

А. Ф. Лисовский (г. Киев)

### Термодинамика пропитки нанодисперсных материалов

*Приведены результаты термодинамического исследования пропитки пористых тел, сформированных из макро- или наночастиц. Выведены термодинамические функции, описывающие этот процесс, и обоснованы критерии, определяющие условия самопроизвольного протекания пропитки в изученных пористых материалах.*

**Ключевые слова:** термодинамика, наноконпозиция, пропитка.

Пропитка тугоплавких скелетов жидкими металлами является одним из эффективных методов получения композиционных материалов с уникальными свойствами. Термодинамика, кинетика и механизм процесса пропитки изучены и изложены в научных публикациях [1—3]. Эти исследования выполнены применительно к объектам, обладающим макросвойствами. Наночастицы относятся к малым объектам. В отличие от макрообъектов их свойства зависят от размеров. В связи с этим термодинамика процесса пропитки нанодисперсных материалов требует особого изучения. Некоторые ее особенности рассмотрены в настоящей статье.

**Методика исследования.** Исследовали термодинамику пропитки пористых материалов на трех уровнях. Сначала была изучена термодинамика процесса применительно к пористым телам, состоящим из макрочастиц, далее рассмотрены тела, у которых тугоплавкий скелет сформирован из наночастиц, образовавших каналы, обладающие свойствами макрофазы. Затем изучили пористое тело, состоящее из наночастиц, которые образовали наноканалы. Такой подход позволил охватить большое многообразие пористых тел и путем сравнения результатов исследования установить влияние наноструктуры на процесс пропитки.

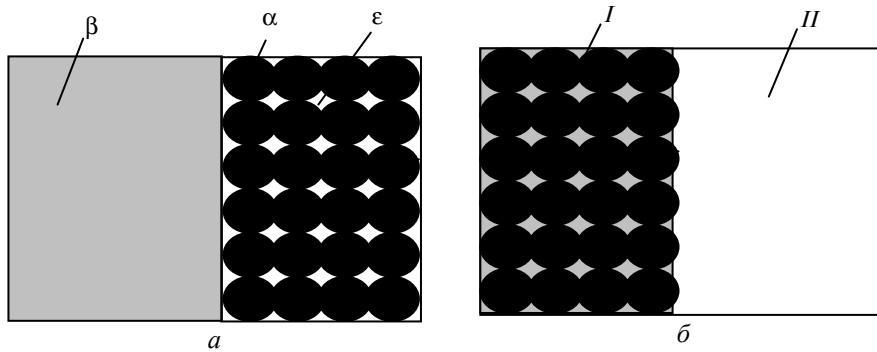
Рассмотрим систему, состоящую из газообразной, жидкой и твердой фаз. В начальном состоянии система имеет область  $I$ , заполненную жидкостью  $\beta$ , область  $II$ , состоящую из частиц  $\alpha$  и газообразной фазы  $\epsilon$  (рисунок). Частицы  $\alpha$  образуют тугоплавкий скелет. Для упрощения изложения принимаем, что частицы имеют точечные контакты. После проникновения жидкости в тугоплавкий скелет система переходит в конечное состояние (рисунок, б), происходит замена поверхности твердое тело—газ на поверхность твердое тело—жидкость. На систему накладываем следующие ограничения:

$$V_{\alpha} + V_{\beta} + V_{\epsilon} = V = \text{const}; \quad (1a)$$

$$T_{\alpha} = T_{\beta} = T_{\epsilon} = T_{\alpha\epsilon} = T_{\alpha\beta} = T = \text{const}; \quad (1б)$$

$$m_i^{\alpha} + m_i^{\beta} + m_i^{\epsilon} + m_i^{\alpha\epsilon} + m_i^{\alpha\beta} = m_i = \text{const}, \quad (1в)$$

где  $V$  — объем;  $T$  — температура;  $m$  — количество компонента  $i$ ; индексы  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\epsilon$ ,  $\alpha\epsilon$  и  $\alpha\beta$  указывают, что обозначенные ими величины относятся к соответствующей фазе или межфазной поверхности.



Система, содержащая области I и II: α — частицы; β — жидкость; ε — газообразная фаза; исходное (a) и конечное (б) состояние системы.

