

05.3

## Влияние кинетики роста новой фазы и давления на распределение компонентов при фазовых переходах

© А.П. Гуськов

Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия  
E-mail: guskov@issp.ac.ru

Поступило в Редакцию 12 ноября 2020 г.

В окончательной редакции 15 февраля 2021 г.

Принято к публикации 1 марта 2021 г.

Показана взаимосвязь между кинетикой присоединения частиц раствора к новой фазе, изменением количества движения компонента на межфазной границе и диффузией компонентов в фазах. Это взаимодействие существенно влияет на распределение концентрации компонентов в фазах. Предложенная теория объясняет зависимость эффективного коэффициента распределения от концентрации при зонной очистке растворов.

**Ключевые слова:** фазовый переход, раствор, диффузия, неравновесная термодинамика.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.11.50999.18613

Известное распределение компонентов раствора при фазовых переходах не учитывает кинетику присоединения частиц компонентов к новой фазе [1]. Цель настоящей работы — показать, что кинетика присоединения частиц компонентов к новой фазе кардинально влияет на распределение их концентрации в фазах. Рассмотрим фазовый переход двухкомпонентного раствора. Межфазную границу считаем плоской и резкой, так же как при постановке квазиравновесной задачи диффузии в работе [1]. Запишем обобщенный закон Фика [2] для компонента  $B$  фазы  $i$  в координатах, неподвижных относительно межфазной границы ( $w$  — скорость раствора). Градиент температуры считаем малым. Вместе с уравнением неразрывности получаем систему уравнений относительно концентрации и парциальной скорости компонента  $w_{Bi}(z)$

$$c_{Bi}(z)(w_{Bi}(z) - w) = -D_i \frac{dc_{Bi}(z)}{dz} - \vartheta_{LBi} \frac{dp(z)}{dz},$$

$$\frac{d}{dz} (c_{Bi}(z)w_{Bi}(z)) = 0. \quad (1)$$

Здесь  $c_{Bi}(z)$  — распределение концентрации компонента  $B$ ,  $p(z)$  — давление,  $z$  — пространственная переменная,  $D_i$  — коэффициент диффузии,  $\vartheta_{LBi}$  — парциальный удельный (мольный) объем,  $w_{Bi}(z)$  — парциальная гидродинамическая скорость компонента  $B_i$ ,  $i$  — твердая или жидкая фаза (*sol* или *liq* соответственно). Формально неизвестная функция  $p(z)$  требует уравнения сохранения количества движения. Однако упрощенная постановка задачи и условие одномерности позволяют найти давление, связанное с изменением концентрации раствора при его переходе через межфазную границу. Слагаемое с градиентом давления имеет простой физический смысл: это сила, которая действует на частицы компонентов раствора из-за изменения их парциальных скоростей. Внешние силы, перемещающие раствор, в

уравнение Фика не входят. Они должны войти в уравнение движения. Схема введения этих сил зависит от причин, которые вызывают перемещение раствора. Вместо внешних сил в задаче задается скорость перемещения межфазной границы. Перемещение раствора и компонентов предполагается ламинарным. Преобразованием системы уравнений (1) нетрудно получить уравнение

$$D_i \frac{\partial^2 c_{Bi}(z)}{\partial z^2} - \frac{1}{D_i} (w c_{Bi}(z) - j_{Bi}) w = 0, \quad (2)$$

где  $n = A, B$ ,  $j_{ni} = c_{ni}(z)w_{ni}(z) = \text{const}$ , так как в любом сечении системы массовый поток любого компонента не зависит от координаты. Решением уравнения (2) является функция

$$c_{Bi}(z) = A_{1Bi} \exp\left(\frac{wz}{D_i}\right) + A_{2Bi} \exp\left(-\frac{wz}{D_i}\right) + \frac{j_{Bi}}{w}. \quad (3)$$

