

Audio test:



Interfaces in material



Přednášející: doc. Jiří Sopoušek

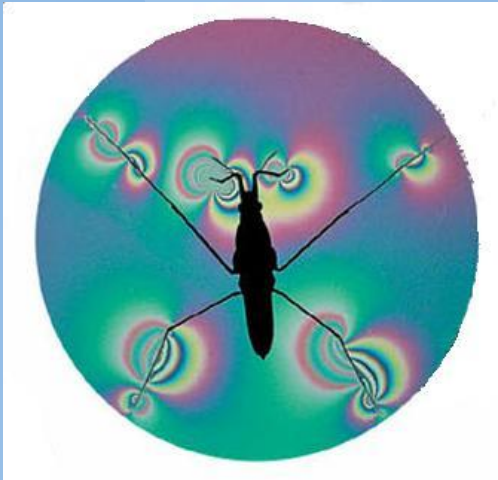
Typy rozhraní

Liquid/gas

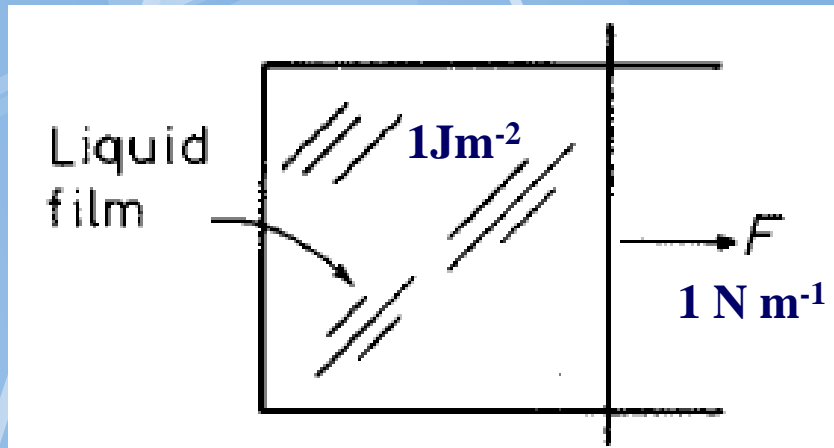
Solid/gas

Solid/liquid

Solid/solid



Povrchová energie a povrchové napětí



Gibbsova en. Sledované soustavy:

$$G = G_0 + A\gamma$$

Diferenciál:

$$dG = \gamma dA + A d\gamma = F dA$$

Tedy:

$$F = \gamma + A \frac{d\gamma}{dA}$$

Pokud $d\gamma/dA = 0$

Tj. povrchové napětí se nemění s velikostí rozhraní
(Platí pro kapaliny a tuhé látky blízko bodu tání)

Pak platí: $F = \gamma$

Tj. povrch o povrchové energii $\gamma \text{ J m}^{-2}$

Vyvíjí povrchové napětí $\gamma \text{ N m}^{-1}$

Details in

<https://slidetodoc.com/fyzikln-chemie-nanomateril-4-povrch-pevnch-ltek-one/>

1. Povrchová/mezifázová práce, energie a napětí

- 1.1 Povrchová práce, povrchová energie a povrchové napětí
- 1.2 Vztah mezi povrchovou energií a povrchovým napětím
- 1.3 Závislost povrchové energie na teplotě
- 1.4 Závislost povrchové energie na složení
- 1.5 Zakřivená fázová rozhraní, Youngova-Laplaceova rovnice

2. Povrchová energie: exp. stanovení, výpočty a korelace

- 2.1 (s)-(g)
- 2.2 (s)-(l)
- 2.3 (l)-(g)

3. Povrchové napětí: exp. stanovení, výpočty a korelace

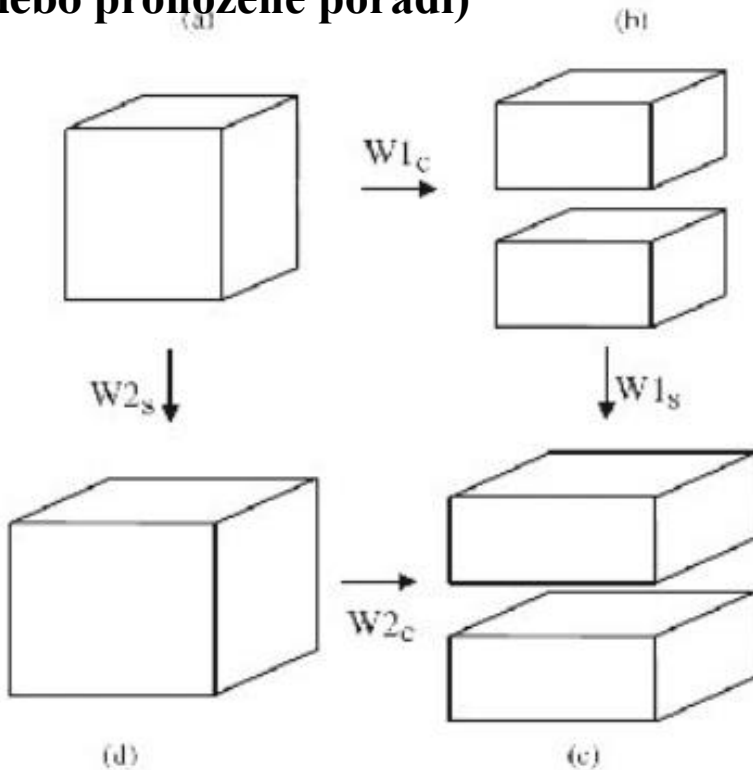
4. Relaxace a rekonstrukce povrchu

- 4.1 Relaxace povrchu pevných látek
- 4.2 Rekonstrukce povrchu pevných látek

5. Závislost povrchové energie na křivosti fázového rozhraní

Vztah mezi povrchovou energií γ a povrchovým napětím f

Předpokládá se vytvoření nového povrchu a následná relaxace povrchových vazeb (nebo prohozené pořadí)



$$W1_c + W1_s = W2_s + W2_c$$

$$W2_c - W1_c = W1_s - W2_s$$

~~$W|_c = 2\gamma_0 A_0$~~

$$W2_c = 2\gamma(\varepsilon)A(\varepsilon) = 2(\gamma_0 + d\gamma)(A_0 + dA)$$

$$W1_s = W2_s + 2f \, dA$$

$$2\gamma(\varepsilon)A(\varepsilon) - 2\gamma_0 A_0 \approx 2d(\gamma A) = 2f \, dA$$

$$f = \frac{d(\gamma A)}{dA} = \gamma + A \frac{d\gamma}{dA} = \gamma + \frac{d\gamma}{d\varepsilon_A^E}$$

Eulerova (A) vs. Lagrangeova (A_0) metoda

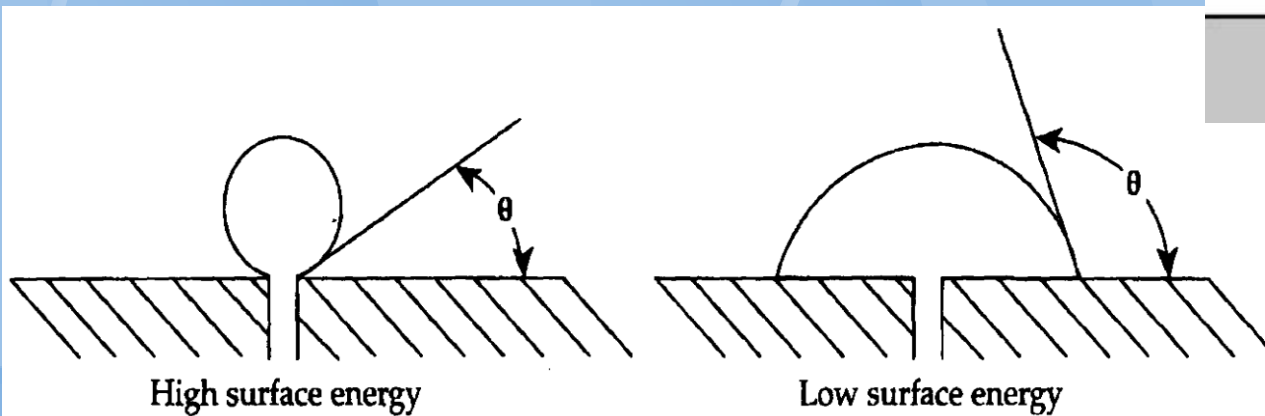
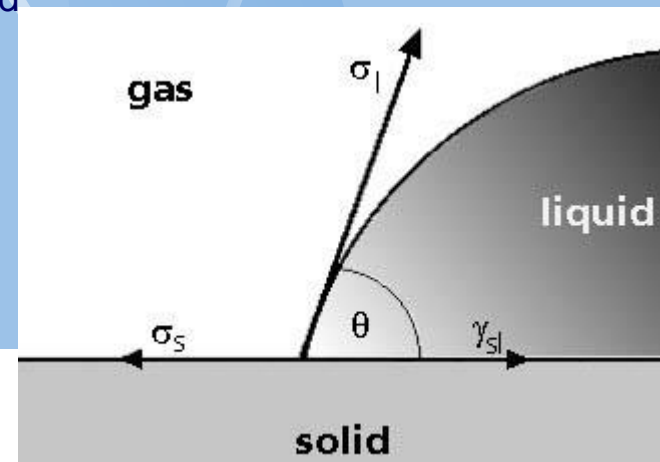
R. Shuttleworth (1950)



Povrchová energie

- Důvod- povrchové atomy nemají na rozdíl od atomů uvnitř své sousedy, se kterými by tvořily vazby. Mají proto zvýšenou energii.
- Pro kovy: $\gamma_{\text{Solid/Vacuum}} = \text{asi } 0,15 \gamma_{\text{liquid/solid}}$
- Princip měření viz:

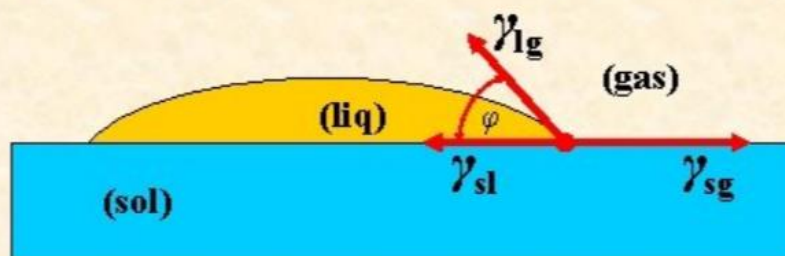
https://elearning.tul.cz/pluginfile.php/283151/course/section/72988/2.%20prednaska%20TNT_z%C3%A1kladn%C3%AD.pdf



Experimentální měření

Povrchová energie (s)-(g)

Měření kontaktních úhlů



Youngova rovnice (1805)

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos \varphi$$



Advex Instruments

Povrchová volná energie vybraných látek (bulk)

Průměrná pov. energie solidu kovů
blízko bodu tání

Crystal	$T_m/^\circ\text{C}$	$\gamma_{sv}/\text{mJ m}^{-2}$
Sn	232	680
Al	660	1080
Ag	961	1120
Au	1063	1390
Cu	1084	1720
δ -Fe	1536	2080
Pt	1769	2280
W	3407	2650

Material	$\sigma \text{ mJm}^{-2}$	Medium
Cu	1650	Cu vapour
Ag	1140	He vapour
	450	Air
Au	1400	He vapour
	1210	Air
Paraffin Wax	65	Air at 29.5°C
Sn	685	Tin vapour
NaCl	300	Air
Mica	375	Air
	5000	10^{-6} Torr
	4500	"
Mica	2400	Air
	1170	Water
Mica	300	Air
Mica	5120	10^{-13} Torr.
	150	Water vapour
LiF(100)	340	At 77°K
MgO(100)	1200	
CaF ₂ (111)	450	
BaF ₂ (111)	280	
CaCO ₃ (1010)	230	
Si(111)	1240	
Zn(0001)	105	
Zn	90	
NaCl	400	
MgO	1090	
NaCl	305	"
CaO	1310	"
Ca(OH) ₂	1180	"
Gypsum	370	"
Glass	2000–4000	Air