Принимаем, что при переходе системы в конечное состоянии размер частиц  $r$  не изменился, жидкость и газ обладают свойствами безграничных фаз, частицы α обладают свойствами макрофазы. Кроме того, принимаем, что в системе завершились все процессы, вызываемые градиентами химических потенциалов  $\mu$ . В силу этих допущений имеем

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^\varepsilon = \mu_i^{\alpha\varepsilon} = \mu_i^{\alpha\beta}. \quad (2)$$

**Результаты исследований и их обсуждение.** Процесс пропитки проведем в изохорно-изотермических условиях. В этих условиях характеристической функцией является свободная энергия Гельмгольца  $F$ . Для начального (') и конечного (") состояний системы выражения свободной энергии  $F$  имеют вид

$$F' = -P'_\varepsilon V'_\varepsilon - P'_\beta V'_\beta - P'_\alpha V'_\alpha + S'_{\beta\varepsilon} \gamma'_{\beta\varepsilon} + S_{\alpha\varepsilon} \gamma_{\alpha\varepsilon} + \sum_{i=1}^k m'_i \mu'_i;$$

$$F'' = -P''_\varepsilon V''_\varepsilon - P''_\beta V''_\beta - P''_\alpha V''_\alpha + S''_{\beta\varepsilon} \gamma''_{\beta\varepsilon} + S_{\alpha\beta} \gamma_{\alpha\beta} + \sum_{i=1}^k m''_i \mu''_i,$$

где  $P$  — давление;  $S$  — площадь поверхности;  $\gamma$  — поверхностное натяжение;  $k$  — число компонентов.

В процессе пропитки площадь межфазной поверхности жидкость—газ не изменилась —  $S'_{\beta\varepsilon} = S''_{\beta\varepsilon}$ . Если в процессе пропитки изменением концентрации компонентов в фазах можно пренебречь, то  $\mu'_i \cong \mu''_i$ ,  $\gamma'_{\beta\varepsilon} = \gamma''_{\beta\varepsilon}$ . Жидкость и частички являются конденсированными несжимаемыми фазами, поэтому можно принять  $V'_\beta = V''_\beta, V'_\alpha = V''_\alpha$ . В силу ограничения (1a) имеем  $V'_\varepsilon = V''_\varepsilon$ . С учетом этих ограничений изменение свободной энергии системы можно представить следующим выражением:

$$\Delta F = -(P''_\beta - P'_\beta) V_\beta - (P''_\varepsilon - P'_\varepsilon) V_\varepsilon - (P''_\alpha - P'_\alpha) V_\alpha + S_{\alpha\beta} \gamma_{\alpha\beta} - S_{\alpha\varepsilon} \gamma_{\alpha\varepsilon}. \quad (3)$$

Согласно принятым выше ограничениям, жидкость и газ обладают свойствами безграничных фаз, следовательно  $P''_\beta = P'_\beta, P''_\varepsilon = P'_\varepsilon$ . Частицы α ограничены замкнутой поверхностью, поэтому они имеют избыточное по сравнению с безграничными фазами давление [4, 5]:

$$P'_\alpha = P_\alpha^\infty + \frac{2}{3} \frac{s}{v} \gamma_{\alpha\epsilon}; P''_\alpha = P_\alpha^\infty + \frac{2}{3} \frac{s}{v} \gamma_{\alpha\beta},$$

где  $s$  — поверхность частицы  $\alpha$ ;  $v$  — ее объем.

С учетом изложенного выше имеем

$$\Delta F = -\frac{2}{3} (\gamma_{\alpha\beta} - \gamma_{\alpha\epsilon}) \frac{s}{v} V_\alpha + S_{\alpha\beta} \gamma_{\alpha\beta} - S_{\alpha\epsilon} \gamma_{\alpha\epsilon}$$

Приняв во внимание, что  $\frac{V_\alpha}{v} = n_\alpha$ , где  $n_\alpha$  — число частиц  $\alpha$ , и  $sn = S_\alpha$ , по-

лучаем

$$\Delta F = \frac{1}{3} S_\alpha (\gamma_{\alpha\beta} - \gamma_{\alpha\epsilon}).$$

Если тугоплавкие частицы в исходном состоянии образуют контактную поверхность, то полученное выражение примет вид

$$\Delta F = \frac{1}{3} (\gamma_{\alpha\beta} - \gamma_{\alpha\epsilon}) \Delta S_\alpha.$$

Процесс пропитки жидкостью тугоплавкого скелета происходит самопроизвольно, если  $\Delta F < 0$ . Таким образом, критерием самопроизвольной пропитки является условие  $\gamma_{\alpha\epsilon} - \gamma_{\alpha\beta} > 0$ , т. е.  $\gamma_{\alpha\epsilon} > \gamma_{\alpha\beta}$ . Для практических целей этот критерий удобно использовать в следующем виде —  $\gamma_{\beta\epsilon} \cos \theta > 0$ .

