



ESTABILIDAD DE NANOPARTÍCULAS CRISTALINAS: MODELO PREDICTIVO PARA LA ENERGÍA DE GIBBS Y COMPROBACIÓN EXPERIMENTAL EN Cu-Zn

Jorge L. Pelegrina^{(1,2)*}, Fabiana C. Gennari^(3,2), Adriana M. Condó^(1,2) y Armando Fernández Guillermet^(1,2)

⁽¹⁾División Física de Metales, Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. E. Bustillo 9500, 8400 San Carlos de Bariloche, Argentina.

⁽²⁾CONICET e Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo, Argentina.

⁽³⁾Departamento Físico-Química de Materiales, Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. E. Bustillo 9500, 8400 San Carlos de Bariloche, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): jlp201@cab.cnea.gov.ar

RESUMEN

En la última década la molienda mecánica de diversos sistemas motivó la comparación de la estabilidad de nanopartículas cristalinas respecto al mismo grupo de átomos en estado amorfo. Este problema debería ser tratado en principio en términos termodinámicos, comparando la energía de Gibbs de las fases involucradas. Sin embargo, es difícil establecer los correspondientes comportamientos por tener una información limitada del estado de equilibrio de las fases cristalinas y por la ausencia de información de las fases amorfas. En el presente trabajo se presenta un modelo predictivo para las funciones de Gibbs y se evalúa su precisión comparando los cálculos termodinámicos con resultados experimentales en nanopartículas de Cu-Zn. Las bases de la aproximación son las siguientes: primero se tuvo en cuenta el concepto de "lattice-stability", de amplio uso en el modelado tipo CALPHAD ("Calculation of Phase Diagrams"). En segundo lugar se determinó la entalpía de formación de las fases usando el modelo de Miedema, prestando una atención especial a los parámetros de la fase amorfa. Luego se agregó la contribución de la energía de Gibbs superficial, que depende del tamaño de la partícula. A partir de esta descripción termodinámica, se calculó el tamaño crítico por debajo del cual una nanopartícula sería más estable en el estado amorfo. Se comparó esa predicción con el tamaño de nanopartículas de γ -Cu-Zn obtenidas por molienda mecánica de baja energía. Dichas partículas fueron estudiadas mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de alta resolución. Con estos resultados se realizó un análisis crítico de la confiabilidad del método propuesto y se identificaron los parámetros del modelo que más influyen en la compatibilidad entre cálculos y experimentos.

ABSTRACT

Ball milling experiments performed in the last decade in various systems opened the question about the stability of crystalline nanoparticles with respect to the same group of atoms but in the amorphous state. In principle, this problem should be treated in thermodynamic terms, by comparing the Gibbs energy of the competing phases. However, the often limited equilibrium information available on crystalline phases, or the general lack of experimental data on the amorphous phases, makes it difficult to establish the respective Gibbs energy functions. The general purpose of the present work is to develop a predictive approach to this problem, and assess its accuracy by confronting thermodynamic calculations with experimental observations on Cu-Zn nanoparticles. The bases of the approach are as follows. First, the present Gibbs energy formalism makes use of the "lattice-stability" concept currently applied in so-called CALPHAD ("Calculation of Phase Diagrams") modeling work. Second, the enthalpy of formation of the alloy phases is treated in the framework of the Miedema model, with special attention to the parameters for the amorphous phase. Third,

the size-dependent surface contribution to Gibbs energy is accounted for. With the current thermodynamic description, the sizes of the crystalline nanoparticles which are stable with respect to the amorphous are determined by calculation. These predictions are confronted with the actual sizes of the nanoparticles generated by subjecting γ -Cu-Zn powders to low energy milling treatments, and obtained by X-ray diffraction and high-resolution transmission electron microscopy techniques. On this basis, a discussion is reported of the accuracy of the present approach. In particular, the parameters in the Gibbs energy description which crucially affect the compatibility between calculations and experiments are highlighted.

TÓPICO DEL CONGRESO O SIMPOSIO: T22

PRESENTACIÓN (ORAL O PÓSTER): P (poster)