

УДК 544.3:621.762

А. Ф. Лисовский (г. Киев)

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля

НАН Украины, г. Киев, Украина

lisovsky@ism.kiev.ua

Термодинамика образования новой фазы в композиционном материале

Рассмотрен композиционный материал, состоящий из частиц определенной фазы и связки. В материал введены частицы другой фазы, компоненты которых химически взаимодействуют с компонентами частиц первой фазы, образуя новую фазу. Получены термодинамические функции, описывающие процессы растворения первой и второй фазы в связке, химического взаимодействия их компонентов и образования новой фазы. Описаны условия, при которых протекают перечисленные выше процессы.

Ключевые слова: композиционный материал, термодинамика, фаза.

ВВЕДЕНИЕ

Объектом настоящего исследования являются композиционные материалы, состоящие из тугоплавких частиц и легкоплавкой связки, например алмаз–WC–Co, WC–Ni–графит, (Ti,W)C–WC–Co и т. п. С целью создания высоких эксплуатационных характеристик изделия в композиционные материалы вводят активные добавки, которые вступают в химическое взаимодействие с компонентами определенных фаз, в результате чего в композиционном материале исчезают одни фазы и образуются новые.

В процессе спекания при температуре 1500 °С в композиции алмаз–(WC–Co) происходит полиморфное превращение алмаза в графит. На поверхности частиц алмаза образуется слой графита, что существенно ухудшает удержание частиц алмаза WC–Co-матрицей и, как следствие, получаем повышенный износ изделий при разрушении горной породы [1]. Чтобы удалить слой графита, в композицию вводят карбидообразующие элементы CrB₂ [2], CrSi₂ [3]. После химического взаимодействия этих элементов с углеродом исчезают графит, введенные силициды и образуются новые фазы – карбиды хрома и кремния. При выборе карбидообразующих элементов проводят термодинамический анализ химических реакций, которые могут иметь место в композиционном материале, при этом ограничиваются только определением изменения свободной энергии Гиббса ΔG химической реакции.

Химическая реакция протекает с образованием новых соединений при значении $\Delta G < 0$. Для определения образования устойчивых фаз в композиционных материалах использование изменения свободной энергии Гиббса химической реакции является необходимым, но недостаточным. Это связано с тем, что при таком термодинамическом исследовании отсутствуют два важных звена – исчезновение в композиции одной из фаз и возникновение новой фазы. Каждое из этих звеньев может оказать решающее влияние на формирование структуры композиционного материала.

© А. Ф. ЛИСОВСКИЙ, 2016

Целью настоящей работы является проведение полного термодинамического исследования образования новой фазы в композиционном материале и определения условий, при которых происходит исчезновение одной из фаз и образование новой.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследований воспользовались термодинамическим методом Гиббса. Исследование выполнено на модели системы, состоящей из n_1 частиц фазы 1, n_2 частиц фазы 2 и дисперсионной среды 3, именуемой в дальнейшем фазой 3. Дисперсионная среда 3 представлена жидкостью, фазы 1, 2 и 3 – однокомпонентные и состоят соответственно из компонентов α , β и ϵ . В начальном состоянии a системы частицы фаз 1 и 2 разделены фазой 3 и не контактируют друг с другом. На систему накладываем следующие ограничения:

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

$$V_1 + V_2 + V_3 = V = \text{const}; \quad (2)$$

$$m_\alpha = \text{const}, m_\beta = \text{const}, m_\epsilon = \text{const}, \quad (3)$$

где T – температура; V – объем; $m_\alpha, m_\beta, m_\epsilon$ – количество компонентов соответственно α, β, ϵ ; индексы 1, 2, 3, 13, 23 – указывают, что обозначенные ими величины относятся к соответствующей фазе и межфазной поверхности.

