

А. Ф. Лисовский (г. Киев)

Об устойчивости жидких прослоек в нанодисперсных композиционных материалах

Проведено термодинамическое исследование процесса ухода жидкости из плоского капилляра, расположенного в нанодисперсном композиционном теле, в его объем. Получено выражение для изменения свободной энергии Гиббса нанодисперсной системы при протекании этого процесса. Определены условия, в которых прослойки жидкости являются устойчивыми в объеме композиционного тела или неустойчивыми. Определены классы композиционных материалов, в которых прослойки жидкости независимо от размера тугоплавких частиц устойчивы, а также композиционные материалы, в которых прослойки жидкости неустойчивы.

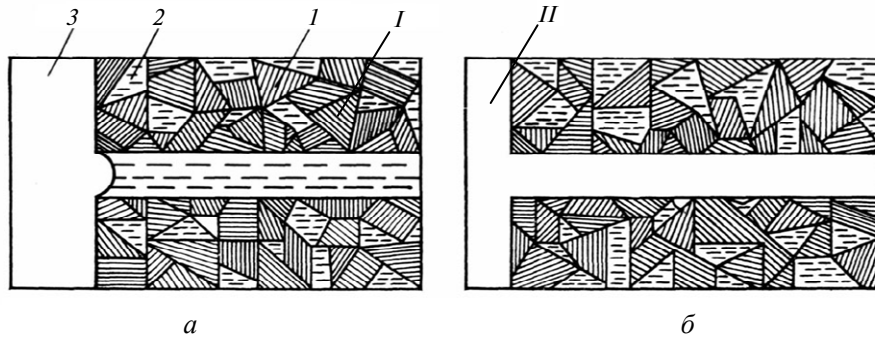
Ключевые слова: термодинамика, жидкие прослойки, нанодисперсное тело.

Введение. Предметом настоящего исследования являются композиционные материалы, состоящие из дисперсных тугоплавких частиц и легкоплавкой связки. К таким композициям относятся спеченные твердые сплавы WC—Co, WC—Ni, Cr₃C₂—Ni, контактные материалы, гетерофазные материалы конструкционного назначения и др. Их структура формируется в период жидкофазного спекания, после завершения которого материалы представляют структурированную дисперсную систему твердое тело—жидкость.

Проблема устойчивости жидких прослоек в таких системах имеет важное значение для разработки ряда передовых технологий — капиллярной сварки [1], формирования мезоструктур [2], армирования металлическими волокнами композиционных материалов и т. п. Применительно к композиционным материалам на мезо- и микроуровне задача устойчивости жидких прослоек в композиционных материалах автором решена методом классической термодинамики [3, 4]. Однако результаты этих исследований не могут быть использованы применительно к нанодисперсным системам. В связи с этим целью настоящей работы было определение условий, в которых жидкие прослойки являются устойчивыми в нанодисперсных системах твердое тело—жидкость.

Методика исследований. Термодинамические исследования были выполнены на модели системы, предложенной автором в [3]. В начальном состоянии система имела область I, заполненную наночастицами и жидкостью (рисунок, а). Частицы образовали тугоплавкий скелет, пронизанный жидкостью. В области I находился плоский капилляр, заполненный жидкостью. Область II системы заполнена исключительно газообразной фазой. В конечном состоянии системы (рисунок, б) жидкость из плоского капилляра мигрировала в объем композиционного тела, при этом капилляр обнажился и его заполнила газообразная фаза. В процессе миграции жидкости из капилляра в

объем композиции произошла перегруппировка тугоплавких частиц, уменьшилась площадь контактной поверхности твердое тело—твердое тело (S_{11}), увеличилась площадь межфазной поверхности твердое тело—жидкость (S_{12}), в капилляре образовались межфазные поверхности —твердое тело—газ (S_{13}) и твердое тело—жидкость (S_{23}). Процесс обнажения капилляра провели при постоянных температуре и давлении системы. В этих условиях характеристической функцией, описывающей состояние системы, является свободная энергия Гиббса G .



