

奥斯特瓦尔德熟化机制及其在二元合金中的进展

王新月*, 杨少鹏*, 王海, 赵国忠

首都师范大学物理系, 北京

收稿日期: 2022年1月17日; 录用日期: 2022年2月17日; 发布日期: 2022年3月1日

摘要

一个不均匀的颗粒系统, 由于界面能高, 在一定的温度驱动下, 系统界面能降低, 小颗粒溶解, 溶质定向迁移, 聚集沉积到大颗粒上。这就是著名的奥斯特瓦尔德熟化(Ostwald Ripening), 在材料的合成过程中对颗粒的尺寸分布及演化规律有控制性影响。120多年来, 人们对于Ostwald Ripening的探究和应用从未停息。本文介绍Ostwald Ripening的发展历史, 理论机制以及近些年人们在二元合金体系研究中的最新进展。

关键词

Ostwald Ripening, 纳米粒子, 二元合金

Ostwald Ripening Mechanism and Its Development in Binary Alloys

Xinyue Wang*, Shaopeng Yang*, Hai Wang, Guozhong Zhao

Department of Physics, Capital Normal University, Beijing

Received: Jan. 17th, 2022; accepted: Feb. 17th, 2022; published: Mar. 1st, 2022

Abstract

Thermally driven of particle growth in an inhomogeneous particle assembly is originated from the change of the interfacial energy, yielding the dissolution of small particles, directional migration of solutes, aggregation and deposition on large particles, and a re-distribution of particle size. This is known as Ostwald Ripening. For more than 120 years, Ostwald Ripening attracts a broad inter-

*同为第一作者。

est in multidisciplinary and remains an important part of cutting-edge research nowadays. In the present work, Ostwald Ripening is briefly reviewed by its development history, the basic theoretical model, as well as the latest progress in the study of binary alloy in recent years.

Keywords

Ostwald Ripening, Nanoparticles, Binary Alloy

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

120年前,德国科学家威廉·奥斯特瓦尔德(W. Ostwald)在研究固-液表面张力问题时,发现界面处氧化汞颗粒的溶解度是颗粒半径的函数,并指出在热驱动下,不均匀颗粒体系中会出现颗粒尺寸的重分布[1],这种特殊的界面热动力学过程被后人称为 Ostwald 现象。W. Ostwald 也因其其在颗粒形核机制及催化剂性能改善方面的工作,斩获了 1909 年的诺贝尔化学奖。Ostwald 现象与日常生活也有密切关系。一个简单厨房实验就可以让人们接触到有趣的 Ostwald 现象,例如,在白糖或食盐的过饱和溶液中,若继续添加溶质,糖(盐)颗粒会在溶液底部析出,静置足够长的时间后,不难发现糖(盐)颗粒数目减小且尺寸变大。大量研究表明,在具有明显扩散的任意两相混合物中均存在 Ostwald 现象。该现象的本质是一个不均匀的颗粒系统中,由于界面能高,在一定的温度驱动下,系统界面能降低,小颗粒溶解,溶质定向迁移,聚集沉积到大颗粒上。大颗粒的长大也被称为 Ostwald Ripening (Ostwald 熟化或粗化)。

一个世纪以来,人们对 Ostwald Ripening 开展了大量的实验和理论研究工作。20 世纪 60 年代初,Lifshitz、Slyozov 和 Wagner 独立提出了 Ostwald Ripening 的平均场理论,将界面不均匀颗粒体系的热动力学研究推向了新的高度[2] [3]。Lifshitz 和 Slyozov 的理论(LS 理论)以颗粒与其液(汽)氛围处于局部平衡态为出发点,指出了体系的 Ostwald Ripening 快慢取决于溶质在液(汽)相中的扩散速率。Wanger 的理论(W 理论)则描述了一个与之相反的情况,忽略局部平衡态,即不同尺寸的颗粒界面处的固-液(汽)相平衡一致,颗粒界面处的溶质脱附/吸附机制也可导致颗粒间的物质交换,出现 Ostwald Ripening。在实际系统中,LS 和 W 机制均有可能存在,两种机制共同影响结构形貌的情况更为普遍,这对应着 Lifshitz-Slezov-Wagner (LSW)理论。

