

11,12

Расщепление фазовой диаграммы расслаивающегося твердого раствора в микро- и наноразмерных системах

© В.Б. Федосеев

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

E-mail: fedoseev@phys.unn.ru

(Поступила в Редакцию 30 апреля 2014 г.)

Рассмотрены условия возникновения и существования стабильных и метастабильных термодинамических состояний в системе с фазовыми превращениями. При уменьшении системы до нано- и субмикронных размеров в расслаивающихся смесях снимается вырождение фазовой диаграммы, в результате которого отображение фазовых равновесий на диаграмме имеет варианты, существенно отличающиеся от диаграммы макроскопической системы критическими температурами расслаивания, составом сосуществующих растворов, областью существования метастабильных фаз. Этот размерный эффект рассмотрен на примере фазовых превращений в твердом растворе Bi–Sb.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 13-03-12225_офи_м).

1. Введение

При рассмотрении химических и фазовых превращений в системах очень малого объема (порах, каплях эмульсии или аэрозоля, зерне нанокристаллического материала) необходимо принимать во внимание размерные эффекты. Классическая химическая термодинамика позволяет моделировать некоторые из этих эффектов, учитывая влияние поверхностной энергии на химическое и фазовое равновесие [1,2]. Фазовые диаграммы систем разной сложности, рассчитанные на основе термодинамического подхода [3–6], позволяют наблюдать существенное различие фазовых превращений в микро- и макроскопических системах. Отличия отображаются на фазовых диаграммах как сдвиг или деформация области гетерогенности при уменьшении размеров системы.

Для расслаивающихся растворов примером размерного эффекта является эффект капиллярного расслаивания [7,8]. Эффект связан с ростом концентрации адсорбирующегося компонента в окрестности поверхности, сопровождающимся изменением концентрации в объеме до значений, соответствующих области гетерогенности, и может рассматриваться как одна из причин расслаивания твердого раствора в ультрамелкозернистых материалах [9].

Другой размерный эффект, не связанный с капиллярным расслаиванием, способный изменить область гетерогенности и полностью предотвратить расслаивание, описан в [10].

В настоящей работе рассматриваются неоднозначность или многовариантность фазовых диаграмм, возникающие при уменьшении объема системы. Расщепление или снятие вырождения фазовых диаграмм происходит в результате увеличения количества равновесных и метастабильных состояний в системах малого объема [10,11].

2. Термодинамическое описание расслаивающегося раствора в системе малого объема

Рассмотрим закрытую двухкомпонентную термодинамическую систему. Компоненты 1 и 2 ограниченно взаиморастворимы. Концентрация системы задана мольной долей x компонента 2. Смесь расслаивается с образованием двух сосуществующих фаз. Фаза, касающаяся границ системы, независимо от ее состава далее обозначена индексом s (shell), фаза в центре обозначена индексом c (core). Условия сохранения вещества

$$x = \frac{n_2}{n_1 + n_2}, \quad x_{2s} = \frac{n_{2s}}{n_{1s} + n_{2c}}, \quad x_{2c} = \frac{n_{2c}}{n_{1s} + n_{2c}},$$

$$n_1 = n_{1s} + n_{1c}, \quad n_2 = n_{2s} + n_{2c} \quad (1)$$

связывают количество молей компонентов в системе n_i ($i = 1, 2$) и в каждой из фаз n_{ij} ($j = s, c$) с концентрацией x смеси и сосуществующих фаз x_{ij} . Количества компонентов n_1 и n_2 являются параметрами, они задают исходный состав смеси и размер системы. Величины n_{ij} и x_{ij} являются независимыми переменными, которые меняются в процессе фазового превращения.

В модели использован ряд упрощающих приближений. Предположим, что фаза c представлена единственным включением. Это корректно только для систем малых размеров, в макроскопических системах расслаивание обычно сопровождается образованием дисперсии. Положим, что мольные объемы компонентов V_1, V_2 не зависят от концентрации. Пусть фаза c не касается границ системы, а система и фаза c имеют сферическую форму.

