

УДК 544.3:621.762.

**А. Ф. Лисовский** (г. Киев)

### **Термодинамика миграции жидкой фазы в трехфазной дисперсной системе с одной растворяющейся твердой фазой**

*Получено выражение, описывающее изменение потенциала Гиббса при миграции жидкой фазы в трехфазной дисперсной системе с одной растворяющейся твердой фазой. Определены условия, в которых возможно образование структур без изменения исходной скелетной структуры тугоплавкой фазы, а также в результате полной или частичной деконсолидации скелетной структуры.*

**Ключевые слова:** термодинамика, массоперенос, жидкость.

**Введение.** Для создания градиентных структур в спеченных композиционных материалах используют явление поглощения металлических расплавов (ПМР) [1] спеченными беспористыми композиционными телами, в процессе которого происходит миграция жидкой фазы в объеме композиционного изделия, перестройка его тугоплавкого скелета, а также возможно появление новых фаз или исчезновение существующих. Чтобы управлять этим процессом, необходимо изучить его термодинамику, кинетику и механизм, что достаточно глубоко исследовано применительно к двухфазным композициям, состоящим из тугоплавкого скелета и легкоплавкой связки [2]. Термодинамика процесса миграции жидкой фазы в трехфазных композициях находится в стадии изучения [3]. В то же время наиболее глубокие изменения структуры и свойств могут быть вызваны взаимодействием трехфазной композиции с металлическими расплавами.

Целью настоящей работы является изучение термодинамики миграции жидкой фазы в трехфазной дисперсной системе с одной растворяющейся твердой фазой.

**Термодинамика миграции жидкой фазы в трехфазной системе с одной растворяющейся твердой фазой.** Рассмотрим трехфазную систему (рис. 1, а), состоящую из частиц фазы 1, способной полностью растворяться в жидкости, частиц фазы 2, образующих тугоплавкий скелет, и жидкости 3. Фаза 1 расположена в области II в виде изолированных частиц, контактирующих только с частицами 2. В жидкой фазе, расположенной в области I, отсутствуют компоненты фазы 1. В результате проникновения жидкости в область II происходит разделение частиц 2 и полное растворение фазы 1 в жидкости (рис. 1, б). При переходе системы из начального в конечное состояние исчезают контактные поверхности  $S_{22}$  и  $S_{12}$ , а также объемная фаза 1, образуется новая межфазная поверхность  $S_{23}$ , изменяется состав жидкой фазы. Принимаем, что переход системы из начального в конечное состояние происходит при постоянном давлении и температуре и независимо от распределения компонента между фазами его масса в системе не изменяется. В этих условиях характеристической функцией системы является свободная энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал).

© А. Ф. ЛИСОВСКИЙ, 2008

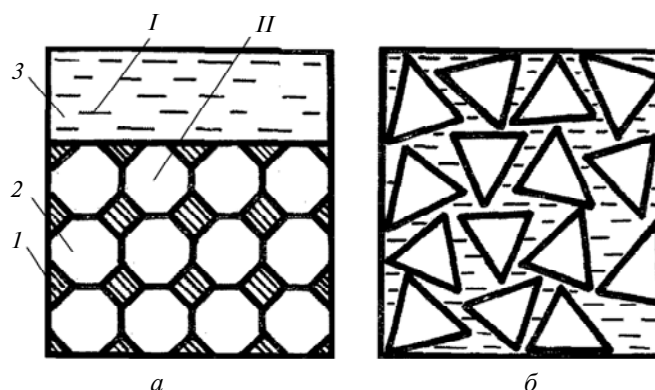


Рис. 1. Трехфазная дисперсная система твердое тело—жидкость с одной растворяющейся фазой (*a* — начальное состояние; *b* — конечное): *I* — область, заполненная жидкой фазой (3); *II* — область, состоящая из частиц твердых фаз 1 и 2.

Изменение характеристической функции определяется только параметрами системы в начальном и конечном состояниях и не зависит от пути процесса. Воспользуемся этим свойством потенциала Гиббса и проведем процесс в несколько этапов следующим образом. На первом этапе введем в жидкость извне количество  $m_1$  фазы 1 в виде тела, обладающего свойствами безграничной фазы, и растворим это тело в жидкости 3. Количество введенной в область *I* фазы  $m_1$  равно ее количеству в области *II*. В процессе растворения тела в жидкости допускается изменение растворимости фазы 2. После осуществления первого этапа в области *I* получаем жидкую фазу идентичную ее составу в конечном состоянии системы. На втором этапе проведем процесс миграции жидкой фазы из области *I* в область *II* до полного разделения твердых частиц, затем осуществим коагуляцию частиц 1 и удалим их из системы. При переходе системы из начального в конечное состояние сначала ввели количество  $m_1$  фазы 1, далее убираем такое же количество фазы 1, поэтому эта дополнительно введенная фаза не оказывает влияния на конечное состояние системы.

