

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАБАРДИНО-БАЛКАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им.Х.М. БЕРБЕКОВА»

На правах рукописи

АФАШАГОВ АНЗОР АРТУРОВИЧ

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛОСКОЙ И
ИСКРИВЛЕННОЙ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА
КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗ В БИНАРНЫХ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ**

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
доктор физико-математических наук
Шебзухова Мадина Азметовна

Нальчик – 2024

СОДЕРЖАНИЕ

ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ	6
ВВЕДЕНИЕ	7
ГЛАВА I. ПОВЕРХНОСТНЫЕ И МЕЖФАЗНЫЕ СВОЙСТВА БИНАРНЫХ СИСТЕМ	16
1.1. Основные определения и уравнения термодинамики плоской поверхности	16
1.1.1. Механическое и термодинамическое определения поверхностного натяжения. Поверхностная энергия	16
1.1.2. Фундаментальные уравнения термодинамики в многокомпонентных системах с плоской границей раздела	22
1.1.3. Обзор уравнений изотерм поверхностного натяжения бинарных и многокомпонентных растворов.....	24
1.2. Влияние искривления на термодинамические свойства границ раздела конденсированных фаз в многокомпонентных системах.....	32
1.2.1. Фундаментальные уравнения термодинамики искривленных границ раздела фаз.....	32
1.2.2. Обзор теоретических и экспериментальных исследований по размерной зависимости физических свойств и термодинамических параметров состояния бинарных систем.....	35
1.3. Размернозависимые фазовые диаграммы состояния двухкомпонентных систем	41
1.3.1. Диаграммы состояния в бинарных сплавах для макросистем. Общая характеристика.....	41
1.3.2. Диаграммы состояния в тонкопленочных и высокодисперсных системах.....	46
1.3.3. Теоретическое построение размернозависимых диаграмм состояния.....	54
1.4. Выводы к главе I. Постановка задач диссертационной работы.....	61

ГЛАВА II. ПОВЕРХНОСТНЫЕ И МЕЖФАЗНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛОСКОЙ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ	64
2.1. Межфазное натяжение для плоской границы раздела между конденсированными фазами.....	64
2.1.1. Основные соотношения для получения зависимости ПН от основных параметров состояния системы	64
2.1.2. Зависимости парциальных величин от термодинамических активностей компонентов	66
2.1.3. Вывод уравнения изотермы МН на границе двух бинарных конденсированных фаз	69
2.1.4. Термодинамические активности компонентов в α , β и σ -фазах.....	71
2.2. МН на границе раздела двух бинарных конденсированных фаз в различных приближениях.....	74
2.2.1. Приближенное решение уравнения изотермы межфазного натяжения.....	74
2.2.2. Уравнение изотермы ПН без учета зависимости межчастичных взаимодействий в явном виде для бинарных растворов.....	76
2.2.3. Состав и МН на границе раздела двух несмешивающихся жидких бинарных растворов в приближении субрегулярности.....	79
2.3. Результаты численных расчетов.....	81
2.3.1. МН на границе твердый раствор – жидкий раствор для систем типа In-Me.....	81
2.3.2. Концентрационные зависимости состава поверхностного слоя жидких растворов в бинарной системе Ag-Pb.....	85
2.3.3. МН на границе двух жидких растворов в системе Al-In.....	86
2.4. Выводы к главе II.....	88

ГЛАВА III. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ С ИСКРИВЛЕННЫМИ ГРАНИЦАМИ РАЗДЕЛА	90
3.1. Межфазное натяжение дисперсной частицы на границе с матрицей.....	90
3.1.1. Исходные дифференциальные уравнения для МН на искривленной поверхности.....	90
3.1.2. Получение уравнения изотермы межфазного натяжения наночастицы, находящейся в матрице в бинарной системе.....	93
3.1.3. Анализ уравнения для изотермы межфазного натяжения наночастицы в матрице на предельные случаи	95
3.2. Расчеты размерной зависимости МН на искривленной границе раздела	97
3.2.1. Экспериментальные и теоретические данные по составу преципитатов и матрицы в системах Fe-Cr, Cr-Ti и Zr-Nb	97
3.2.2. Результаты расчетов межфазного натяжения в зависимости от размера наночастицы для бинарного сплава Fe-Cr	101
3.2.3. Размерная зависимость МН и межфазного состава для системы Cr-Ti.....	103
3.2.4. Численные расчеты для системы цирконий-ниобий.....	104
3.3. Выводы к главе III.....	106
 ГЛАВА IV. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ПОСТРОЕНИЯ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ БИНАРНЫХ СИСТЕМ.....	107
4.1. Термодинамический способ расчета наноразмерных диаграмм состояния.....	107
4.1.1. Получение основных соотношений для составов объемных фаз в бинарных системах с искривленными границами раздела	107
4.1.2. Размерные зависимости молярной поверхности, объема и энтропии при фазовых переходах	113
4.1.3. Учет размерного фактора при нахождении температуры равновесия и межфазного натяжения в изобарных условиях	117

4.2. Численные расчеты термодинамических характеристик бинарных систем и построение макроскопических диаграмм состояния.....	119
4.3. Выводы к главе IV.....	127
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ.....	128
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	130

ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

ПН – поверхностное натяжение

МН – межфазное натяжение

ГР – граница раздела

СЭ – свободная энергия

ПСЭ – свободная поверхностная энергия

РЗ – размерная зависимость

МТП – молярный термодинамический потенциал

ТМ – термодинамический метод

КА – коэффициент активности

АдУ – адсорбционное уравнение

ДифУ ГТКБ – дифференциальное уравнение Гиббса-Толмена-Кеннига-Баффа

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Границы раздела конденсированных фаз всегда являлись важными объектами исследований в физике, химии, а также материаловедении. Ранее такой интерес напрямую был связан с прогрессом в области развития микроэлектроники, созданием больших и сверхбольших интегральных схем, а также микроэлектронных структур с большой плотностью компоновки элементов, когда возникала необходимость более детального изучения и понимания фундаментальных свойств металлических, диэлектрических и полупроводниковых материалов.

В наши дни интерес к изучению поверхности и границ раздела вызван бурным развитием нанонауки, под которой понимается область науки, занимающаяся фундаментальными свойствами наноматериалов и явлениями в нанометровом масштабе, а также созданием наноструктур и новых уникальных материалов с заранее прогнозируемыми свойствами.

В последние годы появилось много исследований, посвященных изучению многокомпонентных систем, в том числе и бинарных. Такие системы можно получить одним из двух способов: диспергированием или агрегацией. В первом случае одна макроскопическая фаза диспергируется в другую до нанометрового размера из макроскопического материала. Во втором случае происходит агрегация атомов или молекул в дисперсионной среде. В обоих случаях мы имеем искривленную границу между двумя фазами, которая влияет как на состояние поверхности, так и на контактирующие фазы. Научные результаты по изучению свойств таких границ могут быть полезными при решении задач в области нанопластики. Например, такие результаты представляют интерес при создании материалов макроскопического размера с новыми свойствами посредством формирования в них агрегатов с нанометровыми размерами. Свойства таких новых или модифицированных материалов будут зависеть от различных термодинамических характеристик границ раздела, среди которых межфазное натяжение, состав объемных фаз и переходного слоя, межфазная энергия,

адсорбция и т.п.

Исходя из изложенного выше, вытекает важность последовательного изучения характеристик межфазного слоя между двумя конденсированными фазами сначала на плоской границе раздела, а затем необходимости обобщения их с учетом наноразмерных эффектов на искривленные границы раздела фаз.

Такой метод позволит выработать системный подход к изучению наиболее важных характеристик поверхности, например поверхностного натяжения сначала на плоской границе в зависимости от основных параметров состояния термодинамической системы, а затем при переходе к искривленным границам позволит рассчитать зависимость этой важнейшей характеристики поверхности от размерного фактора.

При этом, наиболее интересными объектами изучения выступают металлические растворы и сплавы в силу их широкого применения в различных областях, включая промышленность, машиностроение, электронику и другие отрасли экономики. Знание термодинамических характеристик для таких систем может непосредственно влиять на адгезию, миграцию и рост кристаллов. Кроме того, металлические системы могут образовывать различные структуры на границах раздела, включая фазовые переходы, интерфейсные фазы и т.д., что также имеет важное значение для разработки новых материалов и технологий.

Таким образом, изучение плоских и искривленных границ раздела конденсированных фаз в бинарных металлических системах является очень важной и перспективной областью научных исследований, которая может способствовать созданию новых подходов к решению различных проблем в физике и химии конденсированного состояния, материаловедении и технике.

Степень разработанности темы исследования

Как известно, поверхностное натяжение σ (ПН) – это центральное понятие физики поверхностных и межфазных явлений. Нахождение σ необходимо для дальнейшего расчета многих поверхностных характеристик (адгезии, краевых углов смачивания, адсорбции и др.). Самыми разработанными являются подходы

для изучения ПН на плоской поверхности для границы раздела (α, β) фаза – пар, в то время как изучение границ раздела конденсированных фаз является менее изученным. Это связано с определенными трудностями эксперимента в условиях тонкого межфазного слоя, которые требуют более сложной и чувствительной аппаратуры. Поэтому огромное значение приобретают теоретические методы исследования таких границ.

Еще менее изученными являются размерные зависимости основных характеристик искривленных границ раздела. Здесь трудности связаны с нахождением составов контактирующих фаз и межфазного слоя с одновременным учетом межчастичных взаимодействий компонентов системы. Если же речь идет о сплавах и композитах, то размерные эффекты в таких объектах могут приводить к эффектам межфазной сегрегации и фазовым переходам, что еще больше затрудняет нахождение основных термодинамических характеристик поверхности. Так, в настоящее время не выработан единый комплексный подход к описанию влияния размерного фактора на основные поверхностные свойства гетерогенной системы.

Что касается теоретических подходов по нахождению размерной зависимости поверхностного натяжения σ , то очень часто пользуются формулой Толмена (R. Tolman, 1948) и ее различными модификациями, которая описывает $\sigma(r)$ для малой кривизны поверхности. В этой формуле имеется параметр Толмена δ , который можно трактовать как механическую или термодинамическую величину. Для плоской границы раздела имеется несколько вариантов его введения в то или иное рассмотрение. Найденные в этом случае значения δ могут отличаться численно и даже иметь разные знаки. Кроме того, в тех уравнениях для $\sigma(r)$, которые имеются сейчас, не учитывается температурная и размерная зависимости параметра Толмена.

Проведя анализ литературы по исследованию размерных зависимостей для термодинамических характеристик на искривленных границах, можно заметить, что более исследованными являются однокомпонентные системы, в то время как нахождение размерных зависимостей для бинарных систем сопряжено с определенными трудностями и находится на начальном этапе.

Цели и задачи исследования

Целью данной диссертационной работы являлось получение аналитических выражений для зависимостей термодинамических свойств (поверхностного и межфазного натяжения, составов и термодинамических активностей компонентов в объемных фазах и переходном слое) от основных параметров состояния системы и размерного фактора на плоской и искривленной границе раздела конденсированных фаз в бинарных гетерогенных системах.

Для реализации поставленной цели были определены следующие задачи:

1. Получить новое уравнение межфазного натяжения в бинарных системах в случае плоской границы раздела конденсированных фаз в изотермических условиях с учетом составов контактирующих фаз.

2. Получить новые выражения для термодинамических свойств (составов и термодинамических активностей компонентов) границ раздела межфазного слоя и объемных фаз для бинарных растворов.

3. С использованием полученных соотношений в рамках различных моделей растворов провести численные расчеты для основных термодинамических характеристик плоских границ раздела – межфазного натяжения, составов контактирующих фаз и межфазного слоя, а также термодинамических активностей компонентов в объемных фазах и межфазном слое.

4. Получить новое уравнение размерной зависимости межфазного натяжения $\sigma(r)$ на искривленной границе раздела дисперсной частицы с дисперсионной средой в изотермических условиях.

5. Выполнить численные расчеты межфазного натяжения σ в зависимости от температуры T и размера наночастиц r в бинарных металлических системах.

6. С использованием полученных соотношений провести численные расчеты составов контактирующих фаз и построить по этим данным макроскопические фазовые диаграммы состояния, а также рассчитать взаимные растворимости в твердом состоянии с учетом наноразмерных эффектов для металлических бинарных систем.

Научная новизна

1. Получено новое уравнение межфазного натяжения на границе двух бинарных конденсированных фаз в изотермических условиях в двух вариантах (точное и приближенное), которое в частных случаях переходит в уравнения других авторов и имеет достаточно широкое применение на практике.

2. Получены новые выражения, позволяющие находить термодинамические активности компонентов в контактирующих фазах и межфазном слое в концентрационном интервале от 0 до 100 ат. %.

3. Получены новые уравнения для размерных зависимостей составов контактирующих фаз и межфазного слоя на границе дисперсионная частица – дисперсионная среда.

4. С использованием новых соотношений, полученных в диссертационной работе, проведены численные расчеты важнейших термодинамических свойств плоских и искривленных границ раздела конденсированных фаз (поверхностного и межфазного натяжения, составов и термодинамических активностей в объемных фазах и межфазном слое) для ряда бинарных металлических систем (In-Pb, In-Sn, In-Tl, Al-In, Fe-Cr, Cr-Ti, Zr-Nb и Mo-Ru), которые могут быть использованы для решения многих перспективных задач в области материаловедения и нанотехнологий.

5. В рамках термодинамического метода слоя конечной толщины и с использованием новых соотношений для составов сосуществующих фаз, полученных в представленной работе, построены макроскопические диаграммы состояния бинарных систем с разным типом диаграмм состояния Al-In и Ag-Bi, а также рассчитана взаимная растворимость молибдена и рутения в твердом состоянии в системе Mo-Ru, которая находит широкое промышленное применение, в том числе в ядерной энергетике.

Теоретическая и практическая значимость работы

Полученные в диссертационной работе соотношения для нахождения основных термодинамических характеристик для плоской и искривленной границ

раздела конденсированных фаз, могут быть использованы для описания фазового равновесия в двухкомпонентных системах и нахождения характеристик границ раздела разнородных контактов.

Результаты выполненных расчетов поверхностного натяжения с учетом составов контактирующих фаз и размерного фактора, проведенные для плоской и искривленной границы раздела для ряда бинарных металлических систем, могут быть полезны при рассмотрении некоторых задач в области материаловедения и при создании новых материалов с заранее заданными эксплуатационными свойствами.

Рассчитанные составы контактирующих фаз и межфазного слоя, а также термодинамические активности компонентов могут быть приняты в качестве входных данных при построении макроскопических диаграмм состояния и нанодиаграмм для бинарных металлических систем.

Методология и методы исследования

В диссертационной работе использовался термодинамический метод слоя конечной толщины Ван-дер-Ваальса-Гуттенгейма-Русанова, который является классическим методом термодинамики поверхностных и межфазных явлений в гетерогенных системах.

При получении основных соотношений в работе использовалась концепция о разделяющих поверхностях. В качестве такой разделяющей поверхности была выбрана поверхность натяжения. Данный подход достаточно удобен по ряду причин, среди которых:

- 1) для искривленных поверхностей только для поверхности натяжения поверхностное натяжение σ равно работе образования поверхности;
- 2) граница применимости метода выбора поверхности натяжения в качестве разделяющей поверхности, совпадает с границей устойчивости. Цитируя А.И. Русанова, можно отметить, что «использование поверхности натяжения является наиболее рациональным в отношении границ применимости различных методов при их применении к малым объектам». То есть снимается вопрос о

правомерности применения аппарата термодинамики при приближении к нулю размера частицы; 3) применение поверхности натяжения наиболее удобно в математическом отношении и приводит к более простым формулам. В этом случае, например, уравнение адсорбции Гиббса сохраняет тот же вид, что и для плоской поверхности.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Новые уравнения для поверхностного и межфазного натяжения на плоской границе раздела двух бинарных конденсированных фаз, полученные с использованием метода слоя конечной толщины при $T=\text{const}$ в точной и приближенной форме, а также без учета межчастичных взаимодействий в явном виде.

2. Способ и результаты расчетов основных термодинамических свойств плоской границы раздела конденсированных фаз (межфазного натяжения, состава и термодинамических активностей компонентов в объемных фазах и поверхностном слое) в бинарных металлических системах In-Pb, In-Sn, In-Tl, Al-In.

3. Новое уравнение размерной зависимости поверхностного натяжения дисперсной частицы, находящейся в дисперсионной среде в бинарной системе, а также совокупность результатов расчетов для металлических наночастиц, находящихся в дисперсионной среде в системах Fe-Cr, Cr-Ti, Zr-Nb.

4. Термодинамический способ построения макроскопических диаграмм состояния и с учетом наноразмерных факторов на основе полученных соотношений.

Степень надежности и достоверности результатов работы

Надежность, а также достоверность результатов представленной научной работы обеспечивается следующими выводами:

1. Все соотношения, полученные в диссертационной работе для межфазного натяжения, состава, термодинамических активностей, удовлетворяют фундаментальным уравнениям А.И. Русанова в рамках термодинамики поверхностных и межфазных явлений в гетерогенных системах.

2. Проведенный анализ полученных соотношений на предельные случаи, в частности уравнения изотермы межфазного натяжения наночастицы в дисперсионной среде на искривленных границах, подтвердил их справедливость в частных случаях совпадением с известными формулами и уравнениями классической термодинамики поверхности.

3. Полное совпадение построенных по результатам выполненных расчетов диаграмм состояния бинарных систем в макроскопическом случае с экспериментальными диаграммами, имеющимися в литературе.

4. Совпадение полученных результатов по расчету размернозависимых фазовых диаграмм с имеющимися в литературе теоретическими и экспериментальными данными.

Личный вклад автора

Задачи диссертационной работы были сформулированы научным руководителем, доктором физ.-мат. наук Шебзуховой М.А. и обсуждались с ее участием. Все численные расчеты проведены и подготовлены к печати диссертантом самостоятельно. Автор диссертационной работы принимал непосредственное участие в обсуждении и интерпретации научных результатов работы с соавторами.

Апробация результатов диссертационной работы

Все полученные автором результаты представленной работы докладывались на следующих научных симпозиумах и конференциях:

- ✓ Национальная университетская научно-практическая конференция, приуроченная к 85-летию со дня основания Кабардино-Балкарского государственного университета (г. Нальчик, 2019 г.)
- ✓ Международный междисциплинарный симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (г. Нальчик - пос. Эльбрус, 2019 г.)
- ✓ XII Международная научно-техническая конференция «Микро- и нанотехнологии в электронике» (г. Нальчик, 2021 г.)

- ✓ Международная научно-практическая конференция «Современные методы исследования и диагностики поверхности» (г. Грозный, 2021 г.)

Публикации

Представленные в диссертационной работе научные результаты опубликованы в 8-ми научных работах. Из них 5 работ опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК РФ.

Структура и объём диссертационной работы

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав с выводами, заключения, общих выводов и списка литературы из 121 наименования. Полный объём составляет 141 страницу. В диссертации имеется 27 рисунков и 21 таблица.

