

Ю.С. Білогородський, А.С. Шірінян

Розмірно-індукований гістерезис в кінетиці фазових перетворень першого роду в нанодисперсних системах

Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького, 81, бульв. Шевченко, Черкаси, 18031, Україна

В роботі досліджено еволюцію ансамблю нанопорошинок заліза, в яких можуть відбуватися поліморфні перетворення при термоцикуванні. Показано, що в кінетиці повинен спостерігатися розмірно-індукований гістерезис. Критерій фазового перетворення та статистичне узагальнення отриманих результатів дозволяють ввести поняття критичного перегріву і критичного переохолодження та використати відповідні апроксимаційні формули для різних шляхів еволюції системи, що перетворюється.

Ключові слова: перетворення заліза, термоцикування порошку, розмірно-індукований гістерезис, апроксимаційні формули, ширина петлі гістерезису.

Стаття постуила до редакції 01.06.2008; прийнята до друку 15.12.2009.

I. Вступ

Багатьом фізичним системам притаманне явище гістерезису. Серед матеріалів, що демонструють гістерезисні явища, наночастинки мають особливе значення в наслідок широкого практичного застосування.

Особливість наносистеми полягає в тому, що кількість атомів на поверхні і їх кількість в об'ємі є співрозмірними. Цей факт призводить до зміни багатьох фізико-хімічних властивостей: зміни електричної провідності, магнітної проникності, температури фазового перетворення, існування метастабільних фаз в наноматеріалах, зміни температури плавлення тощо [1-5].

За рахунок зв'язків між структурою і властивістю матеріалу стає можливим прогнозування і керування його властивостями. Таке дослідження є предметом фізики і хімії твердого тіла з погляду термодинаміки і з позицій фізико-хімічної кінетики і технології виготовлення таких матеріалів.

У багатьох випадках особливо актуальними є завдання відтворення повторюваності результатів циклічності. Наприклад, для забезпечення функціонування елементів електронної пам'яті. В останніх основним елементом є залізо, а явищем, що застосовується є магнітний гістерезис.

У нашій роботі ми покажемо, що може існувати також розмірно-індукований температурний гістерезис, який ґрунтується на фундаментальних властивостях матеріалу і розмірному ефекті і може бути застосований аналогічно до того, як

використовується магнітний гістерезис ферромагнітних середовищ. Для цього буде розглянута еволюція порошку заліза, в якому може спостерігатися фазовий перехід першого роду.

Відомо, що кристалічне залізо може існувати в трьох основних модифікаціях: α -фаза (оцк) для температур $T < 1184$ К, γ -фаза (гцк) в інтервалі температур 1184 К $< T < 1665$ К, δ -фаза (часто позначають як α -фаза, оцк) для температур $T > 1665$ К [6-7].

Якщо змінювати температуру нанопорошку, то можна досягти ситуації, коли енергетичний стан частинок нанопорошку заліза стане метастабільним по відношенню до фазового переходу першого роду. У таких випадках може мати місце поліморфне фазове перетворення α -Fe \rightarrow γ -Fe або навпаки.

Надалі ми обмежимося аналізом поліморфних α -Fe \rightarrow γ -Fe перетворень відносно великих частинок порошку заліза, де кількість атомів у системі близько 10^3 - 10^7 і можна застосувати термодинамічний опис. Такі умови виконуються для металевих частинок з розмірами, що перевищують 2 нм.

Робота складається з трьох частин: вступу, моделі поліморфного фазового перетворення (яка включає аналіз термодинаміки α -Fe \rightarrow γ -Fe переходу для ізольованої наночастинки і кінетичне наближення для моделювання температурного циклювання нанопорошку в області фазового переходу) і результатів (які включають узагальнені залежності для ширини петлі отриманого гістерезису).

II. Модель

2.1. Мода фазового переходу

Розглянемо ансамбль ізольованих наночастинок Fe (рис. 1). Ізоляцію може бути досягнуто за допомогою інертного середовища (термостату), в якому знаходиться порошок, коли частинки не дотикаються одна одну. Для того, щоб мати змогу інтерпретувати поведінку експериментального ансамблю, ми припускаємо, що наночастинки характеризуються монодисперсними розподілом. Тобто, кожна частинка порошку має однакову кількість атомів заліза. Розгляд немонодисперсного розподілу за розміром не повинен змінити якісно явище, яке тут розглядається [8].

Розглянемо спочатку можливі зміни для кожної окремої наночастинки порошку (рис. 1). Припустимо, що кожна частинка порошку існує спочатку як α -фаза, а потім переводиться в метастабільну область (скажімо, α -фаза є стійкою при низьких температурах, тоді як γ -фаза – при високих). Якщо має місце $\alpha \rightarrow \gamma$ фазовий перехід, то можливі фазові переходи у різні конфігурації нових фаз в середині частинки. Морфологія переходу залежить від конкретних значень величини поверхневої енергії. Для заліза: $\sigma_{\alpha\gamma} + \sigma_{\gamma} \approx \sigma_{\alpha}$ (в умовах механічної рівноваги форма зародка і частинки повинні бути сферично симетричні).

Одиничний зародок нової фази може сформуватись гетерогенно (шлях 012 на рис. 2 за модою а) або гомогенно (шлях 012 на рис. 2 за модою б).

Аналіз поверхневих енергій показує, що наночастинці заліза термодинамічно вигідно зазнавати прямого фазового перетворення за модою а і відповідним шляхом 012 (рис. 2), а при зворотному процесі – за шляхом 234 (рис. 2). Появу зародка γ -фази згідно моди б (рис. 2) можна пояснити існуванням кінетичних обмежень на еволюцію системи нанопорошків за модою а. Саме тому можливість перетворення за модою б (рис. 2) буде розглянуто також.

