорости стационарного рождения зародышей в виде:

$$I = A \exp \left(- \frac{E}{kT} \right) \exp \left(- \frac{\Delta \Phi_{\text{зр}}}{kT} \right)$$

Проблемы

- не учтено влияние нестационарных **начальных стадий** процессов конденсации на скорость кристаллизации
- справедлива только для достаточно **больших ансамблей** частиц в зародыше и при **малых отклонениях от равновесного** состояния системы и малых пересыщениях.

28

Теория Беккера – Деринга

Если известна функция распределения $F_{g,t}$, то известны все основные параметры, характеризующие дисперсные системы, (плотность зародышей в каждый момент времени, их средний размер и т.п.)
 Если выражение для $F_{g,t}$ найдено, то скорость образования критических зародышей может быть определена по формуле:

$$I = -D^* \exp \left(- \frac{\Delta \Phi_{\text{зр}}}{kT} \right) \frac{\partial}{\partial g} \left[F_{g,t} \exp \left(\frac{\Delta \Phi}{kT} \right) \right]$$

D^* - формальный аналог коэффициента диффузии в пространстве размеров, зависящий от g .

Фольмер – Вебер

$$I = A \exp \left(- \frac{E}{kT} \right) \exp \left(- \frac{\Delta \Phi_{\text{зр}}}{kT} \right)$$

Проблемы теории Беккера- Деринга

- число атомов в зародыше должно быть **велико**, чтобы его можно было считать **непрерывным** параметром,
- вывод уравнения Беккера- Деринга предполагает отсутствие столкновений между зародышами, \Rightarrow применимо лишь к самым **начальным** стадиям и при **малых пересыщениях**.

29

Теория Лифшица-Слезова

С ростом числа зародышей **пересыщение уменьшается**
 \Rightarrow скорость зарождения падает.

В процессах выпадения растворенного вещества из пересыщенного раствора степень метастабильности системы является величина **относительного пересыщения раствора**

$$\Delta \tilde{C} = \frac{C - C_{0\infty}}{C_{0\infty}}$$

скорость зарождения
зависит от пересыщения

$$J \sim \Delta \tilde{C}^3 \exp\left(-\frac{1}{\Delta \tilde{C}^2}\right)$$

уменьшение пересыщения сопровождается
ростом размера критического зародыша

$$r_k \sim \frac{1}{\Delta \tilde{C}}$$

Химия твердого тела Лекция 7 распад твердого раствора

30

Во всех моделях должно присутствовать уравнение скорости химической реакции с учетом диффузии (диффузионная кинетика)

$$\frac{dC_g}{dt} = k C_{g-1} C_1 + k_* C_{g+1} + \dots$$

Химия твердого тела Лекция 7 распад твердого раствора

31

Скорость гомогенного зародышеобразования

- скорость гомогенного зарождения** $I_{\text{гом}}$ зависит от переохлаждения ΔT может быть описана формулой:

$$I_{\text{гом}} = \frac{16\pi n D_0}{a^4} \left(\frac{\sigma_{\text{SL}} T_e}{d_s \kappa \Delta T} \right)^2 \exp \left[-\frac{E_D + \frac{16}{3} \pi \sigma_{\text{SL}}^3 \left(\frac{T_e}{d_s \kappa \Delta T} \right)^2}{k_B (T_e - \Delta T)} \right]$$

n – общее количество атомов в единице объема;

a – межатомное расстояние;

D_0 – предэкспоненциальный множитель в законе Аррениуса для коэффициента диффузии

D_L в жидкой фазе:

E_D – энергия активации диффузии, приходящаяся на 1 атом (молекулу);

k_B – **постоянная Больцмана**.

κ – удельная теплота кристаллизации [Дж/моль] ?,

d_s – плотность [моль/см³]

$$r^* = 2\sigma_{\text{SL}} T_e / \kappa d_s \Delta T,$$

T_e – равновесная температура фазового перехода

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{k_B T}\right)$$

Здесь SL (жидкость \rightarrow кристалл)

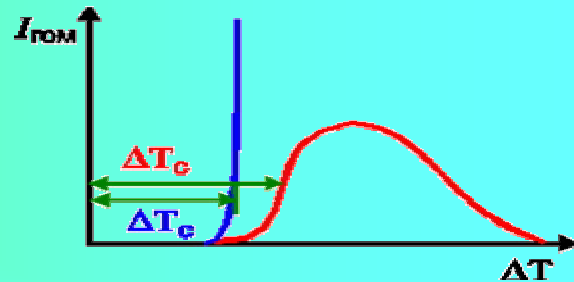
Химия твердого тела Лекция 7 распад твердого раствора

32

Зависимость от переохлаждения

показатель степени экспоненты зависит от переохлаждения

При $\sim 0,2T_e$ наблюдается быстрое возрастание скорости $I_{\text{гом}}$ — характерно для металлических жидкостей.



$$I_{\text{гом}} = \frac{16 \pi n D_0}{a^4} \left(\frac{\sigma_{SL} T_e}{d_S \kappa \Delta T} \right)^2 \exp \left[- \frac{E_D + (16/3) \pi \sigma_{SL}^3 (T_e / d_S \kappa \Delta T)^2}{k_B (T_e - \Delta T)} \right]$$

- Для вязких жидкостей $I_{\text{гом}}$ с ростом переохлаждения, достигнув максимума, падает из-за уменьшения коэффициента диффузии.

Проблема металлического стекла

Химия твердого тела Лекция 7 распад твердого раствора

33

Скорость гетерогенного зародышеобразования

- скорость зарождения зависит от переохлаждения может быть описана формулой:

$$I_{\text{гет}} = \frac{16 \pi n' D_0}{a^4} \left(\frac{\sigma_{SL}}{d_S \kappa \Delta T / T_{\text{eq}}} \right)^2 \exp \left[- \frac{E_D + \Delta G_{\text{гет}}^*}{k_B (T_{\text{eq}} - \Delta T)} \right]$$

n — общее количество атомов в единице объема;

a — межатомное расстояние;

D_0 — предэкспоненциальный множитель в законе Аррениуса для коэффициента диффузии

D_L в жидкой фазе:

E_D — энергия активации диффузии, приходящаяся на 1 атом (молекулу);

k_B — постоянная Больцмана.

$\kappa = -\Delta H_{\text{пл}}$ — удельная теплота кристаллизации

$$D = D_0 \exp \left(- \frac{E_D}{k_B T} \right)$$

Химия твердого тела Лекция 7 распад твердого раствора

34

зародышеобразование

- Скорость зародышеобразования

$$I_{\text{гет}} = \frac{16 \pi n' D_0}{a^4} \left(\frac{\sigma_{SL}}{d_S \kappa \Delta T / T_e} \right)^2 \exp \left[- \frac{E_D + \Delta G_{\text{гет}}^*}{k_B (T_e - \Delta T)} \right]$$

$$I_{\text{гом}} = \frac{16 \pi n D_0}{a^4} \left(\frac{\sigma_{SL} T_e}{d_S \kappa \Delta T} \right)^2 \exp \left[- \frac{E_D + (16/3) \pi \sigma_{SL}^3 (T_e / d_S \kappa \Delta T)^2}{k_B (T_e - \Delta T)} \right]$$

Где в этих уравнениях спрятано уравнение

$$\frac{dN}{dt} = k_N (N_0 - N)$$

Химия твердого тела Лекция 7 распад твердого раствора

35



Взаимосвязь перегрева с радиусом [там же]

Семейство линий неустойчивого равновесия, соответствующих фиксированным значениям радиуса r сферического пузырька пара в перегретом гексане:

бинодаль

$r = 50$ нм

$r = 10$ нм

$r = 5$ нм

$r = 3$ нм

Спинодаль жидкого гексана

Для получения мелкодисперсных фаз надо иметь большое пересыщение (?)

В твердом теле условие неразрывности среды изменит эту закономерность ?

Химия твердого тела Лекция 7 распад твердого раствора

37

Основные стадии реакций в твердой фазе

- 1) поверхностная диффузия
- 2) Химическая реакция 2) Диффузия в приповерхностные слои (в местах контакта компонентов)???
- 3) Возникновение дефектов, разрыхление кристаллических решеток
- 4) Образование и распад твердых растворов
- 6) Спекание и рекристаллизация исходных веществ и продукта.**
- 7) Отжиг дефектов в кристаллической решетке продукта.
- 8) Возгонка
- 9) Диссоциация
- 10) Возникновение и рост зародышей фазы продукта
- 11) Собственно химическое взаимодействие

Химия твердого тела Лекция 7 распад твердого раствора

38

Спекание (при спекание)

Федосеев В.Б. (федосеев@phys.unn.ru)

Лекция 8

Химический факультет ННГУ

4 курс, 9 семестр

Федосеев Виктор Борисович

профессор кафедры физического материаловедения физического факультета ННГУ

fedoseev@phys.unn.ru

Эволюция дисперсной системы

Образование и рост зародышей новой фазы приводит к образованию дисперсной системы

Эволюция дисперсной системы –

**коалесценция,
коагуляция,
агрегация,
гелеобразование,
флокуляция,
коацервация,
перераспределение,
переконденсация**

...

Химия твердого тела Лекция 8 Спекание

2

МЕХАНИЗМ ПЕРЕКОНДЕНСАЦИИ ОСТВАЛЬДОВСКОЕ СОЗРЕВАНИЕ

Конденсация = (лат. *condensatio* — сгущение) = переход вещества из газообразного состояния в жидкое или твёрдое вследствие его охлаждения или сжатия = фазовый переход 1 рода

ОСТВАЛЬДОВСКОЕ СОЗРЕВАНИЕ = перенос вещества от мелких дисперсных частиц к крупным

Вильгельм Фридрих Оствальд (Ostwald, Рига, Росс. империя) — балтийский немец, физ-химик + философ–идеалист: **материя = форма проявления энергии**

+ Ноб. премия по химии 1909 г. "за изучение природы катализа и основополагающие исследования химического равновесия и скоростей химических реакций"

+ Чл.-корр. Петербургской АН



Химия твердого тела Лекция 8 Спекание

3

Механизм переконденсации актуален при рассмотрении

процессов старения дисперсий

примеры:

- переконденсации частиц в облаке,
- снега перед лавиной
- **ИСПАРЕНИЕ И СОЗРЕВАНИЕ ПРЕЦИПИТАТОВ В МАССИВАХ 2D ОСТРОВКОВ** Конденсированные среды и межфазные границы, 10, № 4, (2008) (Ин-т физики полупроводников СО РАН)
- Оствальдовское созревание наноструктур с квантовыми точками (ФТП 2001, Т 35, № 12)

*может быть вреден для описания кинетики
Рождает иллюзии:
полное растворение мелких \Rightarrow
 \Rightarrow все капли круглые + все кристаллы правильные*

Химия твердого тела Лекция 8 Спекание

4

Основные стадии реакций в твердой фазе

- 1) поверхностная диффузия
- 2) Химическая реакция 2) Диффузия в приповерхностные слои (в местах контакта компонентов)???
- 3) Возникновение дефектов, разрыхление кристаллических решеток
- 4) Образование и распад твердых растворов
- 6) Спекание и рекристаллизация исходных веществ и продукта.**
- 7) Отжиг дефектов в кристаллической решетке продукта.
- 8) Возгонка
- 9) Диссоциация
- 10) Возникновение и рост зародышей фазы продукта
- 11) Собственно химическое взаимодействие

Химия твердого тела Лекция 8 Спекание

5

Механизм зарастания (срастания) ~ коагуляция

В области контакта образуется поверхность с отрицательной кривизной

$$\Delta\mu(2\Rightarrow 1.2) = -2\sigma V_m (1/R_{1.2} - 1/R_2)$$

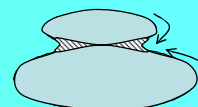
$$\Delta\mu(1\Rightarrow 1.2) = -2\sigma V_m (1/R_{1.2} - 1/R_1)$$

$$\Delta\mu(1\Rightarrow 2) = -2\sigma V_m (1/R_1 - 1/R_2)$$

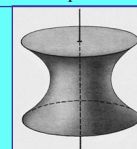
При $\Delta\mu(2\Rightarrow 1.2) \geq \Delta\mu(1\Rightarrow 1.2) \gg \Delta\mu(1\Rightarrow 2)$
 \Rightarrow перенос в места контактов частиц.

Особенности.

1. Перенос вещества в участки с более плотной упаковкой Почему?
большее число контактов или большие радиус кривизны
2. Последовательность заполнения (= капиллярной конденсации). Зависит от среднего координационного числа n .
 А) $n \leq 3$, $\Delta\mu$ убывает при зарастании (доказать),
 Б) $n > 3$, при соприкосновении "менисков зарастания" $\Delta\mu$ растет(???) с ускорением (доказать)
 (аналог = спонтанная капиллярная конденсация).



КАТЕНОИД поверхность, образуемая вращением цепной линии; одна из минимальных поверхностей мыльная плёнка на проволоке.



Химия твердого тела Лекция 8 Спекание

6

Спекание и рекристаллизация исходных веществ и продукта

спекание

= плотное соединение, склеивание частиц твердого вещества при нагревании
 = процесс получения твёрдых и пористых материалов (изделий) из мелких порошкообразных или пылевидных материалов при повышенных температурах

Твердофазное спекание

= спекание порошкового тела без образования жидкой фазы.

Химия твердого тела Лекция 8 Спекание

7

Самопроизвольное спекание

ВЕСТНИК РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, 2008, том 78, № 9, с. 777-791

Ю. А. Котов, В. В. Иванов

ПОРОШКОВЫЕ НАНОТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И УСТРОЙСТВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

получение нанопорошков металлов, сплавов и их химических соединений методом электрического взрыва проволоки,

Образец	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	Энтальпия образования $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, кДж/моль	Энтальпия растворения, кДж/моль
Нанопорошок Al (H_2)	7,4	1728,4±6,0	590,3±8,0
Нанопорошок Al (Ar)	6,4	1729,7±2,1	578,4±7,4
АСД-4 (эталон)	0,8	1667,7±5,0	510,8±8,3

Попытка измерить теплоемкость порошка кончилась саморазогревом и спеканием порошка с ампулой

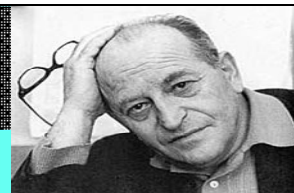
Химия твердого тела Лекция 8 Спекание

8

Гегузин (Яков Евсеевич) выделил три основных стадии.

1 Начальный период (припекание),

- частицы сохраняют индивидуальность,
- применимо понятие «контакт между частицами»,
- размер контактного пятна изменяется от 0 до $\sim 1/3$ радиуса частиц



Книги научно-популярные «Пузыри» (библиотечка «Квант»), «Капля», «Очерки о диффузии в кристаллах», «Живой кристалл», «Почему и как исчезает пустота»

Монографии

«Физика спекания», «Макроскопические дефекты в металлах», «Движение макроскопических включений в твёрдых телах» (совм. с М. А. Кривоглазом), «Диффузионные процессы на поверхности кристалла» (совм. с Ю. С. Кагановским), «Диффузионная зона»

Химия твердого тела Лекция 8 Спекание

9

три основных стадии

2 Промежуточная стадия

- образуется две непрерывные фазы: “фаза вещества” + “фаза пустоты” (губка, сетка...)
- Начало формирования закрытой пористости (замкнутых пор)
- понятие контакта между частицами теряет смысл: границы между элементами структуры спекающегося твердого тела не связаны с первоначальными границами частиц.
- рост зерен.

Химия твердого тела Лекция 8 Спекание

10

три основных стадии

**3 Заключительная стадия
(образованы замкнутые поры)**

- число и общий объем пор обычно уменьшаются,
 - уплотнение порошкового тела.
- + пористость может сохраняться неизменной при коалесценции пор = рост крупных пор за счет уменьшения размеров и исчезновения мелких, изолированных пор.

Как называется последний процесс?

Химия твердого тела Лекция 8 Спекание

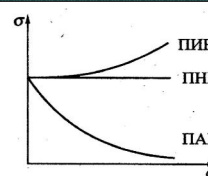
11

Если меняется поверхностное натяжение**Химический потенциал компонента**

$$\mu_k = \frac{d}{dn_k} G = \frac{d}{dn_k} \left(\sum_i n_i \mu_i + \sigma s \right) =$$

$$= \mu_k^o + RT \ln(a_k) + \left(\frac{d\sigma}{dn_k} \right) s, \quad \left(\frac{ds}{dn_k} \right) = 0$$

$$\frac{d\sigma}{dn_k} = \frac{d\sigma}{dc_k} \frac{dc_k}{dn_k}$$

 $\lim_{c \rightarrow 0} \left(- \frac{d\sigma}{dc} \right)$
 мера
поверхностной
активности


изотерма адсорбции Гиббса

$$\Gamma = - \frac{d\sigma}{d\mu} = - \frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}$$

$$j_k = -\alpha_k \nabla \mu = -\alpha_k \nabla \left(\mu_k^o + RT \ln(a_k) + \frac{d\sigma}{dn_k} s \right) = -\alpha_k \left\{ RT \frac{\nabla a_k}{a_k} + \nabla \left(\frac{d\sigma}{dn_k} \right) s + \frac{d\sigma}{dn_k} \nabla s \right\}$$

**Диффузионный поток может зависеть от
поверхностной активности компонента
и геометрии системы!**

Химия твердого тела Лекция 8 Спекание

12

Если меняется поверхностное натяжение

Более детальное описание

$$j = -\alpha \vec{\nabla} \mu = -D \vec{\nabla} c, \quad \alpha = \frac{c}{N_A F}, \quad D = \frac{kT}{F}$$

$$\mu_k = \mu_k^o + RT \ln(a_k) + \left(\frac{d\sigma}{dc_k}\right) \left(\frac{dc_k}{dn_k}\right) s$$

$$\left(\frac{dc_k}{dn_k}\right) = \frac{1}{V} - \frac{n_k}{V^2} \left(\frac{dV}{dn_k}\right) = \frac{1}{V} (1 - c_k V_k)$$

$$j_k = -\alpha_k \nabla \mu = -\alpha_k \nabla \left(\mu_k^o + RT \ln(a_k) + \frac{d\sigma}{dc_k} \frac{dc_k}{dn_k} s \right) =$$

$$= -\alpha_k \left\{ RT \frac{\nabla a_k}{a_k} + \left[\frac{d^2 \sigma}{dc_k^2} (1 - c_k V_k) - \frac{d\sigma}{dc_k} V_k \right] \frac{s}{V} \nabla c_k + \frac{d\sigma}{dc_k} \frac{1}{V} (1 - c_k V_k) \nabla s \right\}$$

Диффузионный поток может зависеть от поверхностной активности компонента и геометрии системы!

Если меняется кривизна поверхности

$$j_k = -\alpha_k \nabla \mu = -\alpha_k \nabla \left(\mu_k^o + RT \ln(a_k) + \frac{d\sigma}{dc_k} (1 - c_k V_k) \frac{s}{V} \right) =$$

$$= -\alpha_k \left\{ RT \frac{\nabla a_k}{a_k} + \left[\frac{d^2 \sigma}{dc_k^2} (1 - c_k V_k) - \frac{d\sigma}{dc_k} V_k \right] \frac{s}{V} \nabla c_k + \frac{d\sigma}{dc_k} (1 - c_k V_k) \nabla \left(\frac{s}{V} \right) \right\}$$

Для сферических
частиц

$$\frac{s}{V} = \frac{3}{r}$$

Для кубических
частиц

$$\frac{s}{V} = \frac{6}{L}$$

при

$$\begin{cases} \nabla c_k = 0 \\ \gamma_k = 1 \\ \nabla r \neq 0 \end{cases}$$

Концентрация **однородна**,
раствор **идеальный**,
кривизна поверхности **неоднородна**

Куда направлен диффузионный поток?

Для случая

1) ПАВ, 2) ПИВ, 3) ПНВ

Если кривизна поверхности разная

$$j_k = -\alpha_k \nabla \mu = -\alpha_k \nabla \left(\mu_k^o + RT \ln(a_k) + \frac{d\sigma}{dc_k} (1 - c_k V_k) \frac{s}{V} \right) =$$

$$= -\alpha_k \left\{ RT \frac{\nabla a_k}{a_k} + \left[\frac{d^2 \sigma}{dc_k^2} (1 - c_k V_k) - \frac{d\sigma}{dc_k} V_k \right] \frac{s}{V} \nabla c_k + \frac{d\sigma}{dc_k} (1 - c_k V_k) \nabla \left(\frac{s}{V} \right) \right\}$$

при

$$\begin{cases} \nabla c_k \neq 0 \\ \gamma_k = 1 \\ \nabla r \neq 0 \end{cases}$$

Концентрация **неоднородна**,
раствор **идеальный**,
кривизна поверхности **неоднородна**

Куда направлен диффузионный поток?

Для случая

1) ПАВ, 2) ПИВ, 3) ПНВ

Поток атомов и поток вакансий

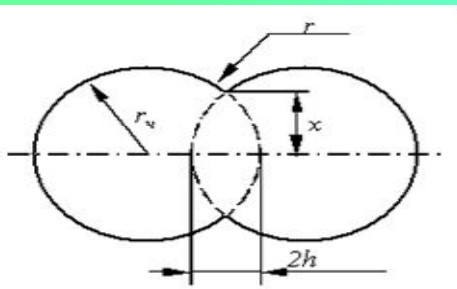


Рис. 2.1. Геометрия сферических частиц на начальной стадии спекания

Уравнение Томпсона – Кельвина
для давления насыщенного пара над сферической поверхностью

$$\frac{P_r}{P_0} = \exp\left(\frac{2\sigma v_i}{RT r}\right).$$

получить эти уравнения

Уравнение Пинеса (Борис Яковлевич)
для концентрации вакансий около сферической поверхности

$$C_{Vr} = \left(1 + \frac{2\sigma v_i}{RT r}\right) C_{V0}.$$



Куда должны двигаться вакансии, если их исходная концентрация однородна?

