

13,01

Фазовое равновесие и поверхностные характеристики в бинарной системе, содержащей наноразмерные частицы

© М.А. Шебзухова, А.А. Шебзухов

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
Нальчик, Россия

E-mail: sh-madina@mail.ru

(Поступила в Редакцию 29 марта 2017 г.
В окончательной редакции 11 мая 2017 г.)

В рамках классического метода с разделяющимися поверхностями дано согласованное описание фазового равновесия и поверхностных явлений в бинарных системах, содержащих монодисперсные наночастицы сферической формы произвольного (в том числе нанометрового) размера. С использованием полученных соотношений проведены расчеты состава сосуществующих фаз, межфазного слоя между ними, а также межфазное натяжение на границе наноразмерных частиц и матрицы при разных температурах в системе Ti–Mo. Результаты расчетов согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

DOI: 10.21883/FTT.2018.02.45398.100

1. Введение

В теории фазового равновесия в гетерогенных системах одно из центральных мест занимает вопрос о влиянии кривизны поверхности на характеристики сосуществующих фаз и межфазного слоя между ними [1–3]. Результаты исследований в данном направлении представляют значительный интерес для решения многих прикладных задач в области нанотехнологии и наноматериалов, а также целенаправленной модификации свойств макроскопических материалов путем создания в них дисперсных частиц [4,5].

Многие направления исследований в данной области освещены в работах [6–8], а также в цитируемых в этих работах публикациях. При этом, наряду с известными подходами в рамках теории нуклеации с резкими (Беккер и Деринг, 1935 г.) и протяженными (Кан и Хиллард) границами раздела, значительный интерес, с нашей точки зрения, представляют фундаментальные работы по термодинамике фазовых равновесий в бинарных и многокомпонентных системах, включая термодинамику дисперсных систем при строгом учете поверхностных явлений [1–3]. Отметим особо факт использования в этих исследованиях представлений о межфазном слое конечной толщины и реальных величин, имеющих понятный физический смысл. Строгие термодинамические соотношения, в виде системы дифференциальных уравнений и неравенств, полученные в этих работах, позволили сформулировать ряд термодинамических закономерностей поверхностных и объемных процессов. Эти соотношения, как справедливо отмечает А.И. Русанов [1], образуют прочный фундамент для дальнейших теоретических исследований и анализа разнообразных моделей, используемых при описании фазовых равновесий и нахождении характеристик поверхностных слоев в гетерогенных системах.

При анализе результатов, полученных в рамках термодинамики фазовых равновесий и поверхностных явлений [1], возникают вопросы по обоснованности рассмотрения малых объектов в рамках термодинамического метода [5]. В связи с этим, отметим, следуя [1], что малым объектом здесь является одна из фаз (дисперсная фаза), а другая фаза (дисперсионная среда) имеет большие размеры и система в целом является макроскопической. Соотношения, полученные в рамках термодинамики фазовых равновесий и поверхностных явлений с использованием представлений о разделяющих поверхностях, как отмечено Гиббсом [9] и его последователями [1], справедливы даже в случае, когда малый объект не имеет собственной объемной части и может рассматриваться как состоящий целиком из поверхностного слоя (вплоть до обращения радиуса поверхности натяжения в нуль, когда внешняя фаза достигает границ устойчивости относительно непрерывных изменений, и работа образования новой фазы становится равной нулю [1]).

В работе [10] нами (в рамках теории фазовых равновесий с учетом поверхностных явлений) получена система уравнений в интегральном виде, позволяющая согласованным образом находить состав сосуществующих в равновесных условиях фаз, поверхностного слоя между ними и межфазное натяжение в бинарной системе с заданной степенью дисперсности одной из фаз в зависимости от температуры. Полученные новые соотношения были использованы для построения размернозависимой диаграммы состояния эвтектического типа с твердыми растворами с ОЦК- и ГПУ-структурами [10].

В настоящей работе приведены результаты аналогичных расчетов для бинарной системы, с непрерывными твердыми растворами, когда одна из фаз диспергирована в другой фазе (дисперсионная среда). Будем считать, что диспергированные частицы имеют одинаковый размер, который может находиться в том числе в нанодиапазоне,

когда существенны внутренние и внешние степени свободы [3]. Кроме того, приведена система новых уравнений, позволяющая находить указанные выше величины для наночастиц, находящихся в равновесных условиях в матрице в изотермических условиях.