Изменение свободной энергии Гельмгольца при пропитке пористого тела, в котором твердое тело, жидкость и газ обладают свойствами неограниченных фаз, приведено В. Н. Еременко в следующем виде [2]:

$$\Delta F = F^s_{\alpha\epsilon} \Delta S_{\alpha\epsilon} + F^s_{\beta\epsilon} \Delta S_{\beta\epsilon} + F^s_{\alpha\beta} \Delta S_{\alpha\beta},$$

где  $F^s$  — удельная свободная энергия.

Приняв во внимание равенства  $\Delta S_{\beta\epsilon} = 0$ ;  $\Delta S_{\alpha\beta} = -\Delta S_{\alpha\epsilon}$ , автор [2] получил такое же условие самопроизвольной пропитки —  $\gamma_{\alpha\epsilon} - \gamma_{\alpha\beta} > 0$ . Необходимо отметить, что изменение свободной энергии Гельмгольца, представленное выражением (3), является более строгим, так как оно учитывает изменение энергии не только на межфазных поверхностях, но и в объеме фаз. Кроме того, выражение (3) позволяет определить границы применимости критерия  $\gamma_{\alpha\epsilon} - \gamma_{\alpha\beta} > 0$ . Этот критерий справедлив только для условий, в которых он получен, и при ограничениях и допущениях, принятых для рассматриваемой системы, а именно: частицы, жидкость и газ обладают свойствами макрофаз, при этом жидкость и газ обладают свойствами неограниченных фаз и как следствие имеем равенство (2).

Наночастицы не обладают свойствами макрофаз, их свойства зависят от размера  $r$  частиц [6]. В связи с этим указанное выше равенство (2) в нанодисперсной системе не выполняется. В условиях равновесия наночастицы и среды химический потенциал компонента частицы не равен химическому потенциалу компонента среды. Их взаимосвязь описывается следующим равенством [7]:

$$\mu_r = \mu_\infty + \frac{2}{3} \frac{\gamma}{r} \Omega, \quad (4)$$

где  $\mu_r$  и  $\mu_\infty$  — химический потенциал частицы и среды соответственно;  $\Omega$  — объем одного атома.

С учетом выражения (4) для начального и конечного состояния системы получаем

$$F' = -P'_\epsilon V'_\epsilon - P'_\beta V'_\beta - P'_\alpha V'_\alpha + S'_{\beta\epsilon} \gamma'_{\beta\epsilon} + S_{\alpha\epsilon} \gamma_{\alpha\epsilon} + \sum_{i=1}^k m'_i \mu'_i + \frac{2}{3} \frac{\gamma_{\alpha\epsilon}}{r} \sum_{i=1}^k m'_i \Omega_i^\alpha;$$

$$F'' = -P''_\epsilon V''_\epsilon - P''_\beta V''_\beta - P''_\alpha V''_\alpha + S''_{\beta\epsilon} \gamma''_{\beta\epsilon} + S_{\alpha\beta} \gamma_{\alpha\beta} + \sum_{i=1}^k m''_i \mu''_i + \frac{2}{3} \frac{\gamma_{\alpha\beta}}{r} \sum_{i=1}^k m''_i \Omega_i^\alpha.$$

Изменение свободной энергии Гельмгольца для рассматриваемой системы имеет вид

$$\Delta F = \frac{1}{3} (\gamma_{\alpha\beta} - \gamma_{\alpha\epsilon}) S_\alpha + \frac{2}{3r} (\gamma_{\alpha\beta} - \gamma_{\alpha\epsilon}) \sum_{i=1}^k m_i^\alpha \Omega_i^\alpha. \quad (5)$$

В выражении (5) принимали  $m'_i = m''_i$ . Из (5) следует, что для систем, у которых наночастицы образуют макроканалы,  $\Delta F < 0$ , если  $\gamma_{\alpha\epsilon} > \gamma_{\alpha\beta}$ , т. е. условия самопроизвольного протекания процесса пропитки в пористых материалах первого и второго уровня совпадают. Следует отметить, что выражение (5) получено, когда жидкость  $\beta$  и газ  $\epsilon$  обладают свойствами безграничных фаз. Из (5) следует, что изменения объемной энергии наночастиц, связанные с заменой поверхности твердое тело—газ на поверхность твердое тело—жидкость, не влияют на процесс пропитки пористого тела.

