

**А. Ф. Лисовский**

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля  
НАН Украины, г. Киев, Украина  
lisovsky@ism.kiev.ua

## **О термодинамике образования наночастиц**

*Представлены результаты термодинамических исследований зарождения и условий стабильного существования наночастиц. Получено выражение изменения свободной энергии Гиббса при зарождении наночастиц. Доказано, что ансамбль наночастиц является неустойчивой системой, обоснованы условия, в которых наночастица является устойчивой. Предложены методы формирования наноструктурных материалов из устойчивых наночастиц.*

**Ключевые слова:** наночастица, термодинамика, структура, композиционные материалы.

### **ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время наблюдается интенсивное развитие наноструктурного материаловедения. Области применения наноматериалов чрезвычайно разнообразны – прибор- и машиностроение, включая авиационную и космическую промышленности, транспорт, связь, информационные системы, биология, медицина и др. На данный момент успешно решена проблема создания нанопорошков различного назначения, разработаны промышленные технологии их получения [1–5].

Нанопорошки являются исходным материалом для создания наноструктурных композиционных материалов. В этом направлении разработано несколько методов получения наноструктурных материалов, – путем интенсивной пластической деформации металлов, химического и физического осаждения из газовой фазы (методы CVD, PVD), применения высоких давлений и температур [6–8]. Тем не менее, существенного прорыва в создании наноструктурных материалов не произошло. Одним из примеров, который иллюстрирует трудности формирования наноструктур, являются попытки исследователей создать наноструктурные спеченные твердые сплавы WC–Co. Для достижения поставленной цели использовали наноразмерные порошки карбида WC и интенсивные технологии спекания – горячее прессование (hot pressing (HP) [9]), горячее изостатическое прессования (hot isostatic pressing (HIP) [10]), электроискровое спекания (spark plasma sintering (SPS) [11]), спекание высокочастотным индукционным нагревом (high frequency induction heated sintering (HFJHS) [12]), быстрого компактирования (rapid omni compaction (ROC) [13]), спекание в пульсирующей плазме (pulse plasma sintering (PPS) [14]), сверхвысокого скоростного горячего прессования (ultrahigh pressure rapid hot consolidation (UPRC) [15]). В спеченных твердых сплавах наносвойства проявляются в диапазоне размеров частиц WC от 6 до 40 нм [16]. После спекания частицы WC находились в диапазоне размеров 100–700 нм (таблица), т. е. получили микроструктурный материал.

## Спекание смесей WC–Co по различным технологиям [17]

Технология спекания	Температура спекания, °С	Выдержка, с	Давление, МПа	Состав исходных порошков	Размер исходных частиц WC, нм	Относительная плотность, %	Размер WC после спекания, нм
HP	1300	5400	25	WC–11Co	80	100	780
HP	1000	3600	150	WC–10Co	–	100	~ 400
SPS	1100	600	60	WC–12Co+1VC	40–250	95,94	470
HFHS	1200	55	60	WC–10Co	100	99,4	323
ROC	1000	10	830	WC–8Co	~ 100	–	150
UPRC	1200	900	1000	WC–10Co	50	99,4	~ 100

Этот результат объясняется тем, что система, состоящая из наночастиц, термодинамически неустойчивая [18]. Для создания эффективных технологий получения наноструктурных композиционных материалов с уникальными свойствами необходимо методами термодинамики определить условия образования наночастиц, их исчезновения и условия стабильного существования, что и явилось целью настоящей работы.

### Условные обозначения

$C$  – концентрация;  $F$  – свободная энергия Гельмгольца;  $G$  – свободная энергия Гиббса;  $i$  – число компонентов;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $k_f$  – коэффициент геометрической формы частицы;  $m$  – количество компонента;  $N$  – количество атомов; молекул в частице, в системе;  $n$  – количество частиц в системе;  $p$  – давление;  $R$  – газовая постоянная;  $r$  – радиус частицы;  $S$  – площадь поверхности фазы;  $s$  – площадь поверхности частицы;  $T$  – температура;  $t$  – время;  $U$  – внутренняя энергия;  $V$  – объем системы;  $v^m$  – мольный объем;  $v$  – объем частицы;  $\alpha, \beta, \epsilon$  – обозначения компонентов, фаз;  $\gamma$  – поверхностное натяжение;  $\mu$  – химический потенциал;  $\eta$  – энтропия;  $\Omega$  – объем одного атома; молекулы.

### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Термодинамические исследования проводят над малыми объектами и макрообъектами. Согласно Дж. В. Гиббсу [19] объем  $V_m$  макрочастицы значительно превосходит объем  $V_l$  ее поверхностного слоя  $V_m \gg V_l$ . В малых объектах, к которым относятся наночастицы,  $V_m \sim V_l$ . Например, в сферической частице карбида тантала радиусом 10 нм объем поверхностного слоя составляет 0,00003 % от общего объема частицы, а в наночастице радиусом 10 нм – 27 %. Основное отличие малых объектов от макрообъектов состоит в том, что свойства макрообъектов не зависят от их размера, а свойства малых объектов – механические, физические, химические, термодинамические и др., зависят от размера  $r$  наночастицы, при этом размер  $r$  становится независимым параметром при термодинамических исследованиях таких частиц. Для изучения макрообъектов и систем, состоящих из них, применяют термодинамику Дж. В. Гиббса. Термодинамика Дж. В. Гиббса не может быть применена для описания наночастиц, так как она не учитывает влияние размера наночастицы на ее свойства. В термодинамике Дж. В. Гиббса параметр  $r$  отсутствует. Для описания системы, состоящей из большого количества наночастиц, применяют термодинамический метод Т. Л. Хилла [20], в котором рассматрива-

ется система, состоящая из большого количества  $n$  малых объектов, каждый из которых содержит  $m_i$  молекул  $i$ -го сорта. Состояние такой системы можно описать известными термодинамическими потенциалами при условии, что  $\sum m_i = \text{const}$ . Внутренняя энергия такой системы описывается выражением [20]

$$U = T\eta - pV + \sum m_i \mu_i + \Lambda n,$$

где потенциал  $\Lambda$  учитывает изменение свойств системы при изменении размера  $r$  малого объекта. Согласно исследованиям [21], потенциал  $\Lambda$  равен работе образования малого объекта  $\Lambda = \frac{\gamma S}{3}$ .

Для свободной энергии Гельмгольца и свободной энергии Гиббса имеем

$$F = -pV + \sum m_i \mu_i + \Lambda n;$$

$$G = \sum m_i \mu_i + \Lambda n.$$

Чтобы корректно проводить термодинамические исследования системы методом Дж. В. Гиббса или Т. Л. Хилла необходимо установить на размерной оси области существования наночастиц и макрообъектов. Верхняя граница размера наночастиц разделяет область существования нано- и макрочастиц. При уменьшении размеров макрочастицы достигается такое критическое значение  $r_{\text{кр}}$ , после которого свойства частицы зависят от ее размера, частица приобретает новые свойства, появляются квантово-размерные эффекты [22], т. е. входим в область существования наночастиц. Для наночастиц, полученных естественным способом, – конденсацией, кристаллизацией, восстановлением оксидов и т. п., – нижней границей является размер  $r_0$  зародыша новой фазы. Таким образом, на размерной оси получаем три области существования объектов. Для значений  $r > r_{\text{кр}}$  имеем область существования макрообъектов, для значений  $r_0 < r < r_{\text{кр}}$  – область существования малых объектов (наночастиц) и для значений  $r < r_0$  – область существования кластеров. Кластер – это сгусток ограниченного количества атомов или молекул. Кластер находится под постоянным действием флуктуаций, его центр масс мигрирует. Кластер не имеет постоянного объема, он не является фазой, не имеет межфазной поверхности [23]. В результате действия флуктуаций его масса, объем, энергия изменяются дискретно. Кластер – это квантово-размерный объект и какие-либо положения термодинамики Дж. В. Гиббса или Т. Л. Хилла к нему не применимы.

С учетом вышеизложенного на первом этапе провели термодинамическое исследование образования зародыша наночастицы, затем изучили термодинамическую устойчивость наночастиц.

### Результаты исследований

Рассмотрим однокомпонентную макросистему, состоящую в начальном состоянии (') из гомогенной подвижной фазы  $\epsilon$ . Фаза  $\epsilon$  состоит из компонента  $\alpha$ . Подвижной фазой может быть газ или жидкость. В конечном состоянии (") в фазе  $\epsilon$  образовалось  $n$  частиц твердой фазы  $\alpha$ . Принимаем, что в конечном состоянии система монодисперсна,  $r_\alpha = \text{const}$ . Процесс образования наночастиц проведем в изобарно-изотермических условиях. В этих условиях харак-

теристической функцией является свободная энергия Гиббса. Для термодинамического исследования макрофазы  $\epsilon$  воспользуемся методом Дж. В. Гиббса, а для исследования наночастиц – методом Т. Л. Хилла. В начальном состоянии системы свободная энергия Гиббса равна

$$G' = N_{\epsilon}'\mu_{\epsilon}',$$

где  $N_{\epsilon}$  – число молекул фазы  $\epsilon$ ;  $\mu_{\epsilon}$  – химический потенциал молекул фазы  $\epsilon$ . В конечном состоянии системы имеем

$$G'' = N_{\epsilon}''\mu_{\epsilon}'' + (N_{\alpha}\mu_{\alpha})n + n\Lambda,$$

где  $N_{\alpha}$  – число молекул наночастицы  $\alpha$ ;  $\mu_{\alpha}$  – химический потенциал молекул частицы  $\alpha$ .

