

УДК 544.3:621.762

**А. Ф. Лисовский** (г. Киев)

### **Термодинамика консолидации наночастиц в трехфазной системе**

*Представлены полученные с использованием метода Т. Хилла термодинамические функции, описывающие процесс консолидации наночастиц в трехфазной системе, состоящей из частиц двух твердых фаз и подвижной фазы, а также получено выражение для давления усадки, возникающего в период консолидации наночастиц. На основании термодинамических функций предложен критерий, позволяющий предсказать структуру композиционного материала.*

**Ключевые слова:** термодинамика, наночастица, консолидация, трехфазные системы.

**Введение.** Чтобы целенаправленно формировать структуру гетерофазных наноматериалов, необходимо знать термодинамику, кинетику и механизм процессов, протекающих при консолидации нанодисперсных порошков. В настоящее время термодинамика процесса консолидации наночастиц остается малоизученной.

Наночастицы относятся к малым объектам, которым присуща сильно искривленная поверхность, а объем поверхностного слоя сопоставим с объемом всей частицы. В связи с этим применение термодинамического метода Дж. В. Гиббса для изучения процессов, протекающих с участием таких частиц некорректно. По нашему мнению, для исследования процессов, протекающих в нанодисперсных системах, необходимо применять термодинамические методы, разработанные для малых объектов [1—3]. В настоящей работе для изучения процесса консолидации частиц использован термодинамический метод Т. Хилла.

**Термодинамика консолидации наночастиц в трехфазной системе.** Рассмотрим систему, состоящую из частиц фазы 1 ( $n_1$ ) и 2 ( $n_2$ ) и подвижной фазы 3. Подвижной фазой может быть газ или жидкость. Система имеет область I, заполненную частицами 1, 2 и фазой 3, а также область II, заполненную исключительно фазой 3. Области I и II разделены диафрагмой III, проницаемой для подвижной фазы (рисунок). В начальном состоянии системы (см. рисунок, а) в области I частицы разделены фазой 3. В конечном состоянии системы (см. рисунок, б), произошел процесс консолидации частиц 1 и 2, образовавших два взаимно проникающих скелета, при этом возникли контакты 1—1 между частицами 1, 2—2 между частицами 2 и межфазные контакты 1—2. В результате консолидации частиц объем области I уменьшился на величину  $\Delta V_y$ , диафрагма III переместилась в новое положение, а объем области II увеличился на величину  $\Delta V_y$ .

На систему накладываем следующие ограничения:

$$V_1 + V_2 + V_3 = V ; \quad (1a)$$

$$T_1 = T_2 = T_3 = T_{11} = T_{22} = T_{12} = T_{13} = T_{23} = \text{const}; \quad (1б)$$

$$m_i^1 + m_i^2 + m_i^3 + m_i^{11} + m_i^{22} + m_i^{12} + m_i^{13} + m_i^{23} = m_i = \text{const}; \quad (1в)$$

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \mu_i^3 = \mu_i^{11} = \mu_i^{22} = \mu_i^{12} = \mu_i^{13} = \mu_i^{23}; \quad (1г)$$

$$r_1 = \text{const}, \quad r_2 = \text{const}, \quad (1д)$$

где  $V$  — объем;  $T$  — температура;  $m_i$  — масса  $i$ -го компонента;  $\mu$  — химический потенциал;  $r$  — размер частицы; индексы 1, 2, 3, 11, 22, 12, 13, 23 указывают, что обозначенные ими величины относятся к соответствующей фазе или межфазной поверхности.

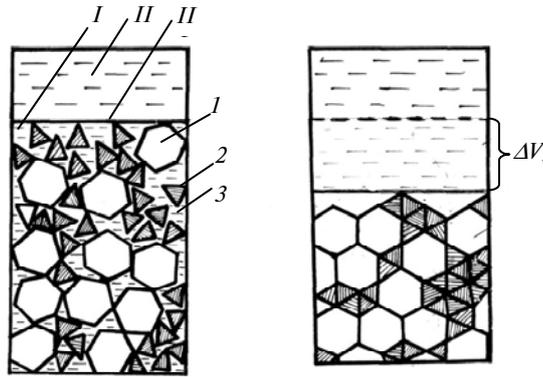


Схема консолидации наночастиц в трехфазной системе:  $a$  — начальное состояние,  $b$  — конечное, 1, 2 — частицы фазы 1 и 2 соответственно, 3 — подвижная фаза.