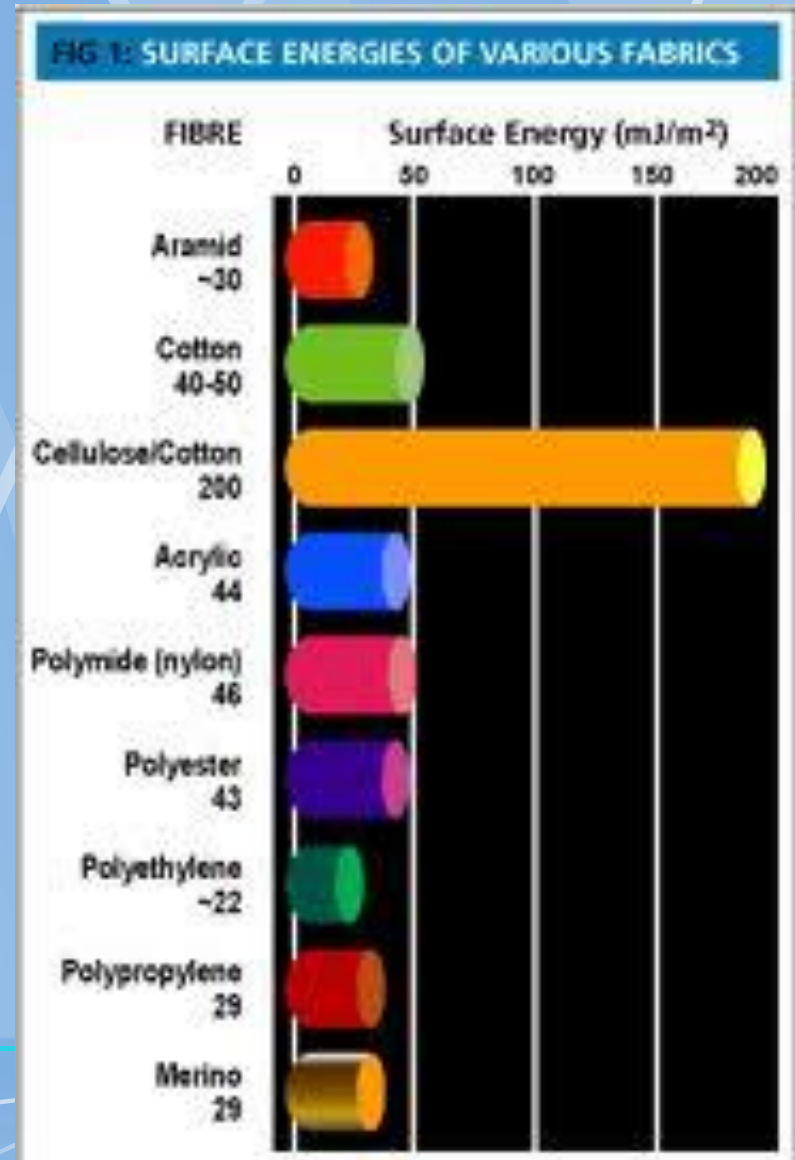
Povrchová energie
závisí na vnějším
prostředí a povrchově
adsorbovaných
látkách

Chyba obvykle cca 10%

Povrchová energie (pokračování)

The Surface Tension of Various Interfaces

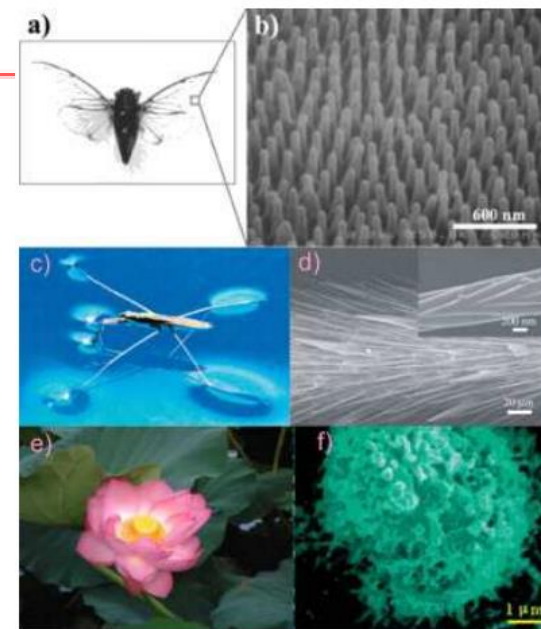
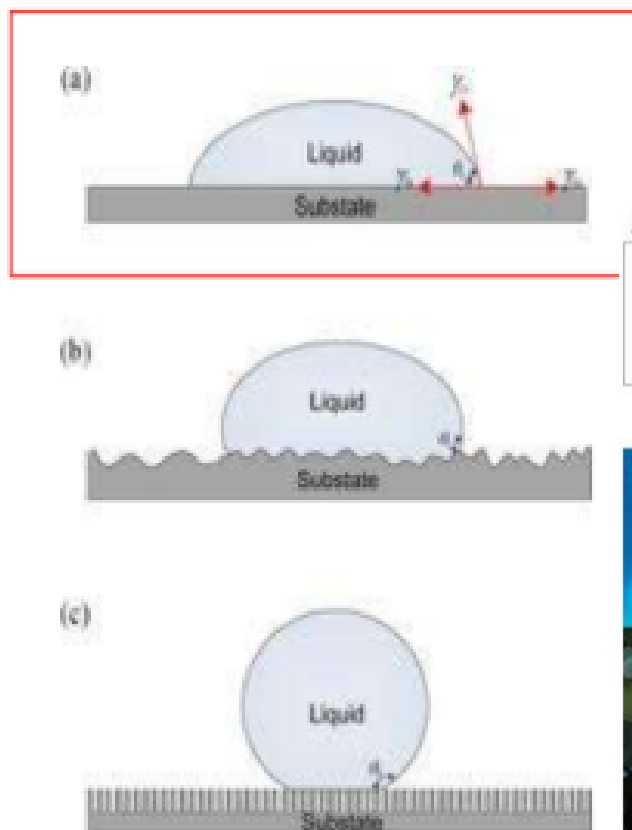
Interface (Temperature)	Surface Tension [mJ/m ²]
Water / Air (20 °C)	72.75
Hg / Air (20 °C)	472
Benzene / Air (20 °C)	28.88
Water / Air (100 °C)	58.0

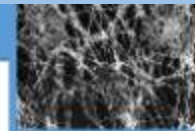


Superhydrofobicita

Youngova rovnice popisuje rovnováhu kapky kapaliny na podložce z pevné látky za předpokladu, že povrch **pevné látky je zcela rovný**, tvar pevné látky se během smáčení **nemění** a kapalina **neproniká** do povrchu pevné látky.

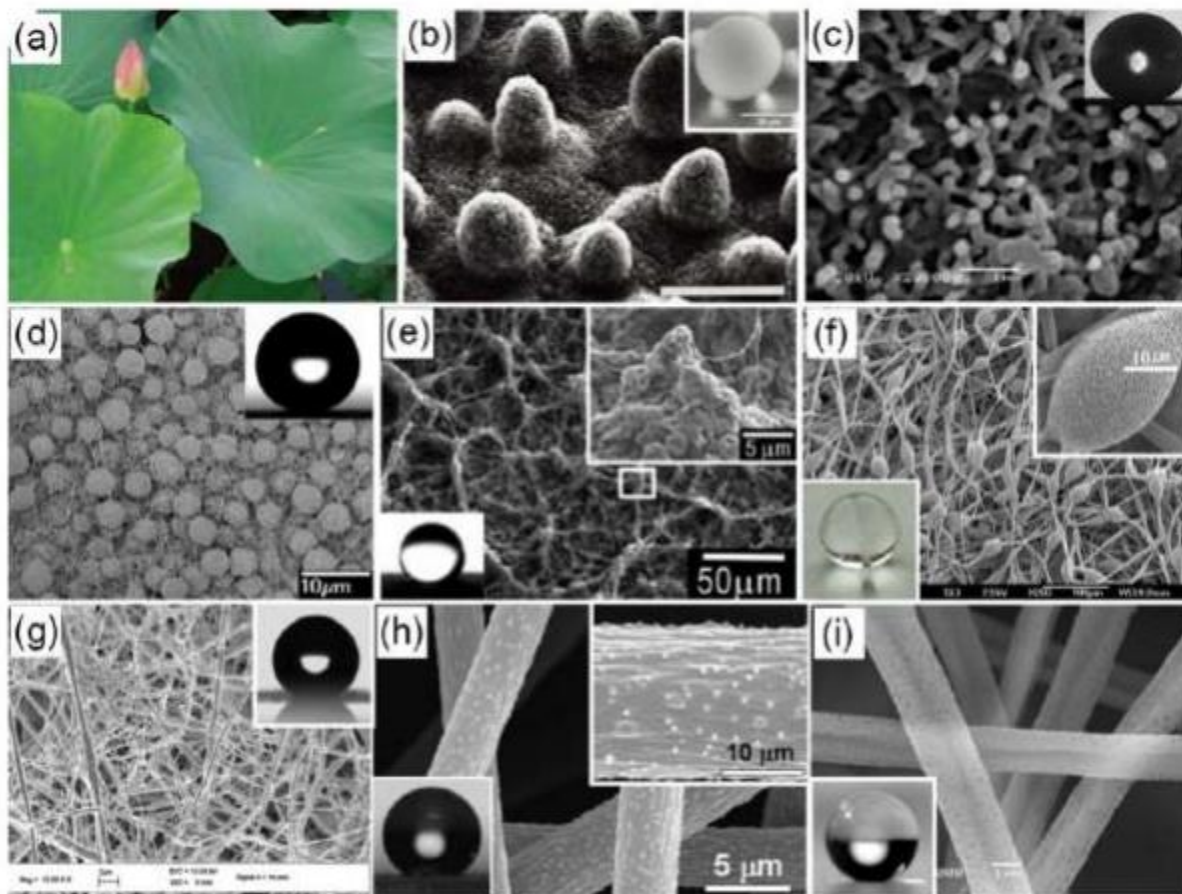
Změna „drsnosti“
povrchu. Kapalina
nepronikne do
povrchu





