

А. Ф. Лисовский (г. Киев)

Термодинамика формирования градиентных структур в нанодисперсных композиционных материалах

С позиций термодинамики рассмотрено формирование градиентных структур в нанодисперсных композиционных материалах. Показано, что формирование градиентных структур определяется процессами консолидации тугоплавких частиц и деконсолидации тугоплавкого скелета композиционного материала. Приведены выражения, описывающие термодинамику этих процессов.

Ключевые слова: термодинамика, градиентная структура, нанодисперсный композиционный материал, консолидация, деконсолидация, тугоплавкая частица.

Вступление. В процессе работы композиционные изделия (далее — изделия) испытывают сложные напряжения — растяжения, сжатия, циклические, термические и т. п., возникающие одновременно в различных их частях. Анализ полей напряжений показывает, что срок службы изделий может быть увеличен в 2—5 раз, если их свойства изменяются по объему. Эта цель может быть достигнута формированием градиентных структур в объеме изделия из порошковых смесей с различным содержанием связки и размером карбидных частиц. В зависимости от класса композиционного материала формирование градиентных структур имеет некоторые особенности.

На основании теоретических и экспериментальных исследований композиционные материалы (далее — материалы) были разделены на два класса [1]: материалы, имеющие $\gamma_{ss}/2\gamma_{sl} > 1$, были отнесены к первому классу, а $\gamma_{ss}/2\gamma_{sl} \leq 1$ — ко второму (γ_{ss} и γ_{sl} — поверхностные натяжения на контактной поверхности тугоплавких частиц и межфазной поверхности тугоплавкая частица—жидкость соответственно; γ_{ss} и γ_{sl} даны для температуры выше температуры плавления связки). К первому классу относятся материалы систем WC—Co, WC—Ni, WC—Fe, TiC—Co, TiC—Ni, Cr₃C₂—Ni, ко второму — систем WC—Cu, Cr₃C₂—Cu, Mo—Ag, W—Cu, Ni—Pb. Выше температуры плавления связки материалы первого класса поглощают металлические расплавы из окружающей их среды. В этих условиях в них существует давление всасывания, именуемое давлением миграции П [2]. Под действием градиента давления П происходит процесс миграции жидкой фазы в объемах изделия, сформированных из различных смесей, в результате чего изменяется исходное содержание связки. В материалах второго класса давление миграции отсутствует, поэтому сохраняется первоначально заданное содержание связки.

В настоящее время термодинамика, кинетика и механизм формирования градиентных структур изучены применительно к грубодисперсным изделиям с размером тугоплавких частиц 0,5—10 мкм [3], формирование градиентных структур в нанодисперсных материалах остается мало изученным.

Цель настоящей работы — изучить с позиций термодинамики особенности формирования градиентных структур в нанодисперсных материалах первого и второго классов.

Методика исследования. Объектом исследования были однофазные материалы, состоящие из нано- и микрочастиц, а также двухфазные, состоящие из тугоплавких частиц и легкоплавкой связки. Исходный материал для формирования изделия представлен порошковыми смесями с различным размером тугоплавких частиц, а также смесями, содержащими тугоплавкие частицы и легкоплавкую связку. Из этих смесей формируют, например, прессованием, изделия, имеющие области с различным размером частиц. В этом состоянии изделие представляет пористый брикет, который можно рассматривать как двухфазную систему, состоящую из наночастиц тугоплавкой фазы 1 и дисперсионной среды. Дисперсионной средой может быть пар, газ, жидкость, которые будем именовать подвижной фазой. В процессе спекания брикета происходит консолидация нано- и микрочастиц. При формировании изделия из порошковых смесей, содержащих тугоплавкие частицы и легкоплавкую связку, получаем брикет, который представляет трехфазную систему. Эта система состоит из нано- или микрочастиц тугоплавкой фазы 1 , частиц связки 2 и дисперсионной среды 3 . Микрочастицы не обладают свойствами нанофазы и относятся к макрообъектам. На первом этапе этот брикет подвергают твердофазному спеканию в вакууме или газообразной среде, а далее при достижении температуры плавления связки проводят жидкофазное спекание. В процессе твердофазного спекания происходит консолидация частиц, образуется контактная поверхность твердое тело—твердое тело. В период жидкофазного спекания в брикете исчезает межфазная поверхность твердое тело—газообразная фаза и возникает межфазная поверхность твердое тело—жидкость. В материалах первого класса под действием градиента давления Π происходит миграция жидкой фазы.