В ограничении (1а) допускается изменение объемов фаз  $V_1, V_2, V_3$ , ограничение (1в) указывает, что система состоит из независимых компонентов, ограничение (1г) свидетельствует о том, что в системе завершились все процессы, связанные с изменением химических потенциалов — диффузия, адсорбция и т. п. Необходимо отметить, что согласно исследованиям [4, стр. 167], в условиях равновесия химический потенциал компонента  $i$  частицы не равен химическому потенциалу этого же компонента в окружающей частицу среде и только с определенной степенью приближения можно принять равенство всех химических потенциалов в системе, при этом оценивать полученные результаты термодинамического исследования необходимо с учетом принятого допущения. Ограничение (1д) свидетельствует о том, что в процессе консолидации размер частиц сохраняется постоянным, возможно изменение их геометрической формы и связанное с этим процессом изменение площади поверхности частицы.

В начальном состоянии системы для фазы 1 потенциал Гиббса имеет следующий вид:

$$G_1' = \sum_{i=1}^k m_i \mu_i' + \Lambda' n_1, \quad (2)$$

где  $\Lambda$  — потенциал, учитывающий влияние размера частицы на ее термодинамические характеристики;  $k$  — число компонентов в системе.

Автор [2] показал, что  $\Lambda = \frac{1}{3} \bar{\gamma} s$ , где  $\bar{\gamma}$  — усредненное по всем граням  $j$  кристалла поверхностное натяжение;  $s$  — площадь граней кристалла. Если

энергией ребер и вершин кристалла можно пренебречь, то  $\bar{\gamma} = \frac{\sum \gamma_j s_j}{\sum s_j}$ , где  $\sum s_j = s$ ;  $\gamma_j$  — поверхностное натяжение грани  $j$ ;  $s_j$  — ее площадь поверхности.

Кроме того, следует принять во внимание, что  $n_1 s = S_{13}$ , где  $S_{13}$  — площадь поверхности фазы 1.

С учетом этих соотношений выражение (2) принимает вид

$$G'_1 = \frac{1}{3} \gamma_{13} S_{13} + \sum_{i=1}^{k=1} m_i' \mu_i'.$$

В начальном состоянии системы потенциал Гиббса состоит из суммы потенциалов для каждой из фаз 1, 2 и 3:

$$G' = \frac{1}{3} \gamma_{13} S_{13} + \frac{1}{3} \gamma_{23} S_{23} + \sum_{i=1}^k m_i' \mu_i'.$$

В конечном состоянии системы имеем

$$G'' = \frac{1}{3} \gamma_{11} S_{11} + \frac{1}{3} \gamma_{22} S_{22} + \frac{1}{3} \gamma_{12} S_{12} + \sum_{i=1}^k m_i'' \mu_i''.$$

При переходе системы в конечное состояние произошла замена межфазных границ  $S_{13}$  и  $S_{23}$  на контактные  $S_{11}$ ,  $S_{22}$  и  $S_{12}$ . Между этими величинами существуют следующие зависимости:

$$\begin{aligned} S_{13} &= 2g_1 S_{11} + g_{12} S_{12}; \\ S_{23} &= 2g_2 S_{22} + g_{12} S_{12}, \end{aligned}$$

где  $g$  — коэффициент, учитывающий изменение геометрической формы частицы в процессе консолидации.

С учетом этих зависимостей при переходе системы в конечное состояние изменение потенциала Гиббса принимает следующий вид:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \frac{1}{3} [(\gamma_{11} - 2g_1 \gamma_{13}) S_{11} + (\gamma_{22} - 2g_2 \gamma_{23}) S_{22} + (\gamma_{12} - g_{12} \gamma_{13} - g_{12} \gamma_{23}) S_{12}] + \\ &+ \sum_{i=1}^k m_i \Delta \mu_i. \end{aligned} \quad (3)$$

В реальных системах в конечном состоянии частицы фазы 1, 2 и фаза 3 образуют равновесные двугранные углы, поэтому в выражении (3) величины  $S_{11}$ ,  $S_{22}$  и  $S_{12}$  следует заменить на  $\Delta S_{11}$ ,  $\Delta S_{22}$  и  $\Delta S_{12}$ .

Изменение свободной энергии  $\Delta F$  системы может быть получено из известного выражения  $\Delta G = \Delta F + P \Delta V$ , где  $P$  — давление,  $\Delta V$  — изменение объема системы.

Для системы, которая состоит из конденсированных несжимаемых фаз, например твердое тело—жидкость, слагаемое  $P \Delta V \approx 0$ , поэтому для этих систем изменение свободной энергии может быть представлено выражением

$$\Delta F = \frac{1}{3}[(\gamma_{11} - 2g_1\gamma_{13})\Delta S_{11} + (\gamma_{22} - 2g_2\gamma_{23})\Delta S_{22} + (\gamma_{12} - g_{12}\gamma_{13} - g_{12}\gamma_{23})\Delta S_{12}] + \sum_{i=1}^k m_i \Delta\mu_i.$$