Ostwald Ripening 与材料种类,物质空间分布和液(汽)相环境密切相关且具有广泛的应用。例如:在冶金工艺中,利用 Ostwald Ripening 产生的 Al 氧化物,加速固体或液体的形成,可以起到改善钢铁质量的作用[4]。陶瓷或金属粉末的固结成型技术具有独特的成分调控和流程控制优点,依赖于粉体颗粒的融合长大,与 Ostwald Ripening 有密切的关系,在轻质合金(Fe-Cu 合金),高强度合金(轴承的 Fe-Pb 合金),焊接以及 3D 打印等材料制备和工艺流程方面有广泛应用[5]。粘土矿物和其他成岩变质矿物也通常经历 Ostwald Ripening 再结晶过程,是人们分析地质构造和矿物矿脉形成的一个有力分析手段,当然,纳米材料具有更为丰富的表面结构和热力学演化过程[6]。原则上,通过扩大结构特征的尺寸分布和增加其特征长度尺度可以降低纳米材料系统的表面能。Ostwald Ripening 正是这一演化过程的重要驱动力,可被用于调控纳米材料电磁性能,尺寸分布和形态分布。对于二元或多元合金,Ostwald Ripening 机制还深刻的影响着纳米材料中元素组分的空间分布。这个方面的工作开始于上个世纪 70 年代中期,直到今天依然是前

沿领域中活跃的课题。本文将着重介绍 Ostwald Ripening 机制及其在二元合金中的进展。

2. Ostwald Ripening 的机制

由于不同尺寸固相颗粒与其周围液(汽)相间的界面能的差异,导致不同颗粒的液(汽)相间出现化学势差,驱动溶质分布改变,组分溶质从小颗粒向大颗粒迁移,小颗粒溶解消失,大颗粒实现粗化。这是 Ostwald Ripening 的基本原理。据此,依据热动力学基本原理,可进一步获得颗粒的粗化速率以及平均颗粒尺寸随时间的变化关系[7]。

以简单球形颗粒体系为例,设在 α 母相中析出半径为 r 的球形 β 粒子,其体积为 V , β/α 的相界面面积为 S , 则其自由能为:

$$G = V(G_v + G_e) + S\gamma \quad (1)$$

其中 γ 为比界面能, G_e 为弹性应变能, G_v 为化学自由能。则其中的某一组元,例如溶质的化学势表示为:

$$\mu = V_m(G_v + G_e) + V_m \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right) \gamma \quad (2)$$

V_m 为摩尔体积,因此对于球形颗粒 $\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{2}{r}$, 即:

$$\mu = V_m(G_v + G_e) + \frac{2V_m}{r}\gamma \quad (3)$$

从公式(3)可以看出,溶质原子的化学势与颗粒半径有关,半径越小,化学势越大,颗粒越不稳定。设在 α 母相中有半径为 r_1 和 r_2 的两个球形 β 粒子,如图 1 所示,二者的化学势差为:

$$\Delta\mu = 2V_m\gamma \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) \quad (4)$$

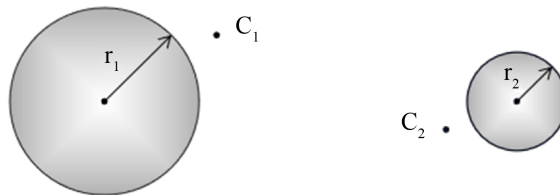


Figure 1. Solute concentration distribution around two particles of different size

图 1. 两个不同尺寸颗粒周围溶质浓度分布

根据:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i \quad (5)$$

则:

$$\Delta\mu = RT(\ln C_2 - \ln C_1) \approx RT \frac{C_2 - C_1}{C_1} \quad (6)$$

由(4)和(6)相等得:

$$C_2 - C_1 = \frac{2\gamma V_m C_1}{RT} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) \quad (7)$$

设 $r_1 = \infty$, $r_2 = r$ 时, $C_1 = C_\infty$, $C_2 = C$ 。则:

$$C = C_\infty \left(1 + \frac{2\gamma V_m}{RT r} \right) \tag{8}$$

式(8)为吉布斯-汤姆逊方程,可以看出溶质浓度 C 与颗粒半径 r 成反比。对于小颗粒,其周围溶质浓度大颗粒周围高,溶质将会从小颗粒周围像大颗粒扩散,则小颗粒周围溶质浓度降低,小颗粒周围溶质浓度升高,破坏了局部平衡,所以小颗粒会继续溶解,大颗粒长大。通过分析溶质原子的扩散求得颗粒的粗化速率,用准稳态近似扩散方程的解式:

$$D_\alpha 4\pi r_1^2 \frac{C_2 - C_1}{r_1} = D_\alpha 4\pi r_1 \frac{2\gamma V_m C_1}{RT} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) \tag{9}$$