Superhydrofóbní a superhydrofilní povrchy

Supernesmáčivé a supersmáčivé povrchy



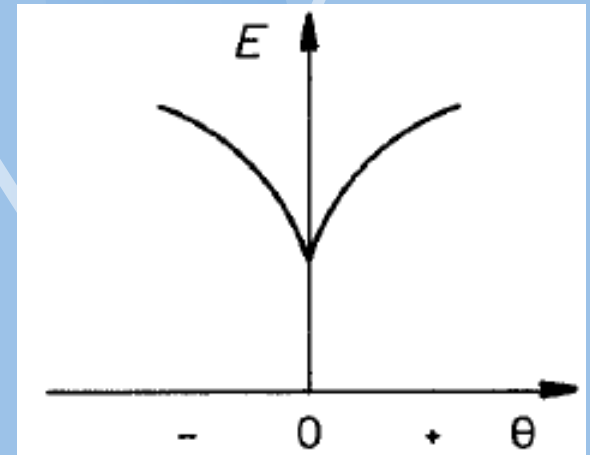
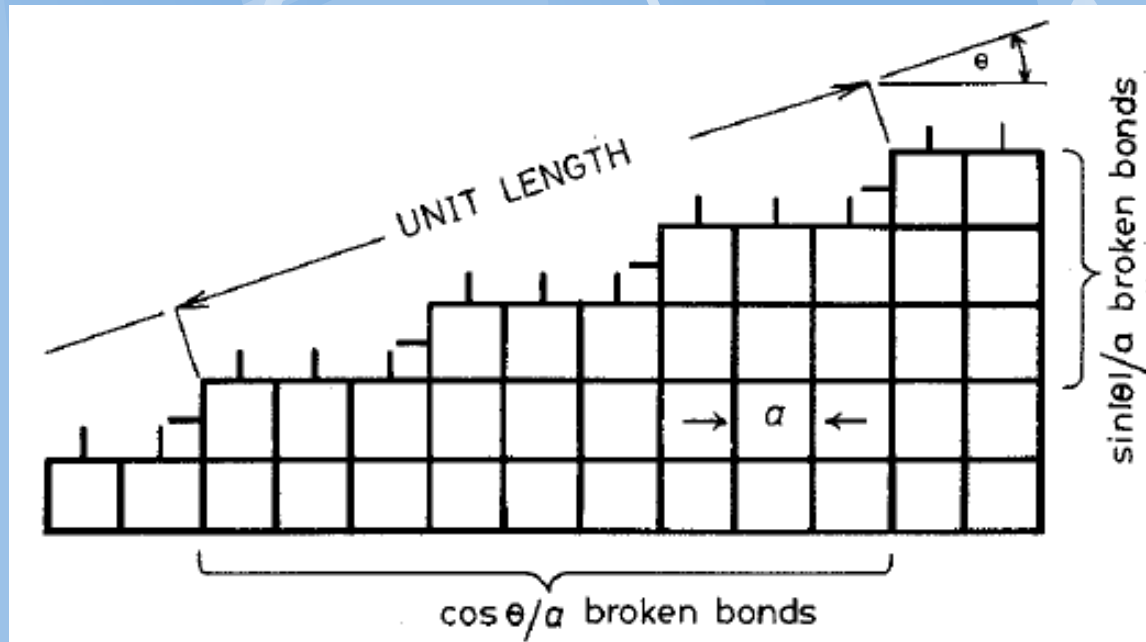
*Jsou toto hraniční hodnoty
pro popis smáčení
povrchů kapalinou?*

$$0^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$$

**PŘÍRODA NEMÁ
HRANICE NA 0° A 180° .**

Rozhraní solid / gas

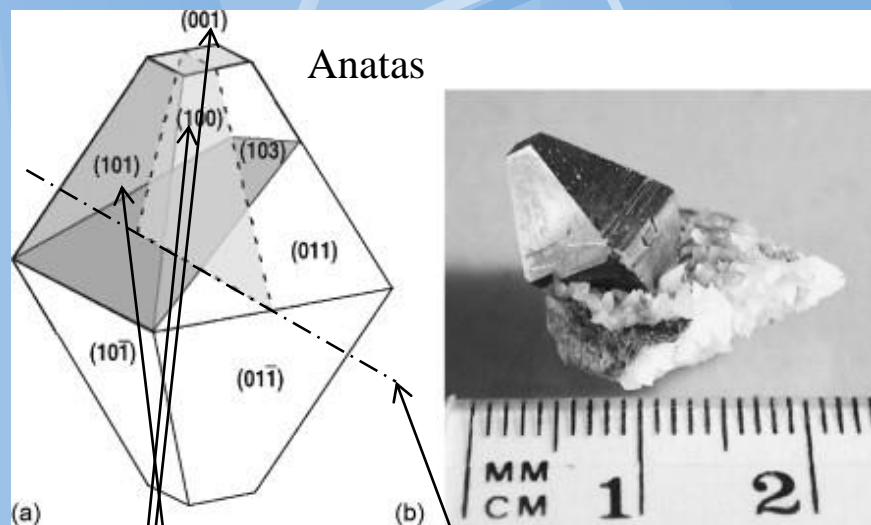
Povrch krystalu (úhel θ)



**Povrchová energie
závisí na úhlu
hranice**

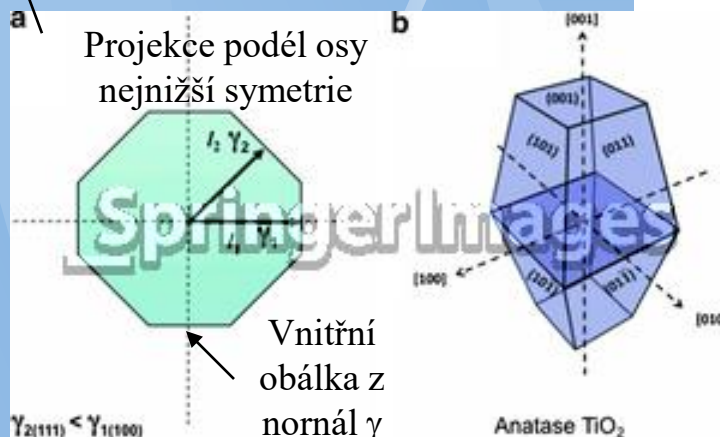
Povrchová energie krystalu

TiO₂

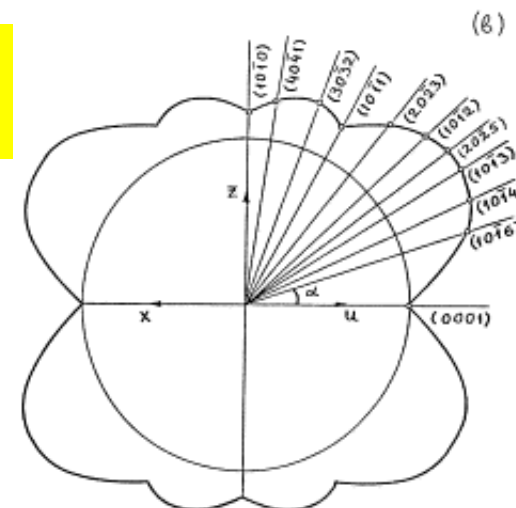
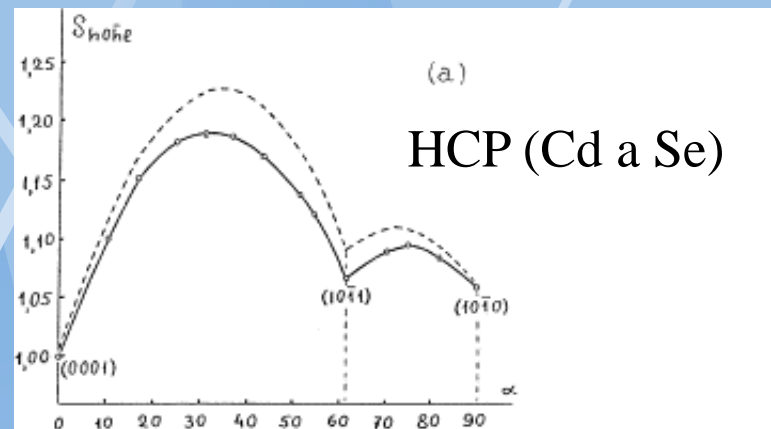


Povrchové energie
TiO₂

Rutile (1 1 0) 0.31
Anatase (1 0 1) 0.44
(1 0 0) 0.53
(0 0 1) 0.90
(1 0 3)f 0.83
(1 0 3)s 0.93
(1 1 0) 1.09

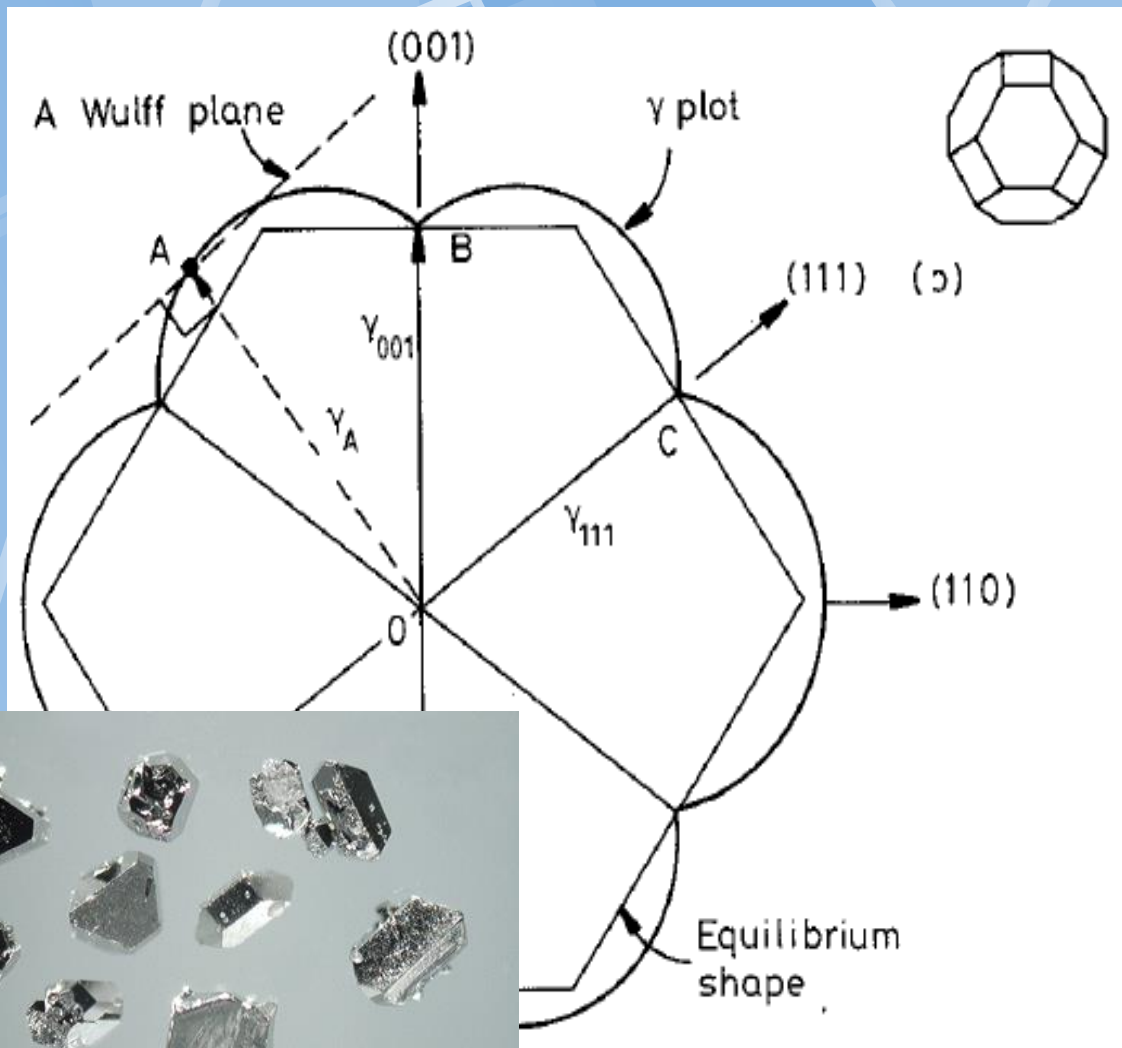


Wulff
construction:



Rutil (kvadrovitý) a anatas
(bipiramidový) viz Precheza

Wulffův diagram pro povrchovou energii



Tyto závislosti
určují tvar
krystalu,
který je
rovnovážný.

Preferované roviny:
001, 111.

Nepreferované: 110



PtRh

Výsledný tvar krystalu

je dán minimem povrchové energie (tzv. Wulffova konstrukce) :

$$F^\sigma = \sum_{j=1}^N \gamma_{\text{surf},j} A_j \rightarrow \min, \quad [T, V]$$

Pro řešení aplikujeme metodu Lagrangeových multiplikátorů a jako proměnnou, která charakterizuje změnu hodnoty F^σ s měnící se velikostí povrchových ploch A_j použijeme kolmé vzdálenosti od těžiště polyedru k různým povrchovým plochám h_j .