Таким образом, при создании градиентных материалов протекают два основных процесса — консолидация частиц и миграция жидкой фазы, которые оказывают существенное влияние на формирование структуры. Термодинамика этих процессов на нано- и макроуровне изложена в [2—7].

Изменение свободной энергии ΔF в процессе консолидации наночастиц в двухфазной системе описывается следующим выражением [4]:

$$\Delta F = \frac{1}{3}(\gamma_{11} - 2g\gamma_{13})\Delta S_{11} + \sum_{i=1}^k m_i \Delta \mu_i, \quad (1)$$

где γ — поверхностное натяжение; ΔS — изменение контактной поверхности тугоплавких частиц; m — количество компонента i ; k — число компонентов; $\Delta \mu$ — изменение химического потенциала; g — коэффициент, учитывающий изменение геометрической формы частиц в процессе консолидации; индексы 11 и 13 указывают, что обозначенные ими величины относятся к контактной поверхности частиц 1 или к межфазной поверхности соответственно, а индекс 3 — к дисперсионной среде.

В выражении (1) изменение химического потенциала $\Delta \mu$ вызвано влиянием размера наночастиц. Согласно исследованиям [8], в условиях равновесия химический потенциал компонента i частицы не равен химическому потенциалу компонента i в среде, окружающей частицу, их взаимосвязь описывается выражением

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

где μ_r и μ_∞ — химические потенциалы компонента i в частице радиусом r и в окружающей среде соответственно, v_m — объем одной молекулы компонента i .

С учетом этой зависимости и некоторых ограничений выражение (1) принимает вид

$$\Delta F = \frac{1}{3}(\gamma_{11} - 2g\gamma_{13})\Delta S_{11} + \frac{2}{3r}(\gamma_{11} - \gamma_{13}) \sum_{i=1}^k m_i v_i^m. \quad (2)$$

В выражении (2) последний член учитывает влияние размера наночастиц на величину изменения свободной энергии системы.

В процессе консолидации наночастиц в объеме изделия возникает давление усадки p_y [4]:

$$p_y = \frac{1}{3}(2g\gamma_{13} - \gamma_{11}) \frac{\Delta S_{11}}{\Delta V_y} - \frac{1}{\Delta V_y} \sum_{i=1}^k m_i \Delta \mu_i. \quad (3)$$

Здесь ΔV_y — изменение объема спекаемого композиционного тела (далее — тело).

В грубодисперсной системе выражения для изменения свободной энергии системы и давления усадки имеют вид [5]

$$\Delta F = \frac{1}{3}(\gamma_{11} - 2g\gamma_{13})\Delta S_{11}; \quad (4)$$

$$\Delta p_y = \frac{1}{3}(2g\gamma_{13} - \gamma_{11}) \frac{\Delta S_{11}}{\Delta V_y}. \quad (5)$$

В трехфазной системе, состоящей из наночастиц фазы I , наночастиц фазы 2 и дисперсионной среды 3 , изменение свободной энергии системы при консолидации частиц в вакууме описывается выражением [6]

$$\begin{aligned} \Delta F = & \frac{1}{3}(\gamma_{11} - 2g_1\gamma_{13})\Delta S_{11} + \frac{2}{r}(\gamma_{11} - \gamma_{13}) \sum_{i=1}^k m_i^{11} v_i^m + \frac{1}{3}(\gamma_{22} - 2g_2\gamma_{23})\Delta S_{22} + \\ & + \frac{2}{r}(\gamma_{22} - \gamma_{23}) \sum_{i=1}^k m_i^{22} v_i^m + \frac{1}{3}(\gamma_{12} - g_{12}\gamma_{13} - g_{12}\gamma_{23})\Delta S_{12} + \frac{2}{r}(\gamma_{12} - \gamma_{13} - \gamma_{23}) \sum_{i=1}^k m_i^{12} v_i^m. \end{aligned} \quad (6)$$