Поверхностная активность компонентов влияет на фазовые равновесия в малом объеме. Чтобы исключить маскирующий эффект капиллярного расслаивания, пренебрежем зависимостью поверхностной энергии меж-

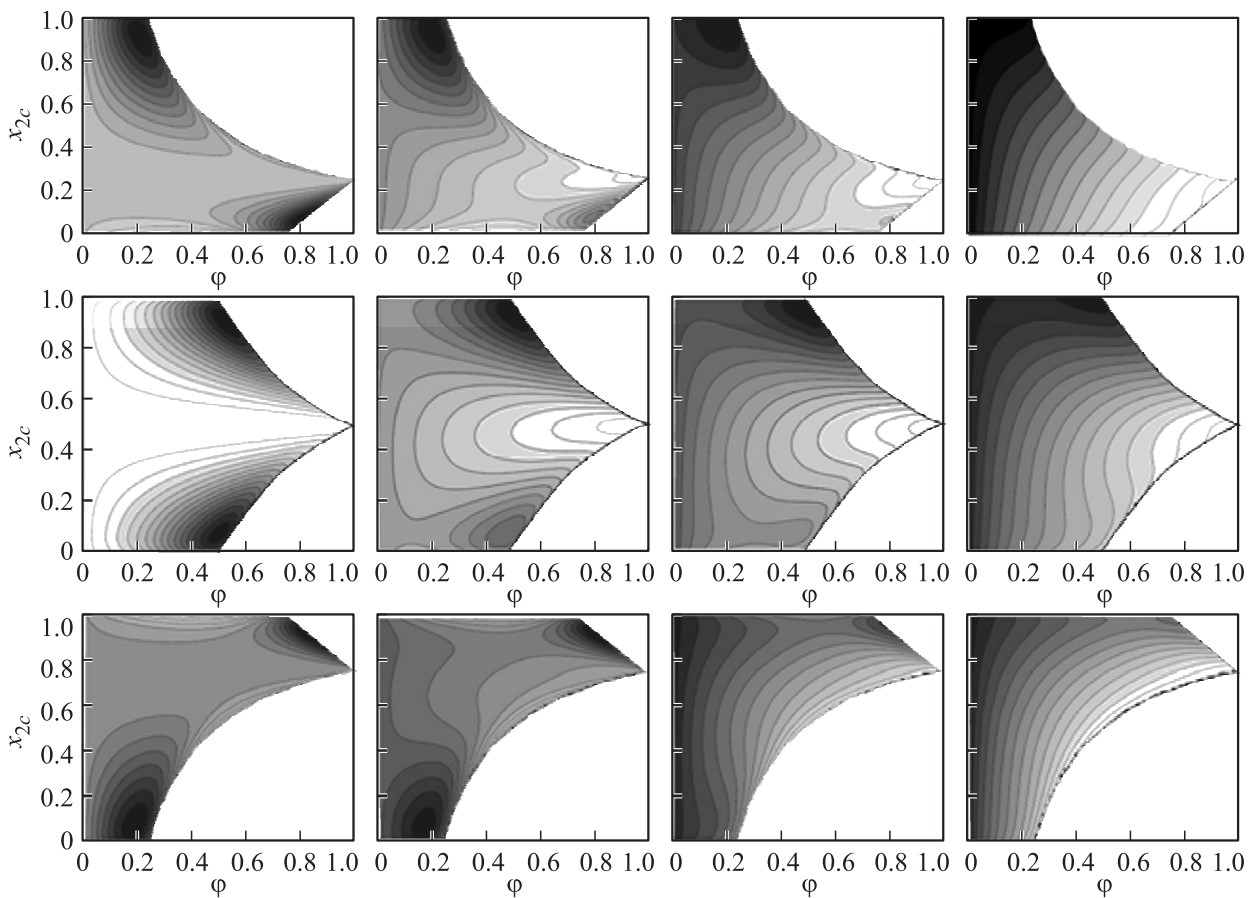


Рис. 1. Функция $G^E(\varphi, x_{2c})$ для бинарной расслаивающейся смеси. Чем меньше значение G^E , тем темнее окраска. Концентрация смеси $x = 0.25$ — верхний, $x = 0.5$ — средний, и $x = 0.75$ — нижний ряд диаграмм. Объем (радиус) системы в рядах уменьшается слева направо (в столбцах объемы не совпадают). В незакрашенных угловых областях не выполнены условия сохранения вещества.

