

А. Ф. Лисовский (г. Киев)

Термодинамика консолидации частиц в нанодисперсной системе с включениями макрофазы

Проведено термодинамическое исследование процесса консолидации частиц в системе, состоящей из наночастиц, включений макрочастиц и подвижной фазы. Получен термодинамический потенциал, описывающий этот процесс. Определены условия, при которых процесс консолидации протекает полностью и, с позиций термодинамики, не протекает, а также условия, при которых происходит консолидация только некоторых фаз.

Ключевые слова: термодинамика, наночастица, консолидация, включение.

Введение. Из всего многообразия гетерофазных материалов широкое применение получили композиции, в которых одна из фаз в виде макровключений внедрена в матрицу, состоящую из микрочастиц других фаз. Одним из примеров такой композиции являются сверхтвердые материалы на основе спеченного твердого сплава WC—Co, в который включены кристаллы алмаза. По отношению к кристаллу алмаза спеченный твердый сплав WC—Co является матричным материалом.

Прогресс в области получения нанопорошков позволяет приступить к созданию новых свойств гетерофазных материалов, которые состоят из матрицы, сформированной из наночастиц, и макрочастиц другой фазы.

Целью настоящей работы является термодинамическое исследование процесса консолидации частиц в таких композиционных материалах.

Методика исследования. Термодинамические исследования провели на модели системы, состоящей из n наночастиц фазы 1, частиц макрофазы 2 и подвижной фазы 3. Под подвижной фазой подразумеваем газ или жидкость. Система имеет область I, заполненную фазами 1, 2, 3 и область II, заполненную только фазой 3. В начальном состоянии системы (рисунок, а) наночастицы 1 и макрочастицы 2 разделены фазой 3, в конечном состоянии системы (рисунок, б) завершился процесс консолидации частиц. В результате этого процесса произошла замена межфазных поверхностей 1—3 и 2—3 на контактные поверхности 1—1 и 1—2, подвижная фаза 3 была вытеснена из области I в область II, в области I образовалось компактное тело.

На систему накладываем следующие ограничения:

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

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

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

где T — температура; m — масса i -го компонента; r_1 и r_2 — размеры частиц фаз 1 и 2 соответственно; индексы 1, 2, 3, 11, 12, 13, 23 указывают, что обозначенные ими величины относятся к соответствующей фазе или межфазной поверхности.

Ограничение (1, а) указывает, что в системе отсутствуют температурные градиенты. Согласно ограничению (1, б) система состоит из независимых компонентов, однако они могут перераспределяться между фазами. В рассматриваемой системе размер частиц 1 и 2 не изменяется, при этом их геометрическая форма может изменяться в соответствии с условиями процесса консолидации (ограничение (1, в)). Ограничение (1, в) позволяет рассматривать идеализированную систему. В реальных системах в процессе консолидации наночастиц происходит их коалесценция, в результате чего размер наночастиц может существенно увеличиться. На первом этапе рассмотрим термодинамику процесса при соблюдении условия (1, в), а затем в условиях, при которых допускается рост наночастиц. Процесс консолидации частиц проведем в изобарно-изотермических условиях. Характеристической функцией, описывающей этот процесс при вышеуказанных условиях, является свободная энергия Гиббса G . Необходимо отметить, что в рассматриваемой системе частицы 1 обладают свойствами нанofазы, а частицы 2 — макрофазы. В связи с этим для описания частиц 1 применяется метод термодинамического исследования Т. Хилла [1], а частиц 2 — Дж. В. Гиббса [2].

Результаты исследований. Изменение свободной энергии Гиббса ΔG при переходе системы из начального в конечное состояние можно представить как сумму изменений G в процессе консолидации наночастиц 1 (ΔG_1), замены в частице 2 межфазных поверхностей 2—3 на 2—1 (ΔG_2), а также изменения G фазы 3 (ΔG_3), т. е.