2. Соотношения между основными параметрами состояния в бинарной наносистеме в изотермических условиях

Основные исходные уравнения, приведенные в [10], получены в рамках классического варианта термодинамики поверхностных явлений в системах с искривленными границами при последовательном использовании концепции разделяющей поверхности и поверхностного натяжения [1]. В качестве разделяющей поверхности используется поверхность натяжения, которая, совместно с эквимолекулярной разделяющей поверхностью позволяет ввести в рассмотрение параметр Толмена. Эти уравнения могут быть рассмотрены при различных физических условиях.

Первое уравнение изотермы межфазного натяжения на границе наночастицы сферической формы (фаза α) и матрицы (фаза β) в бинарной системе, полученные нами, имеет вид

$$\sigma = \frac{RT}{2v_{01\infty}^{(\alpha)}} m_0 \left\{ \ln \left[\frac{\kappa_1}{\kappa_{1\infty}} \left(\frac{\kappa_{2\infty}}{\kappa_2} \right)^{\rho_{\alpha\beta}} \right] + \Delta F \right\}, \quad (1)$$

где

$$\Delta F = \sum'_{n=\alpha,\beta} \frac{Q^{(n)}(r)}{RT} \left\{ \left[(1 - x_1^{(n)})^2 - \rho_{\alpha\beta} (x_1^{(n)})^2 \right] - \left[(1 - x_{1\infty}^{(n)})^2 - \rho_{\alpha\beta} (x_{1\infty}^{(n)})^2 \right] \right\}, \quad (2)$$

$$\kappa_i = x_i^{(\beta)} / x_i^{(\alpha)}, \quad \rho_{\alpha\beta} = (v_{0i}^{(\beta)} - v_{0i}^{(\alpha)}) / (v_{02}^{(\beta)} - v_{02}^{(\alpha)}),$$

$$m_0 = (1 - v_{02}) / (1 - v_{01}/v_{02}), \quad v_{0i} = v_{0i}^{(\beta)} / v_{0i}^{(\alpha)},$$

$x_i^{(\xi)}$, $v_{0i}^{(\xi)}$ — молярная доля и молярный объем в чистом состоянии i -го компонента в фазе ξ ($\xi = \alpha, \beta$), r — радиус поверхности натяжения, $Q(r)$ — параметр квазихимического взаимодействия (энергия смешения), T — температура, R — универсальная газовая постоянная. Величины, отмеченные нижним индексом „0“ и „ ∞ “ указывают на принадлежность этих величин соответственно к чистому состоянию и макроскопической фазе. Штрих у суммы в (2) указывает на то, что перед вторым слагаемым (т.е. когда $n = \beta$) необходимо ставить знак минус. При получении (1) принималось во внимание слабая зависимость от радиуса поверхности натяжения величины $\Delta v = \rho_{\alpha\beta} v_{02}^{(\alpha)} - v_{01}^{(\alpha)}$, определяемой различием молярных объемов чистых компонентов.

Для систем с заданной степенью дисперсности в изотермических условиях можно получить еще одно

уравнение изотермы межфазного натяжения, где фигурируют концентрации в сосуществующих фазах

$$\sigma = \sigma_{02} + \frac{RT}{2v_{02}^{(\alpha)}(r)} \left\{ \ln \left[\frac{\kappa_1}{\xi_1(r)\kappa_2^{\rho_{\alpha\beta}}} \right] + \Delta F_0 \right\}, \quad (3)$$

где

$$\Delta F_0 = \frac{Q^{(\alpha)}(r)}{RT} \left[1 - (x_2^{(\alpha)})^2 + \rho_{\alpha\beta} (x_1^{(\alpha)})^2 \right] - \frac{Q^{(\beta)}(r)}{RT} \left[1 - (x_2^{(\beta)})^2 + \rho_{\alpha\beta} (x_1^{(\beta)})^2 \right], \quad (4)$$

$$n_0 \approx n_{0\infty} = (\gamma_{v\infty}^{(\alpha)} - \rho_{\alpha\beta\infty}), \quad (5)$$

$$\xi_1(r) = \lim_{x_1^{(\alpha)}} \frac{x_1^{(\beta)}}{x_1^{(\alpha)}}, \quad \gamma_{v\infty}^{(\alpha)} = v_{01\infty}^{(\alpha)} / v_{02\infty}^{(\alpha)}.$$

Значения межфазного натяжения наночастицы второго компонента в собственной матрице σ_{02} в зависимости от радиуса поверхности натяжения в изотермических условиях могут быть рассчитаны с использованием формулы, полученной нами в работе [11]. Для размерной зависимости параметра квазихимического взаимодействия $Q^{(\xi)}(r)$ ($\xi = \alpha, \beta$) и молярного объема $v_{02}^{(\alpha)}(r)$ можно использовать выражения, приведенные в [10].

