

А. Ф. Лисовский (г. Киев)

**О заполнении поры в нанодисперсной системе твердое тело—жидкость**

*Получены термодинамические функции, описывающие процесс миграции жидкости из поры в объем спеченного тела, доказано существование давления миграции в наноконпозиционном теле и выведено условие равновесия жидкости в поре. Введено понятие критического радиуса поры и предложено выражение для расчета его величины. Все поры, радиус которых больше критического, являются устойчивыми в спеченном теле. Поры, радиус которых меньше критического, заполняются жидкой фазой.*

**Ключевые слова:** термодинамика, нанодисперсная система, пористая, спеченный твердый сплав.

**Введение.** Структура композиционных материалов, состоящих из тугоплавких частиц и легкоплавкой связки, формируется в период жидкофазного спекания. Как правило, после жидкофазного спекания в объеме тела остаются изолированные поры различного размера. Поры являются источником зарождения усталостных трещин, последующее развитие которых приводит к разрушению композиционного изделия в процессе его работы при циклических нагрузках. В связи с этим изучение условий образования и существования пор в композиционных материалах является актуальной проблемой.

В научной литературе имеется ограниченное число публикаций, посвященных исследованию заполнения пор жидкой фазой методами термодинамики. Исследователи *a priori* принимали, что под действием капиллярного давления жидкость должна заполнять поры любого размера. Это положение является справедливым только для определенного класса композиций, состоящих из тугоплавких частиц и легкоплавкой связки. В [1], исходя из соотношения поверхностных энергий, предложено разделить вышеуказанные композиционные материалы на два класса. К первому классу отнесены материалы, которые удовлетворяют следующему условию  $\frac{\gamma_{\text{ТТ}}}{2\gamma_{\text{ТЖ}}} > 1$ , где  $\gamma_{\text{ТТ}}$  и  $\gamma_{\text{ТЖ}}$

соответственно поверхностная энергия на контактных границах твердое тело—твердое тело и твердое тело—жидкость. Такими материалами являются спеченные твердые сплавы WC—Co, WC—Ni, TiC—Co, TiC—Ni, Cr<sub>2</sub>C<sub>3</sub>—Ni и др. Ко второму классу отнесены материалы, удовлетворяющие условию  $\frac{\gamma_{\text{ТТ}}}{2\gamma_{\text{ТЖ}}} \leq 1$ . Композиционные материалы первого класса обладают способностью поглощать металлические расплавы. Движущей силой этого процесса является давление миграции П, которое имеет физический смысл давления всасывания [2].

В [3] доказано, что в материалах первого класса на жидкость в поре действуют две противоположные силы, вызванные капиллярным давлением  $P_k$  и

давлением миграции  $\Pi$ . Первое из них —  $P_k$  стремится заполнить поры жидкостью, которая поступает из композиции, а второе  $\Pi$  стремится всосать жидкость из поры в композицию. Если  $P_k > \Pi$ , то жидкость заполняет пору, если  $P_k < \Pi$ , то пора становится устойчивой в композиции. Равенство давлений  $P_k = \Pi$  является условием механического равновесия жидкой фазы в поре, из которого было получено выражение для критического значения радиуса поры  $R_{кр}$  [3]. Все поры, размер которых  $R > R_{кр}$ , являются устойчивыми в данной композиции, а поры, размер которых  $R < R_{кр}$ , заполняются жидкой фазой.

В композиционных материалах второго класса давление миграции  $\Pi$  отсутствует, поэтому под действием капиллярного давления поры любого размера заполняются жидкостью.

В [3] исследования по заполнению поры жидкостью методами термодинамики были выполнены по методу Дж. В. Гиббса [4]. Метод применим для объектов, в которых объем поверхностного слоя пренебрежимо мал по сравнению с объемом всего объекта. Таким образом, результаты исследований, полученные в [3], справедливы только для грубодисперсных композиционных материалов и не могут быть использованы для нанокomпозитов.

Целью настоящей работы является исследование методами термодинамики условий существования пор и их заполнения жидкостью в нанодисперсных композиционных материалах первого класса.

**Методика исследования.** Объектом исследования является система, состоящая из наночастиц твердой фазы 1, жидкости 2 и поры, заполненной газообразной фазой 3 (рис. 1, а). Система разделена на две области. Область I заполнена жидкостью и частицами, которые образуют скелетную структуру, пронизанную жидкостью, и область II, которая заполнена газообразной фазой 3. Структура в области I моделирует композиционное тело. В этой структуре находится пора. При заполнении поры жидкостью газообразная фаза из поры переносится в область II. Термодинамика не рассматривает механизм и кинетику перехода газообразной фазы в область II.

