

**П.П. Москвін,**  
доктор фізико-математичних наук, професор;  
**О.К. Ткаченко,**  
кандидат фізико-математичних наук, доцент;  
**Д.А. Степанчиков,**  
ст. викладач;  
(Житомирський педуніверситет);  
**А.О. Руденький,**  
аспірант  
(Житомирський інженерно-технологічний інститут)

## ЕФЕКТ ГІББСА–ТОМСОНА І ФАЗОВІ РІВНОВАГИ НА НЕПЛАНАРНИХ МЕЖАХ ПОДІЛУ В СИСТЕМІ ВА-SR-FE-O

*На основі теорії асоційованих розчинів запропоновано рівняння, що описують квазістабільну фазову рівновагу між скривленою поверхнею кристала твердого розчину і власним розплавом. Одержана система рівнянь застосована для оцінки зсуву фазових рівноваг за рахунок непланарності границі контакту фаз у системі барій-стронцій-залізо-кисень.*

Аналіз експериментальних даних по отриманню полікристалічних структур з барій-стронцієвого фериту показує, що основні фізико-хімічні явища, що відповідають за кінцеві властивості зразків, відбуваються на стадії остаточного спікання спресованого порошку при взаємодії зерен через прошарок рідкої фази [1:2]. Термодинамічною причиною появи масопереносу в такого роду системах є розбіжність у кривині поверхонь поділу фаз у контактуючих середовищах (ефект Гіббса–Томпсона). Для того, щоб проаналізувати вплив цього фактору і відкрити можливість побудови кінетичної моделі межзеренного масообміну, класичні рівняння фазових рівноваг повинні бути доповнені математичними компонентами, що враховують вплив кривини поверхні контактуючих середовищ на енергетику фаз [2].

У даний час для опису фазових рівноваг у багатокомпонентних системах найбільш плідним виявився підхід, пов'язаний з теорією простих розчинів. При цьому найбільш достовірні теоретичні дані по діаграмах стану із використанням уявлень моделі асоційованих фаз для оксидних систем [3:4]. Тому аналіз зсуву фазових рівноваг у системі Ва-Sr-Fe-O за рахунок наявності кінцевої кривини контактуючих поверхонь доцільно проводити шляхом введення відповідних виправлень у рівняння теорії простих розчинів [5].

Розглянемо загальний баланс енергії в системі, де у взаємодії беруть участь конденсовані фази по границі поділу, що має кінцеву кривину. Тоді загальне формулювання фазової рівноваги вимагає свого представлення у вигляді:

$$dG_{icm} = dG_0 + dG_s = 0, \quad (1)$$

де  $dG_0$  – зміна вільної енергії при незмінній формі поверхні поділа фаз;  $dG_s$  – зміна вільної енергії самої поверхні поділу;  $dG_{icm}$  – загальна істинна зміна ізобарно-ізотермічного потенціалу системи при фазовому переході.

Якщо позначити через  $d\sigma_{\ell-s}$  питому вільну поверхневу енергію утворення міжфазної границі, а через  $dA_s$  зміну площі поверхні контактуючих фаз, то вираз (1) матиме такий вигляд:

$$dG_{icm} = \sum_{i=1}^N \bar{G}_{0i} dn_i + \sigma_{\ell-s} dA_s, \quad (2)$$

де  $\bar{G}_{0i}$  – парціальна мольна вільна енергія компонента  $i$ . Вона враховує зміну вільної енергії системи при додаванні в неї  $dn_i$  компонента  $i$  без зміни площі поверхні поділу фаз. Враховуючи очевидні співвідношення між площею й об'ємом сфери, можна одержати:  $dA_s = 2dV/r$  (тому що  $dV = 4\pi r^2 dr$  і  $dA_s = 8\pi r dr$ ), тоді як з визначення мольного об'єму випливає:  $dV = \sum_{i=1}^N \bar{V}_i dn_i$ . Тоді  $dA_s = 2 \sum_{i=1}^N (\bar{V}_i / r) dn_i$  і загальна зміна вільної енергії фазового переходу (2) набере такого вигляду:

$$\begin{aligned} dG_{icm} &= \sum_{i=1}^N \bar{G}_{0i} dn_i + \sum_{i=1}^N (2\sigma_{\ell-s} \bar{V}_i / r) dn_i = \\ &= \sum_{i=1}^N (\bar{G}_{0i} + 2\sigma_{\ell-s} \bar{V}_i / r) dn_i = \sum_{i=1}^N \bar{G}_i^{ucm} dn_i = 0. \end{aligned}$$