При  $\vartheta_{LBi} = 0$  преобразованием системы уравнений (1) также можно получить уравнение (2). Но в этом случае решение (3) не удовлетворяет уравнению Фика (1). По этой причине известная квазиравновесная модель распределения концентрации при кристаллизации [1] дает постоянную концентрацию в одной из фаз. Решение в твердой фазе рассматривается на полуограниченном интервале, поэтому  $A_{1Bsol} = 0$ . На межфазной границе запишем равенство  $c_{Bsol}(0)w_{Bsol}(0) = c_{Bliq}(0)w_{Bliq}(0)$ . Подставляя соответствующие выражения из закона Фика, приходим к уравнению

$$2w(A_{2Bsol} - A_{2Bliq}) + j_{Bsol} - j_{Bliq} = 0. \quad (4)$$

При условии сохранения массовых потоков компонентов  $j_{Bsol} - j_{Bliq} = 0$  это условие выражает сохранение количества движения компонента  $B$  на межфазной границе. Пусть жидкая фаза ограничена координатой  $z_0$  с заданной концентрацией  $c_{Bliq}(z_0)$ . Из уравнений (4),  $c_{Bliq}(z_0) = C_{ini}$  и условия сохранения массового потока

находятся  $A_{2Bliq}$ ,  $A_{2Bsol}$  и  $A_{1Bliq}$ . При  $\frac{wz}{D_{liq}} \ll 1$  решения существенно упрощаются и принимают вид

$$c_{Bsol}(z) = ac_{Bliq}(z_0)D_{liq} \left( (k_e w - w_{Bliq}(0)) \times \exp\left(-\frac{wz}{D_{sol}}\right) + w_{Bliq}(0) \right), \quad (5)$$

$$c_{Bliq}(z) = ac_{Bliq}(z_0)D_{liq} \left( w(1 - k_e) \exp\left(\frac{wz}{D_{liq}}\right) + (k_e w - w_{Bliq}(0)) \exp\left(-\frac{wz}{D_{liq}}\right) + w_{Bliq}(0) \right), \quad (6)$$

где  $a = w((w_{Bliq}(0) - 2k_e w + w)z_0 + D_{liq})$ ,  $k_e$  — равновесный коэффициент сегрегации (линеаризованная равновесная фазовая диаграмма). Зная распределение концентрации, из закона Фика (1) получаем распределение давления

$$\vartheta_{LBiP}(z) = \int \left( c_{Bi}(z)w - D_i \frac{\partial c_{Bi}(z)}{\partial z} - j_{Bi} \right) dz + A_{pBi}. \quad (7)$$

Здесь постоянная интегрирования  $A_{pBi}$  не зависит от  $z$ .

В виде (5), (6) решение не дает предельного перехода к равновесию. Если подставить сюда  $w = 0$ , получим расходимость концентрации в обеих фазах. Этот эффект объясняется тем, что решение не учитывает отклонение системы от равновесия. Для каждого компонента существует зависимость парциальной скорости от разности между равновесной температурой фазового перехода и температурой межфазной границы  $\Delta T_k = T_e - T(0)$  (так называемое кинетическое переохлаждение). Введем кинетические зависимости для скорости  $w_{Bliq}(z)$  и скорости раствора  $w$ . Такой выбор скоростей удобен для того, чтобы показать связь полученных решений с известными квазиравновесными решениями [1]. Если учесть, что скорости входят в полные решения в виде отношения  $w/w_{Bliq}(z)$ , нетрудно видеть, что кинетические зависимости имеют следующие свойства.

1. Разложение в ряд Маклорена функций  $w_{liq}(0)$  и  $w$  по кинетическому переохлаждению  $\Delta T_k$  не содержит слагаемого 0-го порядка.

2. Слагаемые с наименьшими степенями этих разложений имеют одинаковые степени.

3. Коэффициенты при наименьших степенях  $\Delta T_k$  равны.