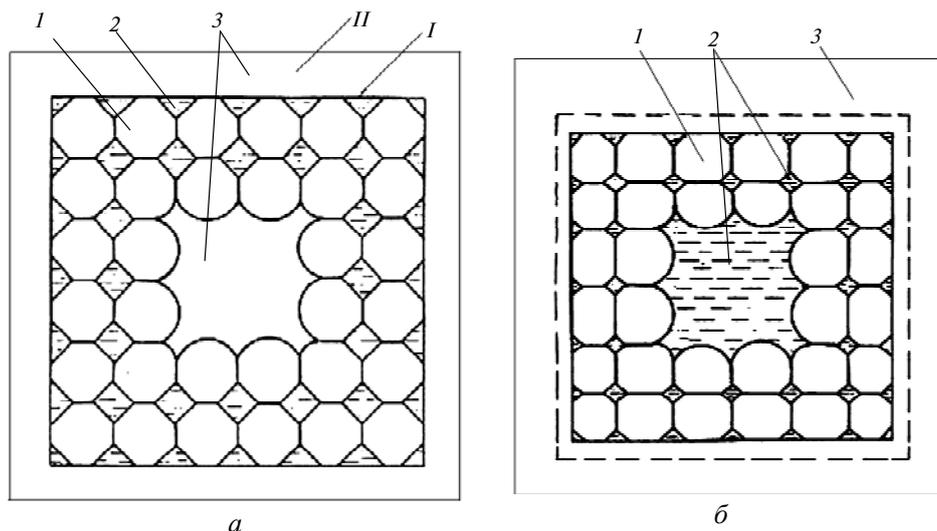


Рис. 1. Модель заполнения поры жидкостью: начальное (а) и конечное (б) состояние системы; I — области, заполненная жидкостью и частицами; II — область, заполненная газообразной фазой; 1 — твердая фаза; 2 — жидкость; 3 — газообразная фаза.

При заполнении поры жидкость мигрирует из объема скелетной структуры в пору, а при образовании поры — в обратном направлении. Таким образом, при заполнении поры центральное место занимает процесс миграции жидкости в объеме спеченного тела. Термодинамика миграции жидкости достаточно хорошо изучена для грубодисперсных структурированных систем твердое тело—жидкость [2], а применительно к нанодисперсным системам какие-либо данные отсутствуют. С учетом вышеизложенного на первом этапе проведем исследование процесса миграции жидкости в нанодисперсной системе твердое тело—жидкость и определим выражение для давления миграции  $\Pi$  применительно к этим системам.

Для определения условий существования пор, определения критического размера поры  $R_{кр}$  в нанодисперсной системе воспользуемся методологией, изложенной в [3], а именно, соотношением давления капиллярного  $P_k$  в поре и давления миграции  $\Pi$  в композиции.

В наночастицах объем поверхностного слоя соизмерим с объемом всей частицы. По этому признаку с позиций термодинамики наночастицы относятся к малым объектам. Одним из эффективных термодинамических методов исследования малых объектов является метод Т. Хилла [5]. Автор [5] применил термодинамику 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 [6]

$$d(nu) = Td(n\eta) - Pd(nv) + \sum \mu_i d(nm_i) + \Lambda dn, \quad (1)$$

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 изменяется энергия ансамбля частиц при изменении их размеров. Автор [6] 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), получим 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 термодинамики миграции жидкой фазы в нанодисперсной системе твердое тело—жидкость использован метод Т. Хилла.

**Механическое равновесие жидкости в поре.** Для получения выражения давления миграции  $\Pi$  в нанодисперсной системе проведем исследование процесса миграции жидкости в вышеуказанной системе.

Рассмотрим систему, состоящую из  $n$  наночастиц, которые обозначим как фазу  $\alpha$ , и жидкости  $\beta$  (рис. 2). В исходном состоянии (см. рис. 2, *a*) жидкость находится в области  $I$ , а наночастицы сосредоточены в области  $II$  системы. Области  $I$  и  $II$  разделены диафрагмой  $III$ , проницаемой для фазы  $\beta$ . В результате процесса миграции жидкости из области  $I$  в  $II$  система перешла в конечное состояние (см. рис. 2, *б*), в котором область  $II$  состоит из частиц  $\alpha$  и жидкости, при этом 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. В начальном состоянии системы для фазы  $\alpha$  термодинамический потенциал Гиббса описывается следующим выражением:

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

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

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

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

Для фазы  $\beta$  имеем

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

Согласно исследованиям [7, стр. 167], в условиях равновесия химический потенциал компонента  $i$  частицы не равен химическому потенциалу компонента  $i$  в окружающей частицу среде, их взаимосвязь описывается выражением

$$\mu_r = \mu_\infty + \frac{2\gamma}{3r} v_m ,$$

где  $\mu_r$  и  $\mu_\infty$  — химические потенциалы компонента  $i$  в частице радиусом  $r$  и в окружающей среде соответственно,  $v_m$  — объем одной молекулы компонента  $i$ .