Изменение свободной энергии Гиббса при переходе системы из начального состояния в конечное описывается выражением

$$\Delta G = N_{\epsilon}''\mu_{\epsilon}'' - N_{\epsilon}'\mu_{\epsilon}' + (N_{\alpha}\mu_{\alpha})n + \frac{1}{3}n\gamma s. \quad (1)$$

В выражение (1) вместо потенциала  $\Lambda$  ввели его значение  $\Lambda = \frac{\gamma s}{3}$ .

Принимаем, что для макрофазы  $\epsilon$   $\mu_{\epsilon}' = \mu_{\epsilon}'' = \mu_{\epsilon}$ , кроме того  $N_{\epsilon}' - N_{\epsilon}'' = nN_{\alpha}$ .

С учетом этих равенств имеем

$$\Delta G = -nN_{\alpha}\mu_{\epsilon} + nN_{\alpha}\mu_{\alpha} + \frac{1}{3}n\gamma s.$$

Изменение свободной энергии Гиббса, отнесенное к одной частице, описывается выражением

$$\Delta G_r = -N_{\alpha}\Delta\mu + \frac{1}{3}\gamma s, \quad (2)$$

где  $\Delta\mu = \mu_{\epsilon} - \mu_{\alpha}$ .

Из этого выражения следует, что образование наночастиц в фазе  $\epsilon$  возможно только при условии

$$\mu_{\alpha} < \mu_{\epsilon}. \quad (3)$$

Неравенство (3) является необходимым условием появления зародыша наночастицы, но недостаточным. Вторым условием, при котором  $\Delta G_r < 0$ , является соотношение

$$N_{\alpha}\Delta\mu > \frac{1}{3}\gamma s. \quad (4)$$

При появлении новой фазы необходимо затратить работу на образование межфазной поверхности. Неравенство (4) определяет энергетический барьер, который должна преодолеть система при появлении зародыша новой фазы.

Чтобы упростить последующий анализ выражения (2), приняли, что наночастицы имеют сферическую форму и, введя объем  $\Omega$  одной молекулы частицы  $\alpha$ , получили

$$\Delta G_r = \frac{4}{3} \pi r^2 \left( \gamma - r \frac{\Delta \mu}{\Omega} \right).$$

Самопроизвольный процесс образования наночастиц в объеме фазы  $\epsilon$  возможен при условии  $\Delta G_r < 0$ . Это условие выполняется при образовании частиц, имеющих размер  $r > \gamma \frac{\Omega}{\Delta \mu}$ . При значениях  $r < \gamma \frac{\Omega}{\Delta \mu}$  изменение свободной энергии Гиббса  $\Delta G_r > 0$ , т. е. имеем термодинамический запрет на самопроизвольное образование таких частиц. При значениях  $r_0 = \gamma \frac{\Omega}{\Delta \mu}$  изменение свободной энергии Гиббса  $\Delta G_r = 0$ . Размер  $r_0$  является границей между областью самопроизвольного образования наночастиц ( $r > r_0$ ) и областью ( $r < r_0$ ), в которой наночастицы не образуются.

Таким образом, критический размер зародыша определяется следующим выражением:

$$r_0 = \gamma \frac{\Omega}{\Delta \mu}.$$

Полученные выше результаты исследований для однокомпонентной системы справедливы для двух и много компонентных систем. Зародыш наночастицы обладает свойством роста, поглощая атомы материнской фазы. Зародыш наночастицы, возникший из кластера, который под действием флуктуаций достиг критического размера, в определенной степени наследует свойства кластера, т. е. на его рост оказывают влияние флуктуации. Под действием флуктуаций зародыши растут ненавномерно, в результате чего образуются наночастицы различных размеров. Частицы различного размера имеют неодинаковую равновесную концентрацию компонента в жидкой фазе или парциальное давление в газообразной. Отношение равновесной концентрации  $C_r$  компонента частицы радиусом  $r$  к равновесной концентрации  $C_\infty$  компонента над плоской поверхностью, т. е. при  $r \rightarrow \infty$ , описывается известным выражением Гиббса-Томсона

$$\ln \frac{C_r}{C_\infty} = \frac{2\gamma v_m}{rRT}.$$

Из этого равенства следует, что в окрестности малого кристалла  $\alpha$  равновесная концентрация компонента выше, чем над поверхностью в окрестности крупного кристалла. В [23] уравнение Гиббса-Томсона выражено через химические потенциалы

$$\mu_r = \mu_\infty + \frac{2\gamma}{3r} \Omega, \quad (5)$$

где  $\mu_r$  и  $\mu_\infty$  – химические потенциалы компонента в частице радиусом  $r$  и в неограниченном объеме фазы соответственно.