Простейшими зависимостями  $w_{Bliq}(0)$  и  $w$ , которые удовлетворяют этим трем условиям, являются функции

$$w = k_e h \Delta T_k + (1 - k_e) h_B \Delta T_k^2, \quad w_{Bliq}(0) = k_e h \Delta T_k, \quad (8)$$

где  $h$  и  $h_B$  — кинетические коэффициенты. В случае азеотропных растворов (фазы с равными составами),  $k_e \rightarrow 1$ , получаем  $w_{Bliq}(0) \rightarrow w$ . При  $k_e \rightarrow 0$ , т.е. малой растворимости компонентов в твердой фазе,  $w_{Bliq}(0) \rightarrow 0$ . В этом случае необходимо учитывать подвижность компонента  $B$ . В результате подстановки (8)

Значения параметров, используемых в численных расчетах

$k_e$	$h$	$h_B$	$C_{ini}$	$\vartheta_{LBliq}$	$\vartheta_{LBsol}$	$P_{ext}$	$D_{liq}$	$D_{sol}$
0.6	-0.1	-2.8	0.15	-4.5	0.1	1	1	0.1

в решения задачи получим зависимости распределения концентрации и давления от  $z$  и  $\Delta T_k$ .

Чтобы сравнить полученные расчеты с решением известной квазиравновесной задачи диффузии [1], предположим, что кристаллизуется жидкий раствор. Исходные параметры представлены в таблице. Значения параметров расчетов берутся без привязки к размерностям, чтобы на графиках было удобно интерпретировать физическую связь между скоростями, концентрацией и давлением. Зависимости концентрации от пространственной координаты и кинетического переохлаждения представлены на рис. 1. Постоянные концентрации 1L и 1S соответствуют равновесию  $\Delta T_k = 0$ . Из общих решений и решений (5), (6) следует, что при  $w_{Bliq}(0) = k_e w$  концентрация в твердой фазе и давление в обеих фазах постоянные (кривые 3S на рис. 1, 2 и 3L на рис. 2). Обозначим соответствующее значение кинетического переохлаждения  $\Delta T_k = \Delta T_P$ . Из рис. 1 и 2 легко видеть связь между распределением концентрации и давлением. При  $\Delta T_k < \Delta T_P$  концентрация в твердой фазе убывает (кривая 2S), а при  $\Delta T_k > \Delta T_P$  (кривые 4S–6S) возрастает от  $z = -\infty$  до межфазной границы. Кривая 3S является граничной между областями возрастания и убывания концентрации. Причина такого поведения состоит в том, что в твердой фазе при  $\Delta T_k < \Delta T_P$  давле-

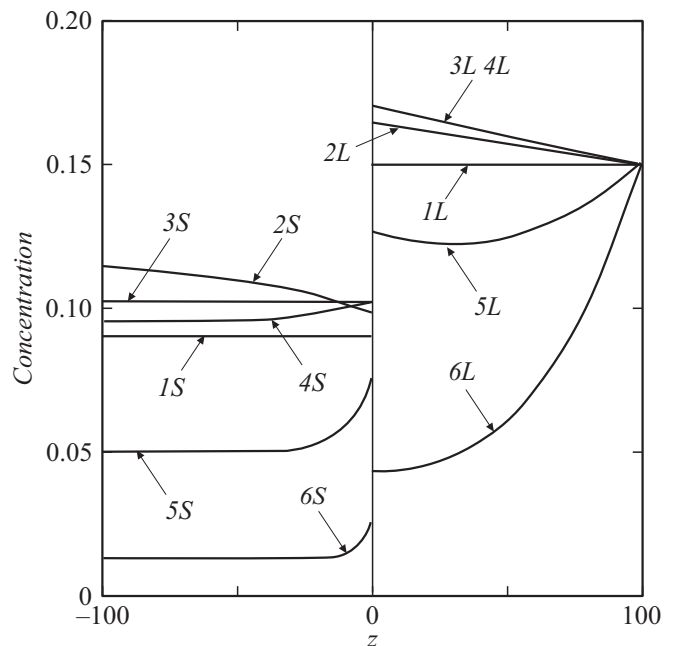
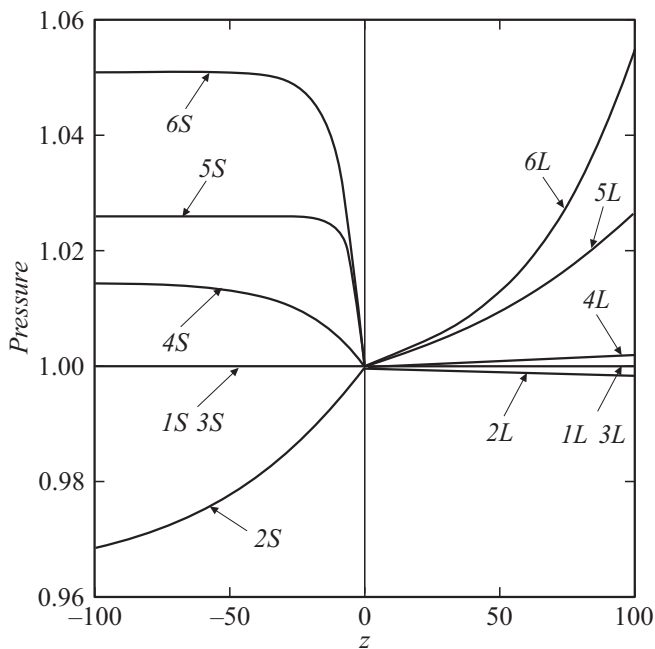