С учетом этого выражения потенциал Гиббса системы в начальном состоянии определяется выражением

$$G' = \frac{1}{3}\gamma_{\alpha\alpha}S_{\alpha\alpha} + \sum_{i=1}^k (m_i^\alpha \mu_i^\beta)' + \frac{2}{3} \frac{\gamma_{\alpha\alpha}}{r} \sum_{i=1}^k (m_i^\alpha v_i^m)' + \sum_{i=1}^k (m_i^\beta \mu_i^\beta)'.$$

В конечном состоянии имеем

$$G'' = \frac{1}{3}\gamma_{\alpha\beta}S_{\alpha\beta} + \sum_{i=1}^k (m_i^\alpha \mu_i^\beta)'' + \frac{2}{3} \frac{\gamma_{\alpha\beta}}{r} \sum_{i=1}^k (m_i^\alpha v_i^m)'' + \sum_{i=1}^k (m_i^\beta \mu_i^\beta)''.$$

Изменение потенциала Гиббса при переходе системы из начального состояния в конечное может быть представлено следующим образом:

$$\begin{aligned} \Delta G = G'' - G' = & -\frac{1}{3}\gamma_{\alpha\alpha}S_{\alpha\alpha} + \frac{1}{3}\gamma_{\alpha\beta}S_{\alpha\beta} - \frac{2}{3} \frac{\gamma_{\alpha\alpha}}{r} \sum_{i=1}^k (m_i^\alpha v_i^m)' + \frac{2}{3} \frac{\gamma_{\alpha\beta}}{r} \sum_{i=1}^k (m_i^\alpha v_i^m)'' - \\ & - \sum_{i=1}^k (m_i^\alpha \mu_i^\beta)' + \sum_{i=1}^k (m_i^\alpha \mu_i^\beta)'' - \sum_{i=1}^k (m_i^\beta \mu_i^\beta)' + \sum_{i=1}^k (m_i^\beta \mu_i^\beta)'' . \end{aligned}$$

Если при переходе системы из начального в конечное состояние изменением концентрации компонента  $i$  в  $\beta$ -фазе можно пренебречь, то  $(\mu_i^\beta)' \approx (\mu_i^\beta)''$ , при этом  $(m_i^\alpha)' \approx (m_i^\alpha)''$ ,  $(m_i^\beta)' \approx (m_i^\beta)''$ . Кроме того,  $S_{\alpha\beta} = 2gS_{\alpha\alpha}$ , где  $g$  — коэффициент, учитывающий изменение геометрической формы частицы при переходе системы в конечное состояние. С учетом этих ограничений и равенств (3) получим

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

Сумма  $\sum_{i=1}^k m_i^\alpha v_i^m = V_\alpha$ , если принять, что в начальном состоянии частицы

имели сферическую форму, то  $\frac{V_\alpha}{r} = \frac{S_{\alpha\beta}}{3} = \frac{2}{3}gS_{\alpha\alpha}$ . С учетом этого равенства имеем

$$\Delta G = \frac{1}{9}[10g\gamma_{\alpha\beta} - (3 + 4g)\gamma_{\alpha\alpha}]S_{\alpha\alpha} . \quad (5)$$

Для простоты изложения конечное состояние системы, указанное на рис. 2, 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  $S_{\alpha\alpha}$ . Для этих условий выражение (5) примет вид

$$\Delta G = \frac{1}{9}[10g\gamma_{\alpha\beta} - (3 + 4g)\gamma_{\alpha\alpha}]\Delta S_{\alpha\alpha} . \quad (6)$$