颗粒长大速率为:

$$\frac{dV_1}{V_m dt} = \frac{4\pi r_1^2}{V_m} \frac{dr_1}{dt} \tag{10}$$

由式(9)与(10)相等,且 $C_1 = C_\infty$, C_∞ 为沉淀相的平衡溶解度,得到粗化速率:

$$\frac{dr_1}{dt} = \frac{2D_\alpha \gamma V_m^2 C_\infty}{RT r_1} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) \tag{11}$$

设式(11)中颗粒 2 代表分布的平均颗粒,把颗粒 r_1 推广为 r , 则:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{2D_\alpha \gamma V_m^2 C_\infty}{RT r^2} \left(\frac{r}{\bar{r}} - 1 \right) \tag{12}$$

式(12)对应的图像如图 2 所示, D_α 越大,颗粒长大(溶解)速率越大。① $r < \bar{r}$ 时, $\frac{dr}{dt} < 0$, 小颗粒溶解; ② $\bar{r} < r < 2\bar{r}$ 时, r 越大,大颗粒长大速率越快; ③ $r = 2\bar{r}$ 时, $\frac{dr}{dt}$ 最大,颗粒长大最快; ④ 随着颗粒长大过程的进行,颗粒总数减少, \bar{r} 增加, $r > 2\bar{r}$ 时,颗粒长大速率下降,直至 r 趋近于 ∞ 时,溶质浓度接近平衡时浓度,颗粒不再长大。

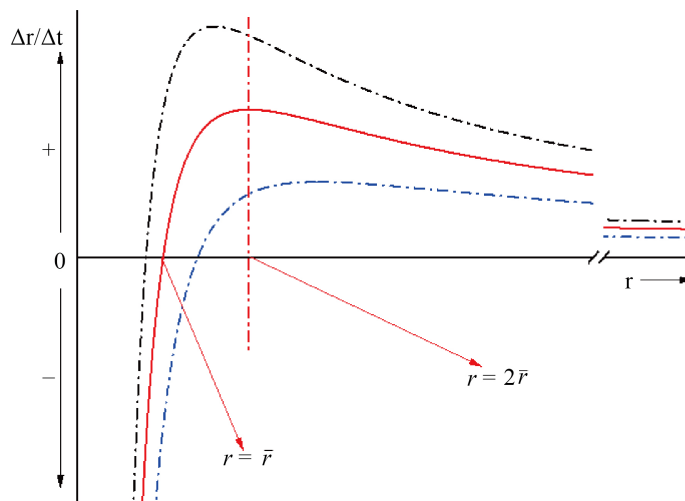


Figure 2. Image of particle growth rate and particle radius as a function
图 2. 颗粒长大速率与颗粒半径的函数关系图像

为了获得颗粒平均半径与时间的关系，可进行半定量分析。GreenWood 近似假定：

$$\frac{d\bar{r}}{dt} \approx \left(\frac{dr}{dt} \right)_{\max} = \frac{D_{\alpha} \gamma V_m^2 C_{\infty}}{2RT\bar{r}^2} \quad (13)$$

积分后得到：

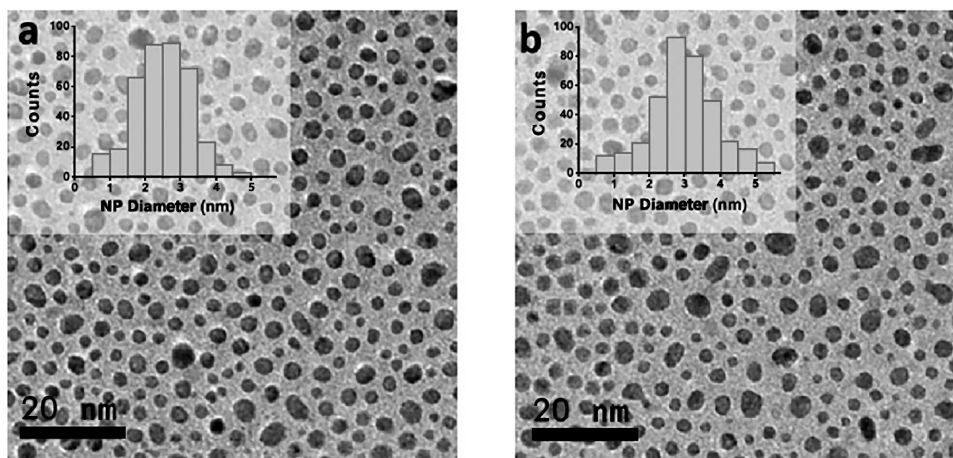
$$\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = \frac{3 D_{\alpha} \gamma V_m^2 C_{\infty} t}{2 RT} \quad (14)$$

3. Ostwald Ripening 在二元合金中的最新进展

大量工作致力于研究单组元体系的 Ostwald Ripening，且理论发展的非常好。70 年代后期，人们开始注意到二元合金中的 Ostwald Ripening，主要研究其中相变的各个方面，对颗粒组分的变化很少提及。在双金属纳米合金中，颗粒的组分稳定性是许多应用的关键。近年来的研究工作揭示，在二元合金颗粒体系中，组分溶质的溶解度不仅与颗粒的大小有关，还和合金各成分原子间相互作用能的差异有关，促使合金化的混合焓和促进颗粒粗化的表面能之间的竞争决定了组分溶质的迁移率。这不仅仅驱使复合相系统的形貌变化，还导致了组分空间分布的差异。因此，在二元合金中的 Ostwald Ripening 是调控纳米合金性能的有效手段。

2010 年 D. Alloyeau 等人为了设计具有可调性质的纳米系统，研究了纳米合金的 Ostwald Ripening，分析了由热力学驱动的尺寸依赖的粒子组成[8]。图 3(a)和图 3(b)为退火前后 Co-Pt 纳米粒子的 TEM 图像，经 EDX 纳米分析，发现在高温退火过程中，Co-Pt 纳米粒子的组分分布表现出尺寸依赖性行为，如图 3(c)和图 3(d)所示。退火后 Co-Pt 纳米粒子组分的尺寸依赖性源于 Co 原子蒸发速率比 Pt 高几个数量级。因此，系统趋向于 Co 原子的热力学平衡，从而不能保持粒子的初始组成。这项工作表明了控制纳米合金尺寸和成分的复杂性。更重要的是，这一效应在所有由不同流动性物种组成的合金团簇中均存在。

2011 年 Burlakov 等人对二元合金颗粒体系的 Ostwald Ripening 机制进行了细致研究。推广了由随机二元合金组成的粒子的 Ostwald Ripening 的经典 LS 理论和 W 理论[9]，结果表明，粒径分布的形状取决于过程是扩散控制还是反应控制，并且与单组分材料中的经典理论预测一致。提出了 Ostwald Ripening 的平均场理论，该理论将粒子组分作为一个新的维度引入，发现体系中各元素的迁移率的差异会导致大小颗粒的组分发生改变，指出在二元合金颗粒体系中，颗粒的组分分布依赖于颗粒尺寸分布，并为产生所需形状的颗粒大小分布的亚稳态提供了机会。



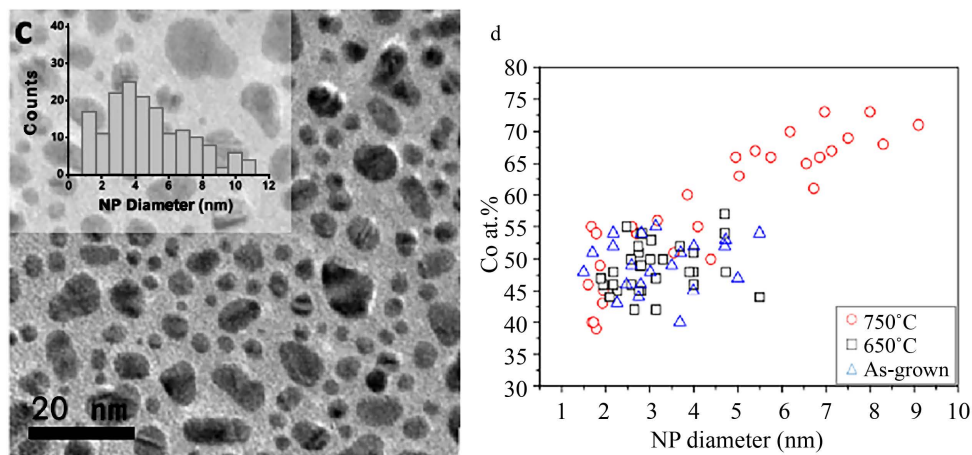
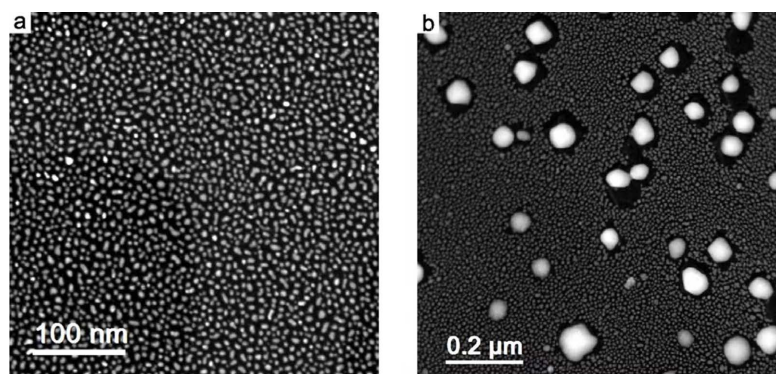


Figure 3. (a) TEM images of Co-Pt nanoparticles at the growth stage, the inset shows the corresponding particle size distribution; (b) TEM images of Co-Pt nanoparticles annealed at 650°C for 1 h, the inset shows the corresponding particle size distribution; (c) TEM images of Co-Pt nanoparticles annealed at 750°C for 1 h, The illustration shows the corresponding particle size distribution; (d) EDX nanoanalytical measurement of a single particle component as a function of its size. Blue triangles are long-term nanoparticles; Black block nanoparticles after annealing at 650°C for 1 hour; The red circle is the nanoparticles annealed at 750°C for 1 h [8]

图 3. (a) 生长期的 Co-Pt 纳米粒子的 TEM 图像, 插图显示了相应的粒径分布; (b) 650°C 下退火 1 小时后的 Co-Pt 纳米粒子的 TEM 图像, 插图显示了相应的粒径分布; (c) 750°C 下退火 1 小时后的 Co-Pt 纳米粒子的 TEM 图像, 插图显示了相应的粒径分布; (d) 单颗粒组分作为其尺寸函数的 EDX 纳米分析测量。蓝色三角形为生长期的纳米粒子; 黑色方块 650°C 退火 1 时的纳米粒子; 红色圆圈为 750°C 下退火 1 h 后的纳米粒子 [8]

在温度较高的情况下, 双金属纳米粒子的结构稳定性是维持其催化活性的关键。为了通过调控 Ostwald Ripening 过程来增强催化活性, 2016 年 Prevot 等人研究了金 - 钯纳米粒子在 873 K 退火过程中的 Ostwald Ripening, 可以明显看出颗粒尺寸的新分布如图 4(a)和图 4(b)所示。[10]他们将 2010 年 D. Alloyeau 等人的热力学方法用在 Au-Pd 纳米合金中, 得出由 Ostwald 熟化机制引起的大小颗粒之间的组分差异, 大颗粒富 Pd, 小颗粒富 Au。同时高分辨电镜也观察到了退火后晶格结构的改变。这说明 Ostwald Ripening 不仅会使颗粒的组分分布发生改变, 还会导致相的分离。如图 4(c)和图 4(d)所示, 纳米粒子生长时的尺寸分布呈单峰型, 退火后明显呈双峰型, 可以识别出两个纳米粒子种群。平均半径为 4 nm 的小纳米粒子与平均半径为 25 nm 的大纳米粒子共存。此外, STEM-EDS 测量结果表明, 小颗粒纳米粒子在 Pd 中被耗尽, 平均 Pd 含量为 20%, 而大颗粒纳米粒子在 Pd 中被富集, 平均 Pd 含量为 60%。在最大颗粒中 Pd 浓度可达 78%。因此, TEM 实验表明, 尽管两种金属在整个组成范围内混溶, 但两种金属之间仍存在相分离。



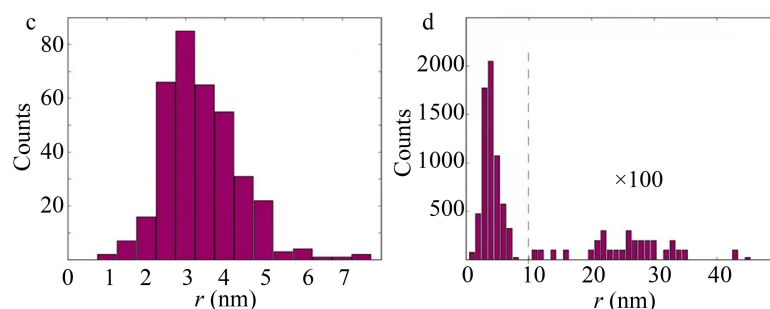


Figure 4. (a) STEM HAADF image of $\text{Au}_{60}\text{Pd}_{40}$ in growth state; (b) STEM HAADF image of $\text{Au}_{60}\text{Pd}_{40}$ after vacuum annealing at 873 K for 10 h; (c) histogram of radius of nanoparticles before annealing; (d) histogram of radius of nanoparticles after vacuum annealing at 873 K for 10 h [10]

图 4. (a) 生长态的 $\text{Au}_{60}\text{Pd}_{40}$ 的 STEM-HAADF 图像, (b) 在 873 K 真空退火 10 h 后的 $\text{Au}_{60}\text{Pd}_{40}$ 的 STEM-HAADF 图像, (c) 退火前的纳米粒子的半径直方图, (d) 873 K 真空退火 10 h 后的纳米粒子的半径直方图[10]

4. 结论

本文简要介绍了 Ostwald Ripening 的发展历史, 理论机制以及近些年人们在二元合金体系研究中的最新进展。Ostwald Ripening 在许多前沿问题中都起着重要作用, 如通过缺陷工程对材料进行设计, 理解晶界相演化和晶相演变, 探索冷烧结技术产生的过渡液相致密化的基本机制等。特别是在纳米材料中, Ostwald Ripening 对材料的组分, 结构和织构有显著影响, 是物性调控的一个新维度。

在二元合金中, 双金属纳米颗粒(NPs)的组成稳定性是许多应用的关键。二元合金的物理力学性能(包括硬度和韧性)以及高温使用寿命等都与纳米颗粒的组分分布的不均匀性密切相关, 而 Ostwald Ripening 又影响着纳米颗粒体系, 因此实现对纳米颗粒体系控制性的调控是未来人们研究和努力的方向。

参考文献

- [1] Ostwald, W. (1900) On the Assumed Isomerism of Red and Yellow Mercury Oxide and the Surface-Tension of Solid Bodies. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie*, **34**, 495-503. <https://doi.org/10.1515/zpch-1900-3431>
- [2] Lifshite, I.M. and Slyozov, V.V. (1961) The Kinetics of Precipitation from Supersaturated Solid Solutions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **19**, 35-50. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(61\)90054-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(61)90054-3)
- [3] Wagner, C. (1961) Theorie Der Alterung Von Niederschlagen Durch Umlosen (Ostwald-Reifung). *Zeitschrift Fur Elektrochemie*, **65**, 581-591.
- [4] Ratke, L. (1993) Immiscible Liquid Metals and Organics. DGM Informationsgesellschaft, Oberursel, 1-327.
- [5] German, R.M. and Baek, W.H. (1985) Transient Liquid-Phase Sintering of Iron-Titanium. *Powder Metallurgy International*, **17**, 273-279.
- [6] Eberl, D.D., Srodon, J., Kralik, M., Taylor, B.E. and Peterman, Z.E. (1990) Ostwald Ripening of Clays and Metamorphic Minerals. *Science*, **248**, 474-477. <https://doi.org/10.1126/science.248.4954.474>
- [7] 潘金生, 仝健民, 田民波. 材料科学基础(修订版) [M]. 北京: 清华大学出版社, 2011: 584-587.
- [8] Alloyeau, D., Prevot, G., Bouar, Y. Le., Oikawa, T., Langlois, C., Loiseau, A. and Ricolleau, C. (2010) Ostwald Ripening in Nanoalloys: When Thermodynamics Drives a Size-Dependent Particle Composition. *Physical Review Letters*, **105**, Article No. 255901. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.255901>
- [9] Burlakov, V.M. and Kantorovich, L. (2011) Ostwald Ripening of Binary Alloy Particles. *Journal of Chemical Physics*, **134**, Article No. 024521. <https://doi.org/10.1063/1.3530287>
- [10] Prevot, G., Nguyen, N.T., Alloyeau, D. and Ricolleau, C. (2016) Ostwald-Driven Phase Separation in Bimetallic Nanoparticle Assemblies. *ACS Nano*, **10**, 4127-4133. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b07377>