Ограничение (1) свидетельствует о том, что в системе отсутствуют тепловые потоки. Согласно (2), объемы фаз V_1, V_2, V_3 могут изменяться, но объем всей системы сохраняется постоянным. Из ограничения (3) следует, что система состоит из независимых компонентов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Переход системы из начального в конечное состояние проведем в три этапа. На первом этапе фазы 1 и 2 исчезают, они полностью растворяются в фазе 3, образуя раствор (состояние b системы). На втором этапе происходит химическое взаимодействие компонентов α и β (состояние c), на третьем этапе образуется новая фаза 4 (конечное состояние d системы).

При выбранных ограничениях (1)–(3) характеристической функцией системы является свободная энергия Гельмгольца F . Начальное состояние a системы описывается следующим выражением:

$$F_a = -P_3^a V_3^a - P_1^a V_1^a - P_2^a V_2^a + \gamma_{13}^a S_{13}^a + \gamma_{23}^a S_{23}^a + m_\alpha^a \mu_\alpha^a + m_\beta^a \mu_\beta^a + m_\epsilon^a \mu_\epsilon^a + \sum_i (m_i^{\alpha\epsilon} \mu_i^{\alpha\epsilon})^a + \sum_i (m_i^{\beta\epsilon} \mu_i^{\beta\epsilon})^a. \quad (4)$$

где P_1, P_2, P_3 – давление соответственно фаз 1, 2, 3; γ_{13}, γ_{23} – соответственно поверхностные натяжения на границе фаз 1–3 и 2–3; S_{13}^a, S_{23}^a – площади поверхностей соответственно на межфазных границах 1–3 и 2–3; $m_\alpha, m_\beta, m_\epsilon$ – количество компонентов α, β, ϵ в фазах 1, 2, 3 соответственно; $m_i^{\alpha\epsilon}, m_i^{\beta\epsilon}$ – количество компонентов α и ϵ на межфазной границе 1–3 и компонентов β и ϵ на межфазной границе 2–3; $\mu_\alpha, \mu_\beta, \mu_\epsilon$ – химические потенциалы компонен-

тов α, β, ϵ ; $\mu_i^{\alpha\epsilon}, \mu_i^{\beta\epsilon}$ – химические потенциалы компонентов на межфазных границах 1–3 и 2–3.

В выражении (4) P_1^a – избыточное давление, создаваемое межфазной поверхностью 1–3 (давление Лапласа). Это давление, согласно исследованиям [4], определяется выражением

$$P_1^a = P_3^a + \frac{2}{3} \gamma_{13} \frac{S_1^a}{v_1^a},$$

где S_1^a – площадь поверхности частицы 1; v_1^a – ее объем.

Для фазы 1 справедливы равенства $V_1^a = n_1 v_1^a, S_1^a = n_1 s_1^a$.

С учетом вышеизложенного

$$P_1^a V_1^a = P_3^a V_1^a + \frac{2}{3} \gamma_{13} S_{13}^a. \quad (5)$$

Таким же образом для фазы 2 имеем

$$P_2^a V_2^a = P_3^a V_2^a + \frac{2}{3} \gamma_{23} S_{23}^a. \quad (6)$$

После подстановки (5) и (6) в (4) и некоторых преобразований с учетом ограничения (2) получили

$$F_a = -P_3^a V^a + \frac{1}{3} \gamma_{13}^a S_{13}^a + \frac{1}{3} \gamma_{23}^a S_{23}^a + m_\alpha^a \mu_\alpha^a + m_\beta^a \mu_\beta^a + m_\epsilon^a \mu_\epsilon^a + \sum_i (m_i^{\alpha\epsilon} \mu_i^{\alpha\epsilon})^a + \sum_i (m_i^{\beta\epsilon} \mu_i^{\beta\epsilon})^a.$$

В состоянии b системы частицы 1 и 2 полностью растворились в фазе 3, т. е. фазы 1 и 2 исчезли:

$$F_b = -P_3^b V^b + m_\alpha^b \mu_\alpha^b + m_\beta^b \mu_\beta^b + m_\epsilon^b \mu_\epsilon^b.$$