ГЛАВА I. ПОВЕРХНОСТНЫЕ И МЕЖФАЗНЫЕ СВОЙСТВА БИНАРНЫХ СИСТЕМ

1.1. Основные определения и уравнения термодинамики плоской поверхности

1.1.1. Механическое и термодинамическое определения поверхностного натяжения. Поверхностная энергия

При рассмотрении поверхностных и межфазных явлений в многокомпонентных гетерогенных системах необходимо ввести в рассмотрение основные величины, которые характеризуют границы раздела конденсированных фаз. Среди таких термодинамических характеристик межфазных границ основной величиной, безусловно, является поверхностное натяжение. Существует два определения поверхностного (межфазного) натяжения – это механическое и термодинамическое. Рассмотрим оба этих определения данной фундаментальной величины.

Как известно, на любую частицу, находящуюся в объеме фазы, будут действовать силы со стороны соседних частиц. Если в объемной фазе все силы уравновешены, то в поверхностном слое силовое поле является ассиметричным. Это говорит о том, что силы притяжения частиц со стороны одной фазы не уравновешиваются силами притяжения со стороны соседних частиц. В результате этого, какое-то количество частиц будет втягиваться внутрь объемной фазы. Тогда возникающая результирующая сила будет направлена по нормали к поверхности. Предположим, что атом B был удален с поверхности (см.рис.1.1). В этом случае между соседними атомами A и C возникают силы притяжения. Результатом этого процесса будет являться самопроизвольное сокращение поверхности. «Эти тангенциальные силы, вызывающие сокращение поверхности, относят к единице длины отрезка, перпендикулярного перемещению, и называют *поверхностным натяжением*» [1].

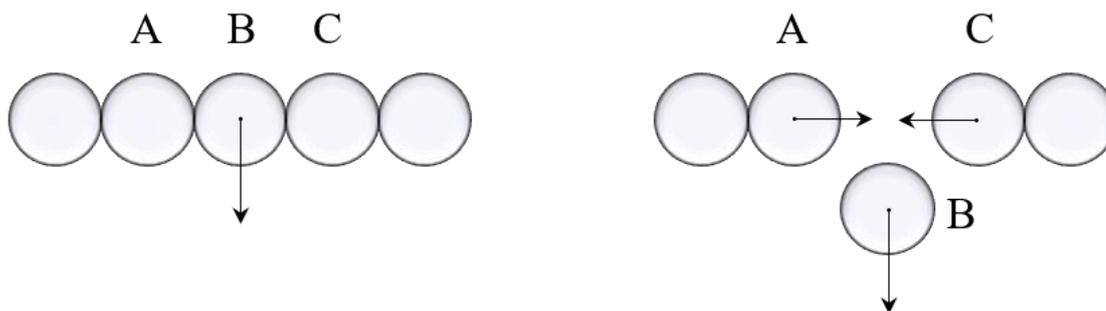


Рисунок 1.1. – Механизм сокращения поверхности [1]

Пусть имеется система, состоящая из двух α и β объемных фаз. Тогда между ними образуется плоский межфазный слой. Запишем формулу для тензора избыточных напряжений [2]

$$\gamma_{ik} = \int_{-\infty}^{x_0} (P_{ij}^{(\alpha)} - P_{ik}) j dx + \int_{x_0}^{\infty} (P_{ij}^{(\beta)} - P_{ij}) dx, \quad (1.1.1)$$

где P_{ij} – тензор давления с компонентами,

x_0 – произвольная координата разделяющей поверхности в межфазном слое.

Тензор избыточных напряжений можно представить в виде двух тензоров – шарового тензора избыточных напряжений $\hat{\gamma}^l$ и тензора-девиатора избыточных напряжений $\hat{\gamma}_D$ в виде

$$\hat{\gamma} = \hat{\gamma}^l + \hat{\gamma}_D. \quad (1.1.2)$$

Тогда можно записать обобщенную формулу для работы деформации поверхности применительно к плоскому межфазному слою толщиной τ в виде

$$\delta A = -P_n dV + \left[\int_0^{\tau} (P_n - P_\tau) dx \right] d\omega, \quad (1.1.3)$$

где ω – площадь поверхности,

P_n и P_τ – соответственно, нормальная и тангенциальная составляющие тензора давления.

Выражением, которое является механическим определением поверхностного натяжения, является формула Баккера (G. Bakker), которая имеет вид [3]

$$\gamma = \int_{-\infty}^{\infty} (P_n - P_\tau) dx. \quad (1.1.4)$$

Нетрудно заметить, что данный интеграл (1.1.4) стоит в правой части (1.1.3) с той лишь разницей, что интегрирование проводится по всему объему (от $-\infty$ до $+\infty$).

Из соотношений (1.1.3) и (1.1.4) вытекает формулировка *механического определения* поверхностного (межфазного) натяжения, как «работы образования новой поверхности путем ее деформации (растяжения) при постоянном объеме». Термин «поверхностное натяжение» употребляется, когда одна из фаз является паром или разряженным газом.

В общем случае, поверхностное натяжение равно половине тензора $\hat{\gamma}$, который является инвариантом, т.е. не зависит от выбора системы координат и выражается соотношением [4]

$$\gamma = \frac{1}{2}(\gamma_{xx} + \gamma_{yy}), \quad (1.1.5)$$

где γ_{xx} и γ_{yy} являются диагональными компонентами тензора избыточных напряжений.

Обратимся к формулировке термодинамического определения поверхностного натяжения. Рассмотрим энергетические поверхностные характеристики. К ним относятся термодинамические потенциалы [5]. Известны два способа введения данных величин, когда в переходном слое проводятся одна или две разделяющие поверхности (соответственно, метод геометрической разделяющей поверхности Гиббса и метод слоя конечной толщины Ван-дер-Ваальса-Гуггенгейма-Русанова). В методе Гиббса (J. Gibbs) «свойства объемных сосуществующих α и β фаз считаются неизменными вплоть до разделяющей поверхности» [6]. В рамках данного метода запишем выражение для потенциала внутренней энергии U простой двухфазной термодинамической системы, находящейся в равновесном состоянии

$$dU = TdS - P_n dV + \gamma d\omega + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i, \quad (1.1.6)$$

которое после интегрирования будет иметь вид

$$U = TS - P_n V + \gamma \omega + \sum_{i=1}^n \mu_i N_i, \quad (1.1.7)$$

где S – энтропия,

T – температура,

V – объем двухфазной системы

N_i и μ_i – число частиц (молей) и химический потенциал i -го компонента.

Запишем предыдущее соотношение (1.1.6) для объемных фаз. Будем иметь для α и β – фаз соответственно

$$dU^{(\alpha)} = TdS^{(\alpha)} - P_n dV^{(\alpha)} + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i^{(\alpha)}, \quad (1.1.8)$$

$$dU^{(\beta)} = TdS^{(\beta)} - P_n dV^{(\beta)} + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i^{(\beta)}, \quad (1.1.9)$$

В этих выражениях отсутствует член $\gamma d\omega$, так как отсутствует граница раздела.

Интегрирование этих уравнений, с учётом положения разделяющей поверхности, позволяет найти интегральные выражения для внутренней энергии однородных фаз системы сравнения (в которой плотность экстенсивных фаз постоянны до выбранной разделяющей поверхности).

$$U^{(\alpha)} = TS^{(\alpha)} - P_n V^{(\alpha)} + \gamma \omega + \sum_{i=1}^n \mu_i N_i^{(\alpha)},$$

$$U^{(\beta)} = TS^{(\beta)} - P_n V^{(\beta)} + \gamma \omega + \sum_{i=1}^n \mu_i N_i^{(\beta)}.$$

Объем реальной системы равен сумме объёмов фаз системы сравнения, т.е.

$$V = V^{(\alpha)} + V^{(\beta)}.$$

Складывая почленно (1.1.8) и (1.1.9), а затем вычитая полученную сумму из (1.1.6), будем иметь выражение

$$d\bar{U} = Td\bar{S} + \gamma d\omega + \sum_{i=1}^n \mu_i d\bar{N}_i. \quad (1.1.10)$$

Соответственно после интегрирования, (1.1.10) примет вид

$$\bar{U} = T\bar{S} + \gamma \omega + \sum_{i=1}^n \mu_i \bar{N}_i, \quad (1.1.11)$$

где $\bar{U} = U - U^{(\alpha)} - U^{(\beta)}$,

$$\bar{S} = S - S^{(\alpha)} - S^{(\beta)},$$

$$\bar{N}_i = N_i - N_i^{(\alpha)} - N_i^{(\beta)}.$$

Также необходимо заметить, что при получении (1.1.10) и (1.1.11) учтено, что система находится в равновесном состоянии, что означает равенство температуры, давления и химических потенциалов в сосуществующих объемных фазах.

В рамках метода Гиббса можно записать аналогичные величины для других термодинамических потенциалов, которые затем легко проинтегрировать. Тогда для избыточной поверхностной энергии \bar{F} будем иметь

$$\bar{F} = \gamma\omega + \sum_{i=1}^n \mu_i \bar{N}_i. \quad (1.1.12)$$

Для избыточной поверхностной энтальпии \bar{H} , получим выражение

$$\bar{H} = T\bar{S} + \sum_{i=1}^n \mu_i \bar{N}_i. \quad (1.1.13)$$

Соответственно для избыточной поверхностной свободной энтальпии \bar{G} и поверхностного избытка большого термодинамического потенциала $\bar{\Omega}$ имеем следующие соотношения

$$\bar{G} = \sum_{i=1}^n \mu_i \bar{N}_i, \quad (1.1.14)$$

$$\bar{\Omega} = \gamma\omega. \quad (1.1.15)$$

Из последнего выражения можно получить

$$\gamma = \frac{\bar{\Omega}}{\omega}. \quad (1.1.16)$$

Выражение (1.1.16) позволяет сформулировать *термодинамическое определение* поверхностного натяжения как «поверхностную плотность избыточного большого термодинамического потенциала» и обозначить данную величину символом « σ ». В своей монографии [7] А.И. Русанов определяет σ как «работу образования единицы новой поверхности путем разрезания объемной фазы при неизменном состоянии последней. Этим определением оно отличается от механического определения данной величины γ как работы образования единицы новой поверхности путем растяжения старой».

Необходимо отметить, что для твердых тел численные значения поверхностного натяжения, найденные в случае механического и термодинамического определения, не совпадают друг с другом ($\gamma \neq \sigma$). Совпадение данных величин имеет место для жидкости, которая находится в равновесном состоянии.

Для изучения границ раздела конденсированных фаз не менее важными характеристиками являются поверхностная энергия (ПЭ) и свободная поверхностная энергия (СПЭ). Дадим определения данных величин. Запишем выражение (1.1.11) в виде

$$\bar{u} = \frac{\bar{U}}{\omega} = T \cdot \bar{s} + \gamma + \sum_{i=1}^n \mu_i \Gamma_i, \quad (1.1.17)$$

где $\bar{s} = \bar{S}/\omega$ – поверхностная плотность избытка энтропии,

$\Gamma_i = \bar{n}_i/\omega$ – поверхностная плотность избытка числа частиц i -го типа или абсолютная адсорбция i -го компонента.

Величина \bar{u} называется *поверхностной энергией*. По смыслу данная величина является поверхностной плотностью избытка энергии.

Теперь разделим обе части в выражении (1.1.12) на ω и получим выражение для свободной поверхностной энергии \bar{f}

$$\bar{f} = \frac{\bar{F}}{\omega} = \gamma + \sum_{i=1}^n \mu_i \Gamma_i. \quad (1.1.18)$$

Физический смысл величины \bar{f} заключается в том, что она представляет собой поверхностную плотность избытка СЭ. В общем случае эта величина \bar{f} не равна поверхностному натяжению γ , что легко доказать. Если в качестве разделяющей поверхности в методе Гиббса выбрать эквимолекулярную поверхность ($\Gamma_i = 0$) и перейти к рассмотрению однокомпонентной системы, то данные величины могут численно совпадать, т.е. $\sigma = \bar{f}$. Так в экспериментах, связанных с методами определения максимального давления в газовом пузырьке или капле и в методе большой капли измеряется именно поверхностное натяжение жидкости, а не поверхностная энергия, но их численные значения в этом случае могут совпадать.

1.1.2. Фундаментальные уравнения термодинамики в многокомпонентных системах с плоской границей раздела

Как было отмечено в предыдущем параграфе, основные величины, характеризующие границы раздела конденсированных фаз можно вводить в рассмотрение не только в рамках метода Гиббса с одной разделяющей поверхностью, но и воспользоваться методом слоя конечной толщины [5]. При построении данного метода используются две разделяющие поверхности. При этом переходная зона между сосуществующими фазами рассматривается как самостоятельная фаза, находящаяся в динамическом равновесии с объемными фазами. Она выделяется при помощи двух плоскостей в переходной области, за пределами которых отклонения локальных свойств от их объемных значений становятся несущественными [2].

Так как поверхностная фаза с толщиной τ – есть термодинамический объект, то к ней можно применить аппарат термодинамики. И тогда необходимо записывать условия равновесия трех фаз (две объемные и поверхностная). Для этого необходимо подвергнуть преобразованиям Лежандра соответствующие слагаемые в выражении (1.1.6). В результате получим уравнения для переходного слоя

$$dU^{(\sigma)} = TdS^{(\sigma)} - P_n dV^{(\sigma)} + \sigma d\omega + \sum_i \mu_i dN_i^{(\sigma)}, \quad (1.1.19)$$

$$dF^{(\sigma)} = -S^{(\sigma)} dT - P_n dV^{(\sigma)} + \sigma d\omega + \sum_i \mu_i dN_i^{(\sigma)}, \quad (1.1.20)$$

$$dH^{(\sigma)} = TdS^{(\sigma)} + V^{(\sigma)} dP_n - \omega d\sigma + \sum_i \mu_i dN_i^{(\sigma)}, \quad (1.1.21)$$

$$dG^{(\sigma)} = -S^{(\sigma)} dT + V^{(\sigma)} dP_n - \omega d\sigma + \sum_i \mu_i dN_i^{(\sigma)}, \quad (1.1.22)$$

$$d\Omega^{(\sigma)} = -S^{(\sigma)} dT - P_n dV^{(\sigma)} + \sigma d\omega - \sum_i N_i^{(\sigma)} d\mu_i. \quad (1.1.23)$$

Все величины, входящие в эти фундаментальные уравнения, относятся к поверхностному слою, на что указывает верхний индекс « σ » и не являются избыточными величинами как в методе Гиббса. Интегрируя их по всему объему

переходного слоя и переходя к их удельным значениям, будем иметь

$$u^{(\sigma)} = \frac{U^{(\sigma)}}{\omega} = Ts^{(\sigma)} - P_n \tau + \sigma + \sum_i \mu_i \Gamma_i^{(\sigma)}, \quad (1.1.24)$$

$$f^{(\sigma)} = \frac{F^{(\sigma)}}{\omega} = \sigma - P_n \tau + \sum_i \mu_i \Gamma_i^{(\sigma)}, \quad (1.1.25)$$

$$h^{(\sigma)} = \frac{H^{(\sigma)}}{\omega} = Ts^{(\sigma)} + \sum_i \mu_i \Gamma_i^{(\sigma)}, \quad (1.1.26)$$

$$g^{(\sigma)} = \frac{G^{(\sigma)}}{\omega} = \sum_i \mu_i \Gamma_i^{(\sigma)}, \quad (1.1.27)$$

$$\omega^{(\sigma)} = \frac{\Omega^{(\sigma)}}{\omega} = \sigma - P_n \tau. \quad (1.1.28)$$

Из уравнений (1.1.11) и (1.1.19) для флюидных фаз можно получить адсорбционное уравнение Гиббса, которое занимает одно из центральных мест в термодинамике и лежит в основе всех термодинамических расчетов в рамках данного метода [6]. Оно имеет вид

$$d\sigma = -\bar{S}dT - \sum_{i=1}^n \Gamma_i d\mu_i. \quad (1.1.29)$$

Если $T = \text{const}$, то данное уравнение связывает поверхностное натяжение, абсолютные адсорбции компонентов и их химические потенциалы в виде

$$d\sigma = -\sum_{i=1}^n \Gamma_i d\mu_i. \quad (1.1.30)$$

В принципе, при строгом рассмотрении, все основные соотношения, полученные выше справедливы для границ флюидных фаз, когда $\gamma = \sigma$.

Если рассматривать твердые поверхности, то необходимо заметить, что фундаментальные уравнения для них были получены гораздо позже [8-10], хотя основы термодинамики твердых тел были заложены еще Гиббсом. Уравнение изотермы ПН для изотропной твердой поверхности можно найти в работе [10]. Оно называется уравнением Эриксона (J. Eriksson) и имеет вид

$$d\sigma = -\bar{S}^{(\sigma)}dT + (\gamma - \sigma)d \ln \omega - \sum_i \Gamma_i d\mu_i. \quad (1.1.31)$$

Аналогичное уравнение изотермы ПН для анизотропной твердой поверхности было получено А.И. Русановым в виде [8, 11]

$$d\sigma = -\bar{S}^{(\sigma)}dT + (\hat{\gamma} - \sigma\hat{l}) : d\hat{l}^{(\sigma)} - \sum_i \Gamma_i d\mu_i, \quad (1.1.32)$$

где $\hat{l}^{(\sigma)}$ – тензор поверхностной деформации, а символ $(:)$ означает скалярное произведение тензоров.

В заключении хотелось бы привести еще два соотношения, которые являются основными при расчете термодинамических характеристик поверхности в методе слоя конечной толщины. Данные соотношения выражают, соответственно, фундаментальные уравнения плоского межфазного слоя конечной толщины и устойчивость этого слоя относительно изменения его толщины. Эти соотношения записываются в виде [5]

$$v^{(\sigma)}d\sigma = \left[v_{\alpha\sigma}dP - s_{\alpha\sigma}dT - (x_i^{(\sigma)} - x_i^{(\alpha)})g_{ii}^{(\alpha)}dx_i^{(\alpha)} \right] \tau, \quad (1.1.33)$$

$$\left(\frac{\partial x_i^{(\sigma)}}{\partial x_i^{(\alpha)}} \right)_{T,P,\sigma} \geq 0, \quad (1.1.34)$$

где

$$v_{\alpha\sigma} \equiv v^{(\sigma)} - v^{(\alpha)} - (x_i^{(\sigma)} - x_i^{(\alpha)}) \left(\frac{\partial v^{(\alpha)}}{\partial x_i^{(\alpha)}} \right)_{P,T}, \quad (1.1.35)$$

$$s_{\alpha\sigma} \equiv s^{(\sigma)} - s^{(\alpha)} - (x_i^{(\sigma)} - x_i^{(\alpha)}) \left(\frac{\partial s^{(\alpha)}}{\partial x_i^{(\alpha)}} \right)_{P,T}, \quad (1.1.36)$$

$v^{(\xi)}$ и $s^{(\xi)}$ – молярные объем и энтропия ($\xi = \alpha, \sigma$),

$$g_{ii} = \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_i^2} \right)_{P,T},$$

g – молярный термодинамический потенциал Гиббса.

