

VLIV METASTABILNÍHO ODMÍSENÍ V KAPALNÉ FÁZI NA HNACÍ SÍLU NUKLEACE A KRYSŤALOVÉHO RŮSTU

ZDENĚK ŠTRNAD

Výzkumný a vývojový ústav technického skla, 166 28 Praha, Suchbátarova 5

Došlo 27. 3. 1975

Je diskutován vliv metastabilního odmísení v kapalně fázi na hnací sílu nukleace a krystalizace v závislosti na výchozím složení v binární soustavě. Hnací síla je definována jako rozdíl chemických potenciálů krystalizující látky v tavenině a v krystalickém stavu při dané teplotě. Z úvahy vyplývá, že v určité oblasti složení bude v tavenině před odmísením hnací síla mnohem větší než v tavenině odmísené. Tento vliv je demonstrován na modelu regulárního roztoku.

ÚVOD

Vliv odmísení v kapalně fázi na krystalizaci byl diskutován v mnoha studiích, zvláště pak v souvislosti s tvorbou jemnozrnných skelně krystalických materiálů.

V nedávné době bylo uveřejněno několik desítek prací, které navrhuji různé mechanismy působení odmísení na nukleaci a krystalizaci skel.

Možné důsledky vlivu odmísení shrnul v několika bodech nejlépe Uhlmann [1], který uvedl:

1. V důsledku odmísení se může zvýšit hnací síla pro nukleaci pevné fáze.
2. Vznik nového fázového rozhraní kapalina—kapalina umožňuje přednostní tvorbu nukleí pevné fáze.
3. Důsledkem odmísení může být zvýšená pohyblivost některých atomů (iontů).
4. Mezifázové rozhraní odmísených fází může být obohaceno o některou složku, a tím může dojít k místnímu zvýšení hnací síly, nebo zvýšené mobility některých atomů (iontů).

Již z Uhlmannova shrnutí je zřejmé, že vliv odmísení na hnací sílu nukleace a krystalizace je ve většině prací uvažován pouze z hlediska stavu po separaci v kapalně fázi.

Stav homogenní taveniny před separací a stavy během separace nejsou ve většině prací uvažovány. Cahn [2] ukázal, že z kinetických důvodů nemůže krystalizace započít z homogenní taveniny ve spinodální oblasti, aniž by nejdříve došlo k separaci v kapalně fázi. Avšak v metastabilní oblasti (mezi spinodálou a binodálou) může dojít k vylučování pevné látky bez ohledu na to, dojde-li k separaci v kapalně fázi. Předkládaná práce upozorňuje na skutečnost, že zvýšení hnací síly nukleace a krystalového růstu není podmíněno vlastním

odmísením v kapalně fázi, ale že sama tendence k odmísení znamená pro určité oblasti složení velkou hnací sílu pro tvorbu pevné fáze. Hillig [3] na konkrétním případě systému $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2$ dospěl k opačnému závěru, když hnací sílu určoval z rozdílu mezi teplotou taveniny a teplotou liquidus krystalizující látky.

V této studii je hnací síla definována správněji, a to jako rozdíl chemických potenciálů odpovídajících stavů krystalizující látky.

HNACÍ SÍLA PRO NUKLEACI A KRYSTALIZACI PEVNÉ LÁTKY Z ROZTOKU

Hnací síla pro nukleaci a krystalový růst látky A z roztoku může být definována jako rozdíl chemického potenciálu látky A v roztoku (μ_A) a čisté pevné látky A (μ_A^S) při teplotě a tlaku soustavy

$$\Delta G = \mu_A - \mu_A^S. \quad (1)$$

Například pro model regulárního roztoku je hnací síla dána vztahem (4)

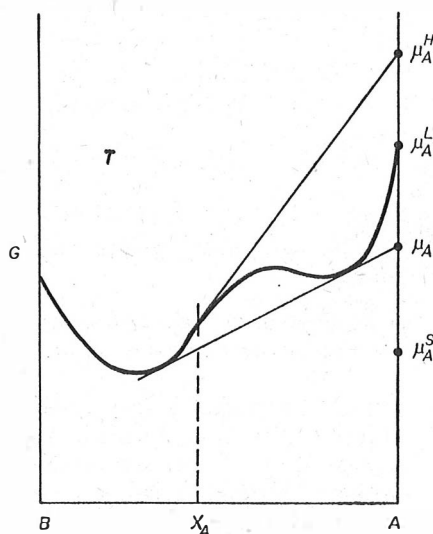
$$\Delta G = (1 - X_A)^2 \omega + RT \ln X_A + \Delta H_f (1 - T/T_f), \quad (2)$$

kde ω je interakční parametr, ΔH_f je teplo tání čisté látky A a T_f je teplota tání.

Pro obecný případ je možno hnací sílu odvodit graficky. Uvažujme závislost volné energie na složení pro dvousložkový systém A — B při dané teplotě T , jak je schematicky ukázáno na obr. 1.

Chemický potenciál čisté kapaliny A při teplotě T bude μ_A^L . Krystalickému stavu čisté látky A bude odpovídat hodnota μ_A^S , jak je vyznačeno.