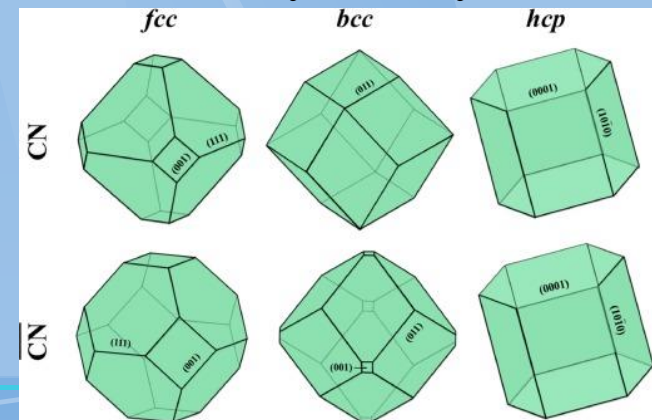
$$\frac{\partial F^\sigma}{\partial h_j} - \lambda \frac{\partial V}{\partial h_j} = 0, \quad j = 1, \dots, N$$

celkový objem je dán součtem jehlanů se středem v těžišti

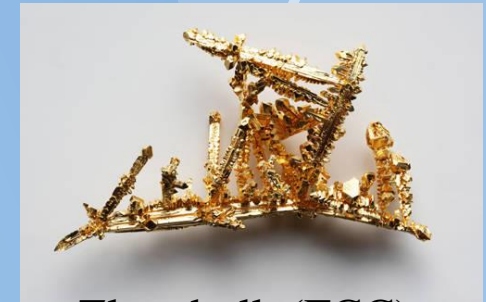
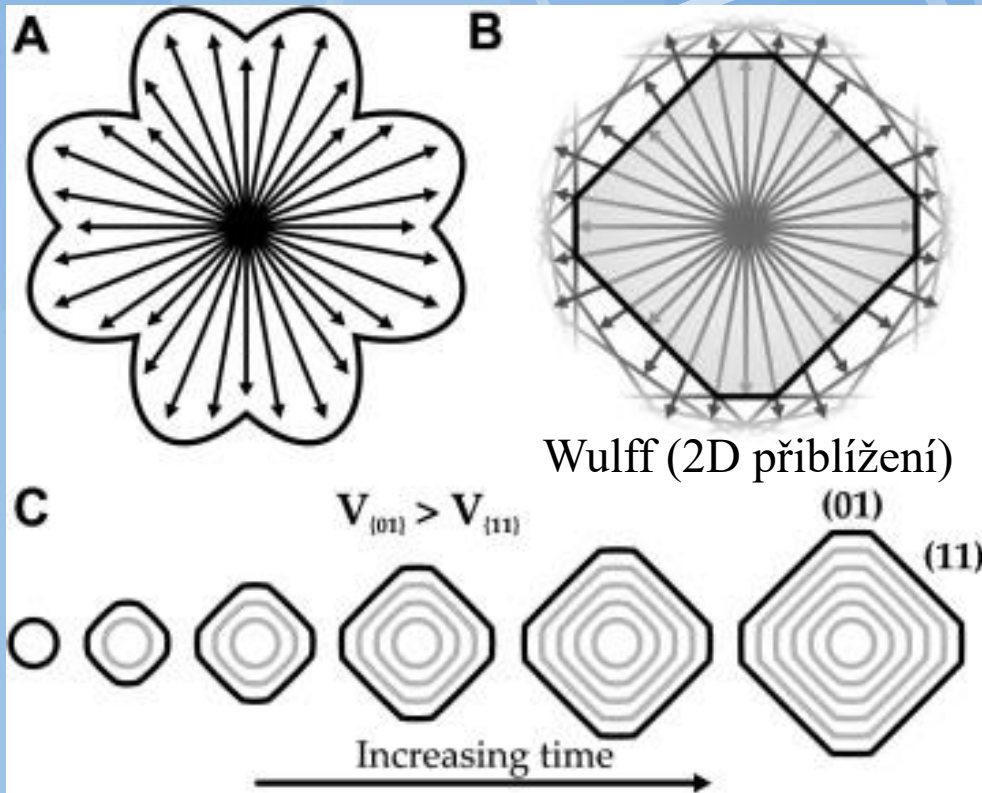
$$V = \sum_{j=1}^N V_j = \frac{1}{3} \sum_{j=1}^N h_j A_j = \frac{1}{3} \sum_{j=1}^N h_j \frac{\partial V}{\partial h_j}$$

Výsledným řešením je podmínka: $\gamma_i/h_i = \text{konst.}$

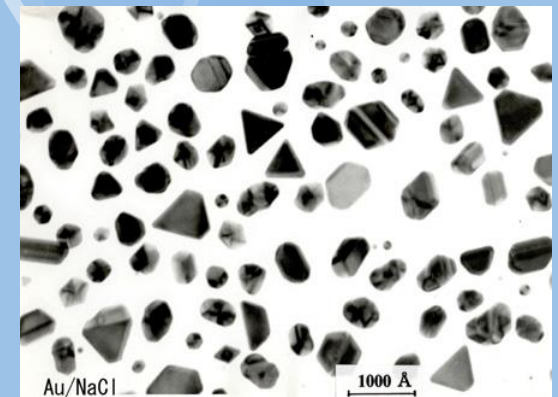
Výsledky:



Preference krystalových rovin za různých podmínek u NPs



Zlato bulk (FCC)



Au-nano

Tvar krystalu závisí na podmínkách růstu. Pokud roste za rovnovážných podmínek může být výsledný nano krystal dán Wulffovým diagramem. Druhou častou alternativou nanokrystalu je růst v podobě magických clusterů a tvarů nerovnovážných blížících se kouli.

Nanočástice mohou mít tvar nanokrystalků, přestože bulk obvykle krystaly netvoří.

Výsledný tvar krystalu

je dán minimem povrchové energie (tzv. Wulffova konstrukce) :

$$F^\sigma = \sum_{j=1}^N \gamma_{\text{surf},j} A_j \rightarrow \min, \quad [T, V]$$

Pro řešení aplikujeme metodu Lagrangeových multiplikátorů a jako proměnnou, která charakterizuje změnu hodnoty F^σ s měnící se velikostí povrchových ploch A_j použijeme kolmé vzdálenosti od těžiště polyedru k různým povrchovým plochám h_j .

$$\frac{\partial F^\sigma}{\partial h_j} - \lambda \frac{\partial V}{\partial h_j} = 0, \quad j = 1, \dots, N$$

celkový objem je dán součtem jehlanů se středem v těžišti

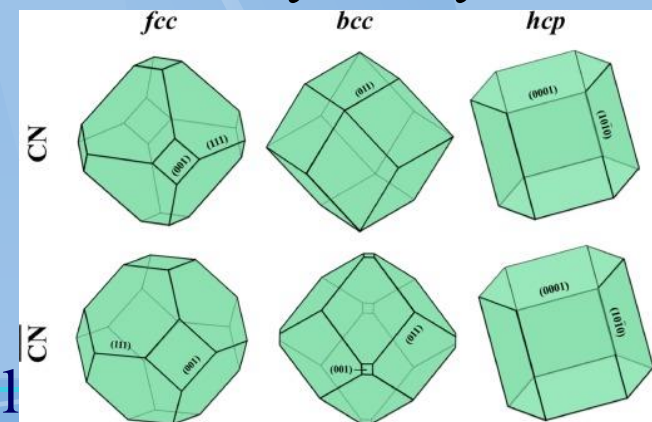
$$V = \sum_{j=1}^N V_j = \frac{1}{3} \sum_{j=1}^N h_j A_j = \frac{1}{3} \sum_{j=1}^N h_j \frac{\partial V}{\partial h_j}$$

Výsledným řešením je podmínka:

Detaily: <https://www.sciencedirect.com/science/article/0039602817302157>
 NO_Struktura
 nanomaterials.pdf a

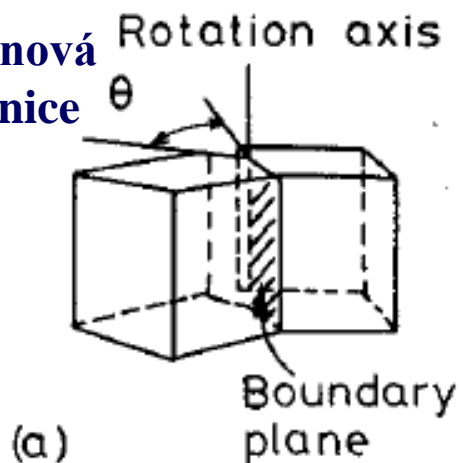
$$\gamma_i/h_i = \text{konst.}$$

Výsledky:

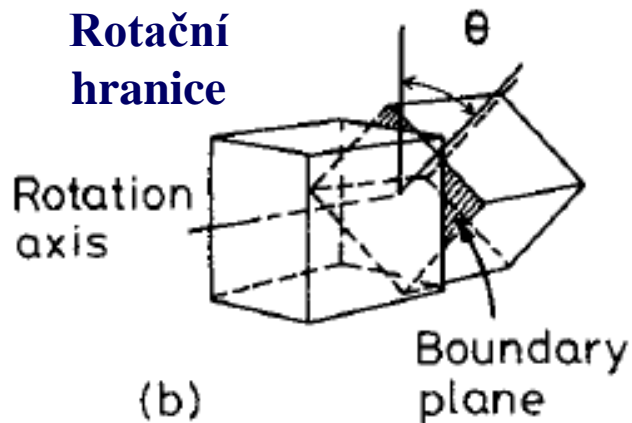


Rozhraní v jednofázovém tuhém stavu

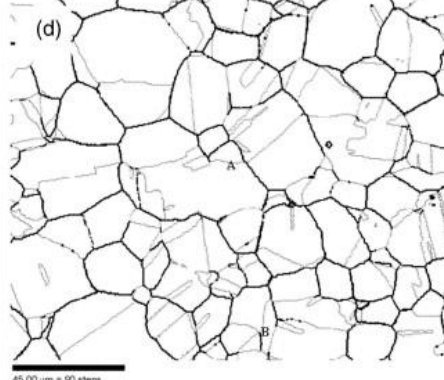
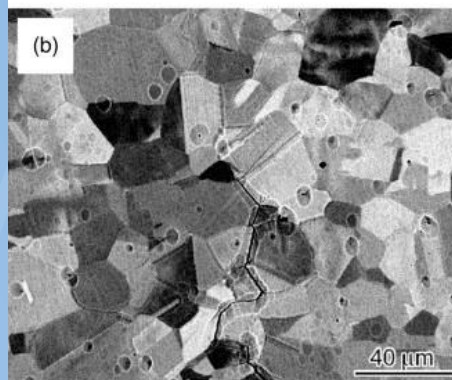
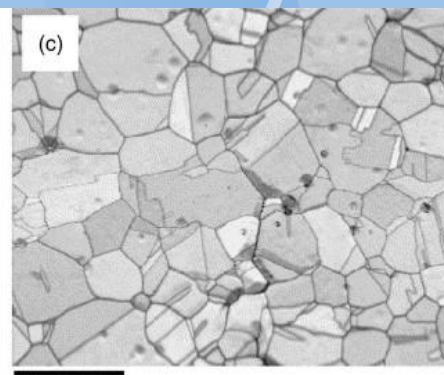
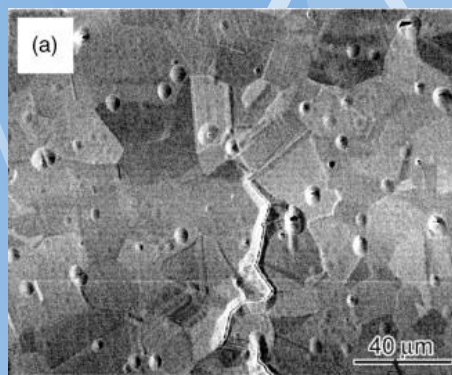
**Sklonová
hranice**