Из уравнения Гиббса-Томсона и выражения (5) следует, что разность концентраций компонентов в окрестности малой частицы  $\alpha$  и крупной частицы создает разность химических потенциалов компонентов, которая вызывает диффузионный поток вещества от малой частицы  $\alpha$  к крупной. В процессе диффузии компонентов вещество наночастиц  $\alpha$  переносится и осаждается на поверхности более крупной частицы, в результате чего объем частиц  $\alpha$  уменьшается, а объем крупной частицы увеличивается. Этот процесс в ко-

в конечном итоге приводит к исчезновению наночастиц и образованию макро-частиц, что хорошо иллюстрируют результаты экспериментальных исследований, представленные в таблице. Термодинамическое исследование этого процесса сводится к взаимодействию наночастиц с макрообъектом.

Рассмотрим процесс взаимодействия наночастиц с макрообъектом на модели (рис. 1), состоящей из области, которая содержит  $n$  наночастиц  $\alpha$  и фазу  $\epsilon$ .

Фаза  $\epsilon$  может быть парообразная, газ, жидкость. В этой области находится макрообъект  $\beta$ , обладающий свойствами макрофазы. Макрообъект ограничен поверхностью  $S$ . Наночастицы  $\alpha$  и тело  $\beta$  имеют идентичный состав. Количество наночастиц  $n$  не ограничивается. Их число должно быть таким, чтобы вся система представляла объект, к которому применимы методы термодинамического исследования. Принимаем, что в начальном состоянии в системе частицы  $\alpha$  имели размер  $r'$ , в конечном состоянии –  $r''$ , при этом  $r' > r''$ . На систему накладываем следующие ограничения:

$$T_\alpha = T_\beta = T_\epsilon = T_{\alpha\epsilon} = T_{\beta\epsilon} = T = \text{const}; \quad (6)$$

$$m_i^{(\alpha)} + m_i^{(\beta)} + m_i^{(\epsilon)} + m_i^{(\alpha\epsilon)} + m_i^{(\beta\epsilon)} = m_i = \text{const}, \quad (7)$$

где  $m$  – количество компонента  $i$ , индексы  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\epsilon$ ,  $\alpha\epsilon$ ,  $\beta\epsilon$  указывают, что обозначенные ими величины относятся к соответствующей фазе или межфазной поверхности.

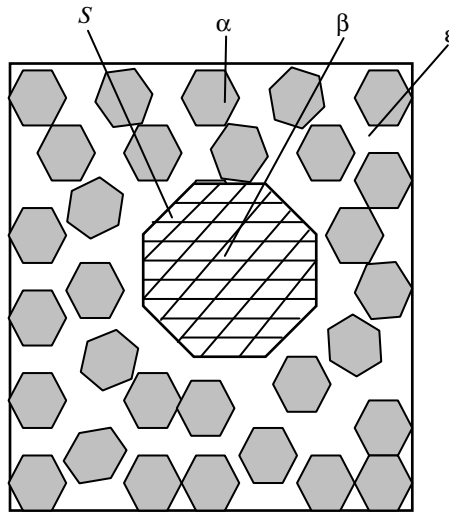


Рис. 1. Система, состоящая из наночастиц  $\alpha$ , макрофазы  $\beta$  и фазы  $\epsilon$ .

Ограничение (6) свидетельствует о том, что в системе отсутствует градиент температуры, ограничение (7) указывает на то, что система не обменивается массой с окружающей средой и состоит из независимых компонентов, при этом компоненты могут перераспределяться между фазами. Кроме того, принимаем, что число  $n$  частиц в системе сохраняется постоянным, все частицы имеют один размер  $r$ . Процесс перераспределения вещества между частицами  $\alpha$  и макрообъектом  $\beta$  проведем при постоянной температуре и давлении. В этих условиях характеристической функцией системы является свободная энергия Гиббса  $G$ . Задача взаимодействия наночастиц с макрообъектом решена автором настоящей статьи в [18]. Изменение свободной энергии

Гиббса при переходе системы из начального состояния в конечное описывается выражением

$$\Delta G = \frac{2k_f + 1}{3} (\gamma''_{\alpha\epsilon} S''_{\alpha\epsilon} - \gamma'_{\alpha\epsilon} S'_{\alpha\epsilon}).$$

Из этого выражения следует, что  $\Delta G < 0$ , если

$$\gamma''_{\alpha\epsilon} S''_{\alpha\epsilon} < \gamma'_{\alpha\epsilon} S'_{\alpha\epsilon}, \quad (8)$$