Для величины $\xi_1(r)$ имеет место выражение

$$\xi_1(r) = \exp \left\{ \frac{(v_{01}^{(\beta)} - v_{01}^{(\alpha)})}{RT} [p_{01}^{(\beta)}(r) - p_{02}^{(\beta)}(r)] + \frac{2v_{01}^{(\alpha)}}{rRT} [\sigma_{02}(r) - \sigma_{01}(r)] + \frac{Q^{(\alpha)}(r) - Q^{(\beta)}(r)}{RT} \right\}. \quad (6)$$

Значения для давления $p_{0i}^{(\beta)}(r)$ в фазе β в зависимости от радиуса поверхности натяжения, фигурирующего в (6), можно найти, пользуясь следующим соотношением

$$p_{0i}^{(\beta)}(r) = p_{0i\infty}^{(\beta)} + \frac{2(v_{0i\infty}^{(\alpha)} / v_{0i\infty}^{(\beta)})}{1 - (v_{0i\infty}^{(\alpha)} / v_{0i\infty}^{(\beta)})} \frac{\sigma_{0i}(r)}{r}, \quad (7)$$

которое следует из обобщенного дифференциального уравнения Ван-дер-Ваальса для случая искривленной поверхности в однокомпонентной системе [1].

Соотношения (1) и (3) не имеют аналогов для случая плоской поверхности ($r = \infty$) и для макроскопической системы они переходят в уравнение, которое связывает состав сосуществующих фаз α и β в изотермических условиях в приближении регулярных растворов.

Для бинарной системы с заданной степенью дисперсности можно получить следующие уравнения, связывающие межфазное натяжение с составами сосуществующих фаз и межфазного слоя между ними в изотермических

условиях

$$\sigma = \sigma_{01}(r) + \frac{RT}{\omega_1(r) \left[1 + \frac{2\delta_{01}}{r} \left(1 + \frac{\delta_{01}}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta_{01}^2}{r^2} \right) \right]} \times \left\{ \ln \left[\frac{x_1^{(\sigma)}}{x_1^{(\alpha)}} \left(\frac{x_1^{(\alpha)}}{x_1^{(\beta)}} \right)^{\rho_1} \right] + (1 - x_1^{(\sigma)})^2 \frac{Q^{(\sigma)}(r)}{RT} + (1 - \rho_1)(1 - x_1^{(\alpha)})^2 \frac{Q^{(\alpha)}(r)}{RT} - \rho_1(1 - x_1^{(\beta)})^2 \frac{Q^{(\beta)}(r)}{RT} \right\}, \quad (8)$$

где $\rho_1 = (1 - v_1^{(\sigma)}/v_1^{(\alpha)})/(1 - v_1^{(\beta)}/v_1^{(\alpha)})$, δ_{01} — параметр Толмена для первого компонента. В рамках модели регулярных растворов, которая была использована при выводе (8), можно получить еще одно уравнение изотермы межфазного натяжения в виде

$$\sigma = \sigma_{02}(r) + \frac{RT}{\omega_2(r) \left[1 + \frac{2\delta_{02}}{r} \left(1 + \frac{\delta_{02}}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta_{02}^2}{r^2} \right) \right]}^{-1} \times \left\{ \ln \left[\frac{x_2^{(\sigma)}}{x_2^{(\alpha)}} \left(\frac{x_2^{(\alpha)}}{x_2^{(\beta)}} \right)^{\rho_1} \right] + (x_1^{(\sigma)})^2 \frac{Q^{(\sigma)}(r)}{RT} + (1 - \rho_2)(x_1^{(\alpha)})^2 \frac{Q^{(\alpha)}(r)}{RT} - \rho_2(x_1^{(\beta)})^2 \frac{Q^{(\beta)}(r)}{RT} \right\}, \quad (9)$$

где $\rho_2 = (1 - v_2^{(\sigma)}/v_2^{(\alpha)})/(1 - v_2^{(\beta)}/v_2^{(\alpha)})$.