Выражение для давления усадки имеет следующий вид [6]:

$$\begin{aligned} p_y = & \frac{1}{3} \left[(2g_1\gamma_{13} - \gamma_{11}) \frac{\partial S_{11}}{\partial V_\delta} + (2g_2\gamma_{23} - \gamma_{22}) \frac{\partial S_{22}}{\partial V_\delta} + (g_{12}\gamma_{13} + g_{12}\gamma_{23} - \gamma_{12}) \frac{\partial S_{12}}{\partial V_\delta} \right] + \\ & + \sum_{i=1}^k m_i \frac{\partial \mu_i}{\partial V_y}. \end{aligned}$$

После завершения жидкофазного спекания рассматриваемое тело представляет двухфазную систему твердое тело—жидкость. В этом состоянии в нанодисперсных материалах первого класса существует давление миграции Π , которое описывается следующим выражением [7]:

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

Это выражение представим в следующем виде:

$$\Pi = \frac{1}{3}(\gamma_{11} - 2g\gamma_{12}) \frac{\Delta S_{11}}{\Delta V} - \frac{1}{\Delta V} \sum_{i=1}^k m_i \Delta \mu_i. \quad (7)$$

Для грубодисперсных систем выражение давления миграции имеет вид [5]

$$\Pi = \frac{1}{3}(\gamma_{11} - 2g\gamma_{12}) \frac{\Delta S_{11}}{\Delta V}. \quad (8)$$

Под действием градиента давления Π происходит процесс миграции жидкой фазы в телах. При поглощении жидкой фазы из окружающей его среды уменьшается площадь контактной поверхности частиц, т. е. происходит деконсолидация тугоплавкого скелета. Изменение свободной энергии нанодисперсной системы при протекании этого процесса описывается выражением [7]

$$\Delta F = \frac{1}{3}(2g\gamma_{13} - \gamma_{11})\Delta S_{11} + \frac{2}{3r}(\gamma_{13} - \gamma_{11}) \sum_{i=1}^k m_i^1 v_i^m. \quad (9)$$

Это выражение представим следующим образом:

$$\Delta F = \frac{1}{3}(2g\gamma_{13} - \gamma_{11})\Delta S_{11} + \sum_{i=1}^k m_i \Delta \mu_i. \quad (10)$$

Для грубодисперсных систем выражение (9) принимает вид

$$\Delta F = \frac{1}{3}(2g\gamma_{13} - \gamma_{11})\Delta S_{11}. \quad (11)$$

Чтобы оценить значения давления усадки и давления миграции согласно выражениям (3), (5), (7) и (8), введем в эти выражения изменение контактной поверхности ΔS_{11} согласно зависимости [5]

$$\Delta S_{11} = \frac{K}{r} \left(\frac{1-u}{u} \right)^{\frac{1}{3}} \Phi(u) \Delta V,$$

где K — коэффициент, учитывающий геометрическую форму частиц и полостей, образованных ими; u — объемная доля подвижной фазы в композиции; $\Phi(u)$ — безразмерный параметр.

После соответствующих преобразований получили следующее выражение для давления усадки наночастиц:

$$p_y = \frac{K}{3r} (2g\gamma_{13} - \gamma_{11}) \left(\frac{1-u}{u} \right)^{\frac{1}{3}} - \frac{1}{\Delta V_y} \sum_{i=1}^k m_i \Delta \mu_i. \quad (12)$$

Для давления усадки макрочастиц имеем

$$p_y = \frac{K}{3r} (2g\gamma_{13} - \gamma_{11}) \left(\frac{1-u}{u} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (13)$$

Давление миграции жидкости в нанодисперсной композиции описывается выражением

$$P = \frac{K}{3r} (\gamma_{11} - 2g\gamma_{12}) \left(\frac{1-u}{u} \right)^{\frac{1}{3}} - \frac{1}{\Delta V} \sum_{i=1}^k m_i \Delta \mu_i. \quad (14)$$