В соотношениях (1.1.33) – (1.1.36) верхние индексы относятся к фазам (σ относится к поверхностной фазе), а одиночные нижние индексы – к компонентам.

1.1.3. Обзор уравнений изотерм поверхностного натяжения бинарных и многокомпонентных растворов

Как известно, поверхностное натяжение является достаточно важной характеристикой любого объекта конечного размера и имеет широкий спектр

применения в различных областях не только физики, но и химии, материаловедении, биологии, медицины и т.д. Например, в материаловедении и инженерии поверхностное натяжение играет важную роль при формировании переходного слоя между различными материалами, что позволяет создавать материалы с заранее прогнозируемыми характеристиками и улучшать их физические и эксплуатационные свойства. Кроме того, поверхностное натяжение влияет на многие биологические процессы, включая защиту тканей и органов от повреждений. Таким образом, изучение данной характеристики поверхности в зависимости от различных параметров состояния системы (состава, температуры, давления) является важной задачей физики конденсированного состояния.

В литературе имеется достаточно много сведений об экспериментальном и теоретическом определении поверхностного натяжения в двухкомпонентных металлических растворах в жидком состоянии. Что касается экспериментальных данных σ жидких сплавов, то они систематизированы в ряде известных публикациях (см., например, [12-14]). Так в монографии [13] приведены численные значения поверхностного натяжения для 55 чистых элементов и 257 бинарных систем в жидком состоянии.

Еще двадцать лет назад число публикаций, посвященных изучению экспериментальных свойств тонкого межфазного слоя между конденсированными фазами в многокомпонентных системах, было намного меньше, если сравнивать с аналогичными исследованиями на границах расплавов с газом. Причина такого положения дел заключалась в расположении тонкого межфазного слоя между контактирующими фазами и несовершенством методик и экспериментальных приборов тех лет. В наши дни создано много новых методов исследования поверхностей, таких как электронная и зондовая микроскопия, порошковая нейтронная дифракция, нейтронография и т.д. [16]. Сегодня в исследованиях различных мезоструктур в физике конденсированного состояния вещества и физико-химических процессах дисперсных систем применяются новые дифракционные методы рассеяния – малоугловое (МУРН) и ультра малоугловое (УМУРН) рассеяние нейтронов. Данные методы позволяют проводить

исследования различных материалов в области химии, физики, материаловедении. Сегодня, по результатам таких исследований, опубликовано большое количество работ (см., например, [17, 18]).

Не менее важными являются теоретические исследования по изучению поверхностного натяжения. Остановимся на обзоре наиболее известных уравнений зависимостей ПН от основных параметров состояния на границе конденсированных фаз в бинарных и многокомпонентных системах.

Анализ литературы в настоящее время показал наличие достаточного числа уравнений изотерм поверхностного натяжения, которые были получены для различных предположений и приближений (см., например, [1, 5, 15]). Их можно классифицировать по различным признакам, например, по методу, лежащему в основе исходных соотношений, по типу границы раздела конденсированных фаз, по используемой модели строения межфазного слоя и т.п. Условно разделим термодинамические уравнения межфазного натяжения (МН) на границе конденсированных фаз для бинарных растворов на *три группы*:

1 группа – это уравнения, вывод которых основан на известной формуле Дюпре $\sigma^{(\alpha\beta)} = \sigma^{(\alpha)} + \sigma^{(\beta)} - W$, где W – работа адгезии.

2 группа – это уравнения, полученные из равенства химпотенциалов в поверхностном слое $\mu_i^{(\sigma)}$ и объемных фазах $\mu_i^{(\alpha)}$, $\mu_i^{(\beta)}$ при $T = \text{const}$.

3 группа – это уравнения, полученные с использованием адсорбционного уравнения Гиббса (1.1.29).

Остановимся подробнее на рассмотрении каждой группы уравнений для межфазного натяжения.

Так, описание уравнений на основе формулы Дюпре (1 группа), хотелось бы начать с одного из первых качественных обобщений, высказанных П.А. Ребиндером о том, что «межфазное натяжение на границе расслаивающихся жидкостей уменьшается при сближении их полярностей». Из количественных соотношений наибольшее распространение получило правило Антонова: «межфазное натяжение на границе двух взаимно насыщенных жидкостей равно

разности их поверхностных натяжений»

$$\sigma^{(\alpha\beta)} = \sigma^{(\alpha)} - \sigma^{(\beta)}. \quad (1.1.37)$$

Хотя правило Антонова применяют и в настоящее время, однако выполняется оно лишь для таких пар жидкостей, из которых одна хорошо смачивает другую [1].

В книге А. Адамсона (A. Adamson) [19] описывается модель Гуда – Фоукса, в которой МН на границе двух жидкостей A и B (рис.1.2) можно рассматривать как сумму работ переноса молекул A и B на соответствующие поверхности раздела фаз жидкость – пар, т.е. $\gamma_A + \gamma_B$, за вычетом взаимодействия молекул на межфазной границе. Тогда получается уравнение

$$\gamma_{AB} = \gamma_A - \gamma_B - W_{AB}. \quad (1.1.38)$$

Таким образом, для теоретического расчета γ_{AB} необходимо найти работу разделения двух фаз W_{AB} . Для этого надо вычислить энергию взаимодействия молекул A и B , которая находится в приближении среднегеометрического потенциала взаимодействия

$$\varepsilon_{AB} = \sqrt{\varepsilon_A \cdot \varepsilon_B}. \quad (1.1.39)$$

Джирифалко (L. Girifalco) и Гуд (R. Good) получили выражение [20]

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - 2\Phi(\gamma_A\gamma_B)^{1/2}, \quad (1.1.40)$$

где Φ – функция молярных объемов для жидкостей 1 и 2.

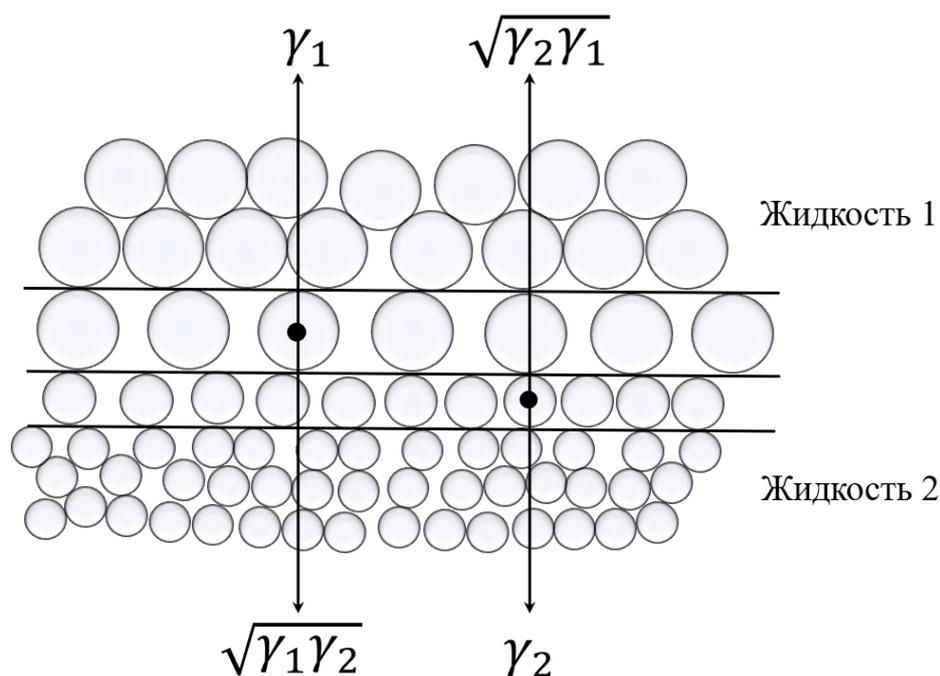


Рисунок 1.2. – Модель Гуда – Фоукса (Good-Fowkes model) для расчета межфазного натяжения [19]

С помощью модели Гуда-Фоукса [21] можно найти работу по разделению межфазной границы с образованием поверхностей двух чистых жидкостей, и естественно, что в (1.1.40) фигурируют γ_A и γ_B , а не $\gamma_{A(B)}$ и $\gamma_{B(A)}$. Если жидкости A и B представляют собой растворы, то при рассмотрении процесса разделения можно принять, что образуются гипотетические поверхности A и B такого же состава, что соответствующие объемные фазы. В этом случае

$$\gamma_{AB} = g_A + g_B - 2(g_A g_B)^{1/2}. \quad (1.1.41)$$

Для двухкомпонентных растворов величины g можно найти с помощью выражений

$$\begin{aligned} g_A &= N_{1,A} \cdot \gamma_1 + N_{2,A} \cdot \gamma_2 \\ g_B &= N_{1,B} \cdot \gamma_1 + N_{2,B} \cdot \gamma_2 \end{aligned} \quad (1.1.42)$$

где γ_1 и γ_2 – поверхностные натяжения чистых жидкостей,

N_i – мольная доля i -го компонента в растворе.

В монографии А.И. Русанова [7] было получено уравнение состояния с использованием опытных данных для низкоэнергетических поверхностей, которое позволяет найти межфазное натяжение $\sigma^{(\alpha\beta)}$. Оно имеет вид

$$\frac{\sigma^{(\alpha\gamma)} + \sigma^{(\beta\gamma)} - \sigma^{(\alpha\beta)}}{2(\sigma^{(\alpha\gamma)}\sigma^{(\beta\gamma)})^{1/2}} = -\alpha\sigma^{(\alpha\beta)} + \beta, \quad (1.1.43)$$

где α и β – эмпирические константы,

$\sigma^{(\alpha\gamma)}$ и $\sigma^{(\beta\gamma)}$ – поверхностные натяжения соответствующих фаз (α и β) на границе с паром (γ – фаза).

В той же монографии приводилось еще одно уравнение, полученное авторами [22]

$$\sigma^{(\alpha\beta)} = \sigma^{(\alpha\gamma)} + \sigma^{(\beta\gamma)} - 2(\sigma^{(\alpha\gamma)}\sigma^{(\beta\gamma)})^{1/2} \exp\left[-\beta(\sigma^{(\beta\gamma)} - \sigma^{(\alpha\gamma)})^2\right], \quad (1.1.44)$$

которое в отличие от (1.1.43) не имеет расходимости и поэтому является более универсальным.

В заключении характеристики уравнений первой группы, хотелось бы отметить уравнение Пинеса для межфазного натяжения в зависимости от состава и температуры [23], которое было получено в локально-координационном приближении. Это уравнение даже в упрощенном варианте имеет достаточно громоздкий вид и содержит ряд величин, нахождение которых вызывают затруднения, среди которых взаимные потенциальные энергии частиц для каждой фазы, координационные числа межфазного слоя и т.п. Тем не менее, рассмотрение и анализ данного уравнения были полезными для многих последующих исследователей при получении ими различных уравнений изотерм поверхностного натяжения.

Перейдем к рассмотрению 2 группы уравнений изотерм поверхностного натяжения. Как мы отмечали выше, это уравнения, полученные из равенства химпотенциалов, записанных для поверхностного слоя и объемных фаз при $T=\text{const}$.

При этом, МН на границе бинарных растворов можно представить в виде

$$\sigma^{(\alpha\beta)} = \sigma' + \sigma'', \quad (1.1.45)$$

где σ' и σ'' обуславливаются избытками СЭ в межфазном слое со стороны объемных фаз и рассчитываются, как и ПН на границе с паром. Выражения для этих величин приведены автором [1] в виде следующих соотношений

$$\begin{aligned}\sigma' &= -\frac{RT}{\omega'} \ln \sum_{i=1}^k x_i' (c_i''/c_i')^{\alpha_i'} \\ \sigma'' &= -\frac{RT}{\omega''} \ln \sum_{i=1}^k x_i'' (c_i'/c_i'')^{\alpha_i''},\end{aligned}\quad (1.1.46)$$

где c_i и x_i – число молей и мольная доля i -го компонента, соответственно, α_i' и α_i'' – величины, зависящие от характера межчастичных взаимодействий в межфазном слое.

Подставив (1.1.46) в (1.1.45), получим окончательное уравнение для $\sigma^{(\alpha\beta)}$

$$\sigma^{(\alpha\beta)} = -\frac{RT}{\omega'} \ln \sum_{i=1}^k x_i' (c_i''/c_i')^{\alpha_i'} - \frac{RT}{\omega''} \ln \sum_{i=1}^k x_i'' (c_i'/c_i'')^{\alpha_i''}. \quad (1.1.47)$$

Различные интерпретации уравнения (1.1.47) были изложены, систематизированы и проанализированы в известной монографии С.И. Попеля [1].

Среди многочисленных уравнений данной группы, особое место занимает достаточно известное уравнение изотермы поверхностного натяжения Батлера-Жуховицкого для бинарной системы [24], которое имеет вид

$$\sigma = \sigma_{0i} + \frac{RT}{\omega_{0i}} \ln \frac{a_i^{(\sigma)}}{a_i}, \quad (1.1.48)$$

где σ_{0i} – ПН чистого i -го компонента,

ω_{0i} – молярная поверхность чистого i -го компонента,

$a_i^{(\sigma)}$ и a_i – термодинамические активности в поверхности и объеме для чистого i -го компонента.

Многие исследователи получали аналогичные уравнения в рамках различных моделей и приближений с некоторыми уточнениями и поправками [см., например, 1, 25, 26].

В работе [27] с использованием метода слоя конечной толщины [5], было найдено уравнение для межфазного натяжения. Записывая условие минимума термодинамического потенциала Гиббса, а также его частных производных и вводя парциальные молярные объемы v_i и поверхности ω_i , было получено дифференциальное уравнение

$$d\sigma = \frac{RT}{\omega_i} \left(\frac{da_i^{(\sigma)}}{a_i^{(\sigma)}} - \frac{v_i^{(\beta)} - v_i^{(\sigma)}}{v_i^{(\beta)} - v_i^{(\alpha)}} \cdot \frac{da_i^{(\alpha)}}{a_i^{(\alpha)}} - \frac{v_i^{(\sigma)} - v_i^{(\beta)}}{v_i^{(\beta)} - v_i^{(\alpha)}} \cdot \frac{da_i^{(\beta)}}{a_i^{(\beta)}} \right). \quad (1.1.49)$$

Было найдено уравнение изотермы МН в приближении «жесткой системы», в которой для чистых компонентов имеем $v_i \approx v_{0i}$ $\omega_i \approx \omega_{0i}$. Интегрируя (1.1.49), авторы получили

$$\sigma^{(\alpha\beta)} = \sigma_{0i}^{(\alpha\beta)} + \frac{RT}{\omega_{0i}} \ln \frac{a_i^{(\sigma)}}{(a_i^{(\alpha)})^{\rho_0} (a_i^{(\beta)})^{1-\rho_0}}, \quad (1.1.50)$$

где $\frac{v_{0i}^{(\sigma)} - v_{0i}^{(\alpha)}}{v_{0i}^{(\beta)} - v_{0i}^{(\alpha)}}$.

Данная модель, по словам А.И. Русанова, приведенным в его монографии [5], может являться «неплохим приближением для конденсированных фаз вдали от критического состояния». Если перейти к границе α или β фаза – пар, то из него можно получить уравнение Батлера-Жуховицкого (1.1.48).

В работе [28] была предпринята попытка выйти за рамки модели абсолютно жесткой системы. Для этого производилось разложение в степенные ряды парциальных молярных величин относительно концентрации второго компонента в объемных фазах и в межфазном слое. Итоговое уравнение имеет весьма громоздкий вид, поэтому мы не приводим его здесь. Но из него, как частные случаи, авторы получают ряд других выражений, в частности тоже уравнение Батлера-Жуховицкого (1.1.48).

Третью группу уравнений составляют термодинамические уравнения, полученные с помощью адсорбционного уравнения Гиббса (1.1.29). Применяя метод Гиббса и проводя эквимолекулярную разделяющую поверхность, адсорбцию компонентов выражают через концентрации в поверхностном слое, которые в свою очередь, выражаются через концентрации в объемных фазах. К этой группе относится уравнение, полученное в [29], которое записывается в виде

$$\sigma^{(\alpha\beta)} = \sigma_{02}^{(\alpha\beta)} - A \ln(1 + Bx_i^{(\alpha)} - Cx_i^{(\alpha)}), \quad (1.1.51)$$

где величины A , B и C связаны с коэффициентами распределения компонентов.

В последующих работах [см, например, 15, 30, 31] были сняты некоторые допущения, которые имелись при выводе уравнения (1.1.51).

Одним из достаточно известных уравнений, относящихся к третьей группе,

является уравнение изотермы поверхностного натяжения [12]. Его можно записать в виде

$$\sigma = \sigma_{02} - \frac{RT}{\omega} \ln(1 + (F - 1)x_1), \quad (1.1.52)$$

где $F = \exp\left[\frac{\omega_{01}}{RT}(\sigma_{02} - \sigma_{01})\right]$.

Многие авторы предпринимали попытки улучшения уравнения (1.1.52), которое по сути является эмпирическим. Для этого применялись различные теории и модели. Так, в работе [32] была предпринята попытка вывода уравнения изотермы МН для жидких и твердых растворов с учетом межатомных взаимодействий, по которому в дальнейшем производились расчеты для металлов с эвтектической диаграммой состояния.

В заключении обзора, проведенного по уравнениям изотерм межфазного натяжения, хотелось бы отметить, что уравнения третьей группы классификации имеют более ограниченное применение на практике, чем уравнения первой группы.

1.2. Влияние искривления на термодинамические свойства границ раздела конденсированных фаз в многокомпонентных системах

1.2.1. Фундаментальные уравнения термодинамики искривленных границ раздела фаз

Рассмотрение задач, связанных с размерными зависимостями параметров состояния термодинамической системы, можно проводить, пользуясь аппаратом термодинамики поверхностных явлений с искривленными границами раздела. А.И. Русанов оказал огромное влияние на развитие этого направления термодинамики [5, 11, 33, 34]. Он вывел 10 ключевых дифференциальных уравнений для двухфазного равновесия на искривленных поверхностях в многокомпонентных системах [5]. Эти фундаментальные уравнения описывают зависимость ПН от основных параметров состояния термодинамической системы (температуры, давлений, составов), а также от характерного размера. В качестве

такого характерного размера чаще всего берется радиус кривизны частицы, если она имеет сферическую форму. В роли размерного параметра может выступать также толщина пленки.

В §1.1.2 данной диссертационной работы мы рассмотрели основные уравнения термодинамики плоских границ. При переходе к искривленным границам возникает разница в давлениях сосуществующих фаз $P^{(\alpha)}$ и $P^{(\beta)}$, которая выражается соотношением

$$P^{(\alpha)} - P^{(\beta)} = \frac{2\sigma_x}{r_x} + \left[\frac{d\sigma_x}{dr_x} \right]^*, \quad (1.2.1)$$

где σ_x – поверхностное натяжение,

r_x – радиус кривизны разделяющей поверхности,

$[d\sigma_x/dr_x]^*$ – производная от σ_x по r_x при мысленном перемещении разделяющей поверхности.

