

# ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНОГО ФАКТОРА НА ПОЛОЖЕНИЕ ФАЗОВЫХ ГРАНИЦ В СИСТЕМАХ ИЗ НЕСМЕШИВАЮЩИХСЯ КОМПОНЕНТОВ\*

В.П. Красин, С.И. Союстова, А.А. Вернер

На основании термодинамических оценок показано, что в двухкомпонентных системах с расслоением в жидком состоянии в случае, если размер частиц расплава не превышает нескольких микрометров, следует ожидать смещения границы раздела между областью однородного расплава и двухфазной областью в сторону более низких температур по сравнению с традиционными диаграммами состояния. Установлено, что снижение верхней критической температуры расслоения происходит тем значительнее, чем выше степень дисперсности частиц расплава. Расчеты проведены для трех двухкомпонентных систем Al-In, Cu-Pb и Cu-Cr.

**Ключевые слова:** фазовые равновесия, критическая температура, несмешивающиеся компоненты, поверхностная энергия, частицы расплава.

## Введение

Известно, что на основе металлических систем, компоненты которых образуют диаграммы состояния с расслоением в жидком состоянии, могут быть получены материалы с высокими антифрикционными свойствами [1]. Поскольку получение литых материалов этого типа сопряжено со значительными технологическими трудностями, обусловленными различием плотностей образующихся фаз, то одним из важных параметров, определяющих возможность изготовления материала с необходимыми свойствами, является критическая температура, при которой происходит расслоение однородного расплава на две несмешивающиеся жидкости.

В работе [2] отмечаются существенные различия между традиционными диаграммами состояния, отражающими условия равновесия достаточных больших объемов существующих фаз, и диаграммами состояния для систем, состоящих из высокодисперсных частиц. Рассмотрены метастабильные диаграммы состояния эвтектического типа и с промежуточными фазами. Причиной смещения межфазных границ является влияние на фазовые равновесия поверхностной энергии, которая вносит существенный вклад только в том случае, если размер частиц по порядку величины не превосходит некоторого порогового значения.

В данной работе предпринята попытка оценить влияние степени дисперсности частиц расплава на положение температурных границ несмешиваемости в двухкомпонентных системах с расслоением в жидком состоянии.

## Термодинамическая модель

Все рассуждения, которые приводятся ниже, могут быть применены к любой системе, имеющей диаграмму состояния монотектического типа. Однако для удобства изложения остановимся на системе Al-In, поскольку на ее диаграмме состояния существует широкий интервал температур несмешиваемости.

Энергия Гиббса  $\Delta G_{\text{см}}(x_2)$  смешения одного моля двухкомпонентного расплава, в котором молярная доля второго компонента составляет  $x_2$ , в приближении регулярных растворов [4] может быть рассчитана по уравнению

$$\Delta G_{\text{см}}(x_2) = \Omega x_2(1 - x_2) + RT \left[ (1 - x_2) \ln(1 - x_2) + x_2 \ln x_2 \right], \quad (1)$$

где  $\Omega$  – энергия взаимообмена, зависящая от соотношения между энергиями парных связей атомов в расплаве;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура.

Поверхностное натяжение двухкомпонентного расплава  $\sigma(x_2)$  в первом приближении можно рассчитать, используя модель совершенного раствора [5], по уравнению

\* Статья подготовлена в рамках реализации проекта № 2.464.2011 Государственного задания ФГБОУ ВПО «МГИУ».

$$\begin{aligned} \exp \left[ -\sigma(x_2) \cdot \alpha / (RT) \right] = \\ = (1 - x_2) \exp \left[ -\sigma_1 \cdot \alpha / (RT) \right] + \\ + x_2 \exp \left[ -\sigma_2 \cdot \alpha / (RT) \right], \end{aligned} \quad (2)$$

где  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  – поверхностные натяжения чистых компонентов;  $\alpha$  – площадь поверхности моно-слоя\* расплава, количество которого 1 моль.

Для системы Al-In монотектическая реакция протекает при температуре  $T_m = 912$  К, а максимальная критическая температура, при которой еще происходит расслоение, составляет  $T_c = 1218$  К. В соответствии с фазовой диаграммой этой системы (рис. 1) при произвольной промежуточной температуре  $T$  ( $T_m < T < T_c$ ) для расплавов, молярная доля индия  $x_2$  в которых удовлетворяет условию  $x'_2 < x_2 < x''_2$ , более термодинамически устойчивым должен быть не однородный расплав, а расплав, в котором в равновесии находятся две несмешивающиеся жидкости. Однако это справедливо только в случае, если речь идет о макрообъемах расплава, когда вкладом поверхностной энергии фаз можно пренебречь по сравнению с вкладом объемных составляющих энергии Гиббса.