Для макросистемы имеем

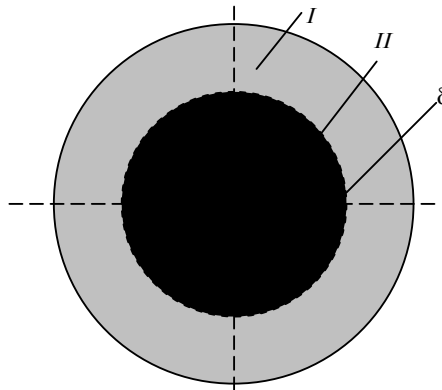
$$P = \frac{K}{3r} (\gamma_{11} - 2g\gamma_{12}) \left(\frac{1-u}{u} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (15)$$

В выражениях (12)—(15) пренебрегли безразмерным параметром $\Phi(u)$, значения которого находятся в пределах 1,0—1,2. Выражения (1)—(15) составляют основу для термодинамического описания процессов формирования градиентных структур в нанодисперсных материалах.

Формирование градиентных структур в однофазных композиционных материалах. Формирование градиентных структур рассмотрим на модели цилиндрического тела, которое имеет две коаксиально расположенные области *I* и *II* (рисунок). Принимаем, что область *I* сформирована из наночастиц, например, радиусом 10 нм, а область *II* — из микрочастиц, например, радиусом 1 мкм. В период спекания происходит консолидация частиц. Изменение свободной энергии в областях *I* и *II* при спекании в вакууме описывается соответственно выражениями (1) и (4), при этом в областях *I* и *II* возникает давление усадки. Согласно выражениям (12) и (13), давление усадки в области *I* существенно превосходит давление усадки в области *II*. Расчет, выполненный для наночастиц меди радиусом 10 нм, показал, что в области *I* давление усадки равно 60 000 Па. Микрочастицы меди радиусом 1 мкм создают в области *II* давление усадки 560 Па (расчет выполнен для брикета пористостью 40 %, нагретого до температуры 1270 К). Из этих данных следует, что в период консолидации частиц область *II* подвергается обжатия области *I*. В области *II* возникают сжимающие напряжения, а в области *I* — растягивающие. Растягивающие напряжения тормозят процесс консолидации частиц в области *I* и могут вызвать пластическое течение материала, появление пор или микротрещин.

Если область *II* сформирована из наночастиц, а область *I* — из микрочастиц, то в процессе консолидации частиц влияние давления усадки области *I* на область *II* несущественно. Как правило, скорость усадки наночастиц больше, чем микрочастиц, поэтому возникает проблема отслоения области *II* от области *I*. Для обеспечения хорошего контакта областей *I* и *II* необходимо соответственно выбрать величину их усадки.

Формирование градиентных структур в двухфазных композиционных материалах. Рассмотрим нанодисперсное тело (см. рисунок), в котором области *I* и *II* имеют одинаковые размеры наночастиц ($r_I = r_{II}$), но различаются содержанием связки ($u_{II} > u_I$). В этом теле в период твердофазного спекания происходит консолидация наночастиц, в результате чего возникают контакты твердое тело—твердое тело и уменьшается площадь межфазной поверхности твердое тело—газ. С позиции термодинамики процесс консолидации наночастиц описывается выражением (6). Выше температуры плавления связки и завершения жидкофазного спекания рассматриваемое тело представляет двухфазную структурированную систему твердое тело—жидкость. В цилиндрическом теле, сформированном из материалов второго класса, в областях *I* и *II* сохраняется первоначальное содержание жидкой фазы. После жидкофазного спекания получают тело с заданным радиальным распределением связки.



Модель цилиндрического тела, состоящего из областей *I* и *II* с различной структурой.

Если цилиндрическое тело сформировано из материалов первого класса, то в областях *I* и *II* существует давление миграции Π . Согласно выражению (14), в области *I* давление миграции больше давления в области *II*. Под действием градиента давления Π жидкость из области *II* мигрирует в область *I*. В процессе миграции жидкости в области *II* увеличивается площадь контактной поверхности тугоплавких частиц, происходит процесс консолидации тугоплавких частиц. В это время в области *I* площадь контактной поверхности частиц уменьшается, имеет место деконсолидация тугоплавкого скелета. В результате миграции жидкой фазы давление Π_I уменьшается, а давление Π_{II} увеличивается. При достижении механического равновесия жидкости в областях *I* и *II* ($\Pi_I = \Pi_{II}$) миграция жидкой фазы прекращается. Если $r_I = r_{II}$, то механическое равновесие жидкости возможно при условии $u_I = u_{II}$. Таким образом, с позиции термодинамики в рассматриваемом теле в период жидкофазного спекания получить градиентную структуру ($u_I < u_{II}$, $r_I = r_{II}$) не представляется возможным.