Уравнение (1.2.1) было впервые выведено С. Кондо (S. Kondo) [35]. Оно описывает зависимость ПН от радиуса и характеризуется наличием единственного минимума поверхностного натяжения при $r_x = r_0 = r$ (рис.1.3).

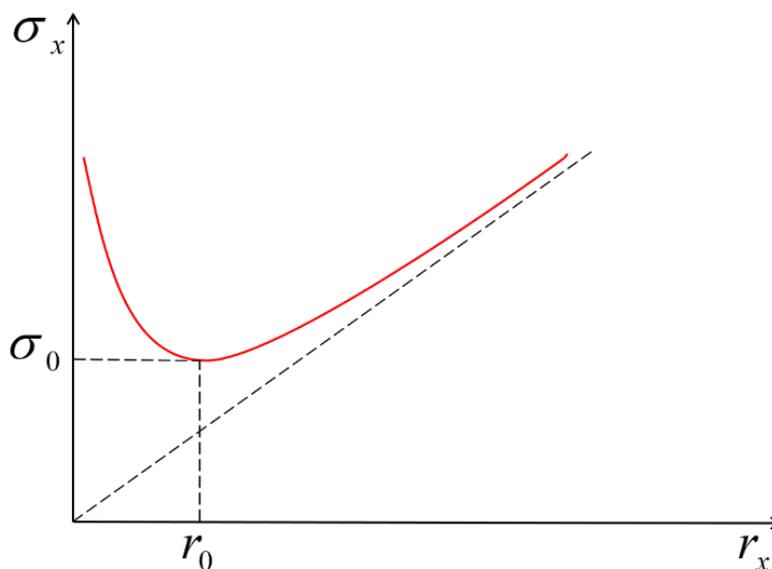


Рисунок 1.3. – Зависимость ПН искривленного поверхностного слоя от положения разделяющей поверхности (r_0 – поверхность натяжения) [5]

Поверхность, соответствующая условию $[d\sigma_x/d r_x]^* = 0$, согласно определению Гиббса, называется поверхностью натяжения. Тогда, следуя данному определению положения разделяющей поверхности, последнее соотношение (1.2.2) принимает вид

$$P^{(\alpha)} - P^{(\beta)} = \frac{2\sigma}{r}, \quad (1.2.2)$$

где r – радиус поверхности натяжения.

Уравнение (1.2.2) совпадает с формулой Лапласа, которое выражает условие механического равновесия. А.И. Русанов в своей монографии [5] показал, что только поверхность натяжения представляет собой механический эквивалент реальной искривленной поверхности.

При переходе от плоской поверхности к искривленной, необходимо в основном фундаментальном уравнении для избыточной энергии (1.1.10) ввести две переменные c_1 и c_2 , которые отвечают за кривизну ($c = 1/r$).

$$d\bar{U} = Td\bar{S} + \gamma d\omega + \sum_i \mu_i d\bar{N}_i + \omega C_1 dc_1 + \omega C_2 dc_2, \quad (1.2.3)$$

где C_1 и C_2 – коэффициенты (на единицу поверхности).

Если уравнение (1.2.3) проинтегрировать с учетом постоянства кривизны поверхности, то из него получится уравнение (1.1.11), что является абсолютно закономерным результатом, так как уравнения для термодинамических потенциалов абсолютно одинаковые для плоской и искривленной поверхности. Тогда уравнение адсорбции Гиббса для искривленной поверхности можно записать в виде

$$d\gamma = -\bar{s}dT - \sum_i \Gamma_i d\mu_i + Bd\bar{c} + \Theta dD, \quad (1.2.4)$$

где $B \equiv C_1 + C_2$ – момент изгиба,

$\Theta \equiv C_1 - C_2$ – момент кручения,

$\bar{c} \equiv (c_1 + c_2)/2$ – средняя кривизна,

$D \equiv (c_1 - c_2)/2$ – девиаторная кривизна.

В уравнении (1.2.4) все величины зависят от положения разделяющей поверхности. Суммируя выражение (1.1.11) для избыточной поверхностной энергии с (1.1.7) для

объемных флюидных фаз и учитывая (1.2.2) для разности давлений, получаем выражение для энергии равновесной (α - β) двухфазной системы

$$U = TS - P^{(\alpha)}V^{(\alpha)} - P^{(\beta)}V^{(\beta)} + \gamma\omega + \sum_i \mu_i N_i, \quad (1.2.5)$$

где $V^{(\alpha)}$ и $V^{(\beta)}$ – части, на которые разделяющая поверхность площади ω делит объем систем V .

Аналогичным образом можно получить фундаментальные уравнения в дифференциальной форме для других термодинамических потенциалов применительно к искривленным границам [5]

$$dF = -SdT - P^{(\alpha)}dV^{(\alpha)} - P^{(\beta)}dV^{(\beta)} + \gamma d\omega + \sum_i \mu_i dN_i + \omega B d\bar{c} + \omega \Theta dD, \quad (1.2.6)$$

$$dG = -SdT - (P^{(\alpha)} - P^{(\beta)})dV^{(\alpha)} + VdP^{(\beta)} + \gamma d\omega + \sum_i \mu_i dN_i + \omega B d\bar{c} + \omega \Theta dD, \quad (1.2.7)$$

$$dH = TdS - (P^{(\alpha)} - P^{(\beta)})dV^{(\alpha)} + VdP^{(\beta)} + \gamma d\omega + \sum_i \mu_i dN_i + \omega B d\bar{c} + \omega \Theta dD, \quad (1.2.8)$$

$$d\Omega = -SdT - P^{(\alpha)}dV^{(\alpha)} - P^{(\beta)}dP^{(\beta)} + \gamma d\omega - \sum_i \mu_i dN_i + \omega B d\bar{c} + \omega \Theta dD. \quad (1.2.9)$$

После интегрирования уравнений (1.2.6) – (1.2.9) при фиксированном физическом состоянии системы, получим

$$F \equiv -P^{(\alpha)}V^{(\alpha)} - P^{(\beta)}V^{(\beta)} + \gamma\omega + \sum_i \mu_i N_i, \quad (1.2.10)$$

$$G \equiv F + P^{(\alpha)}V^{(\alpha)} + P^{(\beta)}V^{(\beta)}, \quad (1.2.11)$$

$$H \equiv TS - (P^{(\alpha)} - P^{(\beta)})V^{(\alpha)} + \gamma\omega + \sum_i \mu_i N_i, \quad (1.2.12)$$

$$\Omega \equiv -P^{(\alpha)}dV^{(\alpha)} - P^{(\beta)}dP^{(\beta)} + \gamma d\omega. \quad (1.2.13)$$

По словам А.И. Русанова [5], «знание фундаментальных уравнений и условий равновесия достаточно для решения задач равновесной термодинамики поверхностных явлений».

1.2.2. Обзор теоретических и экспериментальных исследований по размерной зависимости физических свойств и термодинамических параметров состояния бинарных систем

В последние годы наряду с изучением плоских границ между конденсированными фазами также активно идут экспериментальные и теоретические работы по изучению искривленных поверхностных слоев в гетерогенных системах [36, 37]. Такой интерес, в первую очередь, связан с бурным развитием нанотехнологий. Как известно, у объектов малых размеров увеличивается доля поверхностных атомов, которые находятся в иных условиях по сравнению с атомами в объемных фазах. Именно этот факт является причиной изменения физических и химических свойств малых частиц, так как с энергетической точки зрения уменьшение частиц приводит к возрастанию доли поверхностной энергии в ее химическом потенциале [38].

Интересными объектами исследования являются многокомпонентные системы, которые можно получить двумя способами: либо диспергированием одной фазы в другую до наноразмеров из макроскопических материалов, либо посредством агрегации атомов или молекул в дисперсионной среде. В результате первого способа получают компактные материалы, к которым относятся так называемые «наноструктурированные материалы». Во втором способе речь идет о так называемых, «нанодисперсиях», которые состоят из однородной среды диспергирования (матрицы) и включений нанометрового размера (нанопреципитатов), распределенных в этой дисперсионной среде и изолированных друг от друга. В качестве матрицы может выступать твердое тело, жидкость, газ или вакуум.

Если в качестве нанопреципитатов выступают металлические наночастицы, которые вводятся в структурообразующую твердую матрицу, то получают материалы, известные как нанокомпозиты. Эти новые материалы обладают широким спектром свойств и огромными перспективами их использования в разных областях науки и инженерии. Физические свойства нанокомпозитов зависят от размера и формы нанопреципитатов. Так, при введении сферических

дисперсных частиц нанометрового размера в матрицу, в полученных нанокompозитах наблюдается отсутствие анизотропии. Взаимодействие дисперсных наночастиц с материалом структурообразующей матрицы ведет к появлению зародышей кристаллизации в расплаве. Этот процесс способствует образованию металлов с мелкокристаллической структурой или формированию материалов с высокой кристалличностью для полимеров. Данный факт приводит к увеличению механической прочности материалов [36].

Размерные эффекты могут наблюдаться во многих материалах, таких как наночастицы, нанопорошки, нанополупроводники, катализаторы, полимеры и др. На сегодняшний день в мире появилось много научных исследований, связанных с изучением размерных зависимостей физических свойств бинарных металлических систем (см., например, [37]). В работе [39], авторы обнаружили общие закономерности при формировании свойств наночастиц, введенных в металлическую матрицу. Был выполнен синтез посредством закалки из жидкого состояния нанокompозитов из несмешиваемых в твердом состоянии элементов Си и Рb. В результате было установлено уменьшение температуры сверхпроводящего перехода и температуры Дебая. При этом наблюдалось увеличение теплоемкости Рb при переходе от кристаллического состояния к нанокристаллическому. Авторы публикации объяснили данный факт вкладом поверхностных колебательных мод в теплоемкость, которая изменяется обратно пропорционально размеру частиц.

Не менее важной характеристикой металлов является электропроводность. Не удивительно, что за последнее время появилось достаточно много работ, посвященных изучению размерных зависимостей этой величины. Часто объектами исследований при этом являются тонкие пленки. Например, в работе [40] проводились исследования, связанные с изучением зависимостей электропроводности таких пленок от их толщины и температуры. Авторы данной работы сделали вывод о том, что электропроводность повышается, а энергия активации снижается для нанокристаллов. При этом наблюдалось повышение проводимости тонких пленок более чем на три порядка по сравнению с этой же

величиной для макроскопических кристаллов. Данный факт свидетельствует в пользу перспективности и огромного потенциала нанокompозитов.

Предметом изучения авторов [41] являлись процессы, связанные с влиянием размера зерен на электрические и гальванические характеристики нитридно-титановых наноструктурных пленок. В процессе выполнения работы было обнаружено, что уменьшение размера зерна в 3 раза приводило к уменьшению проводимости почти в 10 раз. Однако величина коэффициента Холла при этом не менялась. Обобщая свои результаты, авторы [41] делали вывод, что концентрация носителей заряда в пленках с различной величиной кристаллитов одинакова по всему объему. Различие же в подвижности объяснялось их рассеянием на межкристаллитных границах.

Область научных интересов авторов работ [42, 43] посвящена изучению размерных зависимостей магнитных характеристик пленок нанометрового размера, а также изучению влияния температуры осаждения на размер и текстуру зерен и появления остаточных напряжений и решеточной деформации. Такой интерес объясняется созданием и практическим применением нанокompозитов с высоким уровнем эксплуатационных характеристик.

Говоря о важности изучения размерных эффектов свойств материалов, необходимо отметить, что аналогичные эффекты наблюдаются и для термодинамических параметров равновесия в гетерогенных системах. Так, ПЭ занимает центральное место и имеет фундаментальное значение в термодинамике поверхностных и межфазных явлений. При этом не надо забывать о важности данной величины для различных приложений в области материаловедения и технологий, связанных с расчетами диаграмм состояния, смачиванием, растворением, размолотом и другими многочисленными вопросами. Это привело к увеличению количества научных работ, связанных с изучением размерных зависимостей ПЭ в нанометровом диапазоне (см., например, [44, 45]). Имеется много научных работ, посвященных изучению зависимостей ПН, смачивания, энтропии и теплоты плавления, температуры плавления и др. термодинамических параметров от размера.

Наличие искривленной поверхности между дисперсионной средой и дисперсной частицей приводит к изменению состояния самой поверхности. В этом случае необходимо решать задачи, связанные с зависимостями основных параметров состояния термодинамической системы от размера. Так, в литературе уже имеются работы, посвященные данным вопросам (см., например, [52-57]). Решения подобных задач имеют огромное значение для ряда прикладных задач науки и нанотехнологий.

В своих работах [55, 56] авторы рассматривали процесс легирования наночастиц с помощью малых примесей. Проводя минимизацию СЭ для системы $B - A$ (твердая частица – расплав), в работе [55] было получено соотношение для равновесной концентрации C_d в твердой частице B

$$C_d = C_0 \exp \left[-\frac{\beta V_m \cdot S}{RT \cdot V} \right], \quad (1.2.14)$$

где C_0 – равновесная концентрация A в массивном кристалле B ,

$$\beta = \sigma(x) - \sigma_{SL},$$

$\sigma(x)$ – ПЭ на границе дисперсная частица – расплав с учетом растворимости,

σ_{SL} – ПЭ на границе дисперсная частица – расплав при отсутствии растворимости,

S и V – площадь и объем поверхности B -частицы,

V_m – молярный объем B ,

T – температура,

R – универсальная газовая постоянная.

На основании соотношения (1.2.14), полученного в работе [55], авторы показывают, что растворимость примесей в наночастицах превышает равновесную растворимость в массивных образцах. При одновременном учете изменения объемной и поверхностной энергий при растворении примесей наблюдается стабилизация дисперсной системы типа твердая частица – расплав.

Тема научных исследований авторов [56-58] лежит в области вопросов изучения фазового равновесия в бинарных сплавах. В работе [57] были получены соотношения размерных зависимостей концентрации компонентов в наночастице

и матрице, по которым были проведены численные расчеты. Они обнаружили очень хорошее согласие с экспериментом [59].

Продолжая свои исследования по изучению наноструктурированных бинарных сплавов, те же авторы в своей недавней работе [58] на основе теории фазового поля предложили модель образования вторых фаз в поликристаллическом бинарном сплаве. На рис. 1.4. приведены результаты моделирования фазовых превращений в бинарных наноструктурированных сплавах с различными параметрами взаимодействия и подвижностями границ зерен. В работе было установлено, что в зависимости от значения этих параметров взаимодействия и подвижности границ зерен могут наблюдаться различные типы распределения зернографических фаз (несмачивание, полное или частичное смачивание границ) (см. рис.1.4). Наличие подвижности границ зерен приводило к увеличению объемной доли вторых фаз.

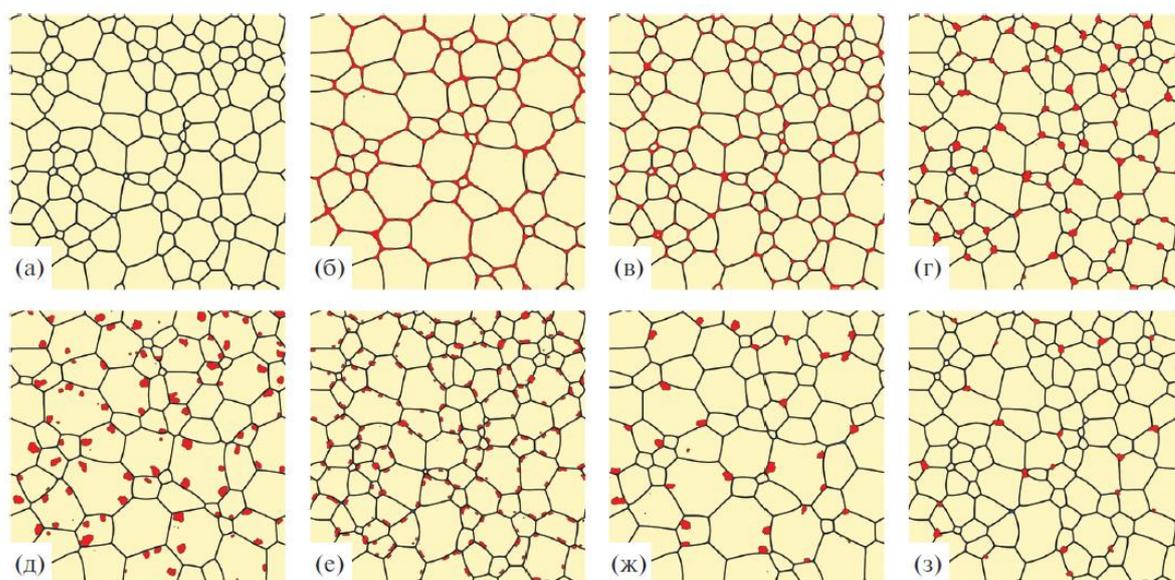


Рисунок 1.4. – Микроструктура сплавов и распределение второй фазы в конце моделирования. (а) начальная микроструктура сплава, (б-з) – сплавы с различными значениями параметров взаимодействия [58]

В настоящее время количество работ, связанных с изучением размерных зависимостей термодинамических параметров и физических свойств в дисперсных системах неуклонно растет.

1.3. Размернозависимые фазовые диаграммы состояния двухкомпонентных систем

1.3.1. Диаграммы состояния в бинарных сплавах для макросистем.

Общая характеристика

Состав фаз, находящихся в равновесии в бинарных и многокомпонентных системах в зависимости от температуры, обычно представляется в виде диаграмм состояния. Наиболее распространенными являются диаграммы состояния (плавкости) в бинарных системах.

Построение диаграммы состояния по экспериментальным данным выполняется в соответствии с правилом фаз по законам геометрической термодинамики [60, 61]. Теоретически основные виды диаграмм состояния могут быть выведены из кривых свободных энергий Гиббса или, иначе говоря, из термодинамических потенциалов, участвующих в равновесии фаз. Метод свободных энергий исходит непосредственно из классических работ Гиббса [62] и развит на основании законов Коновалова Розебумом (H.W. Bakhuis Rooseboom), Ван-Лааром (J. van Laar), Скрейнмакерсом (F.A. Hubertus Schreinemakers) в применении к гетерогенным равновесиям. Большой вклад в развитие геометрической термодинамики сделал А.Б. Млодзеевский [63]. Классификация бинарных систем и их термодинамический вывод из кривых свободных энергий применительно к металлическим сплавам были выполнены Н.В. Витторфом, В.Я. Аносовым и С.М. Погодиным [64]. А.Н. Заварицкий детально разработал этот метод для физико-химии горных пород. Современное изложение его содержится в книге Коттрелла (A. Cottrell) [65].

Для понимания метрики диаграмм состояния любых, даже самых сложных систем, метод гипотетических кривых свободных энергий представляет надежную

теоретическую основу. Однако экспериментальное определение изотерм свободных энергий термодинамическими методами гораздо более сложно и менее точно, чем построение самих диаграмм обычными методами физико-химического анализа. Поэтому теоретическая интерпретация экспериментально полученных диаграмм состояния, как правило, основывается на гипотетических кривых свободных энергий, и лишь для немногих систем эти кривые определены экспериментально.