с очевидностью, что  $S'_{\alpha\epsilon} > S''_{\alpha\epsilon}$ . Согласно исследованиям [21] с уменьшением радиуса  $r$  поверхностное натяжение частицы также уменьшается. Это означает, что  $\gamma''_{\alpha\epsilon} < \gamma'_{\alpha\epsilon}$ , следовательно, неравенство (8) всегда выполняется. Таким образом, в рассматриваемой системе в присутствии макрообъекта наночастицы будут исчезать. Массоперенос вещества от наночастиц к макрообъекту имеет некоторые особенности. В процессе массопереноса происходит самопроизвольное уменьшение размеров наночастиц вплоть до их полного исчезновения, при этом диффузионные потоки ведут к увеличению градиента концентрации компонентов и соответственно увеличению потоков вещества к макрообъекту. Проведенный выше анализ показал, что ансамбль наночастиц представляет термодинамически неустойчивую систему, в которой наночастицы исчезают, превращаясь в макрообъекты.

Рассмотрим устойчивость однокомпонентной системы, состоящей из одной наночастицы  $\alpha$  и фазы  $\epsilon$ . Состояние системы рассмотрим при постоянной температуре и объеме. В этих условиях функцией состояния системы является свободная энергия Гельмгольца  $F$ , которая для такой системы равна  $F = F_\epsilon + F_r$ , где  $F_\epsilon$  – свободная энергия материнской фазы  $\epsilon$ , а  $F_r$  – свободная энергия наночастицы.

$$F = -p^\epsilon V^\epsilon + N_\alpha^\epsilon \mu_\alpha^\epsilon - p^r V^r + N_\alpha^r \mu_\alpha^r + \frac{1}{3} \gamma s^r,$$

где  $p^\epsilon$  – давление  $\epsilon$  фазы;  $V^\epsilon$  – ее объем;  $N_\alpha^\epsilon$  – число молекул  $\alpha$  в  $\epsilon$  фазе;  $p^r$  – давление наночастицы;  $V^r$  – объем наночастицы;  $N_\alpha^r$  – число молекул  $\alpha$  в наночастице;  $s^r$  – поверхность наночастицы.

Для преобразования этого выражения воспользуемся зависимостями  $p^r = p^\epsilon + \frac{2}{3} \gamma \frac{s}{V_\alpha^r}$  [24],  $\mu_\alpha^r = \mu_\alpha^\epsilon + \frac{2}{3} \gamma \frac{\Omega}{r}$  [23],  $N_\alpha^r \Omega = V_\alpha^r$ ,  $V^\epsilon + V^r = V = \text{const}$ ,  $N_\alpha^\epsilon + N_\alpha^r = N_\alpha = \text{const}$ .

Принимаем, что наночастица имеет сферическую форму. После некоторых преобразований получили

$$F = -p^\epsilon V + N_\alpha \mu_\alpha^\epsilon - \frac{4}{9} \pi r^2 \gamma$$

В этом выражении независимыми параметрами являются  $V$ ,  $N_\alpha$ ,  $\mu_\alpha^\epsilon$ ,  $r$ .

Система находится в равновесии, если  $F = F_{\min}$ . В равновесном состоянии для системы справедливо  $\delta F = 0$ :

$$\delta F = -p^\epsilon \delta V + \mu_\alpha^\epsilon \delta N_\alpha + N_\alpha \delta \mu_\alpha^\epsilon - \frac{4}{9} \pi \gamma \delta(r^2).$$

В состоянии равновесия в системе устанавливается равновесное значение  $(\mu_{\alpha}^{\epsilon})_{\text{равн}}$ . Какие-либо отклонения  $\mu_{\alpha}^{\epsilon}$  от его значения  $(\mu_{\alpha}^{\epsilon})_{\text{равн}}$  удаляют систему от равновесного состояния. В соответствии со вторым законом термодинамики в системе возникают процессы, которые восстановят значение  $(\mu_{\alpha}^{\epsilon})_{\text{равн}}$ . Это означает, что система будет иметь минимальное значение свободной энергии Гельмгольца  $F_{\text{мин}}$  в условиях  $V = \text{const}$ ,  $N_{\alpha} = \text{const}$ ,  $r = \text{const}$ ,  $\mu_{\alpha}^{\epsilon} = (\mu_{\alpha}^{\epsilon})_{\text{равн}}$ .

Таким образом, наночастица является стабильной в системе при постоянных температуре, объеме и количестве компонентов:

$$T = \text{const}, V = \text{const}, N_{\alpha} = \text{const}. \quad (9)$$

Условия (9) выполняются, если наночастицу и фазу  $\epsilon$  поместить в объем, ограниченный жесткой оболочкой, непроницаемой для компонентов системы, при этом оболочка обладает теплопроводностью. Такая система – наночастица, фаза  $\epsilon$ , жесткая оболочка – может быть представлена в виде модели ячейки, содержащей наночастицу  $\alpha$  и фазу  $\epsilon$  (рис. 2, а).

