

УДК 532.6:541.08

ОБ ОЦЕНКЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ МИНИМАЛЬНОГО РАЗМЕРА НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ ПРИ СПОНТАННОЙ КОАЛЕСЦЕНЦИИ

Н.Ю. Сдобняков, Т.Ю. Зыков, А.Н. Базулев, Д.А. Кульпин,

Д.Н. Соколов

Тверской государственный университет
кафедра теоретической физики

Проведены расчеты минимального размера (радиуса) ниже которого должна происходить коалесценция двух сферических металлических частиц. Показано, что для наночастиц алюминия, олова и меди учет размерных зависимостей поверхностного натяжения твердой и жидкой фаз, температуры плавления, теплоты плавления и теплоемкости приводит к существенному возрастанию указанного минимального размера.

Введение. Коалесценция (от лат. *coalesce* — срастаюсь, соединяюсь), слияние капель или пузырей при соприкосновении внутри подвижной среды (жидкости, газа) или на поверхности какого-либо тела. Коалесценция сопровождается укрупнением капель (пузырей) и обусловлена действием сил межмолекулярного притяжения. Это самопроизвольный процесс, сопровождающийся уменьшением свободной энергии системы. Эмульсии и пены в результате коалесценции могут перестать существовать как дисперсные системы и полностью разделиться на две макрофазы: жидкость - жидкость или жидкость - газ. В жидкой дисперсионной среде коалесценции часто предшествует коагуляция. Особый случай коалесценции – автогезия (самослипание), при которой в результате медленной диффузии макромолекул исчезает поверхность раздела между слипшимися частицами или соединёнными кусками пластичного полимера. Коалесценция капель воды наряду с изотермической перегонкой является причиной выпадения атмосферных осадков (дождя, росы) из облаков и тумана. Коалесценция капель краски (лака), нанесенной на окрашиваемую поверхность распылением, приводит к образованию сплошной пленки. Коалесценция лежит в основе многих других технологических процессов и природных явлений.

В работе [0] исследовался процесс коалесценции наночастиц металлических ультрадисперсных порошков. Было установлено, что явление коалесценции наночастиц металлов, имеющее место при спекании прессонок в восстановительной или нейтральной атмосферах и является одной из причин огромной скорости и величины усадки и создания сильной разнорзернистости в структуре спеченного материала

на основе ультрадисперсных порошков металлов. Кроме того, отмечалось что исследование формы и размеров ультрадисперсных порошков металлов с помощью методов просвечивающей электронной микроскопии значительно усложняется из-за склонности их наночастиц к коалесценции. Был также предложен механизм коалесценции наночастиц металлов, заключающийся в усилении поверхностной энергии после процессов восстановления или термической диссоциации системы MeO на поверхности наночастиц. Известно, что при этом атомы ускоренно перемещаются не только по поверхности, но и в приповерхностной зоне, состоящей из нескольких атомных слоев. В этой связи полагалось, что на I стадии наночастицы сферодиизируются, а на II стадии – коалесцируют под действием большого Лапласовского давления ~ 400 МПа [2, 3]. Эта модель была предложена для наночастиц сферической формы.

В работе [4] было установлено, что коалесценция частиц влияет на их распределение по размерам, приводит к увеличению среднего размера частиц и росту минимального размера частиц. На основании анализа экспериментальных данных зависимости среднего размера частиц от температуры процесса восстановления оксидов получена аналитическая зависимость минимального размера частиц от температуры процесса синтеза. Расчетные значения минимального размера частиц порошков вольфрама, молибдена, меди, железа, кобальта, никеля и золота удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Однако в полученном соотношении на наш взгляд необоснованно не учтены размерные зависимости термодинамических характеристик: поверхностной энергии, твердой и жидкой фаз, межфазной энергии, теплоты плавления и т.д.

Таким образом, процесс коалесценции находит широкое практическое применение в технологических процессах, как на макроуровне, так и на объектах нанометрового масштаба. В рамках данной работы была поставлена задача учета размерных зависимостей термодинамических характеристик и анализа их влияния на температурную зависимость минимального размера наночастиц при спонтанной коалесценции. Объектами исследования являлись металлические наночастицы алюминия, олова и меди, как представители наиболее используемых в технологических и производственных процессах металлов. В работе использовались результаты, полученные сотрудниками кафедры теоретической физики Тверского государственного университета при изучении размерных эффектов нанокпель и нанокристаллов различной природы.