При фазовых переходах, диффузионных процессах и т.д. огромную роль играют процессы, развивающиеся на границах раздела фаз, границах зерен, блоков и других поверхностях. Между тем, при анализе диаграмм состояния на основе кривых свободных энергий потенциалы границ раздела фаз обычно не принимают во внимание. Поскольку в сплавах всегда имеются области гетерогенных равновесий, т.е. реально существуют границы фазового раздела, имеющие непосредственное отношение к процессам разупрочнения твердых растворов при приближении к солидусу, гетерогенных сплавов при приближении к эвтектической или перитектической температуре и т.д.

Линии равновесия, и прежде всего солидус и ликвидус, могут быть построены не только экспериментально, но и на основании уравнений, куда входят термодинамические константы чистых компонентов и промежуточных фаз. Исходя из второго закона термодинамики и учитывая, что в разбавленных растворах растворенное вещество подчиняется закону Клайперона-Клаузиуса $PV = RT$, Вант-Гофф (J.H. van't Hoff) вывел уравнение, описывающее понижение температуры растворителя T_A при растворении моля вещества

$$\left(\frac{dT}{dx}\right)_{x=0} = -\frac{RT_A^2}{\Delta H}, \quad (1.3.1)$$

где ΔH – скрытая теплота плавления растворителя.

Это уравнение приложимо только к разбавленным растворам и предполагает, что растворение происходит без тепловых процессов.

Ван Лаар вывел уравнения (van Laar equations) для построения кривых равновесия для непрерывных рядов твердых растворов, которые имеют вид

$$\ln \frac{x_A'^{TB}}{x_{Aжид}} = \frac{\Delta H_A}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_A} \right), \quad (1.3.2)$$

$$\ln \frac{x_B'^{TB}}{x_{Bжид}} = \frac{\Delta H_B}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_B} \right), \quad (1.3.3)$$

где T_A и T_B – температуры компонентов A и B .

Уравнения (1.3.2) и (1.3.3) приводят к диаграмме состояния, показанной на рис.1.5.

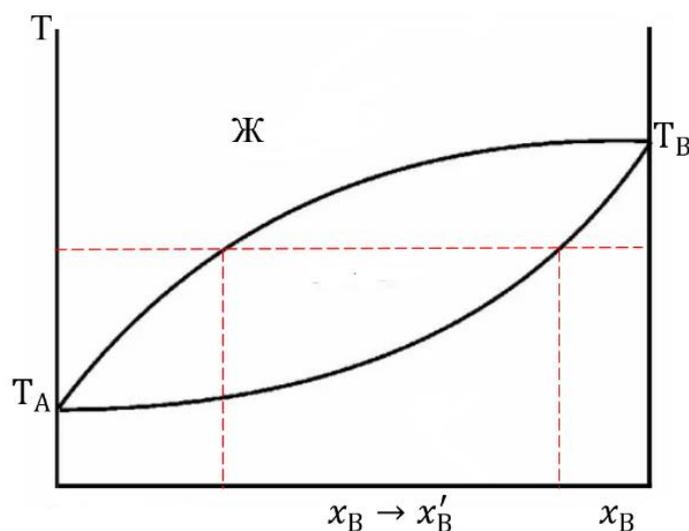


Рисунок 1.5. – Система с неограниченной растворимостью в жидком и твердом состоянии

По экспериментальным кривым ликвидуса и солидуса из этих уравнений можно получить теплоты плавления компонентов.

Д.С. Каменская и Б.Я. Пинес получили уравнение, характеризующее двухфазное равновесие. Для этого они использовали условие минимума СЭ двойной системы. Это уравнение имеет вид

$$kT = \frac{x^2V' - y^2V'' + kq_A T_A}{q_A - \ln \frac{1-x}{1-y}} = \frac{(1-x^2)V'' + kq_B T_B}{q_B - \ln \frac{x}{y}}, \quad (1.3.4)$$

где $q_A = \frac{\lambda_A}{RT_A}$ и $q_B = \frac{\lambda_B}{RT_B}$,

T_A и T_B – температуры плавления,

λ_A и λ_B – теплоты плавления,

V' и V'' - энергия смешения,

k – постоянная Больцмана,

x и y – концентрации компонентов A и B .

Для систем с малой взаимной растворимостью эти уравнения упрощаются.

При $y=0$ уравнение левой ветки ликвидуса имеет вид

$$x^2V' + kq_A(T_A - T) + kT \ln(1-x) = 0, \quad (1.3.5)$$

При $x=0$ получаем уравнение правой ветки ликвидуса имеет вид

$$(1-x)^2V' + kq_B(T_B - T) + kT \ln x = 0. \quad (1.3.6)$$

По известным температурам плавления, теплотам плавления компонентов, температуре эвтектики, концентрации эвтектики можно вычислить энергию смешения. Она, как правило, оказывается положительной для эвтектик. Таким образом, для простейших двойных систем по термодинамическим характеристикам компонентов можно вычислить кривые солидуса и ликвидуса.

Методы термодинамического расчета диаграмм состояния могут быть весьма полезны для уточнения линий равновесия в условиях, когда экспериментально их определить трудно, например для систем очень тугоплавких металлов (Nb, Ta, Mo, Re, W), для медленно протекающих при низких температурах полиморфных превращений (системы Fe-Ni, Fe-Mn), для расчета диаграмм состояния при сверхвысоких давлениях и т.д.

В результате статистической обработки многочисленных экспериментальных данных, выявлен ряд закономерностей, оказавшихся весьма полезными при систематике имеющихся диаграмм состояния и для прогноза неизученных. Юм-Розери (W. Hume-Rothery) установил ряд правил взаимодействия металлов при образовании сплавов. Было найдено, что при различии атомных диаметров, не превышающем 15%, создаются условия, благоприятствующие образованию широких областей твердых растворов.

Анализ систем на основе меди, серебра, золота, магния, железа и др. в общем подтверждают эту закономерность, однако имеется большое число исключений. Размерный фактор может быть благоприятным, а элемент

оказывается практически нерастворимым в данном металле. В связи с этим, введен ряд качественных ограничений и дополнений. Так, растворимость ограничивается электрохимическим фактором, различием электроотрицательностей элементов. Элементы, далеко расположенные один от другого в периодической таблице Менделеева и имеющие поэтому большую разность электроотрицательностей, образуют обычно промежуточные соединения, ограничивающие область первичных растворов.

Электронное строение атомов компонентов должно определять состав и структуру всех промежуточных фаз. Таким образом, без анализа электронного строения теория сплавов развита быть не может. Электронная теория сплавов должна основываться на объяснении кристаллических структур металлов и промежуточных соединений с точки зрения электронного строения атомов.

Рассмотрим бинарную систему, которая имеет эвтектический тип диаграммы состояния (рис.1.6).

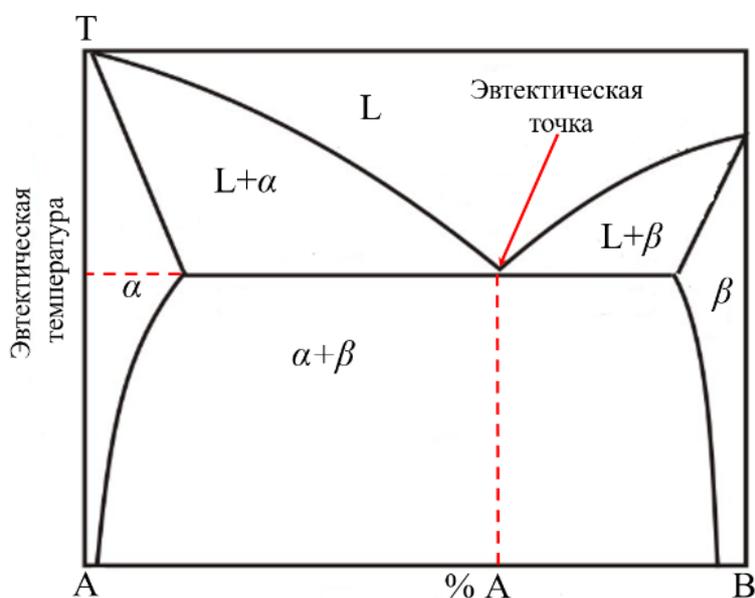


Рисунок 1.6. – Бинарная фазовая диаграмма эвтектического типа

Эвтектическая композиция – это жидкий раствор, который способен кристаллизироваться при самой низкой температуре, характерной для сплавов данной системы. Эта особенность приводит к тому, что температура плавления

эвтектического сплава оказывается наиболее низкой по сравнению со сплавами, имеющими другой состав для данной системы компонентов. Такое явление объясняет происхождение термина «эвтектика».

Запишем уравнение для эвтектического равновесия бинарной системы в виде



где L – образующаяся жидкая фаза (например, раствор или расплав),

α – твердый раствор компонента B в кристаллической решетке, образованной A – компонентом,

β – твердый раствор компонента A в кристаллической решетке, образованной B – компонентом.

Для изменения соотношения между объемом кристаллических фаз и расплавом в эвтектической точке, можно регулировать количество добавляемого или отводимого тепла. Однако система в таком случае будет находиться в неравновесном состоянии, так как для фазовых превращений необходимо наличие переохлаждения или перегрева. Эвтектическая точка представляет собой точку пересечения поверхностей равновесия расплава и эвтектических фаз. Если отводится определенное количество тепла, то расплав эвтектического состава при кристаллизации под действием условий близких к равновесным, дает все кристаллические фазы, которые участвуют в равновесии. В то же время, если подводится достаточное количество тепла, то смесь фаз, соответствующая эвтектическому составу, при условиях, близких к равновесным, будет плавиться с одновременным уменьшением доли каждой из кристаллических фаз вплоть до их полного исчезновения.

1.3.2. Диаграммы состояния в тонкопленочных и высокодисперсных системах

В последние годы среди терминов, связанных с фазовыми диаграммами состояния появился термин «нанодиаграмма». Он употребляется для диаграмм состояния частиц нанометрового диапазона, которые могут существенно

отличаться от фазовых диаграмм массивных веществ (диаграммы с пленками, частицами). Уменьшение размеров частиц может приводить к изменению кристаллических модификаций, аморфизации, к изменению температуры плавления, поверхностного натяжения, неравенству температур плавления и кристаллизации, повышенной способности образовывать интерметаллические соединения и т.д.

Можно выделить три основные проблемы при обсуждении и построении размернозависимых диаграмм состояния:

1. Недостаточно последовательное применение аппарата термодинамики поверхностных явлений;
2. Проблемы с конкретизацией понятия размера наночастицы;
3. Проблемы, связанные с вкладом размерного фактора в ПН, температуру плавления, теплоту и энтропию фазового перехода и др.

Фазовые диаграммы бинарных сплавов наночастиц оценивают по информации об энергии Гиббса и поверхностного натяжения в объеме на основе модели регулярных растворов. По мере уменьшения размеров частиц жидкофазная область в двухфазных диаграммах увеличивается, другими словами, снижается температура ликвидуса. Влияние размера частиц на фазовое равновесие заметно, когда избыток энергии Гиббса положителен и его абсолютное значение велико в твердых и жидкой фазах.

Одним из первых научных исследований, посвященных изучению размерных зависимостей свойств частиц, являлась работа [66]. В ней с использованием электронной микроскопии был проведен анализ сечения фазовой диаграммы бинарной системы Al – Cu в пленках различной толщины при $T = const$ (рис.1.7).

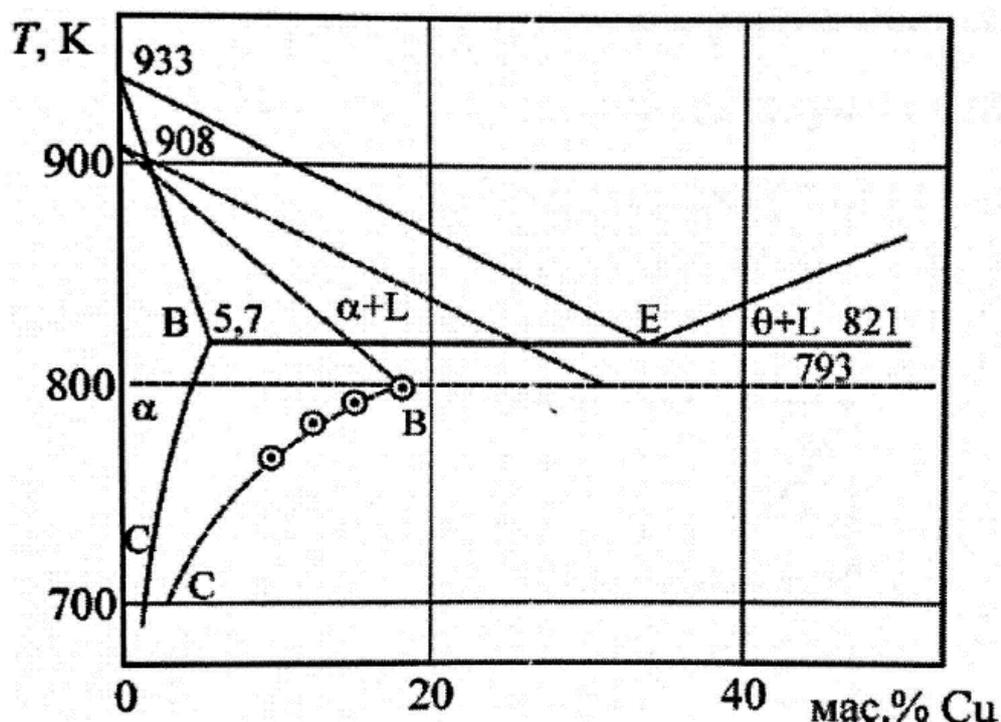


Рисунок 1.7. – Фазовая диаграмма Al-Cu [67].

(Сплошные линии – массивные образцы, штриховые линии – 25 нм)

В данной работе был установлен факт снижения температуры фазовых превращений и увеличение предельной растворимости Cu в Al при уменьшении толщины исследуемых пленок. Авторы брали для исследования образцы пленок толщиной 25 нм. Для них температура эвтектики понижалась на 28 К по сравнению с массивными образцами.

Из рис.1.7. также видно, что предельная растворимость меди в Al увеличилась до 18 масс. % по сравнению с массивными образцами, где данная величина равнялась 5,7 масс. %. Эти данные показывают, что изменение размера частиц достаточно значительно изменяют свойства материалов

В исследованиях [67, 68] изучалось влияние параметров решетки на концентрацию кислорода в тонких пленках ванадия. Было установлено, что при уменьшении толщины пленок до 10 - 20 Å, концентрация кислорода достигает значения 20 ат. %, тогда как в массивных образцах максимальная растворимость O_2 в ванадии составляет лишь 3,2 ат. % при $T=1270$ К.

На рис.1.8. по результатам работы [67] представлена фазовая диаграмма бинарной системы олово-висмут для макроскопического случая и пленок, имеющих толщину 9 нм. Из нее можно увидеть, что линии солидуса и ликвидуса смещаются в сторону уменьшения температуры при одновременном уменьшении толщины пленки. Этот факт также наблюдается и для эвтектической температуры и концентрации. При этом наблюдается изменение растворимости в твердом состоянии, что ведет за собой увеличение взаимной растворимости компонентов. При дальнейшем уменьшении толщины пленок они перестают быть сплошными и наблюдается размытие границ между соседними областями. Это, в свою очередь, приводит к изменению типа фазовой диаграммы. Данный аспект достаточно сильно может влиять на свойства материалов.

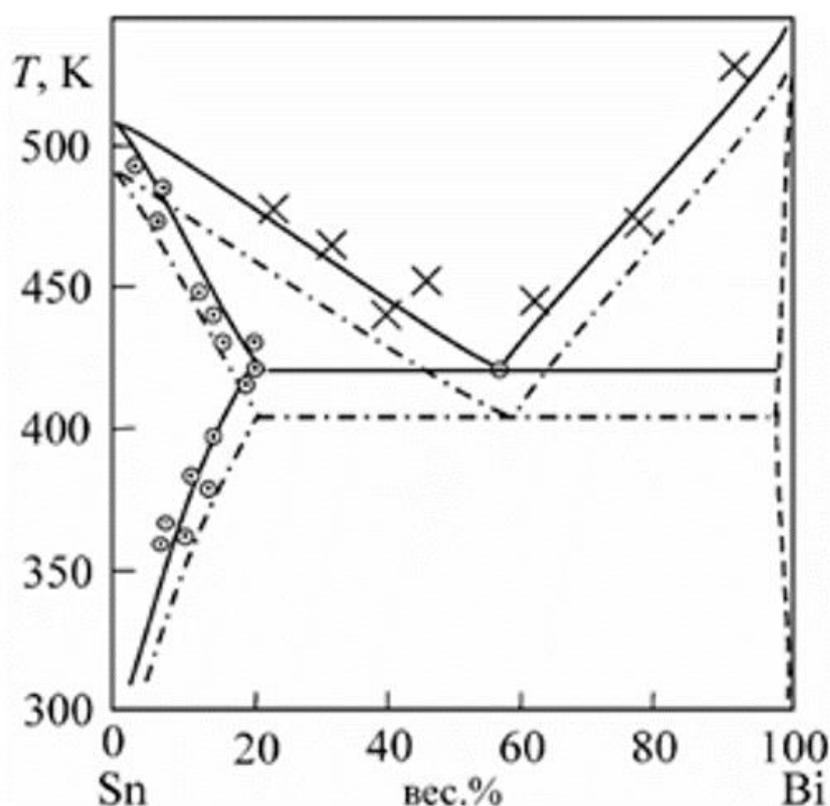


Рисунок 1.8. – Фазовая диаграмма Sn-Bi [67].

(Сплошные линии – массивные образцы, штриховые линии – 9 нм)

В работе [69] проводились аналогичные исследования, но для бинарной системы индий-висмут. Для фазовой диаграммы этой системы также наблюдался размерный эффект в зависимости от толщины исследуемых пленок. Авторы установили, что если толщина пленок уменьшалась, то это приводило к смещению всей фазовой диаграммы в сторону меньших температур.

Достаточно хорошим подходом для расчетов наноразмерных фазовых диаграмм состояния является термодинамический подход, основанный на вычислении зависимости свободной энергии от температуры и концентрации. Такой подход применяется для построения фазовых диаграмм состояния бинарных сплавов для дисперсных частиц малых размеров и сплошных пленок. Остановимся коротко на результатах работы [70]. В ней, используя модель регулярных растворов, были получены уравнения для линий солидуса и ликвидуса для бинарных пленочных систем. Результаты данной работы показали понижение температуры плавления и смещение минимальной концентрации. При этом тип фазовой диаграммы оставался прежним. При проведении численных расчетов по полученным уравнениям, было установлено, что температура плавления пленки меньше температуры в макроскопических фазах. Авторы [70] делают вывод об изменении типа фазовой диаграммы при переходе к тонким пленкам или изменению толщины самой пленки. При этом стоит отметить, что в работе использовался термодинамический подход.

Тем не менее, не всегда такой подход является продуктивным. Часто, достаточно простой метод геометрической термодинамики является наиболее предпочтительным, потому что им можно пользоваться без данных концентрационной и температурной зависимостей ПЭ жидких сплавов.