При переходе системы из начального состояния a в состояние b изменение свободной энергии Гельмгольца описывается выражением

$$\Delta F_{a-b} = F_b - F_a = -P_3^b V^b + P_3^a V^a - \frac{1}{3} \gamma_{13}^a S_{13}^a - \frac{1}{3} \gamma_{23}^a S_{23}^a + m_\alpha^b \mu_\alpha^b + m_\beta^b \mu_\beta^b + m_\epsilon^b \mu_\epsilon^b - m_\alpha^a \mu_\alpha^a - m_\beta^a \mu_\beta^a - m_\epsilon^a \mu_\epsilon^a - \sum_i (m_i^{\alpha\epsilon} \mu_i^{\alpha\epsilon})^a - \sum_i (m_i^{\beta\epsilon} \mu_i^{\beta\epsilon})^a. \quad (7)$$

Согласно ограничению (2) $V^a = V^b$, принимаем, что образовавшийся раствор в фазе 3 является идеальным. Давление P_3 относится к безграничной фазе 3, поэтому $P_3^a = P_3^b$, следовательно

$$-P_3^b V^b + P_3^a V^a = 0.$$

В поверхностном слое S_{13}^a на поверхности разрыва могут находиться как компоненты фазы 1, так и фазы 3. Внутри поверхностного слоя S_{13}^a переместили поверхности разрыва таким образом, чтобы адсорбированные компоненты ϵ исчезли. Такие же действия провели с поверхностным слоем S_{23}^a . Из ограничения (3) следует, что $m_\alpha^a = m_\alpha^b, m_\beta^a = m_\beta^b, m_\epsilon^a = m_\epsilon^b$. С учетом вышеизложенного выражение (7) преобразуется к виду

$$\Delta F_{a-b} = -\frac{1}{3}\gamma_{13}S_{13} - \frac{1}{3}\gamma_{23}S_{23} + m_{\alpha}(\mu_{\alpha}^b - \mu_{\alpha}^a) + m_{\beta}(\mu_{\beta}^b - \mu_{\beta}^a) + m_{\epsilon}(\mu_{\epsilon}^b - \mu_{\epsilon}^a). \quad (8)$$

В объеме фазы 3 компоненты фаз 1 и 2 вступают в химическую реакцию, образуя фазу 4. Изменение свободной энергии Гиббса для химической реакции $\alpha + \beta \rightarrow \alpha\beta$ описывается выражением

$$\Delta G_c = \Delta H_{298}^0 - T\Delta\eta_{298}^0, \quad (9)$$

где ΔH_{298}^0 и η_{298}^0 – стандартные значения энтальпии и энтропии реагирующих элементов соответственно.

Выражение (9) используется для приближенной оценки величины ΔG_c . Точные методы определения величины ΔG_c учитывают зависимость теплоемкости реагирующих веществ от температуры, что достигается введением в выражение (9) дополнительного слагаемого M . Слагаемое M – это многочлен, коэффициенты которого табулированы [5].

Согласно Дж. В. Гиббсу [6], энергия образования новой фазы

$$\Delta G_d = \frac{1}{3}\gamma_{43}S_{43} + m_{\alpha}(\mu_{\alpha}^4 - \mu_{\alpha}^3) + m_{\beta}(\mu_{\beta}^4 - \mu_{\beta}^3), \quad (10)$$

где $\mu_{\alpha}^3, \mu_{\alpha}^4$ – соответственно химические потенциалы компонента α в фазе 3 и в фазе 4; $\mu_{\beta}^3, \mu_{\beta}^4$ – аналогично для компонента β .

Выражения (9) и (10) целесообразно представить через свободную энергию Гельмгольца, воспользовавшись зависимостью $\Delta F = \Delta G - P\Delta V$. Рассматриваемая система состоит из несжимаемых конденсированных фаз $\Delta V = 0$, поэтому $\Delta F = \Delta G$.