3. Основные соотношения между параметрами состояния в бинарной системе с заданной степенью дисперсности в изобарических условиях ($p^{(\beta)} = \text{const}$)

Для описания фазового равновесия двух конденсированных фаз бинарной системы в макроскопической системе часто используется условие постоянства давления ($p_\infty = \text{const}$) [12]. Фазовые диаграммы состояния, которые широко используются на практике, являются изобарическими разрезами зависимости $T, P, \{x_i\}$. Следуя этому, зафиксируем давление во внешней фазе ($p^{(\beta)} = \text{const}$) и проведем рассмотрение для бинарной системы с заданной степенью дисперсности. Воспользуемся условиями равновесия фаз α и β

$$\frac{\partial g^{(\alpha)}}{\partial x_i^{(\alpha)}} = \frac{\partial g^{(\beta)}}{\partial x_i^{(\beta)}},$$

$$g^{(\alpha)} - x_i^{(\alpha)} \frac{\partial g^{(\alpha)}}{\partial x_i^{(\alpha)}} = g^{(\beta)} - x_i^{(\beta)} \frac{\partial g^{(\beta)}}{\partial x_i^{(\beta)}},$$

где $g^{(\xi)}$ — термодинамический потенциал фазы ξ (на моль), $\xi = \alpha, \beta$. В результате будем иметь следующие

соотношения

$$\frac{2v_{0i}^{(\sigma)}(r)}{r} [\sigma - \bar{\sigma}_{0i}(r, \bar{T}_{0i})] = \left[\bar{s}_{0i}^{(\beta)}(r, \bar{T}_{0i}) - \bar{s}_{0i}^{(\alpha)}(r, \bar{T}_{0i}) \right] \times [\bar{T}_{0i}(r) - T] + RT \ln \frac{x_i^{(\beta)}}{x_i^{(\alpha)}} + (1 - x_i^{(\beta)})^2 Q^{(\beta)}(r) - (1 - x_i^{(\alpha)})^2 Q^{(\alpha)}(r), \quad (10)$$

$$\frac{[\sigma - \sigma_{0i}(r, T)] \bar{\omega}_{0i}(r, T_{0i})}{RT} = \ln \frac{x_i^{(\sigma)}}{x_i^{(\alpha)}} - \tilde{\rho}_{0i}(r, \bar{T}_{0i}) \ln \frac{x_i^{(\beta)}}{x_i^{(\alpha)}} + (1 - x_i^{(\sigma)})^2 \frac{Q^{(\sigma)}(r)}{RT} - [1 - \tilde{\rho}_{0i}(r, \bar{T}_{0i})](1 - x_i^{(\alpha)})^2 \times \frac{Q^{(\alpha)}(r)}{RT} - \tilde{\rho}_{0i}(r, \bar{T}_{0i})(1 - x_i^{(\beta)})^2 \frac{Q^{(\beta)}(r)}{RT}, \quad (11)$$

где

$$\tilde{\rho}_{0i}(r, \bar{T}_{0i}) = \bar{\rho}_{0i}(r, \bar{T}_{0i}) + \frac{\bar{\omega}_{0i}(r, \bar{T}_{0i}) \bar{\delta}_{0i}}{\bar{v}_{0i}^{(\alpha)}(r, \bar{T}_{0i})} \left(1 + \frac{\bar{\delta}_{0i}}{r} + \frac{1}{3} \frac{\bar{\delta}_{0i}^2}{r^2} \right), \quad (12)$$

$$\sigma_{0i}(r, T) = \bar{\sigma}_{0i}(r, \bar{T}_{0i}) + [T - \bar{T}_{0i}(r)] \left(\frac{d\sigma_{0i}}{dT} \right)_{p^{(\beta)}}, \quad (13)$$

$\bar{\delta}_{0i}$ — параметр Толмена для границы фаз α и β для i -го компонента в изобарических условиях ($p^{(\beta)} = \text{const}$). Величины, отмеченные сверху чертой ($\bar{\sigma}_{0i}, \bar{s}_{0i}, \bar{T}_{0i}, \bar{v}_{0i}, \bar{\omega}_{0i}, \bar{\delta}_{0i}$) относятся к температуре равновесия $\bar{T}_{0i}(r)$ фаз α и β и все они зависят от радиуса поверхности натяжения. Для параметра Толмена обычно принимается его предельное значение при $r = \infty$ (для плоской поверхности) [1,13]. Для рассматриваемого случая, когда $p^{(\beta)} = \text{const}$, нами показано, что $\bar{\delta}_{0i} = \delta_{0i} + \Delta\delta_{0i}$, где $\delta_{0i} = r_e - r$, $\Delta\delta_{0i} \approx \frac{\bar{v}_{0i}^{(\alpha)}}{(\bar{s}_{0i}^{(\beta)} - \bar{s}_{0i}^{(\alpha)})} \frac{d\sigma_{0i\infty}}{dT}$, r_e — радиус эквимолекулярной разделяющей поверхности.

