

ДИФфуЗИОННЫЙ ПОГРАНИЧНЫЙ СЛОЙ И КОЭФФИЦИЕНТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОМ ИЗУЧЕНИИ РАВНОВЕСИЯ КРИСТАЛЛ-ЖИДКОСТЬ

Агошков В.М. (ГЕОХИ РАН)

slutskiy@geokhi.ru

Ключевые слова: равновесие кристалл-жидкость, коэффициент распределения, диффузионный пограничный слой.

Кристаллизация и плавление относятся к фазовым переходам I рода, которые могут протекать с конечной скоростью только при конечном отклонении от равновесия [1]. Параметром, определяющим направление и скорость фазового перехода, служит отклонение от равновесных значений температуры, давления или концентрации в жидкой фазе. В равновесных условиях скорость превращения кристалл↔жидкость равна нулю. Практически в эксперименте невозможно достигнуть абсолютно полного равновесия, поскольку для этого требуется бесконечно большое время. Неравновесность при конечной скорости фазового перехода I рода приводит к возникновению в жидкости перед фронтом кристаллизации градиента температуры и градиента концентраций. Эти градиенты вызывают в расплаве массо- и теплоперенос в обоих направлениях от поверхности раздела фаз [2]. В отсутствие вынужденной конвекции теплоперенос в силикатном расплаве происходит, в основном, благодаря теплопроводности жидкой фазы, а массоперенос осуществляется диффузией компонентов в расплаве [3]. Локальное мозаичное равновесие кристалл↔жидкость существует только в некотором слое жидкости на границе раздела фаз. Использование термодинамики открытых неравновесных систем, физико-химической гидродинамики и теории размерностей дает возможность описать процессы, происходящие в таком пограничном слое [1, 2, 3].

Кристаллизация и плавление в экспериментах протекают при стационарных условиях, когда температура, давление, переохлаждение или скорость роста и растворения кристаллов остаются постоянными в течение длительного времени. Стационарное состояние в неравновесной термодинамической системе играет ту же роль, какую играет термодинамическое равновесие в термодинамике равновесных процессов [2]. Таким образом, для понимания процессов, управляющих кристаллизацией, необходимо выяснить, как в стационарных условиях отклонение от равновесия влияет на скорость и механизм кристаллизации.

Скорость роста кристаллов из расплава зависит от переохлаждения – ΔT , которое равно разнице между температурой равновесного ликвидуса для данной жидкости T_0 и её действительной температурой T , т.е. $\Delta T = T_0 - T \geq 0$ (рис. 1). Уравнения скорости могут быть также выражены через пересыщение расплава одним из компонентов – $\Delta C_B \geq 0$ (рис. 1). Пересыщение определяется как разница между концентрацией компонента B в расплаве C_B^l при температуре T и концентрацией этого компонента C_{0B}^l на линии ликвидуса при температуре T_0 : $\Delta C_B^l = C_B^l - C_{0B}^l$. При этом в неравновесной системе состав жидкости на фронте кристаллизации – C_B^l благодаря градиенту концентраций отличается от состава жидкости вдали от фронта кристаллизации (рис. 1). В состоянии термодинамического равновесия в неподвижной жидкости $\Delta T = 0$ и $\Delta C_B^l = 0$, тогда и скорость роста кристалла равна нулю. Существование в жидкости макроскопического движения (течения) или изменения температуры и концентраций компонентов от точки к точке означает возникновение градиентов и нарушение термодинамического равновесия [2, 4].

В гидродинамике и в теориях массо- и теплопередачи безразмерные соотношения размеров тела и характерных физических параметров данного явления называются критериями, или числами, подобия [2, 4, 5]. Определенные экстремальные (критические) значения чисел подобия позволяют определить характер и механизм массо- и теплопереноса. С помощью критериев подобия [2, 3] показано, что в многокомпонентном расплаве, состоящем из i компонентов (ионов) можно выделить две области: а) область постоянной концентрации любого i -го иона в расплаве – C_{0i}^l вдали от поверхности кристаллизации, б) область, где в тонком слое жидкости у поверхности раздела доминирует диффузионный поток, и происходит изменение концентрации i -го иона от C_{0i}^l до C_i^l на фронте кристаллизации. Область расплава, где преобладает диффузи-

онный перенос иона i , называется диффузионным, или концентрационным, пограничным слоем δ_{Di} . Коэффициенты диффузии ионов изменяются в широких пределах, поэтому ширина диффузионных погранслоев для ионов в жидкости может отличаться на 1-2 порядка. Диффузионный пограничный слой, т.е. кристаллизационный дворик, вокруг растущих кристаллов давно известен и наблюдался в экспериментальных и природных объектах.