В результате консолидации частиц произошло перемещение диафрагмы III и система выполнила определенную работу  $A$ . В рассматриваемой модели системы работа определяется изменением объема области  $I$  и давлением усадки  $P_y$  в этой области, тогда  $A = P_y\Delta V_y$ . В то же время работа, выполняемая системой, равна убыли свободной энергии, т. е.  $A = -\Delta F$ . Подставив в это равенство соответствующие выражения, получим

$$P_y = \frac{1}{3} \left[ (2g_1\gamma_{13} - \gamma_{11}) \frac{\Delta S_{11}}{\Delta V_y} + (2g_2\gamma_{23} - \gamma_{22}) \frac{\Delta S_{22}}{\Delta V_y} + (g_{12}\gamma_{13} + g_{12}\gamma_{23} - \gamma_{12}) \frac{\Delta S_{12}}{\Delta V_y} \right] - \frac{1}{\Delta V_y} \sum_{i=1}^k m_i \Delta\mu_i. \quad (4)$$

Рассмотренный выше вывод обладает хорошей наглядностью и раскрывает физическую сущность давления усадки. Давление усадки можно также получить из зависимости  $P_y = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,m}$ :

$$P_y = \frac{1}{3} \left[ (2g_1\gamma_{13} - \gamma_{11}) \frac{\partial S_{11}}{\partial V_y} + (2g_2\gamma_{23} - \gamma_{22}) \frac{\partial S_{22}}{\partial V_y} + (g_{12}\gamma_{13} + g_{12}\gamma_{23} - \gamma_{12}) \frac{\partial S_{12}}{\partial V_y} \right] - \sum_{i=1}^k m_i \frac{\partial \mu_i}{\partial V_y}.$$

Представим выражение (3) следующим образом:

$$\Delta G = \frac{1}{3}(\gamma_{11} - 2g_1\gamma_{13})\Delta S_{11} + \sum_{i=1}^k m_i^{11} \Delta\mu_i + \frac{1}{3}(\gamma_{22} - 2g_2\gamma_{23})\Delta S_{22} + \sum_{i=1}^k m_i^{22} \Delta\mu_i + \frac{1}{3}(\gamma_{12} - g_{12}\gamma_{13} - g_{12}\gamma_{23})\Delta S_{12} + \sum_{i=1}^k m_i^{12} \Delta\mu_i, \quad (5)$$

$$\text{где } \sum_{i=1}^k m_i^{11} \Delta\mu_i + \sum_{i=1}^k m_i^{22} \Delta\mu_i + \sum_{i=1}^k m_i^{12} \Delta\mu_i = \sum_{i=1}^k m_i \Delta\mu_i.$$

В этом выражении первое и второе слагаемые описывают изменение потенциала Гиббса в двухфазной подсистеме, состоящей из частиц, образующих контакты 1—1, третье и четвертое слагаемые — в подсистеме, состоящей из частиц, образующих контакты 2—2, и пятое и шестое слагаемые — в подсистеме, состоящей из частиц, образующих контакты 1—2.

Если в системе не образуются, например, контакты 2—2, то изменение потенциала Гиббса такой системы описывается выражением

$$\Delta G = \frac{1}{3}(\gamma_{11} - 2g_1\gamma_{13})\Delta S_{11} + \sum_{i=1}^k m_i^{11} \Delta\mu_i + \frac{1}{3}(\gamma_{12} - g_{12}\gamma_{13} - g_{12}\gamma_{23})\Delta S_{12} + \sum_{i=1}^k m_i^{12} \Delta\mu_i.$$

Чтобы оценить изменения величины  $\Delta\mu_i$  в выражении (5), воспользуемся известным уравнением Гиббса-Томсона

$$\ln \frac{c_r}{c_\infty} = \frac{2\gamma v_m}{rRT}, \quad (6)$$

где  $\frac{c_r}{c_\infty}$  — отношение концентраций компонентов частиц радиусом  $r$  и  $r \rightarrow \infty$  соответственно;  $R$  — газовая постоянная.

Следуя автору [5], выражение (6) представим через химические потенциалы

$$\mu_r = \mu_\infty + \frac{2\gamma}{r} v_m, \quad (7)$$

где  $\mu_r$  — химический потенциал компонента в частице радиусом  $r$ ;  $\mu_\infty$  — химический потенциал при  $r \rightarrow \infty$ ;  $v_m$  — мольный объем.

Используя выражение (7), изменение химического потенциала компонента 1 в подсистеме 1—1 можно записать следующим образом:

$$\Delta\mu_1 = \mu_1'' - \mu_1' = \Delta\mu_\infty + \frac{2}{r} v_1^m (\gamma_{11} - \gamma_{13}).$$

Здесь  $v_1^m$  — мольный объем компонента 1.