Соотношения (10) и (11) можно записать для каждого компонента ($i = 1, 2$) и таким образом получить четыре уравнения, в которых содержатся четыре неизвестных $x_i^{(\alpha)}, x_i^{(\beta)}, x_i^{(\sigma)}$ и σ . Нами проведены расчеты этих величин для бинарной системы Ti–Mo, компоненты которой имеют неограниченную растворимость в твердом (ОЦК-структура) и жидком состояниях [14].

4. Входные данные, результаты расчетов и их краткое обсуждение

В табл. 1 приведены все входные данные, использованные нами с указанием источников или расчетной формулы. На рисунке и в табл. 2 и 3 приведены результаты наших расчетов. Из них следует, что в макроскопическом случае ($r = \infty$) результаты расчетов достаточно

Таблица 1. Входные данные для расчета линий фазовых равновесий и межфазных характеристик в системе Ti–Mo в макроскопическом случае ($r = \infty$) и с учетом наноразмерных эффектов ($r \neq \infty$)

№	Компоненты	
	Ti (индекс 1)	Mo (индекс 2)
1	$\bar{T}_{01\infty} = 1940 \text{ K}$ [15]	$\bar{T}_{02\infty} = 2900 \text{ K}$ [15]
2	$\bar{S}_{01\infty}^{(l)} - \bar{S}_{01\infty}^{(\beta)} = 8.3682 \cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ [15]	$\bar{S}_{02\infty}^{(l)} - \bar{S}_{02\infty}^{(\beta)} = 8.3682 \cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ [15]
3	$\bar{\sigma}_{01\infty} = 269 \text{ mJ/m}^2$ [15,16]	$\bar{\sigma}_{02\infty} = 464 \text{ mJ/m}^2$ [16]
4	$\bar{v}_{01\infty}^{(\beta)} = 10.72 \text{ cm}^3/\text{mol}$ [15]	$\bar{v}_{02\infty}^{(\beta)} = 9.40 \text{ cm}^3/\text{mol}$ [16]
5	$\bar{v}_{01\infty}^{(l)} = 10.9950 \text{ cm}^3/\text{mol}$ [15,17]	$\bar{v}_{02\infty}^{(l)} = 9.80 \text{ cm}^3/\text{mol}$ [15,17]
6	$\bar{\omega}_{01\infty} = 20.7035 \cdot 10^7 \text{ cm}^2$ (расчет в [10])	$\bar{\omega}_{02\infty} = 19.0674 \cdot 10^7 \text{ cm}^2$ (расчет в [10])
7	$\left(\frac{d\sigma_{01\infty}}{dT}\right)_{p^{(\beta)}} = 0.0305 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2\text{K}}$ (рассчитано следуя [16] при $T = \bar{T}_{01\infty}$)	$\left(\frac{d\sigma_{02\infty}}{dT}\right)_{p^{(\beta)}} = 0.0457 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2\text{K}}$ (рассчитано следуя [16] при $T = \bar{T}_{02\infty}$)
8	$\alpha_{01\infty} = \frac{126}{3} \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [18]	$\alpha_{02\infty} = \frac{50}{3} \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [18]
9	$\delta_{01} = 0.0567 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$ (рассчитано следуя [19])	$\delta_{02} = 0.0544 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$ (рассчитано следуя [19])
10	$\Delta\delta_{01} = 0.0387 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$ (по формуле $\Delta\delta_{01} = \frac{\bar{v}_{01\infty}^{(\beta)}}{\bar{S}_{01\infty}^{(l)} - \bar{S}_{01\infty}^{(\beta)}} \left(\frac{d\sigma_{01\infty}}{dT}\right)_{p^{(\beta)}}$)	$\Delta\delta_{02} = 0.0513 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$ (по формуле $\Delta\delta_{02} = \frac{\bar{v}_{02\infty}^{(\beta)}}{\bar{S}_{02\infty}^{(l)} - \bar{S}_{02\infty}^{(\beta)}} \left(\frac{d\sigma_{02\infty}}{dT}\right)_{p^{(\beta)}}$)
11	$\bar{\delta}_{01} = \delta_{01} + \Delta\delta_{01} = 0.0954 \cdot 10^{-7} \text{ cm},$	$\bar{\delta}_{02} = \delta_{02} + \Delta\delta_{02} = 0.1057 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$
12	$r_0^{(\beta)} = 0.2550 \cdot 10^{-7} \text{ cm}, r_0^{(l)} = 0.2579 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$	
13	$Q_{\infty}^{(\beta)} = 5192.46 \cdot 10^7 \text{ erg/mol}$ [15], $Q_{\infty}^{(l)} = 6527.20 \cdot 10^7 \text{ erg/mol}$ [15]	

