

Обратный эффект Гиббса–Томсона

© В.Ю. Гершанов, С.И. Гармашов

Южный федеральный университет,
344090 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: vugershanov@sfedu.ru

(Поступило в Редакцию 14 февраля 2014 г.)

Показано существование эффекта, обратного эффекту Гиббса–Томсона, для массопереноса в системах, состоящих из твердой фазы и раствора материала твердой фазы в некотором растворителе. Эффект состоит в изменении формы межфазной границы, вызванном изменением равновесных концентраций на ней под влиянием внешних условий, и существует при наличии отрицательной обратной связи для массопереноса, обусловленного капиллярными эффектами.

Эффект Гиббса–Томсона состоит в изменении равновесных значений давления паров на межфазной границе „жидкость–пар“ или концентрации на границе „кристалл–жидкость“ в зависимости от формы этих границ по сравнению с равновесным давлением пара (концентрацией раствора) в случае бесконечной плоской межфазной границы [1,2]. Для атомно-шероховатой (несингулярной) сферической межфазной границы с радиусом кривизны r_{ns} и изотропной межфазной поверхностной энергией γ_{ns} в случае, когда одна из контактирующих фаз есть кристалл А, а вторая — раствор вещества А в расплаве некоторого металла-растворителя В, равновесная концентрация $C_{A,ns}^e$ раствора А может быть представлена следующим образом:

$$C_{A,ns}^e = C_A^L \exp\left(\frac{2\gamma_{ns}}{r_{ns}} \frac{V_M}{RT}\right), \quad (1)$$

где C_A^L — ликвидусная концентрация, т.е. концентрация насыщенного раствора, определяемая, согласно линии ликвидус, по температуре межфазной границы без учета капиллярных эффектов, V_M — молярный объем вещества, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура, r_{ns} — считается положительным, когда кристалл находится внутри раствора, и отрицательным — в случае жидкого включения (полости) внутри кристалла.

В случае анизотропии межфазной поверхностной энергии на границе „кристалл–раствор А в расплаве В“ энергетически выгодно помимо несингулярных (атомно-шероховатых) участков межфазной границы существование сингулярных граней (атомно-гладких участков) [1]. Предположим, что удельная межфазная поверхностная энергия изотропна и равна γ_{ns} для всех кристаллографических плоскостей, за исключением тех, которые перпендикулярны некоторому вектору \mathbf{n} и характеризуются удельной межфазной энергией $\gamma_s < \gamma_{ns}$. В этом случае на межфазной границе возникнет плоская сингулярная грань с нормалью, совпадающей с вектором \mathbf{n} . Полагая справедливым допущение о том, что числовые значения удельных межфазных поверхностных энергий сингулярного и несингулярного участков меж-

фазной границы (γ_s и γ_{ns}) и модулей удельных сил межфазного поверхностного натяжения (соответственно σ_s и σ_{ns}) одинаковы: $|\sigma_s| = \gamma_s$, $|\sigma_{ns}| = \gamma_{ns}$, выражение для расчета равновесной концентрации $C_{A,s}^e$ на плоской грани с нормалью \mathbf{n} с учетом эффекта Гиббса–Томсона может быть записано в виде

$$C_{A,s}^e = C_A^L \exp\left(-\frac{\oint_{L_s} (\sigma_{ns} \mathbf{n}) dL_s}{S} \frac{V_M}{RT}\right), \quad (2a)$$

где интеграл берется по контуру L_s , образованного на стыке сингулярного и несингулярного участков межфазной границы, \mathbf{n} — нормаль к поверхности сингулярного участка межфазной границы (направлена в сторону жидкой фазы), S — площадь сингулярного участка (рис. 1).

Для круглой грани радиусом r_s на сферической межфазной границе радиуса r_{ns} (рис. 1) выражение (2a) может быть записано в виде:

$$C_{A,s}^e = C_A^L \exp\left(-\frac{2\gamma_{ns} \sin \alpha}{r_s} \frac{V_M}{RT}\right), \quad (2b)$$

где α — угол между гранью и плоскостью, касательной к несингулярному участку межфазной границы в точке его стыка с гранью.