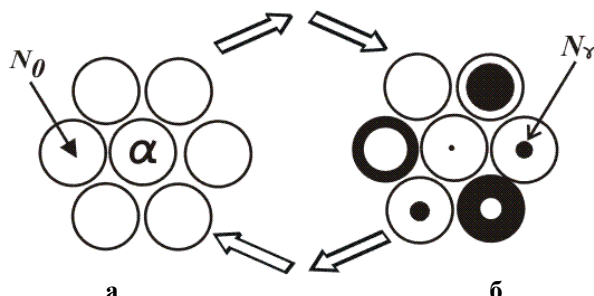


Рис. 1. (а) – ансамбль початкових однофазних наночастинок заліза, які складаються з N_0 атомів заліза перед перетворенням, (б) – ті ж частинки в двофазному $\alpha+\gamma$ стані після утворення зародка нової фази заліза з кількістю N_γ атомів γ -Fe фази.

Для цілісної картини, ми можемо врахувати всі можливості для фазового утворення нової фази і розглянути загальну ситуацію перетворення порошку

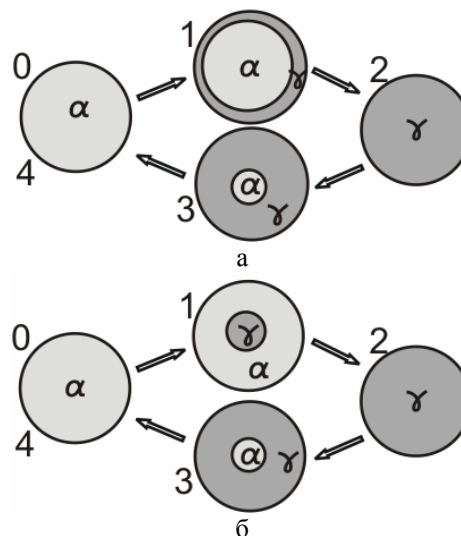


Рис. 2 Схематичне представлення двох різних мод утворення зародку для повного температурного циклу 01234 в одній частинці порошку: (мода а) – гетерогенне утворення зародку γ -фази на поверхні α -фази частинки у процесі прямого фазового переходу 012 і гомогенного утворення α -фази в середині γ -фази частинки при зворотному фазовому переході 234; (мода б) – гомогенне утворення зародка γ -фази всередині частинки в процесі прямого фазового переходу 012 і гомогенного утворення α -фази в середині γ -фазної частинки в зворотному фазовому переході 234.

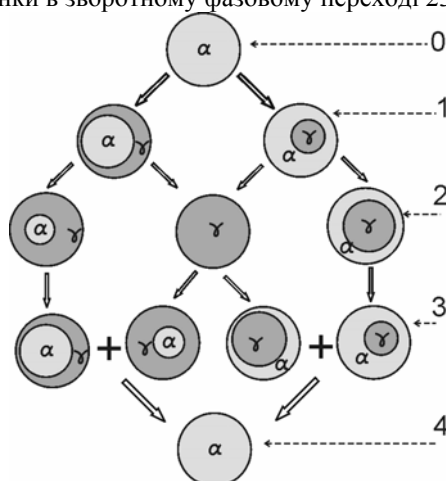


Рис. 3 Загальне уявлення про можливі способи утворення нової фази для повного температурного циклу 01234 в нанопорошку, коли кожна частинка має дві можливості для утворення зародку нової фази: гомогенне утворення в середині частинки і гетерогенне утворення на поверхні. 012 – нагрівання порошку: 01 – два можливих шляхи прямого переходу, 12 – результат прямих переходів (повністю перетворені γ -фазні частинки і неповністю перетворені $\alpha+\gamma$ -фазні частинки). 234 – охолодження порошку: 23 – різні альтернативи нових шляхів зворотного перетворення, 34 – завершення циклу.

(рис. 3), коли стають можливими одночасні гомогенне і гетерогенне утворення зародку нової фази.

В наступному аналізі приймається спрощення про неможливість змінювати стан гомогенної конфігурації (наприклад α -фаза в середині γ -фазної частинки) з ненульовим розміром зародка нової фази безпосередньо до гетерогенної конфігурації (α -фаза в середині γ -фазної частинки) і навпаки. Таке припущення є кінетичним обмеженням, справедливим для випадків, коли час зміни конфігурації (гомогенна конфігурація \rightarrow гетерогенна конфігурація) є набагато більшим ніж час зменшення або збільшення зародків за розмірами.

У наступному ми дослідимо три випадки, коли кожна частинка нанопорошку проходить:

- шлях еволюції 01234 за модою а (рис. 2),
- шлях 01234 за модою б (рис. 2)
- шлях 01234 для комбінованої моди (рис. 3).

2.2. Термодинамічна модель утворення нової фази в одній частинці.

Розглянемо зміну енергії однієї наночастинки, зв'язану з результатом утворення зародку γ -фази в α -фазі при поліморфному перетворенні заліза в процесі зміни температури.

Оцінимо термодинамічний потенціал Гіббса для відповідного переходу. Наші міркування засновані на обчисленні температурної зміни термодинамічного потенціалу Гіббса $G(T)$ в умовах постійного тиску. Нехай N_0 – кількість атомів в одній частинці. За фіксованої температури T , повну енергію G_ω початкової α -фазної наночастинки можна виразити таким чином

$$G_\alpha = N_0 g_\alpha + f_\alpha N_0^{2/3} \sigma_\alpha. \quad (1)$$

У цьому виразі g_α – густина потенціалу Гіббса α – фази (енергія на один атом), σ_α – питома поверхнева енергія (на атом), $f_\alpha N_0^{2/3}$ – кількість поверхневих атомів, f_α – фактор форми.

Запишемо потенціал Гіббса для наночастинки, яка повністю перетворена в γ -фазу:

$$G_\gamma = N_0 g_\gamma + f_\gamma N_0^{2/3} \sigma_\gamma, \quad (2)$$

де індекс γ відповідає γ -фазі.