фазных границ от состава фаз (нулевая поверхностная активность компонентов).

Объем V_0 , радиус R_0 и площадь A_0 внешних границ системы определяются составом смеси n_1, n_2 . Объем V_c , радиус R_c и площадь межфазной границы A_{sc} соге-фазы определяются составом n_{1c}, n_{2c}

$$V_0 = n_1 V_1 + n_2 V_2, \quad R_0 = \left(\frac{3}{4\pi} V_0 \right)^{\frac{1}{3}}, \quad A_0 = 4\pi \left(\frac{3}{4\pi} V_0 \right)^{\frac{2}{3}},$$

$$V_c^z = n_{1c} V_1 + n_{2c} V_2, \quad R_c = \left(\frac{3}{4\pi} V_c \right)^{\frac{1}{3}},$$

$$A_{cs} = 4\pi \left(\frac{3}{4\pi} V_c \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (2)$$

Включим в функцию Гиббса g вклад поверхностной энергии всех границ раздела

$$g = n_{1s} \mu_{1s} + n_{1c} \mu_{1c} + n_{2s} \mu_{2s} + n_{2c} \mu_{2c} + \sigma_0 A_0 + \sigma_{cs} A_{cs},$$

$$\mu_{ij} = \mu_{ij}^0 + RT \ln[\gamma_i(x_{ij})x_{ij}], \quad i = 1, 2, \quad j = s, c, \quad (3)$$

где σ_0, σ_{sc} — поверхностная энергия на поверхности системы и межфазной границы shell–core соответствен-

но, $\gamma_i(x_{ij})$ — коэффициенты активности компонентов в соответствующих фазах.

Согласно (1)–(3), g является функцией четырех независимых переменных: n_1, n_2, n_{1c}, n_{2c} . Параметры n_1, n_2 однозначно определены объемом и химическим составом системы. Переменные n_{1c}, n_{2c} определяют термодинамическое состояние системы. Для графического отображения состояния системы удобны безразмерные, нормированные на единицу величины. В качестве таких переменных можно использовать долю компонента 2 в соге-фазе ($\varphi = \frac{n_{2c}}{n_2}$) и мольную долю одного из компонентов в любой из фаз, например, x_{2c} .

Введем мольную избыточную функцию Гиббса гетерогенного состояния G^E в переменных φ и x_{2c} для системы фиксированного состава ($n_1, x = \text{const}$) и объема (2)

$$G^E(\varphi, x_{2c}) = \frac{g(n_1, x, \varphi, x_{2c}) - g(n_1, x, 0, 0)}{n_1 + n_2}. \quad (4)$$

Для гомогенного состояния $G^E(0, 0) \equiv 0$. Функция G^E позволяет анализировать состояние системы при изменении количества и химического состава фаз. Частный случай $x_{2c} \equiv 1$ описан в [11].