Результаты и обсуждение. При рассмотрении процесса коалесценции двух сферических частиц радиусом r и массой m и последующим плавлением для минимального размера (радиуса) частиц r_{\min} в работе [5] было получено соотношение:

$$r_{\min} = \frac{3 \left[2\sigma_{sg} - (2\rho_s / \rho_l)^{2/3} \sigma_{lg} \right]}{2\rho_s \left[C_p (T_{melt} - T) + \lambda \right]}, \quad (1)$$

где σ_{sg}, σ_{lg} – удельная поверхностная энергия границ раздел «твердое тело-газ» и «жидкость-газ», в данной работе мы принимаем, что $\sigma_{sg} \approx \sigma_s, \sigma_{lg} \approx \sigma_l$, ρ_s, ρ_l – плотности твердой и жидкой фаз, C_p, λ, T_{melt} – теплоемкость, теплота плавления и температура плавления соответственно.

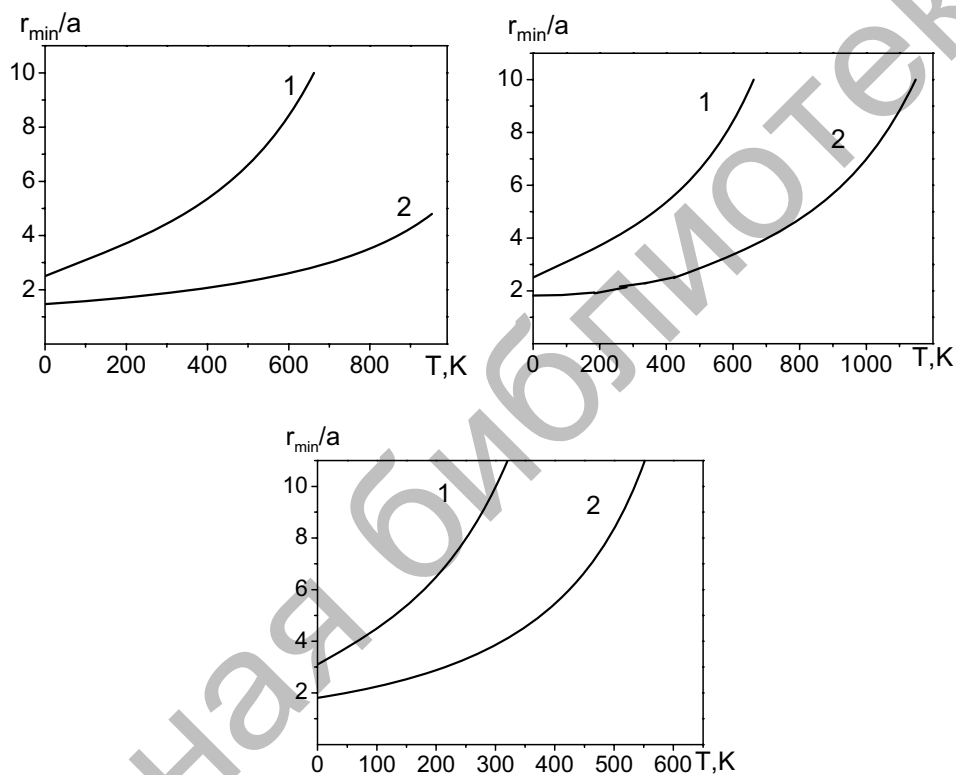


Рис. 1. Зависимость минимального размера частиц порошка алюминия (а), меди (б) и олова (с) от температуры отжига в вакууме с учетом размерных зависимостей (1) и без их учета (2)

Однако в расчетах с помощью соотношения (1), на наш взгляд, необоснованно не учтены размерные зависимости удельной поверхностной энергии для твердой и жидкой фаз. Ранее подобные зависимости были получены нами в работах [6-7], а также рядом других авторов. Кроме того, нами получено соотношение для зависимости температуры плавления наночастиц от размера, расчеты с помощью которого, хорошо согласуются с экспериментальными данными [8]. Таким образом, проблема оценки минимального размера частиц при заданной температуре синтеза остается актуальной. В данной работе получены зависимости минимального размера частиц порошка алюминия и меди от температуры отжига в вакууме без учета и с учетом размерных зависимостей $\sigma_s, \sigma_l, T_{melt}$. Кроме того учтена размерная зависимость теплоты плавления согласно результатам работы [9], а также существенное превышение теплоемкости нанокристаллических материалов по сравнению с теплоемкостью массивных образцов [10] (см. рис.1). В таблице 1 представлены экспериментальные значения физических величин, входящих в соотношение (1).