**Rotační
hranice**



**Realita kombinace sklonové a
rotační hranice**



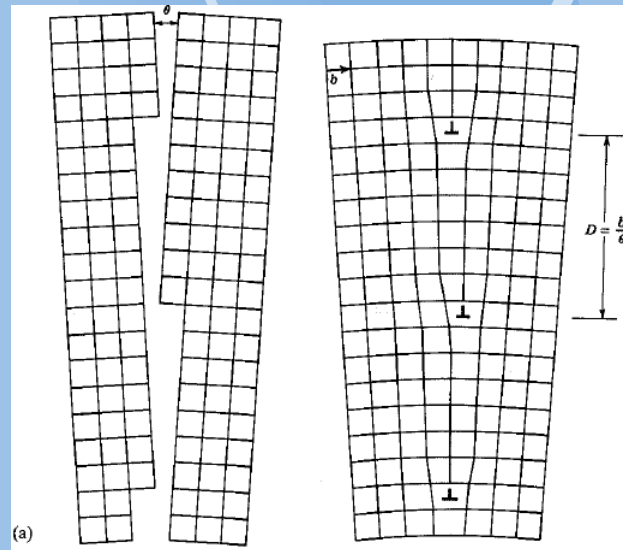
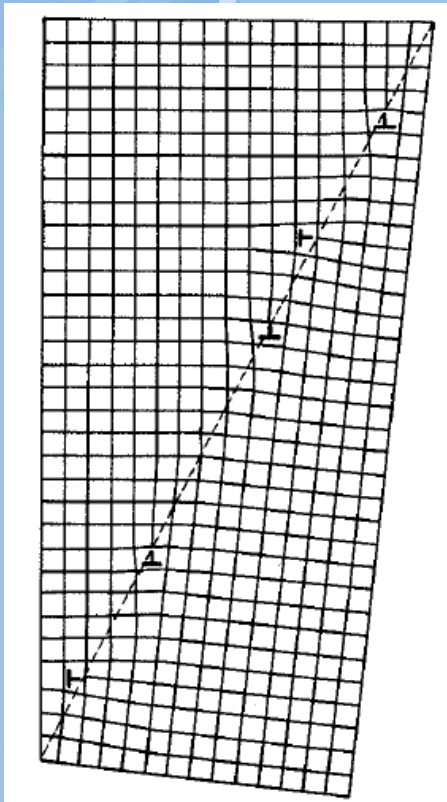
Austenite steel (etched)

Košice září 2012

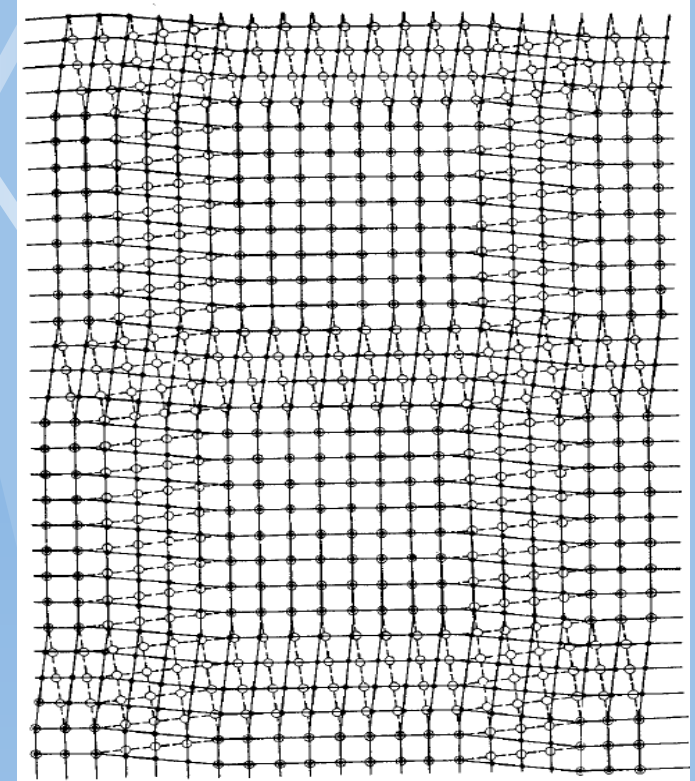
18

Nízkoúhlové hranice

sklonové



symetrická

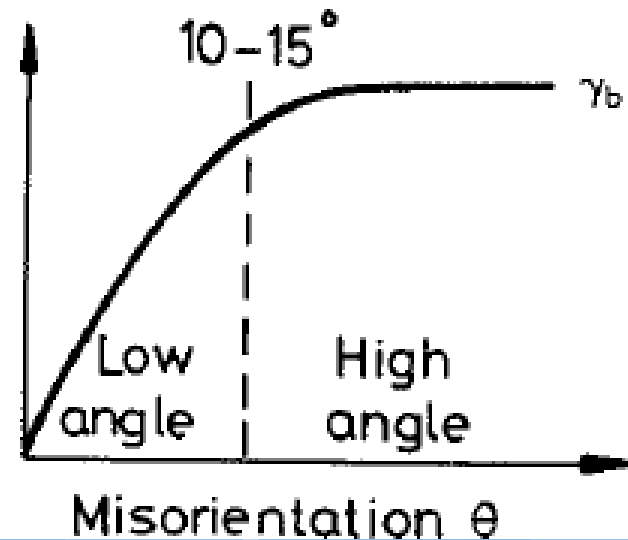


Rotační (atomy
pod a nad
hranicí)

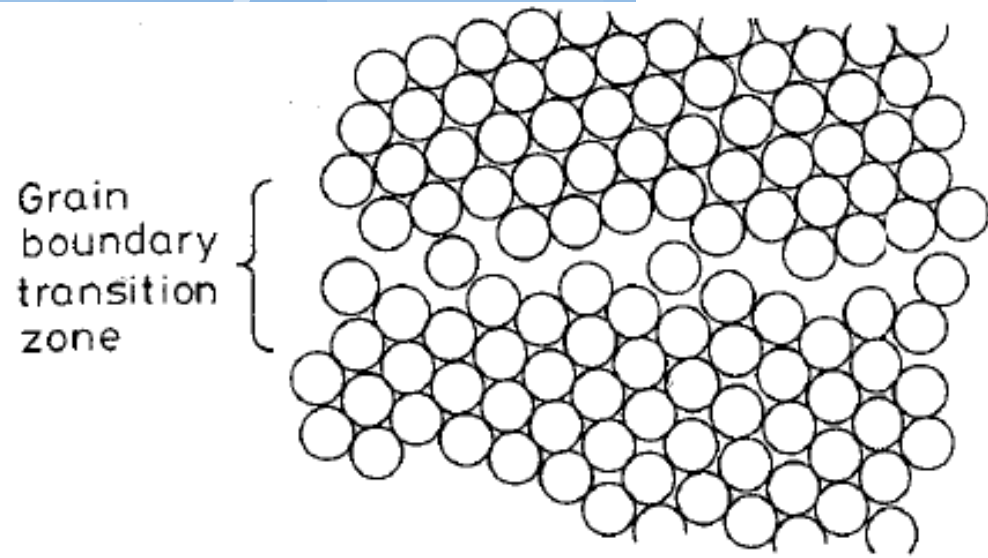
nesymetrická

Nízkosklonové a vysokosklonové

Grain boundary
Energy γ



Neuspořádaná
vysokosklonová hranice



γ_{sv}

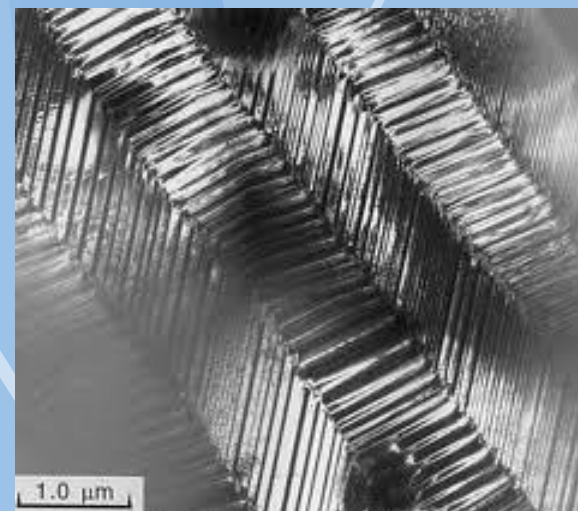
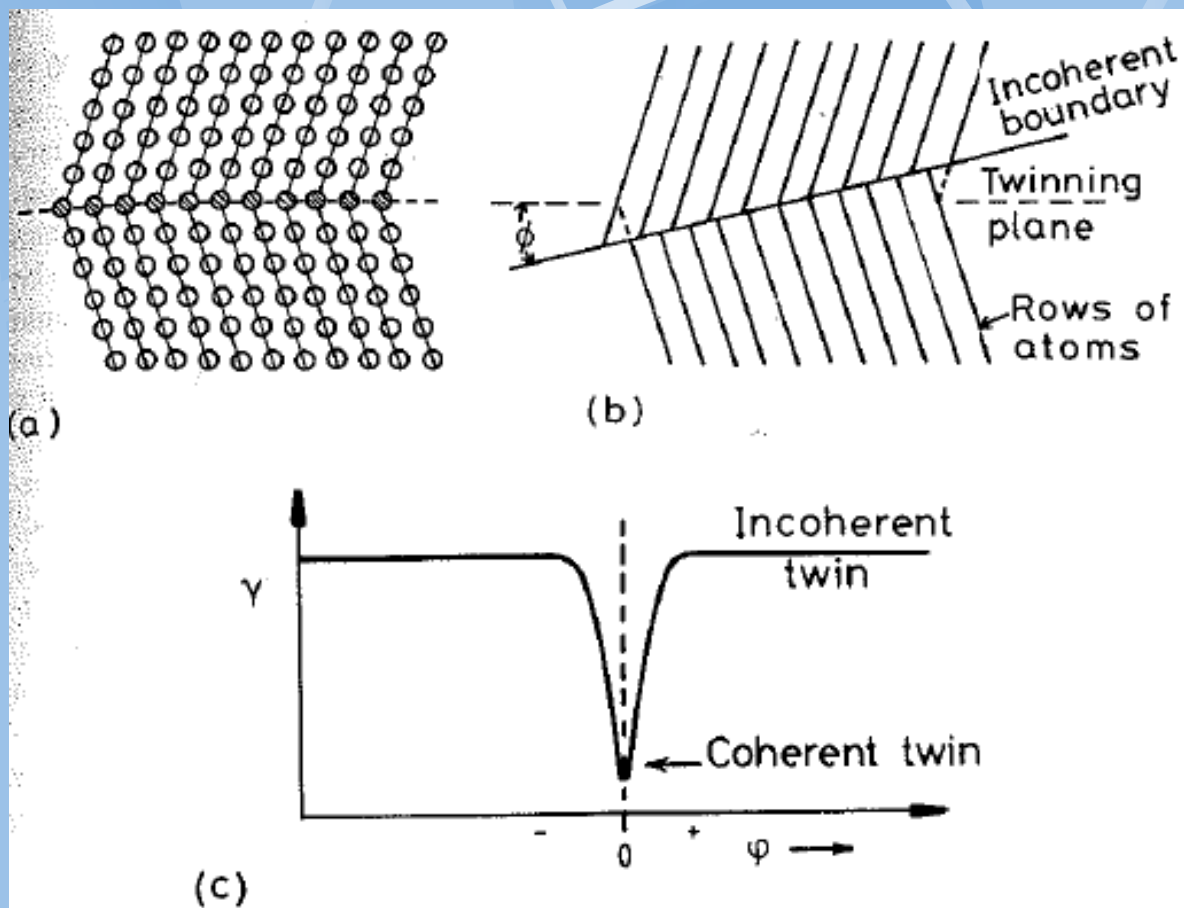
Solid/vapour