Модель дисперсной системы в исходном (а) и конечном (б) состояниях: наночастицы (1), жидкость (2), газообразная фаза (3); I — композиционное тело, II — область, заполненная газообразной фазой.

Результаты исследований. На систему накладываем следующие ограничения:

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

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

где T — температура, m — количество i -го компонента, индексы 1, 2, 3, 11, 12, 13, 23 указывают, что обозначенные ими величины относятся к соответствующей фазе, контактной или межфазной поверхности.

Ограничение (1, а) указывает, что в системе отсутствуют температурные градиенты. Система состоит из независимых компонентов, которые могут перераспределяться между фазами (1, б). Кроме того, принимаем, что система монодисперсна, размер частиц сохраняется постоянным, при этом в процессе миграции жидкости допускается изменение их геометрической формы, размер и форма капилляра не изменяются.

Изменение свободной энергии Гиббса ΔG системы при ее переходе из начального в конечное состояние может быть представлено как сумма изменения свободной энергии ΔG_M процесса миграции жидкости из капилляра в композицию и изменения свободной энергии ΔG_K процесса обнажения капилляра: $\Delta G = \Delta G_M + \Delta G_K$.

Термодинамическое исследование процесса миграции жидкости в нанодисперсной системе выполнено автором в [5]. Изменение свободной энергии этого процесса описывается выражением

$$\begin{aligned} \Delta G_M = & \frac{1}{3}(2g_1\gamma_{12} - \gamma_{11})\Delta S_{11} + \frac{2}{3} \frac{\gamma_{12}}{r} \sum_{i=1}^k (m_i^1 v_i^m)'' - \frac{2}{3} \frac{\gamma_{11}}{r} \sum_{i=1}^k (m_i^1 v_i^m)' + \\ & + \sum_{i=1}^k (m_i^1 \mu_i^1)'' - \sum_{i=1}^k (m_i^1 \mu_i^1)' + \sum_{i=1}^k (m_i^2 \mu_i^2)'' - \sum_{i=1}^k (m_i^2 \mu_i^2)', \end{aligned} \quad (2)$$

где g_1 — коэффициент, учитывающий изменение геометрической формы частиц; γ — поверхностное натяжение; ΔS_{11} — изменение площади контактной поверхности $l-l$; μ — химический потенциал; r — радиус наночастицы; v^m — объем одной молекулы компонента i ; k — число компонентов в системе; индексы (') и (") указывают, что обозначенные ими величины относятся к начальному и конечному состоянию системы соответственно.

Для термодинамического описания процесса обнажения капилляра воспользуемся методом Дж. В. Гиббса:

$$\Delta G_k = S_{13}\gamma_{13} + S_{23}\gamma_{23} - S_{12}\gamma_{12} + \sum_{i=1}^k m_i^{(2)}\Delta\mu_i^{(2)} + \sum_{i=1}^k \mu_i^{(2)}\Delta m_i^{(2)} + \sum_{i=1}^k m_i^{(3)}\Delta\mu_i^{(3)} + \sum_{i=1}^k \mu_i^{(3)}\Delta m_i^{(3)}. \quad (3)$$

В выражении (3) $S_{12} = S_{13}$, $S_{23} = S_k u$, $S_{13} = S_k(1-u)$, где u — доля поверхности капилляра, занятая жидкой фазой, S_k — общая площадь поверхности капилляра.

Отметим, что в соответствии с основной теоремой стереологии доля поверхности, занятая фазой, равна объемной доле этой фазы, следовательно, u — это объемное содержание жидкой фазы в композиции.

Общую площадь поверхности капилляра S_k выразим через его объем V_k и толщину d_k : $S_k = g_k \frac{V_k}{d_k}$, где g_k — коэффициент формы капилляра.