хорошо согласуются с экспериментальными данными для бинарной системы Ti–Mo [14]. В приближении идеальных растворов концентрация в поверхностном

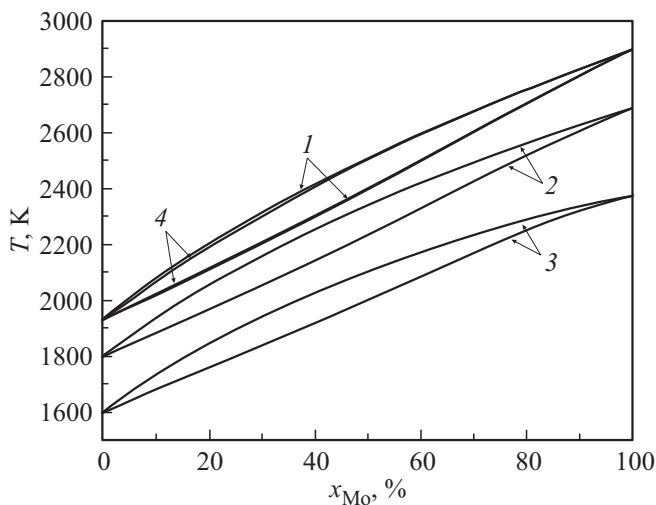


Диаграмма состояния бинарной системы Ti–Mo в макроскопическом случае ($I - r = \infty$) и при наличии наноразмерных эффектов ($2 - r = 5 \text{ nm}$, $3 - r = 2 \text{ nm}$) (расчет по формулам (10) и (11) с учетом межчастичных взаимодействий), ($4 -$ эксперимент, $r = \infty$, [14]).

слое $x_{2\infty}^{(\sigma)}$ между фазами с солидусными и ликвидусными концентрациями $x_{2\infty}^{(\beta)}$, $x_{2\infty}^{(l)}$ при температуре равновесия является промежуточной ($x_{2\infty}^{(l)} < x_{2\infty}^{(\sigma)} < x_{2\infty}^{(\beta)}$). Межфазное натяжение на границе указанных растворов с повышением температуры растет на всем интервале изменения температуры. Учет межчастичных взаимодействий (параметры взаимодействия в фазах имеют положительные значения и невелики по абсолютной величине) приводят к понижению содержания молибдена во всех фазах и межфазного натяжения при всех температурах.

При уменьшении радиуса наночастиц (до 15, 10, 5 и 2 nm) уменьшается температура равновесия (плавления) чистых компонентов, концентрация молибдена в сосуществующих фазах и в межфазном слое, а также межфазное натяжение на границе твердое тело–жидкость с солидусными и ликвидусными концентрациями.

При условиях $T = \text{const}$ и $p^{(l)} = \text{const}$, как следует из табл. 1, с уменьшением радиуса кривизны (радиуса поверхности натяжения) имеет место обогащение обеих фаз компонентом, содержание которого в дисперсной фазе больше по сравнению с матрицей (т.е. при $x_{\text{Mo}}^{(\beta)} > x_{\text{Mo}}^{(l)}$ имеем $\left(\frac{dx_{\text{Mo}}^{(\beta)}}{dr}\right)_{T,p^{(l)}} < 0$, $\left(\frac{dx_{\text{Mo}}^{(l)}}{dr}\right)_{T,p^{(l)}} < 0$). Таким образом, наши расчеты подтверждают правило о таком влиянии искривления поверхности на состав сосуществующих фаз, сформулированное на основе ана-

Таблица 2. Зависимость температуры и состава фаз, сосуществующих в равновесных условиях, в системе Ti–Mo в макроскопическом случае ($r = \infty$) и при наличии наноразмерных эффектов ($r \neq \infty$) (расчет по формулам (10) и (11) с учетом межчастичных взаимодействий)

