

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ГОМОГЕННОЙ НУКЛЕАЦИИ
ПЕРЕСЫЩЕННОГО ПАРА ВИСМУТА. ОЦЕНКА
ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ КРИТИЧЕСКИХ ЗАРОДЫШЕЙ**© 2013 г. **О. В. Боровкова, С. В. Восель, А. А. Онищук,
А. М. Бакланов, академик В. М. Фомин**

Поступило 01.08.2012 г.

DOI: 10.7868/S0869565213070141

Термодинамические свойства межфазной границы полностью определяются поверхностным натяжением. В последние годы стало очевидным, что поверхностное натяжение (σ) капли радиусом ~ 1 нм существенно отличается от такового для плоской поверхности [1, 2]. В связи с этим для понимания и прогнозирования таких процессов, как гомогенная нуклеация, растворимость наночастиц, образование и старение коллоидных систем, а также термодинамическая стабильность, необходимо знать величину поверхностного натяжения наноразмерных капель.

В настоящее время в литературе имеется достаточное количество численных расчетов поверхностного натяжения, как правило, для простых систем типа систем Леннарда-Джонса [1, 2]. Расчет поверхностного натяжения для реальных систем затруднен из-за сложности вида потенциала взаимодействия между молекулами. Одним из путей продвижения в области исследования термодинамики наноразмерных систем является определение поверхностного натяжения критического зародыша из экспериментально измеренной скорости нуклеации при известных пересыщении и температуре [3].

Для определения величины σ из скорости нуклеации необходимо иметь выражение, связывающее скорость нуклеации с поверхностным натяжением. Недавно авторами статьи [4] было получено такое выражение на основе строгой теории Гиббса межфазной поверхности [5], теории жидкости Френкеля [6], теории Рейсса [7], учитывающей вклад в поверхностное натяжение капли от

движения ее центра масс, и теории Лоте–Паунда и Кусаки [8, 9]. Таким образом, к настоящему времени авторами предложен подход для определения поверхностного натяжения критического зародыша из экспериментально измеренной скорости нуклеации.

Гомогенная нуклеация из пересыщенного пара металлов из-за технических трудностей описана мало. В настоящей работе экспериментально определена скорость гомогенной нуклеации висмута из пересыщенного пара. На основе полученных значений скорости нуклеации и соответствующих температуры и пересыщения определено поверхностное натяжение критического зародыша для двух значений температуры нуклеации.

Эксперименты по изучению нуклеации висмута проводили в горизонтальной проточной ламинарной нуклеационной камере (рис. 1), которая состояла из горизонтальной кварцевой трубы с внутренним диаметром 0.68 см и внешнего нагревателя. На вход подавали поток аргона с объемным расходом $Q = 8.3$ см³/с при комнатной температуре и атмосферном давлении. На середине нагреваемой области помещали тигель с висмутом. По мере движения потока аргона с паром висмута вдоль камеры на выходе из области нагрева температура газа понижалась, в результате пар становился пересыщенным, и при некоторых значениях пересыщения начиналась гомогенная нуклеация с заметной скоростью. В результате на выходе из камеры регистрировали аэрозоль.

Среднюю аэрозольную концентрацию и распределение по размерам определяли с помощью диффузионного спектрометра аэрозолей (ДСА) [10], представляющего собой последовательно соединенные диффузионную батарею (для сепарации частиц по размерам), конденсационный укрупнитель, в котором наночастицы вырастают до микронных размеров за счет конденсации пара дибутилфталата, и фотоэлектрический счетчик для регистрации укрупненных частиц.

*Институт химической кинетики и горения
Сибирского отделения Российской Академии наук
Новосибирский государственный университет
Институт теоретической и прикладной механики
им. С.А. Христиановича
Сибирского отделения Российской Академии наук*