На рис.1.9 показаны фазовые диаграммы, полученные в работе [71].

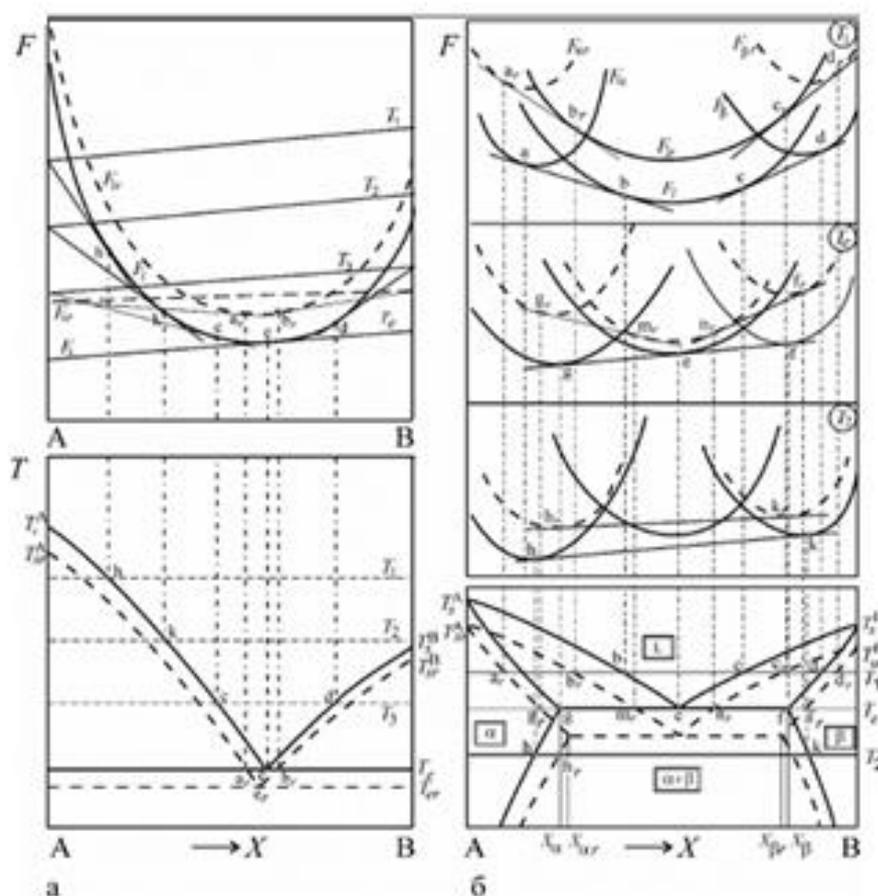


Рисунок 1.9. – Построение фазовых диаграмм для простой эвтектики (а) и эвтектической системы с растворимостью в твердом состоянии (б) [71].

(Сплошные линии – массивные образцы, штриховые линии – наночастицы)

Это диаграммы двух типов: простая эвтектика и эвтектика с ограниченной растворимостью в твердом состоянии. Авторы установили, что растворимость уменьшается при понижении температуры. Если перейти в область нанометровых размеров, то наблюдается смещение линий свободной энергии, что связано с увеличением вклада этой величины. Была построена фазовая диаграмма при конкретном размере частицы или толщины пленки. Это стало возможным вследствие того, что поверхностная энергия жидкой фазы меньше аналогичной величины для твердой фазы.

Анализируя результаты работы, представленные на рис.1.9, можно наблюдать смещение фазовой диаграммы в область низких температур по

сравнению с диаграммой для макроскопического случая. Данный процесс усиливается при уменьшении размера частицы или ширины пленки.

Очень интересными являются результаты, полученные в работе [72] и представленные на рис.1.10. Фазовая диаграмма состояния для бинарной системы висмут-олово была получена для массивных образцов и наночастиц. В этом эксперименте чистый висмут был испарен в высокотемпературной камере при температуре 353 К, в результате чего наноразмерные твердые частицы чистого висмута были нанесены на графитовую подложку. Затем было испарено чистое олово, и пары олова были осаждены на частицы висмута, в результате чего образовалось соединение жидкой фазы олова и наночастиц висмута. Как видно из рисунка (сплошной линией обозначена диаграмма состояния для массивных частиц висмута и олова, штрихпунктирной – для частиц с диаметром 10 нм), температура плавления наночастиц обоих веществ отличается от соответствующих температур для макросистем на 20-35 К.

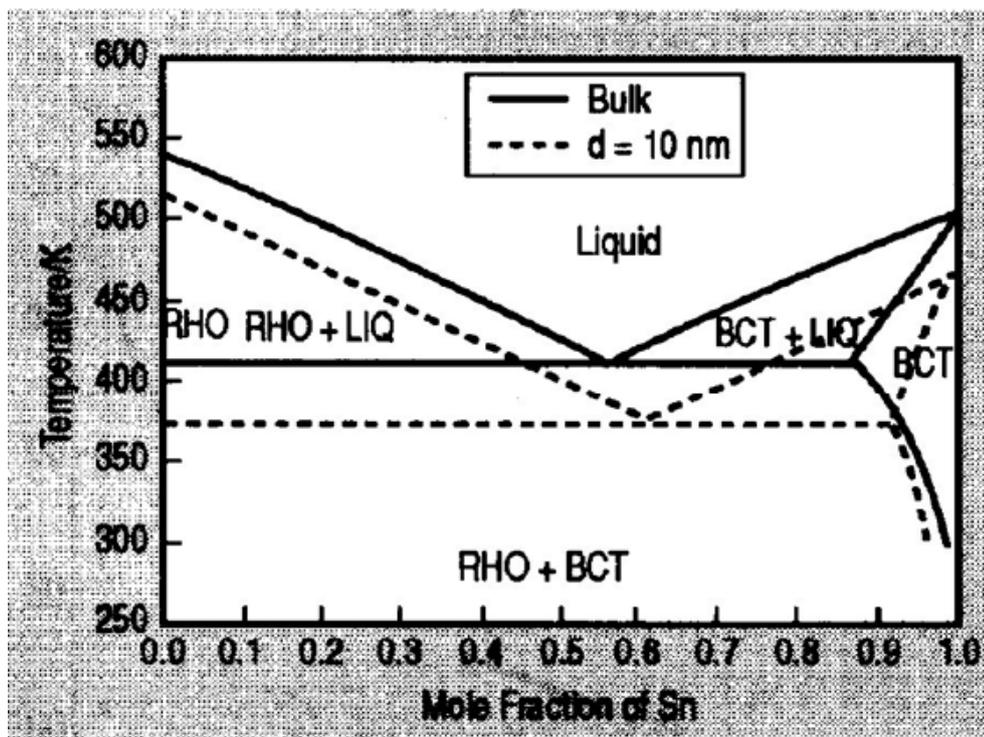


Рисунок 1.10–Фазовая диаграмма бинарного сплава Bi-Sn для массивных образцов (на рисунке – сплошная линия) и наночастиц (штрихпунктирная линия) [72]

На рис. 1.11 изображена диаграмма состояния системы Cu-Ni для объёмных сплавов и для сплавов с радиусом 10 нм и 5 нм. Измерение данных производилось теоретическим путем с помощью формулы

$$G^{E,S} = x_A x_B \sum_i L^i(T) (x_B - x_A)^i \quad (i = 0, 1, 2, \dots) \quad (1.3.8)$$

Как видно на диаграмме, для наночастиц с радиусом 10 нм отклонение температуры плавления достигает около 25°C, а наночастиц с радиусом 5 нм – почти 100 К по сравнению с температурой плавления для массивных образцов.

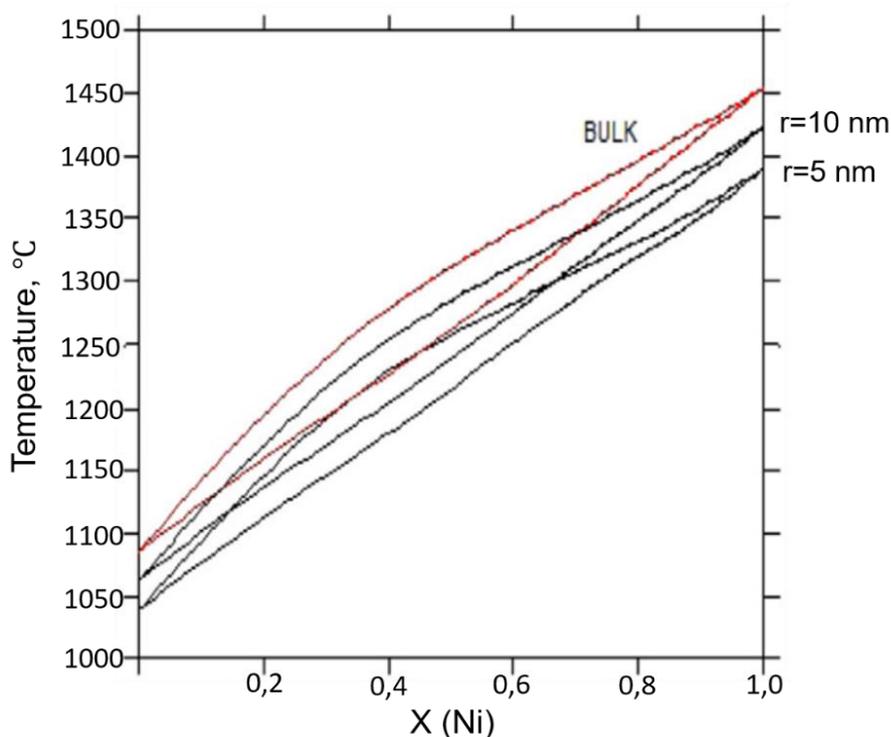


Рисунок 1.11. – Фазовая диаграмма системы Cu-Ni для объёмных сплавов и для сплавов с радиусом 5 нм и 10 нм [73]

На рис. 1.12 изображена диаграмма состояния системы Au-Si. Пунктирная линия показывает вычисленные данные при радиусе частицы 7 нм, прямая – экспериментальные значения для объёмных частиц. Как видно на диаграмме, отклонение температуры плавления наночастиц с радиусом 7 нм от температуры плавления массивных образцов достигает почти 200°C. В отдельных участках разность температур при одинаковой концентрации достигает 210°C, а разница концентраций при одинаковой температуре – 4,5 %.

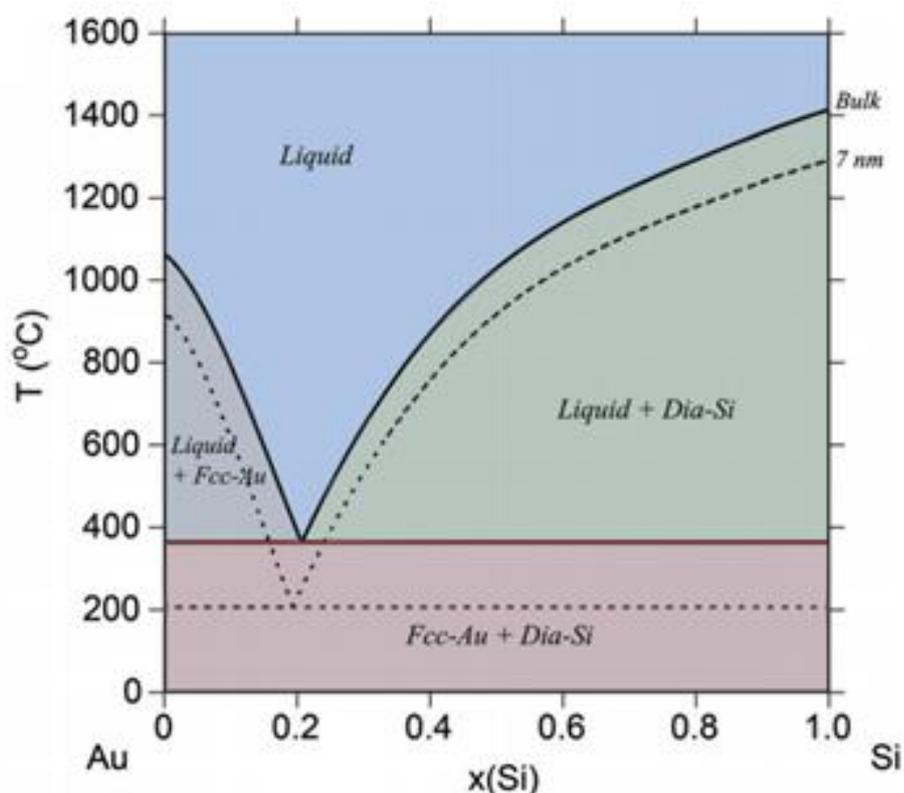


Рисунок 1.12. – Фазовая диаграмма состояния системы Au-Si для объёмных сплавов и для сплавов с радиусом 7 нм [74]

Экспериментальные данные по диаграммам состояния в высокодисперсных системах еще малочисленны, и они, в основном, относятся к пленочным системам. Для изучения зависимости состава наноразмерных преципитатов в твердых растворах уже разрабатываются новые экспериментальные методы, в том числе томографическое зондирование, трансмиссионная электронная микроскопия и другие.

1.3.3. Теоретическое построение размернозависимых диаграмм состояния

Рассмотрим теоретическое построение размернозависимых диаграмм состояния на примере работы [75].

Согласно Павлову [76], химические потенциалы чистого компонента x в жидком состоянии и твердых малых частиц с радиусом r , $\mu_x^{liquid,particle}$ и $\mu_x^{solid,particle}$, представлены в виде:

$$\mu_x^{liquid,particle} = \mu_x^{liquid,bulk} + \frac{2\sigma_x^{liquid} \cdot V_x^{liquid}}{r}, \quad (1.3.9)$$

$$\mu_x^{solid,particle} = \mu_x^{solid,bulk} + \frac{2\sigma_x^{solid} \cdot V_x^{solid}}{r}, \quad (1.3.10)$$

где σ_x^{liquid} и σ_x^{solid} – поверхностное натяжение в жидких и твёрдых фазах для чистого x -вещества,

V_x^{liquid} и V_x^{solid} – молярные объёмы чистого x -вещества в жидких и твёрдых фазах,

$\mu_x^{liquid,bulk}$ и $\mu_x^{solid,bulk}$ – химические потенциалы x -компонента в жидких и твёрдых фазах в объёме.

Если твердая и жидкая фаза находятся в термодинамическом равновесии, то имеет место равенство химических потенциалов в этих фазах, т.е.

$$\mu_x^{liquid,particle} = \mu_x^{solid,particle}, \quad (1.3.11)$$

получается следующее соотношение:

$$\mu_x^{liquid,bulk} - \mu_x^{solid,bulk} = \frac{2}{r} (\sigma_x^{solid} \cdot V_x^{solid} - \sigma_x^{liquid} \cdot V_x^{liquid}). \quad (1.3.12)$$

Учитывая, что $(\mu_x^{liquid,bulk} - \mu_x^{solid,bulk})$ есть изменение энергии Гиббса при плавлении компонента x , было принято следующее приближение

$$\mu_x^{liquid,bulk} - \mu_x^{solid,bulk} = \Delta H_{m,x} \cdot \left(1 - \frac{T}{T_{m,x}^{bulk}}\right). \quad (1.3.13)$$

где $\Delta H_{m,x}$ и $T_{m,x}^{bulk}$ – теплота плавления и температура плавления вещества x , соответственно.

Таким образом, из (1.3.12) и (1.3.13) было получено

$$\frac{T}{T_{m,x}^{bulk}} = 1 - \frac{1}{r} \cdot \frac{2}{\Delta H_{m,x}} (\sigma_x^{solid} \cdot V_x^{solid} - \sigma_x^{liquid} \cdot V_x^{liquid}). \quad (1.3.14)$$

Температура T , согласно уравнению (1.3.14), соответствует точке плавления вещества x в системе с маленькими частицами с радиусом r .

Для примера рассмотрим зависимость температуры плавления наночастиц золота от их размера (рис.1.13). На данном графике показаны результаты, рассчитанные по формуле (1.3.14). Наблюдается достаточно хорошее согласие с экспериментальными данными. При этом результаты расчетов температуры

плавления показывают более высокие значения, чем экспериментальные данные для частиц меньших размеров, особенно для частиц с $r < 5$ нм.

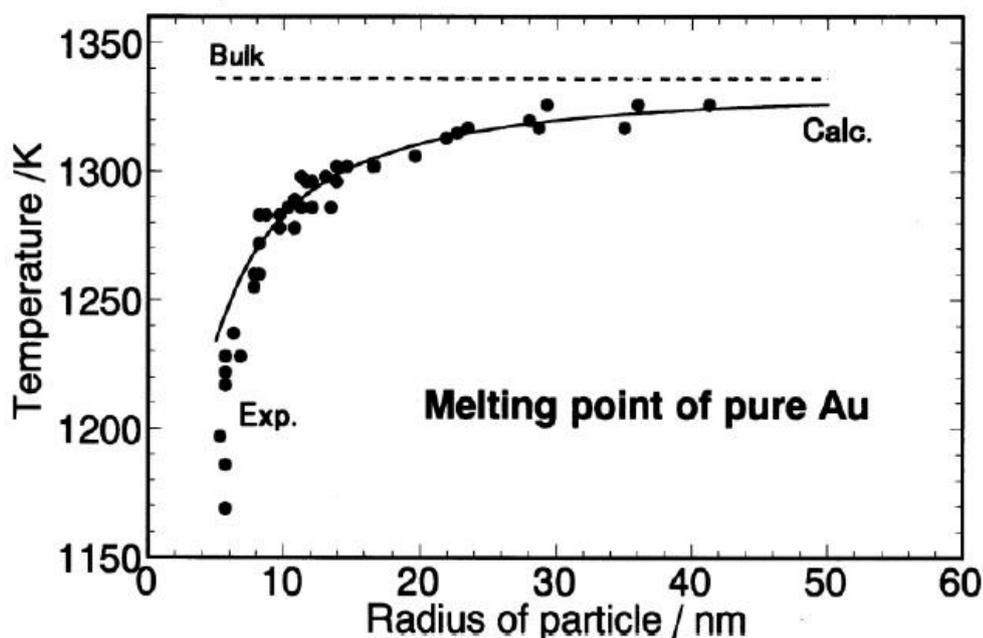


Рисунок 1.13. – Зависимость температуры плавления частиц золота от их радиуса [75]

Для нахождения полной энергии Гиббса для металлического сплава, состоящего из малых частиц с радиусом r можно использовать соотношения (1.3.15) – (1.3.18). При этом надо отметить, что такая фазовая диаграмма будет состоять из жидкой фазы и чистой твердой фазы, и вдобавок чистая твёрдая фаза выбирается как основное состояние для энергии Гиббса.

$$\Delta G^{total} = \Delta G^{bulk} + \Delta G^{surface}. \quad (1.3.15)$$

По формулам (1.3.16) и (1.3.17) можно найти энергию Гиббса ΔG^{bulk} в объеме для бинарного сплава A-B, которая соответствует полной энергии ΔG^{total} с радиусом $r = \infty$.

$$\Delta G^{bulk} = N_A \Delta G_A^{LS} + N_B \Delta G_B^{LS} + G^{excess,L} + RT(N_A \ln N_A + N_B \ln N_B), \quad (1.3.16)$$

$$G^{excess,L} = N_A N_B \{L_0 + L_1(N_A - N_B) + L_2(N_A - N_B)^2 + L_3(N_A - N_B)^3\}, \quad (1.3.17)$$

где ΔG_A^{LS} и ΔG_B^{LS} – энергии Гиббса для чистых жидких фаз по отношению к таковым в чистых твердых фазах, температурная зависимость которых приведена в таблице 1.1,

$G^{excess,L}$ – избыточная энергия Гиббса в жидкой фазе в сплаве $A-B$.