Приняв во внимание, что $\gamma_{13} - \gamma_{12} = \gamma_{23} \cos \theta$, где θ — краевой угол смачивания, а также вышеуказанные равенства, выражение (3) преобразуем к виду

$$\Delta G_k = \frac{V_k}{d_k} g_k \gamma_{23} [(1-u) \cos \theta + u] + \sum_{i=1}^k m_i^{(2)}\Delta\mu_i^{(2)} + \sum_{i=1}^k \mu_i^{(2)}\Delta m_i^{(2)} + \sum_{i=1}^k m_i^{(3)}\Delta\mu_i^{(3)} + \sum_{i=1}^k \mu_i^{(3)}\Delta m_i^{(3)}. \quad (4)$$

Поверхность капилляра состоит из чередующихся участков твердой и жидкой фаз. Косинус краевого угла смачивания θ_1 такой поверхности определяется выражением [6]

$$\cos \theta_1 = u + (1-u) \cos \theta.$$

С учетом вышеизложенного, выражение (4) представим следующим образом:

$$\Delta G_k = \frac{V_k}{d_k} g_k \gamma_{23} \cos \theta_1 + \sum_{i=1}^k m_i^{(2)}\Delta\mu_i^{(2)} + \sum_{i=1}^k \mu_i^{(2)}\Delta m_i^{(2)} + \sum_{i=1}^k m_i^{(3)}\Delta\mu_i^{(3)} + \sum_{i=1}^k \mu_i^{(3)}\Delta m_i^{(3)}.$$

Изменение свободной энергии Гиббса ΔG системы при обнажении капилляра имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \Delta G = \Delta G_m + \Delta G_k = & \frac{1}{3}(2g_1\gamma_{12} - \gamma_{11})\Delta S_{11} + \frac{V_k}{d_k} g_k \gamma_{23} \cos \theta_1 + \frac{2}{3} \frac{\gamma_{12}}{r} \sum_{i=1}^k (m_i^1 v_i^m)'' - \\ & - \frac{2}{3} \frac{\gamma_{11}}{r} \sum_{i=1}^k (m_i^1 v_i^m)' + \sum_{i=1}^k (m_i^1 \mu_i^2)'' - \sum_{i=1}^k (m_i^1 \mu_i^2)' + \sum_{i=1}^k (m_i^2 \mu_i^2)'' - \sum_{i=1}^k (m_i^2 \mu_i^2)' + \\ & + \sum_{i=1}^k m_i^{(2)}\Delta\mu_i^{(2)} + \sum_{i=1}^k \mu_i^{(2)}\Delta m_i^{(2)} + \sum_{i=1}^k m_i^{(3)}\Delta\mu_i^{(3)} + \sum_{i=1}^k \mu_i^{(3)}\Delta m_i^{(3)}. \end{aligned} \quad (5)$$

Принимаем, что в конечном состоянии в системе завершились процессы диффузии, адсорбции, растворения и т. п., т. е. установилось химическое равновесие: $\mu_2 = \mu_3 = \mu_{12} = \mu_{11} = \mu_{23} = \mu_{13}$. Отметим, что в состоянии равновесия химический потенциал компонента наночастицы не равен химическому потенциалу компонента в окружающей частицу макрофазе [7]. С учетом вышеуказанных равенств химических потенциалов и ограничения (1, б) выражение (5) преобразуем к виду

$$\Delta G = \frac{1}{3}(2\gamma_{12} - \gamma_{11})\Delta S_{11} + \frac{V_k}{d_k} g_k \gamma_{23} \cos \theta_1 + \frac{2}{3} \frac{\gamma_{12}}{r} \sum_{i=1}^k (m_i^1 v_i^m)^n - \frac{2}{3} \frac{\gamma_{11}}{r} \sum_{i=1}^k (m_i^1 v_i^m)' . \quad (6)$$

Если в процессе обнажения капилляра изменением количества компонентов в твердой фазе можно пренебречь, то выражение (6) представим следующим образом:

$$\Delta G = \frac{1}{3}(2\gamma_{12} - \gamma_{11})\Delta S_{11} + \frac{2}{3r}(\gamma_{12} - \gamma_{11}) \sum_{i=1}^k m_i^1 v_i^m + \frac{V_k}{d_k} g_k \gamma_{23} \cos \theta_1 . \quad (7)$$