Рассмотрим пористое тело, у которого наночастицы образуют наноканалы. В таких композициях жидкость теряет свойства безграничной фазы и приобретает наносвойства. Это означает, что при переходе системы из начального в конечное состояние  $P'_\beta \neq P''_\beta$ . Одним из наносвойств тонких слоев жидкости является возникающее в них расклинивающее давление [8]. Кроме того, в этих условиях химический потенциал компонента  $i$  в жидкой прослойке не равен химическому потенциалу компонента  $i$  жидкости в исходном состоянии. Таким образом, при пропитке композиции, обладающей наноканалами, следует учесть изменение давления  $P_\beta$  в области  $II$ , а также изменение химического потенциала  $i$  в нанопрослойках жидкости. Давление в тонких прослойках жидкости описывается выражением [9]

$$P_\beta^h = P_\beta^\infty + 2 \frac{\gamma}{h} + 2 \frac{\partial \gamma}{\partial h},$$

где  $P_\beta^h$  и  $P_\beta^\infty$  — давление в тонком слое жидкости и в жидкости безграничного объема соответственно;  $h$  — толщина слоя жидкости; слагаемое  $\frac{\partial \gamma}{\partial h}$  учитывает изменение поверхностного натяжения при изменении толщины слоя жидкости.

Для определения химического потенциала компонента в тонком ограниченном слое жидкости может быть применено выражение (4). Учитывая изложенное выше, получаем следующее выражение изменения свободной энергии Гельмгольца:

$$\Delta F = \frac{1}{3} (\gamma_{\alpha\beta} - \gamma_{\alpha\epsilon}) S_\alpha + \frac{2}{3r} (\gamma_{\alpha\beta} - \gamma_{\alpha\epsilon}) \sum_{i=1}^k m_i^\alpha \Omega_i^\alpha - 2 \left( \frac{\gamma_{\alpha\beta}}{h} + \frac{\partial \gamma_{\alpha\beta}}{\partial h} \right) V_\beta + \frac{2}{3} \frac{\gamma_{\alpha\beta}}{h} \sum_{i=1}^k m_i^\beta \Omega_i^\beta. \quad (6)$$

Зависимость  $\gamma(h)$  автор [9] в первом приближении задает выражением

$$\gamma(h) = \gamma_{\infty}(1 - \delta^2/h^2), \quad (7)$$

где  $\delta$  — толщина поверхностного слоя.

Выражение (7) используем для определения производной  $\frac{\partial \gamma_{\alpha\beta}}{\partial h}$ . Кроме

того, примем, что  $\sum_{i=1}^k m_i^{\beta} \Omega_i^{\beta} = V_{\beta}$ ;  $\sum_{i=1}^k m_i^{\alpha} \Omega_i^{\alpha} = V_{\alpha}$ , частицы имеют сферическую форму. С учетом изложенного выше и после некоторых преобразований получаем

$$\Delta F = \frac{5}{3r}(\gamma_{\alpha\beta} - \gamma_{\alpha\varepsilon})V_{\alpha} - \frac{4}{h}\left(\frac{1}{3} + \frac{\delta^2}{h^2}\right)\gamma_{\alpha\beta}V_{\beta}. \quad (8)$$

В выражении (8) первое слагаемое представляет изменение свободной энергии системы, которое вносят наночастицы, а второе — нанопрослойки жидкости. Из (8) следует, что если  $\gamma_{\alpha\varepsilon} > \gamma_{\alpha\beta}$ , то  $\Delta F < 0$ . В общем виде условие самопроизвольной пропитки пористого тела на наноуровне можно представить следующим образом:

$$\frac{5}{3r}(\gamma_{\alpha\beta} - \gamma_{\alpha\varepsilon})V_{\alpha} - \frac{4}{h}\left(\frac{1}{3} + \frac{\delta^2}{h^2}\right)\gamma_{\alpha\beta}V_{\beta} < 0. \quad (9)$$