T, K	$x_{\text{Mo}}^{(\beta)}, \%$					$x_{\text{Mo}}^{(\alpha)}, \%$				
	r, nm									
	∞	15	10	5	2	∞	15	10	5	2
1595					0					0
1700					11.72					6.71
1800					24.95					15.50
1802				0					0	
1871			0					0		
1894		0					0			
1900		0.68	3.42	11.76	37.52		0.38	1.93	6.91	25.45
1940	0	5.45	8.21	16.58	42.40	0	3.12	4.76	10.02	29.80
2000	7.00	12.46	15.25	23.65	42.59	4.06	7.44	9.22	14.25	36.76
2100	18.31	23.83	26.61	35.04	61.38	11.34	15.21	17.26	23.89	49.61
2200	29.18	34.71	37.50	45.99	73.22	19.36	23.81	26.18	33.87	64.12
2300	39.62	45.19	48.01	56.65	85.52	28.21	33.33	36.06	44.97	80.33
2379					100					100
2400	49.72	55.38	58.27	67.20		37.96	43.83	46.96	57.22	
2500	59.60	65.44	68.44	77.80		48.64	55.34	58.91	70.63	
2600	69.40	75.53	78.71	88.87		60.25	67.83	71.87	85.13	
2691				100					100	
2700	79.30	85.84	89.28			72.74	81.22	85.75		
2796			100					100		
2800	89.44	96.56				86.02	95.44			
2830		100					100			
2900	100					100				

Таблица 3. Состав межфазного слоя и межфазное натяжение на границе твердое тело (ОЦК-структура)–жидкость в равновесных условиях в зависимости от температуры в системе Ti–Mo в макроскопическом случае ($r = \infty$) и при наличии наноразмерных эффектов ($r \neq \infty$) (расчет по формулам (10) и (11) с учетом межчастичных взаимодействий)

T, K	$x_{\text{Mo}}^{(\sigma)}, \%$					$\sigma, \text{mJ/m}^2$				
	r, nm									
	∞	15	10	5	2	∞	15	10	5	2
1595					0					243.0
1700					7.26					243.7
1800					16.43					260.6
1802				0					252.4	
1871			0					260.6		
1894		0					263.4			
1900		0.41	2.08	7.38	26.47		264.3	265.1	267.9	278.2
1940	0	3.35	5.09	10.63	30.77	269.0	270.7	271.5	274.4	285.5
2000	4.57	7.89	9.75	15.68	37.60	279.3	280.3	281.3	284.5	296.8
2100	12.50	15.89	17.98	24.68	50.06	296.6	296.0	298.0	301.7	316.9
2200	20.91	24.51	26.69	34.50	64.13	304.3	314.0	315.3	319.8	339.1
2300	29.90	33.87	36.55	45.28	80.09	332.5	331.9	333.6	339.1	364.3
2379					100					419.3
2400	39.54	44.08	47.14	57.18		351.2	351.0	353.0	359.9	
2500	49.02	55.25	58.75	70.30		370.8	371.5	374.0	382.8	
2600	61.11	67.46	71.46	84.77		391.6	393.7	396.9	408.3	
2691		–	–	100		–	–	–	435.5	
2700	73.15	80.79	85.37			413.8	418.2	422.3		
2796		–	100			–	–	449.6		
2800	86.10	95.27				413.8	445.3			
2830		100					454.4			
2900	100					464.0				

лиза фундаментальных уравнений термодинамики поверхностных явлений в дифференциальной форме [1].

Отметим наличие ряда данных (см., например, [6–8]), относящихся к твердым растворам, содержащим наноразмерные выделения вторых фаз, для которых в изотермических условиях характерно антибатное изменение состава матрицы и дисперсной фазы с изменением размера нановыделений. В подобных случаях, следовательно, производные $\left(\frac{dx_i^{(m)}}{dr}\right)_T$ и $\left(\frac{dx_i^{(n)}}{dr}\right)_T$ имеют разные знаки ($x_i^{(m)}$, $x_i^{(n)}$ — концентрация i -го компонента в матрице и нановыделении соответственно). Такие данные, относящиеся к твердофазному состоянию, несомненно представляют интерес. При этом, по нашему мнению, целесообразно проводить проверку экспериментальных данных о равновесии сосуществующих фаз (матрицы и нанобъекта) и адекватности моделей, используемых в теоретических расчетах. Подобная практика (термодинамическая проверка) широко распространена при обработке опытных данных о фазовом равновесии в макроскопических системах [20].