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3.$$

На первом этапе определим изменение свободной энергии ΔG_1 при консолидации наночастиц. В начальном состоянии системы для фазы 1 свободная энергия Гиббса описывается следующим выражением:

$$G'_1 = \sum_{i=1}^k (m_i^{(1)})' (\mu_i^{(1)})' + \Lambda' n',$$

где (') указывает, что обозначенные величины относятся к начальному состоянию системы; k — число компонентов системы; μ — химический потенциал; n — число частиц в системе; Λ — потенциал Хилла, который показывает, как меняется энергия ансамбля частиц при изменении их размеров. В [3] показано, что потенциал Λ равен работе образования малого объекта:

$$\Lambda = \frac{1}{3} \gamma s, \quad (2)$$

где γ — поверхностное натяжение; s — площадь поверхности частицы.

Используя зависимость (2) и приняв во внимание, что $sn = S_{13}$, получили

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

Для фазы 3 имеем

$$G'_3 = \sum_{i=1}^k (m_i^{(3)})' (\mu_i^{(3)})'.$$

Согласно исследованиям [4, стр. 167], в условиях равновесия химический потенциал компонента i частицы не равен химическому потенциалу этого компонента в окружающей частицу среде, их взаимосвязь описывается выражением

$$\mu_r = \mu_\infty + \frac{2\gamma}{3r} v, \quad (3)$$

где μ_r и μ_∞ — химические потенциалы компонента i в частице радиусом r и в окружающей среде соответственно; v — объем одного атома или молекулы.

С учетом этого выражения свободная энергия Гиббса в начальном состоянии системы при консолидации наночастиц l в объеме l определяется выражением

$$G'_1 = \frac{1}{3} \gamma_{13} S_{13} + \sum_{i=1}^k (m_i^{(1)} \mu_i^{(3)})' + \frac{2}{3} \frac{\gamma_{13}}{r_1} \sum_{i=1}^k (m_i^{(1)} v_i^{(1)})' + \sum_{i=1}^k (m_i^{(3)} \mu_i^{(3)})'.$$

В конечном состоянии имеем

$$G''_1 = \frac{1}{3} \gamma_{11} S_{11} + \sum_{i=1}^k (m_i^{(1)} \mu_i^{(3)})'' + \frac{2}{3} \frac{\gamma_{11}}{r_1} \sum_{i=1}^k (m_i^{(1)} v_i^{(1)})'' + \sum_{i=1}^k (m_i^{(3)} \mu_i^{(3)})''.$$

Изменение свободной энергии Гиббса при консолидации частиц может быть представлено следующим образом:

$$\begin{aligned} \Delta G_1 = G''_1 - G'_1 = & \frac{1}{3} \gamma_{11} S_{11} - \frac{1}{3} \gamma_{13} S_{13} + \frac{2}{3} \frac{\gamma_{11}}{r_1} \sum_{i=1}^k (m_i^{(1)} v_i^{(1)})'' - \frac{2}{3} \frac{\gamma_{13}}{r_1} \sum_{i=1}^k (m_i^{(1)} v_i^{(1)})' + \\ & + \sum_{i=1}^k (m_i^{(1)} \mu_i^{(3)})'' - \sum_{i=1}^k (m_i^{(1)} \mu_i^{(3)})' + \sum_{i=1}^k (m_i^{(3)} \mu_i^{(3)})'' - \sum_{i=1}^k (m_i^{(3)} \mu_i^{(3)})'. \end{aligned}$$

В этом выражении два последних слагаемых учитывают изменение свободной энергии Гиббса фазы 3. Приняв во внимание, что $S_{13} = 2g_1 S_{11}$, где g_1 — коэффициент, учитывающий изменение геометрической формы частицы при переходе системы в конечное состояние, получили

$$\begin{aligned} \Delta G_1 = G''_1 - G'_1 = & \frac{1}{3} (\gamma_{11} - 2g_1 \gamma_{13}) S_{11} + \frac{2}{3} \frac{\gamma_{11}}{r_1} \sum_{i=1}^k (m_i^{(1)} v_i^{(1)})'' - \frac{2}{3} \frac{\gamma_{13}}{r_1} \sum_{i=1}^k (m_i^{(1)} v_i^{(1)})' + \\ & + \sum_{i=1}^k (m_i^{(1)} \mu_i^{(3)})'' - \sum_{i=1}^k (m_i^{(1)} \mu_i^{(3)})' + \sum_{i=1}^k (m_i^{(3)} \mu_i^{(3)})'' - \sum_{i=1}^k (m_i^{(3)} \mu_i^{(3)})'. \end{aligned}$$