Рис. 1. Распределение концентрации в окрестности межфазной границы. S — твердая фаза, L — жидкая фаза;  $\Delta T_k = 0$  (1), 0.021 (2), 0.035 ( $\Delta T_k = h/h_b$ ) (3), 0.042 (4), 0.080 (5), 0.124 (6).



**Рис. 2.** Распределение давления в окрестности межфазной границы. *S* — твердая фаза, *L* — жидкая фаза;  $\Delta T_k = 0$  (1), 0.021 (2), 0.035 ( $\Delta T_k = h/h_b$ ) (3), 0.042 (4), 0.080 (5), 0.124 (6).

ние возрастает (кривая 2*S* на рис. 2), а при  $\Delta T_k > \Delta T_P$  (кривые 4*S*–6*S* на рис. 2) убывает. Следовательно, сила, действующая на компонент *B*, при  $\Delta T_k = \Delta T_P$  изменяет направление. В жидкой фазе при постоянном давлении (кривая 3*L* на рис. 2) концентрация не постоянная (кривая 3*L* на рис. 1). Этому решению соответствует решение квазиравновесной задачи [1]. Других решений квазиравновесная задача не дает, потому что она не учитывает давление, связанное с процессом диффузии компонентов раствора.

Квазиравновесное решение используется, например, в теории зонной очистки растворов Бартона–Прима–Слихтера (BPS) при фазовых переходах [1]. Для расчетов степени очистки в теории BPS вводится эффективный коэффициент сегрегации  $k_{eff}$ . Он равен отношению  $c_{Bsol}(0)/c_{Bliq}(z_0)$ . В работе [3] был проведен анализ влияния условий эксперимента на значения  $k_{eff}$ . Значения  $k_{eff}$  рассчитывались по известным методикам с использованием экспериментальных данных. В частности, был проведен анализ влияния числа проходов зонной плавки на величину  $k_{eff}$  при постоянной скорости ее перемещения. В результате было показано, что  $k_{eff}$  существенно зависит от числа проходов. При каждом проходе зоны плавления изменяется количество компонента примеси в растворе. Следовательно,  $k_{eff}$  зависит от значения концентрации  $c_{Bliq}(z_0)$ . Теория BPS дает зависимость  $k_{eff}$  только от  $k_e$ ,  $w$  и  $D_{liq}$ . Объясним полученную в эксперименте зависимость. Легко видеть, что отношение  $c_{Bsol}(0)/c_{Bliq}(z_0)$  при распределении концентрации (5), (6) зависит также от парциальной ско-