Poměr povrchové energie

Crystal	$\gamma_b/\text{mJ m}^{-2}$	$T/^\circ\text{C}$	γ_b/γ_{sv}
Sn	164	223	0.24
Al	324	450	0.30
Ag	375	950	0.33
Au	378	1000	0.27
Cu	625	925	0.36
γ -Fe	756	1350	0.40
δ -Fe	468	1450	0.23
Pt	660	1300	0.29
W	1080	2000	0.41

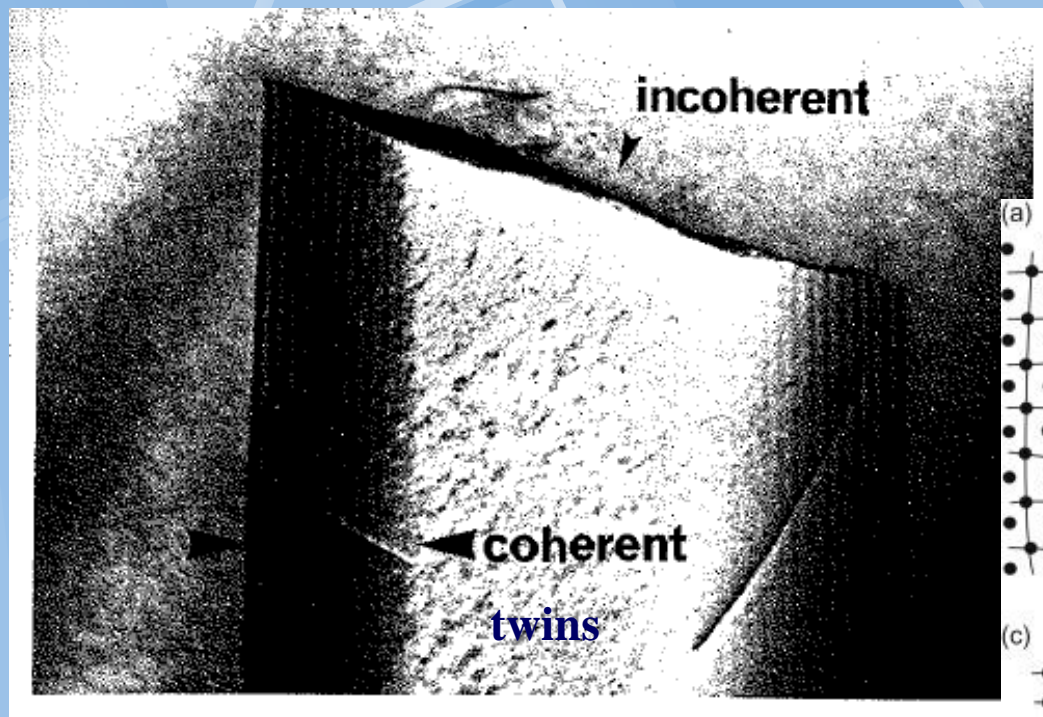
Košice září 20

Speciální hranice - dvojčatění

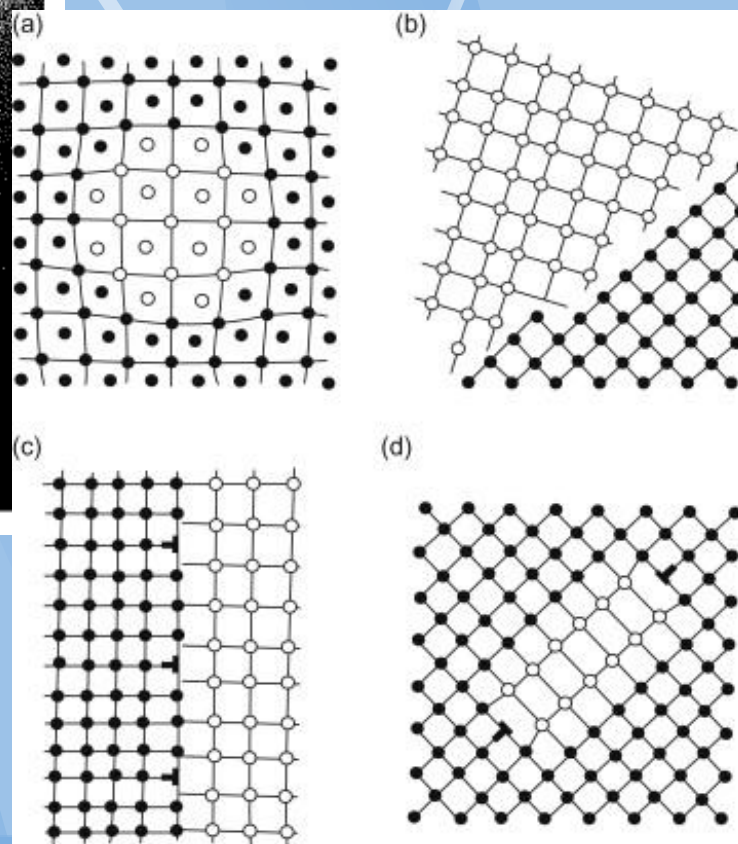


Crystal	Coherent twin boundary energy	Incoherent twin boundary energy	Grain boundary energy
Cu	21	498	623
Ag	8	126	377
Fe-Cr-Ni (stainless steel type 304)	19	209	835

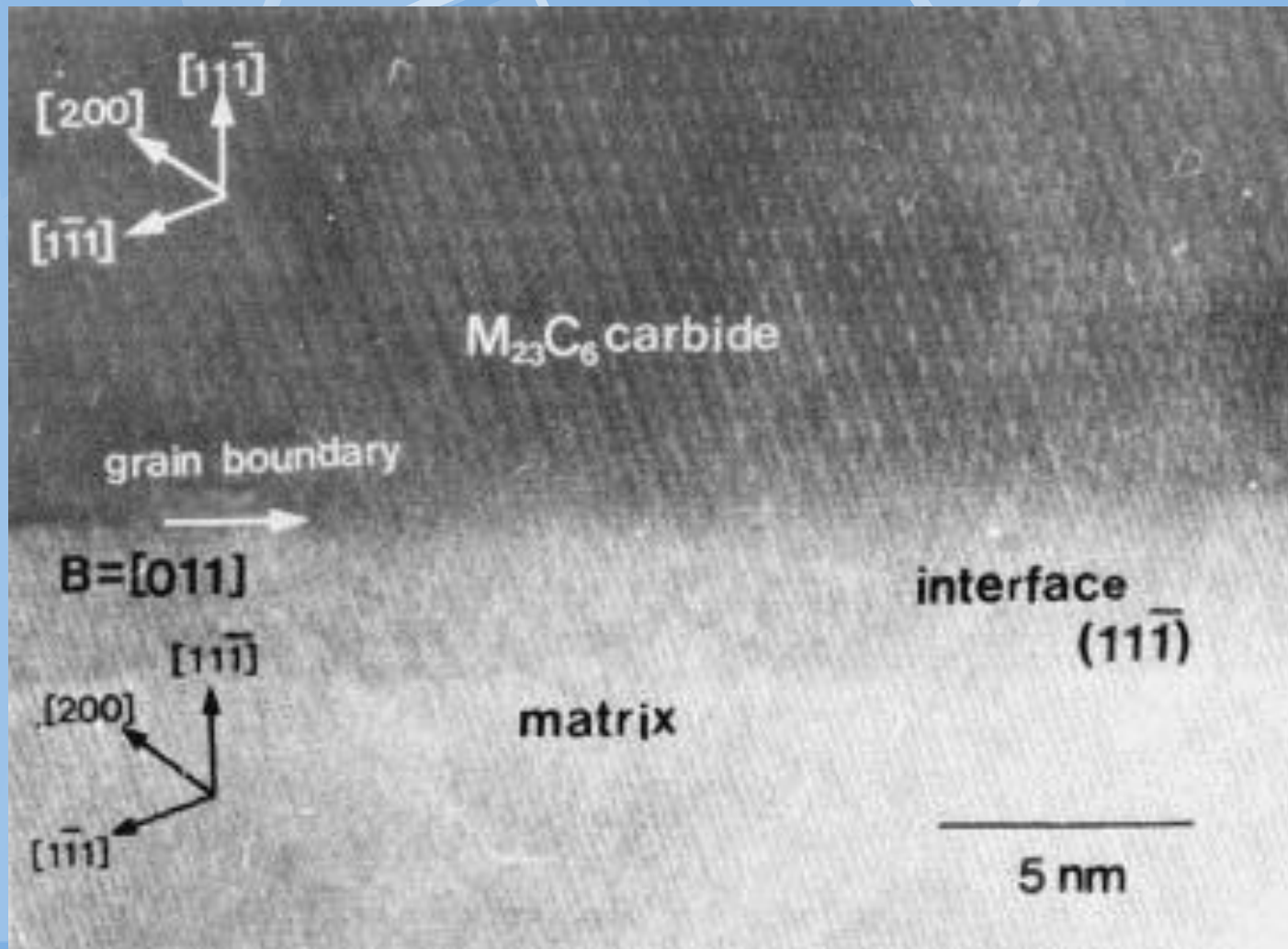
Speciální hranice - koherence



Koherentní hranice (u slitin)

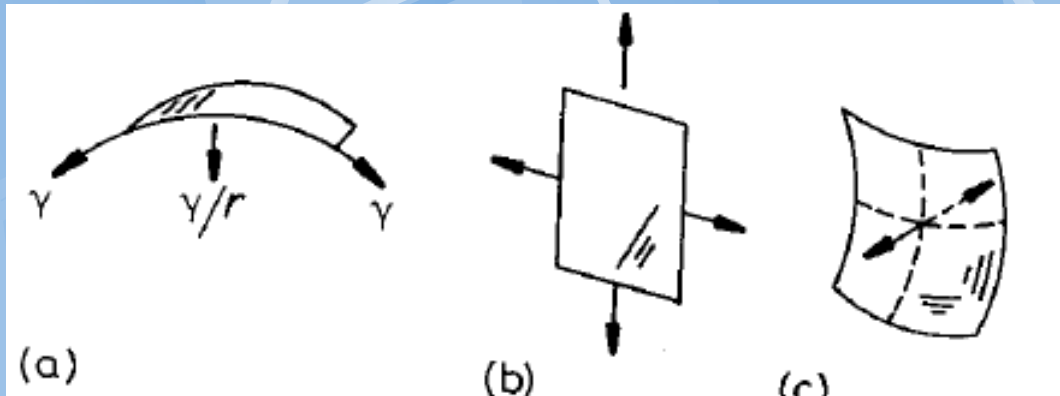


Dvoufázová koherentní hranice M₂₃C₆/FCC matrix (austenitic steel)