Выполнив эту операцию по отношению ко всем компонентам подсистемы 1—1, получим

$$\sum_{i=1}^k m_i^{11} \Delta\mu_i = \frac{2}{r} (\gamma_{11} - \gamma_{13}) \sum_{i=1}^k m_i^{11} v_i^m + \sum_{i=1}^k m_i^{11} \Delta\mu_\infty.$$

Если провести такие же преобразования в подсистемах 2—2 и 1—2 и принять  $\Delta\mu_\infty \approx 0$ , то выражение (5) примет вид

$$\begin{aligned} \Delta G = & \frac{1}{3} (\gamma_{11} - 2g_1\gamma_{13}) \Delta S_{11} + \frac{2}{r} (\gamma_{11} - \gamma_{13}) \sum_{i=1}^k m_i^{11} v_i^m + \frac{1}{3} (\gamma_{22} - 2g_2\gamma_{23}) \Delta S_{22} + \\ & + \frac{2}{r} (\gamma_{22} - \gamma_{23}) \sum_{i=1}^k m_i^{22} v_i^m + \frac{1}{3} (\gamma_{12} - g_{12}\gamma_{13} - g_{12}\gamma_{23}) \Delta S_{12} + \frac{2}{r} (\gamma_{12} - \gamma_{13} - \gamma_{23}) \sum_{i=1}^k m_i^{12} v_i^m. \end{aligned} \quad (8)$$

Из выражения (8) следует, что процесс консолидации наночастиц протекает при условии

$$\gamma_{11} < \gamma_{13}; \quad \gamma_{22} < \gamma_{23}; \quad \gamma_{12} < (\gamma_{13} + \gamma_{23}). \quad (9)$$

В системах с газообразной фазой неравенства (9) всегда выполняются и консолидация наночастиц завершается образованием взаимопроникающих скелетов из частиц фазы 1 и 2. В системах с жидкой фазой некоторые из неравенств (9) могут не выполняться. В таких системах образуются агрегаты из наночастиц, сохранивших способность к консолидации. Если все неравенства (9) не выполняются, то процесс консолидации наночастиц самопроизвольно не протекает. Если в такую систему поместить поликристаллическое тело, состоящее из частиц фазы 1 и 2, то произойдет деконсолидация этого тела и самопроизвольно возникнет нанодисперсная система твердое тело—жидкость. Эти процессы, например, протекают в системах WC—(Ti,W)C—Co, WC—(Ta,W)C—Co, WC—(Nb,W)C—Ni при температурах, обеспечивающих существование в них жидкой фазы.

В [6] для процесса консолидации частиц, которые обладают свойствами макрофазы, было получено следующее выражение изменения потенциала Гиббса:

$$\Delta G = \frac{1}{3}(\gamma_{11} - 2g_1\gamma_{13})\Delta S_{11} + \frac{1}{3}(\gamma_{22} - 2g_2\gamma_{23})\Delta S_{22} + \frac{1}{3}(\gamma_{12} - g_{12}\gamma_{13} - g_{12}\gamma_{23})\Delta S_{12}.$$

Сравнивая это выражение с выражением (3), находим, что в (3) при консолидации наночастиц в потенциале Гиббса есть слагаемое  $\sum_{i=1}^k m_i \Delta \mu_i$ , которое учитывает влияние малых объектов. Аналогичное слагаемое  $\sum_{i=1}^k m_i \frac{\partial \mu_i}{\partial V_y}$  присутствует в выражении для давления усадки наночастиц.

### Выводы

Получены термодинамические функции, описывающие процесс консолидации наночастиц в трехфазной системе, состоящей из частиц фаз 1 и 2 и подвижной фазы.

Введено понятие давления усадки, которое возникает в системе в процессе консолидации наночастиц, получено выражение для давления усадки, включающее межфазные и поверхностные натяжения и изменение площади контактной и межфазной поверхности в процессе усадки.

Предложены выражения, позволяющие прогнозировать структуру нанокomпозиционных материалов.

Обосновано условие, при котором в результате деконсолидации поликристаллического тела самопроизвольно образуется нанодисперсная система.

1. Hill T. L. Thermodynamics of Small Systems // J. Chem. Phys. — 1962. — 36, N 12. — P. 3183—3190.
2. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. — Л.: Химия, 1967. — 388 с.
3. Щербаков Л. М., Горохов В. М., Новоселов А. Р., Сухарев Ф. Н. Микрогетерогенные системы: статистическая термодинамика и модельные системы. — Киев, 1986. — 56 с. — (Препр. / АН УССР. Ин-т теорет. физики; 85—1510).
4. Петров Ю. М. Кластеры и малые частицы. — М.: Наука, 1986. — 367 с.
5. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. — М.: Наука, 1986. — 208 с.
6. Лисовский А. Ф. Термодинамика консолидации частиц в трехфазной системе // Сверхтв. материалы. — 2007. — № 4. — С. 31—37.

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

Поступила 05.11.07