Для частицы 2 в начальном состоянии имеем

$$G'_2 = \gamma_{23} S_{23} + \left(\sum_{i=1}^k m_i^{(2)} \mu_i^{(2)} \right)'$$

С учетом выражения (3) получили

$$G_2' = \gamma_{23} S_{23} + \sum_{i=1}^k (m_i^{(2)} \mu_i^{(3)})' + \frac{2}{3} \frac{\gamma_{23}}{r_2} \sum_{i=1}^k (m_i^{(2)} v_i^{(2)})'. \quad (4)$$

В конечном состоянии свободная энергия Гиббса частицы 2 описывается выражением:

$$G_2'' = \gamma_{12} S_{12} + \sum_{i=1}^k (m_i^{(2)} \mu_i^{(3)})'' + \frac{2}{3} \frac{\gamma_{12}}{r_2} \sum_{i=1}^k (m_i^{(2)} v_i^{(2)})''. \quad (5)$$

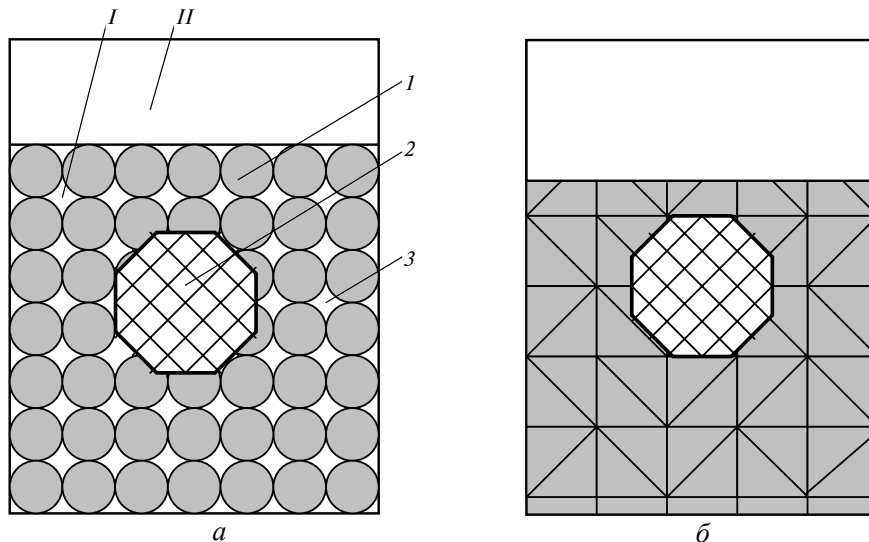
В выражениях (4) и (5) принимаем, что $S_{23} = g_2 S_{21}$. Здесь g_2 — учитывает изменение геометрической формы частиц 2.

В конечном виде выражение, описывающее изменение свободной энергии Гиббса фазы 2, примет вид

$$\Delta G_2 = (\gamma_{12} - g_2 \gamma_{23}) S_{12} + \frac{2}{3} \frac{\gamma_{12}}{r_2} \sum_{i=1}^k (m_i^{(2)} v_i^{(2)})'' - \frac{2}{3} \frac{\gamma_{23}}{r_2} \sum_{i=1}^k (m_i^{(2)} v_i^{(2)})' + \sum_{i=1}^k (m_i^{(2)} \mu_i^{(3)})'' - \sum_{i=1}^k (m_i^{(2)} \mu_i^{(3)})'.$$