Изменение свободной энергии  $F$  системы описывается выражением

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

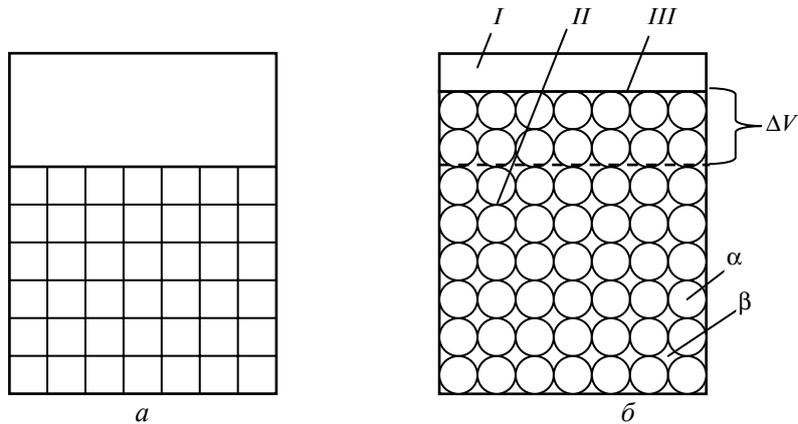


Рис. 2. Модель миграции жидкости в двухфазной системе твердое тело—жидкая фаза: исходное (а) и конечное (б) состояние системы;  $\alpha$  — наночастицы;  $\beta$  — жидкость; I — область, заполненная только жидкостью; II — область, заполненная частицами и жидкостью; III — диафрагма.

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  $F$  получим

$$\Delta F = \frac{1}{3} S_{\alpha\alpha} (2g\gamma_{\alpha\beta} - \gamma_{\alpha\alpha}) + \frac{2}{3r} (\gamma_{\alpha\beta} - \gamma_{\alpha\alpha}) \sum_{i=1}^k m_i^{\alpha} v_i^m. \quad (7)$$

Из выражения (6) следует, что процесс миграции будет проходить самопроизвольно при  $(3 + 4g)\gamma_{\alpha\alpha} > 10g\gamma_{\alpha\beta}$ , например в композициях WC—Co, WC—Ni, TiC—Ni.

Выражение (7) 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 миграции  $\Pi$ .

Чтобы понять физический смысл давления  $\Pi$ , рассмотрим процесс миграции с позиции выполненной системой работы. При переходе системы в конечное состояние произошло перемещение диафрагмы III, в результате чего была выполнена работа  $A = \Pi\Delta V$ , где  $\Pi$  — давление в области II,  $\Delta V$  — изменение объема в этой области. В то же время, изменение свободной энергии системы равно работе, которую она выполнила в изохорно-изотермических условиях. Таким образом,  $A = -\Delta F$ . После соответствующих подстановок и преобразований получим

$$\Pi = \frac{1}{3} \frac{S_{\alpha\alpha}}{\Delta V} (\gamma_{\alpha\alpha} - 2g\gamma_{\alpha\beta}) + \frac{2}{3r} \frac{1}{\Delta V} (\gamma_{\alpha\alpha} - \gamma_{\alpha\beta}) \sum_{i=1}^k m_i^{\alpha} v_i^m. \quad (8)$$

В ранее опубликованной работе [3] для грубодисперсной системы с использованием метода Дж. В. Гиббса было получено следующее выражение давления миграции:

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

Сравнение этого выражения с соответствующим выражением (8) для наносистемы позволяет заключить, что появление дополнительного слагаемого в выражении (8) связано с влиянием размеров малого объекта на химические потенциалы компонентов. В связи с этим значение давления миграции  $\Pi$  для нанодисперсной системы можно представить как сумму двух слагаемых  $\Pi = \Pi^\infty + \Pi'$ , где  $\Pi^\infty$  — относится к грубодисперсным системам, а  $\Pi'$  учитывает влияние размеров малых объектов, т. е. наночастиц.

Величина капиллярного давления в поре (см. рис. 1) описывается известным выражением

$$P_k = \frac{k\gamma_{13}}{R} \cos \theta, \quad (9)$$

где  $R$  — радиус поры,  $\theta$  — краевой угол смачивания,  $k$  — коэффициент, учитывающий геометрическую форму поры, для сферической поры  $k = 2$ .

Равенство давлений миграции  $\Pi$  и капиллярного давления  $P_k$  определяет условие механического равновесия жидкости в поре. Для модели композиционного тела, представленной на рис. 1, имеем

$$\frac{k\gamma_{13}}{R_{кр}} \cos \theta = \frac{1}{3} \frac{S_{\alpha\alpha}}{\Delta V} (\gamma_{\alpha\alpha} - 2g\gamma_{\alpha\beta}) + \frac{2}{3r} \frac{1}{\Delta V} (\gamma_{\alpha\alpha} - \gamma_{\alpha\beta}) \sum_{i=1}^k m_i^\alpha v_i^m. \quad (10)$$

Из (10) можно получить выражение для определения критического радиуса поры. Анализ выражения (10) показывает, что на значение величины  $R_{кр}$  оказывают влияние величины поверхностных натяжений  $\gamma_{13}$ ,  $\gamma_{11}$ ,  $\gamma_{12}$ . Присутствие в композиции поверхностно-активных веществ, которые уменьшают значения поверхностного натяжения  $\gamma_{13}$ , способствует появлению более мелких пор. Примеси, уменьшающие значения поверхностного натяжения  $\gamma_{11}$ , сдвигают значения  $R_{кр}$  в сторону его увеличения.