Так как на энергию границ раздела фаз существенно влияет форма поверхности, то для проведения любых количественных оценок необходимо выбрать определенную модель процесса расслоения.

Рассмотрим модельную ситуацию, при которой некоторая масса расплава Al-In занимает объем шара радиусом  $R_{ш}$ . При этом для удобства будем считать, что расплав имеет эквиатомный состав (50 % алюминия и 50 % индия). В случае, если расплав находится при некоторой температуре  $T$ , удовлетворяющей условию  $T_m < T < T_c$ , то для мелкодисперсных частиц расплава ( $R_{ш} \leq 1$  мкм) уже нельзя заранее утверждать, что расплав эквиатомного состава будет термодинамически менее устойчивым, чем расплав из двух несмешивающихся жидкостей. Это связано с тем, что для небольших порций расплава уменьшение объемной составляющей энергии Гиббса, которое наблюдается при расслоении, оказывается соизмеримым с увеличением поверхностной энергии при этом процессе.

Дальнейшие расчеты существенно упрощаются, если предположить, что образующиеся

при распаде расплава по форме представляют собой шары. В соответствии с известным из металлографии [6] правилом рычага каждый из образовавшихся шаров должен содержать вдвое меньшее количество атомов, чем расплав эквиатомного состава. Однако вследствие различия молярных объемов компонентов и составов новых фаз, радиусы обоих шаров  $R_{ш1}$  и  $R_{ш2}$  будут отличаться по величине.

Рассчитаем изменение энергии Гиббса  $\Delta G$  при распаде первоначального расплава на две несмешивающиеся жидкости, предполагая, что конденсированные фазы не контактируют друг с другом, т.е. все поверхности раздела представляют собой границы типа «жидкость – газ». Тогда значение этой величины можно получить из уравнения

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 - \Delta G_3, \quad (3)$$

где  $\Delta G_1$  и  $\Delta G_2$  – энергии Гиббса образования расплавов с молярной долей второго компонента  $\tilde{x}'_2$  и  $\tilde{x}''_2$ , которые занимают объемы шаров с радиусами  $R_{ш1}$  и  $R_{ш2}$  соответственно;  $\Delta G_3$  – энергия Гиббса образования расплава эквиатомного состава, занимающего объем шара радиусом  $R_{ш}$ . Величины, входящие в формулу (3), могут быть рассчитаны из соотношений:

$$\Delta G_1 = \frac{v}{2} \Delta G_{см}(\tilde{x}'_2) + 4\pi R_{ш1}^2 \sigma(\tilde{x}'_2); \quad (4)$$

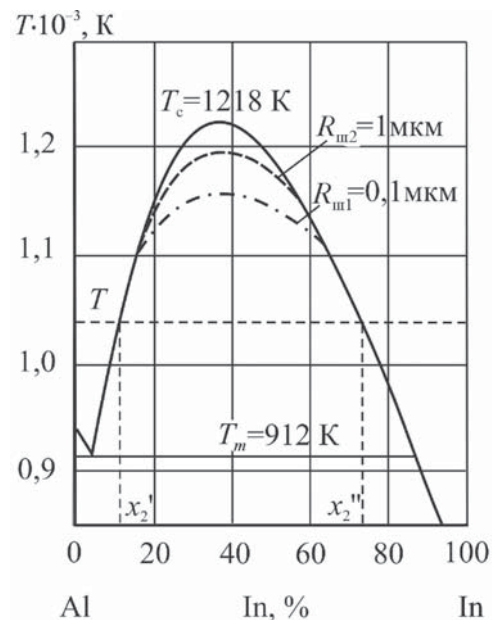


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Al-In [3];

— — — и — — — — расчет по уравнениям (3) – (6);

$R_{ш1}$ ,  $R_{ш2}$  – размеры частиц расплава;

$T_c$  – критическая температура расслоения;  $T_m$  – температура монотектики

\* Здесь принято часто используемое допущение, что  $\alpha = (\alpha_1 + \alpha_2)/2$ , где  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  – площади поверхностей монослоев чистых компонентов.

$$\Delta G_2 = \frac{v}{2} \Delta G_{\text{см}}(\tilde{x}_2'') + 4\pi R_{\text{ш}2}^2 \sigma(\tilde{x}_2''); \quad (5)$$

$$\Delta G_3 = v \Delta G_{\text{см}}(x_3) + 4\pi R_{\text{ш}}^2 \sigma(x_3), \quad (6)$$

где  $v$  – количество вещества в шаре радиусом  $R_{\text{ш}}$ ;  $\Delta G_{\text{см}}(x_2)$  и  $\sigma(x_2)$  – характеристики расплава, рассчитанные для конкретных составов расплава по уравнениям (1) и (2);  $x_3=0,5$  – молярная доля второго компонента в расплаве эквиатомного состава.