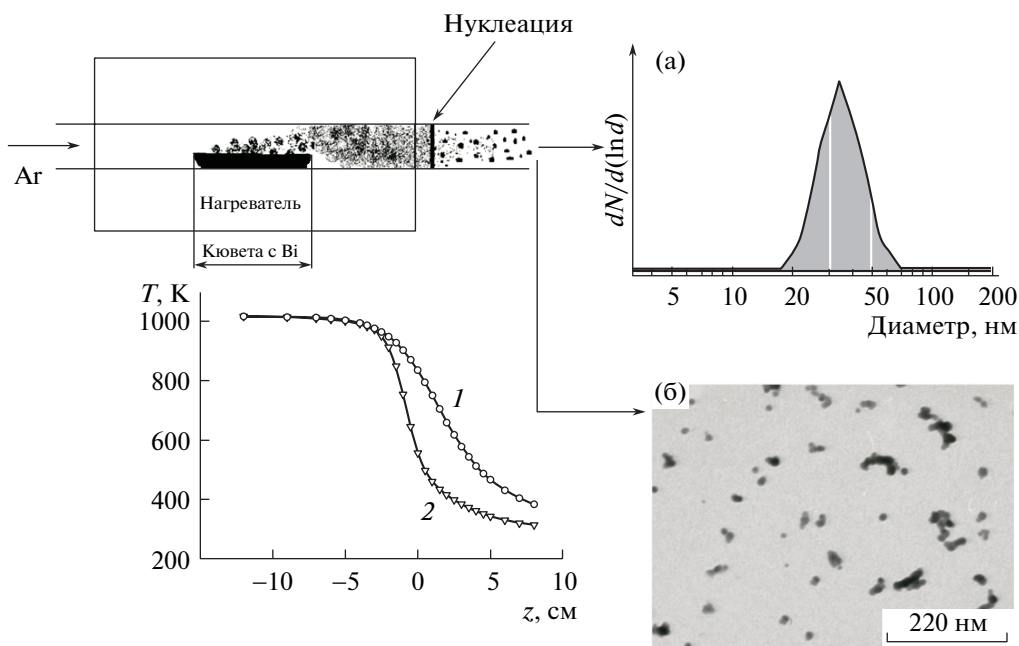


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

Температурный профиль внутри камеры по центру (1) и по стенке (2) при $T_{\text{нагр}} = 1014$ К. Характерное распределение по размерам (а, ДСА) и ПЭМ-изображение получаемых частиц (б).

Морфология аэрозольных частиц была изучена с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Для анализа методом ПЭМ образцы отбирали при помощи термопреципитатора [11] на сетку, покрытую пленкой поливинилформалина.

Поле температур в камере измеряли с помощью термопары хромель-алюмель со спаем диаметром 100 мкм. Для определения содержания висмута в потоке были измерены скорость испарения вещества из тигля по убыли массы за известное время эксперимента и профиль массы осадка на стенках камеры. Для изерения профиля массы осадка после эксперимента кварцевую трубку разрезали на фрагменты длиной ~ 1 см, взвешивали, смывали осадок водным раствором азотной кислоты и затем взвешивали чистые фрагменты.

Для определения характерной области нуклеации был использован метод “отсечки пересыщения” [12]. В камеру перпендикулярно потоку вводили круглую металлическую проволочную сетку (с периодом 0.7 мм и диаметром проволоки 0.2 мм)

с диаметром, равным внутреннему диаметру трубы. При нахождении сетки в зоне пересыщения происходит конденсация пара на поверхности сетки, что приводит к подавлению нуклеации в области ниже по потоку и как следствие – к уменьшению аэрозольной концентрации на выходе из камеры. Таким образом, при движении сетки вверх по потоку идет последовательное отсечение части зоны нуклеации. Результаты эксперимента представляли в виде зависимости аэрозольной концентрации на выходе от аксиальной координаты (z) сетки. Эта кривая имела характерный провал концентрации в области, соответствующей зоне нуклеации.

На рис. 1 приведены схема экспериментальной установки, а также примеры зависимости температуры в центре и у стенки камеры от z , спектр ДСА и электронно-микроскопическое изображения частиц. Нулевая координата соответствует геометрическому краю нагревателя. Как видно из изображения ПЭМ, аэрозоль образуется в виде агрегатов, состоящих из более мелких первичных частиц. В работе представлены результаты измерений для двух значений температуры нагревателя (т.е. температуры в изотермической зоне, $T_{\text{нагр}}$: 1014 и 1080 К. В табл. 1 приведены средние аэрозольные концентрации (C), диаметр агрегатов (d), среднее число первичных частиц в агрегате (n) и скорость испарения висмута из тигля (w).