В настоящее время отсутствуют надежные методики определения значений поверхностного натяжения на контактных поверхностях твердое тело—твердое тело и межфазных твердое тело—жидкость. В связи с этим непосредственный расчет значений  $R_{кр}$  из выражения (10) связан с определенными трудностями. Тем не менее, автор настоящего исследования провел оценочный расчет значения  $R_{кр}$  для спеченного твердого сплава WC—6Co. С целью упрощения расчета в выражении (10) пренебрег последним слагаемым, а давление миграции  $\Pi$  определил по методике, изложенной в [2], капиллярное давление в сферической поре вычислил по формуле (9).

Расчет критического радиуса поры был проведен для твердого сплава WC—6Co, который имел частицы WC радиусом 50 нм и был нагрет до температуры 1400 °С. При этой температуре сплав состоит из частиц карбида WC и расплава кобальта, насыщенного вольфрамом и углеродом. Поверхностное натяжение расплава кобальта принято равным 1,55 Н/м [8]. Краевой угол смачивания частиц WC расплавом кобальта в системе WC—Co равен нулю [9].

Согласно расчетам автора, в рассмотренном сплаве величина радиуса  $R_{кр} \approx 150$  нм. Это значение завышено, потому что в расчетах последний член в зависимости (10) не был учтен. Тем не менее, из полученных данных следует, что даже при абсолютной чистоте твердосплавной смеси WC—6Co в спеченном изделии устойчивыми будут поры в широком диапазоне размеров,

вплоть до величины порядка 100—150 нм. Таким образом, проблема получения беспористых нанокomпозиций первого класса является трудной и требует специальных технологических приемов.

### **Выводы**

В нанодисперсных композиционных материалах первого класса после жидкофазного спекания образуются устойчивые поры.

Условием механического равновесия жидкости в поре является равенство капиллярного давления и давления миграции в нанокomпозиции.

Предложено выражение для определения критического радиуса поры  $R_{кр}$  и показано, что все поры, радиус которых больше  $R_{кр}$ , являются устойчивыми в композиционном материале, а поры, радиус которых меньше  $R_{кр}$ , заполняются жидкостью.

Величина  $R_{кр}$  поры зависит от значения поверхностных натяжений на межфазных и контактных поверхностях. Поверхностно-активные вещества, снижающие поверхностное натяжение на границе твердое тело—жидкость, вызывают уменьшение значения  $R_{кр}$  и способствуют появлению более мелких пор. Поверхностно-активные вещества, которые снижают поверхностное натяжение на контактной границе твердое тело—твердое тело, способствуют увеличению значений  $R_{кр}$ .

1. *Lisovsky A. F.* Formation of nonequilibrium dihedral angles in composite materials // *Int. J. Powder Metall.* — 1990. — **26**, N 1. — P. 45—49.
2. *Лисовский А. Ф.* Миграция расплавов металлов в спеченных композиционных телах. — Киев: Наук. думка, 1984. — 256 с.
3. *Lisovsky A. F.* Thermodynamics of isolated pores filling with liquid in sintered composite materials // *Metall. Mater. Trans. A.* — 1994. — **25**. — P. 733—740.
4. *Гиббс Дж. В.* Термодинамические работы. — М.: Гостехиздат, 1950. — 492 с.
5. *Hill T. L.* Thermodynamics of small systems // *J. Chem. Phys.* — 1962. — **36**, N 12. — P. 3183—3190.
6. *Русанов А. И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. — Л.: Химия, 1967. — 388 с.
7. *Петров Ю. М.* Кластеры и малые частицы. — М.: Наука. — 1986. — 367 с.
8. *Туманов В. И., Функе В. Ф., Беленькая Л. И., Усольцева Л. Г.* Влияние легирования на поверхностное натяжение металлов группы железа // *Изв. АН СССР, ОТН. Металлургия и топливо.* — 1962. — № 6. — С. 43—48.
9. *Чапорова И. Н., Чернявский К. С.* Структура спеченных твердых сплавов. — М.: Металлургия, 1975. — 248 с.

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

Поступила 15.11.07