Співвідношення класичної термодинаміки для взаємозв'язку між парціальною вільною енергією компонента  $i$  у розчині, його стандартним потенціалом  $\mu_{0i}$  і активністю припускає:  $\bar{G}_{0i} = \mu_{0i} + RT \ln a_i$ , де  $R$  – універсаль-

на газова стала. Для аналогічної ситуації, що враховує кривину поверхні, можна записати:  $\bar{G}_{0i}^{icm} = \mu_{0i} + RT \ln a_i^{icm}$ . Різниця останніх виразів дає:  $RT(\ln a_i^{icm} - \ln a_i) = \bar{G}_i^{icm} - \bar{G}_{0i} = 2\sigma\bar{V}_i / r$ .

Тоді вирази для активностей компонентів трансформуються у форму:

$$\ln a_i^{icm} = \ln a_i + \frac{2\sigma_{\ell-s}\bar{V}}{rRT}. \quad (3)$$

З останньої формули безпосередньо випливає, що у частинок з малим радіусом кривини поверхні збільшується твердофазна активність. Це служить термодинамічною причиною переважного розчинення частинок малого розміру в рідкому середовищі в порівнянні з великими.

Таким чином, загальні рівняння рівноваги, що враховують ефект Гіббса-Томпсона, у рамках теорії простих розчинів [5] набувають вигляду:

$$\begin{aligned} \Delta S_{ij}^F (T_{ij}^F - T) + RT \ln \frac{x_i x_j}{x_i^{s\ell} x_j^{s\ell}} &= RT \ln \gamma_{ij}^s x_{ij}^s + 2\sigma_{\ell-s}\bar{V}_{ij} / r; \\ RT \ln \gamma_{ij}^s &= \alpha_{ij}^s (1 - x_{ij})^2, \end{aligned} \quad (4)$$

де  $\Delta S_{ij}^F$ ,  $T_{ij}^F$  – ентропія і температура плавлення вихідних сполук;  $x_i$  – концентрації компонента  $i$  у рідкій фазі; індекс  $s\ell$  відноситься до рідкої фази стехіометричного складу,  $\alpha_{ij}^s$  – параметр міжатомної взаємодії у твердій фазі,  $\gamma_{ij}^s$  – твердофазний коефіцієнт активності металевих псевдокомпонентів.

У роботах [3,4] показано, що описати рівновагу розплав-газ в оксидних системах можливо з застосуванням теорії асоційованих розчинів із комплексами складного складу в рідкій фазі. Якщо константа дисоціації комплексу  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  відома [4], то для визначення параметрів і складів комплексів барію і стронцію по діаграмах стану найпростіших бінарних систем експериментальних даних явно недостатньо. Тому в цій роботі, як і раніше для системи цинк-марганець-залізо-кисень [4], приймалося, що всі частки двовалентних металів цілком зв'язані з киснем в асоціати  $\text{MeO}$ . У зазначеному наближенні рівняння взаємозв'язку концентрацій асоціатів у розплаві з загальним вмістом компонента у фазі запишуться за аналогією з [4]:

$$\begin{aligned} X_{\text{Ba}}G - x_{\text{BaO}} &= 0; \quad X_{\text{Fe}}G - x_{\text{FeO}} - 2x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0; \quad X_{\text{Sr}}G - x_{\text{SrO}} = 0; \\ G &= 1 + x_{\text{BaO}} + x_{\text{FeO}} + x_{\text{SrO}} + 4x_{\text{Fe}_2\text{O}_3}; \quad x_{\text{FeO}}^2 x_{\text{O}} / x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = K; \\ \sum_{i=1}^5 x_i &= 1; \quad \sum_{i=1}^4 X_i = 1, \end{aligned} \quad (5)$$

де  $X_i$  і  $x_{km}$  – загальний вміст компонента  $i$  (ат.дол.) і концентрація асоціату сполуки  $\text{Me}_k\text{O}_m$ ,  $K = 3 \cdot 10^{-4}$  – константа дисоціації комплексу  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [4].