Потенціал Гіббса для нових двофазних $\alpha+\gamma$ конфігурацій буде визначатись наступним чином:

для гетерогенного утворення (конфігурація 1 або 3 за модою а на рис. 2) зародку –

$$G_{ht} = N_\alpha g_\alpha + N_\gamma g_\gamma + f_\gamma N_0^{2/3} \sigma_\gamma + f_\alpha N_\alpha^{2/3} \sigma_\alpha; \quad (3.a)$$

для гомогенного утворення (конфігурація 1 на рис. 2 мода б) зародку –

$$G_{hm} = N_\alpha g_\alpha + N_\gamma g_\gamma + f_\alpha N_0^{2/3} \sigma_\alpha + f_\gamma N_\gamma^{2/3} \sigma_\alpha. \quad (3.b)$$

Тут N_α і N_γ – кількість атомів α - і γ -фази відповідно; g_γ – густина об'ємної енергії γ -фази (енергія на атом); σ_α – поверхнева енергія на межі α -фази і γ -фази. Необхідно врахувати закон збереження речовини в даній системі:

$$N_\alpha + N_\gamma = N_0. \quad (4)$$

Зміна термодинамічного потенціалу Гіббса $\Delta G(N_\gamma, T)$, пов'язана з утворенням нового зародку, є сумою об'ємної рушійної сили $g_\gamma - g_\alpha$ для фазового переходу і поверхневої енергії. Для гетерогенного утворення (конфігурація 1 або 3 на рис. 2 мода а) зародку:

$$\Delta G(N_\gamma, T) = \Delta G_{ht}(N_\gamma, T) = G_{ht} - G_\omega \quad (5.a)$$

тоді як для гомогенного утворення (конфігурація 1 на рис. 2 мода б) зародку нової фази зміна енергії в одній частинці порошку запишеться у вигляді:

$$\Delta G(N_\gamma, T) = \Delta G_{hm}(N_\gamma, T) = G_{hm} - G_\alpha. \quad (5.b)$$

Для кількісного аналізу переходу потрібно знати температурну залежність параметрів перетворення.

2.3. Кінетична модель еволюції параметрів за модами а і б.

Перехід від аналізу властивостей окремих наночастинок до властивостей нанопорошку потребує статистичного підходу для опису.

Розглянемо нерівноважну функцію розподілу зародків за розмірами. Нехай $f(N_\gamma, t)$ – кількість зародків нової фази, що складаються з атомів N_γ у момент часу t . Оберемо режим зміни температури термостату, в якому знаходиться порошок. Температура змінюватиметься з часом за лінійним

законом $T = T(t) = T_0 + \left| \frac{dT}{dt} \right| \cdot t$. Еволюція в часі

ансамблю кластерів нової фази, сформованих процесами утворення зародка і росту, описуватиметься кінетичним рівнянням типу “master equation”:

$$\frac{\partial f(N_\gamma, t)}{\partial t} = f(N_\gamma - 1, t) \cdot v_+(N_\gamma - 1) + f(N_\gamma + 1, t) \cdot v_-(N_\gamma + 1) - f(N_\gamma, t) \cdot (v_+(N_\gamma) + v_-(N_\gamma)). \quad (6)$$

Тут $v_+(N_\gamma) \equiv v_+(N_\gamma, T)$, $v_-(N_\gamma) \equiv v_-(N_\gamma, T)$ – частоти приєднання атомів до зародка нової фази розміру N_γ і від'єднання, відповідно. Частоти взаємозв'язані за співвідношенням:

$$v_-(N_\gamma, T) = v_+(N_\gamma, T) \cdot \exp\left(\frac{\Delta G(N_\gamma, T) - \Delta G(N_\gamma - 1, T)}{kT}\right). \quad (7)$$

У подальшому аналізі ми приймаємо для величини $v_+(N_\gamma)$ залежність, що відповідає поверхнево-контрольованому процесу: $v_+(N_\gamma) = B \cdot N_\gamma^{2/3}$. Тут B – це константа матеріалу і залежить від форми зародка і механізмів зародкоутворення. Величину B можна оцінити через квантово-механічну частоту коливань фононів $k_B T/h$,

де k_B – постійна Больцмана, h – постійна Планка. Підстановка $v_+(N_\gamma) = B \cdot N_\gamma^{2/3}$ в рівняння (6) дозволяє перейти до нової безрозмірної змінної для часу: $\tau = B \cdot t$, $d\tau = B \cdot dt$. $[B] = \text{сек}^{-1}$. Тоді $T = T_0 + \nu \cdot \tau$, а швидкість зміни температури $\nu = \left| \frac{dT}{d\tau} \right|$ матиме розмірність кельвін: $[\nu] = [dT]/[d\tau] = [dT]/[dt] \cdot [dt]/[d\tau] = [dT]/[dt] \cdot 1/[B] = K$.

Закон збереження кількості частинок у нанопорошку дає граничні умови для $f(N_\gamma, t)$, де зроблено припущення про те, що в одній частинці нанопорошку може з'явитися тільки один зародок

нової фази:

$$f(N_{min}, \tau) = Z - \sum_{N_\gamma=N_{min}+1}^{N_{max}} f(N_\gamma, \tau),$$

$$f(N_\gamma, \tau = 0) = \begin{cases} Z, & N_\gamma = N_{min} \\ 0, & N_\gamma \neq N_{min} \end{cases} \quad (8)$$

Величина N_{min} представляє собою мінімальну кількість атомів у зародку γ -фази, $N_{max} = N_0$ – максимально можлива кількість атомів в кожній частинці, Z – кількість частинок у нанопорошку (співпадає з максимальною кількістю зародків). Рівняння (6) на правій границі (для N_{max}) має вигляд:

$$\frac{\partial f(N_{max}, t)}{\partial t} = f(N_{max} - 1, t) \cdot v_+(N_{max} - 1) - f(N_{max}, t) \cdot v_-(N_{max}). \quad (9)$$

З енергетичної точки зору поява двох нових поверхонь розділу фаз (під час народження двох зародків) в порівнянні з появою однієї (при появі одного зародка нової фази) буде менш імовірною. Згідно теорії зародкоутворення, імовірність перетворення p залежить від енергетичного бар'єру зародкоутворення ΔG^* експоненціально: $p \sim \exp(-\Delta G^*/kT)$. Одночасна поява двох зародків в одній частинці буде менш імовірною подією, оскільки в цьому випадку бар'єр зародкоутворення буде більший.

