

УДК 544.3:621.762

**А. Ф. Лисовский** (г. Киев)

### **Термодинамика консолидации наночастиц в двухфазной системе твердое тело— подвижная фаза**

*Выведены термодинамические функции, описывающие процесс консолидации наночастиц в двухфазной дисперсной системе твердое тело—подвижная фаза и процессы деконсолидации поликристаллического тела и самопроизвольного образования нанодисперсной системы. Получено выражение для давления усадки, которое позволяет рассчитать напряжения, возникающие в объеме гетерофазных композиционных материалов в период консолидации наночастиц.*

**Ключевые слова:** термодинамика, наночастицы, консолидация, двухфазная система.

**Введение.** В области материаловедения наноконпозиционных материалов достаточно глубоко изучены феноменология, кинетика и механизм спекания наночастиц [1—3], но имеется лишь ограниченное количество работ, в которых изучено их термодинамическое состояние [4—7]. Автор не обнаружил публикаций, посвященных исследованию процесса консолидации наночастиц методами термодинамики.

Цель настоящей работы — вывести термодинамические функции, описывающие процесс консолидации наночастиц, и на основе полученных зависимостей обосновать некоторые особенности формирования структуры наноконпозиционных материалов.

**Методика исследования.** Наночастицы получают преимущественно двумя методами. Первый из них можно назвать “насильственным”. Он осуществляется в результате приложения извне мощных источников энергии, например, механической при интенсивном дроблении и истирании крупных частиц, электрической при электроэрозионном измельчении и т. п. В результате поглощения приложенной энергии наночастицы обладают сильно искаженной структурой и с термодинамической точки зрения имеют большое отклонение от равновесного состояния. Согласно второму методу, условно названному “естественным”, наночастицы получают выращиванием (кристаллизацией) из матричной среды. Такие наночастицы обладают структурой близкой к их равновесному состоянию для выбранных условий получения. В настоящей работе будут рассмотрены наночастицы, полученные по второму методу.

Для правильного выбора метода термодинамического исследования важнейшей задачей является определение минимального размера наночастицы. Автор [8] справедливо отмечает, что минимальным размером нанокристаллов следует признать такой, при котором начинают исчезать элементы симметрии, присущие данному кристаллу. Для объемноцентрированной кубической структуры таким размером является 0,5 нм, для гранецентрированной —

0,6 нм [8]. С позиции термодинамики минимальным размером наночастицы следует признать критический размер  $r_{кр}$  зародыша новой фазы. Все частицы размером  $r < r_{кр}$  являются неустойчивыми и с течением времени исчезают, растворяясь в материнской фазе. Частицы размером  $r > r_{кр}$  устойчивы и способны к росту. При термодинамических исследованиях важно, чтобы состояние наночастицы в полной мере можно было описать такими макропараметрами как температура и давление, а влияние флуктуаций на параметры состояния наночастицы было бы ничтожным.

Одной из особенностей структуры наночастицы является сильно искривленная замкнутая поверхность, которая ее охватывает, при этом внутри частицы объем поверхностного слоя соизмерим с объемом ее ядра, имеющего свойства макрофазы. Поверхностный слой наночастиц обладает особой структурой и свойствами, в связи с чем технологи стремятся получать такие частицы, объем которых состоит преимущественно из объема поверхностного слоя.

Для термодинамического исследования процессов, протекающих с участием наночастиц, используют метод Т. Хилла [9]. Автор применил термодинамический метод для описания состояния не отдельной частицы, а большого ансамбля, состоящего из  $n$  частиц. Каждая частица содержит  $m_i$  молекул  $i$ -го сорта. Если принять, что число молекул в рассматриваемой системе сохраняется постоянным, то энергия ансамбля частиц будет изменяться с изменением размера частиц  $r$  и их числа  $n$ . Для такой системы можно записать фундаментальное уравнение состояния [10]

$$d(u) = Td(\eta) - Pd(v) + \sum \mu_i d(nm_i) + \Lambda dn, \quad (1)$$

где  $u$  — внутренняя энергия;  $\eta$  — энтропия;  $T$  — температура;  $P$  — внешнее давление;  $v$  — объем частицы;  $\mu$  — химический потенциал.