Парціальний тиск кисню над розплавом пов'язаний з концентрацією його вільних атомів у рідкій фазі за законом Рауля-Генрі [3]:

$$p_{\text{O}_2} = x_{\text{O}}^2 p_{\text{O}_2}^0(T), \quad (6)$$

де  $p_{\text{O}_2}^0(T)$  – тиск насичення двохатомного кисню при високих температурах [3,4],  $x_{\text{O}}$  – концентрація вільного кисню в розплаві, що розраховується з урахуванням змісту всіх асоціатів у рідкій фазі. Вирази (5,6) цілком описують рівновагу між розплавом і газовою фазою в системі. Для одержання даних про P-T-X рівновагу необхідна кількісна інформація про твердофазні термодинамічні функції матеріалів, що змішуються. За відсутності даних

про безпосередні виміри теплот плавлення сполук у розрахунках вважалося, що величини  $\Delta S_{\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}}^F$  і

$\Delta S_{\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}}^F$  рівні одна одній і відповідають аналогічній величині для магнетиту, тобто

$\Delta S_{\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}}^F = \Delta S_{\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}}^F = 17,4$  е.о. [3]. Відповідно до обраної моделі опису фазових рівноваг, невідомими пара-

метрами залишаються температури плавлення гексафериту барію і стронцію ( $T_{\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}}^F$ ,  $T_{\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}}^F$ ). Як вихідні дані, для визначення температур плавлення вхідних компонентів твердого розчину використовувалися експериментальні дані [6,7] по ліквідусах систем. При цьому комплекс рівнянь (5-6) для рівноваги розплав-газ доповнювався виразами (4) для аналізу опису стану твердої фази.

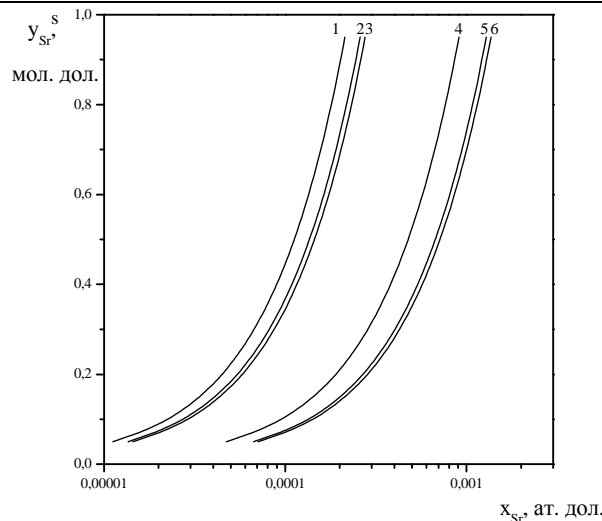


Рис. 1. Залежність вмісту стронцію у твердому розчині  $Ba_xSr_{1-y}Fe_{12}O_{19}$  від його вмісту в розплаві. Рівноважна температура для 1-3 – 1273 К, а 4-6 – 1423 К. 1,2,4,5 відповідає плоскій межі поділу, а 3,6 – радіусу кривини поверхні твердої фази 0,2 мкм. 1,4 –  $p_{O_2} = 1$  атм., 2,3,5,6 –  $p_{O_2} = 0,21$  атм.

В описі рівноважного стану перевага надається комплексам BaO, SrO і  $Fe_2O_3$  або ж квазіхімічним реакціям утворення ферита у формі:  $BaO + 6 Fe_2O_3 = BaFe_{12}O_{19}$  і  $SrO + 6 Fe_2O_3 = SrFe_{12}O_{19}$ . Це виконано для більшої наочності термодинамічного опису фазових рівноваг і наступного спрощення математичного забезпечення розв'язання задачі числовими методами. Відзначимо, що опис утворення фериту з рідкої фази можливий будь-яким набором квазіхімічних реакцій між асоціатами і твердою сполукою. Це впливає з того факту, що всі комплекси розплаву перебувають між собою в термодинамічній рівновазі [8]. Для обраних складів асоціатів і константи дисоціації комплексу  $Fe_2O_3$  [4] концентрації становлять  $x_{BaO}^{st} = 0.1319$  мол.дол і  $x_{Fe_2O_3}^{st} = 0,753$  мол.дол. Значення температур плавлення сполук, знайдені зазначеним способом, склали  $T_{BaFe_{12}O_{19}}^F = 1920$  К і  $T_{SrFe_{12}O_{19}}^F = 1860$  К. Изобаричні перетини поверхонь ліквідусу разом з експериментальними даними [6,7] наведені в [1]. Задовільна відповідність розрахунків з експериментами підтверджує застосовність обраної моделі фазових рівноваг і дозволяє використовувати її в подальшому аналізі.