Головне завдання представленої кінетичної моделі полягає в знаходженні і описі поведінки таких параметрів, які можна було б визначати експериментально. Однією з таких величин в нашому

випадку буде об'ємна частка перетвореної фази ρ :

$$\rho = \frac{\sum_{N_\gamma=N_{min}+1}^{N_{max}} N_\gamma \cdot f(N_\gamma, \tau)}{N_0 Z} \quad (10)$$

Введемо рівноважну функцію розподілу за розміром $f_{eq}(N, t)$, рівну кількості зародків нової фази, що складаються з N_γ атомів при температурі T .

У рівновазі, коли температура T фіксована, в нанопорошку деякі частинки будуть знаходитись в однофазних станах, деякі – в двофазних станах. Відповідну кількість частинок $f_{eq}(N, T)$ можна знайти за розподілом Больцмана у статистичному розумінні:

$$f_{eq}(N, \tau) = \frac{Z}{\sum_{N=N_{min}}^{N_{max}} \exp(-\Delta G(N, T)/kT)} \cdot \exp(-\Delta G(N, T)/kT). \quad (11)$$

Рівноважне значення для об'ємної частки ρ нової фази при будь-яких фіксованих T можна знайти згідно формули (10), підставляючи (5.а) або (5.б) для відповідної моди:

$$\rho_{eq} = \frac{\sum_{N=N_{min}}^{N_{max}} N \cdot f_{eq}(N, \tau)}{N_0 Z} \quad (12)$$

Таким чином, ми покажемо еволюцію об'ємної частки перетвореної фази ρ за формулою (10) в процесі термодифузії з постійною швидкістю ν для різних розмірів N_0 частинок порошку і різних параметрів системи.

Процес фазового перетворення в умовах змінної зовнішньої температури є структурною релаксацією, пов'язаною з бажанням системи повернутися до рівноважного стану. Під час такого процесу може виділятися або поглинатися енергія, яка може спричинити іонізацію атомів, саморозігрів,

люмінесценцію чи випромінювання.

В неізотермічних умовах зміна зовнішньої температури може дати фактично нелінійний закон зміни температури (з різною швидкістю нагрівання і охолодження на різних інтервалах температур). Відповідний опис ступінню перетворення ρ , з врахуванням названих факторів, значно ускладнюється необхідністю розрахунку рівнянь теплопровідності з наявними джерелами і стоками тепла. Така задача відповідає випадку скінченного термостату і скінченої швидкості теплопередачі і буде розглянута в окремому дослідженні. В нашому випадку вважається, що вплив теплоти фазового переходу $\Delta G(N_\gamma, T)$ на температуру несуттєвим (само розігрів відсутній).

В багатьох експериментах (наприклад, диференціальна скануюча калориметрія DSC) можна визначити енергетичний вихід реакції. Для цього оцінимо для нашої задачі енергетичний вихід фазового перетворення за формулою:

$$Q = \sum_{N_\gamma=N_{min}}^{N_{max}} \Delta G(N_\gamma, T) \cdot f(N_\gamma, \tau).$$

Потужність джерел і стоків тепла буде визначатися як:

$$\frac{dQ}{d\tau} = \frac{\sum_{N_\gamma=N_{min}}^{N_{max}} \Delta G(N_\gamma, T) \cdot f(N_\gamma, \tau)}{d\tau},$$

$$\frac{dq}{d\tau} = \frac{\sum_{N_\gamma=N_{min}}^{N_{max}} \Delta G(N_\gamma, T) \cdot f(N_\gamma, \tau)}{Z \cdot d\tau}. \quad (13)$$

Тут $q = \frac{Q}{Z}$ є питомою енергією реакції (на одну

частинку порошку), $\frac{dq}{d\tau}$ є питомою потужністю.

2.4. Параметри системи Fe

Обчислення були реалізовані для наступного набору параметрів: $N_{min}=2$; $Z=10^{10}$; $k=1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж·К⁻¹, $n=8.58 \cdot 10^{28}$ м⁻³; $\sigma_{\gamma\alpha}=4 \cdot 10^{-2}$ Дж·м⁻², $\sigma_\alpha=2.21$ Дж·м⁻², $\sigma_\gamma=2.17$ Дж·м⁻², $f=2.486 \cdot 10^{-19}$ м², $V=10^{11}$ сек⁻¹. Швидкість циклування задавалася в інтервалах від $\nu=8 \cdot 10^{-14}$ К до $\nu=8 \cdot 10^{-16}$ К і була постійною для кожного експерименту (для обраного значення V цьому відповідає інтервал швидкості зміни температури в середньому від $8 \cdot 10^{-3}$ до $8 \cdot 10^{-5}$ К/сек).

Температурну залежність об'ємної рушійної сили α -Fe \rightarrow γ -Fe поліморфного перетворення можна апроксимувати параболою на підставі даних [6-7]:

$$\Delta g = g_{\alpha\gamma} - g_{\alpha\alpha} = -0.00365 \cdot kT^2 - 10.3952 \cdot kT + k \cdot 7191.1424 \text{ Дж.}$$

У роботі ми обмежилися циклуванням температури в околі перетворення нескінченного зразка $T_\infty=1184$ К: в інтервалі 1050-1400К.