Химия твердого тела Лекция 8 Спекание

Поток атомов и поток вакансий

Вблизи поверхности шейки
(шейка = место контакта частиц)
концентрация вакансий больше чем в объеме.

$$C_{Vr} = \left(1 + \frac{2\sigma v_i}{RT r}\right) C_{V0}.$$

Возникновение разности концентраций приводит (!?)
к появлению диффузионного потока вакансий, направленного от
шейки в объем (!?) частиц:

и, соответственно,
встречному переносу вещества
в область шейки.

$$J = -D_v \nabla C_v.$$

Вследствие этого происходит спекание, сопровождающееся
уменьшением объема пор и уплотнением.

Химия твердого тела Лекция 8 Спекание

17

Спекание как диффузионно-вязкая ползучесть (модель Я.С. Френкеля)

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right),$$

возникают капиллярные силы (сила Лапласа) =
следствие разность давления в фазах,
разделенных искривленными границами

r_1 и r_2 - главные радиусы кривизны,
 σ - поверхностная энергия

⇒ пластическая деформация
= дислокационный (!?)
массоперенос

При этом усадка пропорциональна
давлению всестороннего сжатия p и
обратно пропорциональна вязкости η

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V} \cong \frac{p}{\eta},$$

Химия твердого тела Лекция 8 Спекание

18

модель Я.С. Френкеля

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V} \cong \frac{p}{\eta}, \quad \text{усадка}$$

для аморфных тел вязкость по Френкелю

$$\eta = \frac{kT}{D^* a},$$

D^* - коэффициент самодиффузии,
 a - расстояние между атомами

Для кристаллических тел выполняется
 соотношение Набарро-Херринга

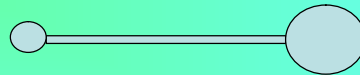
$$\eta = \frac{kT}{D^* a} \left(\frac{l}{a} \right)^2,$$

l - расстояние между источниками и
 стоками вакансий

вязкое течение реализуется диффузионным путём. Поэтому такой механизм уплотнения назван “диффузионно - вязкое течение” или “диффузионно - вязкая” ползучесть.

задачи

**1 Как изменятся пузырьки,
 соединенные соломинкой**



**Нарисовать границу между этими
 мыльными пузырьками**

кинетика спекания

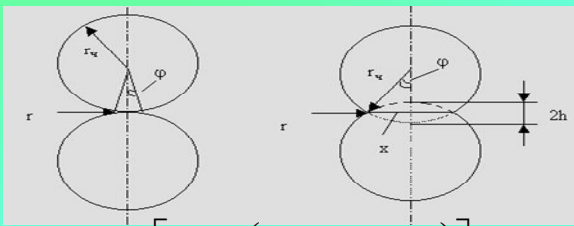
Внешними признаками спекания обычно служат уменьшение размеров тела = усадка, уменьшение пористости и увеличение кажущейся плотности.

$$\frac{\Delta l}{l} = f(\tau)$$

- одновременно могут действовать разные механизмы массопереноса
- диффузионно-вязкое (пластическое) течение;
 - объемная диффузия;
 - поверхностная диффузия;
 - испарение – конденсация;
 - дислокационный механизм.

при выводе кинетических уравнений предполагают преобладание одного из возможных механизмов

механизм диффузионно-вязкого течения



Меняются

Расстояние между центрами частиц h

Контактный угол φ

Площадь поверхности

$$s = 2 \left[2\pi r (r + r \cos \varphi) \right] = 4\pi r^2 (1 + \cos \varphi)$$

$$s_0 = 8\pi r^2$$

$$\Delta s \cong 2\pi r^2 \varphi^2$$

Как это получили?

$$W_s = \sigma 2\pi r^2 \frac{d\varphi^2}{dt}$$

Мощность (работа в единицу времени) выделяемая при сокращении границ тратится на вязкое трение

$$W_\eta = 2\eta \left(\frac{d\varepsilon}{dt} \right)^2 V$$

Химия твердого тела Лекция 8 Спекание

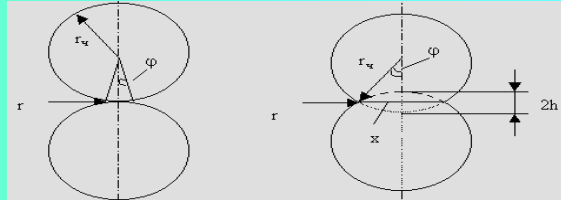
22

механизм диффузионно-вязкого течения

$$\varepsilon = 1 - \cos \varphi \approx \frac{\varphi^2}{2}$$

$$V = \frac{8}{3} \pi r^3$$

Деформация определяется углом



*Энергия не теряется в виде тепла и пр ...
но куда исчезает материя?!*

Кинетика процесса

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{3}{4} \frac{\sigma}{\eta r} t$$

$$W_s = W_\eta$$

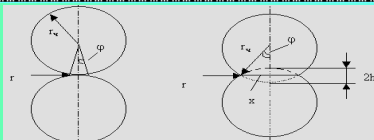
$$\sigma 2\pi r^2 \frac{d\varphi^2}{dt} = 2\eta \left(\frac{d \frac{\varphi^2}{2}}{dt} \right)^2 \frac{8}{3} \pi r^3$$

$$\frac{d\varphi^2}{dt} = \frac{3}{2} \frac{\sigma}{\eta r}, \quad \varphi^2 = \frac{3}{2} \frac{\sigma}{\eta r} t$$

Химия твердого тела Лекция

Если материя не исчезает, то $r = r(t)$

задачи



материя не исчезает

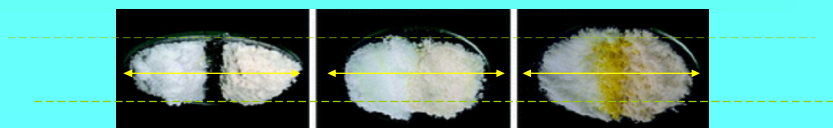
*Как реально может выглядеть форма
двух срастающихся частиц?*

*Зависимость от размера
взаимодействующих частиц*

Для сравнения

Схемы: [Гегузин Я.Е. Физика спекания] стр.34-35, 99, 114

фотографии: стр. 40, 125, 153



24

механизм объемной диффузии



Вакансии в поле градиента концентраций диффундируют в объем частиц. Встречный поток вещества, приводит к росту шейки.

Количество продиффундировавшего вещества, из объема частиц на поверхность шейки, соответствует объему "линзы" между частицами V

$$V = \frac{\pi x^4}{2r_n}$$

Проверить

$$sJ = -D_V \nabla C_V s = -D_V \frac{\Delta C_V}{x} s$$

По 1 закону Фика,

- Приняв, что эффективный диффузионный путь = x
- Представив C_V безразмерной величиной = отношение числа вакансий к общему числу узлов
- Используя уравнение Пинеса

$$C_{V0} = \left(1 + \frac{2\sigma v_i}{RT}\right) C_{V0}$$

**Получим! (?)
проверьте размерность**

$$\frac{\Delta}{1} = \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V} = \left(\frac{20 D_V C_{V0} \sigma v_i}{\sqrt{2} RT} \right)^{2/5} r_n^{-6/5} t^{2/5}$$

Химия твердого тела Лекция 8 Спекание

25

предпочтение отдается механизмам диффузионно-вязкого течения объемной диффузии

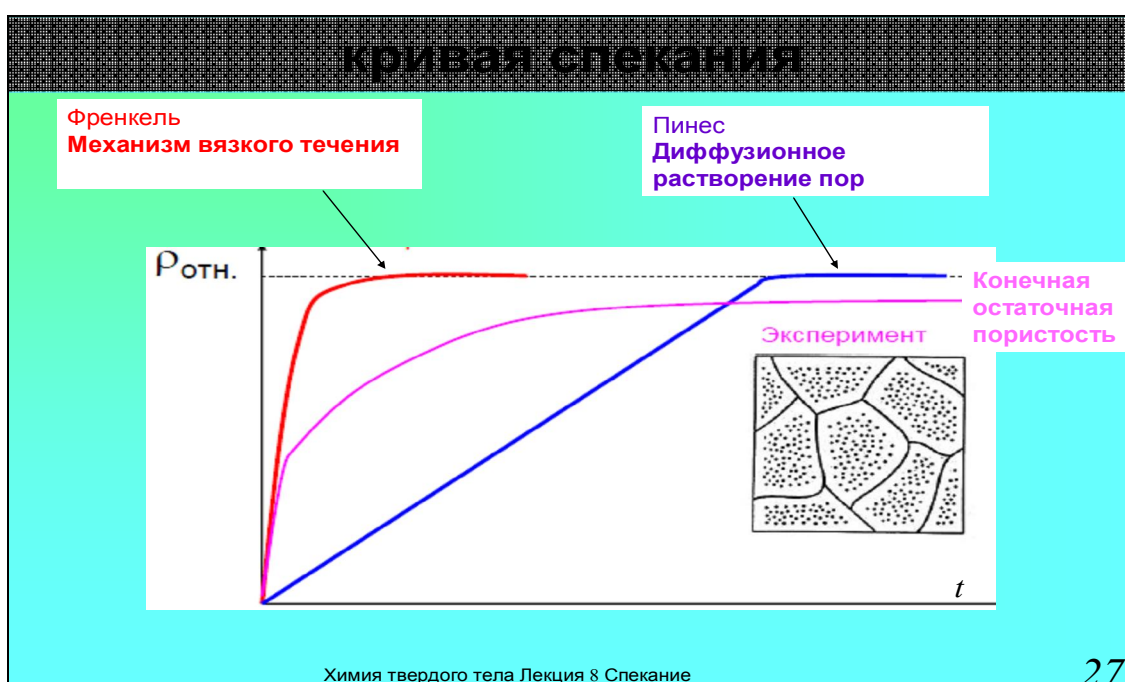
они позволяют объяснить большие усадки,
наблюдающиеся в процессе спекания неметаллических систем.

ВОПРОСЫ

- 1) При больших (каких) усадках следует аккуратнее обращаться с округлением и условием сохранением вещества
- 2) Скорость поверхностной диффузии на 2-4 порядка выше, чем объемной, при каком размере частиц поверхностная диффузия будет существенно выгоднее, чем объемная?

Химия твердого тела Лекция 8 Спекание

26



Другие механизмы массопереноса при спекании

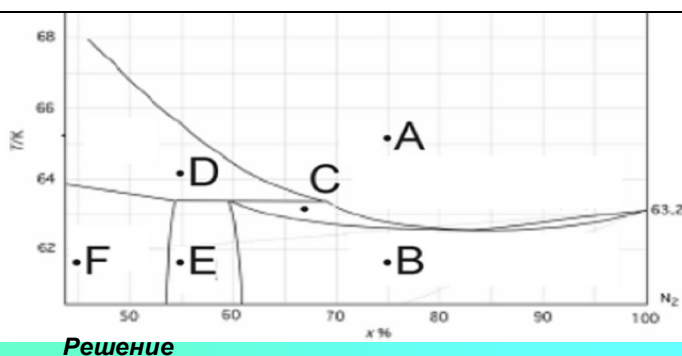
Механизм массопереноса	зависимость радиуса шейки $x = f(\tau)$	усадка
Диффузионно-вязкое течение	$x^2 \approx \tau$	$\Delta l \neq 0$
Объемная диффузия	$x^3 \approx \tau$	$\Delta l \neq 0$
Поверхностная диффузия	$x^7 \approx \tau$	$\Delta l = 0$
Испарение-конденсация	$x^3 \approx \tau$	$\Delta l = 0$
Припекание под влиянием прижимающих усилий (горячее прессование)	$x^2 \approx \tau$	$\Delta l \neq 0$

Где самый быстрый?

28

На фазовой диаграмме $T(x)$ для бинарной системы $\text{Ag} - \text{N}_2$ в области фазовых переходов твердое – жидкость (T , K). (данные: Long H.M., Di Paolo F.S., 1963, Chem. Eng. Prog. Symp. Ser. 59 30–5).

Опишите фазовый состав в точках A-F.



Решение

задача

При анализе диаграммы необходимо учесть, что в соответствии с правилом фаз Гиббса линия солидуса – горизонтальная прямая, если в граничащих областях диаграммы существуют 3 фазы (например, в области D – Ж и T2, а в области C – Ж и T1). Если же линия солидуса – кривая, то в граничащих областях существуют только 2 фазы (например, по этой причине область B может быть только однофазной и содержит твердый раствор T1).

Химия твердого тела Лекция 8 Спекание

29

Припекание взаимно растворимых твердых тел

Подобно спеканию твердых тел $A + A$

Особенности

- 1) Образование новых фаз
- 2) Разная скорость диффузии $D_A \neq D_B$

Химия твердого тела Лекция 8 Спекание

30

примеры



Изменение профиля царапины на поверхности (100) монокристалла KBr в процессе отжига ($T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$)

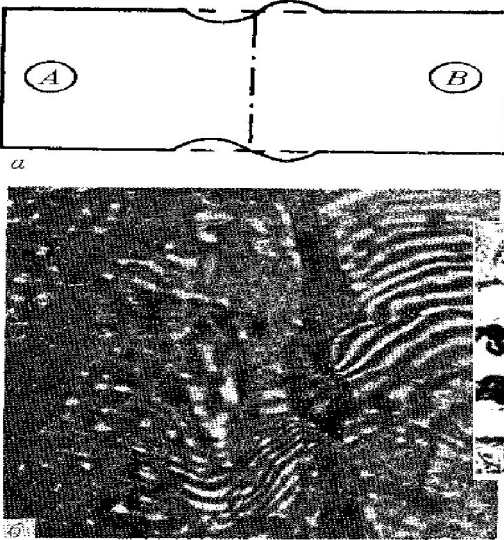
а) в контакте с кристаллом KBr
б) в контакте с кристаллом KCl.

Цифры у кадров — длительность отжига в часах.
Увеличение X3000.

«Гомогенный» отжиг кристаллов в парах (KCl — KCl и KBr — KBr) всегда приводит к нивелировке царапин.
[Гегузин Я.Е. Диффузионная зона]

31

примеры



Возникновение гофра в диффузионной зоне контакта медь — никель
впадины — сток вакансий, выпуклости — сток атомов
[Гегузин Я.Е. Очерки о диффузии в кристаллах]

Рис. 43. Трехслойный диффузионный образец никель — медь — никель. В меди отчетливо видны два ряда пор, образовавшихся вблизи границ между никелем и медью. Увеличение 500.

32

примеры

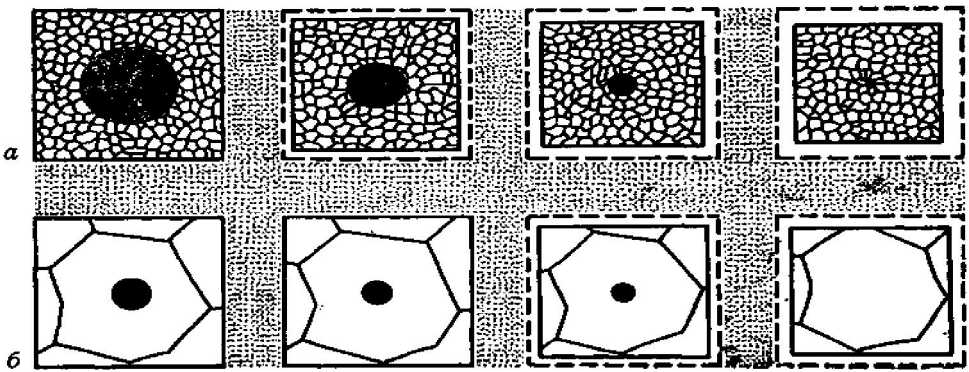
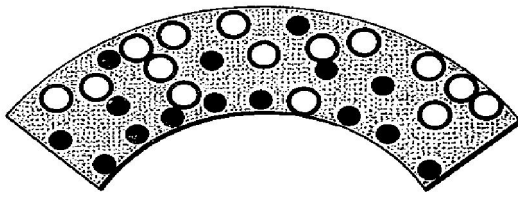


Рис. 73. Последовательные этапы заполнения поры веществом вследствие диффузионного вязкого течения (а) и вакансионного растворения (б).

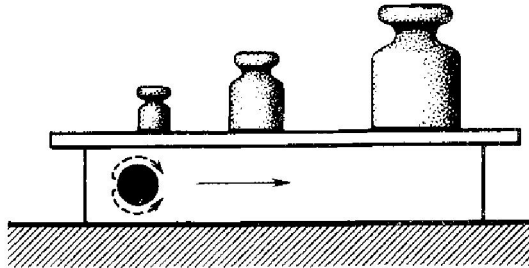
Куда делась пустота в первом и втором случае? Что стало с плотностью материала?

33

Эффект Горского



Неоднородное распределение атомов разных сортов в изогнутой пластине сплава [Гегузин Я.Е. Очерки о диффузии в кристаллах, Я. Е. Гегузин Восходящая диффузия и диффузионное последствие // УФН Т. 149, (1986) вып. 1]



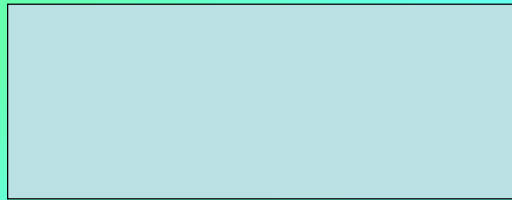
ПОПЫТАТЬСЯ
Вывести уравнение
диффузии не пренебрегая
давлением, температурой,
электрическим
потенциалом,
... чем ещё?

Рис. 59. Перемещение поры в сторону более нагруженного конца пластинки. Маленькими стрелками указаны потоки вакансий.

Химия твердого тела Лекция 8 Спекание

34

Припекание взаимно растворимых твердых тел

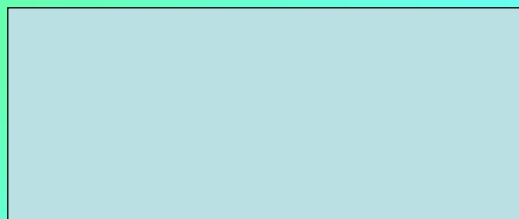


Что будет, когда в
газовой фазе есть третий
компонент?

Химия твердого тела Лекция 8 Спекание

35

Припекание взаимно растворимых твердых тел



Что будет, когда в
порошке есть третий
компонент?

Химия твердого тела Лекция 8 Спекание

36

Кинетика твердофазных реакций Возврат и рекристаллизация

Лекция 9

Химический факультет ННГУ

4 курс, 9 семестр

Федосеев Виктор Борисович

профессор кафедры физического материаловедения физического факультета ННГУ

fedoseev@phys.unn.ru

Задание к 36.11.10 – сообщение (5-10 мин) по теме методы исследования твердых тел

Микроскопические методы исследования	Кострова Елена Леонидовна
Дифракционные методы исследования	Чапليهва Ксения Александровна
Методы определения элементного состава	Яворская Оксана Вадимовна
Методы исследования ближнего окружения и окислительного состояния атома	Исаева Юлия Александровна
Методы исследования колебательной структуры твердых тел	Клюева Татьяна Анатольевна
Термоаналитические методы	Калачёва Вероника Вячеславовна
Методы исследования термодинамики твердофазных процессов	Сёмин Андрей Вадимович
Постановка экспериментов по исследованию кинетики твердофазных реакций	

[А.В.Кнотько, И.А.Пресняков, Ю.Д.Третьяков *Химия твердого тела* Г л а в а 7] и др. источники
Химия твердого тела лекция 9 Возврат и рекристаллизация

2

стадии реакций в твёрдой фазе

После процессов

- (1—3) Поверхностной и объёмной диффузии с протеканием химических превращений
- (4) с возникновением, ростом и перераспределением дефектов,
- (5) образования и распада твердых растворов реагентов друг с другом и с продуктами химической реакции

А также одновременно с этими процессами происходит преобразование дисперсной структуры системы путем

- 6** Спекания, переконденсации и **рекристаллизации дисперсных фаз исходных веществ и образовавшегося продукта.**

(7) Отжиг дефектов в кристаллической решетке продукта.

(8) Возгонка

(9) Диссоциация

(10) Возникновение и рост зародышей фазы продукта

(11) Собственно химическое взаимодействие

и во время, и после
 спекания, образования новых фаз = распада
 твердых растворов, химических превращений,
 взаимной диффузии и т.п....
материал находится в неравновесном состоянии

$$\Delta G > 0$$

Переход к равновесному состоянию
 уменьшение искажений кристаллической решетки
 снятием упругих напряжений, залечиванием
 дефектов,
 (+ изменением химического состава)

Химия твердого тела лекция 9 Возврат и рекристаллизация

4

возврат

все изменения тонкой структуры и свойств, при которых
 не меняется микроструктура (размер и форма зерна)
 деформированного материала

рекристаллизация

процесс образования и роста (или только роста) одних
 кристаллических зёрен (кристаллитов) поликристалла за
 счёт других той же фазы

**При возврате свойства восстанавливаются частично,
 при рекристаллизации полностью.**

Химия твердого тела лекция 9 Возврат и рекристаллизация

5

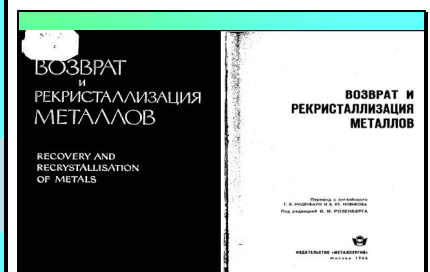


Рис. 9. Схема наложения процессов возврата и рекристаллизации, построенная в соответствии с кривой рис. 7.