Для виконання розрахунків ліній фазових рівноваг в чотирьохкомпонентній системі необхідно оцінити значення коефіцієнту активності барію і стронцію у відповідній підградці структури гексафериту. Виходячи з того, що розходження в ковалентних радіусах атомів барію і стронцію не перевищує 0,2%, тобто дуже незначне, можна з високою імовірністю на першому етапі розрахунків прийняти  $\alpha^s = 0$  і вважати тверду фазу ідеальним розчином компонентів у своїй підградці. Необхідний для розрахунків мольний об'єм твердої фази був отриманий на основі даних роботи [10] і складає величину  $\bar{V} = 220 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 / \text{моль}$ . Відповідно даним [11], у температурному інтервалі 1000-1250°C питома поверхнева енергія границі поділу розплав-кристал оцінюється на рівні 0,25 Дж/м<sup>2</sup>.

На рис.1 подані розрахункові дані по солідусу системи Ba-Sr-Fe-O при різних температурах і тисках кисню при плоскій межі поділу і при радіусі кривини кристаліту твердого розчину 0,2 мкм. Згідно з даними рис.1, при переході від плоскої до скривленої межі контакту фаз ізотерми концентрацій компонентів зміщуються убік збагачення рідкої фази основними компонентами. Останнє свідчить про появу переохолодження розплаву. Необхідно відзначити, що відносно мала зміна розчинності основних компонентів у розплаві приводить до істотної зміни температури фазової рівноваги. Так, для зазначеного радіуса кристаліту переохолодження перебуває на рівні 4 К. Зменшення температури взаємодії фаз при незмінному радіусі кривини границі поділу не змінює загальної форми квазірівноважного солідуса, але відображає загальне зменшення розчинності компонентів зі зниженням температури.

Інформативною характеристикою пересиченого стану багатокомпонентної рідкої фази є контактне переохолодження, що у даному випадку доцільно визначити як різницю температур рівноваги рідкої фази заданого складу з твердою при планарній межі поділу і температурою рівноваги кристалу з заданою кривиною поверхні з тією ж самою рідкою фазою. Математично цей параметр квазірівноваги визначали в роботі у такий спосіб. Покладаючи в рівняння (4)  $r \rightarrow \infty$ , для заданої температури, тиску кисню і складу фериту визначали склад рівноважного розплаву. Потім, залишаючи склад рідкої фази незмінним і задаючи  $r$ , знаходили нову температуру рівноваги і новий склад твердого розчину. Знайдена таким чином різниця температур для ряду складів матеріалу наведена на рис.2. З рис.2 випливає досить швидке зменшення контактної різниці температур з ростом розмірів кристаліту. При радіусах поверхні зерен більше 3 мкм (розмір зерна 6 мкм) контактна різниця температур

практично зникає. У рамках прийнятого наближення поверхнева енергія твердої фази не залежить від складу останньої. Тому й контактна різниця температур залишається, практично, незмінною при зміні складу твердого розчину.

Обрана система твердих розчинів для виявлення основних тенденцій у своїй термодинамічній поведінці при наявності непланарних границь поділу є не зовсім вдалим модельним об'єктом. Це зумовлено близькістю термодинамічного стану її твердої фази до ідеального. Така ситуація не сприяє виразному зсуву ліній фазових рівноваг при наявності зовнішнього збурення [9]. Тому, з метою виявлення основних причин, що відповідають за кількісний прояв розглянутого ефекту, в моделюючій програмі було передбачено можливість варіації термодинамічних параметрів системи. Сказане, в першу чергу, стосується параметру твердофазної взаємодії  $\alpha^s$ . Цей параметр, що відповідає за відхилення твердої фази від ідеальної, і визначає положення ліній спінодального розпаду на діаграмі стану системи [9].