Таким образом, изменение свободной энергии Гельмгольца при переходе системы из начального a в конечное d состояние состоит из суммы изменений величины ΔF на каждом этапе:

$$\Delta F_{a-d} = \Delta F_{a-b} + \Delta F_c + \Delta F_d. \quad (11)$$

В выражении (11) величины $\Delta F_{a-b}, \Delta F_c, \Delta F_d$ являются независимыми. Образование новой фазы в композиционном материале возможно только при условии $\Delta F_{a-b} < 0, \Delta F_c < 0, \Delta F_d < 0$. Если одно из этих неравенств нарушается, новая фаза не образуется.

Выражение (11) в развернутом виде можно представить следующим образом:

$$\begin{aligned} \Delta F = & -\frac{1}{3}\gamma_{13}S_{13} - \frac{1}{3}\gamma_{23}S_{23} + m_{\alpha}(\mu_{\alpha}^b - \mu_{\alpha}^a) + m_{\beta}(\mu_{\beta}^b - \mu_{\beta}^a) + m_{\epsilon}(\mu_{\epsilon}^b - \mu_{\epsilon}^a) + \\ & + \Delta H_{298}^0 - T\Delta\eta_{298}^0 + \frac{1}{3}\gamma_{43}S_{43} + m_{\alpha}(\mu_{\alpha}^4 - \mu_{\alpha}^3) + m_{\beta}(\mu_{\beta}^4 - \mu_{\beta}^3). \end{aligned} \quad (12)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В выражении (12) слагаемые $(-\frac{1}{3}\gamma_{13}S_{13} - \frac{1}{3}\gamma_{23}S_{23})$ описывают вклад поверхностной энергии частиц 1 и 2 в изменение свободной энергии Гельмгольца. Это означает, что в композиционных материалах уменьшение размеров частиц 1 и 2 ведет к увеличению площади межфазной поверхности S_{13} ,

S_{23} и соответственно увеличению значения энергии ΔF_{a-b} . В композиционных материалах размер частиц основной фазы, например фазы 1, жестко контролируется, исходя из требований к эксплуатации композиционного изделия. Размер дополнительно введенных частиц активной фазы 2 можно варьировать, их целесообразно вводить в виде ультрадисперсных фракций. Слагаемые $m_\alpha(\mu_\alpha^b - \mu_\alpha^a) + m_\beta(\mu_\beta^b - \mu_\beta^a) + m_\epsilon(\mu_\epsilon^b - \mu_\epsilon^a)$ определяют условия растворимости фаз 1 и 2 в фазе 3. Необходимым условием растворимости фаз 1 и 2 в фазе 3 являются следующие неравенства:

$$\mu_\alpha^b < \mu_\alpha^a, \mu_\beta^b < \mu_\beta^a, \mu_\epsilon^b < \mu_\epsilon^a.$$

При значениях $\mu_\alpha^b > \mu_\alpha^a, \mu_\beta^b > \mu_\beta^a, \mu_\epsilon^b > \mu_\epsilon^a$ новая фаза в системе не образуется. Это связано с тем, что в этих условиях отсутствует растворимость фаз 1 и 2 в фазе 3 и, соответственно, отсутствует массообмен компонентов α и β , следовательно невозможно их химическое взаимодействие. Уменьшение энергии системы при химическом взаимодействии компонентов α и β открывает возможность для образования фазы 4. При образовании фазы 4 часть энергии затрачивается на формирование межфазной поверхности 4–3 (слагаемые $\frac{1}{3}\gamma_{43}S_{43} + m_\alpha(\mu_\alpha^4 - \mu_\alpha^3) + m_\beta(\mu_\beta^4 - \mu_\beta^3)$), а необходимым условием появления фазы 4 являются следующие соотношения химических потенциалов:

$$\mu_\alpha^4 < \mu_\alpha^3, \mu_\beta^4 < \mu_\beta^3.$$

Величина $\frac{1}{3}\gamma_{43}S_{43}$ представляет энергетический барьер, который должна преодолеть система на уровне появления зародыша новой фазы. Этот барьер можно снять технологическим приемом. Для этого в композицию в исходном состоянии вводят ультрадисперсные частицы фазы 4, которые являются центрами образования новой фазы. Целенаправленное распределение дисперсных частиц 4 в объеме композиционного изделия позволяет получить наперед заданное переменное по объему содержание новой фазы.

