

ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ ЗАРОДЫШЕЙ ПРОДУКТОВ ГЕТЕРОФАЗНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ЖИДКИХ РАСТВОРАХ

А.Д. Дрозин, В.Е. Рощин

Рассматривается термодинамика процесса зародышеобразования продуктов химических реакций в растворе для случая, когда реагенты растворимы, а продукты реакций нерастворимы в исходном растворе. Получены уравнения, описывающие термодинамику процесса образования критических зародышей, и предложен алгоритм расчета размеров и состава критических зародышей продуктов реакций.

Процессы образования новой фазы играют важную роль во многих областях человеческой деятельности, в частности, в сталеплавильном, например, при затвердевании металла, образовании неметаллических включений продуктов раскисления и деазотации, получении аморфного металлического состояния и других.

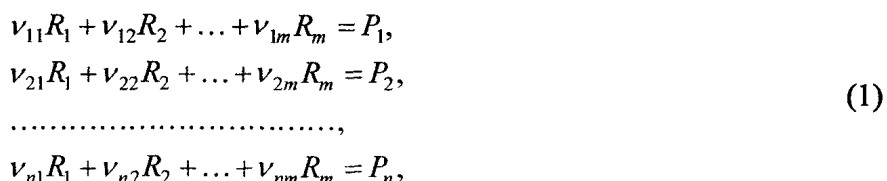
Основная масса неметаллических включений в жидком металле образуется в результате гетерофазных химических реакций, когда исходные реагенты находятся в одной фазе (металлический расплав), а продукты реакций – в другой, например, в шлаковой фазе. К таким процессам относятся процессы образования большинства продуктов раскисления.

Образование новой фазы неметаллических включений начинается с появления мельчайших частиц – зародышей новой фазы. Именно эта, начальная стадия, часто является лимитирующей, определяющей скорость всего процесса.

Теория зарождения новой фазы интенсивно развивается в течение последних ста пятидесяти лет. Крупные вклады в развитие общей теории зарождения внесли работы Дж.В. Гиббса [1], М. Фольмера [2] и А. Вебера, Р. Бекера и В. Деринга, В. Коссея и И. Странского, Я.Б. Зельдовича [3], Я.И. Френкеля [4], Д. Тарнбалла [5] и др.

Рассмотрим наиболее общий случай образования зародышей продуктов n химических реакций в m -компонентном жидком растворе.

Пусть в растворе реагентов R_1, \dots, R_m возможны n химических реакций с образованием продуктов P_1, \dots, P_n , нерастворимых в исходном растворе, но неограниченно растворимых друг в друге:



где v_{ij} ($i = 1, \dots, n$; $j = 1, \dots, m$) – стехиометрические коэффициенты реакций (1).

При соответствующих концентрационных условиях в растворе образуются зародыши новой фазы продуктов реакций, состоящие из нескольких десятков или сотен молекул P_1, P_2, \dots, P_n . Термин «молекула» мы употребляем для указания размера частиц новой фазы, не предопределяя молекулярного, ионного или какого-либо другого ее строения.

Считая параметрами состояния гетерогенной системы раствор – зародыш интенсивные величины P^y – давление в системе, T – ее температуру и экстенсивные параметры V^ϕ – объем зародыша, A^ϕ – площадь его поверхности, q_{R_j} ($j = 1, \dots, m$) – числа молекул соответствующих реагентов, q_i ($i = 1, \dots, n$) – числа молекул компонентов зародыша, определив свободную энергию Гиббса гетерогенной системы, как

$$G = U^s - TS^s + P^\Psi V^s, \quad (2)$$

используя фундаментальное уравнение Гиббса для гетерогенной системы, можно показать, что дифференциал свободной энергии Гиббса гетерогенной системы, содержащей такой зародыш, равен

$$dG_{\text{тер}} = -S^s dT + V^s dP^\Psi - (P^\Psi - P^\Phi) dV^\Phi + \gamma dA^\Phi + \sum_{j=1}^m \mu_{R_j} dq_{R_j} + \sum_{i=1}^n \mu_i dq_i. \quad (3)$$

Здесь S – энтропия, V – объемы, μ – химические потенциалы соответствующих величин, γ – коэффициент поверхностной энергии, индекс Ψ относится к фазе раствора, Φ – к фазе зародыша, s – ко всей системе.