Изменение свободной энергии Гиббса системы при переходе системы из начального в конечное состояние (см. рисунок), описывается следующим выражением:

$$\begin{aligned} \Delta G = & \frac{1}{3} (\gamma_{11} - 2g_1 \gamma_{13}) S_{11} + \frac{2}{3} \frac{\gamma_{11}}{r_1} \sum_{i=1}^k (m_i^{(1)} v_i^{(1)})'' - \frac{2}{3} \frac{\gamma_{13}}{r_1} \sum_{i=1}^k (m_i^{(1)} v_i^{(1)})' + \\ & + (\gamma_{12} - g_2 \gamma_{23}) S_{12} + \frac{2}{3} \frac{\gamma_{12}}{r_2} \sum_{i=1}^k (m_i^{(2)} v_i^{(2)})'' - \frac{2}{3} \frac{\gamma_{23}}{r_2} \sum_{i=1}^k (m_i^{(2)} v_i^{(2)})' + \sum_{i=1}^k (m_i^{(1)} \mu_i^{(3)})'' - \\ & - \sum_{i=1}^k (m_i^{(1)} \mu_i^{(3)})' + \sum_{i=1}^k (m_i^{(2)} \mu_i^{(3)})'' - \sum_{i=1}^k (m_i^{(2)} \mu_i^{(3)})' + \sum_{i=1}^k (m_i^{(3)} \mu_i^{(3)})'' - \sum_{i=1}^k (m_i^{(3)} \mu_i^{(3)})'. \end{aligned} \quad (6)$$



Система, состоящая из наночастиц 1, включений макрофазы 2, подвижной фазы 3; область I заполнена фазами 1, 2, 3, область II заполнена фазой 3; а, б — исходное и конечное состояние системы соответственно.

Для простоты изложения конечное состояние системы, указанное на рисунке б, идеализировано. В реальных системах частицы 1 в начальном состоянии могут иметь контакты между собой и с частицей 2, а в конечном состоянии частицы 1 могут образовать равновесные двугранные углы. В этих условиях в начальном состоянии будет существовать контактные поверхности S'_{11} и S'_{12} . В результате консолидации частиц 1 площадь контактных поверхностей S'_{11} и S'_{12} увеличится. С учетом выше изложенного в выражении (б) величины S_{11} и S_{12} следует заменить на ΔS_{11} и ΔS_{12} .

Рассмотрим процесс консолидации наночастиц в условиях, когда происходит их коалесценция. Принимаем, что в начальном состоянии системы имеется n наночастиц размером r и в конечном состоянии N частиц размером R , при этом $n > N$ и $R > r$. Для простоты изложения приняли, что в начальном состоянии частицы имеют форму шара, а в конечном — геометрическую форму, которая позволяет полностью заполнить область I . Принимаем, что в процессе консолидации размер наночастиц I увеличился в χ раз. Соотношение между величинами n и N , R и r определяется равенствами: $R = \chi r$; $n = \chi^3 N$. С учетом этих равенств изменение свободной энергии Гиббса при консолидации наночастиц I представили следующим образом:

$$\begin{aligned} \Delta G_1 = & \frac{1}{6} \left(\frac{\gamma_{11}}{\chi g_1} - 2\gamma_{13} \right) S_{13} + \frac{2}{3} \frac{\gamma_{11}}{\chi r_1} \sum_{i=1}^k (m_i^{(1)} v_i^{(1)})'' - \frac{2}{3} \frac{\gamma_{13}}{r_1} \sum_{i=1}^k (m_i^{(1)} v_i^{(1)})' + \\ & + \sum_{i=1}^k (m_i^{(1)} \mu_i^{(3)})'' - \sum_{i=1}^k (m_i^{(1)} \mu_i^{(3)})' + \sum_{i=1}^k (m_i^{(3)} \mu_i^{(3)})'' - \sum_{i=1}^k (m_i^{(3)} \mu_i^{(3)})'. \end{aligned}$$