III. Розмірно-індукований температурний гістерезис

3.1. Мода а (рис. 2)

Розрахована нами еволюція об'ємної частки нової фази і потужність джерел і стоків тепла для α -Fe \rightarrow γ -Fe \rightarrow α -Fe перетворення при термоциклуванні дають відтворювані цикли (рис. 4).

Цикл по температурі 1050К \rightarrow 1400К \rightarrow 1050К приводить до циклу по ρ – шлях еволюції 0123450 (рис. 4а). Тут: 01 – пересичений однофазний стан α -Fe нанопорошку; 12 – фазове перетворення порошку від однофазних α -Fe станів в точці 1 до двофазних станів (α -Fe+ γ -Fe); 23, 34 – переохолоджені і/або перегріті (γ -Fe) стани і двофазні (α -Fe+ γ -Fe) стани; 450 – зворотне перетворення до однофазного α -Fe стану.

Як бачимо з рисунку 4б перетворення характеризується не монотонною в часі температурною залежністю теплоти реакції: на ділянках 123 перетворення є екзотермічним (з виділенням тепла в термостат), на ділянках 145

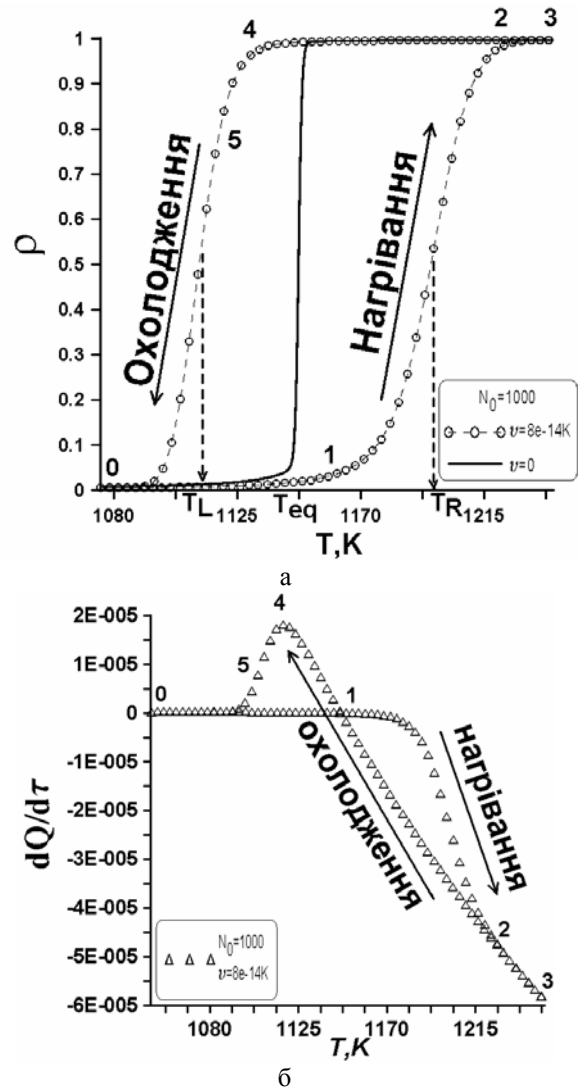


Рис. 4. (а) – петля розмірно-індукованого температурного гістерезису поліморфного перетворення порошку Fe за постійної швидкості циклування $\nu=8 \cdot 10^{-14}$ К температури і фіксованому розмірі частинок порошку $N_0=1000$. $T_L=1111$ К, $T_R=1195$ К, $T_{eq}=1147$ К. (б) – потужність теплоти фазового перетворення $dQ/d\tau$ під час термоциклування.

перетворення є ендотермічним (з поглинанням тепла від термостату).

Оберемо в якості критерію перетворення частинок порошку умову $\rho=0.5$, коли половина частинок зазнала перетворення. Ця умова визначить відповідні температури перетворення під час циклування – прямого перетворення T_R і зворотного T_L . Якщо ми перестанемо змінювати температуру і зафіксуємо її, то розв'язок рівняння (1) повинен співпасти з рівноважним розподілом, а величина ρ набуде відповідного рівноважного значення ρ_{eq} за фіксованої T . Відповідна умова $\rho_{eq}=0.5$ тоді характеризує температуру перетворення T_{eq} , що відповідає рівноважному розподілу (рис. 4а). За цією модою спостерігається зменшення ширини гістерезису до нуля, якщо швидкість зміни

температури прямує до нуля. Обраний критерій фазового перетворення дозволить знайти:

- ефективну ширину петлі гістерезису $\Delta = (T_R - T_L)$;
- питому ширину петлі гістерезису $\delta = (T_R - T_L)/T_{eq}$;
- ступінь переохолодження системи $\delta_L = (T_{eq} - T_L)/T_{eq}$;
- ступінь перегріву системи $\delta_R = (T_R - T_{eq})/T_{eq}$.

Наш статистичний аналіз для порошоків різного розміру показує тенденцію до зменшення величини δ із зменшенням розміру системи (рис. 5).

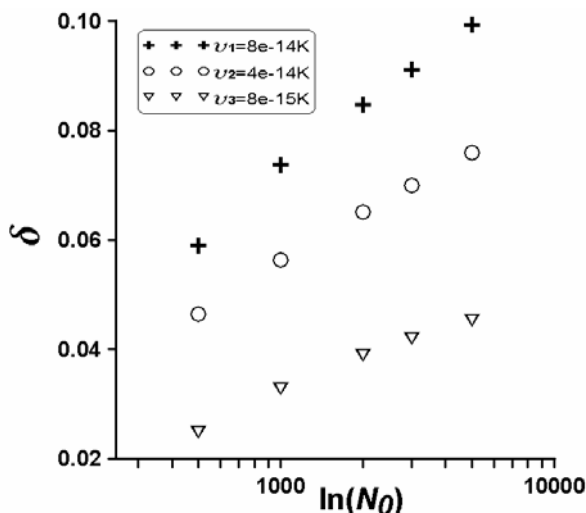


Рис. 5. Залежність питомої ширини гістерезису $\delta = (T_R - T_L)/T_{eq}$ під час перетворення порошку заліза за модою а (рис. 2) в залежності від розмірів частинок нанопорошку і швидкостей. Чим більшими є частинки порошку і швидкості температурного циклування, тим більшою є ефективна ширина гістерезису. Наявність гістерезису характеризує нерівноважну поведінку системи, що зазнає фазового перетворення.