Применяя к выражению (3) теорему Эйлера [6], можно получить выражение для свободной энергии Гиббса системы, содержащей зародыш, и, соответственно, выражение для изменения свободной энергии Гиббса при образовании такого зародыша. Проведя необходимые математические преобразования и используя формулы для химических потенциалов компонентов зародышей, приведенные в [7], получим выражение изменения свободной энергии Гиббса системы при образовании зародыша продуктов реакций (1):

$$\Delta G(q, c_1, \dots, c_{n-1}) = kT \left(\kappa q^{2/3} - q \sum_{i=1}^n c_i \ln \varepsilon_i \right). \quad (4)$$

Здесь q – количество молекул в зародыше, c_i – молекулярная доля i -го компонента в зародыше, κ – величина, характеризующая поверхностную энергию зародыша и определяемая для сферической частицы выражением

$$\kappa = (36\pi)^{1/3} v^{2/3} \gamma / kT \quad (5)$$

(v – средний молекулярный объем зародыша, зависящий только от его состава), ε_i – пересыщение раствора по i -му компоненту рассматриваемого зародыша:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_i^0 / a_i,$$

ε_i^0 – абсолютное пересыщение раствора по i -му компоненту:

$$\varepsilon_i^0 = \prod_{j=1}^m (a_{R_j})^{\nu_{ij}} / K_i, \quad (6)$$

K_i – константа равновесия i -ой химической реакции в (1), a_i – активность i -го компонента зародыша в макрофазе, имеющей тот же состав, что и зародыш, a_{R_j} – активность j -го компонента раствора.

Поведение функции $\Delta G(q, c_1, \dots, c_{n-1})$ оказывает решающее влияние на кинетику зародышеобразования. В связи с этим целесообразно провести ее исследование как математической функции.

Реальный зародыш состоит из фазы продуктов реакций и части переходного слоя, ограниченных поверхностью натяжения. Размер термодинамического зародыша (число молекул q в нем) может принимать любые положительные значения, в том числе и нецелые и меньшие единицы. Доли молекул компонентов зародыша c_i ($i=1, \dots, n-1$), могут выражаться любыми числами, при которых сумма долей равна единице. Считаем также функцию $\kappa(c_1, \dots, c_{n-1})$ дважды дифференцируемой, а активности компонентов $a_i(c_1, \dots, c_{n-1})$ – непрерывно дифференцируемыми функциями, удовлетворяющими в соответствующих предельных случаях законам, аналогичным закону Генри для двухкомпонентного раствора. Можно показать, что из этих условий следует непрерывность функции $\Delta G(q, c_1, \dots, c_{n-1})$ при всех допустимых значениях c_1, \dots, c_{n-1} .

Для дальнейших рассуждений найдем производные функции $\Delta G(q, c_1, \dots, c_{n-1})$. Дифференцируя (4) по q и c_k с учетом уравнения Гиббса–Дюгема [6] получим

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial q} = kT \left[\frac{2}{3} \kappa q^{-1/3} - \sum_{i=1}^n c_i \ln \varepsilon_i \right]. \quad (7)$$

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial c_k} = kT \left[\kappa'_k q^{2/3} - q (\ln \varepsilon_k - \ln \varepsilon_n) \right] \quad (k=1, \dots, n-1). \quad (8)$$

$$\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial q^2} = -\frac{2}{9} kT \kappa q^{-4/3}, \quad (9)$$

$$\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial c_k \partial q} = kT \left[\frac{2}{3} \kappa'_k q^{-1/3} - \ln \varepsilon_k + \ln \varepsilon_n \right], \quad (10)$$

$$\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial c_k \partial c_l} = kT \left[\kappa''_{kl} q^{2/3} - q \left(\frac{\partial \ln \varepsilon_k}{\partial c_l} - \frac{\partial \ln \varepsilon_n}{\partial c_l} \right) \right], \quad (11)$$

где $\kappa'_k = \frac{\partial \kappa}{\partial c_k}$ и $\kappa''_{kl} = \frac{\partial^2 \kappa}{\partial c_k \partial c_l}$, $k, l = 1, \dots, n-1$.