В этом выражении два последних слагаемых учитывают изменение свободной энергии Гиббса фазы 3. Принимаем, что размеры частицы 2 сохраняются без изменения. С учетом вышеизложенного, изменение свободной энергии Гиббса при переходе системы в конечное состояние описывается выражением

$$\begin{aligned} \Delta G = & \frac{1}{6} \left(\frac{\gamma_{11}}{\chi g_1} - 2\gamma_{13} \right) S_{13} + \frac{2}{3} \frac{\gamma_{11}}{\chi r_1} \sum_{i=1}^k (m_i^{(1)} v_i^{(1)})'' - \frac{2}{3} \frac{\gamma_{13}}{r_1} \sum_{i=1}^k (m_i^{(1)} v_i^{(1)})' + \\ & + (\gamma_{12} - g_2 \gamma_{23}) S_{12} + \frac{2}{3} \frac{\gamma_{12}}{r_2} \sum_{i=1}^k (m_i^{(2)} v_i^{(2)})'' - \frac{2}{3} \frac{\gamma_{23}}{r_2} \sum_{i=1}^k (m_i^{(2)} v_i^{(2)})' + \sum_{i=1}^k (m_i^{(1)} \mu_i^{(3)})'' - \\ & - \sum_{i=1}^k (m_i^{(1)} \mu_i^{(3)})' + \sum_{i=1}^k (m_i^{(2)} \mu_i^{(3)})'' - \sum_{i=1}^k (m_i^{(2)} \mu_i^{(3)})' + \sum_{i=1}^k (m_i^{(3)} \mu_i^{(3)})'' - \sum_{i=1}^k (m_i^{(3)} \mu_i^{(3)})'. \end{aligned}$$

Обсуждение результатов исследований. При рассмотрении конкретной композиции выражение (б) может быть упрощено с учетом особенностей изучаемого процесса. Например, при твердофазном спекании наночастиц, изготовленных из карбидов, нитридов или оксидов переходных металлов четвертой, пятой и шестой групп Периодической системы элементов, а также при жидкофазном спекании тугоплавких металлов W, Mo, Cr в расплавах меди, серебра, олова, оксида алюминия и т. п., растворимость компонентов наночастиц в газообразной среде и в жидкой фазе ничтожна.

Если при переходе системы из начального в конечное состояние изменением концентрации компонента i в фазе 3 можно пренебречь, то $(\mu_i^{(3)})' \approx (\mu_i^{(3)})''$ и, принимая во внимание ограничение (1, б), имеем

$$\Delta G = \frac{1}{3}(\gamma_{11} - 2g_1\gamma_{13})S_{11} + \frac{2}{3} \frac{\gamma_{11}}{r_1} \sum_{i=1}^k (m_i^{(1)}v_i^{(1)})'' - \frac{2}{3} \frac{\gamma_{13}}{r_1} \sum_{i=1}^k (m_i^{(1)}v_i^{(1)})' +$$

$$+ (\gamma_{12} - g_2\gamma_{23})S_{12} + \frac{2}{3} \frac{\gamma_{12}}{r_2} \sum_{i=1}^k (m_i^{(2)}v_i^{(2)})'' - \frac{2}{3} \frac{\gamma_{23}}{r_2} \sum_{i=1}^k (m_i^{(2)}v_i^{(2)})'. \quad (7)$$

С учетом равенств $\sum_{i=1}^k m_i^{(1)}v_i^{(1)} = V_1$ и $\sum_{i=1}^k m_i^{(2)}v_i^{(2)} = V_2$ выражение (7) преобразуем к виду

$$\Delta G = \frac{1}{3}(\gamma_{11} - 2g_1\gamma_{13})S_{11} + \frac{2}{3} \frac{\gamma_{11}}{r_1} V_1'' - \frac{2}{3} \frac{\gamma_{13}}{r_1} V_1' +$$

$$+ (\gamma_{12} - g_2\gamma_{23})S_{12} + \frac{2}{3} \frac{\gamma_{12}}{r_2} V_2'' - \frac{2}{3} \frac{\gamma_{23}}{r_2} V_2'. \quad (8)$$