На рис. 2 показано распределение массы осадка на стенках, полученное при $T_{\text{нагр}} = 1014$ К. Вид-

Таблица 1. Экспериментальные параметры получаемых наночастиц висмута

$T_{\text{нагр}}$, К	c , см^{-3}	d , нм	n	w , мг/ч
1014	$3.1 \cdot 10^8$	45 ± 5	4 ± 1	7.9
1080	$2.9 \cdot 10^8$	80 ± 5	11 ± 2	36.7

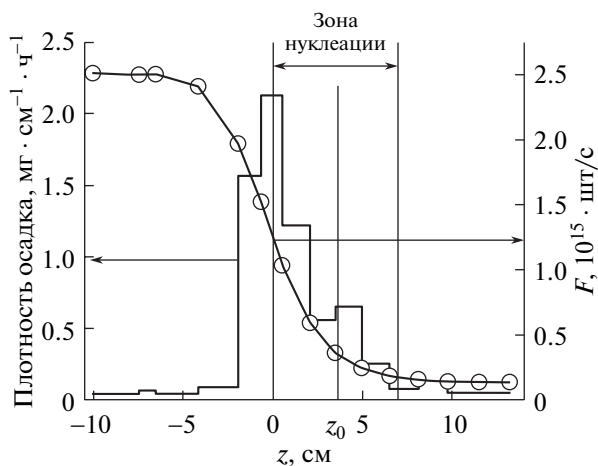


Рис. 2. Распределение массы осадка на стенках вдоль аксиальной координаты (z) при $T_{\text{нагр}} = 1014$ К. Крестиками обозначен поток висмута (F) через поперечное сечение в пересчете на молекулы пара Bi_2 .

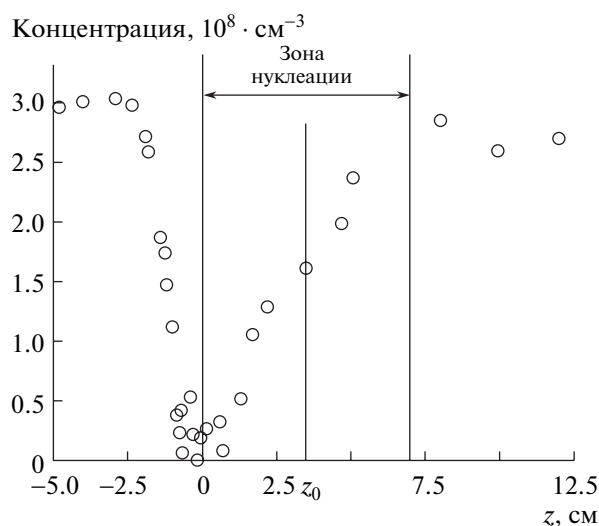


Рис. 3. Определение положения зоны протекания нуклеации методом отсечки пересыщения при $T_{\text{нагр}} = 1014$ К.

но, что осаждение висмута на стенки имеет место в диапазоне $-2 < z < 7$ см с максимальной плотностью осадка при $z \approx 0$ см. Естественно ожидать, что характерная область нуклеации должна быть внутри этого диапазона, поскольку при $z < -2$ см пар висмута ненасыщен (так как осаждение на стенки еще не происходит), а при $z > 7$ см пар истощен (так как осаждение на стенки уже практически прекратилось).

На рис. 3 приведена зависимость концентрации частиц на выходе от положения сетки в экспериментах по отсечке пересыщения при $T_{\text{нагр}} = 1014$ К. Видно, что с увеличением z в диапазоне $-2 < z < 0$ см концентрация уменьшается, что, очевидно, связано с тем, что в этом диапазоне пар пересыщен и происходит его осаждение на сетку с подавлением гомогенной нуклеации ниже по потоку. При $z > 0$ концентрация растет при увеличении z , что можно объяснить тем, что область нуклеации находится при $z \geq 0$, и чем больше сетка продвигается в область нуклеации, тем больше частиц успевает образоваться перед сеткой выше по потоку. При $z > 7$ см аэрозольная концентрация на выходе не меняется с увеличением z , что объясняется практически полным истощением пара в этой области и прекращением нуклеации. При этом концентрация частиц на выходе близка к таковой при отсутствии сетки (табл. 1), т.е. образовавшиеся частицы практически свободно проходят через сетку ввиду своей низкой диффузионной подвижности.

По совокупности данных, полученных с помощью метода отсечки пересыщения и из профиля массы осадка на стенках, можно заключить, что характерная область нуклеации расположена в пределах $0 < z < 7$ см. Естественно предположить,

что максимальная скорость достигается примерно в середине этой области при $z_0 \approx 3.5$ см. В аналогичных экспериментах при второй температуре нагревателя ($T_{\text{нагр}} = 1080$ К) для середины области нуклеации было получено $z_0 \approx 2.5$ см.