В многокомпонентном расплаве состав кристаллизующейся твердой фазы не совпадает с составом жидкой фазы, т.к. равновесные коэффициенты распределения компонентов (ионов) всегда не равны единице: $K_i = C_i^s / C_i^l \neq 1$. Когда $K_y < 1$ (рис. 2), то в диффузионном погранслое происходит накопление ионов y и $C_y^l > C_{0y}^l$, если же $K_z > 1$ (рис. 2), то в этом погранслое становится меньше ионов z , и $C_z^l < C_{0z}^l$. Можно показать [3], что ширина диффузионного погранслоя δ_{Di} для иона i равна:

$$\delta_{Di} = D_i |C_{0i}^l - C_i^l| / j_i, \quad (1)$$

где D_i коэффициент диффузии иона (компонента) i , j_i – плотность потока компонента i к поверхности кристалла. Образование диффузионного погранслоя изменяет равновесный коэффициент распределения K_i до его эффективного значения K_i^{eff} , причём $K_y^{eff} > K_y$ и $K_z^{eff} < K_z$. Величина K_i^{eff} связана с K_i следующим соотношением [6]:

$$K_i^{eff} = K_i / [K_i + (1 - K_i) \exp(v \delta_{Di} / D_i)], \quad (2)$$

где v линейная скорость роста кристалла. Из уравнений (1) и (2) следует, что для получения в эксперименте значения K_i максимально приближенного к его равновесному значению при заданном коэффициенте диффузии D_i необходимо уменьшать пересыщение $|C_{0i}^l - C_i^l|$ и скорость кристаллизации v . Алгоритм расчёта [7] скоростей стационарного роста, при которых достигается оптимально близкая к равновесной величина K_i , позволяет определить необходимые условия и продолжительность эксперимента.

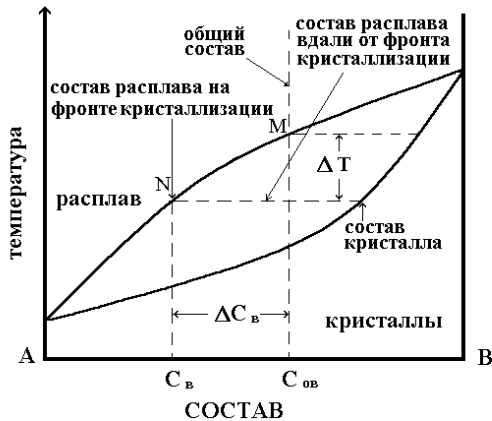


Рис.1. Состав расплава на линии ликвидуса при равновесии - (C_{0B}) и переохлаждении - (C_B) в системе с непрерывным рядом твердых растворов, ΔT – переохлаждение расплава, ΔC_B – пересыщение.

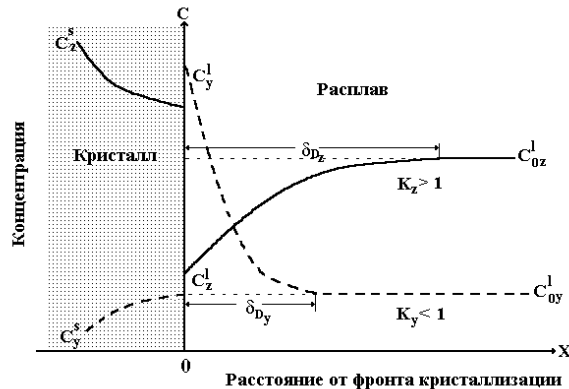


Рис.2. Профиль концентраций компонентов z и y у фронта кристаллизации. K_z и K_y коэффициенты распределения для z and y : $K = C^s / C^l$. C_{0z}^l и C_{0y}^l – концентрации z и y в жидкости вдали от фронта кристаллизации; C_z^l и C_y^l – концентрации z и y в жидкости на фронте кристаллизации; C_z^s и C_y^s – концентрации z и y в кристалле; δ_{Dz} и δ_{Dy} – диффузионные погранслои компонентов z и y .

Литература

1. Коржинский Д.С. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Изд. АН СССР, 1957, 184 С.
2. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. Изд. 2, М.: Физматлит, 1959, 700 С.
3. Agoshkov V.M. Modeling of Crystal Growth from Magmatic melt in an Open System. //Geochemistry International, 2002, v. 40, Suppl. 1, pp.82-891.
4. Лыков А.В., Михайлов Ю.А. Теория тепло- и массопереноса. М.-Л.: Госэнергоиздат, 1963, 536 С.
5. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. 5-е изд., М. Металлургия, 2001. 688 с.
6. Воробьев Ю.К. Закономерности роста и эволюции кристаллов. М: Наука, 1990, 184 С.

7. Lasaga A.C. Toward a master equation in crystal growth. //Amer. J. of Sci., 1982, vol. 282, N8, pp. 1264-1288.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(21) 2003

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2003 года (ЕСЭМПГ-2003)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2003/informbul-1/magm-12.pdf

Опубликовано 15 июля 2003 г.

© Отделение наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2003

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на "Вестник Отделения наук о Земле" обязательна