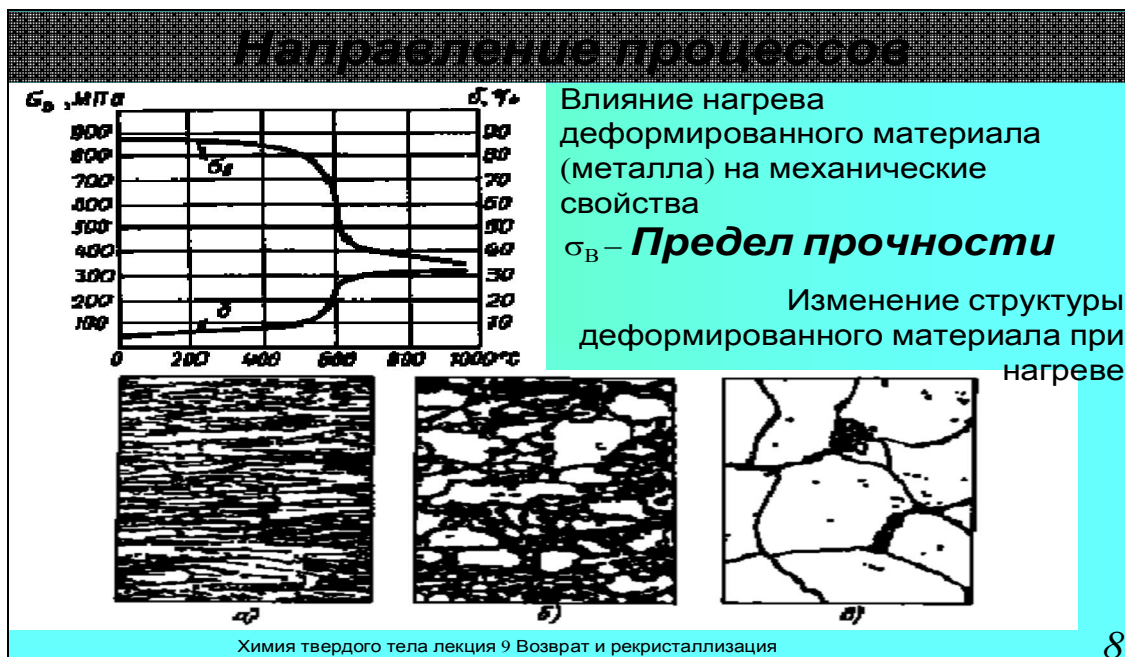


Рис. 10. Зависимость скорости выделения накопленной энергии образца сплава алюминия, очищенного зонной плавкой, с $6,8 \cdot 10^{-2}\%$ (ат.) Cu, от времени отжига при 170°C после предварительного возврата при более низких температурах

Химия твердого тела лекция 9 Возврат и рекристаллизация

7

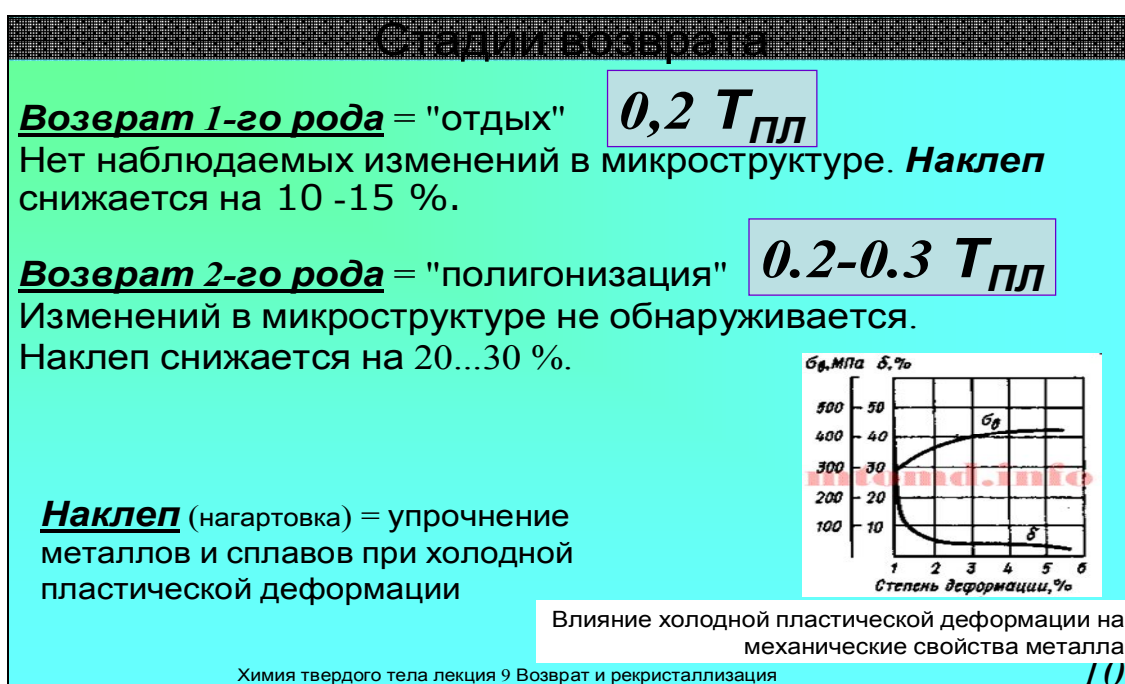
- 1 Процессы возврата и рекристаллизации идут одновременно, поэтому разделение на стадии условно
- 2 Можно разделить стадии предварительным отжигом



8



9



10

Полигонизация

стадия возврата, при которой в пределах каждого кристалла образуются новые малоугловые границы.
(скольжением и переползанием дислокаций разделяет кристалл на "субзерна-полигоны", свободные от дислокаций)



Что такое

- дислокации ?
- вектор Бюргерса b ?
- переползание ?
- скольжение ?
- малоугловые границы?

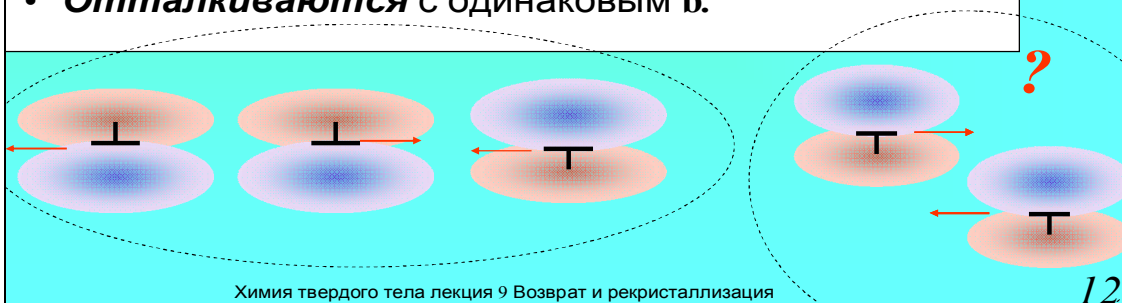
Что заставляет дислокации перестраиваться?

Химия твердого тела лекция 9 Возврат и рекристаллизация

11

Взаимодействие (лекция 9)

- **Притягиваются** \perp с противоположным вектором сдвига, лежащие в одной плоскости скольжения, при сближении уничтожают друг друга (**аннигиляция**).
- Если \perp лежат в разных плоскостях скольжения, для аннигиляции требуется переползание
- **Отталкиваются** с одинаковым b .

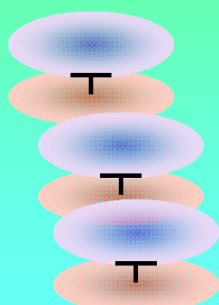


Химия твердого тела лекция 9 Возврат и рекристаллизация

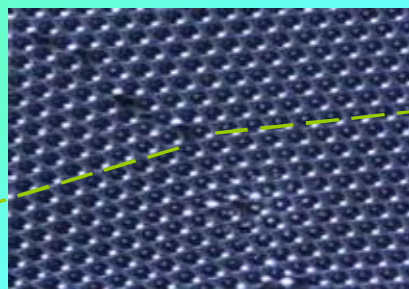
12

Взаимодействие (лекция 9)

- **Притягиваются** \perp с одинаковым b , лежащие в разных плоскостях скольжения



Стенка дислокаций



Результат = азориентировка блоков и зерен –
граница зерна

Что это?

Химия твердого тела лекция 9 Возврат и рекристаллизация

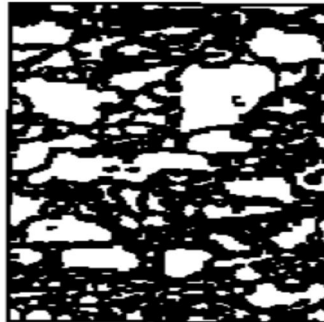
13

три основных стадии рекристаллизации

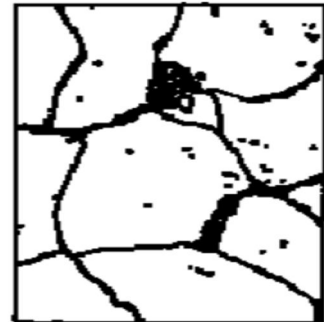
Первичная стадия Собирательная Вторичная.



а)



б)

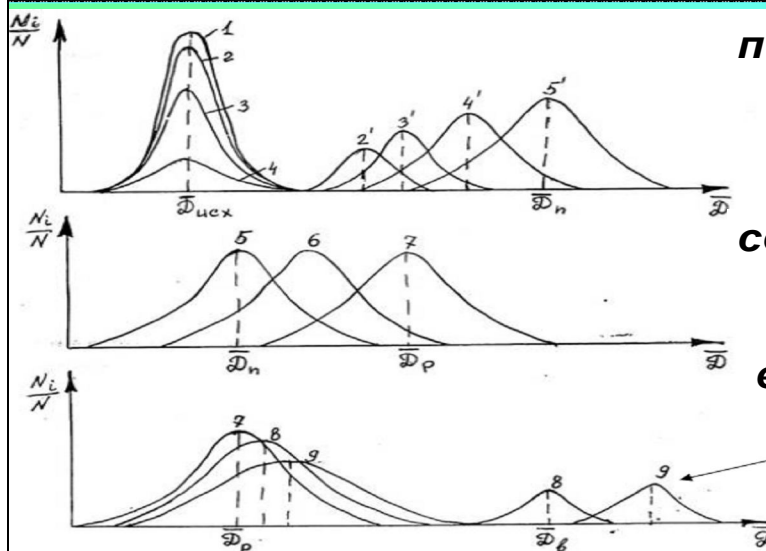


в)

Химия твердого тела лекция 9 Возврат и рекристаллизация

14

Стадии рекристаллизации



первичная

собирательная

вторичная

Аномальный рост зерна,

Химия твердого тела лекция 9 Возврат и рекристаллизация

15

Первичная стадия

процесс замены деформированных зерен более совершенными (мелкими, равноосными) зернами той же фазы.

начало - образование центров рекристаллизации,

конец - с исчезновением последнего деформированного зерна

Движущая сила ?

"энергия, аккумулированная в наклепанном металле.

Система стремится перейти в устойчивое состояние с неискаженной кристаллической решеткой"

Что такое равноосные?

= энергия дефектов внутри зерна

Температура первичной рекристаллизации.

При больших степенях деформации: $T_P = \alpha \cdot T_{пл}$,

Причины повышения температуры при протекании твердофазной реакции?

л -

Первичная стадия

- ⇒ Образование новых неискаженных кристаллитов в деформированном материале.
- ⇒ Формирование областей "свободных от дислокаций" или значительно более совершенных, чем окружающая матрица (= зародыши или центры рекристаллизации), отделенных от нее границами с большими углами разориентировки.
- ⇒ Зародыши рекристаллизации растут за счет окружающей деформированной матрицы.
- ⇒ Зародыши формируются, как правило, при росте субзерен, оформившихся при полигонизации.
- ⇒ Происходит наиболее радикальное восстановление структуры и свойств недеформированного материала.

Химия твердого тела лекция 9 Возврат и рекристаллизация

17

Собираательная рекристаллизация

- процесс роста одних рекристаллизованных зерен за счет других путем **миграции границ зерен**

Движущая сила ?

энергия границ зерен (поверхностная)

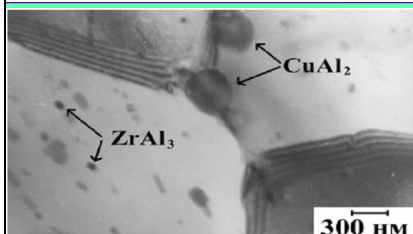
- ⇒ Зерна укрупняются более или менее равномерно.
- ⇒ протяженность границ уменьшается
- ⇒ углы в стыках зерен приближаются к 120°
- ⇒ протекает при температурах существенно более высоких, чем при первичной

Химия твердого тела лекция 9 Возврат и рекристаллизация

18

миграция границ зерен

диффузионное перемещение границ зерен в результате движения ступенек и зернограницных дислокаций.



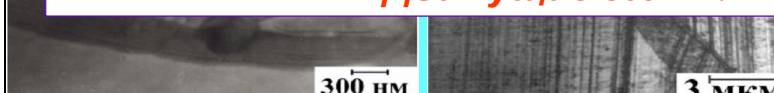
дислокаций.

скорость определяется скоростью самодиффузии
⇒ процесс идет при температурах, значительно выше температуры рекристаллизации

+ при пластической деформации процессу способствует поток дислокаций

В какую сторону мигрирует граница?

Движущие силы ?



Химия твердого тела лекция 9 Возврат и рекристаллизация

19

Вторичная рекристаллизация

(secondary recrystallization)

образование структуры с высокой **неоднородностью** размеров зерен и пониженными механическими свойствами

образование структуры, состоящей из множества сравнительно мелких зерен примерно одинакового размера и гораздо меньшего числа очень крупных зерен

аномальный рост отдельных зерен - «поедание» соседей

Движущая сила ?

энергия границ зерен (поверхностная)
как при собирательной рекристаллизации

Химия твердого тела лекция 9 Возврат и рекристаллизация

20

Динамическая рекристаллизация

(dynamic recrystallization)

= первичная рекристаллизация непосредственно при (горячей) пластической деформации;

в появляющихся при рекристаллизации зернах во время их роста плотность дислокаций постепенно повышается при деформации

⇒ создаются условия зарождения новых рекристаллизационных зерен.

Движущая сила ?

**Энергия дефектов внутри зерна,
поверхностная энергия границ зерен
работа деформации – внешний источник**

Химия твердого тела лекция 9 Возврат и рекристаллизация

21

Скрытая энергия [stored energy]

Table I. Average Microcrystalline Sizes Obtained by X-Ray Diffraction

Element	Structure	T_m , K	Average grain size, nm	ΔH , kJ/mole	ΔH , % ΔH_f	Δc_p , %
Cr	bcc	2148	9	4.2	25	10
Fe	bcc	1809	8	2.0	15	5
Nb	bcc	2741	9	2.0	8	5
W	bcc	3683	9	4.7	13	6
Hf	hcp	2495	13	2.2	9	3
Zr	hcp	2125	13	3.5	20	6
Co	hcp	1768	14	1.0	6	3
Ru	hcp	2773	13	7.4	30	15

Nanocrystalline Metals Prepared by High-Energy Ball Milling

Теплота плавления Co 15,48 кДж/моль

Теплота плавления Cr 21 кДж/моль

Уточненное значение энтальпии плавления Cr

$\Delta_m H(\text{Cr}) = \sim 29.0 \pm 0.8$ кДж/моль

ИВТАНТЕРМО

Химия твердого тела лекция 9 Возврат и рекристаллизация

22

Скрытая энергия [stored energy]

The maximum dislocation densities measured in heavily deformed metals are less than $\sim 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, which would correspond to an energy of less than **1 kJ/mole**.

Typical energies determined experimentally for equilibrated **high-angle grain boundaries** of high melting point metals are **$10^{-4} \text{ J cm}^{-2}$** .

**Надо перевести
J cm⁻² в kJ/mole**

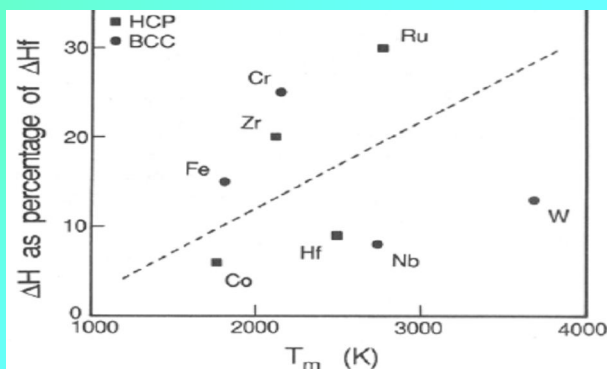


Fig. 5—The stored enthalpy, ΔH , measured by differential scanning calorimetry as a function of the melting point, T_m , for several bcc and hcp metals.

Как ловить запасенную энергию

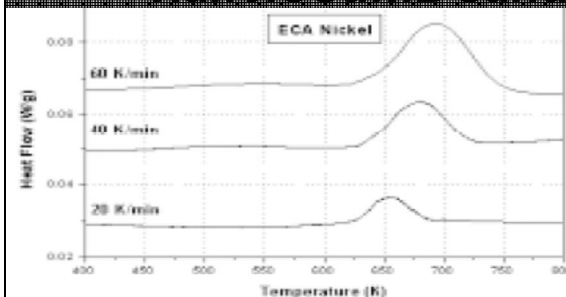
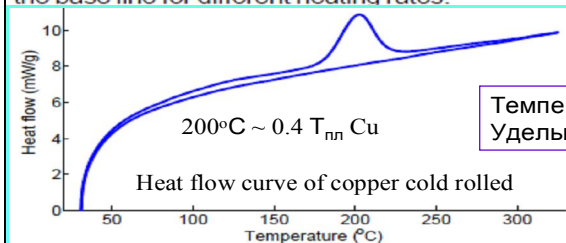


Fig. 1. Typical DSC net signals after subtracting the base line for different heating rates.



Температура плавления меди - 1083°C ;
Удельная теплота плавления меди - 42 кал/г;

A.P. Zhilyaev^{1,3}, G.V. Nurislamova², S. Suriñach³, M.D. Baró³, T. G. Langdon⁴
Calorimetric measurements of grain growth in ultrafine-grained nickel // Mater.Phys.Mech.5(2002)

1) Institute of Mechanics, Russian Academy of Science, 450000 Ufa, Russia; 2) Institute for Physics of Advanced Materials, Ufa State Aviation Technical University, 450000 Ufa, Russia

3) Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, Spain; 4) Departments of Aerospace & Mechanical Engineering and Materials Science, University of Southern California, Los Angeles, CA 90089-1453, USA

Как ловить запасенную энергию

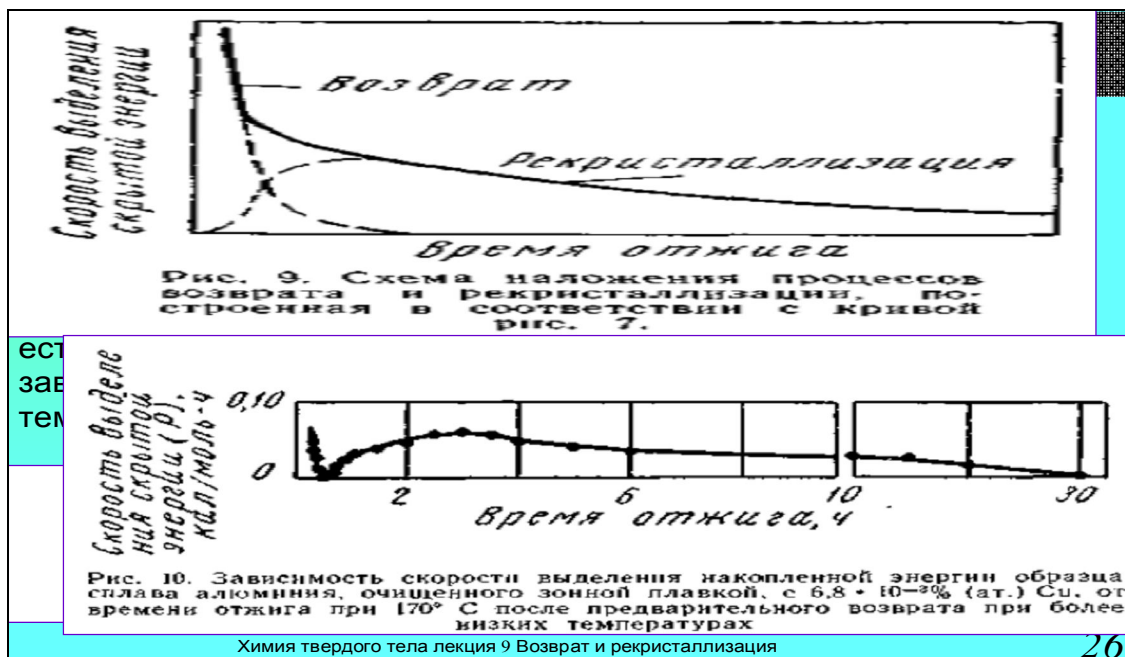
**Ближайшие ДСК можно найти на 3-м этаже ИХВВ РАН
(Кутьин Александр Михайлович),
+ ИМХ РАН, НИИХимии и НИФТИ ННГУ, и т.д.**

Методы реакционной калориметрии

Карякин Н.В., Федосеев В.Б. Калориметрическое определение теплосодержания микрокристаллического никеля и термодинамическая интерпретация результатов // Испытания материалов и конструкций. Н. Новгород. Интелсервис. 2000. Вып. 2. С. 25–29.

сегодня можно обратиться к

Князев Александр Владимирович, ХФ ННГУ, каф. Химии твердого тела



26



27

- Основные стадии реакций в твердой фазе**
- 1) поверхностная диффузия
 - 2) Химическая реакция 2) Диффузия в приповерхностные слои (в местах контакта компонентов)???
 - 3) Возникновение дефектов, разрыхление кристаллических решеток
 - 4) Образование и распад твердых растворов
 - 6) Спекание и рекристаллизация исходных веществ и продукта.
 - 7) **Отжиг дефектов в кристаллической решетке продукта.**
 - 8) Возгонка
 - 9) Диссоциация
 - 10) Возникновение и рост зародышей фазы продукта
 - 11) Собственно химическое взаимодействие
- Химия твердого тела лекция 9 Возврат и рекристаллизация

28

Релаксация дефектной структуры

(лекции 2-7)

1. Какие объекты?
2. Какие взаимодействия?
3. Каков результат?