Т а б л и ц а 1. Экспериментальные значения физических величин, входящих в формулу (1)

	T_{melt}, K	$a, 10^{-10} m$	$L, Дж моль^{-1}$	$\sigma_s, Дж м^{-2}$	$\sigma_l, Дж м^{-2}$
Al	934 [11]	2,560	10700 [11]	1,140 [12]	0,915 [12]
Cu	1358 [11]	2,335	13050 [11]	1,720 [12]	1,354 [12]
Sn	505 [12]	3,160	7080 [12]	0,673 [13]	0,544 [13]
	$d\sigma_s/dT, 10^{-6} Дж м^{-2} K^{-1}$	$d\sigma_l/dT, 10^{-6} Дж м^{-2} K^{-1}$	$\rho_s \cdot 10^{-5}, моль м^{-3}$	$\rho_l \cdot 10^{-5}, моль м^{-3}$	$\sigma_{sl}, Дж м^{-2}$
Al	-53,4 [14]	-150,0 [12]	0,926 [11]	0,894 [11]	0,217 [15]
Cu	-67,0 [14]	-240,0 [12]	1,320 [11]	1,250 [11]	0,177 [16]
Sn	-25,9 ¹ [14]	-76,7 [12]	0,605 [12]	0,588 [12]	0,062 [10]

Анализ полученных закономерностей показывает, что для наночастиц металлов минимальный размер (радиус) r_{min} при коалесценции двух сферических частиц при учете размерных зависимостей величин, входящих в соотношение (1), значительно выше, чем без их учета, в целом полученные закономерности согласуются с результатами, полученными в работе [5].

¹ Оценка произведена на основе соотношения, полученного для температурной производной ($d\sigma_s/dT$) в работе [13] с параметрами $\alpha = 1,54$ и $r_0 = 3,16 \cdot 10^{-10} m$.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 07-03-00243-а).

Список литературы

1. Арсентьева И.П. Исследование процесса коалесценции металлических ультрадисперсных порошков // Научная сессия МИФИ -2002. Сборник научных трудов. М., 2002. Т.9: Молекулярно-селективные и нелинейные явления и процессы. Перспективные наукоемкие технологии. Физика, химия и компьютерная разработка материалов. Физическая химия растворов. Ультрадисперсные (нано-) материалы. С. 184-185.
2. Андриевский Р.А. Изменение физических свойств при спекании. // Процессы массопереноса при спекании. Киев: Наукова думка, 1987. С.100-106.
3. Андриевский Р.А. Введение в порошковую металлургию. Фрунзе: ИЛИМ. 1988. 174 с.
4. Тихомиров С.А., Закономерности консолидация нанопорошков железа и никеля // Автореферат дисс. канд. наук. –М.: Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН. 2007. С. 8.
5. Алымов М.И., Аверин С.И., Коробанов А.А. Влияние размерных факторов на минимальный размер восстановленных металлических наночастиц // Перспективные материалы. 2006. №3. С.53.
6. Sdobnyakov N.Yu., Samsonov V.M. On the size dependence of the surface tension in the range of melting temperature to the critical point // Central European Journal of Physics. 2005. V.3. №2. P.247-257.
7. Samsonov V.M., Bazulev A.N., Sdobnyakov N.Yu. On applicability of Gibbs thermodynamics to nanoparticles // Central European Journal of Physics. 2003. V.1. №3. P.474-484.
8. Базулев А.Н., Сдобняков Н.Ю., Самсонов В.М., Кульпин Д.А. О размерной зависимости температуры плавления наночастиц. // Труды 1 Международного междисциплинарного симпозиума «Плавление, кристаллизация и свойства оксидов» (МСМО-2007) 26 сентября -1 октября 2007 г.: Ростов н/Д: ИПО ПИ ЮФУ. 2007. С. 154-157.
9. Zhang M. et al. Nanocalorimetric Size-dependent melting point depression of nanostructures: measurements // Physical Review B. 2000. V. 62. №15. P. 10548-10557.
10. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005. 416 с.
11. Kai H.Y. Nanocrystalline materials. A study of their preparation and characterization. PhD Thesis. –Netherlands. Amsterdam: Universiteit van Amsterdam, 1993.
12. Физические величины. Справочник под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова М.: Энергия, 1991. 1232 с.

13. Миссол В. Поверхностная энергия раздела фаз в металлах. М.: Metallurgy, 1978. С.90-108.
14. Магомедов М.Н. О зависимости поверхностной энергии от размера и формы нанокристалла // ФТТ. 2004. Т.46, №5. С. 924-937.
15. Дигилов Р.М., Задумкин С.Н., Кумыков В.К. Измерение поверхностного натяжения тугоплавких металлов в твердом состоянии // ФММ. 1976. Т.41, вып. 5. С.979-982.
16. Turnball D. Isothermal rate of solidification of small droplets of mercury and tin // J. Chem. Phys. 1950. V.18, №5. P.768.

**ON THE ESTIMATION OF THE TEMPERATURE DEPENDENCE
OF METAL NANOPARTICLE MINIMAL SIZE AT SPONTANEOUS
COALESCENCE**

N.Yu. Sdobnyakov, T.Yu. Zykov, A.N. Bazulev, D.A. Kulpin,

D.N. Sokolov

Calculations are made of the minimal size (radius) below which two spherical metal particles should coalesce. It is shown that for aluminium, tin and copper nanoparticles taking into account the size dependence of surface tension of solid and liquid phases, melting temperature and heat capacity results in a considerable increase of the above minimal size.