В этих условиях наночастица в соответствии с теоремой Вульфа [25] принимает равновесную форму и находится в равновесии с окружающей ее фазой  $\epsilon$ . Если в результате флуктуаций произойдет частичное растворение наночастицы  $\alpha$ , окружающий ее раствор  $\epsilon$  станет пересыщенным, произойдет осаждение вещества из раствора  $\epsilon$  на частицу  $\alpha$ , и система возвратится к равновесию.

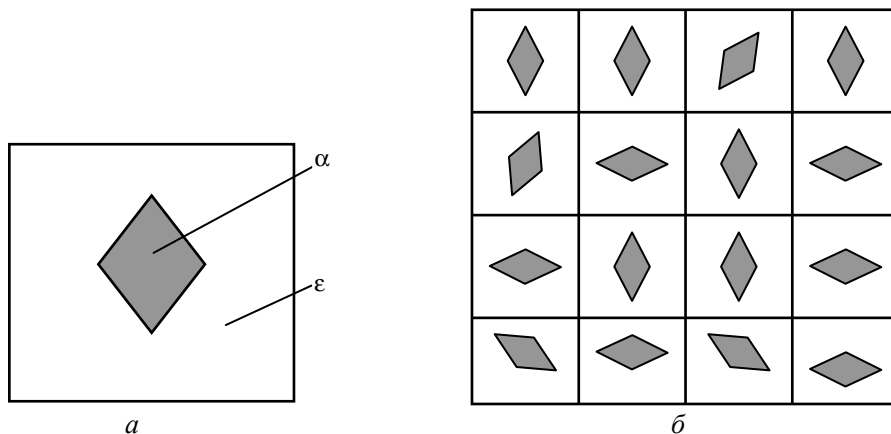


Рис. 2. Наночастица в изолированной ячейке (а) и ансамбль изолированных наночастиц (б).

Нанодисперсная система (см. рис. 2, б), созданная из  $n$  таких ячеек, может существовать как угодно долго. В этих условиях наночастицы сохраняют размеры и присущие им наносвойства. Физико-механические свойства такого композиционного тела определяются свойствами наночастиц, окружающей их фазы, оболочки и их границ раздела. Кроме того, оболочка может быть выполнена на наноуровне и иметь особые свойства. Это открывает широкие возможности получать уникальные свойства наноструктурных композиционных материалов.



## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Впервые выражение для работы образования макрофазы получил Дж. В. Гиббс, при этом он отметил, что описать с позиций классической термодинамики образование зародыша новой фазы невозможно [19]. Тем не менее, ряд исследователей [26–30], используя равновесную термодинамику Гиббса, предложили выражения для изменения свободной энергии системы при образовании зародыша новой фазы и выражение для критического размера зародыша  $r_0$ . Как было показано выше, равновесная термодинамика Дж. В. Гиббса не может быть использована для описания состояния наночастицы или кластера. В связи с этим следует признать, что результаты термодинамических исследований авторов [26–30] являются некорректными.

Описанное термодинамическое исследование выполнено в условиях, когда влияние флуктуаций на параметры состояния системы пренебрежимо малы. В тоже время зародыш новой фазы  $r_3$  контактирует с областью существования квантово-размерных объектов – кластеров, из которых он образовался и частично унаследовал эти свойства. В связи с этим для определения значения  $r_3$  целесообразно подойти, с одной стороны, с позиций возникновения кластеров на основе модельных методов – нормальных колебаний (NM), молекулярной динамики (МД), Монте-Карло (МС), метода SCP [23], с другой стороны, с позиций термодинамики образования наночастиц. В модельных методах с учетом взаимодействия атомов, их колебательных движений и присущих им квантовомеханических эффектов рассчитывают потенциальную энергию системы, статистическую сумму (полное число состояний) кластера  $Z(n, T)$ , а также колебательное состояние кластера  $Z_{\text{кол}}(n, T)$ . В этих модельных представлениях внутренняя энергия  $U$  и свободная энергия  $F$  определяются выражениями [23]

$$U = k_{\text{в}} T \frac{\partial \ln Z_{\text{кол}}}{\partial T};$$
$$F = -k_{\text{в}} T \ln Z_{\text{кол}}.$$

Несмотря на некоторые упрощения и большие трудности при расчете величин  $Z(n, T)$ ,  $Z_{\text{кол}}(n, T)$ , эти методы лишены внутренних противоречий и являются перспективными для создания термодинамических методов исследования кластеров.