Равновесные размер зерна, концентрация дефектов, химический состав, фазовый состав

Можно ли "отжечь" все дефекты?

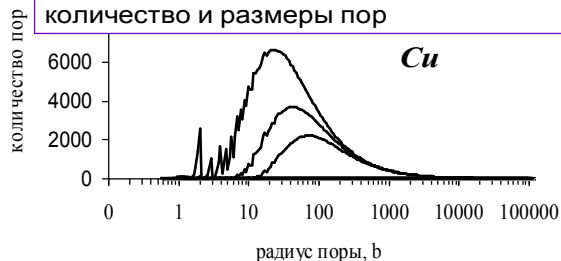
Химия твердого тела лекция 9 Возврат и рекристаллизация

29

Влияние температуры на равновесную плотность дефектов



Влияние температуры (300-900 К) на количество и размеры пор



С ростом температуры плотность дефектов растёт, средний размер уменьшается.

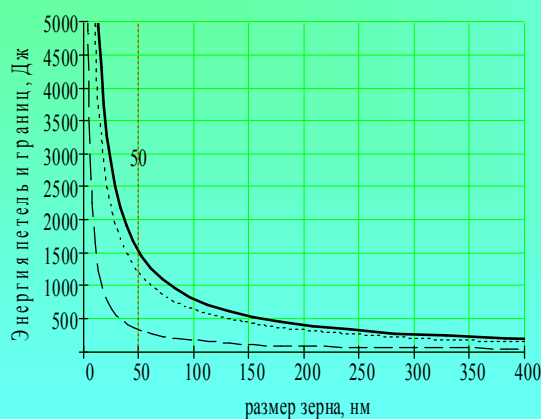
С ростом давления плотность **дислокационных петель** уменьшается, средний размер растёт

А пор?

Химия твердого тела лекция 9 Возврат и рекристаллизация

30

Как распределена энергия в поликристаллическом материале



Энергия границ зёрен:

$$w_z(N) = \gamma_b \cdot 3r^2(N) \cdot \frac{N_A}{N}$$

Энергия дисл. петель:

$$W(N) = \frac{N_A \cdot \int_4^{N^{\frac{2}{3}}} f(N, v) \cdot w(v) \cdot dv}{\int_4^{N^{\frac{2}{3}}} f(N, v) \cdot dv}$$

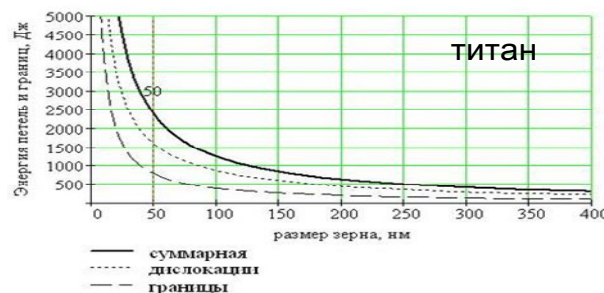
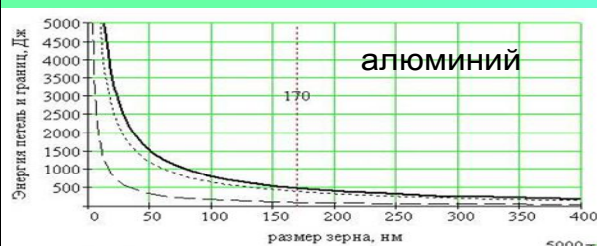
N — число атомов в зерне

$r(N)$ — размер зерна кубической формы

Химия твердого тела лекция 9 Возврат и рекристаллизация

31

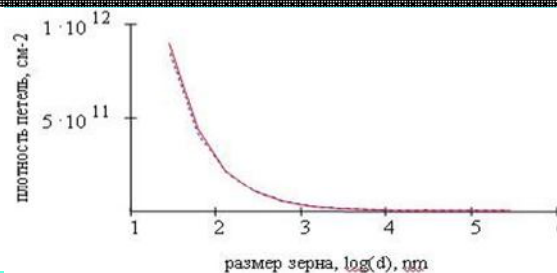
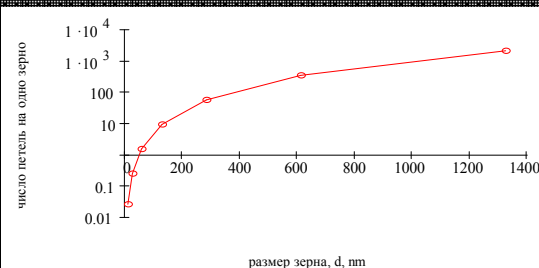
В нанокристаллических материалах существенная часть запасённой энергии содержится внутри зерна



Химия твердого тела лекция 9 Возврат и рекристаллизация

32

Плотность дефектов (дислокационных петель) зависит от размера зерна



Чем меньше размер зерна, тем больше плотность дислокаций
Чем меньше размер зерна, тем меньше дислокаций в одном зерне

Противоречия нет

Химия твердого тела лекция 9 Возврат и рекристаллизация

33

Задача

Рассмотреть равновесие "раствор - частица" для дисперсной системы с размером (или радиусом R) частиц L в дисперсионной среде.

Как зависит состав частиц от их размера?

Как распределяется примесь между частицами и дисперсионной средой?

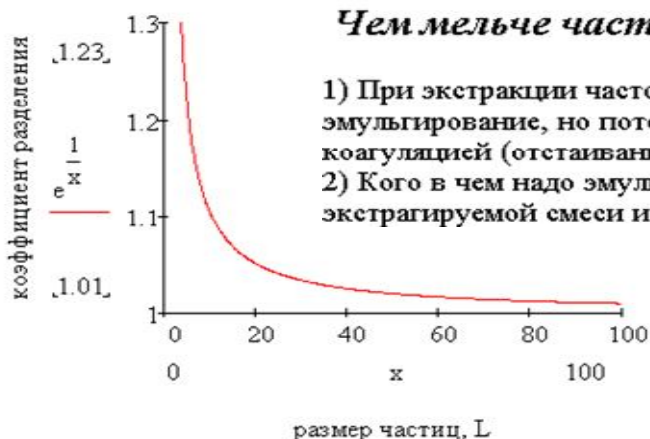
Как зависит количество примесей в частицах дисперсной фазы от дисперсности (размера R)

Химия твердого тела лекция 9 Возврат и рекристаллизация

34

Ответ?

Чем мельче частицы, тем они чище!



- 1) При экстракции часто используют эмульгирование, но потом их опять разделяют коагуляцией (отстаиванием)...
- 2) Кого в чем надо эмульгировать? (экстрагент в экстрагируемой смеси или наоборот)

$$k_R = \frac{x_{Lsol}}{x_R} = k_0 \cdot e^{\frac{3 \cdot \sigma}{R} \cdot \frac{V_m}{RT}}$$

Коэффициент разделения в эмульсии со сферическими каплями k_R
И с плоской поверхностью k_0

Кинетика твердофазных реакций

модели

Лекция 10
Химический факультет ННГУ
4 курс, 9 семестр
Федосеев Виктор Борисович
профессор кафедры физического материаловедения физического факультета ННГУ
fedoseev@phys.unn.ru

стадии топочимических реакций

В предыдущих лекциях рассматривались

- Поверхностная и объемная диффузия реагентов, продуктов, дефектов
- Образование поверхностных молекулярных пленок промежуточного или конечного продукта в местах контакта.
- Преобразование дефектной структуры кристаллических решеток
- Образование и распад твердых растворов
- Возникновение и рост зародышей фазы продукта
- Спекание и рекристаллизация (коалесценция, переконденсация) исходных веществ и продукта

В предыдущих лекциях не рассматривались

- Собственно химическое взаимодействие (соединение, обмен, окисление, восстановление, диссоциация и пр.)
- Возгонка

химия твердого тела. Лекция 10. Кинетика реакций

2

Обязательные стадии химического твердофазного процесса

- **диффузия**
- **зародышеобразование**
- **собственно химическое взаимодействие.**
- **преобразование дефектной структуры кристаллических решеток**

Остальные стадии могут отсутствовать, либо протекать параллельно

химия твердого тела. Лекция 10. Кинетика реакций

3

модели механизмов топохимических реакций

Чтобы получить уравнения кинетики топохимической реакции, нужно знать

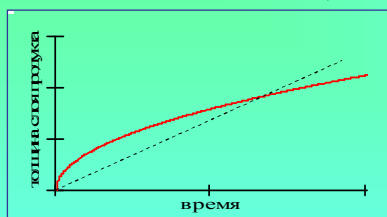
(предположить) следующие параметры:

- закономерности диффузии компонентов системы;
- закономерности образования новых фаз;
- закономерности роста фаз;
- геометрические характеристики и дисперсность исходных и конечных фаз

Параболический закон (Тамман, 1920)



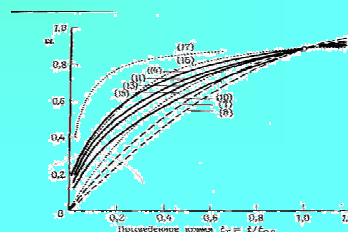
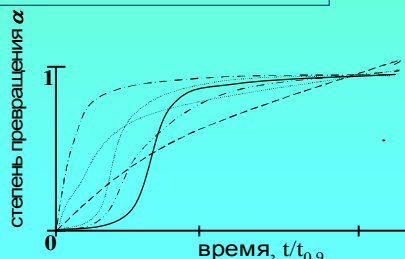
$$\frac{dx}{dt} = \kappa_1 \frac{1}{x}, \quad x^2 = 2\kappa_1 t + C$$



Параболический закон увеличения толщины прослойки продукта (x) между реагирующими фазами

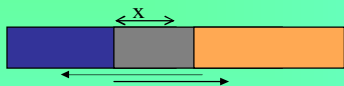
Тамман

(1920 г., реакции окисления металлов)



Параболический закон (Тамман, 1920)

Линейный случай



Скорость реакции определяется скоростью диффузии реагентов навстречу друг другу

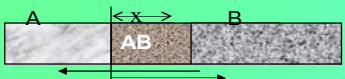
Написать уравнение диффузии для компонентов

$$D_1 \frac{d^2 C_1}{dx^2} = \text{const} \quad D_2 \frac{d^2 C_2}{dx^2} \sim x$$

проинтегрировать

Нарисовать кинетические кривые

Линейная модель: более детально



Уравнение Нернста-Эйнштейна связывает подвижность u_i компонента i с коэффициентом диффузии D_i

N_i — концентрация,
 v_i — объем компонента,
 J_i — поток,
 μ — химический потенциал,

$$\frac{dx}{dt} = v_A j_A + v_B j_B, \quad j_i = \frac{dn_i}{dt \cdot ds}, \quad u_i = \frac{D_i}{RT}, \quad N_i = \frac{1}{v_i}$$

$$j_i = -N_i u_i \Delta \mu_i, \quad u_i = \frac{D_i}{RT}, \quad N_i = \frac{1}{v_i}$$

$$j_A = -N_A u_A \frac{\mu_A(0) - \mu_A(x)}{x}, \quad j_B = -N_B u_B \frac{\mu_B(x) - \mu_B(0)}{x}$$

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{D_A}{RT} \frac{\mu_A(0) - \mu_A(x)}{x} - \frac{D_B}{RT} \frac{\mu_B(x) - \mu_B(0)}{x}$$

$$k = -\frac{D_A}{RT} (\mu_A(0) - \mu_A(x)) - \frac{D_B}{RT} (\mu_B(x) - \mu_B(0))$$

$$\mu_A(0) = \mu_A^0, \quad \mu_B(x) = \mu_B^0, \quad \mu_i^0 + RT \ln X_i$$

$$k = \frac{D_A}{RT} (\Delta \mu_A^0 + RT \ln X_A(x)) + \frac{D_B}{RT} (\Delta \mu_B^0 + RT \ln X_B(0))$$

$$k = D_A \ln X_A(x) + D_B \ln X_B(0) + \text{const}$$

Запись константы через химические потенциалы позволяет учитывать (моделировать) влияние внешних полей разной природы (температурное, электрическое, гравитационное, центробежное, акустическое, упругих напряжений, магнитное ...), влияние посторонних примесей и дефектов

Ковтуненко П.В. Физическая химия твердого тела. Кристаллы с дефектами. М.: Высшая школа. 1993.

7

Кинетика зародышеобразования

$$\frac{dN}{dt} = k_N (N_0 - N)$$

N_0 - число "энергетически доступных мест" (при гетерогенном образовании в основном определяется дефектами кристалла или примесями).
 N - число зародышей в момент времени t
 k_N — константа скорости зародышеобразования

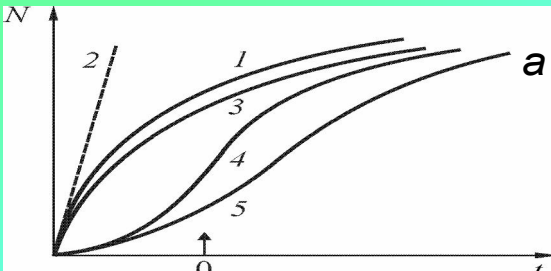
проинтегрировать

Нарисовать
кинетические кривые

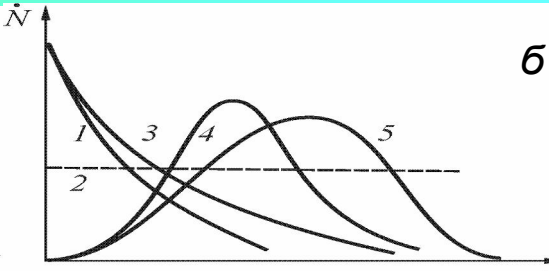
химия твердого тела. Лекция 10. Кинетика реакций

8

Кинетика зародышеобразования



а



б

Кинетические кривые зародышеобразования

зависимости скорости зародышеобразования от времени

0 соответствует $N = 0$ (мгновенное зародышеобразование);
1 — $\dot{N} = k_N (N - N_0)$; 2 — $\dot{N} = k_N N_0$; 3 — $\dot{N} = k_N (N - N_0)^n$ для $n > 1$;
4 — $\dot{N} = k_N (N - N_0) \exp f_1 / t_0$
(t_0 — инкубационный период зародышеобразования);
5 — $\dot{N} = k_N (N - N_0) \exp f_2 / t_0$ при $t_1 < t_2$

зародышеобразование

•Скорость зародышеобразования

$$I_{\text{гет}} = \frac{16\pi n' D_0}{a^4} \left(\frac{\sigma_{\text{SL}}}{d_S \kappa \Delta T / T_e} \right)^2 \exp \left[- \frac{E_D + \Delta G^*_{\text{гет}}}{k_B (T_e - \Delta T)} \right]$$

$$I_{\text{гом}} = \frac{16\pi n D_0}{a^4} \left(\frac{\sigma_{\text{SL}} T_e}{d_S \kappa \Delta T} \right)^2 \exp \left[- \frac{E_D + (16/3) \pi \sigma_{\text{SL}}^3 (T_e / d_S \kappa \Delta T)^2}{k_B (T_e - \Delta T)} \right]$$

Где в этих уравнениях
спрятано уравнение

$$\frac{dN}{dt} = k_N (N_0 - N) \quad ?$$

Где-то здесь...

Например как у Лифшица-Слезова

С ростом числа зародышей пересыщение уменьшается \Rightarrow
скорость зарождения падает.

В процессах выпадения растворенного вещества из
пересыщенного раствора
степень метастабильности
системы является величина
относительного пересыщения раствора

$$\Delta \tilde{C} = \frac{C - C_{0\infty}}{C_{0\infty}}$$

скорость зарождения зависит
от пересыщения

$$J \sim \Delta \tilde{C}^3 \exp \left(- \frac{1}{\Delta \tilde{C}^2} \right)$$

уменьшение пересыщения сопровождается
ростом размера критического зародыша

$$r_k \sim \frac{1}{\Delta \tilde{C}}$$

модели механизмов топохимических реакций

**Чтобы получить уравнения кинетики
топохимической реакции, нужно знать**
(предположить) следующие параметры:

- закономерности диффузии компонентов системы;
- закономерности образования новых фаз;
- закономерности роста фаз;
- геометрические характеристики и дисперсность исходных и конечных фаз

**в большинстве случаев практически невозможно
подобрать такую физико-математическую модель,
которая соответствует характеру
топохимического процесса на всем протяжении
реакции или температурного интервала**

Эмпирический подход в кинетических исследованиях преобладает

- при протекании параллельных процессов в полидисперсных системах предпочтительнее использовать физико-математическое описание **суммарного** процесса;
- для технолога детальное исследование механизма реакции менее актуально, чем определение влияния различных факторов на его скорость и оптимизация процесса;
- использование эмпирических зависимостей позволяет достаточно **легко и быстро** получать количественные характеристики
- **простые** приближенные модели дают **удовлетворительные** результаты кинетика топохимических реакций **часто** выражается в виде формального соотношения:

$$f(a) = a^m (1 - a)^n, \quad \alpha = \frac{N_0 - N_t}{N_0} = 1 - \frac{N_t}{N_0}$$

химия твердого тела. Лекция 10. Кинетика реакций

13

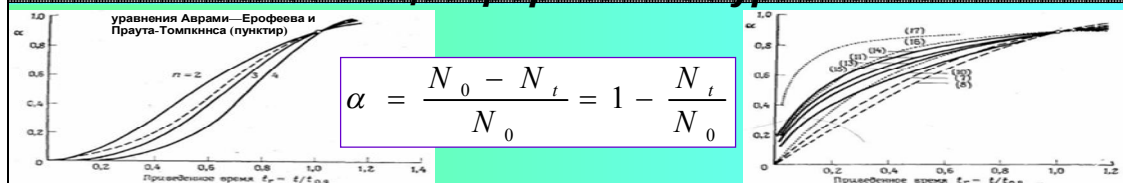
Характер образования и роста зародышей	Тип и симметрия процесса	Стадии, определяющие скорость процесса			
		Скорость диффузии реагента через слой продукта реакции			
		$g(\alpha)$	$f(\alpha)$	m	n
Постоянная скорость зародышеобразования	Двухмерный рост зародышей	$1/2[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	$(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	1/2	0,77
	Трехмерный рост зародышей	$2/5[-\ln(1 - \alpha)]^{2/5}$	$(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{3/5}$	3/5	0,63
Нулевая скорость зародышеобразования при постоянном числе зародышей	Двухмерный рост зародышей	$[-\ln(1 - \alpha)]$	$1 - \alpha$	0	1
	Трехмерный рост зародышей	$2/3[-\ln(1 - \alpha)]^{2/3}$	$(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/3}$	2/3	0,7

$$f(a) = a^m (1 - a)^n$$

химия твердого тела. Лекция 10. Кинетика реакций

14

Вопрос о едином формальном уравнении



степень превращения α :

N_0 и N_t – начальное и текущее количество (или объем) исходного компонента.
При $t = 0$, $\alpha = 0$; при $t \rightarrow \infty$, $\alpha \leq 1$.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \alpha^m (1 - \alpha)^n \left[-\ln(1 - \alpha) \right]^p,$$

$$m = -1, 0, \frac{1}{2}, \frac{2}{3}, 1, \frac{4}{3}$$

$$n = 0, \frac{1}{2}, \frac{2}{3}, 1, 2$$

$$p = -1, 0, \frac{1}{2}, \frac{2}{3}, \frac{3}{4}, 1$$

Обзор уравнений в М. Браун, Д. Доллимор, А. Галвей Реакции твердых тел. М.: Мир. 1983.

химия твердого тела. Лекция 10. Кинетика реакций

16

Влияние температуры на скорость реакции

Общие законы + эффекты, которых нет в гомогенной кинетике (их природа до конца не раскрыта).

На скорость каких стадий топохимической реакции влияет температура?

Для обратимых реакций

эффект Смита — Топли,

эффект Завадского — Бретшнайдера,

химия твердого тела. Лекция 10. Кинетика реакций

18

Эффект Завадского — Бретшнайдера

Если **обратимое** термическое разложение твердого вещества происходит в **вакууме** в области ΔT ,

затем в атмосфере газообразного продукта реакции в соответствующей области ΔT при одном давлении ($p = \text{const}$),

потом при более высоком давлении ($p = \text{const}$)

и т. д.,

$$k = A_k \exp\left(-\frac{E_k}{RT}\right)$$

то эффективная энергия активации E_a закономерно **возрастает** при условии, что реакция протекает в кинетическом режиме и нет побочных процессов.

Увеличение энергии активации E_a , как правило, компенсируется изменением A и сравнительно слабо зависит от изменения $T_{\text{ср}}$.

Термическое разложение CaCO_3 в атмосфере углекислого газа

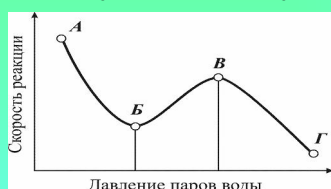
+ Аналогично для многих неорганических веществ: карбонатов серебра и кадмия; гидроксидов магния и кадмия; пероксида лития; гидроксосульфатов алюминия и аммония; кристаллогидратов хлорида лития; сульфатов меди, кальция и бериллия; гидрофосфата кальция; карбоната натрия; оксалата цинка

химия твердого тела. Лекция 10. Кинетика реакций

19

Эффект Смита — Топли

При удалении воды из кристаллогидратов ($T=\text{const}$) с ростом давления водяного пара скорость реакции проходит последовательно через минимум и максимум вместо того, чтобы монотонно уменьшаться.



Возможная причина = образование плотного слоя твердого **продукта реакции**, сохраняющего структуру кристаллической решетки исходной фазы, который сопротивляется удалению газа из зоны реакции

АБ - рост тормозящего слоя, **БВ** - разрыхление слоя + уменьшение его толщины (кристаллизация твердого продукта реакции).

ВГ - толщина тормозящего слоя стабилизируется, и дальнейшее изменение скорости реакции от давления приходит в соответствие с общими правилами химического равновесия.

- дегидратация кристаллогидратов
- термическое разложение карбонатов и гидрокарбонатов в атмосфере диоксида углерода и паров воды.