Розглянутий розмірний ефект робить позитивний вклад у надлишкову вільну енергію змішування твердої фази (вираз (4)), тобто зміщає її енергетичний стан ближче до межі її абсолютної термодинамічної нестабільності. Раніше нами було показано, що в міру наближення системи до ліній розпаду її піддатливість до зовнішніх

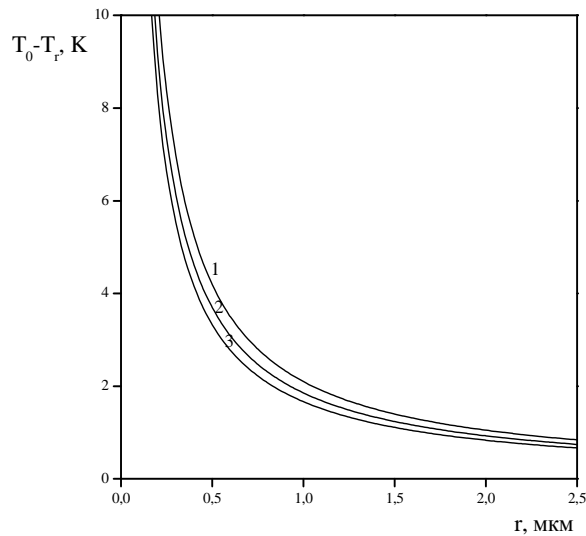


Рис. 2. Залежність контактного переохолодження, викликаного непланарністю межі поділу, від радіуса її кривини для твердих розчинів  $Ba_ySr_{1-y}Fe_{12}O_{19}$  різного складу. Рівноважна температура 1423 К. 1 –  $y=0.2$ , 2 –  $y=0.5$ , 3 –  $y=0.8$  мол.дол.

збурень зростає [9]. Подібний результат спостерігається і в розглянутому випадку. На рис.3 представлені результати розрахунку зміни складу твердої фази від радіусу кривини межі поділу при різних значеннях параметру взаємодії. Як і очікувалося, склад твердого розчину найбільше відхиляється від свого рівноважного значення при зменшенні радіусу кривини поверхні. Зі зростанням величини параметру  $\alpha^s$ , тобто при наближенні до спінодальних кривих, це відхилення стає більш істотним. Таким чином, зсув фазових рівноваг через непланарність межі поділу, як і їхній зсув при осадженні напружених шарів, виявляється сильніше при наближенні системи до межі розпаду. У той же час для цієї системи твердих розчинів це відхилення не дуже велике.

Досить слабка залежність складу контактуючих фаз від радіусу кривини поверхні поділу в розглянутій системі дозволяє одержати корисний на практиці спрощений вираз для оцінки величини контактного переохолодження, зумовленого непланарністю межі поділу. У такому наближенні для одержання шуканої залежності досить скористатися одним з рівнянь системи (4). Тоді, якщо з рівняння (4) відняти відповідний вираз для опису фазових рівноваг без урахування розмірного ефекту, то можна одержати таку формулу для розрахунку контактного переохолодження:

$$\Delta T_r = T_0 - T_r = \frac{2\sigma_{\ell-s}\bar{V}}{r\Delta S_F},$$

де  $T_0$  – температура істинної рівноваги, а  $T_r$  – температура квазірівноваги фаз при радіусі кривини межі поділу  $r$ .

Розрахунки, виконані з використанням представленого виразу, з точністю не гірше 3% збігаються з точними даними рис.2. Останнє дозволяє рекомендувати його для оціночних розрахунків впливу розглянутого ефекту на параметри рівноваги.

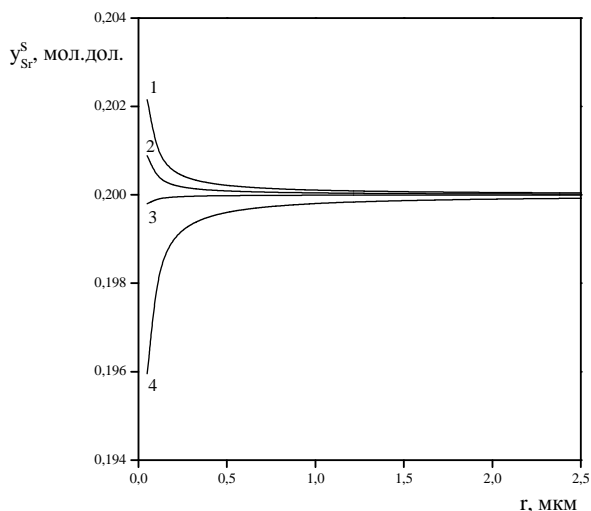


Рис. 3. Зміна складу твердого розчину  $Ba_ySr_{1-y}Fe_{12}O_{19}$  при зміні кривини межі поділу для різних значень параметра взаємодії. 1 –  $\alpha^S = -5000$  кал/моль; 2 –  $\alpha^S = 0$ ; 3 –  $\alpha^S = 2000$  кал/моль; 4 –  $\alpha^S = 5000$  кал/моль. Рівноважна температура – 1423 К; рівноважний склад твердої фази  $y_0^S = 0.2$  мол.дол.