N_A и N_B – молярные объёмы компонентов A и B .

Параметры взаимодействия L_i из уравнения (1.3.17) приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.1 – Значения энергии Гиббса для чистых компонентов

элемент	Энергия Гиббса чистых компонентов (Дж · моль ⁻¹)
Cu	$G_{Cu}^L = -48.7 - (-142.53101) \cdot T + 31.380005 \cdot T \cdot (1.0 - \ln T)$ $G_{Cu}^S = -8044.1 - (-110.40401)T + 24.852997 \cdot T(1.0 - \ln T)$ $- 0.0037865 \frac{T^2}{2} - \frac{-138909}{2} / T$ $\Delta G_{Cu}^{LS} = G_{Cu}^L - G_{Cu}^S$
Pb	$G_{Pb}^L = -7347.8 - (-133.83501)T + 36.112106 \cdot T(1.0 - \ln T)$ $- (-0.0097362) \frac{T^2}{2} - \frac{-279073}{2} \frac{T^3}{T} - 3.2784 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{T^3}{6}$ $G_{Pb}^S = -7608.7 - (-75.81465)T + 24.2211 \cdot T(1.0 - \ln T) - 0.0087111 \frac{T^2}{2}$ $\Delta G_{Pb}^{LS} = G_{Pb}^L - G_{Pb}^S$
Bi	$G_{Bi}^L = 7900.3 - (-52.22951)T + 23.359299 \cdot T(1.0 - \ln T) - 0.0031380 \cdot \frac{T^2}{2}$ $- \frac{1660630}{2} \frac{T^3}{T} - (-7.1965 \cdot 10^{-7}) \frac{T^3}{6}$ $G_{Bi}^S = -7817.7 - (-100.00800)T + 28.409393 \cdot T(1.0 - \ln T)$ $- (-0.0246772) \frac{T^2}{2} - 5.0 \cdot 10^{-5} \frac{T^3}{6}$ $\Delta G_{Bi}^{LS} = G_{Bi}^L - G_{Bi}^S$
Au	$\Delta G_{Au}^{LS} = 12552.0 - 9.385866 \cdot T$
Si	$\Delta G_{Au}^{LS} = 50696.36 - 30.099439 \cdot T + 2.0931 \cdot 10^{-21} \cdot T^7$ <p style="text-align: center;">(298.15 < T < 1687)</p>

Таблица 1.2 – Избыток энергии Гиббса в жидкой фазе

$G^{excess,L} = N_A N_B \{L_0 + L_1(N_A - N_B) + L_2(N_A - N_B)^2 + L_3(N_A - N_B)^3\}$ (Дж · моль ⁻¹)	
Cu-Pb	$L_0 = 27190.2 - 4.21329 \cdot T$ $L_1 = 2229.2 - 0.53584 \cdot T$ $L_2 = -7029.2 + 6.48832 \cdot T$ $L_3 = -7397.6 + 5.07992 \cdot T$
Cu-Bi	$L_0 = 24105.9 - 9.93287 \cdot T$ $L_1 = -2584.5 + 0.00906 \cdot T$
Au-Si	$L_0 = -23863.9 - 16.23438 \cdot T$ $L_1 = -20529.55 - 6.03958 \cdot T$ $L_2 = -8170.5 - 4.2732 \cdot T$ $L_3 = -33138.25 + 26.56665 \cdot T$

В таблице 1.2 приведены рассчитанные значения L_i для расчёта избыточной энергии Гиббса в жидкой фазе.

Влияние поверхности на полное изменение энергии Гиббса $\Delta G^{surface}$ в (1.3.15), находится по формуле (3.1.18)

$$\Delta G^{surface} = \frac{2\sigma^L V^L}{r} - \frac{2(N_A \sigma_A^S V_A^S + N_B \sigma_B^S V_B^S)}{r}. \quad (1.3.18)$$

В последнее соотношение входят следующие величины:

σ^L – поверхностное натяжение жидкого сплава,

σ_A^S и σ_B^S – поверхностное натяжение чистых твёрдых компонентов A и B ,

V^L – молярная доля жидкого сплава,

V_A^S и V_B^S – молярные объёмы чистых твёрдых компонентов A и B ,

r – радиус частицы.

Как следует из (1.3.18), необходимо знать значения поверхностного натяжения σ_x^S для чистого твёрдого x -компонента. Однако указанная информация и его температурная зависимость недействительны для нашего случая. По информации, полученной из разных источников, значение σ_x^S для чистого твёрдого вещества в точке плавления получается в среднем на 25% больше, нежели поверхностное

натяжение чистой жидкой фазы. Формула (3.1.19) выражает поверхностное натяжение в чистом твёрдом x -компоненте

$$\sigma_x^S = 1.25\sigma_{x,mp}^S + \frac{\partial \sigma_x^L}{\partial T} (T - T_{x,mp}) \quad (x = A \text{ или } B), \quad (1.3.19)$$

где σ_x^S - поверхностное натяжение в чистом твёрдом x -компоненте в точке его плавления при температуре $T_{x,mp}$.

Молярный объём в жидком сплаве V^L в (1.3.18) может быть получен из соотношения

$$V^L = N_A V_A^L + N_B V_B^L, \quad (1.3.20)$$

где V_A^L и V_B^L – молярные объёмы чистых твёрдых компонентов A и B .

Молярная доля V_x^S чистого твёрдого компонента x рассчитывается по следующей формуле

$$V_x^S = \frac{V_x^L}{(1+\alpha_x)}. \quad (1.3.21)$$

В соотношении (1.3.21) величина α_x показывает изменение объема в твердом веществе при плавлении.

Полную энергию Гиббса можно найти, если известен состав и температурная зависимость для ПН в жидкой фазе. Тогда, согласно Батлеру, поверхностное натяжение жидких бинарных сплавов типа A - B можно рассчитать с использованием следующих соотношений:

$$\sigma^L = \sigma_A^L + \frac{RT}{A_A} \ln \frac{N_A^S}{N_A^B} + \frac{1}{A_A} G_A^{E,S}(T, N_B^S) - \frac{1}{A_A} G_A^{E,B}(T, N_B^B), \quad (1.3.22, a)$$

$$\sigma^L = \sigma_B^L + \frac{RT}{A_B} \ln \frac{N_B^S}{N_B^B} + \frac{1}{A_B} G_B^{E,S}(T, N_B^S) - \frac{1}{A_B} G_B^{E,B}(T, N_B^B), \quad (1.3.22, б)$$

где $G_A^{E,B}$ и $G_A^{E,S}$ – избыточные парциальные энергии Гиббса для компонента x в объеме и на поверхности, соответственно.

Выразив их теперь через избыток энергии Гиббса, получим формулы

$$G_A^{E,B}(T, N_B^B) = G^{excess,L} - N_B \frac{\partial G^{excess,L}}{\partial N_B}, \quad (1.3.23, a)$$

$$G_B^{E,B}(T, N_B^B) = G^{excess,L} + (1 - N_B) \frac{\partial G^{excess,L}}{\partial N_B} \quad (1.3.23, б)$$

Для избыточной поверхностной энергии Гиббса были получены следующие соотношения

$$G_x^{E,S}(T, N_B^S) = \beta^{mix} \cdot G_x^{E,B}(T, N_B^S), \quad (1.3.24)$$

$$\beta^{mix} = 0.83 : \text{жидкие сплавы} \quad (1.3.25)$$

где β^{mix} – параметр, который находится через координационные числа на поверхности и в объеме при одновременном учете релаксации поверхности.

Поверхностное натяжение для жидкого сплава можно найти с использованием (1.3.22) – (1.3.25), следуя алгоритму:

1. Зафиксировать температуру и соответствующий состав раствора (T, N_B^B).
2. В (1.3.22, а) и (1.3.22, б) подставить значения поверхностного натяжения и молярного объема (σ_x^L, V_x) для чистых компонентов в жидком состоянии при выбранной температуре.
3. Найти избыточную энергию Гиббса в объемной фазе при заданных температурах и составе, а затем подставить это значение в (1.3.22, а) и (1.3.22, б).
- 4) Формулы (1.3.22, а) и (1.3.22, б) образуют систему уравнений с двумя неизвестными (N_B^S, σ_x^L), которую надо решить относительно данных величин.

Далее, для избыточной поверхностной энергии Гиббса в жидкой и твёрдой фазе соответственно были получены следующие соотношения

$$\Delta G^{Surface,liq} = \frac{2\sigma^{liq}V^{liq}}{r} - \frac{2(N_A\sigma_A^{Sol}V_A^{Sol} + N_B\sigma_B^{Sol}V_B^{Sol})}{r}, \quad (1.3.25)$$

$$\Delta G^{Surface,Sol} = \frac{2\sigma^{Sol}V^{Sol}}{r} - \frac{2(N_A\sigma_A^{Sol}V_A^{Sol} + N_B\sigma_B^{Sol}V_B^{Sol})}{r}. \quad (1.3.26)$$

Для поверхностного натяжения для чистых твердых металлов в точках их плавления были получены следующее приближение

$$\sigma_{x,mp}^{Liq} = 4.8 \cdot 10^{-8} R \frac{T_{X,mp}(K)}{\{V_{x,mp}(M^3 \cdot \text{моль}^{-1})\}^{\frac{2}{3}}}. \quad (1.3.27)$$

где $\sigma_{x,mp}^{Liq}$ (измеряется в нм^{-1}) и $V_{x,mp}$ – поверхностное натяжение и молярный объём компонента x в точке его плавления.

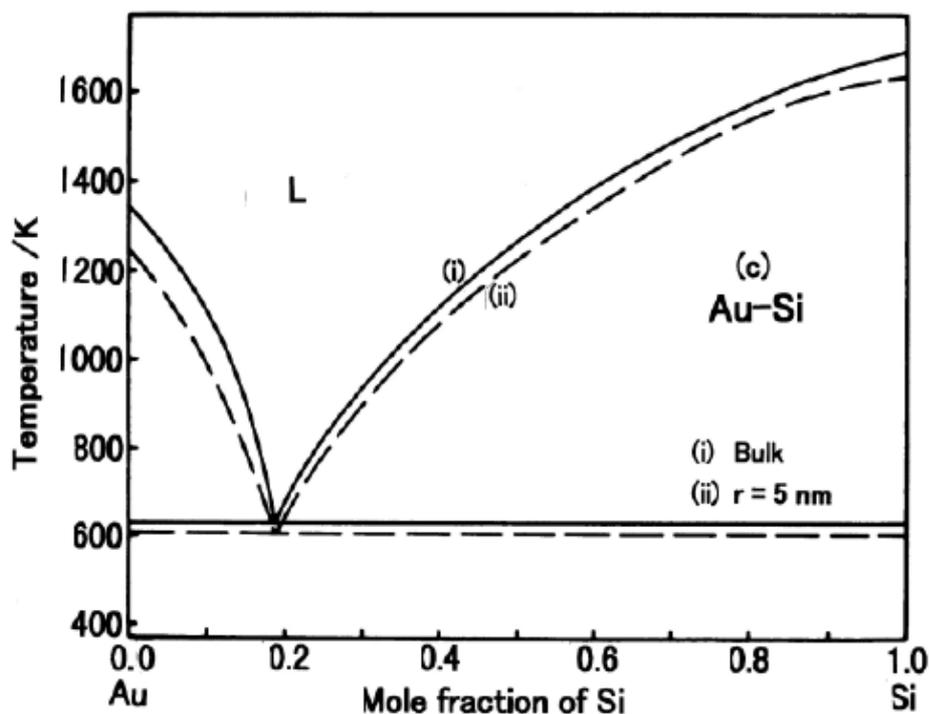


Рисунок 1.14. – Фазовая диаграмма сплава Au-Si для макроскопического образца (сплошная линия) и частиц диаметром 5 нм (штриховая линия).[9]

По изложенной методике была рассчитана и построена фазовая диаграмма для бинарной системы Au-Si для массивных образцов и частиц диаметром 5 нм (рис.1.14). Как видно, отклонение температуры плавления наночастиц от температуры плавления массивных образцов достигает почти 100 К.

1.4. Выводы к главе I.

Постановка задач диссертационной работы

1. Как следует из проведенного литературного обзора работ, посвященных изучению плоских межфазных границ раздела между конденсированными фазами, самыми значимыми являются термодинамические уравнения зависимости МН от основных параметров состояния системы, полученные А.И. Русановым [5]. Однако, данные уравнения получены в дифференциальной форме, что значительно затрудняет их использование на практике.

2. Проведенный анализ уравнений для МН на границе конденсированных фаз в бинарных и многокомпонентных системах показал, что при их выводе авторы допускали определенные ограничения и предположения, которые не всегда удовлетворяли общим дифференциальным уравнения А.И. Русанова [5]. Кроме этого, данные выражения имеют достаточно громоздкий вид, содержат трудно определяемые величины и их недостаточную общность.
3. Из обзора работ, посвященных изучению искривленных границ раздела, следует вывод о том, что на практике наиболее часто рассматривают системы с плоскими границами раздела, так как построение модели для границы фаз с произвольным числом компонентов является весьма трудной задачей.
4. В рассмотренной литературе чаще всего применяется метод Гиббса в приближении регулярных растворов для анализа фаз бинарных сплавов.
5. Из обзора научных работ следует вывод об отсутствии обоснованных уравнений изотерм МН для многокомпонентных систем в случае искривленных границ раздела между конденсированными фазами.
6. Разные исследователи в свое время предпринимали попытки построения нанодиаграмм состояния в бинарных системах с использованием геометрической термодинамики. При этом, в таких системах с тонкими пленками и малыми частицами наблюдается смещение линий солидус (solidus) и ликвидус (liquidus) в случае наноразмерных эффектов.
7. Экспериментальные данные по диаграммам состояния в высокодисперсных системах малочисленны и относятся, в основном, к пленочным системам. Для изучения размерных зависимостей преципитатов, имеющих наноразмеры, разрабатываются новые экспериментальные методы.
8. Во многих работах, посвященных теоретическому рассмотрению размерных зависимостей составов фаз, недостаточно полно учитывается роль поверхности и границ раздела, а также влияние искривления на объемные характеристики контактирующих фаз.

После проведения литературного обзора в диссертационной работе были поставлены следующие наиболее общие задачи:

1. Получение уравнения межфазного натяжения на плоской границе раздела бинарных конденсированных фаз в изотермических условиях в зависимости от состава сосуществующих фаз в общем и более упрощенном виде.
2. Получение соотношения размерной зависимости МН на искривленной границе раздела дисперсной частицы с дисперсионной средой в изотермических условиях.
3. Разработка термодинамического метода построения макроскопических и размернозависимых фазовых диаграмм состояния с использованием полученных соотношений для составов фаз с учетом наноразмерных эффектов.

ГЛАВА II. ПОВЕРХНОСТНЫЕ И МЕЖФАЗНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛОСКОЙ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ

2.1. Межфазное натяжение для плоской границы раздела между конденсированными фазами

2.1.1. Основные соотношения для получения зависимости ПН от основных параметров состояния системы

В термодинамике поверхностных явлений центральное место занимает вопрос о нахождении ПН раствора в зависимости от основных параметров состояния бинарных и многокомпонентных систем [1, 5, 15]. Поверхностное натяжение является одной из важнейших термодинамических характеристик системы, которое определяет физические и химические процессы, связанные с поверхностными явлениями. Как уже отмечалось выше в литературном обзоре (см. главу I), проведение теоретических и экспериментальных исследований тонкого межфазного слоя между конденсированными фазами является довольно трудной задачей по сравнению со свободными границами. Так, теоретические расчеты предполагают решение вопроса о нахождении переходного слоя между двумя прилегающими конденсированными фазами.

В литературе существует довольно много уравнений для зависимости МН от температуры и составов сосуществующих фаз в бинарных и многокомпонентных системах. При выводе этих уравнений использовались различные модели поверхностного слоя и различные типы границ раздела [1, 15, 77]. Также использовались различные методы и подходы, например метод Гиббса, где переходная область характеризуется определенными интегральными величинами с введением избыточных величин [62]. В других случаях используется метод слоя конечной толщины [5], либо другие подходы, связанные с учетом изменения свойств в пределах межфазного слоя [78].

Рассмотрим гетерогенную систему, которая состоит из двух α и β

сосуществующих фаз, разделенных межфазным слоем σ при $T=\text{const}$. Для решения обозначенной задачи о нахождении зависимости МН от основных параметров состояния системы воспользуемся термодинамическим методом слоя конечной толщины [5]. В условиях термодинамического равновесия выполняются условия равновесия фаз [79], так как молярный термодинамический потенциал Гиббса (g) имеет минимум. Запишем данные условия, как:

$$\frac{\partial g^{(\alpha)}}{\partial x_i^{(\alpha)}} = \frac{\partial g^{(\beta)}}{\partial x_i^{(\beta)}}, \quad (2.1.1)$$

$$g^{(\alpha)} - x_i^{(\alpha)} \frac{\partial g^{(\alpha)}}{\partial x_i^{(\alpha)}} = g^{(\beta)} - x_i^{(\beta)} \frac{\partial g^{(\beta)}}{\partial x_i^{(\beta)}}, \quad (2.1.2)$$

где $x_i^{(\alpha)}$ и $x_i^{(\beta)}$ – концентрации i -го компонента α и β фазах ($i=1,2$),

$g^{(\alpha)}$ и $g^{(\beta)}$ – молярные термодинамические потенциалы в тех же фазах.

В последних соотношениях (2.1.1) и (2.1.2), а также во всех последующих, верхние индексы относятся к фазам, а нижние – к компонентам.

Используя (2.1.1) и (2.1.2) с учетом функциональных зависимостей потенциала Гиббса и его частных производных, было получено следующее дифференциальное уравнение [27]

$$d\sigma = \frac{RT}{\omega_i} \left(\frac{da_i^{(\sigma)}}{a_i^{(\sigma)}} - \frac{\nu_i^{(\beta)} - \nu_i^{(\sigma)}}{\nu_i^{(\beta)} - \nu_i^{(\alpha)}} \cdot \frac{da_i^{(\alpha)}}{a_i^{(\alpha)}} - \frac{\nu_i^{(\sigma)} - \nu_i^{(\alpha)}}{\nu_i^{(\beta)} - \nu_i^{(\alpha)}} \cdot \frac{da_i^{(\beta)}}{a_i^{(\beta)}} \right), \quad (2.1.3)$$

где $a_i^{(\alpha)}$, $a_i^{(\beta)}$, $a_i^{(\sigma)}$ – термодинамические активности i -го компонента в объемных фазах и межфазном слое;

$\nu_i^{(\alpha)}$, $\nu_i^{(\beta)}$ и $\nu_i^{(\sigma)}$ – парциальные молярные объемы.