Рассмотрим массоперенос в системе „кристалл–раствор А в расплаве В“, возникающий при нарушении термодинамического равновесия. В общем случае массоперенос может быть обусловлен одной или несколькими движущими силами. Если одна из этих сил связана с капиллярными эффектами и соответствующий ей массоперенос протекает в условиях отрицательной обратной связи, то возникает эффект, обратный по отношению к эффекту Гиббса–Томсона: изменение равновесных концентраций на различных участках межфазной границы, вызванное внешними причинами, приводит к изменению формы межфазной границы.

Наиболее простым примером проявления обратного эффекта Гиббса–Томсона может служить процесс образования равновесной формы полости или включения жидкой фазы (раствора вещества кристалла) в

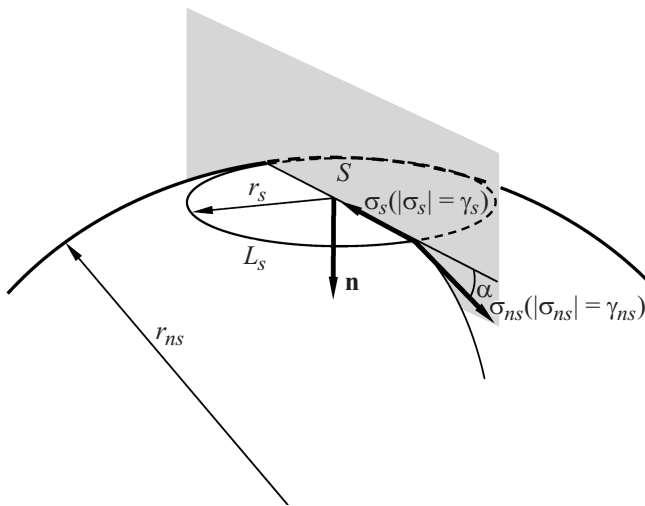


Рис. 1. Схематическое изображение сингулярного и несингулярного участков межфазной границы при наличии анизотропии межфазной поверхностной энергии (σ_s и σ_{ns} — удельные силы межфазного поверхностного натяжения для сингулярного и несингулярного участков межфазной границы).

твердой фазе (кристалле). Действительно, если во всех точках рассматриваемой системы установилась постоянная температура, то для постоянства концентраций (т.е. для отсутствия потоков) в жидкой фазе необходимо равенство равновесных концентраций вдоль всей межфазной границы, рассчитанных с учетом эффекта Гиббса–Томсона (см. выражения (1), (2а), (2б)). Различие равновесных концентраций, если оно существует, связано с неравновесной формой межфазной границы и является движущей силой массопереноса, который приведет к изменению формы полости (включения) и установлению равновесия в системе.

Если межфазное поверхностное натяжение изотропно, то равновесной формой включения в кристалле, согласно выражению (1), является сфера с радиусом r_{ns} . При наличии анизотропии межфазного натяжения равновесная форма включения будет ограничена как несингулярными, так и сингулярными участками (плоскими гранями), причем равновесные концентрации и для тех, и для других должны быть одинаковыми. Учитывая баланс удельных сил поверхностного натяжения на сингулярном (σ_s) и несингулярном (σ_{ns}) участках межфазной границы (рис. 1):

$$\sigma_s = \sigma_{ns} \cos \alpha_0 \quad (\text{или} \quad \gamma_s = \gamma_{ns} \cos \alpha_0)$$

и приравнявая выражения для равновесных концентраций (1) и (2б), можно установить связь между радиусом круглой грани и радиусом кривизны несингулярного участка межфазной границы в условиях равновесия:

$$r_s = |r_{ns}| \sin \alpha_0 = |r_{ns}| \sqrt{1 - c^2}, \quad (3)$$

где α_0 — равновесное значение угла α , $c = \gamma_s / \gamma_{ns} = \cos \alpha_0$.

