

05

Безразмерный критерий дисперсности кристаллических тел

© Ю.В. Левинский

Московская государственная академия тонкой химической технологии
им. М.В. Ломоносова
E-mail: levinsky@unesco.mitht.rssi.ru

Поступило в Редакцию 2 октября 2002 г.

На основании сопоставления избыточной свободной энергии компактных и дисперсных кристаллических тел предложен безразмерный критерий дисперсности $D_L = 12\sigma/Gb^2pL$ (σ — поверхностная энергия, G — модуль сдвига, b — вектор Бюргерса, p — плотность дислокаций, L — размер частиц). Критический размер частиц (L_1), соответствующий значению $D_L = 1$, для всех металлов оказался примерно одинаковым и равным 500 nm.

Предлагается классифицировать дисперсные кристаллические системы не по размеру частиц, а по значению D_L , что термодинамически более обоснованно.

К кристаллическим веществам в высокодисперсном состоянии проявляется возрастающий интерес в связи с перспективами получения из них уникальных материалов [1–3].

В то же время терминология в этой области не устоялась. Используются термины ультрадисперсные, высокодисперсные, субмикронные, нанопорошки и др. [2–6]. Границы областей дисперсности выбираются, как правило, произвольно и чаще всего определяются просто технологическими удобствами [3]. До сих пор не предложено ни одного физически, химически или термодинамически обоснованного критерия, разделяющего области дисперсности при размере частиц менее $1\ \mu\text{m}$ и единого для большой группы дисперсных материалов.

В настоящей работе предложен такой критерий для металлических кристаллических порошков. В основу подхода определения качественного изменения свойств по мере уменьшения размера частиц положено сопоставление изменения свободной энергии Гиббса, вызванное свободной поверхностной энергией ΔG_s и энергией дефектов кристаллической решетки ΔG_v . Основной составляющей избыточной свободной энергии Гиббса компактных металлов является упругая энергия дефектов

кристаллической решетки, а дисперсных частиц, помимо этой, еще и поверхностная энергия. Естественно предположить, что существенное отличие в поведении дисперсных частиц и компактных металлов, проявляющееся в различных химических и физических процессах, должно проявляться при условии $\Delta G_S > \Delta G_V$.

Величины ΔG_S и ΔG_V определяются известными выражениями

$$\Delta G_S = \sigma S = \frac{6V\sigma}{L}; \quad \Delta G_V = \frac{1}{2} Gb^2\rho V, \quad (1)$$

где σ — удельная поверхностная энергия; S — поверхность порошка одного моля металла; V — мольный объем; L — размер частиц; G — модуль сдвига; b — вектор Бюргерса; ρ — плотность дислокаций.

Соотношение этих значений дает безразмерную величину, которую можно назвать критерием дисперсности D_L :

$$D_L = \frac{\Delta G_S}{\Delta G_V} = \frac{12\sigma}{Gb^2\rho L}. \quad (2)$$

Величина критерия дисперсности $D_L = 1$ определяет порог, выше которого ($D_L > 1$) следует учитывать отличия в поведении дисперсных и компактных металлов, ниже которого ($D_L < 1$) этим отличием можно пренебречь. При таком подходе отпадает необходимость в многочисленных произвольных делениях систем по степени дисперсности. Она заменяется численными значениями величины D_L , например, порошки с $D_L \geq 10$ или порошки с $10 < D_L < 50$ и т.д. Этот подход позволяет также сравнивать поведение порошков с одинаковой дисперсностью не по абсолютным значениям размеров частиц, а по величине D_L , что более термодинамически обоснованно.

Из выражения (2) следует, что критический размер частиц L_1 , удовлетворяющий условию $D_L = 1$, равен

$$L_1 = \frac{12\sigma}{Gb^2\rho}. \quad (3)$$

Для наиболее распространенных металлов величины, входящие в выражения (1)–(3), приведены в таблице.

Обращает на себя внимание, что при различии модулей сдвига для различных металлов более чем в 20 раз и различии в поверхностной энергии в пять раз величина L_1 изменяется всего в два раза. Учитывая

Свойства металлов и величины ΔG_S и ΔG_V и L_1 [7,8]