Рассмотрим цилиндрическое тело, в котором области *I* и *II* сформированы из наночастиц одинакового размера ($r_I = r_{II}$) и с различным содержанием связи, при этом $u_I > u_{II}$. В таком композиционном теле под действием градиента Π жидкость мигрирует из области *I* в область *II*. Миграция жидкости всегда сопровождается изменением объема тела. В процессе миграции жидкой фазы объем области *II* увеличивается, а области *I* уменьшается. При увеличении объема области *II* разделяющая поверхность δ (см. рисунок) движется в радиальном направлении от центра изделия к периферии, а области *I* — от периферии к центру. Встречное действие областей *I* и *II* на границу их раздела δ тормозит ее движение и препятствует миграции жидкой фазы. В результате этого в цилиндрическом теле представляется возможным формирование градиентной структуры. Этот пример иллюстрирует тот факт, что при рассмотрении с позиций термодинамики процесса миграции жидкой фазы необходимо учитывать влияние изменения объемов областей, охваченных этим процессом. Вторым важным выводом из полученного результата исследования состоит в том, что для получения правильного результата при термодинамических исследованиях необходимо рассматривать также механизм протекания изучаемого процесса.

Рассмотрим цилиндрическое тело, сформированное из материалов первого класса, при этом область *I* сформирована из нанодисперсной композиции (например, $r = 10$ нм), а область *II* — из композиции, в которой размер тугоплавких частиц находится в микронном диапазоне (например, $r = 10$ мкм).

Принимаем, что области *I* и *II* имеют одинаковое содержание жидкой фазы. В этой композиции, согласно выражениям (14) и (15), давление миграции $\Pi_I > \Pi_{II}$. Приближенный расчет давления миграции согласно выражениям (14) и (15) при температуре 1670 К в композиции WC—6Co с радиусом частиц WC равным 1 мкм дал значения $\Pi = 0,5$ МПа, а для композиции WC—6Co с радиусом частиц WC равным 10 нм — 100 МПа. Под действием градиента давления миграции жидкость мигрирует из области *II* в область *I*, при этом область *II* практически лишается жидкой фазы. В такой комбинации представляется возможным получить тело с ярко выраженной градиентной структурой и соответствующими свойствами.

В цилиндрическом теле, в котором область *I* сформирована из макрочастиц, а область *II* — из наночастиц, жидкая фаза мигрирует из области *I* в область *II*. В этой комбинации материалов возникает встречное действие на разделяющую поверхность δ , которое тормозит процесс миграции жидкой фазы. Однако следует принять во внимание, что давление миграции в области *II* существенно превосходит давление миграции в области *I*, поэтому можно ожидать пластическое течение области *I*. В этих условиях процесс миграции из области *I* в область *II* может реализоваться. Цилиндрическое изделие может быть сформировано различной комбинацией материалов первого и второго классов. Во всех комбинациях следует ожидать миграцию жидкой фазы в область, сформированную из материалов первого класса. В процессе миграции жидкой фазы объем области изделия, сформированный из материалов второго класса, уменьшается, в нем происходит консолидация частиц. Объем области, сформированный из материалов первого класса, увеличивается. В этой области имеет место деконсолидация тугоплавкого скелета. Термодинамика этих процессов описывается выражениями (1), (4), (10), (11).

Частицы равновесной формы, но различного размера имеют неодинаковую растворимость компонентов в жидкой фазе или парциальное давление в газообразной. Зависимость растворимости частиц от их радиуса r описывается известным уравнением Гиббса-Томсона:

$$\ln \frac{C_0}{C_\infty} = \frac{2\gamma v_m}{rRT},$$

где $\frac{C_0}{C_\infty}$ — отношение концентраций компонентов частиц с радиусом $r \rightarrow 0$ и

$r \rightarrow \infty$ соответственно; R — газовая постоянная; T — температура.