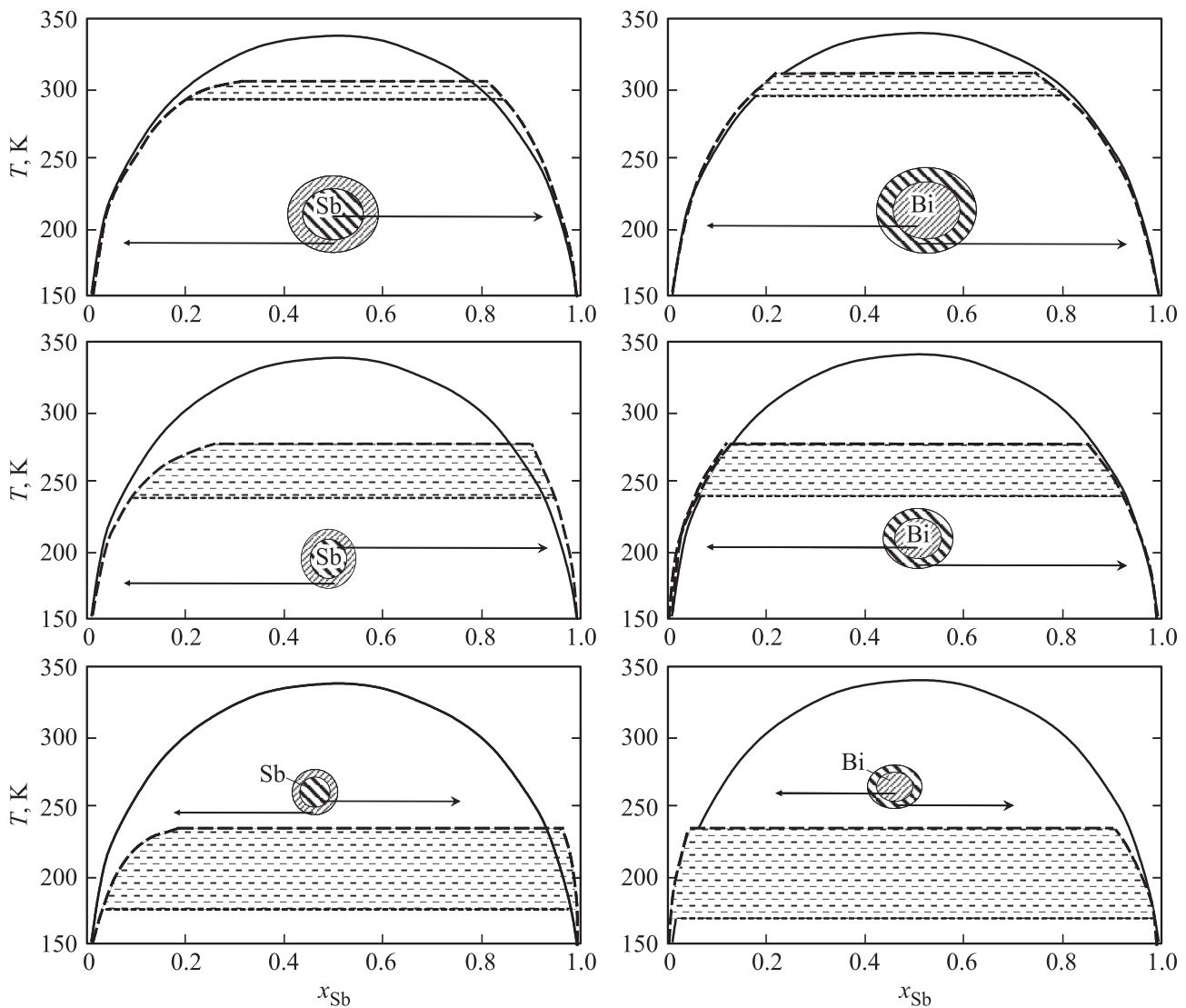


Рис. 2. Фазовые диаграммы сплава Bi–Sb ($x = 0.5$) для систем с размерами $R = 1 \mu\text{m}$, 250 nm и 100 nm (верхний, средний и нижний ряды соответственно) при различном составе core-фазы.

Характерное поведение $G^E(\varphi, x_{2c})$ для систем разного размера и состава x приведено на рис. 1 [10].

Поверхность функции G^E (рис. 1) отображает гетерогенные состояния бинарного расслаивающегося раствора. Среди них можно выделить равновесные состояния разного типа: стабильные, метастабильные и неустойчивые (седловые точки). При $n_1, x = \text{const}$ равновесные состояния (особые точки) определяются условиями $\frac{dG^E}{d\varphi} = 0$ и $\frac{dG^E}{dx_{2c}} = 0$. К особым точкам можно добавить гомогенное состояние $\varphi = 0, 1$.

Два минимума функции $G^E(\varphi, x_{2c})$ при $\varphi \neq 0$ соответствуют разным вариантам состава core- и shell-фаз. В одном случае в core-фазе преобладает первый, в другом — второй компонент.