Процесс кристаллизации в системе расплав—кристалл проходит с уменьшением термодинамического потенциала Гиббса  $\Delta G$ . При этом на образование кристалла как высокоорганизованной структуры затрачивается определенная работа  $W$ , которая состоит из работы образования внутреннего объема  $W_v$  и работы образования поверхности  $W_s$ . В связи с тем, что кристалл ограничен замкнутой поверхностью, его внутреннее давление не равно давлению окружающей среды. Чем меньше кристалл, тем больше разность указанных давлений. За счет разности этих давлений создается определенная объемная энергия кристалла. Учитывая эту объемную энергию, В. Д. Гиббс [4], далее В. К. Семенченко [5] установили следующее соотношение между полной работой образования кристалла и работой образования его поверхности:

$$W = \frac{1}{3} W_s. \quad (1)$$

Чтобы определить энергию образования ансамбля кристаллов, достаточно осуществить их коагуляцию, образовав безграничное тело. Под безграничным телом подразумеваем тело такого размера, в котором разница между его внутренним давлением и давлением окружающей среды ничтожно мала. После коагуляции исчезает поверхностная энергия кристаллов и избыточная

объемная энергия, вызванная натяжением ограничивающей поверхности. Последующее растворение этого тела в расплаве позволяет учесть только энергию перехода компонентов из твердой фазы в жидкую.

Для определения величины  $\Delta G_k$  при коагуляции частиц воспользуемся выражением (1) и результатами исследований [6]:

$$\Delta G_k = \frac{1}{3} (\gamma_{13}^k S_{13}^k - 2\gamma_{13} \Delta S_{13}) + \sum_i m_i \Delta \mu_i,$$

где индекс “к” обозначает величины после коагуляции;  $\gamma$  — поверхностная энергия;  $\mu$  — химический потенциал;  $m$  — масса компонента;  $i$  — количество компонентов.

В связи с тем, что  $S_{13}^k \ll \Delta S_{13}$ , полученное выражение можно представить как

$$\Delta G_k = -\frac{2}{3} \gamma_{13} \Delta S_{13} + \sum_i m_i \Delta \mu_i.$$

В рассматриваемой системе имеется контактная поверхность  $S_{22}$ , образованная частицами фазы 2, межфазная поверхность  $S_{12}$ , образованная частицами фаз 1 и 2, и отсутствует контактная поверхность  $S_{11}$ . В связи с этим выражение изменения потенциала Гиббса в процессе миграции жидкой фазы имеет следующий вид [3]:

$$\Delta G_m = \frac{1}{3} (2g_1 \gamma_{23} - \gamma_{22}) \Delta S_{22} + \frac{1}{3} (g_2 \gamma_{13} + g_2 \gamma_{23} - \gamma_{12}) \Delta S_{12},$$

где  $g_1$  и  $g_2$  — коэффициенты, учитывающие изменение в процессе миграции геометрической формы частиц 2, контактирующих с частицами 2 и с частицами 1.

Изменение потенциала Гиббса рассматриваемой системы равно сумме его изменений на каждом этапе процесса —  $\Delta G = \Delta G_k + \Delta G_m$ :

$$\begin{aligned} \Delta G = & -\frac{2}{3} \gamma_{13} \Delta S_{13} + \frac{1}{3} (2g_1 \gamma_{23} - \gamma_{22}) \Delta S_{22} + \\ & + \frac{1}{3} (g_2 \gamma_{13} + g_2 \gamma_{23} - \gamma_{12}) \Delta S_{12} + \sum_i m_i \Delta \mu_i. \end{aligned} \quad (2)$$

В выражении (2) первый член учитывает изменение изобарно-изотермического потенциала, вызванное коагуляцией частиц фазы 1, второй и третий члены — процессом миграции жидкости, при этом второй член учитывает замену поверхности  $S_{22}$  на межфазную поверхность твердое тело—жидкость, а третий член — поверхности  $S_{12}$  на поверхность  $S_{23}$ . На всех этапах перехода системы из начального в конечное состояние происходят процессы, связанные с изменением концентрации компонентов в объемах фаз и на их поверхностях, что вызывает изменение химического потенциала компонентов. Эти изменения учтены четвертым членом выражения (2).

Анализ выражения (2) показывает, что чем выше дисперсность частиц фазы 1 при одном и том же ее объеме, тем больше изменение величины  $\Delta G$  как в процессе коагуляции частиц, так и миграции жидкой фазы. Изменение химических потенциалов компонентов указывает на протекание в системе про-

цессов, вызываемых градиентом химического потенциала, в частности растворения, адсорбции и т. п.

Если в системе  $2g_1\gamma_{23} < \gamma_{22}$ , то в процессе миграции жидкой фазы происходит полная или частичная деконсолидация скелета, образованного частицами 2. При условии  $2g_1\gamma_{23} > \gamma_{22}$  в системе сохраняется сформированный скелет из частиц 2.