Для определения величины скорости нуклеации в дальнейшем потребуются знать величину объема зоны нуклеации. Для того чтобы оценить этот объем по порядку величины, положим длину характерной зоны нуклеации равной 1 см (оценка снизу). Положим также площадь сечения области нуклеации равной площади сечения нуклеационной камеры (оценка сверху). Тогда характерный объем зоны нуклеации $V \approx 0.3$ см³. Скорость нуклеации I (число критических зародышей, образующихся в единице объема в единицу времени) можно определить из уравнения, связывающего число частиц, образующихся в зоне нуклеации в единицу времени, и концентрацию первичных частиц (cn) на выходе из камеры:

$$IV = cnQ. \tag{1}$$

Используя экспериментально измеренные c и n при $T_{\text{нагр}}$, равных 1014 и 1080 К (табл. 1), получаем из уравнения (1) значения $I = 3 \cdot 10^{10}$ и $9 \cdot 10^{10}$ см⁻³ · с⁻¹ соответственно. Представляется важным определить температуру, соответствующую полученным значениям скорости нуклеации. Как обсуждалось выше, для грубой оценки можно считать, что аксиальная координата $z_0 = 3.5$ и 2.5 см соответствует середине области нуклеации. Поскольку в зоне нуклеации имеет место радиальное распределение температуры с максимумом на оси трубы и минимумом на стенке, для оценки выберем в качестве температуры нуклеации T_n среднее между значениями температуры

Таблица 2. Параметры нуклеации и критических зародышей

$T_{\text{нагр}}, \text{К}$	$T, \text{К}$	S	$I', \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$	$R_s, \text{нм}$	$\sigma, \text{дин/см}$	σ/σ_∞	$N_{\text{кр}}$
1014	440	$4 \cdot 10^{11}$	$3 \cdot 10^{10}$	0.41	481	1.23	8
1080	535	$3 \cdot 10^8$	$9 \cdot 10^{10}$	0.46	477	1.25	12

Таблица 3. Физико-химические параметры висмута

Параметр	Значение параметра
Давление насыщенного пара, Па [13]	$P^0 = 3.41 \cdot 10^{10} \exp(-22860/T)$ ($544.5 < T < 1200 \text{ К}$)
Парциальное давление атомов Вi в насыщенном паре, Па [14, 15]	$P_{\text{Bi}}^0 = 1.83 \cdot 10^{10} \exp(-23310/T)$ ($500 < T < 1100 \text{ К}$)
Парциальное давление молекул Вi ₂ в насыщенном паре, Па [14, 15]	$P_{\text{Bi}_2}^0 = 1.87 \cdot 10^{10} \exp(-22670/T)$ ($500 < T < 1100 \text{ К}$)
Поверхностное натяжение плоской поверхности, мН/м [13]	$\sigma_\infty = 425.5 - 8.0 \cdot 10^{-2} T$
Плотность жидкого висмута, кг/м ³ [13]	$\rho = 10730 - 1.221 T$
Скорость звука, м/с [13]	$u = 2.111 \cdot 10^3 - 0.797 T$

на оси и на стенке, что составляет $T_n = 440$ и 535 К для $T_{\text{нагр}} = 1014$ и 1080 К соответственно. Полученные значения скорости нуклеации, температуры нуклеации и других параметров, определенных из экспериментальных данных, приведены в табл. 2.

Важным параметром является пересыщение пара висмута. Особенность висмута состоит в том, что его пар сильно димеризован. Отношение значений парциального давления димеров ($P_{\text{Bi}_2}^0$) и мономеров (P_{Bi}^0) в насыщенном паре описывается уравнением (табл. 3):

$$\frac{P_{\text{Bi}_2}^0}{P_{\text{Bi}}^0} = 1.02 \exp\left(\frac{640}{T}\right). \quad (2)$$

Как можно видеть из уравнения (2), для $T_n = 440$ и 535 К отношение $\frac{P_{\text{Bi}_2}^0}{P_{\text{Bi}}^0}$ равно 4.4 и 3.4 соответственно.