Значения  $\tilde{x}_2'$  и  $\tilde{x}_2''$ , входящие в формулы (4), (5), определяются как точки касания общей касательной к кривым энергии Гиббса  $\Delta G_1(x_2)$  и  $\Delta G_2(x_2)$ . В математическом виде условие равновесия образовавшихся фаз записывается следующим образом:

$$\left( \frac{\partial \Delta G_1}{\partial x_2} \right)_{\tilde{x}_2'} = \left( \frac{\partial \Delta G_2}{\partial x_2} \right)_{\tilde{x}_2''}. \quad (7)$$

Уравнение (7) выражает необходимость равенства химических потенциалов компонентов в сосуществующих фазах и является основным уравнением, используемым при расчете любых фазовых границ, в том числе и купола расслоения (бинодали) [7].

Известно, что объемная составляющая энергии Гиббса с увеличением количества расплава растет по закону  $R_{\text{ш}}^3$ , в то же время поверхностная энергия пропорциональна  $R_{\text{ш}}^2$  и возрастает медленнее объемной. Это приводит к тому, что для систем с положительными значениями энергии взаимнообмена при увеличении радиуса шара  $R_{\text{ш}}$  величина  $\Delta G$ , входящая в формулу (3), при некотором значении  $R_{\text{ш кр}}$  меняет знак с положительного на отрицательный. Этот радиус будем называть критическим радиусом шара.

Так как для самопроизвольного протекания любого термодинамического процесса требуется, чтобы изменение энергии Гиббса было величиной отрицательной ( $\Delta G < 0$ ), то для расслоения расплава эквиатомного состава на две жидкости необходимо, чтобы объем расплава превышал объем шара с критическим радиусом.

## Обсуждение результатов

Расчеты, проведенные для расплавов Al-In (рис. 2), показывают, что при увеличении температуры от температуры монотектического превращения  $T_m$  до температуры, соответствующей верхней точке купола расслоения  $T_c$ , критический радиус возрастает на несколько порядков. При температурах выше температуры  $T_c$ , как и следует из диаграммы состояния, практически любые микрообъемы ( $R_{\text{ш кр}} > 10$  мкм) являются стабильными и не претерпевают распада. Этот результат свидетельствует о том, что предложенная модель процесса расслоения правильно указывает направление, в котором происходит смещение равновесия между фазами в системе, т.е. при учете поверхностной энергии фаз модель предсказывает снижение склонности расплавов к расслоению при увеличении температуры.

Очевидно, что с помощью уравнений (3) – (6) можно решить и обратную задачу. Зафиксировав радиус шара с расплавом эквиатомного

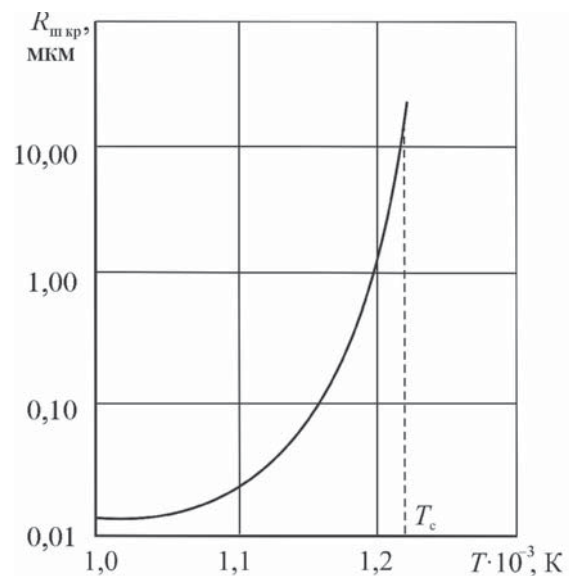


Рис. 2. Зависимость критического радиуса  $R_{\text{ш кр}}$  от температуры  $T$  расплава Al-In (50 % Al и 50 % In)