Двухкомпонентная гетерогенная система имеет возможность понизить энергию Гиббса, уменьшая пло-

щадь межфазной поверхности путем перераспределения одного из компонентов между фазами. В бинарной смеси этому способствует уменьшение объема core-фазы за счет переноса компонентов в shell-фазу. Такой процесс будет происходить, пока выигрыш от уменьшения поверхности раздела не сравняется с потерями от нарушения равновесного состава сосуществующих фаз. Например, в модели, основанной на уравнении Ван-Лаара, результатом переноса для обоих гетерогенных состояний стало рафинирование core-фазы за счет удаления компонента с меньшей концентрацией [10]. Можно предположить, что возможен и иной вариант — перенос в shell-фазу компонента с максимальным мольным объемом независимо от его концентрации в core-фазе. В таком случае shell-фаза обогащается компонентом с наибольшим мольным объемом.

Таким образом, при уменьшении площади межфазных границ изменение исходной фазовой диаграммы происходит не единственным способом.

3. Влияние объема системы на область расслаивания твердого раствора Bi–Sb

В качестве примера воспроизведем фазовую диаграмму бинарного сплава Bi–Sb в области, содержащей расслаивающиеся твердые растворы (при $T < 350$ К).

Для построения фазовой диаграммы для системы малого объема в соответствии с (1)–(4) необходимо иметь набор физико-химических характеристик: мольные объемы компонентов V_1, V_2 , поверхностное натяжение или поверхностную энергию внешних и внутренних границ раздела σ_0, σ_{cs} , уравнение состояния раствора. Параметрами являются температура T , концентрация x и размер системы (объем V_0 или радиус R_0).

Функция Гиббса системы Bi–Sb в области твердых растворов описывается уравнением [12]

$$G(x, T) = (6500 - 2.6T)x(1 - x) + RT(x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)) - R(2.458(1 - x)(544.6 - T) + 2.645x(903.7 - T)),$$

где x — мольная доля сурьмы в сплаве.

При этом уравнение (3) имеет вид

$$g = (n_1 + n_2)G(x, T) + \sigma_0 A_0 + \sigma_{cs} A_{cs}.$$

Поверхностная энергия Bi на границе твердая фаза–газ (SV) в соответствии с экспериментальными данными равна $\sigma_{SV} = 521 + 6 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ (при $T = 502$ К в Ag и вакууме) [13] и $\sigma_{SV} = 560 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ [14]. Для Sb приводятся экспериментальные значения σ_{SV} от 535 до 597 $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ [15]. При отсутствии надежных экспериментальных или теоретических данных в расчетах поверхностная энергия принята постоянной $\sigma_0 = 550 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$. В соответствии с (4) при этом поверхностная энергия внешней границы системы σ_0 не влияет на G^E . От этого приближения можно отказаться на основе оценок или экспериментальных данных. Как правило, эта возможность реализуется для расчетов фазовых равновесий с участием жидких фаз [2, 16–19].

Для межфазных границ в твердых материалах надежные данные о поверхностной энергии представлены намного хуже. Согласно [14], для большинства чистых металлов характерно отношение $\sigma_{gb}/\sigma_{SV} = 0.33$, где σ_{gb} — энергия границ зерен. Это соотношение использовано при вычислении величины σ_{cs} . Поскольку при расслаивании твердого раствора возникает не межзеренная, а межфазная граница между сплавами разного состава, в расчетах взято значение $\sigma_{cs} = 300 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ($\sigma_{cs} \approx (0.5 - 0.6)\sigma_{SV}$), превышающее σ_{gb} .