В термодинамике изменение функции ΔG характеризует возможность самопроизвольного протекания процесса в том или ином направлении. Если переход из начального состояния в конечное сопровождается увеличением свободной энергии Гиббса системы, то для макрообъектов это означает, что самопроизвольное протекание такого процесса невозможно. Однако зародыш является малым объектом, для которого большое значение имеют флуктуации параметров состояния системы. Термодинамика описывает поведение зародыша «в среднем». Поэтому, если она запрещает переход из какого-либо начального состояния в конечное, то для зародыша это означает, что вероятность прямого перехода меньше вероятности обратного, но прямой переход при этом не исключается.

Для дальнейшего анализа исследуем поведение функции $\Delta G(q, c_1, \dots, c_{n-1})$ при условии постоянства состава зародыша. Приравнявая (7) к нулю можно определить критический размер зародыша q^M при заданном постоянном составе:

$$q^M(c_1, \dots, c_{n-1}) = \left[\frac{2}{3} \kappa / \sum_{i=1}^n c_i \ln \varepsilon_i \right]^3, \quad (12)$$

начиная с которого возможен самопроизвольный рост частицы вследствие уменьшения ее свободной энергии Гиббса. При размерах зародыша меньших q^M его рост возможен лишь за счет флуктуаций.

Так как функция $\Delta G(q, c_1, \dots, c_{n-1})$ непрерывна, существует некоторый состав $(c_1^k, \dots, c_{n-1}^k)$ и соответствующее этому составу значение $q^k = q^M(c_1^k, \dots, c_{n-1}^k)$, определяемое выражением (12), при котором значение функции $\Delta G(q^k, c_1, \dots, c_{n-1})$ минимально. Так как в соответствии с общей теорией флуктуаций количество зародышей каждого типа очень резко (обратно экспоненциально) зависит от соответствующего этому типу значения функции ΔG , то основная часть зародышей, которым удастся вырасти в макрофазу, будет «проходить» через окрестность точки с координатами $(q^k, c_1^k, \dots, c_{n-1}^k)$. Назовем эту точку критической и определим область критических составов из выражений (8), приравнявая их к нулю:

$$\kappa'_k q^{2/3} - q(\ln \varepsilon_k - \ln \varepsilon_n) = 0, \quad (k = 1, \dots, n-1). \quad (13)$$

Полученные $n-1$ уравнений (13) определяют такой состав (молярные доли компонентов c_1^m, \dots, c_{n-1}^m) для каждого размера q зародыша, при котором величина свободной энергии Гиббса ΔG минимальна. Таким образом, исследуя зависимости $c_1^m(q), \dots, c_{n-1}^m(q)$, можно проследить изменение состава зародышей в процессе роста.