Необхідно відзначити, що, незважаючи на відносно малі величини контактних переохолоджень, зумовлених наявністю непланарності поверхні поділу, зазначений ефект при розмірах зерен барій-стронцієвого фериту на рівні 0,4 мкм і надзвичайно малих об'ємах рідкофазного міжзеренного прошарку може викликати значний температурний (десятки градусів на см.) і, відповідно, концентраційний градієнт, і забезпечувати високі швидкості масопереносу при спіканні порошкової структури, що спостерігається на практиці.

#### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Москвін П.П. Фазова рівновага між скривленою поверхнею кристалітів та їх власним розплавом в системі барій-стронцій-залізо-кисень // Вісник Київського ун-ту. Фіз-мат. науки. - 1998. - В.1. - С.394.
2. Кингери У.Дж. Спекание в присутствии жидкой фазы. // Процессы керамического производства. / Под ред. Кингери У.Дж. - М.: Иностран.литер., 1960. - С.163.
3. Кузнецов В.В., Москвін П.П., Саенко И.В. Фазовые равновесия в области шпинелеобразования системы железо-кислород // Журн.физ.химии. - 1988. - Т.62. - № 12. - С.3196-3202.
4. Лынин С.А., Москвін П.П., Пшеничнов Е.В., Саенко И.В. Равновесия кристалл-расплав-газ в области образования шпинели системы цинк-марганец-железо-кислород. II Фазовые равновесия в ферритообразующих трехкомпонентных твердых растворах системы цинк-марганец-железо-кислород // Журн. физ.химии. - 1991. - Т.65. №5. - С.1184-1189.
5. Jordan A.S., Plegems M. Solid-liquid equilibria for quaternary solid solutions involving compound semiconductors in the regular solution approximation // J. Phys. Chem. Solids. - 1975. - Vol.36. - P.329.
6. Batti P. Diagramma di equilibrio del sistema SrO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Annali di Chimica. - 1962. -Vol.52. - N9/10. - P.960-964.
7. Goto Y. Takada T. // J. Amer. Ceram. Soc. - 1960. - Vol.49. N 3. - P.151-155.
8. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. - Новосибирск: Наука, 1991. - 509 с.
9. Кузнецов В.В., Москвін П.П., Сорокин В.С. Неравновесные явления при жидкостной гетероэпитаксии полупроводниковых твердых растворов. - М.: Металлургия, 1991. - 174 с.
10. Пасынков В.В., Сорокин В.С. Материалы электронной техники. - М.; Высшая школа, 1986. - 576с.
11. Саксонов Г.Ф. Физико-химические свойства окислов. - М.: Металлургия, 1978. - 471 с.

Матеріал надійшов до редакції 11.01.2001 р.

**П.П. Москвін, А.К.Ткаченко, Д.А. Степанчиков, А.А. Руденький. Эффект Гиббса-Томсона и фазовые равновесия на непланарной границе раздела в системе Ва-Sr-Fe-O.**

На основе теории ассоциированных растворов предложены уравнения, описывающие квазистабильное фазовое равновесие между искривленной поверхностью кристалла твердого раствора и собственным расплавом. Полученная система уравнений применена для оценки смещения фазовых равновесий за счет непланарности границы контакта фаз в системе барий-стронций-железо-кислород.

*Москвін П.П., Ткаченко О.К., Степанчиков Д.А., Руденький А.О. Ефект Гіббса–Томсона і фазові рівноваги на непланарних межах поділу в системі Ba-Sr-Fe-O*

---

***P.P. Moskvin, O.K. Tkachenko, D.A. Stepanchikov, A.O. Rudenky. Gibbs-Thomson Effect and Phase Equilibrium at the Nonplanarity Boundary on Ba-Sr-Fe-O System.***

*On a basis of the theory of associated solutions the equations which describe the phase quasiequilibrium between the curved crystal interphase and liquid solution were proposed. These equations were used for the estimation of phase equilibrium displacement because of nonplanarity boundary in Ba-Sr-Fe-O system.*