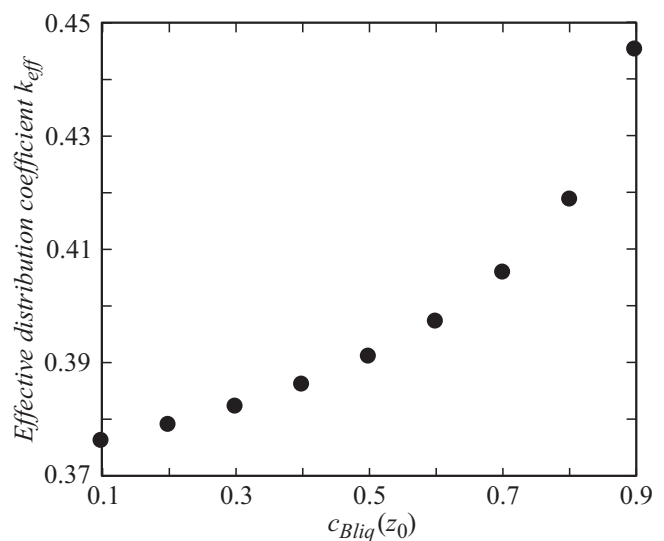
рости  $w_{Bliq}(0)$ . Скорость  $w_{Bliq}(0)$  связана со скоростью раствора соотношением

$$w = c_{Ai}(z)w_{Ai}(z) + c_{Bi}(z)w_{Bi}(z). \quad (9)$$

На межфазной границе сюда войдет величина  $c_{Bliq}(0)$ , которая, согласно (6), зависит от граничной концентрации  $c_{Bliq}(z_0)$ . Следовательно, рассматриваемая задача дает зависимость эффективного коэффициента распределения от  $c_{Bliq}(z_0)$ . Следует подчеркнуть, что зависимость  $k_{eff}(c_{Bliq}(z_0))$  дает кинетика присоединения частиц компонентов раствора к новой фазе, т.е. она связана с отклонением системы от равновесия. Численный расчет по упрощенному варианту соотношений кинетики (8) не даст такой зависимости, так как в нем скорость раствора  $w$  напрямую связана с кинетическим переохлаждением. Если положить  $w_{Aliq}(0) = h_a \Delta T_k$  и  $w_{Bliq}(0) = h_b \Delta T_k$ , то при постоянных параметрах  $h_a$ ,  $h_b$  выражение (9) дает зависимость скорости раствора от  $c_{Bliq}(z_0)$ . На рис. 3 показана зависимость  $k_{eff}$  от граничной концентрации  $c_{Bliq}(z_0)$  при значениях  $w = 10^{-5}$ ,  $h_a = 10^{-5}$ ,  $h_b = 10^{-6}$ ,  $D_{liq} = 10^{-8}$ ,  $z_0 = 0.001$ . Как и в работе [3],  $k_{eff}$  убывает при уменьшении  $c_{Bliq}(z_0)$ .

Таким образом, можно сделать следующие выводы.

1. При фазовых переходах происходит взаимодействие между кинетикой присоединения частиц раствора к новой фазе, давлением и диффузией компонентов в фазах.
2. Обобщенный закон Фика дает условие сохранения количества движения компонента на межфазной границе.
3. При описании стационарного процесса распределения компонентов в процессе фазового перехода раствора необходимо учитывать степень отклонения фаз раствора от равновесия.
4. Эффективный коэффициент распределения зависит от концентрации компонентов в зоне плавления при зонной очистке растворов.



**Рис. 3.** Зависимость эффективного коэффициента распределения от граничной концентрации.

### Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] K.A. Jackson, *Kinetic processes: crystal growth, diffusion, and phase transitions in materials* (Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2004). DOI: 10.1002/3527603891
- [2] И. Пригожин, Д. Кондепуди, *Современная термодинамика* (Мир, М., 2002).
- [3] H. Wan, J. Zha, B. Yang, B. Xu, M. Duan, L. Kong, Y. Dai, *J. Mater. Res. Technol.*, **9** (5), 10366 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.07.050>