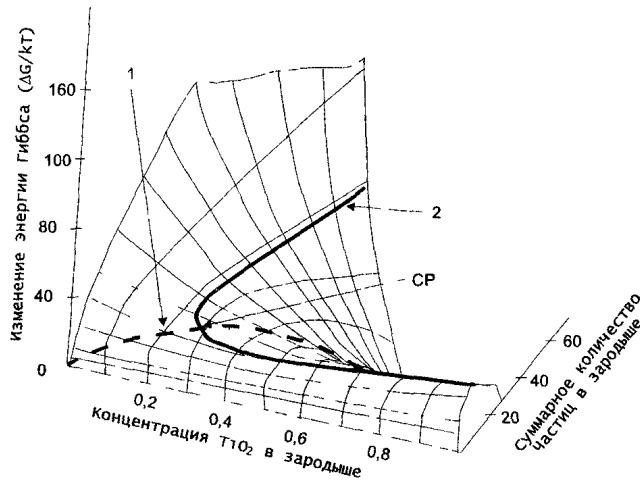
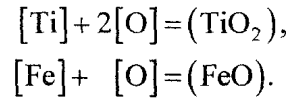
Совокупность выражения (12) и $n-1$ уравнений (13) определяет координаты критической точки, через окрестность которой переход зародышами поверхности ΔG наиболее выгоден энергетически. Численное значение величины ΔG в этой точке можно определить, подставляя выражение (12) в (4):

$$\Delta G^k = \frac{1}{3} kT \kappa(c_1^k, \dots, c_{n-1}^k) \left(q^M(c_1^k, \dots, c_{n-1}^k) \right)^{2/3}. \quad (14)$$

Обобщая вышеизложенное, можно заключить, что для определения координат критической точки, необходимо найти совместное решение уравнения (12), которое в общем случае определяет подмножество значений q^M в зависимости от состава зародыша, и $n-1$ уравнений (13), опреде-

ляющих критические составы для каждого значения q . Если система этих уравнений будет иметь несколько решений, то нужно выбрать то из них, при котором величина ΔG будет наименьшей.

В качестве примера на рис. 1 показана поверхность $\Delta G(q, c_1)$ при образовании зародышей продуктов раскисления металла титаном при 1600 °С и 0,05 % кислорода и 1 % титана. При этом протекают реакции:



Как видно из рис. 1, первоначально образующиеся зародыши состоят из почти чистого оксида железа (линия 1), но по мере роста содержание TiO_2 в них растет. Выросший зародыш будет состоять из почти чистого оксида титана.

На рис. 2 показано изменение состава зародышей продуктов раскисления железа комплексом Al-Si по мере его роста при 0,1 % [Al], 0,6 % [Si], 0,001 % [O]. Первоначально образовавшиеся зародыши обогащены оксидом железа. По мере роста происходит изменение их состава в сторону увеличения содержания оксида алюминия. Выросшие зародыши состоят из почти чистого оксида алюминия.

Рис. 1. Поверхность изменения свободной энергии Гиббса при образовании зародыша продуктов раскисления титаном. 1 – «линия минимумов» – линия наиболее выгодных в энергетическом отношении составов; 2 – «линия максимумов» – линия точек с наивысшей для каждого состава зародыша свободной энергией Гиббса; CP – критическая точка

Алгоритм расчета параметров критического зародыша

В качестве исходных данных необходимо задать начальные концентрации компонентов раствора (c_{R_i}), константы равновесий реакций химического взаимодействия между этими компонентами (K_i), коэффициенты поверхностного натяжения между продуктами химических реакций и исходным раствором, коэффициенты диффузии исходных компонентов в растворе (D_{R_i}) и их молекулярные массы (M_{R_i}).

А1. Определяем абсолютные пересыщения ε_i^0 раствора относительно i -го компонента зародыша:

$$\varepsilon_i^0 = \prod_{j=1}^m (a_{R_j})^{v_{ij}} / K_i, \quad (i=1, 2, \dots, n).$$

А2. Задаемся некоторыми исходными значениями (c_1, c_2, \dots, c_{n-1}) концентраций независимых компонентов в критическом зародыше.