химия твердого тела. Лекция 10. Кинетика реакций

20

Компенсационный эффект — изокинетическая зависимость — изопараметрическое соотношение — θ-правило

изменение энергии активации E_k и E_v , вызванное воздействием различных факторов на реакционную способность веществ, **компенсируется изменением предэкспоненциального множителя A_k и A_v** .

Взаимосвязь выражается эмпирическим уравнением:

$$\lg A = a + bE,$$

a и b — эмпирические константы

Аналоги в формальной кинетике
Автокатализ & автоингибирование?

Влияние температуры на скорость реакции

Реакции, протекающие в области низких температур и структурных переходов не описываются уравнением Аррениуса

Политемпературная кинетика

Для неизотермических условий или с изменением температуры во времени. Зависимости $\alpha(t)$ получают интегрированием по t или T .

$$\frac{d\alpha}{dt} = k f'(\alpha), \quad k = A e^{-\frac{E}{RT}}, \quad T(t) = T_0 + b t$$

Температура
меняется
(линейно)

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{d\alpha}{dt} \frac{dt}{dT} = \frac{f'(\alpha)}{b} A e^{-\frac{E}{RT}}$$

$$\frac{d\alpha}{f'(\alpha)} = \frac{A}{b} e^{-\frac{E}{RT}} dT, \quad g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f'(\alpha)} = \frac{A}{b} \int e^{-\frac{E}{RT}} dT$$

выражения $g(\alpha)$ для разных моделей реакций приведены
[Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. М.: МИР. 1983.],

химия твердого тела. Лекция 10. Кинетика реакций

22

Характер образования и роста зародышей	Тип и симметрия процесса	Стадии, определяющие скорость процесса			
		Скорость диффузии реагента через слой продукта реакции			
		$g(\alpha)$	$f(\alpha)$	m	n
Зародышеобразование по степенному закону; скорость зародышеобразования определяет скорость процесса в целом	Линейный	α	1	0	0
	Квадратичный	$2\alpha^2$	$\alpha^{1/2}$	1/2	0
	Кубический	$2/3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$	1/3	0
	Степенной	$m\alpha^m$	$\alpha^{1-1/m}$	$1 - 1/m$	0
	Экспоненциальный	$\ln \alpha$	α	1	0
	Автокаталитический (уравнение Праута — Томпкинса)	$\ln[\alpha/(1-\alpha)] + C$	$\alpha(1-\alpha)$	1	1
	Автокаталитический обобщенный				
Постоянная скорость зародышеобразования	Автокаталитический (уравнение Рогинского — Шульца)		$\alpha^{2/3}(1-\alpha)^{2/3}$	2/3	2/3
	Двухмерный рост зародышей	$1/3[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	2/3	0,7
Нулевая скорость зародышеобразования при постоянном числе зародышей	Трехмерный рост зародышей	$1/4[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	$(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	3/4	0,66
	Двухмерный рост зародышей	$1/2[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	1/2	0,77
	Трехмерный рост зародышей	$1/3[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	2/3	0,7

химия твердого тела. Лекция 10. Кинетика реакций

23

Характер образования и роста зародышей	Тип и симметрия процесса	Стадии, определяющие скорость процесса			
		Скорость диффузии реагента через слой продукта реакции			
		$g(\alpha)$	$f(\alpha)$	m	n
Применение уравнения Иохансона — Меля — Аврами — Ерофеева — Колмогорова без выделения возможных стадий		$(kt \gg 1)$		2/3	2/3
		$(kt \leq 1)$		3/4	3/4
		$1/5[-\ln(1-\alpha)]^{1/5}$	$(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{4/5}$	4/5	0,64
		$(kt \approx 1)$		0,73	0,68
Мгновенное зародышеобразование. Реагирующая частица изменяется гомотетично	Двухмерная симметрия	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha$	$\approx [-\ln(1-\alpha)]^{-1}$		
	Простая трехмерная симметрия	$3/2[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	$(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$		
	Трехмерная симметрия (уравнение Гистлинга — Браунштейна)	$2/3[1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}]$	$[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$		
	Трехмерная симметрия	$k \times \ln t$			
	Противодиффузия (уравнение анти-Яндера)	$2/3[(1+\alpha)^{1/3}-1]^2$	$[(1+\alpha)^{2/3}[(1+\alpha)^{1/3}-1]^{-1}]$		
	Диффузия с уменьшением активности реагента	$2/3[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^2$	$[(1-\alpha)^{4/3}[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}]$		
Применение уравнения Иохансона — Меля — Аврами — Ерофеева — Колмогорова без выделения возможных стадий					
Мгновенное зародышеобразование. Реагирующая частица изменяется гомотетично	Двухмерная симметрия	$1/2[1-(1-\alpha)^{1/2}]$	$(1-\alpha)^{1/2}$	0	1/2
	Простая трехмерная симметрия	$1/3[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	$(1-\alpha)^{2/3}$	0	2/3
	Трехмерная симметрия (уравнение Гистлинга — Браунштейна)				
	Трехмерная симметрия				
	Противодиффузия (уравнение анти-Яндера)				
	Диффузия с уменьшением активности реагента				

Уравнение*	Области применения уравнения
$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt$	Описание кинетики реакций разложения перманганатов, карбонатов, оксалатов, гидроксидов
$-\ln(1 - \alpha) = kt^m$	Описание кинетики реакций термического разложения и взаимодействия твердого тела с газом. Описание кинетики процессов кристаллизации
$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = kt$	Уравнение Яндера. Описание кинетики реакции твердофазного синтеза равновесных соединений через припаросельный механизм роста слоя продукта
$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = kt$	Уравнение Гистлинга — Браунштейна фронт реакционной диффузии не плоский, а сферический
$\frac{z}{z-1} - (1 - \alpha)^{2/3} - \frac{[1 + \alpha(z-1)]^{2/3}}{z-1} = kt$	Уравнение Картера — Валенси. Описание кинетики реакций взаимодействия в порошках между твердыми и между твердыми и жидкими веществами
$[(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]^2 = kt$	Уравнение Журавлева
$[1 - (1 - \alpha)^{-1/3}]^2 = kt$	Уравнение Кригера — Циглера
$\frac{1}{z} + \frac{2}{3}\alpha - \frac{(1 + \alpha z)^{2/3}}{z} = kt$	Уравнение анти-Валенси — Картера диффузия из объема зерна к поверхности
$\frac{1}{z} + \frac{2}{3}\alpha - (1 + \alpha z)^{2/3} = kt$	Уравнение анти-Гистлинга — Браунштейна
$\frac{1}{\alpha^m} \cdot \frac{1 - (1 - \alpha)^{1-m}}{1 - m} = kt$	Универсальное уравнение Акулова

* z — отношение объемов продукта реакции и реагента; m — фактор гетерогенности: $m = 1$ для гомогенной реакции и $m < 1$ для гетерогенной.

Приближение Розинского - Алфрей реакционные центры энергетически неэквивалентны

(локализация вблизи точечных дефектов, дислокаций - упругие напряжения;
вблизи заряженных дефектов - электрическое поле и т.п.)

⇒ **эффективная энергия активации реакции E**
зависит от окружения (структуры)

⇒ представить E_A **суммой**:

$$E = E_0 + \Delta E_{\text{упр}} + \Delta E_{\text{эл}} + \dots = E_0 + \Delta E_{\text{матр}},$$

E_0 собственно свободная энергия активации химического превращения, $E_{\text{упр}}$ и $E_{\text{эл}}$ - локальные значения упругого и электрического потенциалов, $\Delta E_{\text{матр}}$ - суммарный потенциал, определяемый окружением.

задав функцию распределения $f(E)$ ($E_{\text{мин}} \leq E \leq E_{\text{макс}}$),
получают зависимость $\alpha(t)$ суммированием (или интегрированием)

$$\frac{d\alpha}{dt} = \sum_i f_i'(\alpha) A_i e^{-\frac{E_i}{RT}}$$

химия твердого тела. Лекция 10. Кинетика реакций

26

Наиболее часто для анализа процессов разложения используется уравнение Ерофеева

$$\alpha = 1 - \exp(-kt^n),$$

α — доля прореагировавшего вещества;
 k — константа скорости;
 t — время разложения,
 n — кинетический параметр

$$\frac{d\alpha}{dt} = nk^{1/n} [-\ln(1-\alpha)^{1-1/n}](1-\alpha).$$

Константа скорости реакции k (размерность $[t^{-1}]$) может быть
вычислена по **формуле Саковича**

$$k = nK^{1/n}$$

n отражает условия образования и роста зародышей и механизм
реакции:

Скорость пропорциональна массе непрореагировавшего вещества	$n = 1$
Реакция находится в кинетической области	$n > 1$
Скорость реакции мало зависит от скорости зародышеобразования, определяется ростом существующих ядер	$n \gg 1$
Реакция лимитируется диффузией. Чем меньше n , тем больше влияние диффузионных процессов	$n < 1$

химия твердого тела. Лекция 10. Кинетика реакций

27

Борис Васильевич Ерофеев

(10.V.1909 – 10.XII.1994)

академик АН БССР, Гос.премия СССР (За создание нового
авиационного материала -- прозрачной пуленепробиваемой брони для
самолетов 1946)



Уравнения

Ерофеева

Ерофеева — Авраами

Ерофеева — Колмогорова

Ерофеева — Колмогорова — Авраами

Колмогорова—Ерофеева

Иохансона — Меля — Авраами — Ерофеева —
— Колмогорова

Авраами — Колмогорова—Ерофеева

Авраами — Мампеля — Ерофеева — Колмогорова

Казеева — Ерофеева

Работал с Н. И. Кобозевым (МГУ, каф. катализа) развитие теории активных ансамблей

химия твердого тела. Лекция 10. Кинетика реакций

28

Кобозев Николай Иванович

(1903—1974), д. х. н., профессор МГУ,

катализ + электрохимия + термодинамика.

"катализ в мертвой и живой природе составляет единую проблему"

— теория активных ансамблей (1939)

— обнаружил катализ на высокодисперсных коллоидных металлах и монокристаллических слоях металла

— электротермическая конверсия метана в присутствии воды

— получение азотной кислоты при очистке пром. газов от оксидов азота

Днепропетровск (1929) доклад В.К. Семенченко

1966 "ЖФХ" № 2 и 4 статья Н. И. Кобозева **"О физико-химическом моделировании процессов информации и мышления"**

Вводит аналогию "информация - энтропия",

1971 Н. И. Кобозев **Исследование в области термодинамики процессов информации и мышления**. МГУ.

Идея — модель информации = модель идеального газа.

Получение информации (сигнал внешней среды) = изменение термодинамической энтропии ⇒ необходимо совершить работу.

Вывод

"логические суждения безэнтропийны"

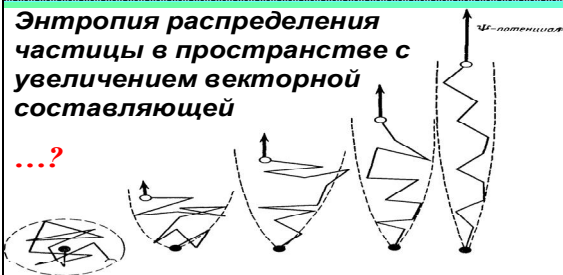
химия твердого тела. Лекция 10. Кинетика реакций

29

Векторное и броуновское — энтропия системы (в фазовом пространстве) уменьшается при наличии внешнего потенциала

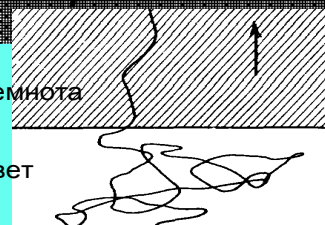
Энтропия распределения частицы в пространстве с увеличением векторной составляющей

...?



темнота

свет



Движение **молочной планарии** при переходе из света (броуновское) в темноту (векторизованное)

ВЫЧИСЛЕНИЕ = физический процесс,

независимо от устройства (счеты, "в уме", ...).

Процесс = переход из состояния в состояние.

Описание процесса = изменение U, S, G, H, M, V (размеров, площади) во времени

Какие физические ограничения, наложены на процесс вычисления? ⇒ идея квантовых вычислений. [Манин Ю.И. **Вычислимое и невычислимое**. М.: Сов. Радио 1980], +

Ричард Фейнман [1982 Feynman R. Simulating Physics with Computers. // Inter. Jour. Theor. Phys. 1982, v.21, N.6/7, pp.467-488. / Фейнман Р. Моделирование физики на компьютерах. Сб. "Квантовый компьютер & квантовые вычисления" т. 1, №2. 1999.].

"единое уравнение" изотермической кинетики

$$\frac{d\alpha}{dt^z} = k(1 - \beta\alpha)^m,$$

β — безразмерная
 z — величина, описывающая
взаимодействия;
 m — **индексом**
механизма и от ф

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^m (1 - \alpha)^n [-\ln(1 - \alpha)]^p,$$

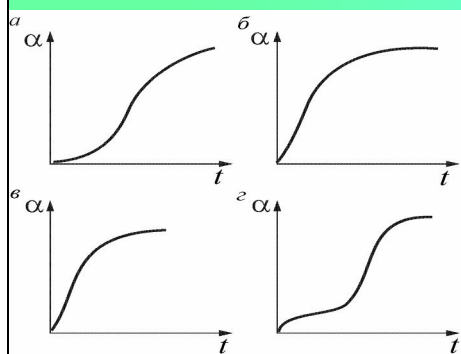
$$m = -1, 0, \frac{1}{2}, \frac{2}{3}, 1, \frac{4}{3}$$

$$n = 0, \frac{1}{2}, \frac{2}{3}, 1, 2$$

$$p = -1, 0, \frac{1}{2}, \frac{2}{3}, \frac{3}{4}, 1$$

z	β	m	Физическая модель
1	1	2/3	Реакция лимитируется процессами на границе раздела фаз, реагенты состоят из сферических частиц
1	1	1/2	То же, но реагенты состоят из игл
1	1	0	То же, но реагенты — очень тонкие диски
1/2	1	0	Диффузионные модели
1/2	1	0,29	То же
1/2	1	2/3	»
1/2	1	0,43	»
> 1	1	1	Механизм зародышеобразования

Типичные кривые $\alpha(t)$ для реакций термического разложения твердых веществ



- а) сигмоидная кривая с периодом индукции;
 б) сигмоидная кривая без периода индукции;
 в) период ускорения значительно короче периода замедления;
 г) вторая часть кривой имеет сигмоидную форму

Обобщенная кривая термического разложения

Начальный период

I — $0,01 < a < 0,05$.

Изменения могут быть обусловлены либо десорбцией газа, либо термическим разложением нескольких атомных слоев, прилегающих к поверхности твердого реагента.

II — период индукции

протекание реакции весьма ограничено.

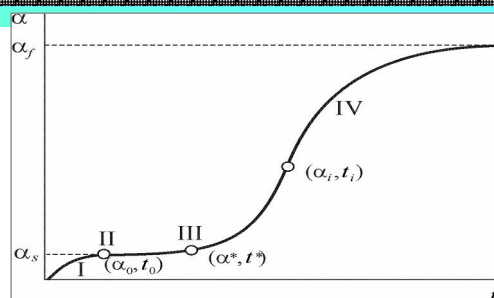
III — период ускорения

После критического времени t_0 скорость реакции быстро возрастает, достигая максимального значения в точке перегиба (а i , t_i).

IV — период спада

быстрое снижение скорости реакции.

На этой стадии прореагировавшая часть a_f может достигать (или нет) 100% превращения исходного твердого реагента.



Пример: кинетика разложения перхлората аммония

Название уравнения	Вид уравнения	Область применения
Низкотемпературное разложение (200–300 °C)		
Праута — Томпкинса	$\lg \frac{p}{p_f - p} = k_1 + c$ и $\lg \frac{p}{p_f - p} = k_2 + c$	Период ускорения (k_1) и замедления (k_2)
Мономолекулярного разложения	$-\lg(p_f - p) = k_3 t + c$	Период замедления
Степенного вида	$p = k t^n$	Период ускорения
Аврами — Ерофеева	$[-\ln(1 - \alpha)^{\frac{1}{n}}] = k t$	
Высокотемпературное разложение (350–400 °C)		
	$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{n}} = k t$	$n = 3$ при описании кинетики разложения кристаллов и таблеток
	$\frac{d\alpha}{dt} = k$	$\alpha = 0,1 \div 0,3$

Вещества, разлагающиеся топочимически

перхлораты: NH_4ClO_4 , NOClO_4 , NO_2ClO_4 ;

карбонаты: CaCO_3 , MgCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3 , CdCO_3 , PbCO_3 , ZnCO_3 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$, $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3$, EuCO_3 ;

оксиды: Ag_2O , HgO , PbO_2 , Pb_3O_4 , MnO_2 , Li_2O_2 , CaO_2 , SrO_2 , BaO_2 ;

гидроксиды: $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$;

оксалаты: $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$, NiC_2O_4 , HgC_2O_4 , $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4$, PbC_2O_4 ;

перманганаты: LiMnO_4 , NaMnO_4 , KMnO_4 , RbMnO_4 , CsMnO_4 , AgMnO_4 , $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$;

нитраты, в частности, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$;

азиды: KN_3 , NaN_3 , RbN_3 , CsN_3 , AgN_3 , CuN_3 , $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{N}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$;

дихроматы, в частности, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;

сульфиды: Ag_2S , FeS_2 , $\text{Cu}_{1,75}\text{S}$, $\text{Cu}_{1,78}\text{S}$, $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$;

аммиакаты: $\text{LiCl} \cdot \text{NH}_3$, $\text{LiCl} \cdot 4\text{NH}_3$, $\text{LiBr} \cdot \text{NH}_3$, $\text{CuBr} \cdot \text{NH}_3$, $\text{CuBr} \cdot 3\text{NH}_3$;

взрывчатые вещества: $\text{Hg}(\text{OCN})_2$, 1,3,5-триазида-2,4,6-тринитробензол ($\text{C}_6\text{N}_{12}\text{O}_6$), стифнат свинца(II) моногидрат ($\text{PbC}_6\text{HN}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$), стифнат бария моногидрат ($\text{BaC}_6\text{HN}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$), стифниновая кислота ($\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_8$), пикриновая кислота ($\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$), пикраты калия ($\text{KC}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7$) и аммония ($\text{NH}_4\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7$).

Топохимический характер имеют процессы дегидратации

$\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KHCO_3 , NaHCO_3 ,
 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{NaHCO}_3$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{Na}_3\text{CuP}_3\text{O}_{10} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{MnP}_3\text{O}_{10} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{ThF}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{UF}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, цеолитов NaA и NaX .

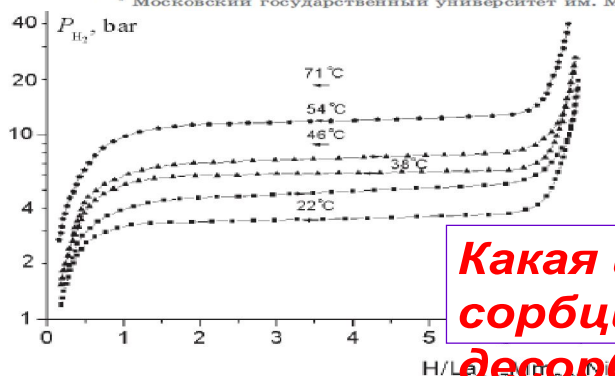
При введении добавок (допировании), например MnO_2 , топочимический характер приобретает разложение таких солей, как KClO_3 , NaClO_3 , KClO_4 , NaClO_4 и др.

Водородная энергетика

АККУМУЛИРОВАНИЕ ВОДОРОДА СПЛАВАМИ МАГНИЯ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ С НИКЕЛЕМ

В. П. Тарасов, В. Н. Фокин, Д. Н. Борисов, Е. И. Гусаченко,
 С. Н. Клямкин, Н. А. Яковлева, С. П. Шилкин

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия, 142432
 Тел: +7-096-522-1743, факс: +7-096-515-5420, e-mail: btarasov@icp.ac.ru
 * Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова



**Объяснить
изотермы**

**Какая изотерма выше:
сорбции или
десорбции?**

Рис. 3. Изотермы сорбции (→) и десорбции (←) в системе $\text{La}_{0,67}\text{Mm}_{0,33}\text{Ni}_5\text{-H}_2$



химия твердого тела. Лекция 10. Кинетика реакций



химия твердого тела. Лекция 10. Кинетика реакций

Вещество	плотность ^{T,C} , г/литр	Содержание, г/литр, (V _{газ} :V _{тв})	Проблемы хранения (+/-)	Проблемы извлечения (+/-)
AlH ₃	2500 (?)	< 250 (2800)	+	+ T, H ₂ O, к-ты
TiH ₂	3720	149 (1668)		
Аммиак, NH ₃	771	136 (1523)		+
MgH ₂	1700 (?)	< 130 (1456)		
Гидразин N ₂ H ₄	1008	125 (1400)		+
ZrH ₂	5560	119 (1332)		
Этан, C ₂ H ₆	561 ⁻¹⁰⁰	112 (1254)	+ баллон	+
Вода, H ₂ O	1000	111 (1243)	-	+ электролиз
Метан, CH ₄	436 ⁻¹⁷⁰	109 (1220)	+ баллон	+
Метанол CH ₃ OH	793	99 (1108)		
LiH	780	98 (1097)	+	
LiAlH ₄	900	95 (1064)	+	+ термолит
Пропан, C ₃ H ₈	500 ²⁰	91 (1019)	+ баллон	+
H ₂ S	1538	90 (1008)	+	+
CaH ₂	1700	81 (907)		+T, H ₂ O, спирты
Pd	12020	75 (840)		
H₂, ж	70 ⁻²⁵³	70 (784)	+ T + дьюар	-
Ta	16600	69 (772)		
NaAlH ₄	1280	67 (750)		+ термолит
C _x нанотрубки	?	~135-150		+ получение, цена

уравнения Поляни-Вигнера

**описание термодесорбции из двумерного гомоядерного
поверхностного газа**

$$-dN/dt = N^n C \exp(-E/kT)$$

- N - концентрация адсорбированных частиц,
C - энтропийный множитель, определяющий характер изменения движения частиц при переходе из адсорбированного состояния в газовую фазу.
E - энергия активации десорбции.
n - порядок десорбционной кинетики.
n=1 частицы десорбируются в том же виде, в котором находятся на поверхности (неассоциативная десорбция).
n=2 десорбции предшествует образование двухатомных молекул (ассоциативная десорбция).
n=0 послойное испарение твердого тела или постоянное испарение пленки адсорбата, (на поверхности существует равновесие)

химия твердого тела. Лекция 10. Кинетика реакций

41

типичные формы локализации топохимических реакций

- сплошная локализация на всех гранях (в реакцию *мгновенно* вступает вся поверхность граней);
- сплошная локализация на активных гранях (неактивные грани либо не участвуют в реакции, либо вступают в реакцию через определенные промежутки времени);
- очаговая локализация на гранях (последние вступают в реакцию одновременно или последовательно);
- очаговая локализация в объеме кристалла (реакция начинается на изолированных центрах внутри кристалла);
- сплошная локализация в объеме кристалла (реакция протекает гомогенно по всему кристаллу).