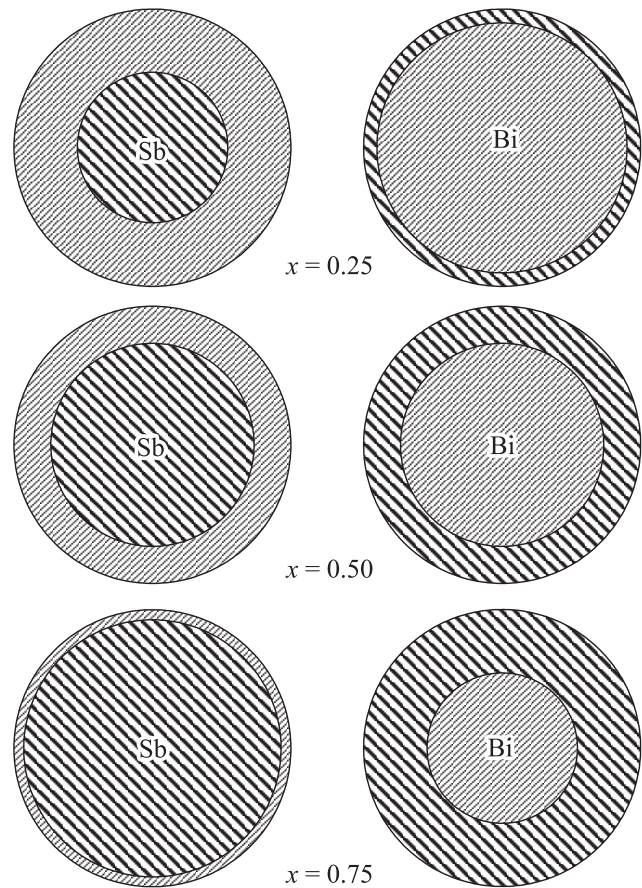


Рис. 3. Сечение системы с конфигурацией core–shell для состояний с разным размещением равновесных фаз при концентрациях сурьмы $x = 0.25, 0.5$ и 0.75 .

Результаты моделирования фазовой диаграммы сплава Bi–Sb ($x = 0.5$) для систем с размером $R = 100$ nm, 250 nm и $1 \mu\text{m}$ приведены на рис. 2.

На рис. 2 заштрихована область метастабильных состояний, в которой глобальному термодинамическому равновесию соответствует гомогенное состояние ($G^E(\varphi, x_c) > G^E(0, 0)$). Для эквимольного сплава $x = 0.5$ системы с радиусом $R = 1000$ nm гетерогенные состояния становятся метастабильными выше 290 К, если core-фаза образована Bi, и при 291 К, если core-фаза образована Sb. С уменьшением размера температура, выше которой гетерогенные состояния становятся метастабильными, понижается. Так, при $R = 250$ nm гетерогенное состояние становится метастабильным при 237 и 241 К, а при $R = 100$ nm — при 169 и 177 К. Уменьшение размера R понижает верхнюю температуру расслаивания и увеличивает интервал температур, в котором гетерогенное состояние является метастабильным. Для эквимольного сплава core-фаза на основе Sb более устойчива, она становится метастабильной и исчезает при более высоких температурах. Это можно рассматривать как следствие соотношения мольных объемов компонентов: $V_{Sb} < V_{Bi}$.

Важной особенностью фазовых диаграмм для систем малого объема является зависимость от состава системы. Изменение концентрации x для обоих вариантов диаграммы сопровождается изменением верхней температуры расслаивания и интервала температур, в котором гетерогенное состояние метастабильно. Как видно на сечении гетерогенной системы с конфигурацией core-shell (рис. 3), при постоянном R_0 от концентрации зависят радиус core-фазы R_{cs} и площадь межфазных границ. Изменение площади меняет вклад поверхностной энергии в энергию системы, смещая положение и уровни энергии равновесных состояний на плоскости φ , x_c (рис. 1).

С понижением концентрации большей термодинамической устойчивостью обладает состояние, при котором core-фаза имеет меньший объем (при $x = 0.25$, как и при $x = 0.5$ это фаза на основе Sb). Верхняя температура расслаивания для этой конфигурации повысится по сравнению со случаем эквимоларного сплава с $x = 0.5$ (рис. 2). Верхняя температура расслаивания другой конфигурации понизится с одновременным расширением температурного интервала метастабильных состояний. Соответственно при $x = 0.75$ большей устойчивостью обладает состояние с core-фазой на основе Bi. При очень малых и очень больших концентрациях область расщепления фазовой диаграммы смещается в низкотемпературную область.