Соотношение между концентрацией мономеров и димеров как в насыщенном, так и в пересыщенном паре определяется константой равновесия

$$K = \frac{(P_{\text{Bi}}^0)^2}{P_{\text{Bi}_2}^0} = \frac{(P_{\text{Bi}})^2}{P_{\text{Bi}_2}}, \quad (3)$$

где P_{Bi} и P_{Bi_2} – значения парциального давления мономеров и димеров. Из уравнения (3) следует:

$$\frac{\alpha_0^2}{1 - \alpha_0} = \frac{S\alpha^2}{1 - \alpha}, \quad (4)$$

где α и α_0 – мольные доли Вi в пересыщенном и насыщенном паре соответственно, S – пересыщение $\left(\alpha = \frac{P_{\text{Bi}}}{P_{\text{Bi}} + P_{\text{Bi}_2}}, \alpha_0 = \frac{P_{\text{Bi}}^0}{P_{\text{Bi}}^0 + P_{\text{Bi}_2}^0}, S = \frac{P}{P^0} = \frac{P_{\text{Bi}} + P_{\text{Bi}_2}}{P_{\text{Bi}}^0 + P_{\text{Bi}_2}^0} \approx \frac{P_{\text{Bi}_2}}{P_{\text{Bi}_2}^0} = S_2 \right)$ (пересечение димеров), P и P^0 – давление пересыщенного и насыщенного пара соответственно). Для случая малой доли мономеров уравнение (4) имеет вид:

$$\alpha \approx \frac{\alpha_0}{\sqrt{1 - \alpha_0}} \frac{1}{\sqrt{S}}. \quad (5)$$

Далее будет показано, что типичные значения пересыщения в зоне нуклеации составляют более 10^8 . При этом доля мономеров в пересыщенном паре составляет менее 10^{-5} . Поэтому при обсуждении массопереноса в нуклеационной камере будем считать, что пересыщенный пар состоит только из димеров.

В дальнейшем нам потребуется значение пересыщения димеров (S_2) в области нуклеации. Для того чтобы оценить величину S_2 , рассмотрим рис. 2, на котором приведена зависимость потока димеров (F) через сечение трубы (в составе как пара, так и аэрозольных частиц) от координаты z . Величину F рассчитывали из разности скорости испарения висмута из тигля и суммарной скорости осаждения висмута на стенку во всем диапазоне до координаты z , определенной из профиля плотности осадка. Как обсуждалось выше, при $T_{\text{нагр}} = 1014 \text{ К}$ зона нуклеации находится в диапазоне $0 < z < 7 \text{ см}$. Это означает, что при $z = 0 \text{ см}$ (когда нуклеация еще не началась) поток F состоит только из молекул пара. В то же время при $z = 7 \text{ см}$ концентрация пара близка к нулю и поток состоит из аэрозольных частиц. Поэтому для грубой оценки будем считать, что в середине области нуклеации при $z_0 = 3.5 \text{ см}$ среднее по сечению давление пара равно половине такового в начале области нуклеации. Тогда пересыщение в середине области нуклеации

$$S_2 \approx \frac{1}{2} \frac{\langle P_{\text{Bi}_2}(0)(0) \rangle}{P_{\text{Bi}_2}^0(T_n)} = \frac{1}{2} \frac{F(0)k_B \langle T(0) \rangle}{2P_{\text{Bi}_2}^0(T_n) Q(\langle T(0) \rangle/T_0)} = \frac{1}{2} \frac{F(0)k_B T_0}{Q P_{\text{Bi}_2}^0(T_n)} \approx 4 \cdot 10^{11}, \quad (6)$$

где $\langle P_{\text{Bi}_2}(0) \rangle$, $\langle T(0) \rangle$ и $Q(\langle T(0) \rangle/T_0)$ – средние по сечению давление пара Вi₂, температура и объемная скорость потока при $z = 0 \text{ см}$ соответственно; k_B –

постоянная Больцмана; $F(0)$ – поток димеров (с^{-1}) через сечение трубы при $z = 0$ см; T_0 – комнатная температура. Аналогично было рассчитано пересыщение для $T_{\text{нагр}} = 1080$ К. Определенные таким образом значения S_2 соответствуют скорости нуклеации, полученной ранее из уравнения (1).

Используя экспериментально определенные скорость нуклеации, температуру нуклеации и пересыщение, можно определить поверхностное натяжение (σ) и радиус поверхности натяжения критического зародыша (R_s) с помощью строгой формулы для скорости нуклеации [4]:

$$I \approx 3.4 \cdot 10^3 \pi^{7/2} S_2 n_{\text{Bi}_2} \frac{(u\rho)^3 R_s^9}{m^2 (kT_n)^{3/2}} \times \sqrt{\sigma(R_s)} \exp\left(-\frac{4\pi R_s^2 \sigma(R_s)}{3k_B T_n}\right), \quad (7)$$

где n_{Bi_2} – концентрация насыщенного пара Bi_2 , m – масса молекулы Bi_2 , ρ – плотность жидкого висмута, u – скорость звука в висмуте (табл. 3).