химия твердого тела. Лекция 10. Кинетика реакций

42

- Шестак Я. Теория термического анализа: Физико-химические свойства твердых неорганических веществ. М.: Мир, 1987. 456 с.
- Янг Д. Кинетика разложения твердых веществ. М.: Мир, 1969. 263 с.
- Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. С. 192.
- Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. М.: Мир, 1976. С. 91.
- Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. М.: Химия, 1974. 224 с.
- Продан Е.А., Павлюченко М.М., Продан С.А. Закономерности топохимических реакций. Минск: Наука и техника, 1976. 264 с.
- Андреев К.К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М.: Наука, 1966. С. 76.
- Продан Е.А. Неорганическая топохимия. Минск: Наука и техника, 1986. 134 с.
- Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. М.: Metallurgia, 1965. С. 64.
- Ванюков А.В., Зайцев В.Я. Теория пирометаллургических процессов. М.: Metallurgia, 1973. 504 с.
- Гетерогенные химические реакции. Минск: Наука и техника, 1979. 184 с.
- Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твердых электролитов. М.: Химия, 1978. 312 с.
- Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика. Черногловка: Территория, 2001. 432 с.
- Мержанов А.Г. Процессы горения и синтез материалов. Черногловка: ИСМАН, 1998. 512 с.
- Продан Е.А. Топохимия кристаллов. Минск: Наука и техника, 1990. 245 с.

химия твердого тела. Лекция 10. Кинетика реакций

43

Термодинамическое описание дисперсной системы

Лекция 11

Химический факультет ННГУ

4 курс, 9 семестр

Федосеев Виктор Борисович

профессор кафедры физического материаловедения физического факультета ННГУ

fedoseev@phys.unn.ru

Поиск условного минимума функции Гиббса. Метод Лагранжа (повторения)

Задача – найти минимум функции Гиббса системы при заданных условиях $G(\{n_k\})$

Условия – система закрытая, поэтому её элементный состав сохраняется при любых (химических) превращениях

$$\sum_k \gamma_{\alpha,k} n_k = N_\alpha$$

 α – элемент k – компонент

Функция Лагранжа

$$\gamma_{H_2O} = 2, \gamma_{O_2} = 1$$

$$L = G + \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} \left(\sum_k \gamma_{\alpha,k} n_k - N_{\alpha} \right)$$

Для идеального раствора функция имеет один экстремум

Зельдович Я.Б. ЖФХ 1942

λ_{α} множители Лагранжа

химия твердого тела. Лекция 11. Термодинамическое описание дисперсной системы

2

Методы расчета химических и фазовых равновесий для многокомпонентных систем (повторения)

Химический потенциал компонента – парциальное свойство (парциальный термодинамический потенциал)

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}}$$

При термодинамическом равновесии (в отсутствие внешних полей) химпотенциал **инвариантен** (не меняется при переносе из одной области или фазы системы в любую иную) к переносу компонента внутри системы

Химический потенциал – **интенсивный** параметр (не зависит от массы системы).

Разность химических потенциалов определяет (как ΔT или ΔP) величину и направление движущих сил в термодинамических процессах (в отсутствие внешних полей)

химия твердого тела. Лекция 11. Термодинамическое описание дисперсной системы

3

Поиск условного минимума функции Гиббса Метод Лагранжа (повторение)

Функция Лагранжа

$$L = G + \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} \left(\sum_k \gamma_{\alpha,k} n_k - N_{\alpha} \right)$$

λ_{α} — множители Лагранжа

a — элемент
 k — компонент
 $\gamma_{H,H_2O} = 2, \gamma_{O,H_2O} = 1$

$$\begin{cases} \frac{\partial L}{\partial n_k} = \frac{\partial G}{\partial n_k} + \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} \gamma_{\alpha,k} = 0 \\ \frac{\partial L}{\partial \lambda_{\alpha}} = \sum_k \gamma_{\alpha,k} n_k - N_{\alpha} = 0 \end{cases}$$

$x_k = \frac{n_k}{\sum_j n_j}$

$$\frac{\partial G}{\partial n_k} = \mu_k = \mu_k^o + RT \ln x_k$$

$$n_k = \exp \left(\frac{\sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} \gamma_{\alpha,k} - \mu_k^o}{RT} \right)$$

4

Термодинамическое описание дисперсной системы (повторение)

энергия дисперсной системы
в приближении идеального раствора

$$L = G + \lambda \left(\int_1^N v n_v dv - N \right)$$

$$\begin{cases} \frac{dL}{dn_v} = \mu_v + \lambda v = \mu_v^o + RT \ln x_v + \lambda v = 0 \\ \frac{dL}{d\lambda} = \int_1^N v n_v dv - N = 0 \end{cases}$$

для решения необходимо найти λ и иметь зависимость

$$\mu_v^o = f(v) \approx (\sigma s(v) + P \Delta V_v) \frac{N_{Av}}{v}$$

Всё ли так просто...

μ_i — химический потенциал частицы "I"
 n_i — количество частиц "I"
 x_i — мольная доля частиц "I"
 v — стехиометрическое число частицы

$$x_v = \exp \left(- \frac{\mu_v^o + \lambda v}{RT} \right)$$

С ростом размера частиц энергия образования убывает
Энергия образования зависит от давления
Зависимость от давления появится, если плотность частиц явно зависит от размера и, если в объеме частицы учесть объем границ раздела частица-матрица

5



Термодинамическое описание дефектной структуры кристалла (повторение)

стандартный химический потенциал образования дефекта —

функция упругих, кристаллографических характеристик материала, давления, температуры, формы дефекта, числа элементарных частиц (атомов, вакансий), образующих дефект,

+

Размеров и формы системы

Дефекты в кристаллической системе образуют сложную динамическую дисперсную систему

7

Основное различие в условиях сохранения вещества в системе (по отношению к числу N)

Каноническая

$$\sum_i N_i = N, \quad 0 \leq N_i \leq N$$

Дисперсная

$$\sum_v N_v \equiv \sum_v n_v v = N,$$

$$0 \leq n_v = 0, 1, 2, \dots \leq \frac{N}{v},$$

$$N_v \equiv n_v v, \quad v = 1, 2, \dots \leq N$$

v — стехиометрическое число (размер) полимера
($v=2$ — димер, $v=3$ — тример, ..., $v \gg 1$ — полимер).

N_v — число частиц \equiv полимеров размера v

Разбиением натурального числа N называется всякая не возрастающая последовательность натуральных чисел λ_i для которой $N = \sum \lambda_i$ ($\lambda_i \equiv v$)

химия твердого тела. Лекция 11. Термодинамическое описание дисперсной системы

8

Сколько различных состояний, отличающихся по набору дисперсных частиц имеет дисперсная система, образованная из N мономеров?

Число разбиений $p(N)$ при больших N с очень высокой точностью описывается приближенным выражением, полученным из уравнения Харди–Рамануджана–Радемахера

$$p(N) \approx \frac{1}{4N\sqrt{3}} \exp\left(\pi\sqrt{\frac{2}{3}N}\right)$$

ансамбль состояний дисперсной системы является бесконечно малым подмножеством соответствующего канонического ансамбля, число

состояний которого можно оценить как
число размещений N одинаковых элементов по N разным ящикам

$$a_N^N = N!$$

химия твердого тела. Лекция 11. Термодинамическое описание дисперсной системы

9



твёрдого тела. Лекция 11.

смы

10

"Красивыми" бывают не только химические формулы

$$\sqrt{\frac{\pi e^x}{2x}} \left[1 - \operatorname{erf}(\sqrt{x/2}) \right] = \frac{\sqrt{2/x}}{\sqrt{2x} + \frac{1}{\sqrt{x/2} + \frac{2}{\sqrt{2x} + \frac{3}{\sqrt{x/2} + \frac{4}{\sqrt{2x} + \dots}}}}} =$$

$$= \frac{1}{x + \frac{1}{1 + \frac{2}{x + \frac{3}{1 + \frac{4}{x + \dots}}}}} = \frac{x^{-1}}{1 + \frac{x^{-1}}{1 + \frac{2x^{-1}}{1 + \frac{3x^{-1}}{1 + \frac{4x^{-1}}{1 + \dots}}}}}$$

химия твердого тела. Лекция 11. Термодинамическое описание дисперсной системы

11

Комбинаторика: число размещений N одинаковых элементов по M разным ящикам

$$a_N^N = N! \gg p(N)$$

$P(N)$ — число размещений N одинаковых элементов по разным ящикам заданного размера (**ящик или полон, или пуст!!!**)

**200!=78865786736479050355236321393218506229513597768717326
3294742533244359449963403342920304284011984623904177212138919
6388302576427902426371050619266249528299311134628572707633172
3739698894392244562145166424025403329186413122742829485327752
4242407573903240321257405579568660226031904170324062351700858
7961789222227896237038973747200000000000000000000000000000000
000000000000000000**

$P(200)=3972999029388$

химия твердого тела. Лекция 11. Термодинамическое описание дисперсной системы

12

200!=78865786736479050355236321393218506229513597768717326
3294742533244359449963403342920304284011984623904177212138919
6388302576427902426371050619266249528299311134628572707633172
3739698894392244562145166424025403329186413122742829485327752
4242407573903240321257405579568660226031904170324062351700858
796178922227896237038973747200000000000000000000000000000000
000000000000000000

$P(200)=3972999029388$

Дисперсная система, создана из того же количества элементарных частиц, но является малым подмножеством канонического ансамбля

химия твердого тела. Лекция 11. Термодинамическое описание дисперсной системы

13

Какое количество макросостояний, в которых присутствуют дисперсные частицы размера v ?

Среди $p(N)$ состояний дисперсной системы можно выделить подмножество состояний, при которых в системе присутствует, **по крайней мере, один** полимер размера v .

$$p(N - v)$$

Доля макросостояний дисперсной системы, содержащих полимеры размера v

$$w(N, v) = \frac{p(N - v)}{p(N)} = \frac{N}{N - v} \exp \left(\pi \sqrt{\frac{2N}{3}} \left(\sqrt{1 - \frac{v}{N}} - 1 \right) \right)$$



14

Какое количество макросостояний, в которых присутствуют дисперсные частицы размера v ?

Доля макросостояний дисперсной системы, содержащих полимеры размера v

$$w(N, v) = \frac{p(N - v)}{p(N)} = \frac{N}{N - v} \exp \left(\pi \sqrt{\frac{2N}{3}} \left(\sqrt{1 - \frac{v}{N}} - 1 \right) \right)$$

Похожа на экспоненциальные распределения типа Флори или Веслау

$$\alpha \exp(-\alpha v)$$

если использовать разложение в ряд
и подставить результат в $w(N, v)$
получим

$$\sqrt{1 - \frac{v}{N}} \approx 1 - \frac{v}{2N}$$

$$w(N, v) \sim \exp \left(-\pi \frac{v}{\sqrt{6N}} \right)$$

Экспоненциальное распределение можно рекомендовать для приближенного описания распределения средних и крупных частиц по размерам, но не для малых (кластеров)

химия твердого тела. Лекция 11. Термодинамическое описание дисперсной системы

15

Сколько способов может быть получена система, содержащая ровно M дисперсных частиц?
Сколько существует состояний, в которых максимальный размер дисперсных частиц равен M ?

Число разбиений числа N ровно на M частей $p_M(N)$ и число разбиений числа N , имеющих максимальную часть M совпадают

Число разбиений числа N ровно на M частей $p_M(N)$ равно

$$P_M(N) \cong \frac{1}{M!} \binom{N-1}{M-1}, \quad \binom{a}{b} = \frac{a!}{(a-b)!b!}$$

Функция $p_M(N)$ унимодальна и имеет максимум при

$$M \cong \sqrt{N}$$

химия твердого тела. Лекция 11. Термодинамическое описание дисперсной системы

16

Из унимодальности $\rho_{11}(V)$ следует

С ростом количества вещества, одновременно должны изменяться и число дисперсных частиц (полимеров), и распределение частиц по размерам.

Среднее число дисперсных частиц возрастает не прямо пропорционально количеству вещества N .

Средний размер дисперсных частиц должен возрастать с ростом N .

**Дисперсная система
неэкстенсивна!**

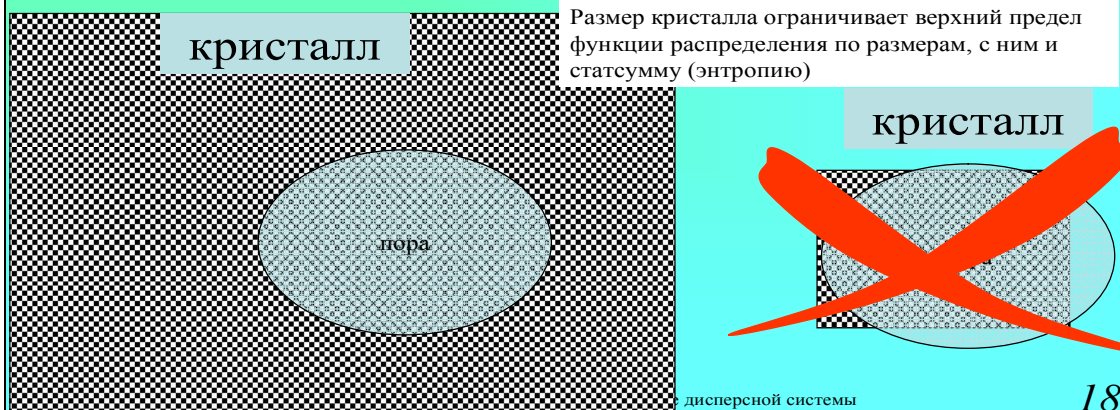
химия твердого тела. Лекция 11. Термодинамическое описание дисперсной системы

17

Дисперсная система неэкстенсивна!

Размер и число пор в кристалле зависит от размеров самого кристалла

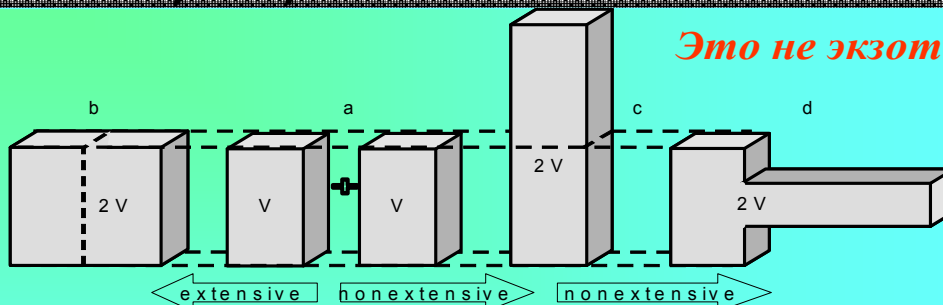
(чем больше облако, тем крупнее капли?)



дисперсной системы

18

Пример неэкстенсивной системы



Идеальный газ в гравитационном поле

Термодинамика неэкстенсивных систем

Заринов Ринат Герфанович (Казань)

Заринов Р.Г. Самоорганизация и необратимость в неэкстенсивных системах. Казань: Изд-во "Фэн", 2002.



химия твердого тела. Лекция 11. Термодинамическое описание дисперсной системы

19

За исключением простейших случаев процессы рассматриваемые в химии твёрдого тела являются неэкстенсивными:

Зависят от размеров системы

Зависят от геометрической формы системы

Зависят от геометрической формы элементов структуры системы

химия твердого тела. Лекция 11. Термодинамическое описание дисперсной системы

20

Результаты теории разбиений не учитывают физическую и химическую природу рассматриваемой системы

Чем слабее взаимодействия между "мономерами" (атомами, молекулами и т.п.)

+ чем меньше изменения объема при этом взаимодействии, тем меньше рассматриваемая система отличается от математического идеала, описанного теорией разбиений.

Термодинамический критерий взаимодействия мономеров — свободная энергия образования дисперсных частиц (на один моль элементарных частиц \equiv мономеров)

$$A_1 \rightleftharpoons \frac{1}{v} A_v, \quad \Delta_f g^o(v) = \frac{G_v}{v} - G_1, \quad v = 1, 2, 3, \dots, N$$

$$(v A_1 \rightleftharpoons A_v, \quad \Delta_f G^o(v) = G_v - v G_1, \quad v = 1, 2, 3, \dots, N)$$

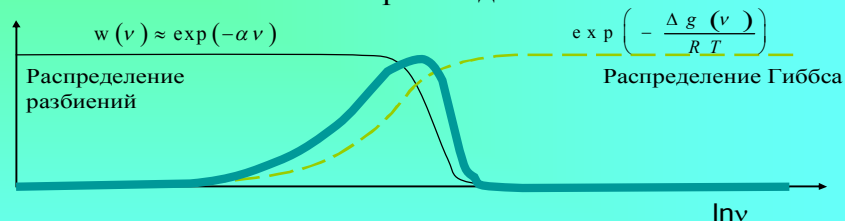
$$\Delta_f g^o(v) \sim \sigma v^{-\frac{1}{3}}, \quad G_1 \equiv 0$$

химия твердого тела. Лекция 11. Термодинамическое описание дисперсной системы

21

Распределения по размерам с учетом теории разбиений

Каноническое распределение и распределение разбиений независимы, поэтому результирующее распределение можно представить как произведение



С ростом поверхностной энергии, уменьшением температуры и увеличением количества вещества максимум распределения смещается в область более крупных полимеров.

С уменьшением поверхностной энергии и ростом температуры максимум распределения смещается в сторону мелких полимеров. В пределе распределение приобретает вид логарифмического

химия твердого тела. Лекция 11. Термодинамическое описание дисперсной системы

22

Распределения по размерам с учетом теории разбиений

Чтобы термодинамическое описание работало и в области больших размеров, согласно теории разбиений, следует добавить к характеристикам образования частиц энтропийный вклад, понижающий вероятность образования самых больших частиц

$$\mu^o(v, N) = \mu_v^o + \Delta \mu(v, N)$$

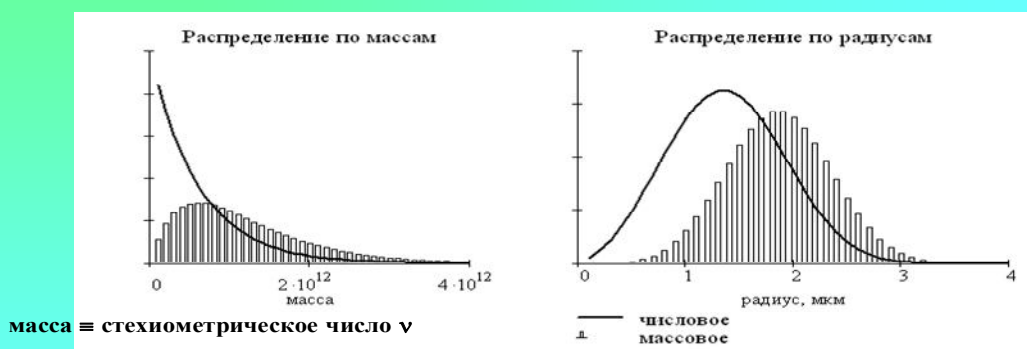
$$\Delta \mu(v, N) \sim RT \frac{v}{\sqrt{N}}$$

$$\mu_v^o \sim A \sigma v^{\frac{2}{3}}$$

химия твердого тела. Лекция 11. Термодинамическое описание дисперсной системы

23

Пример распределения по размерам: вода, сферические капли (без учета объема системы)

масса \equiv стехиометрическое число v

Максимум числового распределения при $v \sim 10^{-10^2}$

Эти распределения слабо зависят от поверхностной энергии, к более сильным изменениям приводит учет в свободной энергии изменения объема при образовании частиц

химия твердого тела. Лекция 11. Термодинамическое описание дисперсной системы

24

Примеры распределений



химия твс Радиус частиц, b динамическое описание дисперсной системы

25

Без теории разбиений можно

Описание дисперсной системы может быть достаточно корректным, если использовать стандартные методы моделирования химического равновесия, считая дисперсные частицы разных размеров индивидуальными компонентами химической смеси,

если ограничить размеры дисперсных частиц областью, где "распределение разбиений" не отличается от 1

$$v \leq \sqrt{N}$$

химия твердого тела. Лекция 11. Термодинамическое описание дисперсной системы

26

Стандартный химический потенциал петель

$$\mu_v^o = f(v) = (\Delta w(R(v)) + P\Delta V_v) \frac{N_{Av}}{v} \sim$$

В пересчете на g -атом кристалла

$$\sim \left[2\pi \sqrt{\frac{v}{\pi}} \frac{\mu b^3}{4\pi K} \ln \sqrt{\frac{v}{\pi}} + P \cdot \left(vb^3 - 2\pi \sqrt{\frac{v}{\pi}} b^3 \right) \right] \frac{N_{Av}}{v} \approx$$

С ростом размера частиц энергия образования **убывает**
Энергия образования зависит от давления P , так как дислокация имеет **собственный объём**

$$\approx \frac{\mu \bar{V}}{2\pi K \sqrt{\pi v}} \ln \sqrt{\frac{v}{\pi}} - \frac{2P\bar{V}}{\sqrt{\pi v}} + P\bar{V}$$

стандартный химический потенциал образования дефекта является функцией упругих и геометрических характеристик материала, давления, формы дефекта и стехиометрического числа дефекта

химия твердого тела. Лекция 11. Термодинамическое описание дисперсной системы

27

Распределение по размерам дефектов



С ростом температуры плотность дислокационных петель растёт, а их средний размер уменьшается
с ростом давления плотность дислокационных петель уменьшается, средний размер растёт

химия твердого тела. Лекция 11. Термодинамическое описание дисперсной системы

28

Проблема: Химические процессы в материалах при высоких нагрузках

Г.И.Капель, С.В.Разоренов, Л.В.Уткин, В.Е.Фортов. **Ударно-волновые явления в конденсированных средах**. — М.: «Янус-К», 1996. — 408 с.