Анализ выражения (8) показывает, что в процессе взаимодействия наночастиц между собой и с фазой 2 важную роль играют поверхностные энергии на контактной и межфазных поверхностях. Чтобы оценить их влияние на рассматриваемые процессы, примем следующие допущения, а именно, $V_1' = V_1'' = V_1$ и $V_2' = V_2'' = V_2$. В реальных процессах $V_1' \neq V_1''$ и $V_2' \neq V_2''$, поэтому полученные выводы следует применять с учетом принятых допущений. Если принять, что в начальном состоянии частицы имели сферическую форму, то $\frac{V_1}{r_1} = \frac{S_{13}}{3} = \frac{2}{3}g_1S_{11}$ и $\frac{V_2}{r_2} = \frac{S_{23}}{3} = \frac{1}{3}g_2S_{12}$. С учетом этих равенств выражение (8) преобразовали к виду

$$\Delta G = \frac{1}{9}[(3 + 4g_1)\gamma_{11} - 10g_1\gamma_{13}]S_{11} + \frac{1}{9}[(9 + 2g_2)\gamma_{12} - 11g_2\gamma_{23}]S_{12}. \quad (9)$$

Из (9) следует, что в рассматриваемой системе возможны следующие соотношения поверхностных энергий:

$$(3 + 4g_1)\gamma_{11} < 10g_1\gamma_{13}; \quad (10, а)$$

$$(3 + 4g_1)\gamma_{11} > 10g_1\gamma_{13}; \quad (10, б)$$

$$(9 + 2g_2)\gamma_{12} < 11g_2\gamma_{23}; \quad (10, в)$$

$$(9 + 2g_2)\gamma_{12} > 11g_2\gamma_{23}. \quad (10, г)$$

При выполнении неравенства (10, а) процесс консолидации наночастиц в рассматриваемой системе происходит самопроизвольно, при условии (10, б) данный процесс не происходит. Если выполняется условие (10, в), то образуются контакты $I-2$, т. е. наночастицы срастаются с макровключением 2, а при условии (10, г) контакты $I-2$ не образуются, включение механически обжимается наночастицами. Если выполняются условия (10, а) и (10, в), то образуется компактное композиционное тело, а при соотношении поверхностных энергий согласно условиям (10, б) и (10, в) процесс консолидации наночастиц не протекает, однако образуются контакты $I-2$, т. е. включение 2 обростает наночастицами.

Одним из методов управления процессами в рассматриваемой системе является изменение величины поверхностной энергии, что достигается путем

введения соответствующих поверхностно-активных веществ. Поверхностно-активные вещества, которые уменьшают значения величин γ_{11} и γ_{12} , способствуют образованию контактов $1-1$, $1-2$ и формированию компактного композиционного тела. Поверхностно-активные вещества, которые уменьшают значения величин γ_{13} и γ_{23} , являются нежелательными, потому что могут препятствовать образованию контактов $1-1$ и $1-2$.

Выводы

Исследован процесс консолидации в трехфазной системе, состоящей из наночастиц фазы 1, макрочастиц фазы 2 и подвижной фазы 3. Получено выражение изменения термодинамического потенциала такой системы в процессе консолидации частиц 1 и 2.

Определены условия, в которых консолидация частиц протекает полностью с образованием контактных поверхностей $1-1$, $2-1$ и частично с образованием только контактных поверхностей $1-1$ или $2-1$, а также, когда процесс консолидации не происходит.

1. Hill T. L. Thermodynamics of small systems // J. Chem. Phys. — 1962. — 36, N 12. — P. 3183—3190.
2. Гиббс В. Д. Термодинамические работы. — М.: Гостехиздат, 1950. — 492 с.
3. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. — Л.: Химия, 1967. — 388 с.
4. Петров Ю. М. Кластеры и малые частицы. — М.: Наука, 1986. — 367 с.

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

Поступила 11.03.08