Из этого равенства следует, что в окрестности малого кристалла концентрация компонента i выше, чем над поверхностью большого кристалла. Разность концентраций компонентов в окрестности нано- и макрочастицы создает разность химических потенциалов компонентов, которая вызывает диффузионный поток вещества от наночастицы к макрочастице. В результате массопереноса размеры микрочастиц увеличиваются, а наночастиц уменьшаются. Кроме того, нанодисперсная система сама по себе является неустойчивой и в ее объеме также возникают диффузионные потоки, которые способствуют росту одних частиц и уменьшению размеров других. Эти процессы ведут к формированию неоднородной структуры материала.

Если частицы в областях *I* и *II* имеют различный состав, то одновременно с вышерассмотренными процессами происходит взаимная диффузия компонентов. Для описания массопереноса вещества в такой системе успешно применяют аппарат термодинамики необратимых процессов, созданный на осно-

ве теорем Онзагера и термодинамических положений, разработанных И. Пригожиным [9].

Заключение

С позиций термодинамики рассмотрено формирование градиентных структур в нанодисперсных композиционных материалах. Показано, что в однофазных материалах с различным размером частиц в период их консолидации возникает различное давление усадки в объеме изделия, которое оказывает влияние на формирование градиентной структуры.

При формировании градиентных структур в двухфазных композиционных материалах, состоящих из тугоплавких частиц и связки, необходимо учитывать соотношение поверхностных энергий на контактной поверхности частиц и межфазной поверхности твердое тело—жидкость. Композиционные материалы, имеющие $\gamma_{ss}/2\gamma_{sl} > 1$, относятся к первому классу, а материалы с $\gamma_{ss}/2\gamma_{sl} \leq 1$ — ко второму.

В композиционных материалах второго класса отсутствует давление миграции, поэтому градиентные структуры могут быть созданы при любой комбинации размеров частиц и содержания связки. В композиционных материалах первого класса существует давление миграции, которое имеет физический смысл давления всасывания. Под действием градиента давления миграции жидкая фаза мигрирует из области изделия с меньшим давлением в область изделия с большим давлением. В процессе миграции жидкости происходит консолидация частиц в области изделия, из которой жидкость уходит, и деконсолидация тугоплавкого скелета композиционного материала, в который поступает жидкость. Процесс миграции жидкости сопровождается изменением объемов изделия. Эти особенности процесса миграции жидкости необходимо учитывать при формировании градиентных структур в нанодисперсных материалах первого класса, а также комбинации материалов первого и второго классов.

1. Lisovsky A. F. Formation of nonequilibrium dihedral angles in composite materials // Int. J. Powder Metall. — 1990. — 26, N 1. — P. 45—49.
2. Lisovsky A. F. The migration of metal melts in sintered composite materials // Int. J. Heat Mass Transfer. — 1990. — 33, N 8. — P. 1599—1603.
3. Лисовский А. Ф. Формирование структуры композиционных материалов при обработке металлическими расплавами. — Киев: Наук. думка, 2008 — 198 с.
4. Lisovskii A. F. Consolidation thermodynamics of the nanoparticles in a solid-mobile phase two-phase system // J. Superhard Materials. — 2008. — 30, N 1. — P. 38—43.
5. Lisovsky A. F. Thermodynamics of processes of consolidation of an assembly of dispersed particles and deconsolidation of a polycrystalline body // Int. J. Sci. Sintering. — 2002. — 34, N 2. — P. 135—142.
6. Lisovskii A. F. Thermodynamics of nanoparticles consolidation in tree-phase system // J. Superhard Materials. — 2008. — 30, N 3. — P. 175—179.
7. Lisovskii A. F. On the filling of a pore in a solid-liquid nanodispersed system // Ibid. — 2008. — N 5. — P. 51—58.
8. Петров Ю. М. Кластеры и малые частицы. — М.: Наука. — 1986. — 367 с.
9. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. — М.: Изд-во иностр. лит., 1960. — 127 с.

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

Поступила 03.12.08