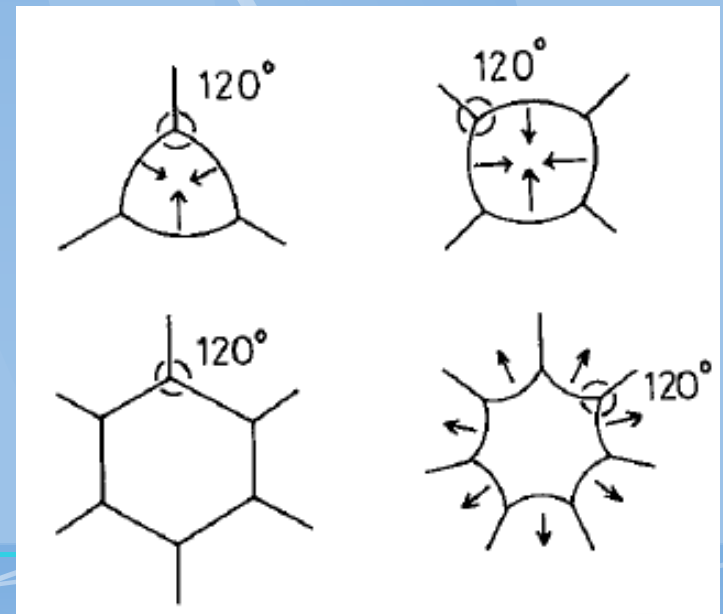
Migrace hranic

Snižování zakřivení rovin



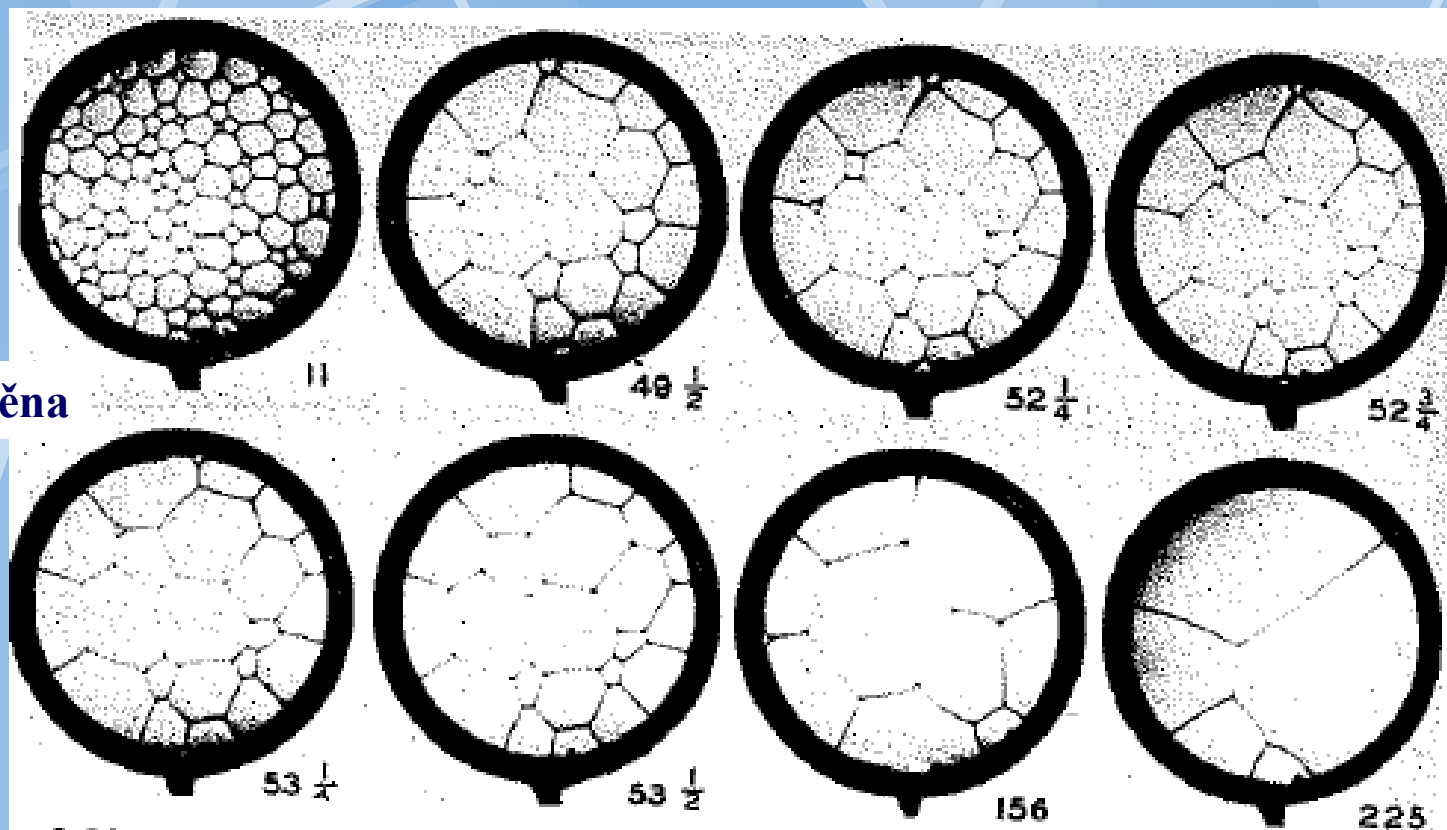
Optimalizace úhlů hranic (migrace během hrubnutí)

Snižování plochy hranic



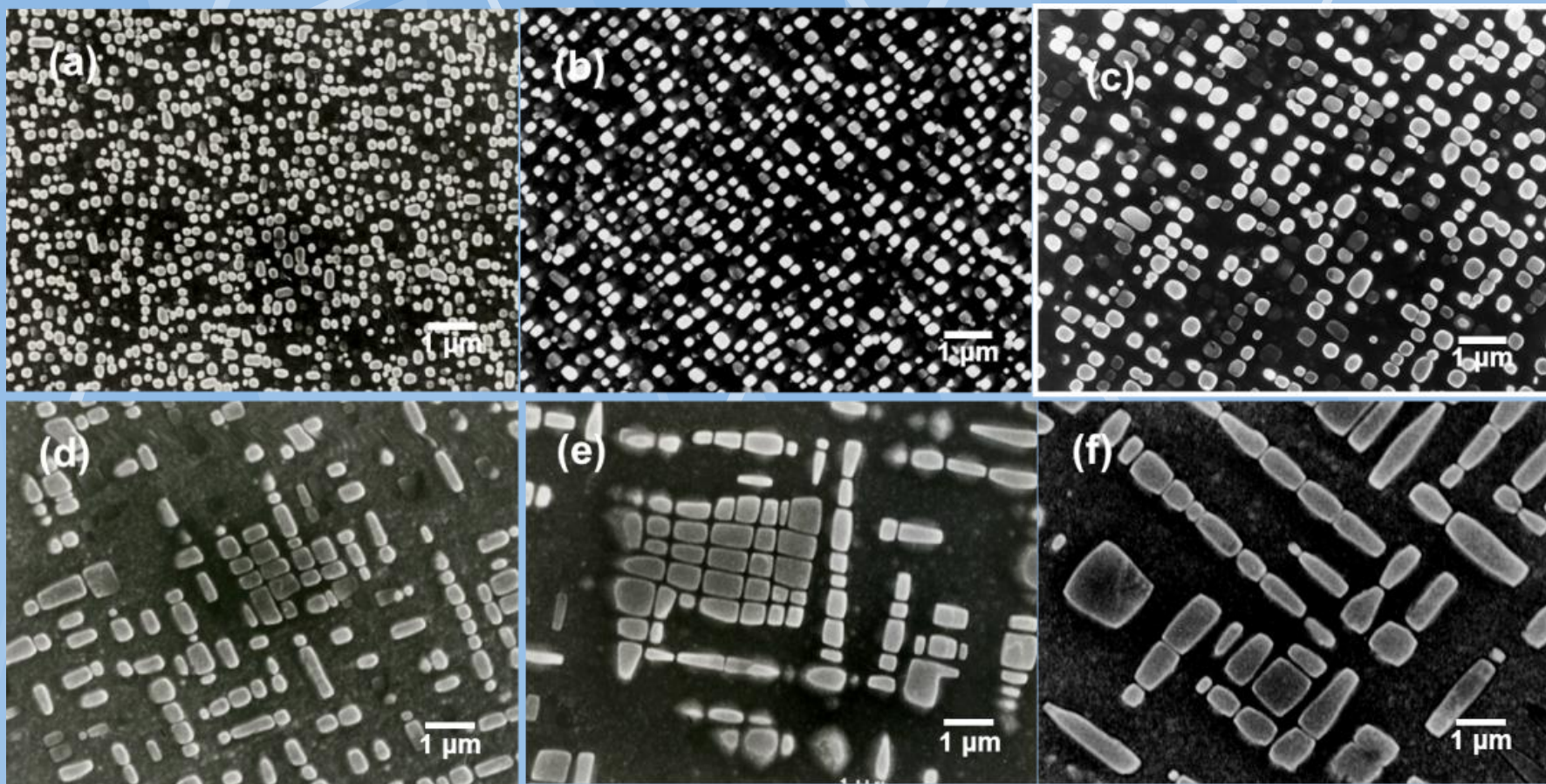
Hrubnutí struktury

2D pěna

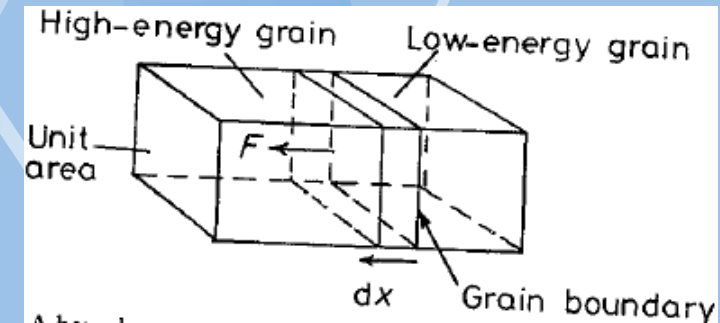
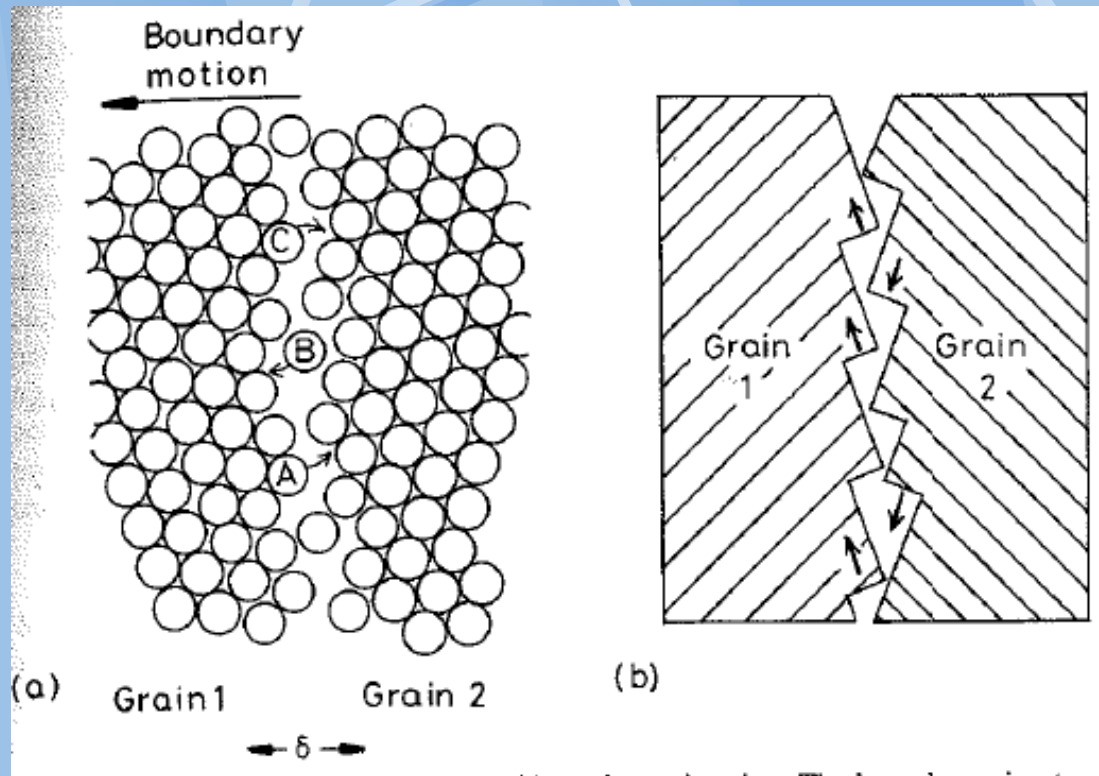


Termodynamika: snižování povrchové
energie a tím Gibbsovy energie

Hrubnutí slitin (FeNiAl)



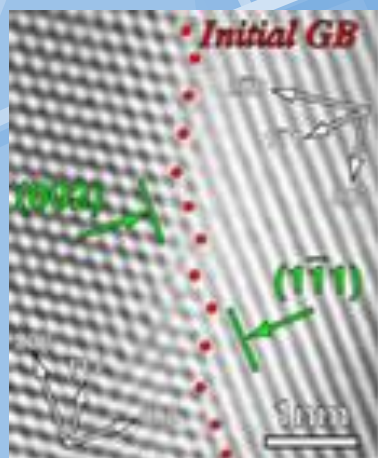
Atomární mechanismus migrace hranice



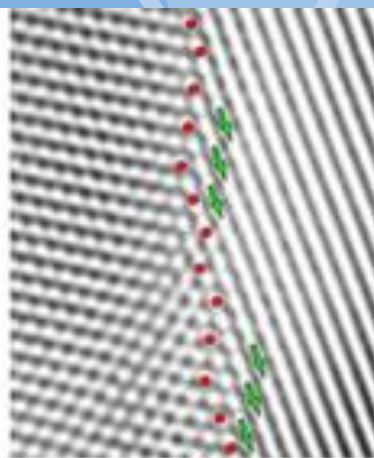
Atomy z vysokoenergetické hranice migrují do nízkoenergetické.