Гл 6 Полиморфные превращения при ударном сжатии твердых тел

Гл 8 Уравнения состояния и макрокинетика разложения твердых взрывчатых веществ в ударных и детонационных волнах

8.6. Возникновение и развитие очагов реакции при ударно-волновом инициировании детонации

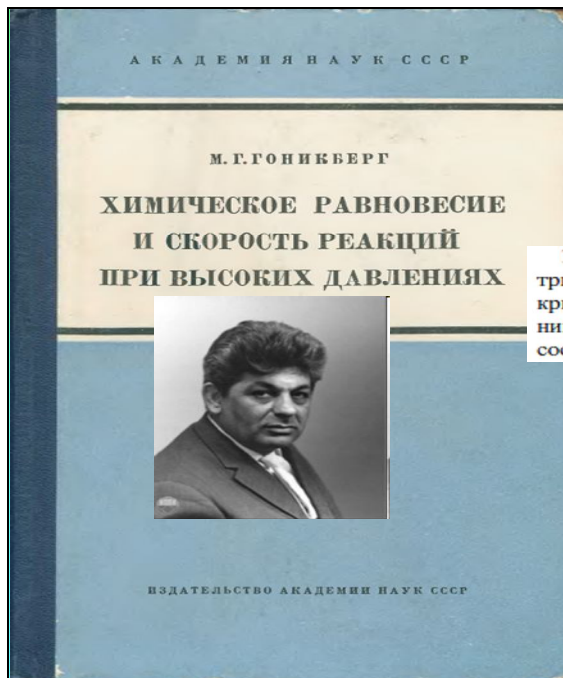
8.7. Уравнения макрокинетики разложения твердых взрывчатых веществ в ударных волнах

Задача (проблема)

Дефект как один из компонентов химической реакции

химия твердого тела. Лекция 11. Термодинамическое описание дисперсной системы

30



ЕНИКОЛОПОВ (Ениколопян) Николай Сергеевич (1924-93)

русский физикохимик, академик РАН (1991; академик АН СССР с 1976). Труды по кинетике и механизму окисления углеводородов и ионной полимеризации. Ленинская премия (1980).

1. Сильное квазистатическое сжатие многих диэлектриков и полупроводников между наковальнями с открытыми границами приводит к их объемному разрушению с высокоскоростным выбросом в микродисперсном состоянии из системы сжатия [1–3]. Схематичное изоб-

[4] Ярославский М.А. Реологический взрыв. М.: Наука, 1982. 193 с.

[5] Ениколопян Н.С., Мхитарян А.А., Карагезян А.С. и др. // ДАН СССР. 1987. Т. 292. № 4. С. 887–890.

[9] Ениколопян Н.С., Вольева В.Б., Хзарджян А.А. и др. // ДАН СССР. 1987. Т. 292. № 5. С. 1165–1169.

[10] Ениколопян Н.С. // ДАН СССР. 1985. Т. 283. № 4. С. 897–899.

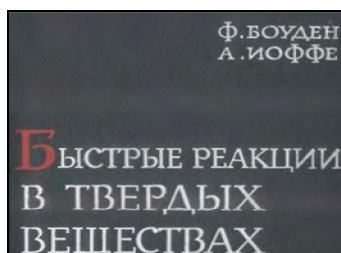
[11] Ениколопян Н.С., Хзарджян А.А., Гаспарян Э.Э. и др. // ДАН СССР. 1987. Т. 294. № 5. С. 1151–1154.

[12] Ениколопян Н.С., Мхитарян А.А., Карагезян А.С. // ДАН СССР. 1986. Т. 288. № 3. С. 657–660.

[13] Ениколопян Н.С. // ДАН СССР. 1988. Т. 302. № 3. С. 630–634.

кое описание дисперсной системы

31



Ф.БОУДЕН
А.ИОФЕ

Гл. 2. Медленное разложение кристаллов

Гл. 3. Тепловой взрыв

Гл. 4. Строение и устойчивость неорганических соединений

Гл. 5. Иницирование взрыва ударом

Гл. 6. Иницирование взрыва светом

Гл. 7. Разложение и воспламенение при действии ядерных частиц и ионизирующих излучений

Гл. 8. Спонтанный взрыв

Гл. 9. Быстрое развитие взрыва

Приложения (свойства ВВ)

Известны твердые ВВ, обладающие способностью взрываться спонтанно, без видимой причины.

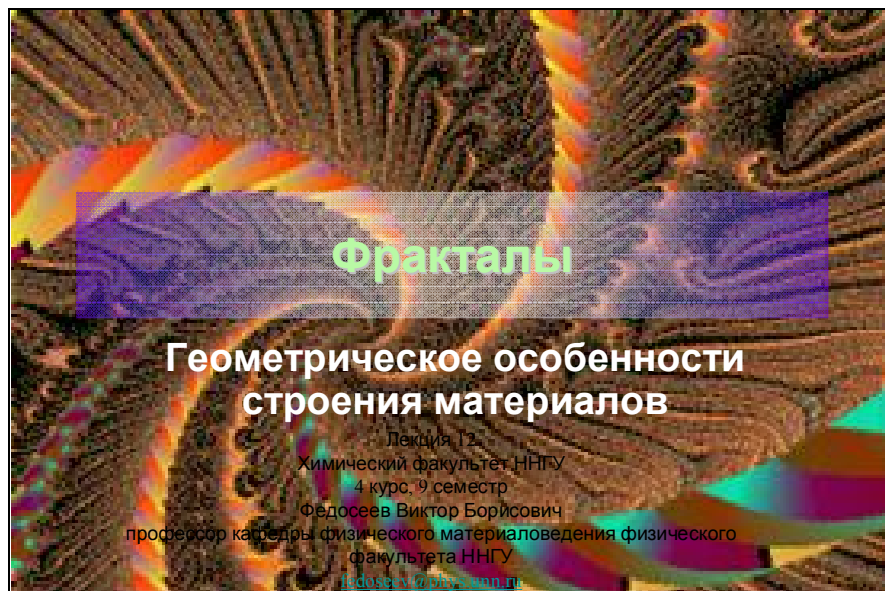
при кристаллизации азидов свинца и ртути (II) из р-ра.

Хлоразид ClN_3 , бромазид BrN_3 , йодазид JN_3 , хлористый азот NCl_3 , азид меди $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ и азид кремния $\text{Si}(\text{N}_3)_4$ — очень чувствительные вещества, которые часто взрываются при комнатной температуре; $\text{Pb}(\text{N}_3)_4$ разлагается в растворе и не может быть выделен из него в кристаллическом состоянии.

Другим типом взрыва, который будет рассмотрен в этой главе, является взрыв при обнажении поверхности вещества ... йодистый азот... может взрываться при комнатной температуре, если с его поверхности удалить аммиак

химия твердого тела. Лекция 11. Термодинамическое описание дисперсной системы

32



"СТРУКТУРА ВОДЫ"

Дисциплит Лёд Антарктиды Вода озера в Японии

"ВЛИЯНИЕ МУЗЫКИ НА СТРУКТУРУ ВОДЫ"

Вода из реки	Бетховен	Heavy Metal
Танец KAWASHI	Бах	Тибетская сутра

Тайны природы: наука или вера?

13 Образец водопроводной воды Shinagawa, Токио.
 14 Тот же образец после того, как 500 инструкторов ХАДО по всей Японии одновременно послали добрые мысли ему.
 15 Вода, взятая из озера Fujiwara, перед молитвой.
 16 Кристалл воды после молитвы буддийского первосвященника Като.
 17 Слова «Любовь и благодарность», произнесенные на ... языке.
 18 Слова «Любовь и благодарность», произнесенные на ... языке.
 19 Слова «Любовь и благодарность», произнесенные на ... языке.
 (английском, японском, немецком)

элементарное объяснение физической природы этого явления:
 ...мозг, состоит на 90% из воды + может изменять структуру вакуума... (остальные 10% - пустота?!)

ВЛИЯНИЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ НА ВОДУ

Основные определения

Симметрия – инвариантность (лат. *invariants* -- неизменяющийся) относительно геометрических преобразований (вращения, трансляции, отражения)

Самоподобие – инвариантность при изменении масштабов или размеров

Скейлинг – (анг. *scaling* – пересчет, определение масштаба) масштабная инвариантность

фрактал - это множество с дробной размерностью

Фрактал -- (лат. *fractus* – ломанный, дробный) некое образование, самоподобное или самоаффинное в том или ином смысле.
 (Мандельброт).

"Определение позволяет охватить множество объектов, достойных называться фракталами. Любое более строгое определение отсекает какой-нибудь класс объектов, сужая мир фракталов" Мандельброт

Как описать неправильные фигуры

Правильные (сфера)

$$\text{Периметр} = 2\pi \text{ Радиус}$$

$$\text{Площадь} = \pi \text{ Радиус}^2$$

$$\text{Объём} = \frac{4}{3} \pi \text{ Радиус}^3$$

неправильные



Длина

Есть ли аналоги в физике и химии ? определения

Скейлинговый закон (степенной закон) — выражения общего вида

$$Y(X) = \text{Const} \cdot a \cdot X^d$$

$$Y(X) \cong a \cdot X^d$$

$$Y(X) \sim X^d$$

Const — численная константа,
a — множитель уравнивающий
размерности,
d — показатель степени



пример:

$$R \sim N^{3/5}$$

Флори:

Радиус инерции клубка R, образованного гибкой полимерной цепью в хорошем растворителе зависит от степени полимеризации N

определения

Размерность Хаусдорфа (– Безиковича)

$$D = \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{\ln N}{\ln \frac{1}{r}}$$

N — число элементов шагов
r — размер элемента (длина шага)

поверхность D=8/3 ≈ береговая линия D=5/3

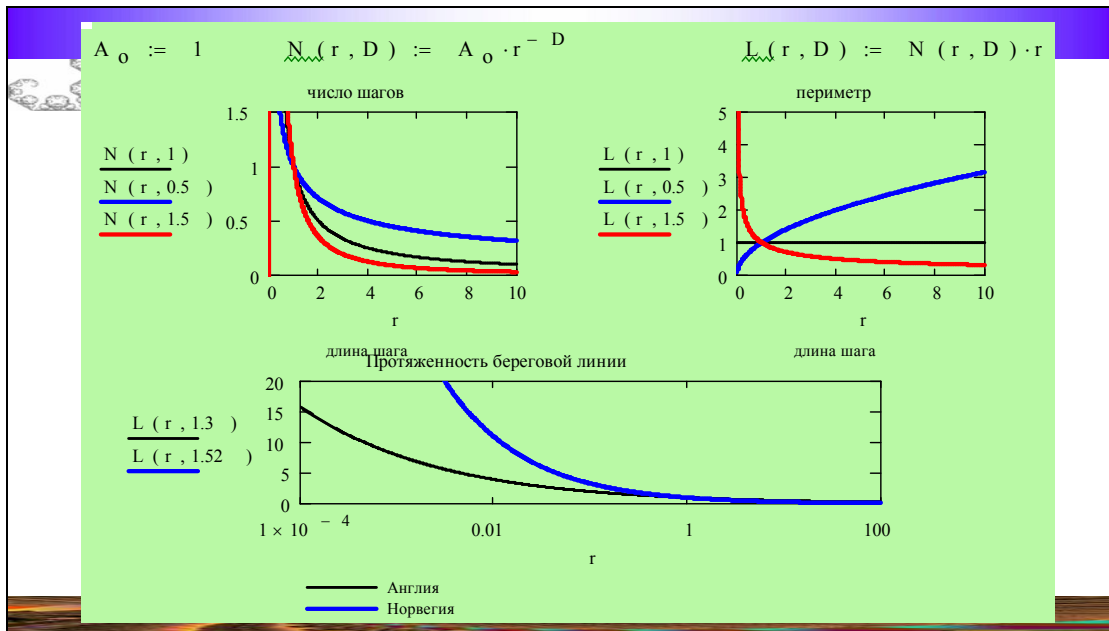


$$L = N \cdot r = A \cdot r^{1-D}, \quad N \sim r^{-D}$$

Чем короче шаг r,
тем больше шагов N

пример: береговая линия Норвегии имеет размерность D=1.52,
а береговая линия Англии – D=1.3

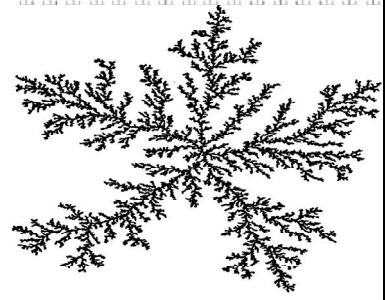
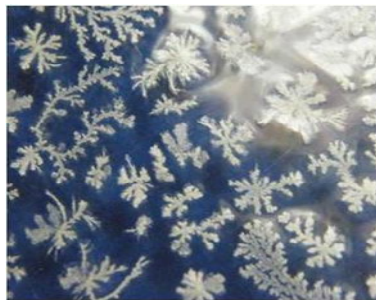
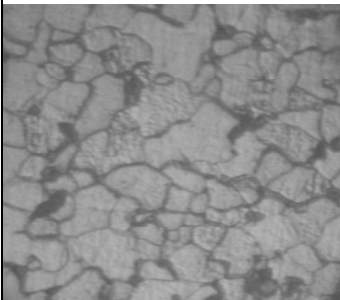
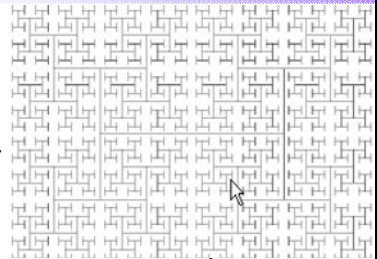
Чья граница более извилиста?



определения

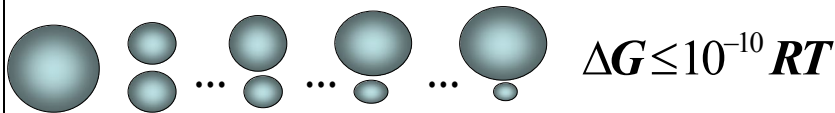
фрактальная структура – непрерывный объект или совокупность кластеров, заполняющий все пространство системы

фрактальный кластер – объект, ограниченный в пространстве, не зависящий от размера системы

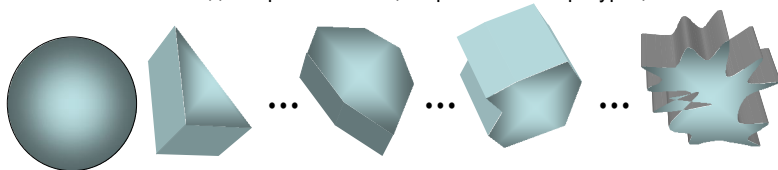


Почему существуют фракталы?

микроканонический ансамбль

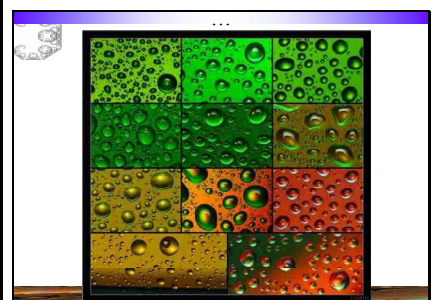


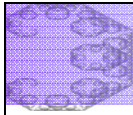
Так же как и при рассмотрении дисперсных систем можно построить ансамбль состояний дисперсной частицы с разными конфигурациями



Даже оставив в ансамбле частицы, энергия которых почти не отличается от сферической частицы, можно утверждать, что

Вероятность отклонения от сферической конфигурации очень велика



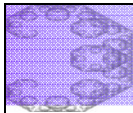


Фрактальная размерность как термодинамический параметр

адишнпэ э рэишэйтээ рэишэишпгоэ вппэнэрдхоэ эиэоигэл

$$\sum_k N_k = N = \text{const}$$

число мономеров, образующих дисперсную систему, при любых взаимодействиях между дисперсными частицами постоянно.



Фрактальная размерность как термодинамический параметр

При образовании **круговой** дислокационной петли радиусом r энергия кристалла возрастает на величину

$$U_v \cong \frac{G b^2 L_v}{4\pi(1-\lambda)} \ln\left(\frac{r_v}{b}\right), \quad v \cong \pi \left(\frac{r_v}{b}\right)^2, \quad L_v = 2\pi r_v,$$

b — вектор Бюргерса,

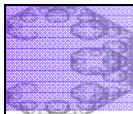
G — модуль упругости,

λ — постоянная Пуассона,

v — стехиометрическое число дефекта, равное количеству перемещенных атомов,

L_v — протяженность дислокационной линии. Величину

U_v можно интерпретировать как энергию образования круговой дислокационной петли.



Фрактальная размерность как термодинамический параметр

При образовании **фрактальной** дислокационной петли "радиусом" r энергия кристалла увеличивается на

$$U_v \cong \frac{G b^2 L_v}{4\pi(1-\lambda)} \ln\left(\frac{r_v}{b}\right), \quad r_v \sim v^{\frac{1}{D}} b, \quad L_v \sim v^{\frac{1}{D}} b,$$

b — вектор Бюргерса,

λ — постоянная Пуассона,

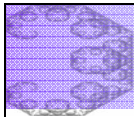
G — модуль упругости,

v — стехиометрическое число дефекта, равное количеству перемещенных атомов,

L_v — протяженность дислокационной линии

Фрактальная размерность дислокационной петли связывает протяженность линии дислокации и (или) радиус петли со стехиометрическим числом и определена как

$$D = \frac{\log v}{\log(r_v b^{-1})}$$



Фрактальная размерность как термодинамический параметр

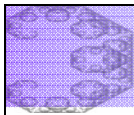
Для круговой петли $D=2$.

$$L = A v^{1/D}$$

L – протяженность дислокации,
 v -- число атомов или вакансий, её создавших

Чем сложнее (извилистее или шероховатее) линия дислокации,
тем меньше величина ее фрактальной размерности.