Объем композиционного тела  $V_{\text{ком}}$  равен объему области  $I$  и, следовательно,  $V_{\text{ком}} = V_{\alpha} + V_{\beta}$ . Кроме того, введем обозначение  $V_{\beta}/V_{\text{ком}} = u$ , где  $u$  — объемная доля жидкой фазы в композиции. После введения этих величин в (9) получаем

$$\frac{5}{3r}(\gamma_{\alpha\beta} - \gamma_{\alpha\varepsilon})(1-u) - \frac{4}{h}u\left(\frac{1}{3} + \frac{\delta^2}{h^2}\right)\gamma_{\alpha\beta} < 0. \quad (10)$$

В выражении (10)  $r$  и  $h$ , а также  $u$  и  $(1-u)$  не являются независимыми. При значениях  $u < 0,1$  в композиционном теле образуются изолированные поры и процесс пропитки протекать не может. В системе с кубической укладкой частиц одинакового размера при содержании жидкой фазы  $u = 0,4764$  частицы имеют точечные контакты и при значениях  $u > 0,4764$  не образуют скелет, следовательно, величина  $u$  может изменяться только в пределах  $0,1-0,47$ . Определенные ограничения существуют при изменении величин  $r$  и  $h$ , при этом необходимо учитывать содержание жидкости  $u$  в композиции.

При выводе выражений (3), (5) и (6) принимали, что компоненты твердой и жидкой фаз не растворяются друг в друге и между жидкостью и тугоплавким скелетом отсутствует химическое взаимодействие. Если в пористом теле в процессе пропитки происходит растворение компонентов в контактирую-

щих фазах, то в эти выражения необходимо добавить слагаемые  $\sum_{i=1}^k m_i \Delta \mu_i$  и

$\sum_{i=1}^k \mu_i \Delta m_i$ , которые учитывают изменение химических потенциалов компо-

нентов и их перераспределение в фазах, при этом остается в силе ограничение (1в). Следует отметить, что в этих условиях  $\gamma'_{\beta\varepsilon} \neq \gamma''_{\beta\varepsilon}$ , поэтому

$S''_{\beta\epsilon} \gamma''_{\beta\epsilon} - S'_{\beta\epsilon} \gamma'_{\beta\epsilon} \neq 0$ . Если принять во внимание, что  $S_{\beta\epsilon} \ll S_{\text{эф}}$ , то в выражении изменения свободной энергии Гельмгольца слагаемым  $S''_{\beta\epsilon} \gamma''_{\beta\epsilon} - S'_{\beta\epsilon} \gamma'_{\beta\epsilon}$  можно пренебречь.

### Заключение

Проведено термодинамическое исследование процесса пропитки пористых тел, состоящих из тугоплавкого скелета, который сформирован макро- и наночастицами. Рассмотрены варианты, в которых наночастицы в пористом теле образуют макро- или наноканалы. Получены термодинамические функции, описывающие процесс пропитки в указанных выше материалах и предложены критерии самопроизвольного протекания процесса пропитки. Доказано, что на процесс пропитки наноструктурных композиций влияет толщина прослоек жидкости.

1. *Лыков А. В.* Явления переноса в капиллярно-пористых телах. — М.: Гостехиздат, 1954. — 296 с.
2. *Физическая химия неорганических материалов. Т. 2. Поверхностное натяжение и термодинамика металлических расплавов // Под общ. ред. В. Н. Еременко.* — Киев: Наук. думка, 1988. — С. 17—18.
3. *Тучинский Л. И.* Композиционные материалы, полученные методом пропитки. — М.: Металлургия, 1986. — 208 с.
4. *Щербаков Л. М.* Условия равновесия моодисперсной однокомпонентной системы // Уч. зап. Кишинев. ун-та. — 1949. — **1**, № 2. — С. 11—51.
5. *Голгер Ю. Я., Русаков А. И., Классен В. И.* К термодинамике смачивания и адсорбции // ДАН СССР. — 1968. — 179, № 3. — С. 617—620.
6. *Лисовский А. Ф.* О размерной области существования наночастиц // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. — Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2008. — Вып. 11. — С. 226—230.
7. *Петров Ю. И.* Кластеры и малые частицы. — М.: Наука, 1986. — 367 с.
8. *Дерягин Б. В.* К вопросу об определении понятия и величины расклинивающего давления и его роли в статике и кинетике тонких слоев жидкостей // Коллоидный журнал. — 1955. — **17**, № 3. — С. 207—214.
9. *Щербаков Л. М.* К термодинамике тонких жидких слоев // Там же. — 1960. — **22**, № 1. — С. 111—116.

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

Поступила 13.03.09