3.2. Мода б (рис. 2).

Нами розрахована залежність об'ємної частки нової фази від температури для перетворення по кінетичному шляху 01234 за модою б. Рис. 6 показує існування гістерезису, який обумовлений термодинамікою несиметричних механізмів фазового перетворення у нанопорошку. Гістерезис за даною модою не зникає у разі зменшення швидкості термоциклування до нуля, а прямує до певної ширини.

Цікавою виявляється поведінка ширини петлі $\Delta = (T_R - T_L)$ такого гістерезису за різних швидкостей циклування в залежності від розмірів частинок (рис. 7). Тут можна розрізнити випадки великих швидкостей і малих швидкостей. За достатньо великих швидкостей зміни температури, коли "переважає" кінетичний чинник, ширина петлі гістерезису є більшою для більших за розмірами нанопорошків. Цей результат співпадає з представленим результатом для моди а на рис. 2. У разі зменшення швидкості відбувається тенденція

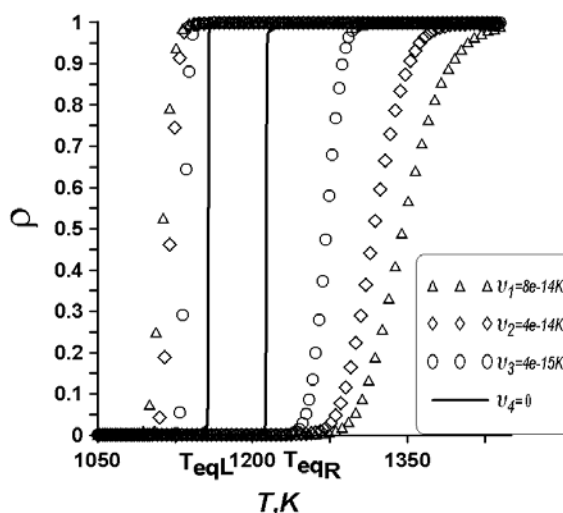


Рис. 6. Гістерезис за модою б: петлі для нанопорошку з розміром частинок $N_0=3000$ для різних швидкостей при перетворенні за модою б. Суцільна крива ρ відповідає рівноважним значення ρ_{eq} , знайденим за формулами (11) і (12) при кожній фіксованій температурі. При зменшенні швидкості до нуля петля гістерезису не пропадає: температурам переходу відповідають значення $T_{eqR}=1154K$ (температура, коли рівноважне значення $\rho_{eq}=0.5$) для перетворення $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$ і $T_{eqL}=1230K$ (температура, коли рівноважне значення $\rho_{eq}=0.5$) для перетворення $\gamma\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$.

зворотна до описаного раніше гістерезису - великим розмірам частинок відповідає менша ширина петлі гістерезису, і навпаки меншим розмірам – більша ширина, що пов'язано з домінуючим впливом термодинамічних чинників перетворення.

3.3. Узагальнення статистичних даних для мод а і б рисунку 2.

Розглянемо ступені переохолодження і перегріву для різних мод і порівняємо отримані результати гістерезисних ліній (рис. 4-6) для обох мод (рис. 2) перетворення порошку заліза. Зауважимо, що згідно обраного критерію перетворення $\rho=0.5$, температура фазового переходу для моди а рис. 2 T_{eq} (рис. 4а) відповідає температурі перетворення за механізмом гомогенної нуклеації α -фази по зворотному шляху для моди б рис. 2, відповідна температуру якої позначена як T_{eqL} (рис. 6).

Позначимо також як T_{eqR} – температуру утворення γ -фази за модою б рис. 2, коли швидкість зміни температури рівна нулеві $\nu=0$ і половина порошку перетворилася ($\rho=0.5$).

Можна записати: для моди а рис. 2 – ступінь перегріву $\delta_R = (T_R - T_{eq})/T_{eq}$, ступінь переохолодження $\delta_L = (T_{eq} - T_L)/T_{eq}$; для моди б рис. 2 – ступінь перегріву $\delta_R = (T_R - T_{eqR})/T_{eqR}$, ступінь переохолодження $\delta_L = (T_{eqL} - T_L)/T_{eqL}$.

В результаті статистичних розрахунків авторів і аналітичних апроксимацій для цих величин було

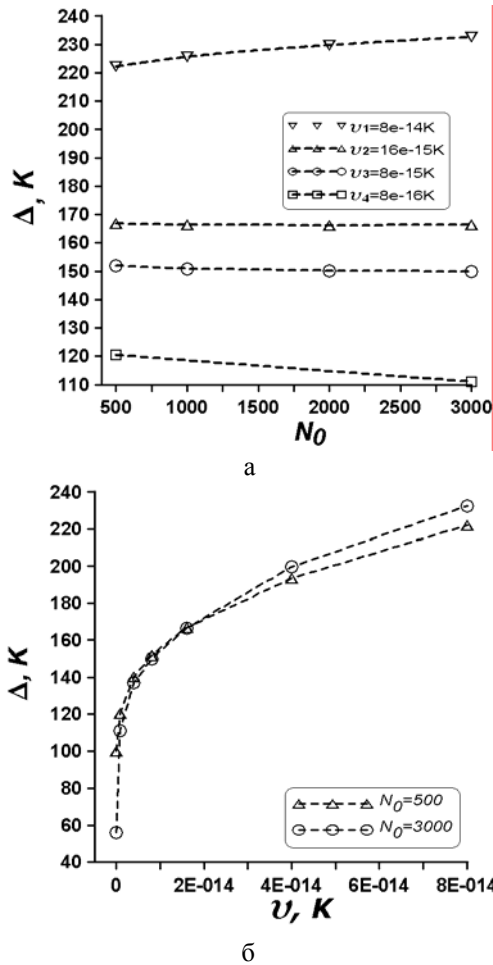


Рис. 7. Розмірна залежність ширини петлі гістерезису $\Delta = (T_R - T_L)$ нанопорошку заліза: (а) – залежність від розмірів наночастинок для різних швидкостей циклування; (б) – порівняння ширини петлі гістерезису для двох окремих розмірів частинок нанопорошку при різних швидкостях.