Пересыщение пара связано с радиусом поверхности натяжения критического зародыша и температурой нуклеации через уравнение Кельвина [5, 8]:

$$\ln S_2 = \frac{2V_{\text{Bi}_2} \sigma(R_s)}{k_B T R_s}, \quad (8)$$

где V_{Bi_2} – объем димера в жидкой фазе.

Совместным решением уравнений (7) и (8) были определены значения σ и R_s для критического зародыша. Как видно из табл. 2, поверхностное натяжение критического зародыша примерно на 25% превышает таковое для плоской поверхности, причем, σ слабо зависит от R_s в исследуемых условиях. В случае слабой зависимости поверхностного натяжения от кривизны поверхности радиус поверхности натяжения (R_s) приблизительно равен реальному радиусу критического зародыша – эквимолярному радиусу (R_e). Поэтому, используя значения R_s из табл. 2 и плотность жидкого висмута из табл. 3, можно оценить количество атомов висмута в критическом зародыше ($N_{\text{кр}}$), что составило 8 и 12 для $T_n = 440$ и 535 К соответственно.

Таким образом, в настоящей работе исследован процесс образования наночастиц висмута из пересыщенного пара в горизонтальной проточной нуклеационной камере для двух температур нагревателя, 1014 и 1080 К, с помощью диффузионного спектрометра аэрозолей и просвечивающего электронного микроскопа. Кроме того, для случая нуклеации металлического пара в проточ-

ной камере был развит метод отсечки пересыщения, который позволяет оценить положение зоны нуклеации. На основании проведенных экспериментов установлено, что скорость нуклеации равна $3 \cdot 10^{10}$ и $9 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ для температур нуклеации 440 и 535 К и значений пересыщения $4 \cdot 10^{11}$ и $3 \cdot 10^8$ соответственно. С использованием аналитического выражения для скорости нуклеации было оценено поверхностное натяжение критических зародышей для этих температур. Получено, что для критических зародышей висмута радиусом 0.40–0.45 нм коэффициент поверхностного натяжения равен 420 дин/см в диапазоне температур нуклеации 440–535 К, что на 25% превышает поверхностное натяжение плоской поверхности висмута.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bartell L.S. // J. Phys. Chem. В. 2001. V. 105. P. 11615–11615.
2. Vrabec J., Kedia G.K., Fuchs G., Hasse H. // Mol. Phys. 2006. V. 104. P. 1509–1527.
3. Onischuk A.A., Purtov P.A., Baklanov A.M., et al. // J. Chem. Phys. 2006. V. 124. 014506 (1–13).
4. Vosel S.V., Onischuk A.A., Purtov P.A., Tolstikova T.G. Aerosols Handbook. Measurement, Dosimetry, and Health Effects. L., N.Y.; Wash. (D.C.):CRC Press; Boca Raton, 2012.
5. Гиббс Дж. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982.
6. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975.
7. Reiss H., Katz J.L., Cohen E.R. // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. P. 5553–5560.
8. Lothe J., Pound G.M. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. P. 2080.
9. Kusaka I. // Phys. Rev. E. 2006. V. 73. 031607 (1–10).
10. Ankilov A., Baklanov A., Mavliev R., Eremenko S. // J. Aerosol Sci. 1991. V. 22. P. 325.
11. Gonzalez D., Nasibulin A., Baklanov A., et al. // Aerosol Sci. Technol. 2005. V. 39. P. 1064.
12. Рыбин Е.Н., Панкратова М.Е., Коган М.Е. // ЖФХ. 1975. № 3. С. 769–771.
13. Alamo A., Almazouzi A., Fazio C., et al. Handbook on Lead-bismuth Eutectic Alloy and Lead Properties, Materials Compatibility, Thermal-hydraulics and Technologies. P.: Organisation for Economic Cooperation and Development, Nuclear Energy Agency, № 6195, 2007.
14. Kim J.E., Cosgarea A. // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. № 2. P. 806–809.
15. Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T., et al. // Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements. Metals Park (Ohio): Amer. Soc. Metals, 1973.