Миграция жидкой фазы в трехфазные композиции с растворяющейся одной твердой фазой позволяет создать комбинированные спеченные тела, состоящие из двух- и трехфазных материалов. Такие тела обладают различными физико-механическими и эксплуатационными свойствами в зависимости от структуры их участков. Механизм образования двухфазной структуры представляется следующим образом. По мере проникновения расплава металла в объем спеченного тела происходит растворение частиц фазы 1. На месте растворенной частицы образуется полость, которая заполняется жидкостью. Очевидно, что двухфазные структуры могут образоваться только в таких условиях, когда полость, образуемая частицами фазы 1, неустойчива в композиции. Если частицы фазы 1 настолько велики, что полости, образуемые ими в композиции, окажутся устойчивыми, то жидкость не сможет их заполнить и они превратятся в поры. Таким образом, проблема создания спеченных тел с дифференцированными по объему свойствами путем растворения одной из фаз в процессе миграции жидкости включает вопрос об устойчивости пор в этой композиции [7].

Рассмотренный выше процесс миграции жидкой фазы был реализован при формировании градиентной структуры в композиции ВН20Г3 [8], которая содержала (в % (по массе)) 77,6 WC, 19,4 Ni, 3,0 графита. Графит находился в виде включений в спеченном сплаве ВН20. Во время взаимодействия с расплавом никеля частицы графита растворялись в никелевом расплаве, в результате чего в слое толщиной 3 мм образовалась композиция с включениями никелевой фазы (рис. 2, а), за этим слоем располагалась переходная зона (рис. 2, б), в которой произошло частичное растворение графита, за этой зоной сохранилась трехфазная композиция с включениями графита (рис. 2, в).

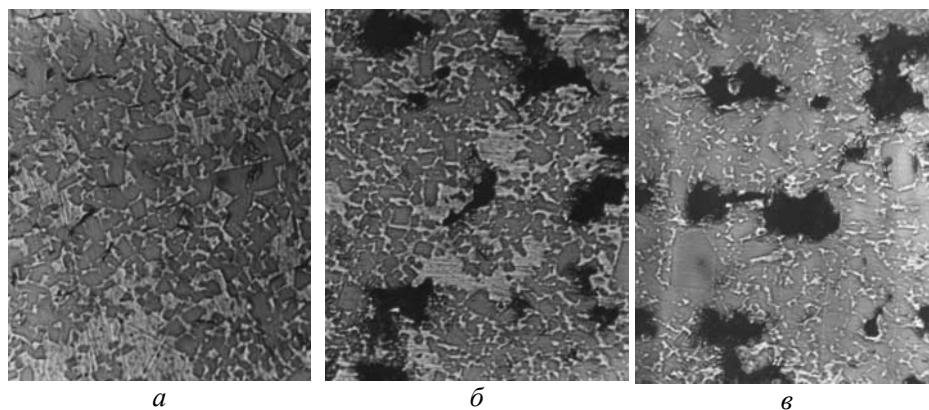


Рис. 2. Микроструктура композиции ВН20Г3 после взаимодействия с расплавом никеля: зона с растворенным графитом (а), переходная зона (б), композиция ВН20Г3 в исходном состоянии (в);  $\times 1500$  [8].

### Выводы

Изучена термодинамика миграции жидкой фазы в трехфазной дисперсной системе твердое тело—жидкость с одной твердой растворяющейся фазой. Получено выражение, описывающее изменение потенциала Гиббса при про-

текании вышеуказанного процесса. На основании исследования результатов определены условия, в которых возможно образование структур без изменения исходной скелетной структуры тугоплавкой фазы, а также в результате ее полной или частичной деконсолидации.

1. *Лисовский А. Ф.* Явление ПМР: научное обоснование и практическое применение // Сверхтв. материалы. — 2001. — № 1. — С. 3—10.
2. *Лисовский А. Ф.* Миграция расплавов металлов в спеченных композиционных телах. — Киев: Наук. думка, 1984. — 256 с.
3. *Лисовский А. Ф., Грачева Т. Э.* Термодинамика миграции металлических расплавов в трехфазных спеченных композиционных материалах // Инж.-физ. журн. — 1990. — **59**, № 2. — С. 243—247.
4. *Гиббс Д. В.* Термодинамические работы. — М.: Гостехиздат, 1950. — 422 с.
5. *Семенченко В. К.* Поверхностные явления в металлах и сплавах. — М.: Гостехиздат, 1957. — 491 с.
6. *Голгер Ю. Я., Классен В. И., Русанов А. И.* Об энергии поверхностных процессов // Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. — Киев: Наук. думка, 1971. — С. 9—14.
7. *Lisovsky A. F.* Thermodynamics of isolated pores filling with liquid in sintered composite materials // Metallurg. Mater. Trans. A. — 1994. — **25**. — P. 733—740.
8. *Лисовский А. Ф., Сирота К. И., Бондаренко В. П.* Исследование взаимодействия расплава никеля с композиционными материалами WC—Ni—графит // Адгезия расплавов и пайка материалов. — 1983. — Вып. 11. — С. 56—59.

Ин-т сверхтвердых материалов  
им. В. Н. Бакуля НАН Украины

Поступила 25.04.07