5. Заключение

С единых позиций проведено рассмотрение размерной зависимости основных параметров равновесия (объемных и поверхностных) в бинарных системах, состоящих из матрицы макроскопического размера и монодисперсных частиц сферической формы.

Приведены выражения для согласованного расчета состава сосуществующих фаз и переходного слоя между ними, а также межфазного натяжения в зависимости от радиуса поверхности натяжения в изотермических и изобарических условиях. При устремлении размера дисперсных частиц к бесконечности из них в качестве частных случаев следуют известные выражения для состава сосуществующих объемных фаз, плоского поверхностного слоя и межфазного натяжения в бинарной системе.

Полученные соотношения использованы для расчета объемных и поверхностных характеристик фазового равновесия в системе Ti–Mo, состоящей из твердой фазы с ОЦК-структурой и жидкой матрицы с учетом наноразмерных эффектов и в макроскопическом случае при разных температурах в равновесных условиях. При проведении вычислений использованы наиболее надежные входные данные из литературы и способы учета размерных зависимостей индивидуальных характеристик компонентов и параметров межчастичного взаимодействия в фазах.

Установлено снижение положений линий ликвидуса и солидуса по температурной оси на диаграмме состояния при возрастании степени диспергирования твердого раствора в жидкой матрице и изменение состава сосуществующих в равновесных условиях фаз. Изменяются

также состав поверхностного слоя и межфазное натяжение с изменением радиуса поверхности натяжения монодисперсных частиц. Размерные эффекты наиболее ярко выражены при переходе к более малым размерам дисперсных частиц.

В изотермо-изобарических условиях характер изменения состава сосуществующих фаз и межфазного слоя между ними с уменьшением размера наночастицы сферической формы (радиуса поверхности натяжения), полученные по результатам наших расчетов, подтверждают выводы, сформулированные на основе анализа фундаментальных уравнений термодинамики поверхностных явлений и дисперсных систем.

Список литературы

- [1] А.И. Русанов. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Химия, Л. (1967). 388 с.
- [2] А.И. Русанов. Термодинамические основы механохимии. Наука, СПб. (2006). 221 с.
- [3] А.И. Русанов. Лекции по термодинамике поверхностей. Лань, СПб. (2013). 240 с.
- [4] Нанонаука и нанотехнологии. Энциклопедия систем жизнеобеспечения. Юнеско, EOLSS, Магистр-Пресс, М. (2010). 992 с.
- [5] В.К. Григорович. Жаропрочность и диаграмма состояния. Металлургия, М. (1969). 324 с.
- [6] П.Е. Львов, В.В. Светухин, А.В. Обухов. ФТТ **53**, 2, 394 (2011).
- [7] П.Е. Львов, В.В. Светухин. ФТТ **55**, 11, 2256 (2013).
- [8] П.Е. Львов, В.В. Светухин. ФТТ **56**, 9, 1825 (2014).
- [9] Дж.В. Гиббс. Термодинамические работы. Гостехиздат, М. (1950). 492 с.
- [10] М.А. Шебзухова, А.А. Шебзухов. ФТТ **59**, 7, 1368 (2017).
- [11] З.А. Шебзухов, М.А. Шебзухова, А.А. Шебзухов. Поверхность. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. **11**, 102 (2009).
- [12] А.А.Смирнов. Молекулярно-кинетическая теория металлов. Наука, М. (1966). 488 с.
- [13] З.А. Шебзухов, М.А. Шебзухова, А.А. Шебзухов. Известия Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова. Нальчик, **1**, 17 (2010).
- [14] А. Хансен, К. Андерко. Структура двойных сплавов. Том 2. Metallurgizdat, М. (1962). 1488 с.
- [15] Л.Кауфман, Х.Бернштейн. Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ. Мир, М. (1972). 326 с.
- [16] Q. Jiang, H.M. Li. Surf. Sci. Rep. **63**, 427 (2008).
- [17] С.В. Станкус. Изменение плотности элементов при плавлении. Методы и экспериментальные данные. Препринт № 247-91. Новосибирск. (1991). 78 с.
- [18] М.Н. Магомедов. Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. Физматлит, М. (2010), 544 с.
- [19] W. Vogelsberger, G. Marx. Z. Phys. Chem. **257**, 3, 580 (1976).
- [20] В.Б. Коган. Гетерогенные равновесия. Химия, Л. (1968), 432 с.