Металл	Модуль сдвига, $G \times 10^4$, МПа	Вектор Бюргера, nm	Поверхностная энергия, σ , MJ/m ²	Мольный объем V , cm ³ /mol	ΔG_V , J/mol (при $\rho = 10^{12}$ cm ⁻²)	ΔG_S , J/mol (при $L = 500$ nm)	L_1 , nm (при $\rho = 10^{12}$ cm ⁻²)
1	2	3	4	5	6	7	8
Cu	4.85	0.256	1115	7.11	120	95	420
Ag	3.00	0.289	945	10.27	128	116	712
Au	2.78	0.288	1230	10.20	118	150	640
Mg	1.75	0.321	728	14.0	252	122	484
Ca	0.76	0.394	386	26.20	117	121	392
Al	2.70	0.286	1040	10.00	110	168	564
Ti	3.96	0.295	1444	10.63	183	184	514
Zr	3.60	0.323	1498	13.97	268	251	478
Hf	5.10	0.321	1553	13.47	353	251	354
V	4.66	0.263	1878	8.36	135	188	698
Nb	3.75	0.286	2225	10.76	165	287	870
Ta	6.85	0.286	2388	10.90	305	312	506
Cr	7.40	0.250	1591	7.23	167	138	412
Mo	12.8	0.272	2240	9.39	444	252	282
W	16.0	0.274	2455	9.54	573	281	244
Fe	8.30	0.248	1480	7.09	181	126	346
Co	8.15	0.251	1445	6.70	172	116	340
Ni	7.45	0.249	1440	6.60	152	114	374

существенные разбросы в значениях модуля сдвига и поверхностной энергии, полученные для одних и тех же металлов разными авторами и разными методами, можно принять, что для всех металлов L_1 одинакова и равна 500 nm.

Таким образом, предлагается ввести не только термодинамический критерий, определяющий границу дисперсности, ниже которой следует принимать во внимание отличие в поведении дисперсных частиц и компактных металлов, но и предлагается единое для всех металлов значение критического размера частиц $L_1 = 500$ nm.

Интересно отметить, что 500 nm является также границей разрешения оптического микроскопа.

Возможно, что предложенный подход к определению критерия дисперсности можно распространить и на частицы других кристаллических (оксиды, карбиды, нитриды, бориды и т. д.) и даже аморфных веществ при условии корректного определения максимально возможной разности избыточной поверхностной и объемной энергии.

Естественно, что описанный подход к определению критерия дисперсности и критического размера частиц не является бесспорным и тем более всеобъемлющим, однако, насколько нам известно, в настоящее время это единственно обоснованные величины, численные значения которых рассчитываются из независимых физических констант.

Представляет интерес оценить величину избыточной свободной энергии порошков с критическим размером частиц, темп увеличения этой энергии по мере уменьшения частиц, а также сопоставить эти величины с изменением свободной энергии различных химических процессов.

В графах 6 и 7 таблицы представлены соответственно значения избыточной свободной энергии максимально наклепанных компактных металлов и избыточной свободной поверхностной энергии порошков с размером частиц 500 nm. Величины эти для одних и тех же металлов, как и следует из определения, не отличаются более чем в два раза и по абсолютному значению достаточно малы. В частности, они существенно меньше свободной энергии образования большинства оксидов, карбидов, нитридов, боридов и других соединений, измеряющихся десятками и сотнями килоджоулей на моль. Однако в других химических процессах, например, при образовании растворов, они могут играть заметную роль. Ранее нами было показано [9], что изменение дисперсности углерода может приводить к изменению состава равновесных с ним твердых растворов карбидов и нитридов на десятки процентов.

Избыточная свободная поверхностная энергия увеличивается прямо пропорционально уменьшению размера частиц. Порошки с размером частиц 50 nm ($D_L = 10$) имеют значения ΔG_S , в десять раз превосходящие величины графы 7 таблицы. Такие порошки уже имеют избыточную свободную энергию, соизмеримую со свободной энергией образования соединений.

Таким образом, для порошков металлов величины $L_1 = 500$ nm и $D_L = 1$ являются не только формальными признаками дисперсности, но и реальными границами, переход через которые указывает на необходимость учета изменения термодинамических свойств.

Список литературы

- [1] *Морохов И.Д., Трусов Л.И., Чижик С.П.* Ультрадисперсные металлические среды. М.: Атомиздат, 1977. 264 с.
- [2] *Гусев А.И.* Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 1998. 200 с.
- [3] *Андреевский Р.А.* // Перспективные материалы. 2001. № 6. С. 5–11.
- [4] *Андреевский Р.А.* // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 5. С. 431–448.
- [5] *Либенсон Г.А., Лопатин В.Ю., Комарницкий Г.В.* Процессы порошковой металлургии. Т. 1. Производство металлических порошков. М.: МИСиС, 2001. 368 с.
- [6] *Клячко Л.И., Фальковский В.А., Хохлов А.М.* Твердые сплавы на основе карбида вольфрама с тонкодисперсной структурой. М.: Руда и металлы, 1999. 48 с.
- [7] *Фридель Ж.* Дислокации. М.: Мир, 1967. 623 с.
- [8] *Свойства элементов: Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова.* М.: Металлургия, 1976. 599 с.
- [9] *Левинский Ю.В., Петров А.П., Саул С. Наманго.* // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2002. № 1. С. 44–47.