Условия стабильного существования наночастицы (9) представляется целесообразным использовать для создания наноструктурных материалов. Для достижения этой цели предлагается реализовать несколько методов. Первый из них состоит в том, что наночастицу и фазу  $\epsilon$  заключают в оболочку, непроницаемую для компонентов наночастицы. Например, наночастица меди, помещенная в висмут или индий, заключена в оболочку из оксида алюминия –  $(\text{Cu}/\text{Bi})\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{Cu}/\text{In})\text{Al}_2\text{O}_3$ . Для наночастиц алюминия можно создать ячейки следующего состава:  $(\text{Al}/\text{In})\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{Al}/\text{Ga})\text{Al}_2\text{O}_3$ . В этих композициях при температуре 500 °С висмут, индий и галлий находятся в жидком состоянии, а наночастицы  $\text{Cu}$  и  $\text{Al}$  – в твердом. Путем сборки описанных выше ячеек получают наноструктурный материал. Второй метод предусматривает нанесение оболочки непосредственно на поверхность наночастицы, например, на наночастицы  $\text{W}$  или  $\text{Cr}$  наносят слой  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Его толщина может составлять 2–3 молекулярных слоя. Такие наноматериалы являются эрозивно стойкими при высоких температурах и перспективными для изготовления матриц горячей экструзии, элементов реактивных сопел. Используя этот метод, можно получать наноструктурные материалы методом пропитки тугоплавких карка-

сов, сформированных из наночастиц [31]. Для создания тугоплавкого каркаса необходимо использовать наночастицы, покрытые оболочками, непроницаемыми для компонентов наночастиц. Этот метод целесообразно использовать при формировании мезоэлементов в наноструктурных композиционных материалах [32]. Третий метод состоит в том, что наночастицы размещают в среде, в которой отсутствуют диффузионные потоки компонентов и таким путем сохраняется постоянство объема и состава наночастицы. Например, наночастицы Mo, Ru, Re, W, Cr могут сколь угодно долго находиться в расплавах Ag, Cu, Pb при условии, что они не соприкасаются друг с другом.

## ВЫВОДЫ

Методами термодинамики получено выражение изменения свободной энергии Гиббса при образовании наночастицы из фазы  $\epsilon$ , определены условия, при выполнении которых образуются зародыши новой фазы, получено выражение для определения размера зародыша.

Показано, что ансамбль наночастиц, который находится в фазе  $\epsilon$ , является термодинамически неустойчивой системой и в конечном итоге под действием диффузионных потоков наночастицы исчезают, превращаясь в макрообъекты.

Определены условия, в которых наночастица находится в равновесии с окружающей ее средой и при постоянной температуре может существовать сколько угодно долго, сохраняя постоянный объем.

Используя условия стабильного существования наночастицы, предложены методы создания наноструктурных композиционных материалов.

*Представлено результати термодинамічних досліджень зародження та умов існування наночастинок. Отримано вираз зміни вільної енергії Гіббса при зародженні наночастинок. Доведено, що ансамбль наночастинок є нестійкою системою, обґрунтовані умови, в яких наночастинка є стійкою. Запропоновано методи формування наноструктурних матеріалів зі стійких наночастинок.*

**Ключові слова:** наночастичка, термодинаміка, структура, композиційні матеріали.

*The results of thermodynamic studies of the origin and conditions of existence of nanoparticles are presented. It was obtained the expression of Gibbs free energy change at nanoparticle formation. It is proved, that the ensemble of nanoparticles is an unstable system, the conditions, under which the nanoparticle is stable, are substantiated. Methods of forming nanostructured materials from stable nanoparticles are proposed.*

**Keywords:** nanoparticle, thermodynamics, structure, composite materials.

1. Фальковский В.А., Клячко Л.И., Смирнов В.А. Нанокристаллические и ультрадисперсные порошки вольфрама, карбида вольфрама и вольфрамокобальтовые твердые сплавы на их основе. Москва: Изд-во ФГУП ВНИИТС, 2004. 105 с.
2. Spriggs G.E. History of fine grained hardmetal. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 1995. Vol. 13, no. 5. P. 241–251.
3. Hojo J., Oku T., Kato A. Tungsten carbide powders produced by the vapor phase reaction of the  $WCl_6-CH_4-H_2$  system. *J. Less-Common Metal.* 1978. Vol. 59, no. 1. P. 85–95.
4. Аксенов А.А., Астахов М.В. Наноматериалы и нанобъекты для промышленного применения. *Нанотехнологии и информационные технологии XXI века. Материалы международной научно-практической конференции.* Москва: Изд-во МГОУ, 2006. С. 16–20.
5. Долматов В.Ю. Современная промышленная технология получения детонационных наноалмазов и основные области их использования. *Сверхтвердые материалы.* 2006. № 2. С. 18–23.