Величины  $u$  и  $\eta$  отнесены к одной частице,  $\Lambda$  — новый потенциал, который показывает, как меняется энергия ансамбля частиц при изменении их размеров. Автор [10] показал, что потенциал  $\Lambda$  равен работе образования малого объекта:

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

где  $\gamma$  — поверхностное натяжение;  $s$  — площадь поверхности частицы.

Проинтегрировав уравнение (1), получаем для всей системы

$$U = T\eta - PV + \sum m_i \mu_i + \Lambda n.$$

Для других термодинамических функций имеем

$$F = -PV + \sum m_i \mu_i + \Lambda n;$$

$$G = \sum m_i \mu_i + \Lambda n,$$

где  $F$  — свободная энергия;  $G$  — потенциал Гиббса.

В настоящей работе для описания процесса консолидации наночастиц воспользуемся методом Т. Хилла.

**Термодинамика консолидации наночастиц.** Рассмотрим систему, состоящую из  $n$  наночастиц, которые обозначим как фазу  $\alpha$ , и дисперсионной

среды  $\beta$  (рисунок). Дисперсионной средой  $\beta$  может быть любая подвижная фаза — газ, жидкость. В исходном состоянии (см. рисунок, *a*) наночастицы разделены фазой  $\beta$  и сосредоточены в области *II* системы. Дисперсионная среда находится в избытке, занимая области *I* и *II*. Это позволяет придать ей свойства неограниченной фазы. Области *I* и *II* разделены диафрагмой *III*, проницаемой для фазы  $\beta$ . В результате консолидации частиц  $\alpha$  система перешла в конечное состояние (см. рисунок, *b*), в котором область *II* состоит исключительно из частиц  $\alpha$ , фаза  $\beta$  сосредоточена в области *I*, а диафрагма *III* переместилась в новое положение. На систему накладываем следующие ограничения:

$$V_{\alpha} + V_{\beta} = V ; \quad (3a)$$

$$T_{\alpha} = T_{\beta} = T_{\alpha\beta} = T = \text{const} ; \quad (3б)$$

$$m_i^{\alpha} + m_i^{\beta} + m_i^{\alpha\beta} = m_i = \text{const} ; \quad (3в)$$

$$m_i^{\alpha} + m_i^{\beta} + m_i^{\alpha\alpha} = m_i = \text{const} ; \quad (3г)$$

$$r_{\alpha} = \text{const} , \quad (3д)$$

где  $V_{\alpha}$  и  $V_{\beta}$  — объемы фаз  $\alpha$  и  $\beta$  соответственно;  $V$  — объем всей системы;  $T$  — температура;  $m$  — масса компонента  $i$ ;  $r$  — радиус частицы; индексы  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\alpha\beta$ ,  $\alpha\alpha$  указывают, что обозначенные ими величины относятся к соответствующей фазе или межфазной поверхности.

В условии (3а) значения величин  $V_{\alpha}$  и  $V_{\beta}$  могут изменяться, условия (3в) и (3г) указывают, что система состоит из независимых компонентов, условие (3д) свидетельствует о том, что система монодисперсна.

В начальном состоянии системы для фазы  $\alpha$  термодинамический потенциал Гиббса описывается следующим выражением:

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

где (') указывает, что обозначенные величины относятся к начальному состоянию системы,  $k$  — число компонентов системы.

Используя зависимость (2) и приняв во внимание, что  $sn = S_{\alpha\beta}$ , получаем

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

Для фазы  $\beta$  имеем

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

Принимаем, что частицы  $\alpha$  и дисперсионная среда  $\beta$  достигли равновесия, т. е.  $\mu_1^{\alpha} = \mu_1^{\beta}$ ,  $\mu_2^{\alpha} = \mu_2^{\beta}$ , ...,  $\mu_k^{\alpha} = \mu_k^{\beta}$ . В этих условиях термодинамический потенциал Гиббса всей системы в начальном состоянии имеет вид

$$G' = G'_\alpha + G'_\beta = \frac{1}{3}\gamma_{\alpha\beta}S_{\alpha\beta} + \sum_{i=1}^k m'_i \mu'_i.$$

Аналогично для системы в конечном состоянии получаем

$$G'' = \frac{1}{3}\gamma_{\alpha\alpha}S_{\alpha\alpha} + \sum_{i=1}^k m''_i \mu''_i.$$