Chemický potenciál látky A v homogenním roztoku (μ_A^H) o složení X_A bude dán průsečíkem osy pořadnic ($X_A = 1$) s tečnou vedenou ke křivce volné energie ve složení X_A .

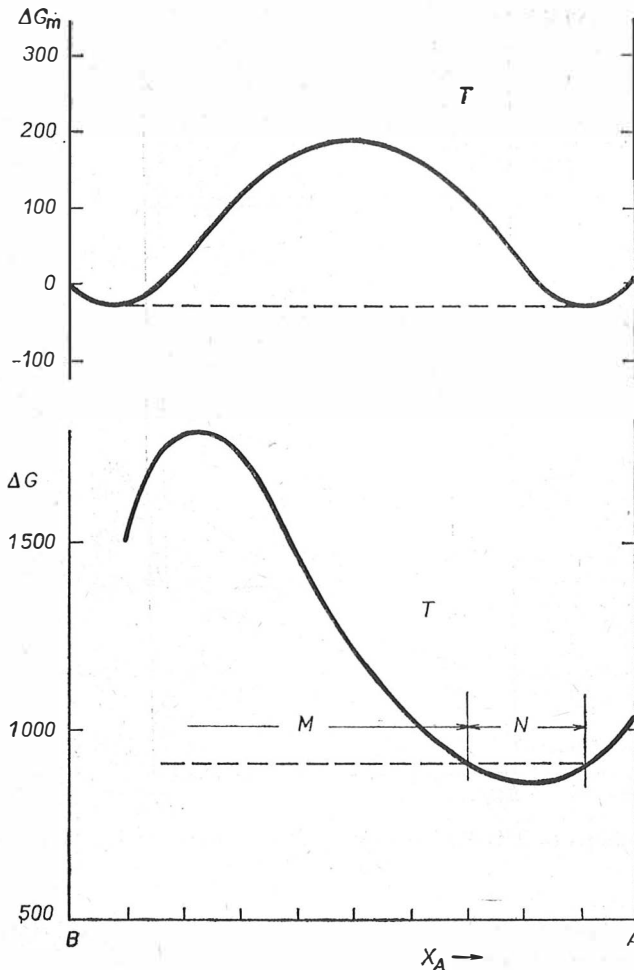


Obr. 1. Grafické určení hnací síly před a po odmísení v kapalně fázi.

Dojde-li k separaci v kapalné fázi, bude chemický potenciál látky A v obou kapalných fázích stejný (μ_A) (při dosažení metastabilní rovnováhy kapalina — kapalina) a je vyznačen na obr. 1. Uvažujeme-li hnací sílu jako rozdíl chemických potenciálů, je z obrázku zřejmé, že $\mu_A^H - \mu_A^S > \mu_A - \mu_A^S(T)$ — tj., že hnací síla pro výchozí složení X_A bude větší v homogenní tavenině před odmísením než v odmísených kapalinách.

Hnací síla jako funkce výchozího složení před odmísením a po něm (v kapalné fázi) je ukázána na obr. 2 spolu s odpovídajícím průběhem ΔG_m . Pro výpočet hnací síly v závislosti na složení bylo použito rovnice (2).

Z obrázku je vidět, že v oblasti složení M se bude hnací síla pro nukleaci a krystalizaci pevné látky A zmenšovat během separace v kapalné fázi.



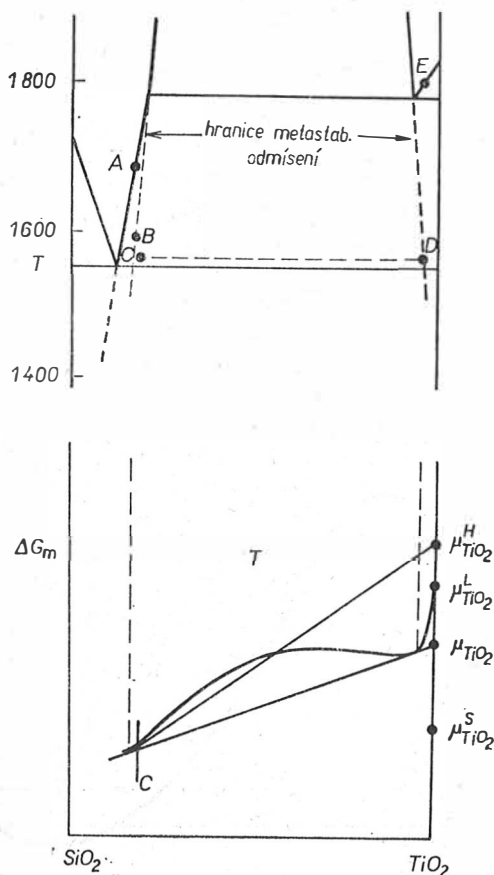
Obr. 2. Závislost hnací síly ΔG na výchozím složení před a po odmísení v kapalné fázi a odpovídající diagram volné energie ΔG_m . Plná čára — před odmísením. Přerušovaná čára — po odmísení.

V oblasti složení N naopak se bude hnací síla zvyšovat se separací do dvou kapalin.