отримано наступні залежності.

Для моди

$$\delta_L = \ln\left(\frac{N_0}{a_1}\right) \cdot ((b_1 \cdot \nu)^{1/2} + c_1) + d_1,$$

$$\delta_R = \ln\left(\frac{N_0}{a_2}\right) \cdot ((b_2 \cdot \nu)^{1/3} + c_2) + d_2.$$

Для моди б рис.2:

$$\delta_L = \ln\left(\frac{N_0}{a_3}\right) \cdot ((b_3 \cdot \nu)^{1/2} + c_3) + d_3,$$

$$\delta_R = \ln\left(\frac{N_0}{a_4}\right) \cdot ((b_4 \cdot \nu)^{2/7} + c_4) + d_4.$$

Тут значення констант є такими: $a_1=11$, $b_1=2.86 \cdot 10^8 K$, $c_1=7.25 \cdot 10^{-8}$; $d_1=-3 \cdot 10^{-3}$; $a_2=12$, $b_2=2.89 \cdot 10^4 K$, $c_2=0$, $d_2=0$; $a_3=2$, $a_4=11$, $b_3=1.69 \cdot 10^4 K$, $c_3=7.25 \cdot 10^{-8}$; $d_3=-3 \cdot 10^{-3}$; $a_4=5$, $b_4=2.8 \cdot 10^5 K$, $c_4=0$, $d_4=0$.

3.4. Комбінований випадок (рис. 3)

Для цього випадку ми повинні розрахувати всі можливості для фазового утворення. Механізми утворення зародку мають вплив на висоту бар'єру

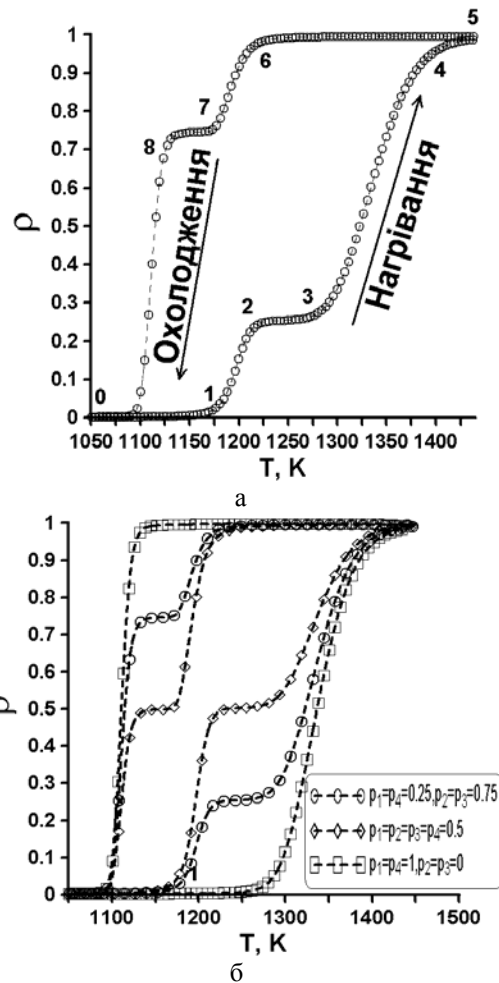


Рис. 8. Загальна картина температурного гістерезису для комбінованого випадку циклічного фазового перетворення $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$ нанопорошку з частинками, які складаються $N_0=1000$ атомів для швидкості $\nu=8 \cdot 10^{-14} K$. (а) – шлях еволюції об'ємної частки нової фази під час перетворення частинок. (б) – вигляд петлі гістерезису для різних значень ймовірностей p_1, p_2, p_3, p_4 ; випадок $p_1=p_4=1$, $p_2=p_3=0$ ('о') відповідає перетворенню за модою б рис 2.

утворення зародку, тобто на вірогідність перетворення. У цьому відношенні, проблема утворення нової фази за різними механізмами схожа на задачу конкурентного утворення двох фаз. Якщо дві моди (або фази) мають відповідні рушійні сили, щоб утворити зародок, конкуренція між ними неминуча. Для того, щоб показати загальну картину, ми розбиваємо початковий α -фазний порошок на 2 групи, які перетворюються за двома різними шляхами, і вводимо ймовірність p_1 (для гетерогенної нуклеації γ -фази) і p_2 (для гомогенної нуклеації γ -фази). Так само можна ввести для γ -фазної частинки величини p_3 і p_4 – ймовірності, відповідно, гомогенної появи зародку α -фази в середині γ -фазної частинки і гетерогенного шляху нуклеації α -фази під час процесу охолодження порошку. Ми маємо правило

переходу для вибору шляху перетворення, а саме,
для зародкоутворення γ -фази в α -фазній частинці,

$$p_1 + p_2 = 1, \quad (13)$$

для зародку α -фази в γ -фазній частинці –

$$p_3 + p_4 = 1. \quad (14)$$

Це правило буде застосовуватись для однофазних частинок. Проте під час циклування деякі частинки можуть частково перетворитися і будуть знаходитись в двофазних станах, для цих частинок ми припускаємо, що у разі зворотного перетворення вони змінюють свій стан такими ж конфігураціями, якими вони змінювались в прямому напрямі.