6. Ремпель А.А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов. *Успехи химии*. 2007. Т. 76, № 5. С. 474–500.
7. Попов В.А., Кобелев А.Г., Чернышев В.М. Нанопорошки в производстве композитов. Москва: Интермет Инжиниринг, 2006. 336 с.
8. Bochechka A.A. The analysis of the motive forces of sintering micro- and nanosized diamond powders at high pressure. *J. Superhard Mater.* 2009. Vol. 31, iss. 5. С. 12–21.
9. Lin C.G., Kny E., Yuan G.S., Djuricic B. Microstructure and properties of ultrafine WC–0.6VC–10Co hardmetals densified by pressure-assisted critical liquidphase sintering. *J. Alloys Compd.* 2004. Vol. 383, no. 1–2. P. 98–102.
10. Azcona I., Ordóñez A., Sánchez J.M., Castro F. Hot isostatic pressing of ultrafine tungsten carbide–cobalt hardmetals. *J. Mater. Sci.* 2002. Vol. 37, no 19. P. 4189–4195.
11. Sivaprahasam D., Chandrasekar S.B., Sundaresan R. Microstructure and mechanical properties of nanocrystalline WC–12Co consolidated by sparkplasma sintering. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2007. Vol. 25, no. 2. P. 144–152.
12. Kim H.C., Shon I.J., Jeong I.K., Ko I.Y., Yoon J.K., Doh J.M. Rapid sintering of ultra fine WC and WC–Co hard materials by high-frequency induction heated sintering and their mechanical properties. *Metal Mater. Int.* 2007. Vol. 13, no. 1. P. 39–45.
13. Dubensky E.M., Nilsson R.T. Dense fine grained monotonungsten carbide transition metal cemented carbide body and preparation thereof. *Pat. 5773735. US.* 1996.
14. Michalski A., Siemiaszko D. Nanocrystalline cemented carbides sintered by the pulse plasma method. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2007. Vol. 25, no. 2. P. 153–158.
15. Wang X., Fang Z., Sohn H.Y. Nanocrystalline cemented tungsten carbide sintered by an ultra-high-pressure rapid hot consolidation process. *Proc. Int. Conf. Powder Metallurgy & Particulate Materials*, Denver, US, 2007. P. 8–10.
16. Lisovsky A.F. On the development of nanostructured WC–Co hard alloys. *J. Superhard Materials*. 2010. Vol. 32, no. 6. P. 281–286.
17. Fang Z.Z., Wang X., Ryu T., Kyu S.H., Sohn H.Y. Synthesis, sintering and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide. A review. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2009. Vol. 27. P. 288–299.
18. Lisovsky A.F. Thermodynamics of the consolidation of nanoparticles and a macroparticle. *Sci. Sintering*. 2010. Vol. 42, no. 1. P. 15–24.
19. Gibbs J.W. The Collected Works. N.Y.: Longmans, Green and Co., 1928.
20. Hill T.L. Thermodynamics of small systems. *J. Chem. Phys.* 1962. Vol. 12. P. 3183–3190.
21. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Ленинград: Химия, 1967. 388 с.
22. Андриевский Р.А., Глезер А.М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. *Физика металлов и металловедение*. 1999. Т. 88, № 1. С. 50–73; 2000. Т. 80, № 1. С. 91–112.
23. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. Москва: Наука, 1986. 367 с.
24. Lisovsky A. F. On the application of laplace pressure in the science of sintering. *Sci. Sintering*. 2010. Vol. 42. P. 357–362.
25. Вульф Ю.В. Избранные работы по кристаллофизике и кристаллографии. Москва: Гостехиздат, 1952. 343 с.
26. Фольмер. М. Кинетика образования новой фазы. Москва: Наука, 1986. 208 с.
27. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Ленинград: Наука, 592 с.
28. Суздаев И.П., Суздаев П.И. Нанокластеры и нанокластерные системы. Организация, взаимодействие, свойства. *Успехи химии*. 2001. Т. 70, № 3. С. 203–240.
29. Помогайло А.Д., Розенберг О.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. Москва: Химия, 2000. 672 с.
30. Шпак А.П., Куницкий Ю.А., Лисов В.И. Кластеры и наноструктурные материалы. Киев: Академперіодика, 2002. Т. 2. 540 с.
31. Lisovsky A.F. Thermodynamics of the infiltration of nanodispersed materials. *J. Superhard Mater.* 2009. Vol. 31, iss. 5. С. 30–35.
32. Lisovsky A.F. Thermodynamics of the formation of mesostructures in nanodispersed composite materials. *Sci. Sintering*. 2009. Vol. 41, no. 3. P. 293–301.

Поступила в редакцию 10.09.18

После доработки 28.11.18

Принята к публикации 28.11.18