Изменение потенциала Гиббса при переходе системы из начального в конечное состояние равно

$$\Delta G = \frac{1}{3}(\gamma_{\alpha\alpha}S_{\alpha\alpha} - \gamma_{\alpha\beta}S_{\alpha\beta}) + \sum_{i=1}^k m''_i \mu''_i - \sum_{i=1}^k m'_i \mu'_i.$$

Приняв во внимание, что система состоит из независимых компонентов, а также, что соотношение между межфазными поверхностями  $S_{\beta\alpha} = 2gS_{\alpha\alpha}$ , где  $g$  — коэффициент, учитывающий изменение геометрической формы частицы, получаем

$$\Delta G = \frac{1}{3}(\gamma_{\alpha\alpha} - 2g\gamma_{\alpha\beta})S_{\alpha\alpha} + \sum_{i=1}^k m_i \Delta \mu_i. \quad (4)$$

Для простоты изложения конечное состояние системы, указанное на рисунке *б*, идеализировано. В реальных системах частицы  $\alpha$  в начальном состоянии могут иметь контакты, а в конечном состоянии образуют равновесные двугранные углы. В этих условиях в начальном состоянии будет существовать контактная поверхность  $S_{\alpha\alpha}$ . В результате консолидации частиц  $\alpha$  площадь контактной поверхности увеличится. Для этих условий выражение (4) примет вид

$$\Delta G = \frac{1}{3}(\gamma_{\alpha\alpha} - 2g\gamma_{\alpha\beta})\Delta S_{\alpha\alpha} + \sum_{i=1}^k m_i \Delta \mu_i. \quad (5)$$

Изменение свободной энергии  $F$  системы описывается выражением

$$\Delta F = -P\Delta V + \frac{1}{3}(\gamma_{\alpha\alpha} - 2g\gamma_{\alpha\beta})\Delta S_{\alpha\alpha} + \sum_{i=1}^k m_i \Delta \mu_i.$$

В этом выражении член  $p\Delta V$  учитывает работу, которую выполняет система против внешнего давления  $p$  при изменении ее объема  $\Delta V$ . В частном случае, когда дисперсионная среда является жидкостью,  $\Delta V \approx 0$ , значения величин  $\Delta G$  и  $\Delta F$  совпадают, и для изменения свободной энергии системы получим

$$\Delta F = \frac{1}{3}(\gamma_{\alpha\alpha} - 2g\gamma_{\alpha\beta})\Delta S_{\alpha\alpha} + \sum_{i=1}^k m_i \Delta \mu_i. \quad (6)$$

Чтобы оценить изменения величины  $\Delta \mu_i$  в выражениях (5) и (6), воспользуемся известным уравнением Гиббса-Томсона:

$$\ln \frac{c_r}{c_\infty} = \frac{2\gamma v_m}{rRT}, \quad (7)$$

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

Следуя автору [11], выражение (7) представим через химические потенциалы

$$\mu_r = \mu_\infty + \frac{2\gamma}{r} v_m, \quad (8)$$

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

Используя выражение (8), изменение химического потенциала первого компонента в рассматриваемой системе можно записать следующим образом:

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

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

Выполнив эту операцию по отношению ко всем компонентам системы, получим

$$\sum m_i \Delta\mu_i = \frac{2}{r} (\gamma_{\alpha\alpha} - \gamma_{\alpha\beta}) \sum_{i=1}^k m_i v_i^m + \sum_{i=1}^k m_i \Delta\mu_\infty. \quad (9)$$

В этом выражении последним слагаемым можно пренебречь и, подставив (9) в (5), получим

$$\Delta G = \frac{1}{3} (\gamma_{\alpha\alpha} - 2g\gamma_{\alpha\beta}) \Delta S_{\alpha\alpha} + \frac{2}{r} (\gamma_{\alpha\alpha} - \gamma_{\alpha\beta}) \sum_{i=1}^k m_i v_i^m. \quad (10)$$

Из выражения (10) следует, что процесс консолидации наночастиц будет проходить самопроизвольно при  $\gamma_{\alpha\alpha} < \gamma_{\alpha\beta}$ . Это условие всегда выполняется, если дисперсионная среда  $\beta$  является газообразной. В системе, где среда  $\beta$  представлена жидкостью, возможно обратное соотношение  $\gamma_{\alpha\alpha} > \gamma_{\alpha\beta}$ , например, в системах WC—Co, WC—Ni, TiC—Ni. В этих условиях самопроизвольный процесс консолидации наночастиц термодинамически невозможен, а протекает обратный процесс — деконсолидации поликристаллического тела на ансамбль частиц, т. е. самопроизвольное возникновение нанодисперсной системы. Процесс деконсолидации поликристаллического тела может быть изучен при обратном переходе системы (см. рисунок) из конечного в начальное состояние. Изменение свободной энергии этого процесса описывается выражением