Рис. 2. Изменение состава зародышей продуктов раскисления железа комплексом Al-Si по мере его роста при 0,1 % [Al], 0,6 % [Si], 0,001 % [O]. Числа у кривой – размер зародыша (суммарное количество молекул оксидов в нем); CP – критическая точка

А3. Для состава (c_1, c_2, \dots, c_{n-1}) определяем активности a_i компонентов фазы зародыша, значения величины κ и ее производных:

$$\kappa'_i = \frac{\partial \kappa}{\partial c_i} \quad \text{и} \quad \kappa''_{ik} = \frac{\partial^2 \kappa}{\partial c_i \partial c_k} \quad i, k = 1, \dots, n-1.$$

A4. Определяем пересыщения ε_i раствора по компонентам зародыша:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_i^0 / a_i, \quad (i=1, 2, \dots, n).$$

A5. Находим значения вспомогательных функций f_i и их производных f'_{ij} :

$$f_i = 3\kappa'_i \sum_{k=1}^n c_k \ln \varepsilon_k - 2\kappa (\ln \varepsilon_i - \ln \varepsilon_n),$$

$$f'_{ij} = 3\kappa''_{ij} \sum_{k=1}^n c_k \ln \varepsilon_k + 3\kappa'_i (\ln \varepsilon_j - \ln \varepsilon_n) - 2\kappa'_j (\ln \varepsilon_i - \ln \varepsilon_n) + 2\kappa \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial c_j} - \frac{\partial \ln a_n}{\partial c_j} \right),$$

$$(i, j=1, 2, \dots, n-1)$$

Составляем матрицы

$$\hat{f} = \begin{pmatrix} f_1 \\ \dots \\ f_{n-1} \end{pmatrix}, \quad \hat{f}' = \begin{pmatrix} f'_{11} & \dots & f'_{1,n-1} \\ \dots & \dots & \dots \\ f'_{n-1,1} & \dots & f'_{n-1,n-1} \end{pmatrix}, \quad \hat{C} = \begin{pmatrix} c_1 \\ \dots \\ c_{n-1} \end{pmatrix}.$$

A6. Находим матрицу уточненных значений состава критического зародыша:

$$\hat{C}'' = \hat{C} - (\hat{f}')^{-1} \cdot \hat{f}.$$

A7. Если для всех i $0 < c_i'' < 1$, переходим к A9.

A8. $\hat{C}''' = (\hat{C}'' + \hat{C})/2$. Переходим к A7.

A9. Если для всех i $|c_i'' - c_i| < \delta$, где δ – приемлемая точность вычислений, переходим к A11.

A10. $C = \hat{C}'''$. Переходим к A3.

A11. Находим число молекул q^k в критическом зародыше:

$$q^k = \left[\frac{2}{3} \kappa / \sum_{k=1}^n c_k \ln \varepsilon_k \right]^3.$$

Анализ приведенных результатов расчетов показывает, что до определенных значений концентраций раскислителя и кислорода в металле интенсивность зародышеобразования практически равна нулю. Затем, при определенных значениях концентраций раскислителя и кислорода происходит резкий скачок значения интенсивности. Далее, с увеличением концентраций реагентов, интенсивность увеличивается значительно медленнее. Максимальные значения, которые достигает интенсивность зародышеобразования, определяется раскислительными способностями элементов, участвующих в реакциях.

Заключение

Таким образом, получены уравнения, описывающие термодинамику процесса образования критических зародышей, и предложен алгоритм расчета размеров и состава критических зародышей продуктов реакций.

Работа выполнена при поддержке гранта губернатора Челябинской области P2001УЧЕЛ-02-10 и гранта Минобразования 01.200103088.

Литература

1. Гиббс Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика. – М.: Наука, 1982. – 584 с.
2. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. – М.: Наука, 1986. – 208 с.
3. Зельдович Я.Б. Избранные труды. Химическая физика и гидродинамика. – М.: Наука, 1984. – 376 с.
4. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. – Л.: Наука, 1975. – 592 с.
5. Turnbull D., Fisher J.C. Rate of Nucleation in Condensed System // J. Chem. Phys. – 1949. – V. 17, 11. – P. 71–73.
6. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. – Новосибирск: Наука, 1966. – 510 с.
7. Дрозин А.Д. Химические потенциалы компонентов малых тел // Расплавы. – 1990. – № 4. – С. 65–69.