Extrémní hodnoty, tedy minimální a maximální hnací síla, budou odpovídat výchozím složením, kde závislost ΔG_m na složení vykazuje inflexní body.

TiO₂ — SiO₂ SYSTÉM

Vliv fázové separace v kapalně fázi na krystalizaci TiO₂ v binárním systému TiO₂ — SiO₂ diskutoval Hillig [3].



Obr. 3. Fázový diagram TiO₂—SiO₂ a schematicky znázorněný průběh volné energie na složení pro teplotu T .

Podle jeho návrhu hnací síla pro nukleaci a krystalizaci TiO₂ bude větší v důsledku separace v kapalně fázi, což zdůvodňuje následujícím mechanismem.

Jestliže složení leží v oblasti metastabilního odmísení jako bod C (obr. 3), může dojít k odmísení v kapalně fázi. Z důvodů, které uvedl Stookey [5], je pro odmísení třeba pouze malého podchlazení BC .

Pro precipitaci TiO_2 z homogenní taveniny při dané teplotě je dostupné podchlazení reprezentováno hodnotou AC . Po odmísení v kapalné fázi budou však kapky bohaté na TiO_2 vykazovat zvýšené podchlazení DE .

Hillig uzavírá, že toto zvýšené podchlazení (hnací síla) a snížená volná energie rozhraní v důsledku toho, že jedna z odmísených kapalin má složení bližší složení krystalizující fáze, jsou hlavními faktory, jež podporují tvorbu rutilové fáze.

Ze schématu křivky volné energie, jež je připojena k fázovému diagramu pro uvažovanou teplotu (obr. č. 3), je vidět, že hnací síla pro precipitaci TiO_2 bude větší pro počáteční složení C před fázovou separací v kapalné fázi, než pro separovanou kapalinu složení D , i když koncentrace TiO_2 a stejně i podchlazení jsou zde větší než pro složení C před odmísením.

Literatura

- [1] Uhlmann D. R.: Trans. Faraday Soc. diskusní poznámka, 11B (1970).
- [2] Cahn J. W.: J. Am. Ceram. Soc. 52, 118 (1969).
- [3] Hillig W. B.: *Symposium on Nucleation and Crystallisation in Glass and Melts*, — Ed. Reser M. M., Smith G. and Insley H., s. 123 Am. Cer. Soc., Ohio 1962.
- [4] Berkes J. S., White W. B.: J. Am. Ceram. Soc. 52, 231 (1969).
- [5] Stookey S. D.: Glastech. Ber. 32K, 1 (1959).

Autor by chtěl poděkovat prof. R. W. Douglasovi z University v Sheffieldu za laskavou pomoc a kritickou diskusi během přípravy tohoto sdělení.

ВЛИЯНИЕ МЕТАСТАБИЛЬНОГО РАССЛОЕНИЯ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ НА ДВИЖУЩУЮ СИЛУ НУКЛЕАЦИИ И РОСТА КРИСТАЛЛОВ

Зденек Стрнад

Научно-исследовательский институт технического стекла, Прага

В публикуемой статье рассматривается влияние метастабильного расслоения в жидкой фазе на движущую силу нуклеации и кристаллизации в зависимости от исходного состава в бинарной системе. Движущая сила определяется как разность химических потенциалов кристаллизующего вещества в расплаве и в состоянии кристаллизации при данной температуре. Из нашего рассмотрения следует, что в определенной области состава имеется в расплаве до расслоения движущая сила намного больше, чем в расслоенном расплаве. Это влияние доказывалось на модели регулярного раствора.

Рис. 1. Графическое определение движущей силы до и после расслоения в жидкой фазе.

*Рис. 2. Зависимость движущей силы ΔG от исходного состава до и после расслоения в жидкой фазе и соответствующая диаграмма свободной энергии ΔG_m ;
———— = до расслоения, — — — — = после расслоения.*

Рис. 3. Диаграмма фаз TiO_2 — SiO_2 и схематическое изображение хода свободной энергии от состава для температуры T .

Z. Strnad:

THE EFFECT OF METASTABLE SEPARATION IN LIQUID PHASE ON THE
DRIVING FORCE OF NUCLEATION AND CRYSTAL GROWTH

Zdeněk Strnad

Research and Development Institute of Technical Glass, Prague

The effect is discussed of metastable separation in liquid phase on the driving force of nucleation and crystallization in relation to the initial composition in a binary system. The driving force is defined as the difference in chemical potentials of a crystallizing substance in melt and in crystalline state at the given temperature. The author has suggested that within a certain composition range the driving force in the melt before separation will be much larger than that in a separated melt. The phenomenon has been demonstrated on a regular solution model.

The autor wish to thank Professor R. W. Douglas of the Sheffield University for his kind advice and criticism during the completion of the manuscript.

Fig. 1. Graphic determination of the driving force before and after separation in liquid phase.

Fig. 2. The relation between driving force ΔG and initial composition before and after separation in liquid phase, and the corresponding diagram for free energy ΔG_m . Full line — before separation, dashed line — after separation.

Fig. 3. Phase diagram of the system $\text{TiO}_2\text{—SiO}_2$ and schematically plotted course of free energy in terms of composition for temperature T .