Вообще говоря, приведенные выше рассуждения для анизотропного случая корректны лишь в том случае, когда влиянием межфазной кинетики на массоперенос в системе можно пренебречь. Если такое допущение использовать нельзя, то истинная равновесная форма, т.е. определяемая выражением (3), за разумное время не будет достигаться. В результате, возможен гистерезис формы включения, описанный для системы Al–Pb в работе [3], т.е. различие „равновесных“ форм включения, установившихся при одной и той же температуре, но при разных направлениях приближения к ней — со стороны высоких или со стороны низких температур. Возникновение такого гистерезиса „равновесных“ форм, с нашей точки зрения, также является проявлением обратного эффекта Гиббса–Томсона. Если к температуре проведения эксперимента приблизились от более высоких ее значений, т.е. за счет охлаждения системы, то на сингулярных участках должно остаться положительное пересыщение, равное критическому пересыщению образования двумерного зародыша. При этом в соответствии с обратным эффектом Гиббса–Томсона размер всех сингулярных участков межфазной границы должен уменьшиться по сравнению с истинно равновесным, а кривизна несингулярных участков должна уменьшиться по сравнению с кривизной истинно равновесной формы. При приближении к температуре эксперимента от более низких температур пересыщение на сингулярных участках должно быть отрицательным (что соответствует недосыщению раствора) и их размеры будут увеличенными по сравнению с истинно равновесными. Кривизна несингулярных участков соответственно возрастет.

Аналогичный гистерезис „равновесной“ формы должен наблюдаться при росте одиночного кристалла в жидкой фазе. В этом случае массоперенос протекает также в условиях отрицательной обратной связи. „Равновесная“ форма кристалла, полученного при охлаждении раствора, что необходимо для процесса кристаллизации, будет отличаться от „равновесной“ формы, полученной при растворении (при повышении температуры). Если кристалл не одиночный, то массоперенос будет протекать в условиях положительной обратной связи и больший кристалл будет расти за счет меньшего.

Проиллюстрировать существование обратного эффекта Гиббса–Томсона можно также результатами экспериментального и теоретического исследований миграции цилиндрических включений жидкой фазы состава Si–Al через кристалл Si в поле градиента температуры в направлении, перпендикулярном плотноупакованной кристаллографической плоскости (111) [4].

Будем считать, что удельная межфазная поверхностная энергия для всех плоскостей, ограничивающих жидкое включение, за исключением плоскостей (111), одинакова и равна γ_{ns} . Удельную межфазную энергию плоскостей (111) положим равной $\gamma_s = \gamma_{ns} \cos \alpha_0 < \gamma_{ns}$. В термодинамическом равновесии, т.е. при градиенте температуры, равном нулю, массоперенос в жидкой фазе должен отсутствовать, что возможно, если равновесные

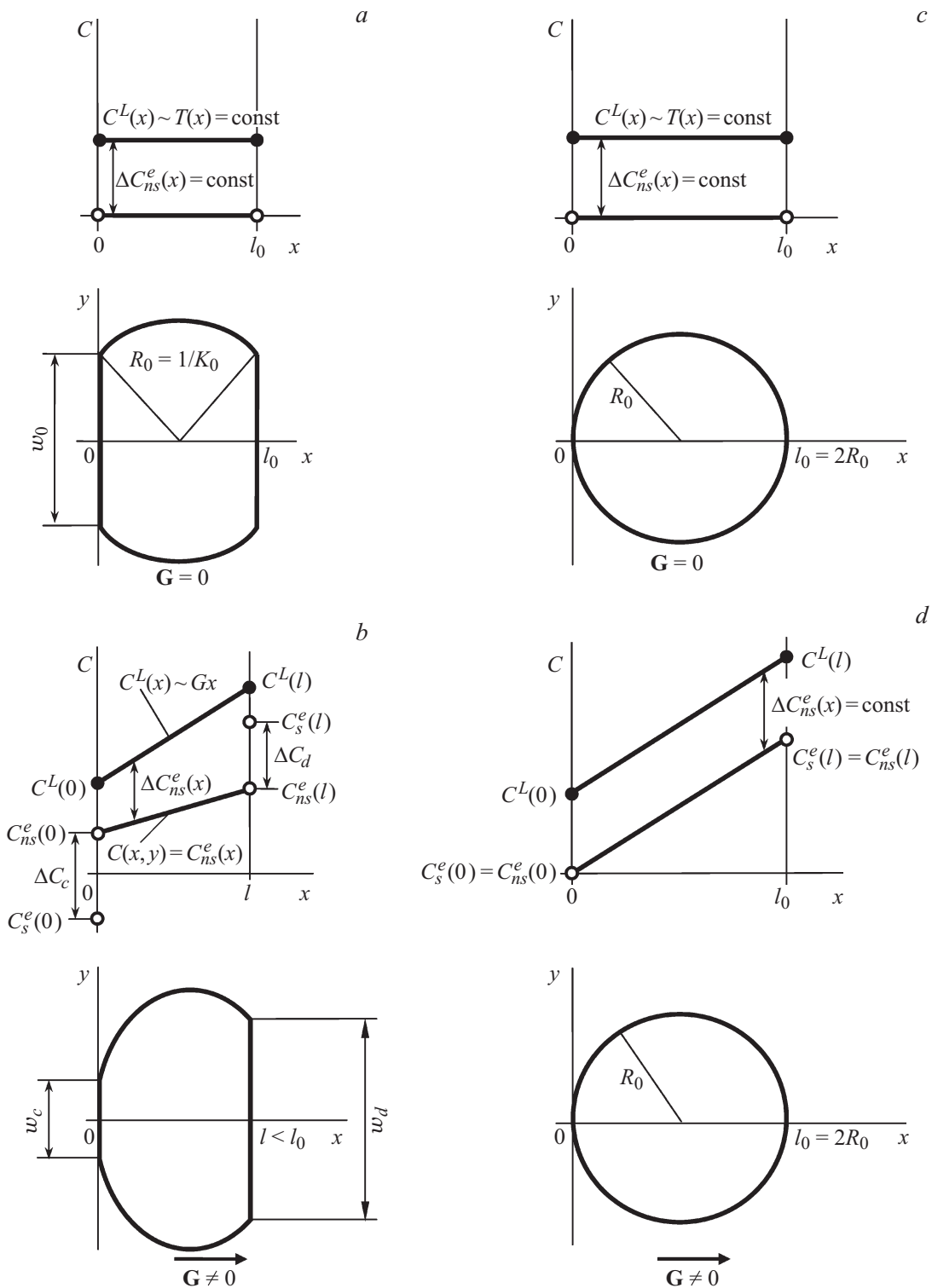


Рис. 2. Распределения ликвидусных $C^L(x)$, равновесных $C_s^e(x)$, $C_{ns}^e(x)$ и фактических $C(x, y)$ концентраций вещества твердой фазы в жидком цилиндрическом включении и соответствующие формы его поперечного сечения при отсутствии (*a, c*) и наличии (*b, d*) градиента температуры G в случае анизотропной (*a, b*) и изотропной (*b, d*) твердой фазы ($C_s^e(x)$ — равновесные концентрации на сингулярных участках межфазной границы при $x = 0$ и $x = l$; $C_{ns}^e(x)$ — равновесные концентрации на несингулярных участках межфазной границы при $0 \leq x \leq l$; $\Delta C_{ns}^e(x)$ — понижение ликвидусной концентрации на несингулярном участке межфазной границы, обусловленное прямым эффектом Гиббса–Томсона).

концентрации кремния постоянны вдоль межфазной границы, а истинные в любой точке жидкой фазы равны им. Исходя из такого распределения равновесных концентраций и используя выражения (1) и (2а) применительно к рассматриваемой геометрии системы, на основе обратного эффекта Гиббса–Томсона можно построить равновесную форму поперечного сечения цилиндрического включения, представленную на рис. 2, а. Как видно из этого рисунка, при сделанных допущениях, включение ограничено двумя сингулярными участками шириной w_0 и двумя несингулярными участками с кривизной K_0 .

Рассмотрим теперь, как изменится форма сечения включения при появлении в жидкой фазе однородного и постоянного во времени градиента температуры \mathbf{G} , перпендикулярного сингулярным участкам межфазной границы. Для определенности будем полагать, что на сингулярных гранях процессы кристаллизации (растворения) могут протекать по механизму двумерного зародышеобразования, т.е. при наличии критического пересыщения $\Delta C_c > 0$ (недосыщения $\Delta C_d < 0$), а на несингулярных участках процессы кристаллизации (растворения) возможны при сколь угодно малом пересыщении (недосыщении).

Неоднородное распределение температуры вдоль межфазной границы, обусловленное приложенным градиентом температуры \mathbf{G} , приведет к нарушению условий равновесия во всех точках межфазной границы. В связи с тем, что более высокой температуре соответствует (согласно линии ликвидус для системы Si–Al) более высокая ликвидусная концентрация, в объеме жидкой фазы возникнет диффузионный поток кремния, направленный от более нагретых участков межфазной границы к менее нагретым. При этом диффузионный массоперенос будет поддерживать процесс растворения на более нагретых участках границы и процесс кристаллизации на менее нагретых. Однако, поскольку для возникновения и протекания межфазного процесса на несингулярных участках межфазной границы требуется гораздо меньшее пересыщение (недосыщение), чем на сингулярных участках, диффузионный массоперенос приведет к увеличению площади несингулярных участков межфазной границы и соответственно к сокращению ширины сингулярного участка w_c ($w_c < w_0$) на менее нагретой части межфазной границы. На более нагретой части межфазной границы будет наблюдаться обратная ситуация — уменьшение площади несингулярных участков и расширение за счет этого размера сингулярного участка межфазной границы w_d ($w_d > w_0$).

Уменьшение размера (площади) менее нагретого сингулярного участка в соответствии с (2а) приведет к понижению равновесной концентрации $C_s^e(0)$ и, следовательно, увеличению пересыщения $C(0, y) - C_s^e(0) = C_{ns}^e(0) - C_s^e(0)$ на этом участке (рис. 2, б). Его размер будет сокращаться до тех пор, пока пересыщение на нем не достигнет критического для образования двумерных зародышей значения ΔC_c , после чего он начнет перемещаться вместе с несингулярными участками в на-

правлении градиента температуры. Очевидно, чем сильнее затруднен процесс кристаллизации на сингулярном участке (т.е. чем больше ΔC_c), тем в большей степени сократится его размер (площадь).

Расширение более нагретого сингулярного участка приведет (согласно (2а)) к повышению равновесной концентрации $C_s^e(l)$ и увеличению за счет этого (по абсолютной величине) недосыщения $C(l, y) - C_s^e(l) = C_{ns}^e(l) - C_s^e(l)$ на нем до критического значения ΔC_d ($\Delta C_d < 0$), которое обеспечит необходимую скорость растворения (рис. 2, б).

Наряду с изменением размеров сингулярных участков происходит изменение кривизны в разных точках несингулярного участка межфазной границы: кривизна более нагретых несингулярных участков границы возрастает (по сравнению с K_0), а менее нагретых — снижается, что, с одной стороны, стимулирует увеличение пересыщений (недосыщений) на сингулярных участках межфазной границы [4] и, следовательно, их движение, а с другой — замедляет движение несингулярных участков за счет снижения градиента истинных $C(x, y)$ и равновесных $C_{ns}^e(x)$ [$C(x, y) = C_{ns}^e(x)$] концентраций и соответственно диффузионного потока в жидкой фазе (рис. 2, б). В результате устанавливается согласованное движение всех точек межфазной границы, так что форма сечения включения перестает изменяться и становится стационарной, но при этом существенно отличается от равновесной формы (рис. 2, б).

Экспериментально наблюдаемая форма сечения мигрировавшего в пластине Si (в направлении $\langle 111 \rangle$) цилиндрического включения состава Si–Al, представленная на рис. 3, действительно имеет перечисленные выше особенности: размер сингулярного участка фронта растворения w_d значительно превышает размер сингулярного участка фронта кристаллизации w_c ; кривизна несингулярной части межфазной границы максимальна на стыке с сингулярным участком фронта растворения и минимальна на стыке с сингулярным участком фронта кристаллизации.

Отклонение формы сечения от равновесной вызвано необходимостью достижения критического пересыщения ΔC_c на менее нагретом сингулярном участке границы, определяемого в виде [4]:

$$\Delta C_c = \gamma_{ns} k (2(1 - c^2)^{1/2} w_c^{-1} - K_c),$$

за счет уменьшения его размера w_c и кривизны K_c примыкающих к нему несингулярных участков и достижения критического недосыщения ΔC_d на более нагретом сингулярном участке границы, определяемого в виде [4]

$$\Delta C_d = \gamma_{ns} k (2(1 - c^2)^{1/2} w_d^{-1} - K_d),$$

за счет увеличения его размера w_d и кривизны K_d примыкающих к нему несингулярных участков (k — коэффициент пропорциональности).

Таким образом, рассмотренный выше процесс массопереноса протекает с отрицательной обратной связью:

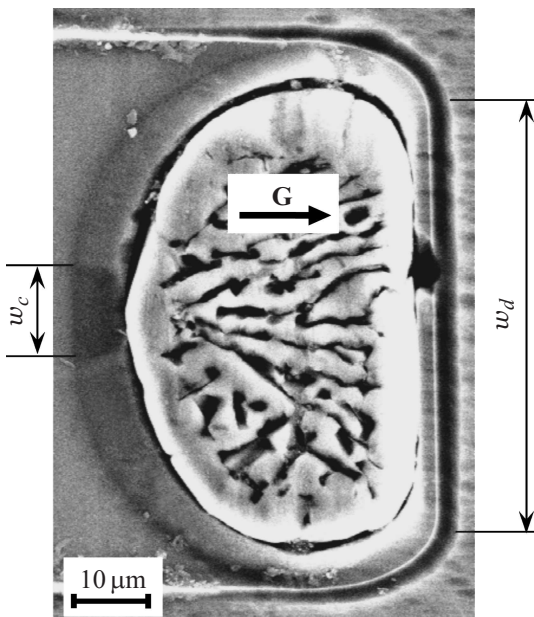


Рис. 3. Экспериментально наблюдаемая форма поперечного сечения жидкого цилиндрического включения состава Si–Al, мигрирующего в кристалле Si вдоль кристаллографического направления $\langle 111 \rangle$ (w_c, w_d — размеры сингулярных участков межфазной границы на фронте кристаллизации и растворения соответственно).

движущая сила, связанная с капиллярными эффектами и вызывающая изменение формы межфазной границы, со временем исчезает. Распределение концентрации $C(x, y)$ в жидкой фазе становится плоским, градиент концентрации во всех точках объема жидкой фазы — одинаковым, а массоперенос — стационарным. При этом форма межфазной границы изменяется (по сравнению с равновесной) из-за изменений равновесных концентраций, вызванных внешним воздействием на систему и наличием межфазных ограничений на сингулярных участках межфазной границы. В этом с нашей точки зрения и состоит обратный эффект Гиббса–Томсона. Подчеркнем, что критическое пересыщение (недосыщение) образования двумерных зародышей зависит только от межфазной кинетики и является независимым от капиллярных эффектов параметром.

Следует отметить, что в гипотетическом случае полностью изотропной межфазной поверхностной энергии и межфазной кинетики, когда межфазная граница представляет собой атомно-шероховатую поверхность, для движения участков которой не требуется пересыщения (недосыщения), форма сечения включения соответствует окружности как в случае термодинамического равновесия (рис. 2, *c*), так и при наличии градиента температуры (рис. 2, *d*). Однако этот вывод также является следствием обратного эффекта Гиббса–Томсона.

Интересно, что величина обратного эффекта Гиббса–Томсона, т. е. степень искажения равновесной формы для

включения жидкой фазы раствора или раствора в расплаве, возрастает с увеличением размера включения, в то время как величина прямого эффекта Гиббса–Томсона заметна только при очень малых размерах. Связано это различие с тем, что в случае обратного эффекта Гиббса–Томсона пересыщение на сингулярных участках межфазных границ определяется независимым фактором — кинетикой межфазных процессов (критическим пересыщением образования двумерных зародышей или пересыщением, необходимым для реализации механизма роста (растворения) на винтовых дислокаций). Для компенсации этих пересыщений нужны достаточно большие значения кривизны несингулярных участков межфазной границы и большие изменения размеров сингулярных участков. Включения больших размеров в равновесии имеют относительно малую кривизну несингулярных участков межфазных границ, что и приводит к относительно большим изменениям их формы за счет обратного эффекта Гиббса–Томсона.

По-видимому, обратный эффект Гиббса–Томсона проявляется в более широком круге явлений и процессов, чем рассмотрено в настоящем сообщении.

Список литературы

- [1] Современная кристаллография (в четырех томах). Том 3. Образование кристаллов. Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С. и др. М.: Наука, 1980. 407 с.
- [2] Perez M. // Scripta Mater. 2005. Vol. 52. P. 709–712.
- [3] Gabrisch H., Kjeldgaard L., Johnson E., Dahmen U. // Acta Mater. 2001. Vol. 49. P. 4259–4269.
- [4] Garmashov S.I., Gershanov V.Yu. // J. Cryst. Growth. 2009. Vol. 311. P. 413–419.