Исходные данные и результаты расчета величины  $\Delta T_c$  при  $R_{\text{ш1}}=0,1$  мкм и  $R_{\text{ш2}}=1$  мкм в некоторых металлических системах

| Система | $\Delta\sigma$ , Н/м | $\Omega$ , кДж/моль | $\Delta T_c$ , К            |                           | Литературный источник |
|---------|----------------------|---------------------|-----------------------------|---------------------------|-----------------------|
|         |                      |                     | при $R_{\text{ш1}}=0,1$ мкм | при $R_{\text{ш2}}=1$ мкм |                       |
| Al-In   | 0,341                | 19,5                | 62                          | 23                        | [8 – 10]              |
| Cu-Pb   | 0,915                | 25,7                | 74                          | 17                        | [8 – 10]              |
| Cu-Cr   | 0,520                | 39,0                | 180                         | 28                        | [8 – 10]              |

состава, можно найти границу между двухфазной областью, где в равновесии находятся две несмешивающиеся жидкости, и областью существования однородного расплава. Для системы Al-In эти границы построены для частиц с  $R_{ш1}=0,1$  мкм и  $R_{ш2}=1$  мкм (см. рис. 1).

Аналогичные расчеты были проведены для систем Cu-Pb и Cu-Cr (см. таблицу). Величина  $\Delta T_c$  рассчитана по уравнению

$$\Delta T_c = T_c - T_c(R_{ш}), \quad (8)$$

где  $T_c$  и  $T_c(R_{ш})$  – максимальные критические температуры расслоения для случая, если рассматриваются макрообъемы расплава, и для частиц радиусом  $R_{ш}$  соответственно. В таблице величина  $\Delta\sigma$  представляет собой разность поверхностных натяжений компонентов.

При уменьшении размера частиц расплава величина  $\Delta T_c$  возрастает. Это обусловлено тем, что вклад поверхностной энергии в полную энергию Гиббса увеличивается с уменьшением размера частиц.

### Заключение

Таким образом, исходя из термодинамических оценок в системах, имеющих диаграммы состояния монотектического типа, в случае если размер частиц расплава не превышает нескольких микрометров, следует ожидать смещения границы раздела между областью однородного расплава и двухфазной областью в сторону более низких температур по сравнению с положением этих границ на традиционных диаграммах состояния. Снижение верхней критической температуры расслоения происходит тем значительнее, чем выше степень дисперсности частиц расплава.

### Список литературы

1. Аврамов Ю.С., Шляпин А.Д. Теоретические основы, технология и свойства сплавов на основе несмешивающихся компонентов. – М.: Изд-во МГИУ, 2002. – 376 с.
2. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Лаповок В.Н. Физические явления в ультрадисперсных средах. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 224 с.
3. Физическое металловедение / под ред. Р.У. Кана, П.Т. Хаазена. Т. 2: пер. с англ. – М.: Металлургия, 1987. – 237 с.
4. Свеллин Р.А. Термодинамика твердого состояния: пер. с англ. – М.: Металлургия, 1968. – 316 с.
5. Люпис К. Химическая термодинамика материалов: пер. с англ. – М.: Металлургия, 1989. – 501 с.
6. Лившиц Б.Г. Металлография. – М.: Металлургия, 1990. – 236 с.
7. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика: пер. с англ. – Новосибирск: Наука, 1966. – 528 с.
8. Смитлз К. Дж. Металлы : исправ. изд-е: пер. с англ. – М.: Металлургия, 1980. – 447 с.
9. Кубашевский О., Олкокк С.Б. Металлургическая термохимия: пер. с англ. – М.: Металлургия, 1982. – 393 с.
10. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справ. в 3 т. / под общей ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996.
11. Kaufman L. Coupled phase diagrams thermochemical data for transition metal binary systems – III // CALPHAD. 1978. Vol. 2. No. 2. P. 138–154.

Материал поступил в редакцию 26.03.2012

**КРАСИН**  
**Валерий Павлович**  
E-mail: [vkrasin@rambler.ru](mailto:vkrasin@rambler.ru)  
Тел.: +7 (495) 620-39-32

Доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физики ФГБОУ ВПО «МГИУ». Сфера научных интересов – материаловедение ядерных энергетических установок. Автор 85 научных трудов.

**СОЮСТОВА**  
**Светлана Игоревна**  
E-mail: [ssi2@mail.msiu.ru](mailto:ssi2@mail.msiu.ru)  
Тел.: +7 (495) 620-39-32

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики ФГБОУ ВПО «МГИУ». Сфера научных интересов – материаловедение ядерных энергетических установок. Автор 13 научных трудов.

**ВЕРНЕР**  
**Анна Алексеевна**  
E-mail: [vaa53@mail.msiu.ru](mailto:vaa53@mail.msiu.ru)

Студентка 3-го курса факультета прикладной математики и технической физики ФГБОУ ВПО «МГИУ».