Легко зрозуміти, що форма гістерезису у комбінованому випадку буде залежати від значень p_1, p_2, p_3, p_4 . Розглянемо випадок $p_1 = p_4 = 0.25, p_2 = p_3 = 0.75$ (рис. 8а), для $N_0 = 1000$. Шлях 012345678: 012345 пряме перетворення α -Fe \rightarrow γ -Fe нанопорошку обома конфігураціями зародкоутворення, шлях 56780 - зворотне γ -Fe \rightarrow α -Fe перетворення за обома конфігураціями. Петля має дві сходинки для прямого перетворення: перша сходинка (ділянка 23) знаходиться в інтервалі температур, де має місце перетворення за гомогенним механізмом і друга сходинка (ділянка 34) знаходиться в температурах, де перетворення завершується за гетерогенним механізмом утворення γ -фази. Для зворотного напрямку 56780 існують подібні сходинки для перетворення по гетерогенній і гомогенній нуклеаційним конфігураціям для утворення α -фази.

На рис. 8б. показані результати для різних наборів параметрів p_1, p_2, p_3, p_4 з урахуванням наведених вище додаткових правил (13) і (14) для вибору шляху перетворення.

IV. Заключні зауваження

На підставі чисельного аналізу для опису еволюції поліморфного перетворення ансамблю наночастинок Fe, що знаходяться в умовах змінної зовнішньої температури, отримано, що в кінетиці такого процесу повинен спостерігатися розмірно-індукований гістерезис [9]. Показано його термодинамічні і кінетичні характеристики на прикладі об'ємної частки нової фази і потужності джерел і стоків тепла. Ширина петлі такого

гістерезису залежить від розміру частинок порошку, швидкості зміни температури і механізмів перетворення.

Запропоновано критерій такого фазового перетворення, який дозволив знайти узагальнені формульні апроксимації залежностей ширини петлі кінетичного гістерезису і критичного пересичення від параметрів експерименту. Для фазового переходу α -Fe \rightarrow γ -Fe \rightarrow α -Fe формули для критичних переохолодження δ_L і перегріву δ_R дають логарифмічні залежності, відповідно: для моди а (рис. 2)

$$-\delta_L \sim \ln N_0, \quad \delta_L \sim (v)^{1/2},$$

$\delta_R \sim \ln N_0, \delta_R \sim (v)^{1/3}$; для моди б (рис. 2) - $\delta_L \sim \ln N_0, \delta_L \sim (v)^{1/2}, \delta_R \sim \ln N_0, \delta_R \sim (v)^{2/7}$.

Разом з кінетичним гістерезисом з моделі випливає, що в нанодисперсних системах можливе існування петлі гістерезису, обумовленого відмінністю найбільш імовірнісних механізмів фазового перетворення за прямого і зворотного перетворення (рис. 6 для $v=0$). Такий гістерезис названий авторами термодинамічним. Термодинамічний гістерезис не зникає при зменшенні швидкості циклування температури до нульових значень, залежить від розмірів і обумовлений кінетичними обмеженнями на утворення нової фази (коли не виконується ергодична гіпотеза).

В результаті проведених досліджень отримані два істотно різних випадки розмірно-індукованої поведінки петлі гістерезису за термоциклування з постійною швидкістю: а) за істотно великих швидкостей зміни температури, б) при малих швидкостях термоциклування.

Отримані нами результати для розмірно-індукованого гістерезису можна буде використовувати для розвитку альтернативних методів обробки інформації в сучасних і майбутніх інформаційних технологіях.

Автори висловлюють подяку Державному Фонду Фундаментальних Досліджень України за підтримку роботи в рамках спільного російсько-українського проекту номер Ф.28.7/049.

- [1] Ph. Buffat and J-P. Borel. Size effect on the melting temperature of gold particles // *Phys. Rev. A*, **13**, pp. 2287-2298 (1976).
- [2] Ю. И. Петров. *Физика малых частиц*. “Наука”, М. (1982).
- [3] A.S. Shirinyan, M. Wautelet. Phase separation in nanoparticles // *Nanotechnology*, **15**, pp. 1720-1731 (2004).
- [4] A. S. Shirinyan, A. M. Gusak. Phase diagrams of decomposing nanoalloys // *Philosophical Magazine A.*, **84**(6), pp. 579-593 (2004).
- [5] A. S. Shirinyan, A. M. Gusak, M. Wautelet. Phase diagram versus diagram of solubility: What is the difference for nanosystems // *Acta Materialia*, **53**, pp. 5025-5032 (2005).
- [6] Б.Я. Любов. *Кинетическая теория фазовых превращений*. Металлургия, М. (1969).
- [7] W. Matijevic, H. Warlimont (ed) *Springer handbook of Condensed matter and Materials Data* (Springer: Berlin Heidelberg New York, (2005).
- [8] A.S. Shirinyan, M.O. Pasichnyy. Size-induced hysteresis in the process of nucleation and phase separation in a nanopowder // *Nanotechnology*, **16**, pp. 1724-733 (2005).

- [9] А.С. Ширинян, Ю.С. Белгородский. Размерно-индуцированный температурный гистерезис при полиморфном превращении металлических частиц нанопорошка Fe // *МФНТ*, **30**(12), pp. 1641-1650 (2008).

Y.S. Bilogorodskyy, A.S. Shirinyan

Size-Induced Hysteresis in the Kinetics of First Order Phase Transformations in Nanodispersed Systems

Department of Physics, Cherkasy V. Khmelnytsky National University, 81, Shevchenko street, 18031, Cherkasy, Ukraine

We present a numeric analysis for the description of the evolution of a polymorphic transforming Fe-nanoparticle ensemble subjected to a temperature cycling. The existence of a size-induced hysteresis is demonstrated. The criterion of the phase transition and the statistical generalization of the presented results allow to introduce the notions of critical superheating and critical supercooling and use the corresponding approximation formulas for the different evolution paths of transforming system.