HTEM migrace při ozáření elektrony

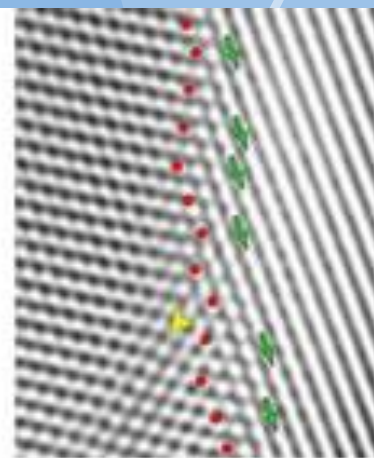
Přísun
energie k
překonání
energ.
bariéry



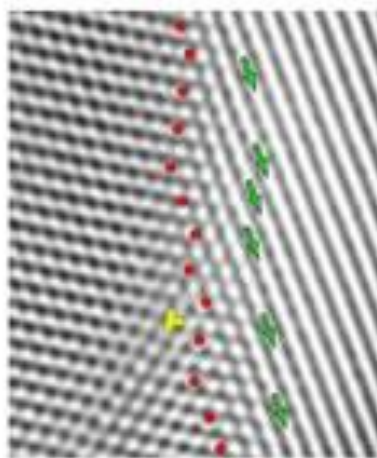
900s



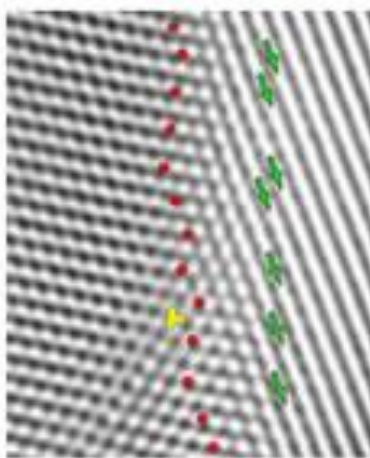
920s



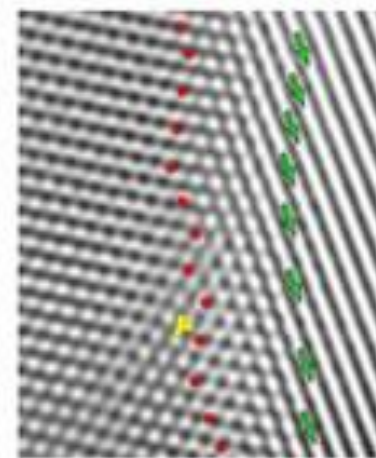
940s



960s

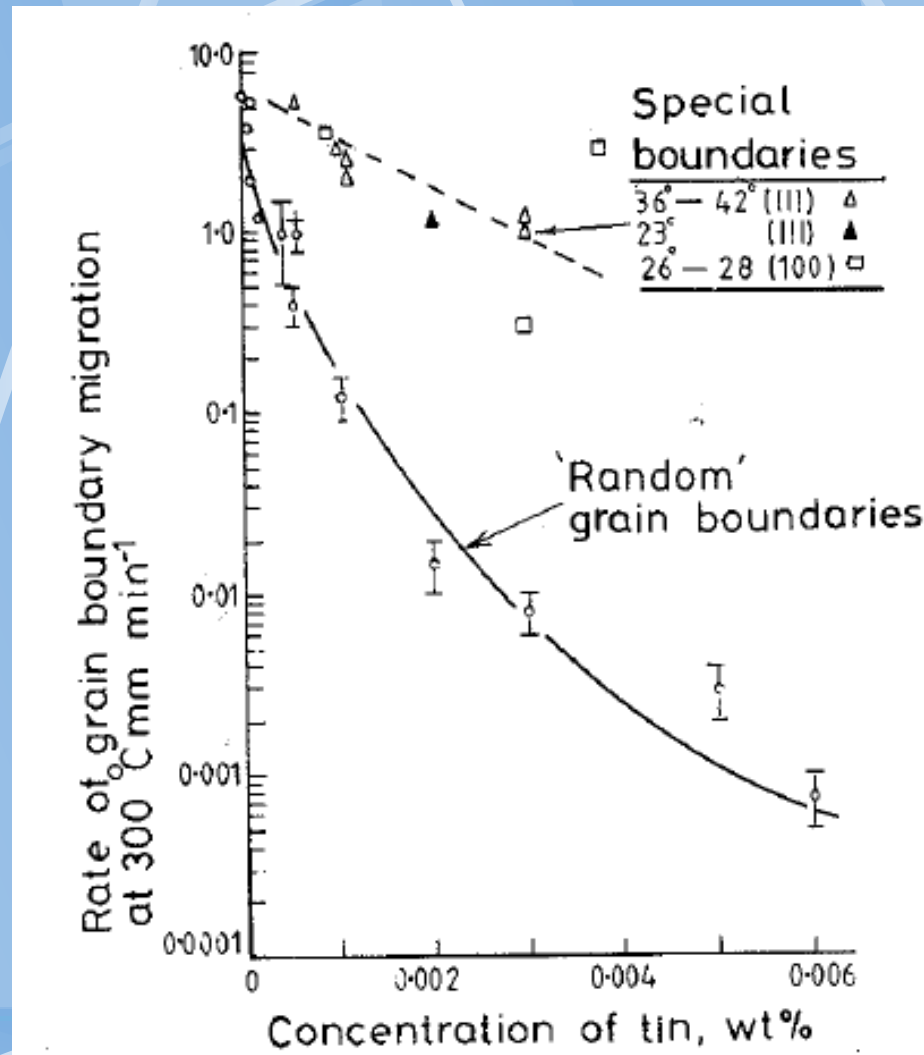


980s



1000s

Závislost pohyblivosti hranic na nečistotách



Pohyblivost hranice v Pb legované cínem

Nečistoty fixují hranice

Pohyblivost hranice je tepelně aktivovaný proces.

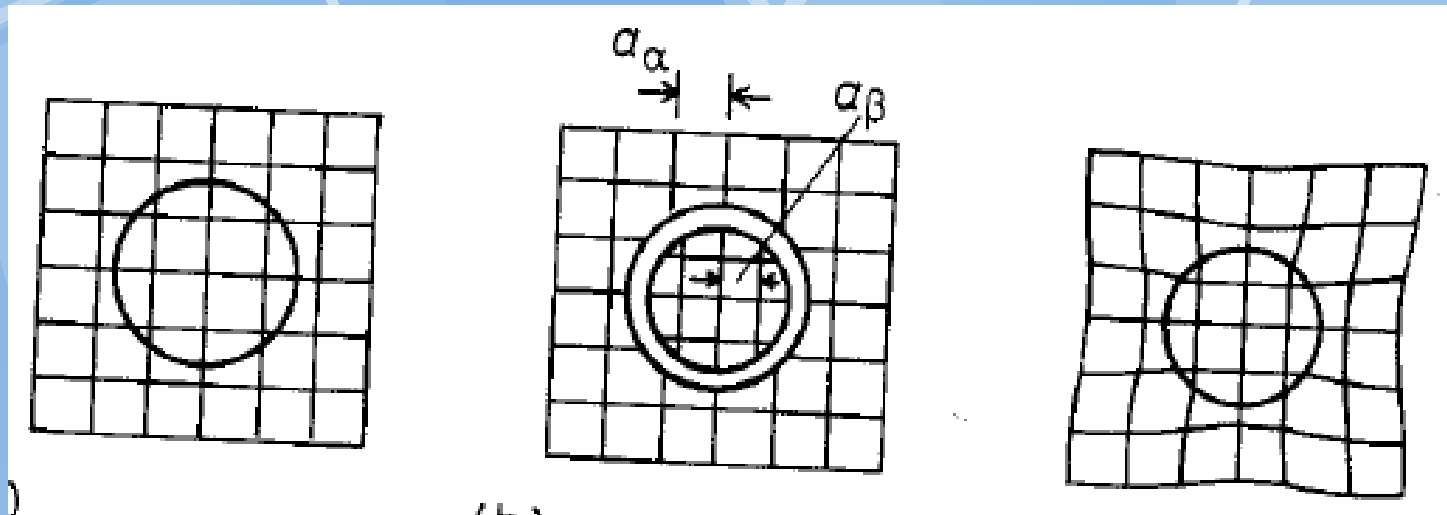
Platí Arrheniova závislost

Migrace hranic slitin

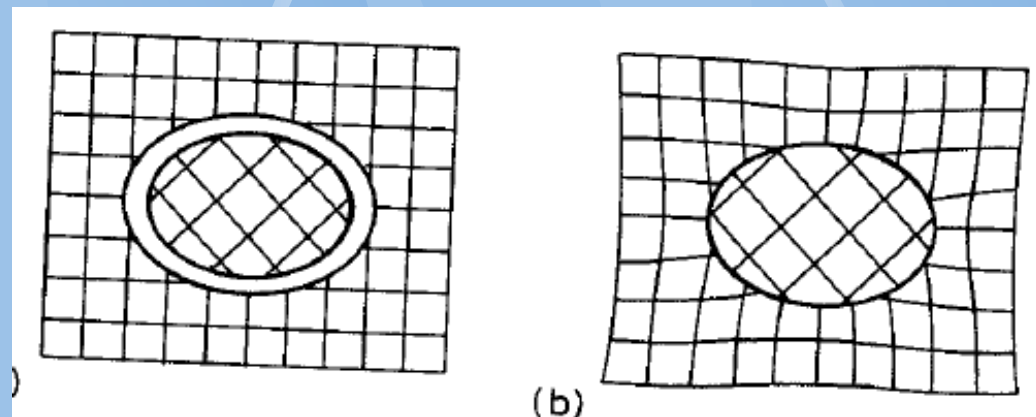
Nucleace a růst.

Vždy je volena energeticky nejméně náročná cesta.

Vzájemná
orientace
matrice a
nové fáze.



Misfit matrice
a nové fáze



Phase transformations. Kinetics.

Phase transformations (change of the microstructure) can be divided into three categories:

- **Diffusion-dependent with no change in phase composition or number of phases present** (e.g. melting, solidification of pure metal, allotropic transformations, recrystallization, etc.)
- **Diffusion-dependent with changes in phase compositions and/or number of phases** (e.g. eutectoid transformations)
- **Diffusionless phase transformation** - produces a metastable phase by cooperative small displacements of all atoms in structure (e.g. martensitic transformation discussed in later in this chapter)

Diskuse

● SW: