

М. П. Анисимов, О. О. Петрова-Богданова

Конструкторско-технологический институт
научного приборостроения СО РАН
ул. Русская, 41, Новосибирск, 630058, Россия

E-mail: anisimovmp@mail.ru; petrovabogdanovao@mail.ru

ЭВТЕКТИЧЕСКИЕ И ПЕРИТЕКТИЧЕСКИЕ ЛИНИИ ДЛЯ КВАЗИРАВНОВЕСИЙ БИНАРНЫХ СИСТЕМ С ЧАСТИЧНОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ КОМПОНЕНТОВ *

Схематично построены топологии поверхностей скорости зародышеобразования над диаграммами фазовых равновесий с эвтектическими и перитектическими точками. Теоретическими методами получение топологий таких поверхностей пока не представляется возможным. Отдельные эвтектические и перитектические точки, эмпирически обнаруженные ранее в неравновесных условиях, являются частными случаями полученного в данной работе результата. Показано, что в общем случае возникают линии эвтектических и перитектических составов, зависящих от глубины вторжения данной фазы в область равновесных состояний другой фазовой модификации.

Ключевые слова: поверхности скоростей зародышеобразования, бинарная система, эвтектическая точка, перитектическая точка, полуэмпирические построения.

Введение

Нуклеация – процесс генерации зародышей новой фазы – явление широко распространенное во многих технологических и природных процессах, что делает ее предметом многих научных исследований. Закономерности фазовых переходов первого рода исследуются давно. Общеизвестно, что равновесные состояния фаз отображаются графически в пространстве физических параметров. Однако во многих важных случаях равновесные состояния возникают очень медленно, так как их скорость ограничивается скоростью образования зародышей новой фазы. Поэтому фактически наблюдаются не настоящие равновесные состояния, а те, которые успевают возникнуть.

Следует отметить, что среднее время ожидания зародыша новой фазы при фазовом переходе первого рода имеет прямую

связь с условиями нуклеации (зародышеобразования). Отсюда следует, что над областями метастабильных состояний для каждой системы можно построить поверхности вероятностей возникновения зародышей. Эти поверхности могут характеризовать удельные частоты зародышеобразования в пересыщенной фазе. Экспериментальные и теоретические исследования в этой области начались более ста лет назад (см., например, труды Вильсона (1897) [1], Гиббса [2]). Работы Фаркаша [3], Беккера и Деринга [4], Вольмера и Вебера [5], Френкеля [6], Зельдовича [7] и других авторов завершились созданием теории гомогенной нуклеации, которая теперь называется классической теорией нуклеации (КТН). Одним из интересных в научном плане вариантов нуклеации является зародышеобразование в бинарных системах. В 1950-х гг. активизировалось развитие теории нуклеации бинарных систем.

* Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 11-03-00049-а.

Например, Рисс [8] ввел новый тип поверхности энергии Гиббса для зародышеобразования в двойных системах. Исследование особенностей этой поверхности позволило решить дифференциальное уравнение, определяющее кинетику процесса.

Скорость гомогенной нуклеации, в приближении классической теории нуклеации, может быть представлена уравнением

$$J = B \exp(-\Delta G^*/kT),$$

где B – предэкспоненциальный множитель, ΔG^* – свободная энергия образования критического зародыша новой фазы, T – температура, k – постоянная Больцмана. Предэкспоненциальный кинетический множитель B для бинарной системы рассчитывался Риссом [8], Штауфером [9], Мирабелем и Катцем [10] и др. Для бинарных систем до настоящего времени остается открытым вопрос о связи глубины вторжения данной фазы в область стабильных состояний другой фазы и степени изменения эвтектических, перитектических, азеотропных составов и т. д. на диаграммах метастабильных равновесий с изменением скоростей охлаждения (нагрева) исследуемой системы. Эти изменения были экспериментально обнаружены рядом исследователей достаточно давно. Например, Пешков [11] зарегистрировал, «что в системе вода – нитрат калия при достаточно больших скоростях охлаждения кристаллизация имеет место вдоль продолжения линий ликвидуса далеко за эвтектическую температуру и концентрацию». Подобные, но более полные результаты получены Гречным [12; 13], Каплуном с соавторами [14; 15] и др.

Гречный экспериментально определил диаграмму фазовых равновесий для бинарной системы с эвтектической точкой. Повторим кратко суть экспериментов работы [12]. В переохлажденную жидкость вносился кристалл одного из компонентов, масса которого была в сотни раз меньше образца жидкости и наблюдалось растворение или рост этого тестового объекта. Гречный, варьируя температуру системы, построил линии метастабильных равновесий фаз для жидкости и кристаллов при температурах ниже эвтектической. Эти линии продолжают линии равновесия исходных фаз. В неравновесных условиях были получены линии квазиравновесий фаз.

Гречный предположил, что пересечения линий квазиравновесий фаз с линиями метастабильных равновесий, полученных в его экспериментах, являются дополнительными эвтектическими точками. (Подобный результат был получен позже в работах Каплуна и др. [14; 15] на примере сплавов свинец-висмут.)

На наш взгляд, интерпретация результатов эксперимента будет более общей при привлечении представлений о поверхностях скоростей нуклеации, введенных в работах М. П. Анисимова с соавторами (см. [16; 17] и др.). Например, Анисимов и Пармон [18] на основе эмпирических данных построили поверхности скоростей зародышеобразования капель из пересыщенных бинарных паров с эвтектическими и азеотропными составами (точками), где показали смещение этих точек к середине оси составов с увеличением степени метастабильности (т. е. с увеличением скоростей зародышеобразования). Было обнаружено, что с ростом скорости зародышеобразования направление выпуклости диаграмм меняется на противоположное. Есть основание предполагать, что такое изменение линий квазиравновесий фаз является общим. Однако это явление недостаточно изучено. Так, например, Пешков [11] сообщает, что «при больших скоростях охлаждения в системе стеариновая – пальмитиновая кислоты наблюдается диаграмма эвтектического типа, а при малых скоростях обнаруживается химическое соединение и две эвтектики». Бочвар [19] рекомендует пользоваться различными вариантами диаграмм в зависимости от скорости процесса. Отсюда достаточно очевидно, что существует объективная необходимость в развитии вычислительных методов, позволяющих строить на основе минимального объема экспериментальных данных диаграммы квазиравновесий фаз.

Построение поверхностей скорости зародышеобразования над диаграммами равновесия фаз (например, [18]) имеет ясную перспективу снизить трудоемкость таких построений, позволяя получать искомые диаграммы путем рассечения соответствующих поверхностей скорости зародышеобразования по уровням постоянных скоростей зародышеобразования. Такие сечения определены в работе [18] как диаграммы квазиравновесий фаз. Эти диаграммы могут быть получены полуэмпирическими мето-

дами (т. е. сочетанием небольшого количества данных по скоростям нуклеации и компьютерных построений над диаграммами равновесия фаз), в отличие от диаграмм относительно долгоживущих квазиравновесий метастабильных фаз, которые могут быть получены только в результате достаточно трудоемких экспериментов и не могут быть выполнены при скоростях зародышеобразования более $1 \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$. Для построения таких поверхностей скорости зародышеобразования нами были сформулированы следующие правила [20].

1. Линии фазовых равновесий могут быть продолжены в область существования другой (устойчивой) фазы. Эти линии представляют неустойчивое равновесие фаз в области существования третьей (стабильной) фазы.

2. Линии фазовых равновесий соответствуют линиям нулевых скоростей зародышеобразования.

3. В качестве первого приближения принимается, что самые высокие значения скоростей нуклеации при постоянном давлении или при постоянной температуре реализуются в условиях спинодального распада.

4. Спинодальные условия для различных фазовых переходов, например пар-жидкость и пар-кристалл, не совпадают.

5. Для равновесия пар-кристалл допускается возможность существования метастабильной критической точки [21].

Скорость возникновения зародышей (или средняя частота генерации зародышей в единичном объеме, называемая скоростью нуклеации) имеет первостепенное значение при изучении и использовании фазовых переходов. Разработка этой области физики еще очень далека от завершения. Очевидно, что эта тематика имеет непосредственное соприкосновение с работами по химии, геологии, метеорологии и тесно связана с рядом технологических процессов. Данная работа посвящена исследованию скоростей нуклеации и возможному полуэмпирическому представлению этих результатов в пространстве физических параметров систем. Над диаграммами с эвтектической и перитектической точками с использованием правил, приведенных выше, построены топологии поверхностей скорости зародышеобразования. Эти топологии позволяют обнаружить, что равновесные эвтектические и перитектические точки диаграмм фазовых

равновесий сопряжены с линиями эвтектических и перитектических составов для квазиравновесий фаз.

Поверхность скоростей нуклеации для диаграмм фазовых равновесий с эвтектическим составом

Поскольку построения для кристаллизации расплавов и конденсации газовых растворов топологически идентичны, рассмотрим только конденсацию двухкомпонентных пересыщенных паров. В нашем случае эти компоненты образуют два типа (две фракции) непрерывных жидких растворов, которые не перемешиваются друг с другом.

Эвтектический состав для газовых растворов (или, в нашем случае, двухкомпонентных паров) обладает наиболее низкой точкой конденсации из всего ряда растворов на основе компонента A и компонента B (пояснения см. в прилож.).

На рис. 1 представлена поверхность скоростей зародышеобразования над фазовой диаграммой бинарной системы с эвтектикой. Кривые ликвидуса ana_0 и bnb_0 распадаются на две части, где an и bn – области стабильных равновесий, а na_0 и nb_0 – метастабильных. Условия спинодального распада представлены линиями zh_3 и vh_4 . Над ними находятся линии скоростей нуклеации h_1h_3 и h_2h_4 , которые вблизи нулевой концентрации второго компонента приобретают нулевые значения скорости зародышеобразования в точках h_3 и h_4 .

Контур $h_2mh_4a_0na$ принадлежит поверхности скоростей нуклеации новой фазы для растворов на основе компонента A , а контур $h_1mh_3b_0nb$ – поверхности скоростей нуклеации для растворов на основе компонента B . Пересечение данных поверхностей дает линию mn , которая является множеством эвтектических точек для диаграмм квазиравновесий фаз. Более подробно алгоритм построения поверхностей скорости нуклеации представлен в работах [20; 22].

Поверхность скоростей нуклеации для диаграмм фазовых равновесий с перитектикой

На рис. 2 представлена диаграмма состояния бинарной системы с перитектическим составом, где температура инвари-

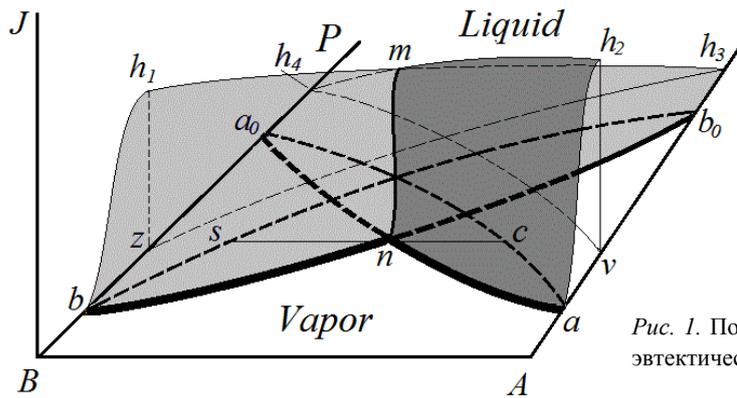


Рис. 1. Поверхности скоростей нуклеации и линия эвтектических точек mn

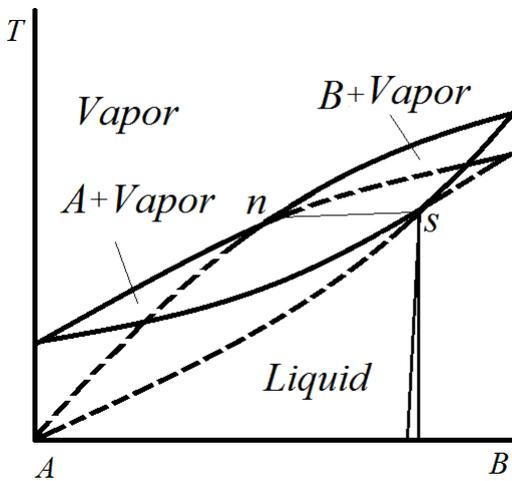


Рис. 2. Диаграмма состояния с перитектической точкой

антной точки оказывается промежуточной между температурами невариантных точек чистых компонентов A и B (определение перитектической точки см. в прилож.).

На рис. 3 схематично показана поверхность скоростей зародышеобразования над этой диаграммой. Линии zh_3 и vh_4 схематично изображают спинопальные условия для каждого раствора. Линии ликвидуса bnb_0 и ana_0 также распадаются на две области равновесий фаз: участки bn и an соответствуют истинным равновесиям, а отрезки nb_0 и na_0 , которые продолжаются за перитектическую точку n (обозначены пунктирной линией), – метастабильным. При последовательном построении образуются две поверхности скорости нуклеации для двух бинарных растворов из компонентов A и B , соответствующих контурам $h_1h_3b_0nb$

и $h_2mh_4a_0na$. При пересечении поверхностей образуется линия mn перитектических составов, соответствующих квазиравновесиям фаз и переходящих в перитектическую точку n в случае достижения истинного равновесия.

Поверхности скорости зародышеобразования над диаграммами фазовых равновесий с двумя эвтектическими, а также эвтектической и перитектической точками

На рис. 4 представлена диаграмма состояния для системы с двумя эвтектическими точками. Легко увидеть, что она состоит из двух самостоятельных подсистем. Каждая подсистема может быть представлена в виде диаграмм фазовых равновесий $A-A_xB_y$ и $B-A_xB_y$, где A_xB_y представляет стехиометрический состав нового соединения.

Контур h_1wh_6dqB схематично соответствует поверхности скоростей зародышеобразования раствора B в A_xB_y (голубой цвет). Контур h_2h_3jqs – поверхность, отвечающая зародышеобразованию раствора A_xB_y-B , показана серым цветом. При пересечении этих двух поверхностей возникает линия wq , соответствующая множеству эвтектических точек для динамических равновесий.

Контур h_2nh_5zms и h_4nh_7ctv ограничивают поверхности скоростей нуклеации для двух растворов, т. е. A_xB_y в A (сиреневый цвет) и A в A_xB_y (темно-серый цвет). При пересечении данных поверхностей, также возникает эвтектическая линия mn . Линии h_1wh_6, h_2h_3, h_2nh_5 и h_4h_7 схематично иллю-

Рис. 3. Поверхности скоростей нуклеации и линия перитектических точек mn

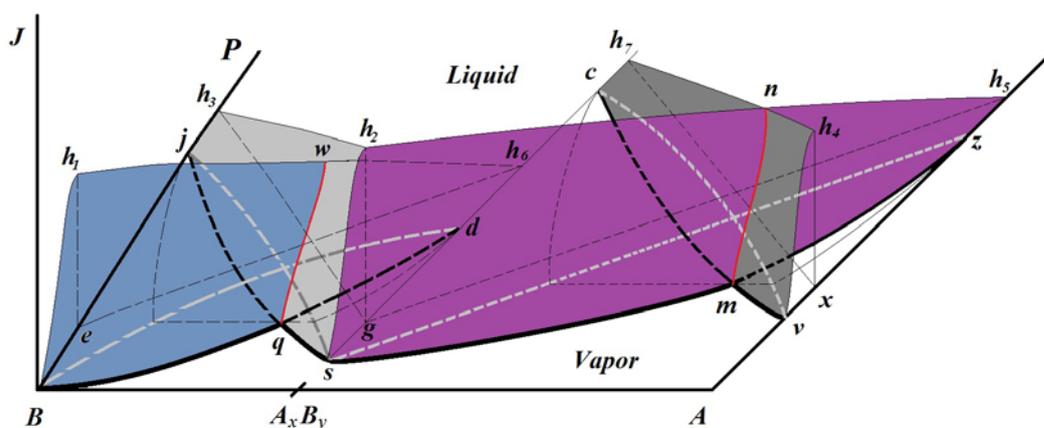
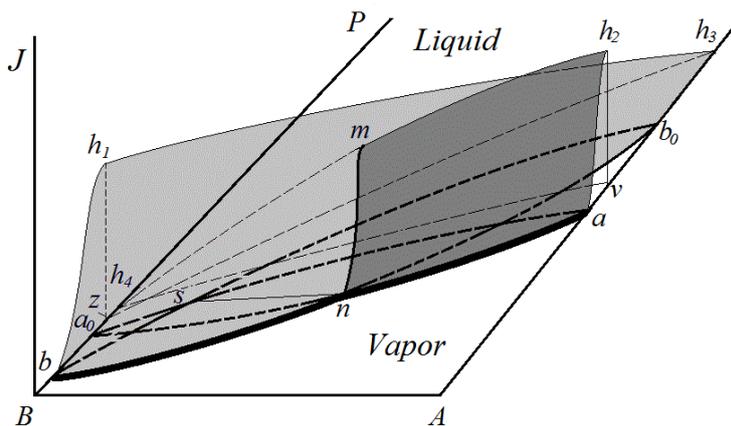


Рис. 4. Поверхности скоростей нуклеации над фазовой диаграммой бинарных систем с эвтектическими линиями nm и wq

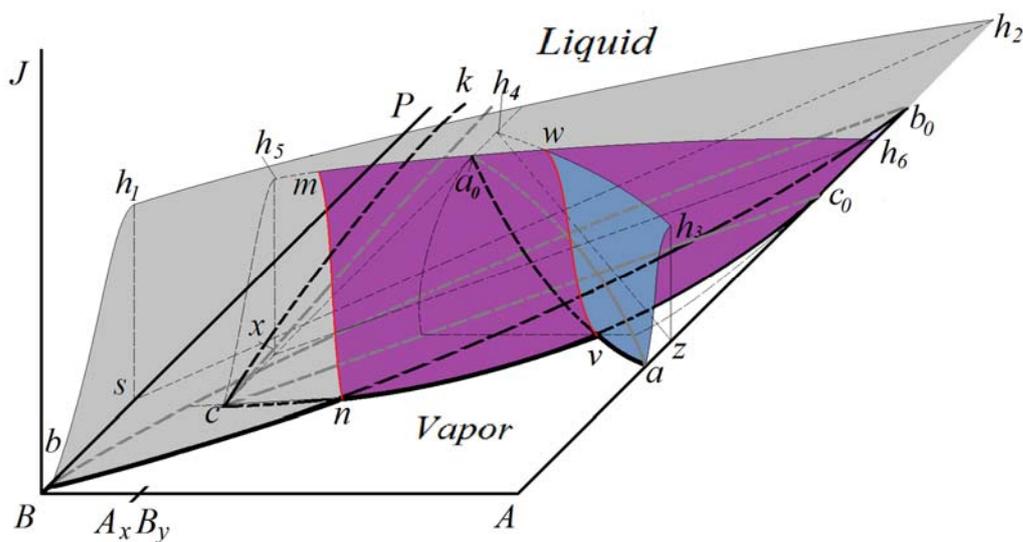


Рис. 5. Поверхности скоростей нуклеации над фазовой диаграммой бинарной системы $A-B$ с перитектической mn и эвтектической wv линиями

стрируют спинопальные скорости нуклеации, которые вблизи нулевой концентрации второго компонента обретают нулевые значения. Участки поверхностей скорости нуклеации, ограниченные пунктирными линиями, соответствуют невидимым областям скорости нуклеации.

На рис. 5 представлена диаграмма для компонентов A , B и химического соединения A_xB_y , где различаются четыре линии равновесия: bnb_0 , cnc_0 , ck и ava_0 . Сочетание этих линий дает две диаграммы: одну с эвтектической точкой v , а другую с перитектической точкой n .

Из точек z и x схематично проводим линии спинопалей zh_4 , xh_6 . Поверхность скорости нуклеации для гетерогенной фазы с компонентом A показана контуром $h_3ava_0h_4w$ (голубой цвет на рис. 5). При соединении точек h_5 , m , w , h_6 , c_0 , v , n и c образуется поверхность (бордовый цвет) для растворов с новым химическим соединением A_xB_y-A . Линия ck соответствует равновесиям раствора A_xB_y-B .

При пересечении поверхностей образуется линия wv , которая соответствует множеству эвтектических точек. Аналогично проходит построение поверхностей для перитектической точки n , где при соединении точек h_1 , h_2 , b_0 , n , b образуется поверхность скорости зародышеобразования (серый цвет) для раствора из компонентов B и A . Линия sh_2 относится к спинопальной линии, h_1h_2 – наибольшая скорость нуклеации для данной фазы. При пересечении поверхностей $h_5mwh_6c_0vnc$ и $h_1h_2b_0nb$ возникает линия перитектических точек nm . Топология поверхности над линией ck очевидна, поэтому данная часть поверхности не достроена для упрощения рисунка.

Заключение

Анализируя проделанную работу, можно прийти к выводу, что построение сложных поверхностей скорости зародышеобразования возможно с использованием сложения элементарных топологий. Эвтектические и перитектические точки в неравновесных условиях преобразуются в линии, соответствующие диаграммам квазиравновесий фаз, а результаты, полученные ранее другими авторами (см., например, [12–15]), являются частными случаями диаграмм квазиравновесий.

Обнаруженная ранее [18] тенденция приближения линии азеотропов, а также эвтектической и перитектической линий к половинному составу здесь не обсуждается. Этот результат нуждается в дополнительных исследованиях.

Получение поверхностей скорости зародышеобразования для системы с эвтектическими и перитектическими точками теоретическими методами пока не представляется возможным.

Список литературы

1. *Wilson C. T. R.* On the Comparative Efficiency as Condensation Nuclei of Positively and Negatively Charged Ion // R. Soc. London Philos. Trans. A. 1899. Vol. 189.
2. *Гиббс Дж. У.* Термодинамические работы. М.; Л.: Гостехиздат, 1950. 492 с.
3. *Farkas L.* Keimbildung geswindigkeit in übersättigten Dämpfen // J. Phys. Chem. 1927. Vol. A125. No. 3/4. P. 236–242.
4. *Becker R., Döring W.* Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen // Ann. der Phys. 1935. Bd. 24, № 8. S. 719–752.
5. *Volmer M., Weber A.* Keimbildung in übersättigten Gebilden // Z. Phys. Chem. 1926. Bd. 119. S. 277–301.
6. *Френкель Я. И.* Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 592 с.
7. *Зельдович Я. Б.* Теория образования новой фазы. Кавитация // ЖЭТФ. 1942. № 12. С. 525–538.
8. *Reiss H.* The Kinetic of Phase Transitions in Binary Systems // J. Chem. Phys. 1950. Vol. 18. No. 840. P. 840–948.
9. *Stauffer D.* Kinetic theory of Two-Component («Heteromolecular») Nucleation and Condensation // J. Aerosol Sci. 1976. Vol. 7. No. 3. P. 319–333.
10. *Mirabel P., Katz J.* Binary Homogeneous Nucleation as a Mechanism for the Formation of Aerosol // J. Chem. Phys. 1974. Vol. 60. P. 1138–1144.
11. *Пешков В.* О кристаллизации растворов // ЖФХ. 1946. Т. 20 (8). С. 835–851.
12. *Гречный Я. В.* Об условиях метастабильного равновесия в бинарных сплавах эвтектического типа // ДАН СССР. 1950. Т. 74 (2). С. 259–261.
13. *Гречный Я. В.* О структурообразовании при эвтектической кристаллизации

двойных сплавов // ЖФХ. 1956. Т. 30 (1). С. 184–189.

14. Каплун А. В., Линьков С. Л. Фазовые переходы в чистых металлах и бинарных сплавах / Под ред. С. С. Кутателадзе, В. Е. Накорякова. Новосибирск, 1980.

15. Kaplun A. V., Meshalkin A. V. Phase Equilibria in the binary Systems $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ and $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ // J. Cryst. Growth. 2000. Vol. 209. P. 890–894.

16. Anisimov M. P. Metastable Vapor States Diagram // J. Aerosol Sci. 1990. Vol. 21. Suppl. 1. P. 23.

17. Anisimov M. P., Hopke P. K. et al. Relation of Phase State Diagrams and Surfaces of New Phase Nucleation Rates // J. Chem. Phys. 1998. Vol. 109 (4). P. 1435.

18. Анисимов М. П., Пармон В. Н. Разделение компонентов жидких растворов перегонкой с образованием аэрозолей // ДАН. 2003. Т. 393 (1). С. 57–60.

19. Бочвар А. А. Исследование механизма и кинетики кристаллизации сплавов эвтектического типа. СПб., 1935.

20. Анисимов М. П., Фоминых Е. Г., Петрова-Богданова О. О. Примеры полуэмпирического построения поверхностей скорости нуклеации для систем с монотропными полиморфными фазовыми переходами // ЖФХ. 2013. Т. 87, № 2.

21. Анисимов М. П., Фоминых Е. Г. и др. Элементы топологии области существования метастабильных состояний двухкомпонентного пара // ЖФХ. 2010. Т. 84 (3). С. 71.

22. Фоминых Е. Г., Петрова-Богданова О. О., Анисимов М. П. Многолистные поверхности скоростей нуклеации пара для случая полиморфных энантиотропных переходов в конденсате // Вестн. Новосиб. гос. ун-та. Серия: Физика. 2012. Т. 7, вып. 3. С. 67–77.

Материал поступил в редколлегию 13.12.2012

Приложение

Для удобства восприятия текста статьи мы приводим пояснения некоторых терминов отдельно. Читателям, которым пояснения не требуются, могут их не рассматривать.

Спинодаль – геометрическое место точек в пространстве параметров, соответствующее абсолютно неустойчивым состояниям фазы, т. е. эта фаза настолько далека от условий равновесия с другой (стабильной в данных условиях) фазой, что фазовый переход в исходной фазе происходит при нулевом значении барьера, ΔG , соответствующем энергии образования зародыша новой фазы. Однако равенство $\Delta G = 0$ не означает, что происходит фазовый переход второго рода, поскольку $\Delta G = n\Delta\mu - f$, где $\Delta\mu$ – разность химических потенциалов старой и новой фаз, n – число молекул (атомов) в зародыше, а f – поверхностная (избыточная, в сравнении с n молекулами в макроскопическом объеме данной фазы) энергия зародыша новой фазы, не равная нулю. Иначе говоря, $\Delta\mu \neq 0$, что соответствует фазовому переходу первого рода в исходной (метастабильной) фазе.

Эвтектическая композиция представляет собой раствор, например жидкий, кристаллизующийся при наиболее низкой температуре для сплавов данной системы. Соответственно температура плавления сплава эвтектического состава также самая низкая по сравнению со сплавами другого состава для данной системы компонентов. T - X диаграмма для переходов жидкость-пар с эвтектическим составом приведена на рис. 1. Здесь эвтектическому составу соответствует точка n , имеющая наименьшую температуру равновесия пар-жидкость, где A и B – компоненты раствора.

Перитектика – равновесие фаз в системе, состоящей из нескольких компонентов, образующих, например, равновесие двух твердых растворов (рис. 2) на основе компонентов A , B и жидкого раствора (расплава). Перитектика существует при постоянной температуре, которая является промежуточной между температурами плавления чистых веществ A и B .

Кристаллизации расплавов и конденсации газовых растворов соответствуют топологически идентичные диаграммы с перитектическими горизонталями, поэтому поверхности скоростей зародышеобразования будут также идентичными. В пространстве физических параметров эти термины представлены на рисунках, следующих по тексту статьи.

M. P. Anisimov, O. O. Petrova-Bogdanova

**EUTECTIC AND PERITECTIC LINES FOR DIAGRAMS
OF QUASI EQUILIBRIA OF BINARY SYSTEMS WITH PARTIALLY SOLUBLE COMPONENTS**

Topologies of the nucleation rate surfaces over phase equilibria diagrams with eutectic and peritectic points are constructed schematically. Theoretical methods to obtain the topology of these surfaces are not yet available. Individual eutectic and peritectic points, empirically observed previously in non-equilibrium conditions, are following as particular cases of the common results of the present paper. It is shown that there are lines of eutectic and peritectic compositions in general, depending on the mother phase invasion depth into the region of the coupled phase equilibria.

Keywords: nucleation rate surfaces, binary system, eutectic point, peritectic point, semiempirical design.