Выше рассмотрена модель композиции, в которой все частицы разделены связующей фазой. Существует большое количество композиций, в которых частицы одной из фаз, например фазы 1, образуют тугоплавкий скелет и только частично расходуется на образование новой фазы. При термодинамическом исследовании такого материала в выражении (12) появится новое

слагаемое ($-\frac{1}{3}\gamma_{11}\Delta S_{11}$), которое учитывает изменение контактной поверхно-

сти частиц 1, а первое слагаемое примет вид ($-\frac{1}{3}\gamma_{13}\Delta S_{13}$), при этом все по-

следующие результаты исследований, условия растворимости фаз, химическое взаимодействие компонентов и условие образования новой фазы 4 остаются без изменений. В этой композиции основная фаза 1 и связка 3 сохраняются, исчезает дополнительно введенная активная фаза 2 и образуется новая фаза 4, часть массы фазы 1 расходуется на образование новой фазы.

Из проведенного выше исследования следует, что введение в композицию частиц активной фазы 2 позволяет удалить из композиции нежелательную фазу, например прослойку графита в композиции алмаз–WC–Co, и создать структуру с участием новой фазы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрена трехзвенная модель образования новой фазы в композиционном материале. Исследована термодинамика формирования структуры композиционного материала, состоящего из частиц твердой фазы 1 и связки 3, при дополнительном введении частиц активной фазы 2 и создания новой фазы 4.

Получены термодинамические функции, описывающие процесс растворения частиц 1 и 2 в фазе 3, химическое взаимодействие компонентов α и β и образование новой фазы 4. Определены условия, при которых протекают эти процессы и показано, что только при значениях свободной энергии Гиббса $\Delta G < 0$ на всех трех звеньях процесса возможно образование новой фазы.

Розглянуто композиційні матеріали, які складаються з частинок визначеної фази та зв'язки. В матеріал додані частинки іншої фази, компоненти яких хімічно взаємодіють з компонентами частинок першої фази, утворюючи нову фазу. Отримано термодинамічні функції, що описують процеси розчинення першої і другої фаз у зв'язці, хімічної взаємодії їх компонентів та утворення нової фази. Визначені умови, при яких відбуваються згадані вище процеси.

Ключові слова: композиційні матеріали, термодинаміка, фаза.

The composite material consisting of phase 1 particles and binder 3 is examined. Phase 2 particles which components chemically cooperate with components of phase 1 are entered into a material, forming new phase 4. The thermodynamic functions describing processes of dissolution of phases 1 and 2 in phase 3, chemical interaction of components α and β and formations of new phase 4 are received. Conditions at which the processes listed above proceed are described.

Keywords: composite materials, thermodynamics, phase.

1. Бондаренко Н. А., Жуковский А. Н., Мечник В. А. Основы создания алмазосодержащих композиционных материалов для породоразрушающих инструментов / Под ред. Н. В. Новикова. – К.: Ин-т сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2008. – 456 с.
2. Бондаренко Н. А., Новиков Н. В., Мечник В. А. и др. Структурные особенности сверхтвердых композитов системы алмаз–твердый сплав ВК6, отличающихся износостойкостью // Сверхтв. материалы. – 2004. – № 6. – С. 3–15.
3. Лисовский А. Ф., Бондаренко Н. А. Термодинамическое исследование легирования композиции алмаз–WC–Co силицидами переходных металлов // Там же. – 2012. – № 4. – С. 33–37.
4. Lisovsky A. F. On the application of laplace pressure in the science of sintering // Sci. Sintering. – 2010. – 42. – P. 257–362.
5. Крестовников А. Н., Владимиров Л. П., Гуляницкий Б. С., Фишер А. Я. Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций. – М.: Металлургиздат, 1963. – 416 с.
6. Гиббс Дж. В. Термодинамические работы. – М.: Гостехиздат, 1950. – 492 с.

Поступила 02.04.15