Чем меньше фрактальная размерность,
тем больше радиус, протяженность, периметр объекта,
тем больше энергия образования дислокации



Фрактальная размерность как термодинамический параметр

Для сферических и кристаллических включений $D = 3$

Чем сложнее (извилистее или шероховатее) поверхность,
тем меньше величина фрактальной размерности

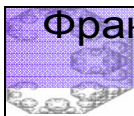
Чем меньше фрактальная размерность,
тем больше диаметр, протяженность, периметр объекта

+ **тем меньше** плотность объекта

+ **тем больше** энергия образования

$$S = A v^{2/D}$$

S – поверхность,
 v -- число атомов или вакансий, создавших объект



Фрактальная размерность как термодинамический параметр

$$n(v) = \frac{N_v}{v} = (v A)^{-1} f(N, v) \exp\left(-\frac{u_v}{kT}\right),$$

Функция распределения петель по размерам

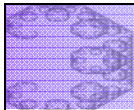
$$u_v = \frac{U_v}{v}, \quad f(N, v) = \frac{N}{N-v} \exp\left\{\pi \sqrt{\frac{2}{3}} N \left(\sqrt{1 - \frac{v}{N}} - 1\right)\right\},$$

Та же функция распределения для фракталов

d – фрактальная размерность

$$n(v, d) = \frac{N_{v,d}}{v} = (v A)^{-1} f(N, v) \exp\left(-\frac{u_{v,d}}{kT}\right),$$

$$u_v = \frac{U_{v,d}}{v}, \quad f(N, v) = \frac{N}{N-v} \exp\left\{\pi \sqrt{\frac{2}{3}} N \left(\sqrt{1 - \frac{v}{N}} - 1\right)\right\},$$



Фрактальная размерность как термодинамический параметр

При образовании **фрактальной** дислокационной петли "радиусом" r энергия кристалла увеличивается на

$$U_v \cong \frac{G b^2 L_v}{4 \pi \epsilon (1 - \lambda)} \ln \left(\frac{r_v}{b} \right), \quad r_v \sim v^{\frac{1}{D}} b, \quad L_v \sim v^{\frac{1}{D}} b,$$

b — вектор Бюргерса, G — модуль упругости,

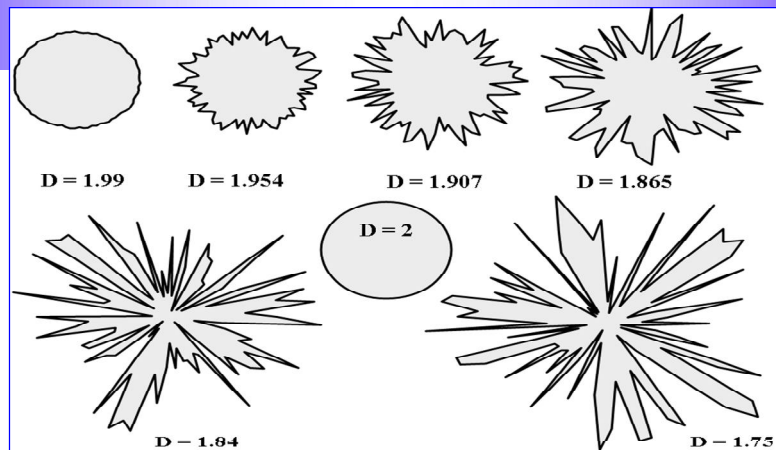
v — стехиометрическое число дефекта, равное количеству перемещенных атомов,

λ — постоянная Пуассона,

L_v — протяженность дислокационной линии

Фрактальная размерность дислокационной петли связывает протяженность линии дислокации и (или) радиус петли со стехиометрическим числом и определена как

$$D = \frac{\log v}{\log (r_v b^{-1})}$$



Замкнутые линии с разной фрактальной размерностью, охватывающие одинаковую площадь как пример дислокационных петель



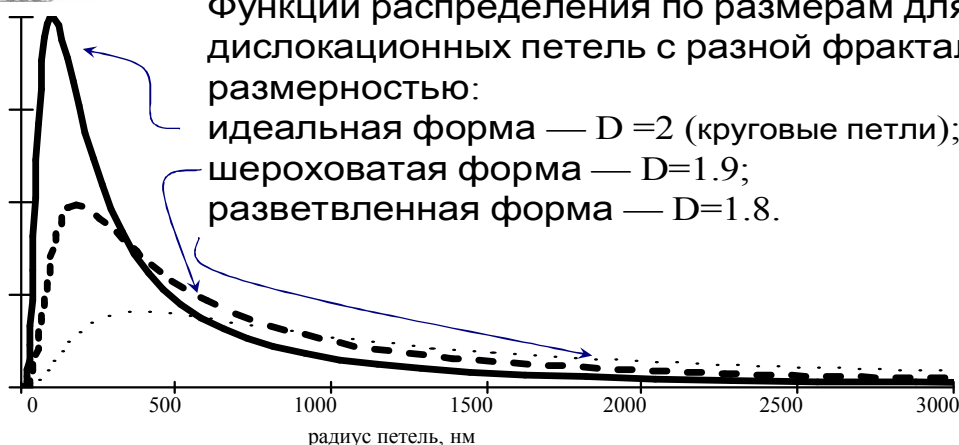
Фрактальная размерность как термодинамический параметр

Функции распределения по размерам для дислокационных петель с разной фрактальной размерностью:

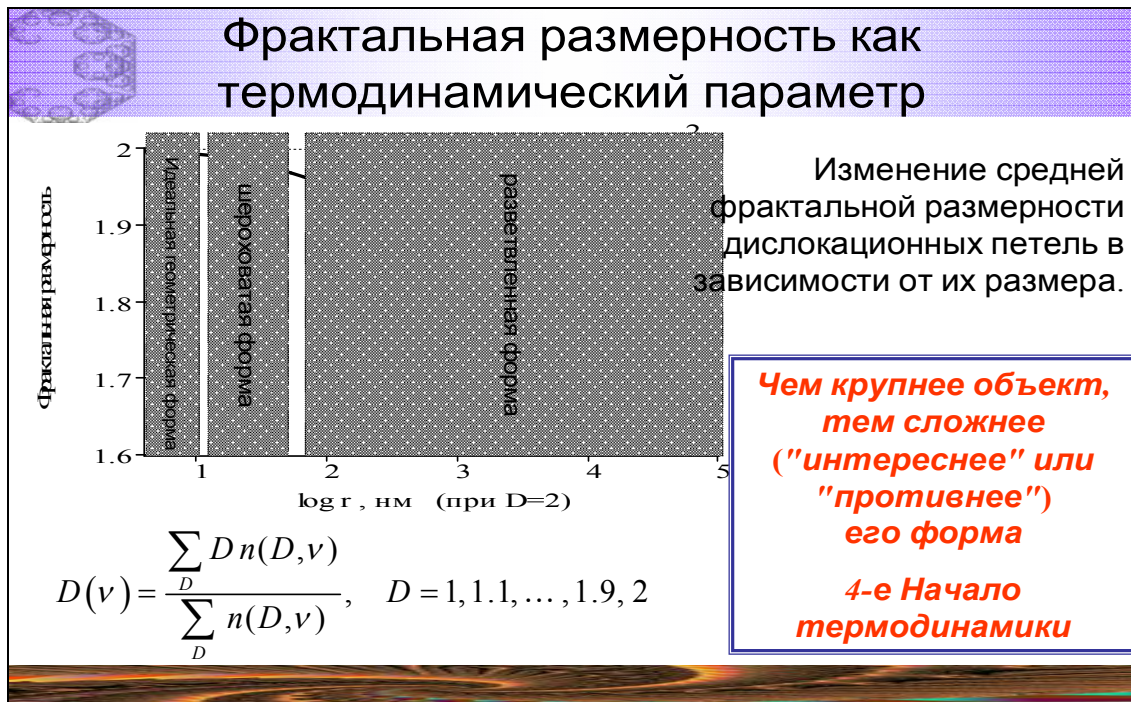
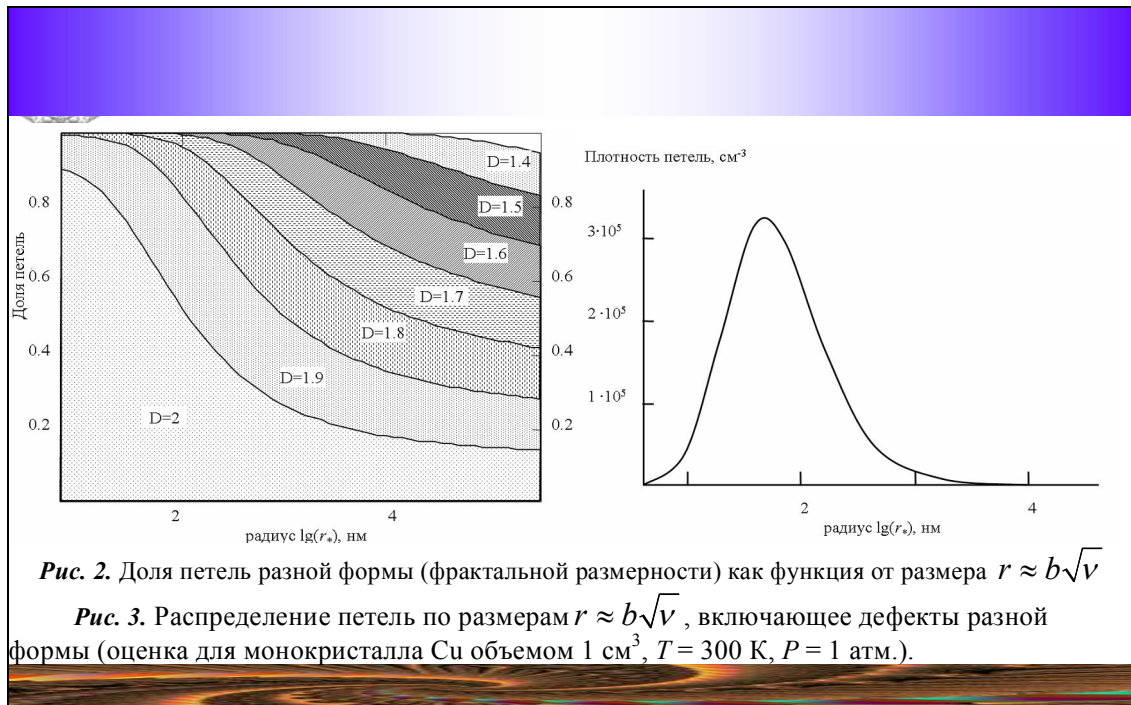
идеальная форма — $D = 2$ (круговые петли);

шероховатая форма — $D = 1.9$;

разветвленная форма — $D = 1.8$.



Чем меньше объект, тем правильнее форма



Утверждение

Образование дефектов неправильной формы термодинамически оправдано: оно способствует уменьшению свободной энергии дисперсной системы и в состоянии термодинамического равновесия, и на пути к нему.

Утверждение

Геометрическая форма дефектов является функцией термодинамических условий.

Это дает возможность управления структурными характеристиками материала.

А как?

Чем ниже температура, тем правильнее форма

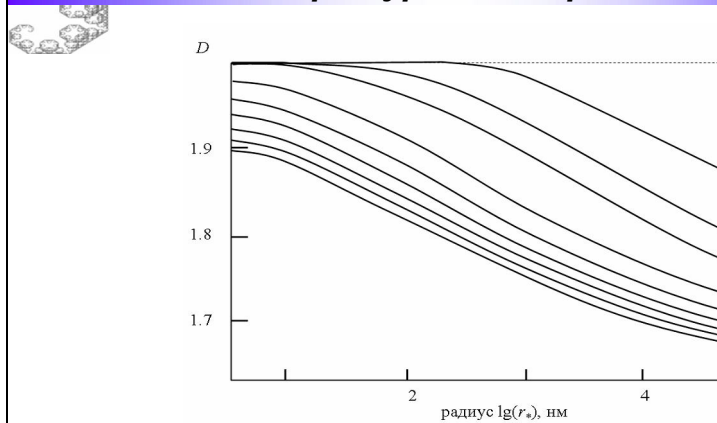


Рис 4. Изменение средней фрактальной размерности дислокационных петель в зависимости от их размера $r \approx b\sqrt{V}$ при разной температуре: сверху–вниз $T=10, 50, 100, 300, 500, 700, 900, 1100, 1300$ К соответственно (монокристалл Си объемом 1 см^3 , $P = 1 \text{ атм.}$).

Давление мало влияет на форму

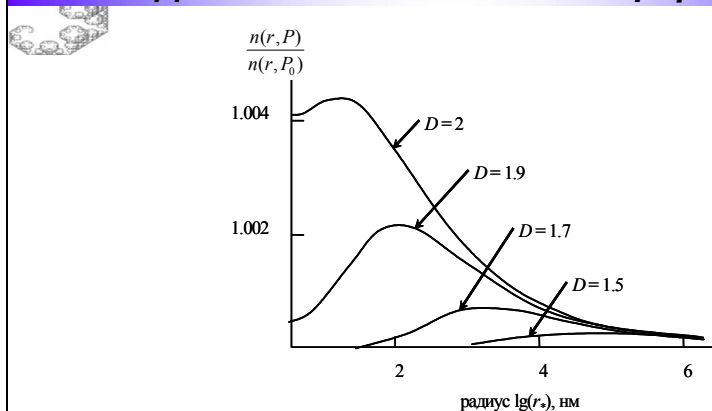


Рис 5. Относительное изменение количества дислокационных петель с разной фрактальной размерностью при увеличении давления от $P_0 = 1$ до $P = 1000$ атм. в зависимости от их размера $r \approx b\sqrt{V}$. (монокристалл Си объемом 1 см^3 , $P = 1 \text{ атм.}$).

простейшие закономерности

Чем крупнее размер частиц, тем выше среди них доля фракталов. Вероятность существования в дисперсной системе большой частицы с идеальной геометрической формой мала.

Чем крупнее размер частиц, тем сложнее их геометрическая форма – меньше их фрактальная размерность.

Фрактальная размерность полидисперсной системы не может быть охарактеризована единственным числом. Дефектная структура, содержащая элементы разного размера, должна быть мультифрактальной.

С повышением температуры средняя фрактальная размерность дефектов существенно уменьшается – геометрическая форма частиц усложняется.

С ростом давления средняя фрактальная размерность дефектов дислокационного типа незначительно возрастает. (Для дефектов, имеющих большой собственный объём, например: вакансионные и газонаполненные поры, зависимость от давления может оказаться более существенной.)

Зависимость фрактальной размерности кластеров, от способа агрегации частиц

Модель агрегации	Вероятность присоединения, P	Фрактальная размерность кластера, D	
		$d = 2$	$d = 3$
Частица — кластер, линейная траектория	$P = 1,00$	2,00	3,00
Частица — кластер, броуновское движение	$P = 1,00$	1,68	2,46
Частица — кластер, броуновское движение	$P = 0,25$	1,71	2,48
Частица — кластер, броуновское движение	$P = 0,10$	1,73	—
Кластер — кластер, линейная траектория	$P = 1,00$	1,54	1,94
Кластер — кластер, броуновское движение	$P = 1,00$	1,44	1,77
Кластер — кластер, химически лимитированная агрегация	$P = 1,00$	1,59	2,11

Фрактальные кластеры, выращенные электроосаждением цинка и на компьютере

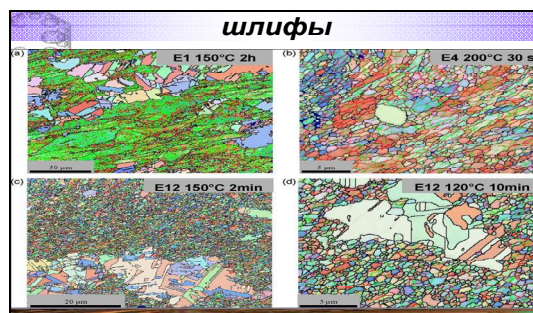
Изменится ли форма кластера, если во время электроосаждения Zn а) на ногу технологу упадет коробка с электродами, б) мимо пробежит секретарша начальника цеха



Пленки хитозана



шлифы



Фрактальная размерность как характеристика усталости поликристаллов металлов



Зависимость фрактальной размерности рельефа поверхности аустенитной нержавеющей стали от числа циклов нагружения N .
 N_0 — число циклов до разрушения образца.

Алгоритм анализа полутоновых изображений

- преобразование исследуемого изображения в монохромное;
- выделение на изображении квадратного фрагмента;
- (при необходимости) устраняется градиент освещенности и выполняется нормировка яркости;
- полученное полутоновое изображение отображается в бинарную матрицу: точкам с яркостью, превышающей заданный порог P ($0 \leq P \leq 255$), присваивается значение 1, остальным 0;
- вычисляется зависимость вида

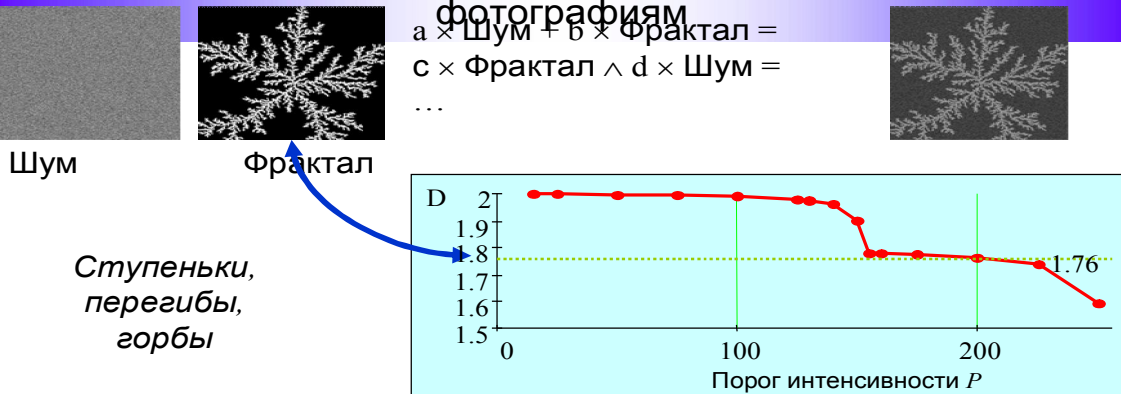
$$S = AL^D$$

S – площадь "белой" области, равная числу окрашенных ячеек матрицы,
 L – линейный размер изображения (ранг матрицы),
 A – размерный множитель,
 D – фрактальная размерность.

Зависимость находили методом наименьших квадратов используя серию бинарных изображений.

Что такое МНК?

Алгоритм анализа фрактальной размерности по фотографиям



Особенности функции $D(P)$ указывают на присутствие фрактальных объектов.

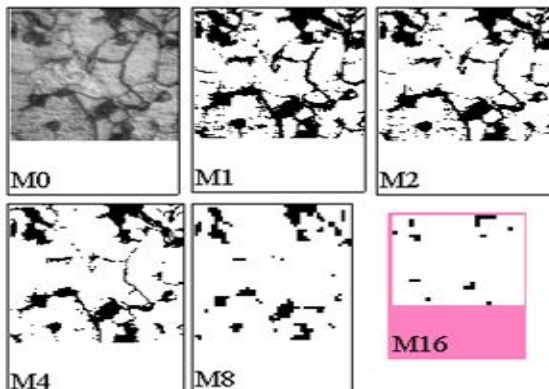
Погрешность зависимости $S=AL^D$ подтверждает, что объект обладает фрактальными свойствами

Пример расчёта фрактальной размерности

Мишакин В.В. Испытания на многоцикловую усталость

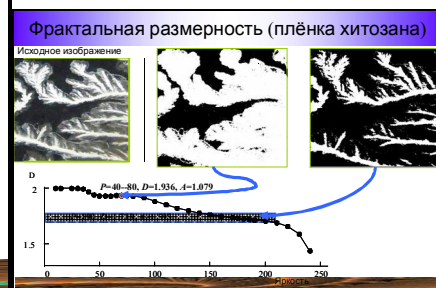
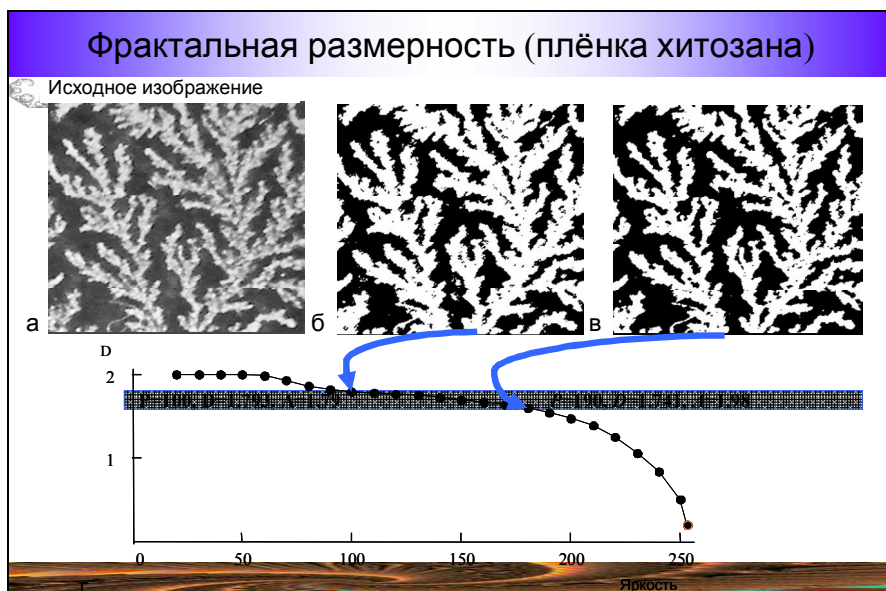
Процедура огрубления = "пикселизация" рисунка

$$M_n(M) := \begin{cases} \text{for } a \in 0.. \text{ceil}\left(\frac{\text{rows}(M)}{2}\right) - 2 \\ \text{for } b \in 0.. \text{ceil}\left(\frac{\text{cols}(M)}{2}\right) - 2 \\ X_{a,b} \leftarrow M_{2a,2b} \vee M_{2a+1,2b} \vee M_{2a,2b+1} \vee M_{2a+1,2b+1} \\ X_{255} \end{cases}$$



$$Sf(M) := \frac{\sum_{i=0}^{\text{cols}(M)-1} \sum M^{(i)}}{255}$$

$$Dat := \begin{pmatrix} \text{rows}(M1) & Sf(M1) \\ \text{rows}(M2) & Sf(M2) \\ \text{rows}(M4) & Sf(M4) \\ \text{rows}(M8) & Sf(M8) \\ \text{rows}(M16) & Sf(M16) \end{pmatrix}$$



Фрактальная размерность структур, образующихся в плёнках хитозана

БК, мас.% в растворе	ХТЗ, мас.% в растворе	Условия		
		медленная сушка, (н.у. 8–14 суток)	н.у.	быстрая сушка ($T=65^{\circ}\text{C}$)
0.71	—	—	1.65-1.69	—
0.177	0.25	1.60 ± 0.02	1.64 ± 0.02	прозрачны (1.55)
0.35	0.5	прозрачны (1.85)	1.78-1.80	прозрачны (1.67)
0.71	1	прозрачны (1.90)	1.83	прозрачны
1.42	2	прозрачны (1.75–1.82)	1.79-1.83	прозрачны
2.13	3	1.80	1.76; 1.88	прозрачны

Растет с ростом концентрации

пленки ХТЗ, содержащие БК, имеют более высокие прочностные характеристики чем пленки ХТЗ, полученные из растворов уксусной кислоты



Теория перколяции



Когда кластер, образованный случайно занятыми узлами коснется противоположных стенок, произойдет перколяция (лат *percolate* – протекать насквозь)

Объекты:
фильтры, проводники,
защитные покрытия

Теория перколяции



Наблюдения

Таблица Критическая концентрация узлов и связей для основных перколяционных решеток

Решетка	Размерность задачи, d	Задача УЗЛОВ, X_c	Задача связей, X_c
Квадратная	2	0,590	0,500
Треугольная	2	0,500	0,347
Шестиугольная	2	0,700	0,653
Простая кубическая	3	0,310	0,250
Кубическая ОЦК	3	0,243	0,178
Кубическая ГЦК	3	0,195	0,120
Гексагональная ПУ	3	0,200	0,124

Примеры использования в химии

Черкасова В.А., Тарасевич Ю.Ю. **Ориентированная перколяция димеров на простой кубической решетке** // Матем. моделирование, 2009, том 21:8, 100–107 (Астраханский государственный университет)

Предложена и исследована модель, описывающая ориентированную перколяцию неточечных объектов – димеров (“иголок” длинной 2) на простой кубической решетке. Определен порог перколяции (фазового перехода золь–гель при наличии внешних упорядочивающих факторов) для димеров, лежащих в плоскости в одном направлении $p=0.27961 \pm 0.00004$, а для димеров, лежащих в плоскости в двух направлениях $p=0.26192 \pm 0.00004$. Найдена оценка максимально плотной случайной упаковки молекул в гелевой фазе (**порог джемминга**) для однонаправленной перколяции и для двунаправленной перколяции димеров на кубической решетке.

Задание к экзамену

Что такое порог джемминга?