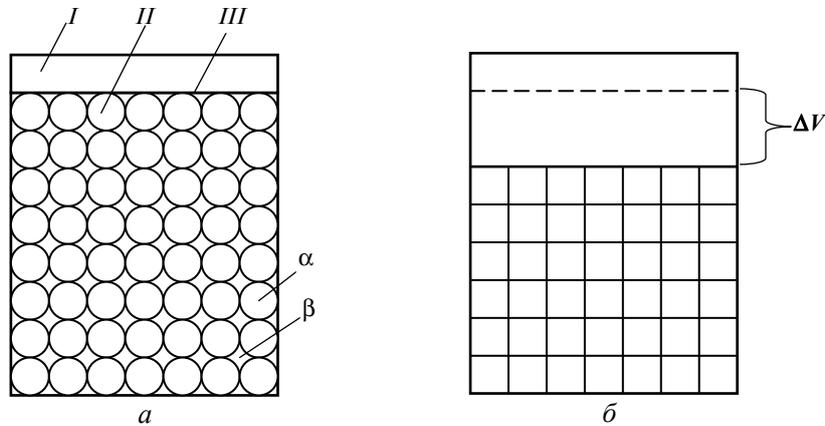
$$\Delta F = \frac{1}{3} (2g\gamma_{\alpha\beta} - \gamma_{\alpha\alpha}) \Delta S_{\alpha\alpha} + \sum_{i=1}^k m_i \Delta\mu_i.$$

Выражение (6) является термодинамическим потенциалом рассматриваемой системы, поэтому давление системы может быть определено согласно

зависимости  $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,m}$ . Это давление назовем давлением усадки  $P_y$ . Что-

бы понять физический смысл давления  $P_y$ , рассмотрим процесс усадки с позиции выполненной системой работы. При переходе системы в конечное состояние произошло перемещение диафрагмы III, в результате чего была выполнена работа  $A = P_y \Delta V_y$ , где  $P_y$  — давление в области II,  $\Delta V_y$  — изменение объема области II. В тоже время изменение свободной энергии системы равно работе, выполненной в изохорно-изотермических условиях. Таким образом,  $A = -\Delta F$ . После соответствующих подстановок и преобразований получили выражение

$$P_y = \frac{1}{3}(2g\gamma_{\alpha\beta} - \gamma_{\alpha\alpha}) \frac{\Delta S_{\alpha\alpha}}{\Delta V_y} - \frac{1}{\Delta V_y} \sum_{i=1}^k m_i \Delta \mu_i. \quad (11)$$



Модель консолидации наночастиц в двухфазной системе твердое тело—подвижная фаза: исходное (а) и конечное (б) состояние системы; α — наночастицы, β — дисперсионная среда.

**Обсуждение результатов.** В соответствии с зависимостью (8) все частицы условно можно разделить на два вида — малые объекты и макрообъекты. Частицы, значения химического потенциала  $\mu$ , которых зависят от их размеров, относятся к малым объектам, а частицы, на значения химических потенциалов которых их размер не оказывает заметного влияния, — к макрообъектам.

Для описания термодинамического состояния частиц второго вида может быть применен метод Дж. В. Гиббса, а первого — Т. Хилла или Л. М. Щербакова [12]. Наночастицы относятся к малым объектам, их размеры находятся в диапазоне значений  $r_{кр} < r < r_{\infty}$ .

В ранее опубликованной работе [13] для частиц второго вида с использованием метода Дж. В. Гиббса были получены следующие значения изменения свободной энергии и давления усадки при консолидации частиц, обладающих свойствами макрофазы:

$$\Delta F = \frac{1}{3}(\gamma_{\alpha\alpha} - 2g\gamma_{\alpha\beta})\Delta S_{\alpha\alpha}; \quad (12)$$

$$\Delta P_y = \frac{1}{3}(2g\gamma_{\alpha\beta} - \gamma_{\alpha\alpha}) \frac{\Delta S_{\alpha\alpha}}{\Delta V}.$$