Вклад поверхностной энергии, становясь сопоставимым с энергией системы, снимает вырождение равновесных состояний с разным пространственным расположением фаз. В использованном приближении из двух гетерогенных состояний более выгодным является состояние, имеющее меньшую площадь межфазной границы (A_{cs}). Поэтому при расслаивании на неравные по объему фазы в центре выгоднее располагаться фазе с меньшим объемом. Второе гетерогенное состояние становится метастабильным. Метастабильные состояния и их устойчивость более подробно рассмотрены при описании равновесий раствор-кристалл [11,20]. В системах еще меньшего объема гомогенное состояние может быть единственным равновесным состоянием.

4. Заключение

Переход от макроскопических систем с фазовыми превращениями к системам малого объема сопровождается расщеплением фазовой диаграммы, при котором реализуются различные варианты фазовой диаграммы.

Размещение фаз не ограничивается конфигурациями типа core-shell. Если обе фазы касаются внешней границы системы, может существовать ряд диаграмм, отличающихся от показанных на рис. 2.

Перечислим наиболее существенные параметры, влияющие на фазовые равновесия при уменьшении размера системы. Это в первую очередь величины поверхностных энергий межфазных границ и различие мольных объемов компонентов. Если внутри расположена фаза,

основанная на компоненте с меньшим мольным объемом, область гетерогенности расширяется. При этом существенными факторами являются размещение и геометрическая форма фаз, от которых зависят площадь поверхности и энергия межфазных границ [11,20].

Закономерности, связанные с концентрационной зависимостью и многовариантностью фазовых диаграмм, согласуются с утверждением [20], что для наноразмерных систем некоторые понятия, связанные с фазовыми превращениями (фазовая диаграмма, растворимость, солидус и др.), становятся неоднозначными.

Список литературы

- [1] A.S. Shirinyan, M. Wautelet. Mater. Sci. Eng. C **26**, 735 (2006).
- [2] Y. Eichhammer, M. Heyns, N. Moelans. Calphad **35**, 173 (2011).
- [3] T. Tanaka. Mater. Sci. Forum **653**, 55 (2010).
- [4] L.H. Liang, D. Liu, Q. Jiang. Nanotechnology **14**, 438 (2003).
- [5] J. Pohl, C. Stahl, K. Albe. Beilstein J. Nanotechnol. **3**, 1 (2012).
- [6] R. Vallée, M. Wautelet, J.P. Dauchot, M. Hecq. Nanotechnology **12**, 68 (2001).
- [7] Курс физической химии / Под ред. Я.И. Герасимова. Химия, Л. (1964). Т. 1. 626 с.
- [8] А.И. Долинный. Высокомолекуляр. соединения Б **47**, 1557 (2005).
- [9] И.К. Разумов, Ю.Н. Горностырев. В сб.: Тр. IV школы-семинара „Фазовые и структурные превращения в сталях“. Магнитогорск (2006). С. 99.
- [10] В.Б. Федосеев, Е.Н. Федосеева. ЖФХ **88**, 446 (2014).
- [11] В.Б. Федосеев, Е.Н. Федосеева. Письма в ЖЭТФ **97**, 473 (2013).
- [12] М.А. Быков, Г.Ф. Воронин, Н.М. Мухамеджанова. В сб. Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Наука, Новосибирск (1987). С. 30.
- [13] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991). 1232 с.
- [14] W. Tyson, W. Miller. Surf. Sci. **62**, 267 (1977).
- [15] L. Vitos, A.V. Ruban, H.L. Skriver, J. Kollár. Surf. Sci. **411**, 186 (1998).
- [16] J.G. Lee, J.H. Lee, T. Tanaka, H. Mori, K. Pentilä. JOM **57**, 3, 56 (2005).
- [17] Z. Moser, W. Gasior, J. Pstrus. J. Electron. Mater. **30**, 1104 (2001).
- [18] J. Park, J. Lee. Calphad **32**, 135 (2008).
- [19] T. Tanaka, S. Hara. Z. Metallkunde **92**, 467 (2001).
- [20] A.S. Shirinyan, M. Wautelet, Y. Belogorodsky. J. Phys.: Cond. Matter **18**, 2537 (2006).