Обсуждение результатов. В выражении (7) первое и второе слагаемое описывают энергетические изменения, которые произошли в системе в процессе миграции жидкости в композицию, а третье слагаемое — в процессе обнажения капилляра. Согласно принятым условиям, в капилляре находится жидкость, идентичная по составу жидкости в композиции. Эта жидкость хорошо смачивает стенки капилляра, т. е. $\cos \theta > 0$ и, соответственно, $\cos \theta_1 > 0$. Таким образом, третье слагаемое в (7) всегда положительно. Если $\gamma_{11} < \gamma_{12}$, то первое и второе слагаемое также положительны, следовательно $\Delta G > 0$. В этих условиях процесс обнажения капилляра термодинамически невозможен, а жидкие прослойки являются устойчивыми в нанокomпозиционном материале независимо от размера тугоплавких частиц. При $\gamma_{11} > 2\gamma_{12}$ первое и второе слагаемые отрицательны и значение величины ΔG определяется соотношением этих слагаемых и третьего:

$\Delta G < 0$, если абсолютные значения

$$\left[\frac{1}{3}(2\gamma_{12} - \gamma_{11})\Delta S_{11} + \frac{2}{3r}(\gamma_{12} - \gamma_{11}) \sum_{i=1}^k m_i^1 v_i^m \right] > \frac{V_k}{d_k} g_k \gamma_{23} \cos \theta_1 ; \quad (8, а)$$

$\Delta G > 0$, если абсолютные значения

$$\left[\frac{1}{3}(2\gamma_{12} - \gamma_{11})\Delta S_{11} + \frac{2}{3r}(\gamma_{12} - \gamma_{11}) \sum_{i=1}^k m_i^1 v_i^m \right] < \frac{V_k}{d_k} g_k \gamma_{23} \cos \theta_1 ; \quad (8, б)$$

$\Delta G = 0$ при условии

$$\left[\frac{1}{3}(2\gamma_{12} - \gamma_{11})\Delta S_{11} + \frac{2}{3r}(\gamma_{12} - \gamma_{11}) \sum_{i=1}^k m_i^1 v_i^m \right] = \frac{V_k}{d_k} g_k \gamma_{23} \cos \theta_1 . \quad (8, в)$$

Когда условие (8, б) выполняется, то жидкие прослойки любого размера устойчивы, а при выполнении (8, а) — неустойчивы. При условии (8, а) капилляр обнажается, на место жидкой фазы поступает газообразная. Для грубодисперсных систем условия (8, а) и (8, б) имеют следующий вид:

$$\Delta G < 0, \text{ если } \frac{1}{3}(2\gamma_{12} - \gamma_{11})\Delta S_{11} > \frac{V_k}{d_k} g_k \gamma_{23} \cos \theta_1 ; \quad (9, а)$$

$$\Delta G > 0, \text{ если } \frac{1}{3}(2\gamma_{12} - \gamma_{11})\Delta S_{11} < \frac{V_k}{d_k} g_k \gamma_{23} \cos \theta_1 . \quad (9, б)$$

Сопоставление условий (8, а), (8, б) и (9, а), (9, б) показывает, что переход от грубодисперсных систем к нанодисперсным ужесточает существование жидких прослоек в композиционных материалах, для которых справедливо неравенство $\gamma_{11} > \gamma_{12}$. Анализ выражений (5), (7), (8, а), (8, б) показывает, что при определении условий устойчивости жидких прослоек особое место занимают значения поверхностных энергий на контактной (твердое тело—твердое тело) и межфазной (твердое тело—жидкость) границах.