Сравнение этих выражений с соответствующими выражениями (6) и (11) для наночастиц позволяет заключить, что появление дополнительного слагаемого  $\sum_{i=1}^k m_i \Delta \mu_i$  в (6) и (11) связано с влиянием размеров малого объекта на химические потенциалы компонентов. В связи с этим изменение свободной энергии системы  $\Delta F$  и значения давления усадки  $P_y$  для процесса консолидации наночастиц можно представить как сумму двух слагаемых  $\Delta F = \Delta F_\infty + \Delta F_r$ ,  $P_y = P_y^\infty + P_y^r$ , где  $\Delta F_\infty$  и  $P_y^\infty$  — относятся к макрообъектам, а  $\Delta F_r$  и  $P_y^r$  учитывают влияние малых объектов.

Значение величины  $P_y^\infty$  можно рассчитать по методике [13]. Для расчета значений  $P_y^r$  целесообразно слагаемое  $\sum_{i=1}^k m_i \Delta \mu_i$  заменить выражением (9).

Расчет показывает, что если в области  $II$  (см. рисунок) поместить макрочастицу, например, размером 10 мкм, то в процессе усадки наночастиц размером 10 нм эта частица подвергнется обжатию давлением 0,18 МПа (данные приведены для медного порошка при температуре 1279 К и пористости 20 %). В области  $II$  вокруг частицы 10 мкм образуется поле напряжений, которое может привести к возникновению остаточной пористости и появлению трещин. Эта проблема остается актуальной при использовании наночастиц для формирования матрицы в гетерофазных композиционных материалах, а также при получении градиентных композиционных изделий, в которых имеется область, сформированная из наночастиц, например, размером 5 нм, и область, сформированная из частиц размерами 1—10 мкм.

### Заключение

Выведены термодинамические функции, описывающие процесс консолидации наночастиц в двухфазной дисперсной системе твердое тело—подвижная фаза, а также термодинамические функции, описывающие процессы деконсолидации поликристаллического тела и самопроизвольного образования нанодисперсной системы. Обоснованы критерии, позволяющие определить направление протекания изучаемых процессов. Полученное выражение для давления усадки позволяет рассчитать напряжения, возникающие в объеме гетерофазных композиционных материалов в период консолидации наночастиц.

1. Андриевский Р. А. Нанокompозиты на основе тугоплавких соединений: состояние разработок и перспектива // *Материаловедение*. — 2006. — № 4. — С. 20—27.
2. Андриевский Р. А., Глезер А. М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах // *Физика металлов и материаловедение*. — 1999. — **88**, № 1. — С. 50—73; 2000. — **89**, № 1. — С. 91—112.
3. Андриевский Р. А., Рагуля А. В. *Наноструктурные материалы*. — М.: Академия, 2005. — 192 с.
4. Федоров В. Б., Шоршоров М. Х., Калашников Е. К. и др. К термодинамике дисперсных систем // *Физика и химия обработки материалов*. — 1976. — № 3. — С. 74—81.
5. Шоршоров М. Х. Ультрадисперсное структурное состояние металлических сплавов и соединений и его влияние на фазовые превращения и свойства. — М.: ИМЕТ РАН, 1997. — 150 с.
6. Левинский Ю. В. О термодинамически обоснованном критерии дисперсности металлических порошков // *Материаловедение*. — 2003. — № 7. — С. 15—17.
7. Русанов А. И. Удивительный мир наноструктур // *Журн. общ. химии*. — 2002. — **72**, № 4. — С. 532—549.

8. *Глезер А. М.* Аморфные и нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы // Рос. хим. журн. — 2002. — **46**, № 5. — С. 50—56.
9. *Hill T. L.* Thermodynamics of small systems // J. Chem. Phys. — 1962. — **36**, N 12. — P. 3183—3190.
10. *Русанов А. И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. — Л.: Химия, 1967. — 388 с.
11. *Фольмер М.* Кинетика образования новой фазы. — М.: Наука. — 1986. — 208 с.
12. *Лисовский А. Ф.* О применении термодинамики для исследований наночастиц // Сверхтв. материалы. — 2007. — № 5. — С. 3—30.
13. *Lisovsky A. F.* Thermodynamics of processes of consolidation of an assembly of dispersed particles and deconsolidation of a polycrystalline body // Int. Sci. Sintering. — 2002. — **34**, N 2. — P. 135—142.

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

Поступила 22.06.07