В [8] обосновано существование двух классов композиционных материалов, состоящих из тугоплавких частиц и легкоплавкой связки. К первому классу отнесены материалы, у которых $\gamma_{11} > 2\gamma_{12}$, а ко второму — $\gamma_{11} \leq 2\gamma_{12}$. Отличительной особенностью композиционных материалов первого класса является то, что тугоплавкие частицы в них образуют неравновесные двугранные углы. В связи с этим, межфазные поверхностные силы, действующие на границах твердое тело — твердое тело и твердое тело—жидкость, неуравновешены. Эти композиции обладают свойством поглощать жидкие металлы, в них существует давление миграции, которое имеет смысл давления высасывания [9]. Под действием этого давления жидкость мигрирует из капилляра в композицию. Если в капилляре давление p_k больше давления миграции Π , то жидкая прослойка устойчива, при $\Pi > p_k$ — неустойчива. Уменьшение размера частиц и переход системы в нанодисперсное состояние ведет к увеличению давления миграции Π , в результате чего неустойчивыми становятся более тонкие прослойки жидкости. К материалам первого класса относятся композиции WC—Co, WC—Ni, TiC—Co, TiC—Ni, Cr₃C₂—Ni, WC—(Ti,W)C—Co и т. п.

Равенство давлений $\Pi = p_k$ является условием механического равновесия жидкости в капилляре и в объеме композиции. Из этого равенства можно найти критический размер d_k^{kp} . При значениях толщины капилляра $d < d_k^{kp}$ жидкие прослойки устойчивы, при $d > d_k^{kp}$ — неустойчивы. Необходимо отметить, что критический размер капилляра d_k^{kp} можно также найти из условия (8, в).

В реальных условиях в процессе миграции жидкости из капилляра в композиционное тело происходит увеличение размеров наночастиц. Это явление необходимо учитывать при оценке свободной энергии Гиббса в конечном состоянии системы. Для этого при описании конечного состояния системы вместо значения r достаточно использовать новое значение величины радиуса R наночастицы.

Выражение давления миграции для наноконпозиционных материалов имеет следующий вид [5]:

$$\Pi = \frac{1}{3} \frac{\Delta S_{11}}{\Delta V} (\gamma_{11} - 2g\gamma_{12}) + \frac{2}{3r} \frac{1}{\Delta V} (\gamma_{11} - \gamma_{12}) \sum_{i=1}^k m_i^1 v_i^m . \quad (10)$$

Для расчета давления миграции в композиции WC—6Co, (94 % (по массе) WC, 6 % (по массе) Co) в выражении (10) пренебрегли вторым слагаемым, а первое преобразовали согласно методике [9]. В результате этих преобразований получили приближенную формулу для расчета значений Π :

$$\Pi = BS_v \left(\frac{1-u}{u} \right)^{\frac{1}{3}} , \quad (11)$$

где $B = \frac{K}{3}(\gamma_{11} - 2g_1\gamma_{12})$, K — коэффициент, учитывающий геометрическую форму частиц и полостей, образованных ими, S_v — удельная поверхность тугоплавких частиц. Для спеченных твердых сплавов WC—Co коэффициент $B = 0,11$ Дж/м² [9]. Расчет по формуле (11) показал, что в композиции WC—6Co с радиусом частиц 10 нм давление миграции составляет ~ 100 МПа. С учетом принятых выше упрощений это значение занижено, тем не менее, оно дает представление о давлении Π , которое существует в нанокompозиции WC—6Co.

Чтобы рассчитать капиллярное давление, воспользовались известным выражением $p_k = \frac{2\gamma_{23} \cos \theta_1}{d_k}$. Для композиции WC—6Co поверхностное натяжение расплава кобальта при температуре 1400 °С равно 1,55 Н/м [10], а краевой угол смачивания $\theta = 0$ [11]. Подставив полученные данные в условие механического равновесия жидкости $\Pi = p_k$, нашли, что в рассмотренной композиции при температуре 1400 °С величина критического размера прослойки расплава кобальта $d_k^{kp} \approx 31$ нм. Все прослойки расплава кобальта, толщина которых больше 31 нм, неустойчивы, т. е. капилляры, имеющие размеры $d_k^{kp} > 31$ нм, не заполняются жидкостью. Из этих данных следует, что для осуществления капиллярной сварки наноструктурных твердых сплавов шероховатость, волнистость и непараллельность соединяемых поверхностей не должны превышать величину $0,5 d_k^{kp}$, т. е. 15 нм.

В композиционных материалах второго класса ($\gamma_{11} \leq 2 \gamma_{12}$) тугоплавкие частицы образуют равновесные двугранные углы, жидкая фаза находится в механическом равновесии с тугоплавким скелетом, давление миграции Π отсутствует. В связи с этим, независимо от размера тугоплавких частиц, как в грубодисперсных, так и в нанодисперсных композиционных материалах жидкие прослойки любой толщины являются устойчивыми. К материалам второго класса относятся композиции W—Ag, WC—Cu, Cr₃C₂—Cu, Ni—Pb и др.

При выводе выражений (5) и (7) принимали, что в изучаемой системе наносвойствами обладает только твердая фаза 1, а жидкая 2 и газообразная 3 обладают свойствами неограниченных макрофаз. Если в дисперсной системе наносвойствами обладает также и жидкая фаза 2, то при термодинамическом исследовании такой системы к изучению фазы 2 необходимо применить метод Л. М. Щербакова [12].

Выводы

Проведено термодинамическое исследование процесса ухода жидкости из плоского капилляра в объем нанодисперсного композиционного тела. Получено выражение для изменения свободной энергии Гиббса при протекании этого процесса и на его основе определены условия, в которых жидкие прослойки являются устойчивыми. Установлено, что в композиционных материалах, у которых $\gamma_{11} < \gamma_{12}$, независимо от дисперсности тугоплавких частиц жидкие прослойки любой толщины устойчивы. В композиционных материалах, у которых $\gamma_{11} > 2\gamma_{12}$, в зависимости от соотношения давление миграции Π и капиллярного давления p_k жидкие прослойки устойчивы, если $p_k > \Pi$, и неустойчивы при $p_k < \Pi$. В этих композиционных материалах уменьшение размера тугоплавких частиц и переход системы из микро- в нанодисперсное

состояние ведет к созданию условий, в которых жидкие прослойки неустойчивы.

1. *Бондаренко В. П., Лисовский А. Ф.* Капиллярная сварка спеченных твердых сплавов // Порошк. металлургия. — 1973. — № 8. — С. 28—33.
2. *Лисовский А. Ф.* Формирование мезоструктур в спеченных твердых сплавах // Там же. — 2001. — № 1—2. — С. 91—99.
3. *Лисовский А. Ф.* Устойчивость жидких металлических прослоек в процессе спекания гетерофазных композиций. I. Двухфазные системы // Там же. — 1991. — № 1. — С. 11—17.
4. *Лисовский А. Ф.* Устойчивость жидких металлических прослоек в процессе спекания гетерофазных композиций. II. Трехфазные системы // Там же. — 1991. — № 3. — С. 20—22.
5. *Lisovskii A. F.* On the filling of a pore in a solid—liquid nanodispersed system // J. Superhard Materials. — 2008. — **30**, N 5. — P. 328—332.
6. *Missol W.* Likwacja w spekanych ukladach cialo stale — ciecz w przypadku czesciowego zwilżania fazy stalej fazą cieklą // Prac. Inst. Hutnich. — 1965. — **17**, N 5. — S. 271—285.
7. *Петров Ю. И.* Кластеры и малые частицы. — М.: Наука, 1986. — 367 с.
8. *Lisovsky A. F.* Formation of nonequilibrium dihedral angles in composite materials // Int. J. Powder Metall. — 1990. — **26**, N 1. — P. 45—49.
9. *Лисовский А. Ф.* Миграция расплавов металлов в спеченных композиционных телах. — Киев: Наук. думка. — 1984. — 256 с.
10. *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.
11. *Чанорова И. Н., Чернявский К. С.* Структура спеченных твердых сплавов. — М.: Металлургия, 1975. — 248 с.
12. *Щербаков Л. М.* К термодинамике тонких жидких слоев // Коллоид. журн. — 1960. — **22**. — С. 111—114.

Институт сверхтвердых материалов
им. В. Н. Бакуля НАН Украины

Поступила 15.05.08