После несложных алгебраических преобразований дифференциальное уравнение (2.1.3) можно преобразовать к виду

$$d\sigma = \frac{RT}{\omega_i} \left[d \ln \left(\frac{a_i^{(\sigma)}}{a_i^{(\alpha)}} \right) - \frac{\nu_i^{(\sigma)} - \nu_i^{(\alpha)}}{\nu_i^{(\beta)} - \nu_i^{(\alpha)}} \cdot d \ln \left(\frac{a_i^{(\beta)}}{a_i^{(\alpha)}} \right) \right]. \quad (2.1.4)$$

Для нахождения искомого уравнения изотермы МН с учетом основных параметров состояния в бинарной системе, необходимо записать соотношение (2.1.4) для I -го компонента. В результате будем иметь

$$d\sigma = \frac{RT}{\omega_1} d \ln \left(\frac{\Delta a_1^{(\sigma\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}} + 1 \right) - \frac{RT}{\omega_1} \rho_1 d \ln \left(\frac{\Delta a_1^{(\beta\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}} + 1 \right), \quad (2.1.5)$$

где $\Delta a_1^{(\sigma\alpha)} = a_1^{(\sigma)} - a_1^{(\alpha)}$,

$\Delta a_1^{(\beta\alpha)} = a_1^{(\beta)} - a_1^{(\alpha)}$,

$\rho_1 = (v_1^{(\sigma)} - v_1^{(\alpha)}) / (v_1^{(\beta)} - v_1^{(\alpha)})$.

Далее необходимо выбрать определенные модели растворов для межфазного слоя и объемных фаз и найти зависимости величин, входящих в соотношение (2.1.4) от состава. После этого необходимо проинтегрировать данное выражение. В результате получим уравнение изотермы МН для определенных моделей. Так в работе [27], интегрируя (2.1.4), авторы получили уравнение (1.1.50) для межфазного натяжения в приближении жесткости, когда парциальные молярные объемы и парциальные молярные поверхности компонентов совпадают с такими же величинами для чистых компонентов, т.е. $v_i \approx v_{0i}$, $\omega_i \approx \omega_{0i}$.

Модель абсолютно жесткой системы, по словам А.И. Русанова [5], «дает неплохое приближение для конденсированных фаз вдали критического состояния». Молярные поверхности и объемы зависят от концентрации, давления и температуры, так как они не являются аддитивными величинами. С учетом этих зависимостей можно получить уравнение изотермы межфазного натяжения и другие термодинамические характеристики межфазного слоя, которые будут описывать достаточно точно реальные металлические бинарные системы. В данной главе диссертационной работы предпринимается такая попытка выхода за рамки данной модели.

2.1.2. Зависимость парциальных величин от термодинамических активностей компонентов

Для нахождения зависимостей ω_i, v_i от концентрации x_i и, следовательно, от термодинамической активности a_i , воспользуемся разложением в ряд Тейлора по активностям. Для этого разложим величину ω_i в ряд Тейлора по параметру

$\Delta a_1^{(\sigma\alpha)}/a_1^{(\alpha)}$ вблизи 0, т.е. $a_1 \rightarrow 1$ и найдем зависимость первого члена в уравнении (2.1.5) от активностей. Тогда получим следующее соотношение

$$\omega_1 \approx \omega_1(0) + \frac{d\omega_1}{d\left(\frac{\Delta a_1^{(\sigma\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}}\right)} \cdot \left(\frac{\Delta a_1^{(\sigma\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}}\right) + \frac{1}{2} \cdot \frac{d^2\omega_1}{d\left(\frac{\Delta a_1^{(\sigma\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}}\right)^2} \cdot \left(\frac{\Delta a_1^{(\sigma\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}}\right)^2 + \dots \quad (2.1.6)$$

Из свойств парциальных величин известно, что

$$\chi_1 \approx \chi + (1 - x_1^{(\sigma)}) \frac{d\chi}{dx_1^{(\sigma)}}, \quad (2.1.7)$$

где χ – некоторая парциальная величина,

$x_1^{(\sigma)}$ – концентрация первого компонента в межфазном слое.

Учитывая в (2.1.7), что $\chi_1 = \omega_1$ и дифференцируя данную величину по параметру $\Delta a_1^{(\sigma\alpha)}/a_1^{(\alpha)}$, будем иметь

$$\frac{(1 - x_1^{(\sigma)}) d(d\omega_1/dx_1^{(\sigma)})}{d\left(\frac{\Delta a_1^{(\sigma\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}}\right)} = \frac{d\omega_1}{d\left(\frac{\Delta a_1^{(\sigma\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}}\right)}. \quad (2.1.8)$$

Нетрудно видеть, что, когда концентрация первого компонента стремится к единице, выражение (2.1.8) равно нулю. С учетом данного факта и вводя коэффициент разложения k_1 , перепишем (2.1.6) в виде

$$\omega_1 \approx \omega_{01} \left[1 + k_1 \left(\frac{\Delta a_1^{(\sigma\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}} \right)^2 \right], \quad (2.1.9)$$

$$\text{где } k_1 = \frac{1}{2\omega_{01}} \cdot \left(\frac{d^2\omega_1}{d\left(\frac{\Delta a_1^{(\sigma\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}}\right)^2} \right)_{a_1 \rightarrow 1}.$$

Аналогичным образом найдем зависимость второго члена в уравнении (2.1.5) от активностей. Для этого разложим данное слагаемое в ряд Тейлора по параметру $\Delta a_1^{(\beta\alpha)}/a_1^{(\alpha)}$ вблизи нуля и, используя те же допущения, что и при разложении первого члена, получим

$$\omega_1 \frac{v_1^{(\beta)} - v_1^{(\alpha)}}{v_1^{(\sigma)} - v_1^{(\alpha)}} \approx \frac{\omega_{01}}{\rho_{01}} \left[1 + k_2 \left(\frac{\Delta a_1^{(\beta\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}} \right)^2 \right], \quad (2.1.10)$$

$$\text{где } k_2 = \frac{\rho_{01}}{2\omega_{01}} \cdot \left(\frac{d^2 \left(\frac{\omega_1}{\rho_1} \right)}{d \left(\frac{\Delta a_1^{(\beta\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}} \right)^2} \right)_{a_1 \rightarrow 1},$$

$$\rho_{01} = (v_{01}^{(\sigma)} - v_{01}^{(\alpha)}) / (v_{01}^{(\beta)} - v_{01}^{(\alpha)}).$$

Найдем коэффициенты разложения в ряд k_1 и k_2 . Для этого воспользуемся формулой (2.1.7) и при $x_1^{(\sigma)} \rightarrow 0$ с учетом (2.1.9) будем иметь для нахождения коэффициента k_1

$$k_1 = \frac{1}{(n_1 - 1)^2} \left[\frac{\omega_{02}}{\omega_{01}} \left(1 + \left(\frac{1}{\omega} \frac{d\omega}{dx_1^{(\sigma)}} \right)_{x_1 \rightarrow 0} \right) - 1 \right], \quad (2.1.11)$$

где $n_1 = \lim_{a_1 \rightarrow 0} \frac{a_1^{(\sigma)}}{a_1^{(\alpha)}}$ будет постоянной величиной.

Аналогично найдем коэффициент k_2 . Для этого необходимо учесть неаддитивность молярного объема в виде

$$v^{(j)} = v_{01}^{(j)} x_1^{(j)} + v_{02}^{(j)} x_2^{(j)} + \Delta v^{(j)}, \quad (2.1.12)$$

где $j = \alpha, \beta, \sigma$.

Дифференцируя (2.1.12) с учетом (2.1.7), получим выражение для k_2

$$k_2 = \left[\frac{(v_{01}^{(\beta)} - v_{01}^{(\alpha)}) + (A_1^{(\beta)} - A_1^{(\alpha)})}{(v_{01}^{(\sigma)} - v_{01}^{(\alpha)}) + (A_1^{(\sigma)} - A_1^{(\alpha)})} \cdot \frac{\omega_{02} \rho_{01}}{\omega_{01}} \cdot \left(\left(\frac{d\omega}{\omega dx_1^{(\sigma)}} \right)_{x_1 \rightarrow 0} \right) - 1 \right] \cdot \frac{1}{(n_2 - 1)^2}, \quad (2.1.13)$$

где $n_2 = \lim_{a_1 \rightarrow 0} \frac{a_1^{(\beta)}}{a_1^{(\alpha)}}$ – постоянная величина,

$$A_1^{(j)} = \left(\frac{d(\Delta v^{(j)})}{dx_1^{(j)}} \right)_{x_1 \rightarrow 0} \quad \text{– константа Бирона.}$$

2.1.3. Вывод уравнения изотермы МН на границе двух бинарных конденсированных фаз

Для нахождения уравнения изотермы МН на границе конденсированных фаз в бинарной системе необходимо воспользоваться уравнением (2.1.5). Подставим в него выражения (2.1.7) и (2.1.8). В результате будем иметь следующее дифференциальное уравнение

$$d\sigma = \frac{RT}{\omega_{01}} \frac{d \ln \left(\frac{\Delta a_1^{(\sigma\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}} + 1 \right)}{\left[1 + k_1 \left(\frac{\Delta a_1^{(\sigma\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}} \right)^2 \right]} - \frac{RT}{\omega_{01}} \rho_{01} \frac{d \ln \left(\frac{\Delta a_1^{(\beta\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}} + 1 \right)}{\left[1 + k_2 \left(\frac{\Delta a_1^{(\beta\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}} \right)^2 \right]}. \quad (2.1.14)$$

Уравнение (2.1.14) возможно интегрировать слева от σ_{01} до текущего значения $\sigma^{(\alpha\beta)}$ и справа от 0 до $\Delta a_1^{(\sigma\alpha)}/a_1^{(\alpha)}$ и $\Delta a_1^{(\beta\alpha)}/a_1^{(\alpha)}$ соответственно. В результате получим искомое уравнение изотермы межфазного натяжения

$$\sigma^{(\alpha\beta)} = \sigma_{01}^{(\alpha\beta)} + \frac{RT}{\omega_{01}} \left[\frac{1}{1+k_1} \ln \left(\frac{a_1^{(\sigma)}}{a_1^{(\alpha)}} \sqrt{\frac{\omega_{01}}{\omega_1}} \right) - \frac{\rho_{01}}{1+k_2} \ln \left(\frac{a_1^{(\beta)}}{a_1^{(\alpha)}} \sqrt{\frac{\omega_{01}}{\omega_1} \frac{\rho_1}{\rho_{01}}} \right) \right] + \frac{RT}{\omega_{01}} f(a_1^{(\sigma)}, a_1^{(\alpha)}, a_1^{(\beta)}) \quad (2.1.15)$$

Вид функции $f(a_1^{(\sigma)}, a_1^{(\alpha)}, a_1^{(\beta)})$, которая входит в уравнение (2.1.15), будет зависеть от коэффициентов разложения k_1 и k_2 .

Рассмотрим следующие случаи:

1. $k_1 < 0, k_2 < 0$

$$f(a_1^{(\alpha)}, a_1^{(\beta)}, a_1^{(\sigma)}) = \frac{(-k_1)^{1/2}}{1+k_1} \ln \left[\frac{\frac{\Delta a_1^{(\sigma\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}} (-k_1)^{1/2} - 1}{\frac{\Delta a_1^{(\sigma\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}} (-k_1)^{1/2} + 1} \right]^{1/2} - \frac{\rho_{01} (-k_2)^{1/2}}{1+k_2} \ln \left[\frac{\frac{\Delta a_1^{(\beta\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}} (-k_2)^{1/2} - 1}{\frac{\Delta a_1^{(\beta\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}} (-k_2)^{1/2} + 1} \right]^{1/2};$$

2. $k_1 > 0, k_2 > 0$

$$f(a_1^{(\alpha)}, a_1^{(\beta)}, a_1^{(\sigma)}) = \frac{(k_1)^{1/2}}{1+k_1} \operatorname{arctg} \left[\frac{\Delta a_1^{(\sigma\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}} (k_1)^{1/2} \right] - \frac{\rho_{01} (k_2)^{1/2}}{1+k_2} \operatorname{arctg} \left[\frac{\Delta a_1^{(\beta\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}} (k_2)^{1/2} \right].$$

Уравнение (2.1.15) в приближении жесткой системы было получено ранее в работе [27].

Для решения уравнения (2.1.15) нам необходимо знать значения

коэффициентов разложения k_1 и k_2 , а также значения констант n_1 и n_2 . Если устремить активность первого компонента к 0, то возможно найти n_1 в уравнении (2.1.15), следовательно $\sigma^{(\alpha\beta)} = \sigma_{01}^{(\alpha\beta)}$. С учетом этого, уравнение (2.1.15) примет вид

$$n_1 = (n_2)^{\rho_{01}B_1} \times \exp \left[\frac{\omega_{01}(\sigma_{02} - \sigma_{01})(1+k_1)}{RT} - (1+k_1) \left(f \left(a_1^{(\alpha)}, a_1^{(\beta)}, a_1^{(\sigma)} \right) \right)_{a_1 \rightarrow 0} \right] \times \left[\frac{(\omega_1)_{a_1 \rightarrow 0}}{\omega_{01}} \left(\frac{\rho_{01}}{\omega_1} \right)_{a_1 \rightarrow 0} \right]^{\rho_{01}B_1}, \quad (2.1.16)$$

где $B_1 = (1 + k_1)/(1 + k_2)$.

Для нахождения n_2 будем использовать условие термодинамического равновесия системы. Запишем условие химического равновесия всей системы в виде

$$d\mu_1^{(\alpha)} = d\mu_1^{(\beta)}, \quad (2.1.17)$$

где $\mu_1^{(\alpha)}$ и $\mu_1^{(\beta)}$ – химические потенциалы первого компонента в α и β – фазах.

Для нахождения химических потенциалов в объемных фазах воспользуемся соотношением

$$\mu_1^{(\xi)} = \mu_{01}^{(\xi)} + RT \ln a_1^{(\xi)} + \int v_1^{(\xi)} dP, \quad (2.1.18)$$

где $\mu_{01}^{(\xi)}$ – химический потенциал чистого первого компонента в ξ -фазе ($\xi = \alpha, \beta$),

P – давление.

Продифференцируем (2.1.18) и учитывая условие (2.1.17), получим

$$dP = \frac{RT}{v_1^{(\alpha)} - v_1^{(\beta)}} d \ln \left[\frac{\Delta a_1^{(\beta\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}} + 1 \right]. \quad (2.1.19)$$

Принимая допущения, принятые нами ранее, и разлагая $(v_1^{(\alpha)} - v_1^{(\beta)})$ в ряд Тейлора по параметру $\Delta a_1^{(\beta\alpha)}/a_1^{(\alpha)}$ вблизи нуля, проинтегрируем (2.1.19) слева от P_{01} до P и справа от 0 до $\Delta a_1^{(\beta\alpha)}/a_1^{(\alpha)}$, получим следующее выражение

$$P = P_{01} + \frac{RT}{v_{01}^{(\alpha)} - v_{01}^{(\beta)}} \left[\frac{1}{1+m_1} \ln \left(\frac{a_1^{(\beta)}}{a_1^{(\alpha)}} \left(\frac{v_{01}^{(\alpha)} - v_{01}^{(\beta)}}{v_1^{(\alpha)} - v_1^{(\beta)}} \right)^{1/2} \right) + f \left(a_1^{(\alpha)}, a_1^{(\beta)} \right) \right]. \quad (2.1.20)$$

Функция $f \left(a_1^{(\alpha)}, a_1^{(\beta)} \right)$ будет зависеть от знака коэффициента m_1 .

Рассмотрим следующие случаи:

1. $m_1 < 0$

$$f(a_1^{(\alpha)}, a_1^{(\beta)}) = \frac{(-m_1)^{1/2}}{1+m_1} \ln \left[\frac{\frac{\Delta a_1^{(\beta\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}} (-m_1)^{1/2} - 1}{\frac{\Delta a_1^{(\beta\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}} (-m_1)^{1/2}} \right]^{1/2};$$

2. $m_1 > 0$

$$f(a_1^{(\alpha)}, a_1^{(\beta)}) = \frac{(m_1)^{1/2}}{1+m_1} \operatorname{arctg} \left[\frac{\Delta a_1^{(\beta\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}} (m_1)^{1/2} \right].$$

Найдем значения коэффициента m_1 из свойств парциальных величин и получим для него выражение

$$m_1 = \frac{A_1^{(\alpha)} - A_1^{(\beta)}}{(n_2 - 1)^2 (v_{01}^{(\alpha)} - v_{01}^{(\beta)})}, \quad (2.1.21)$$

где $A_1^{(\alpha)}$ и $A_1^{(\beta)}$ – константы Бирона для первого компонента в α и β – фазах.

При $a_1 \rightarrow 0$ и $P = P_{02}$, уравнение (2.1.20) можно преобразовать к виду

$$n_2 = \exp \left[\frac{(P_{02} - P_{01})(v_{01}^{(\alpha)} - v_{01}^{(\beta)})(1+m_1)}{RT} - \left(f(a_1^{(\alpha)}, a_1^{(\beta)}) \right)_{a_1 \rightarrow 0} \right] \cdot \left(\frac{(v_1^{(\alpha)} - v_1^{(\beta)})_{a_1 \rightarrow 0}}{v_{01}^{(\alpha)} - v_{01}^{(\beta)}} \right)^{1/2}, \quad (2.1.22)$$

где P_{0i} – давление равновесия i -го компонента ($i=1,2$).

Значение коэффициентов n_1 и n_2 позволяют рассчитать межфазное натяжение $\sigma^{(\alpha\beta)}$.

2.1.4. Термодинамические активности компонентов в α , β и σ – фазах

При получении уравнения изотермы МН концентрация, и следовательно, активность в одной из объемных фаз является известной величиной. Пусть это будет активность в α – фазе. Для расчета $\sigma^{(\alpha\beta)}$, $\sigma^{(\alpha)}$ и $\sigma^{(\beta)}$ необходимо знать активности в β – фазе и межфазном слое.

Для нахождения зависимостей $a_1^{(\beta)}$ и $a_1^{(\sigma)}$ от активности в α -фазе, можно использовать способ разложения в ряд Тейлора по одному из параметров,

например, по $a_1^{(\alpha)}$ вблизи нуля.

$$a_1^{(r)} = a_1^{(r)}(0) + \left(\frac{da_1^{(r)}}{da_1^{(\alpha)}} \right)_{a_1 \rightarrow 0} + \frac{1}{2} \frac{d^2 a_1^{(r)}}{d(a_1^{(\alpha)})^2} (a_1^{(\alpha)})^2 + \dots, \quad (2.1.23)$$

где $r = \sigma, \beta$.

Записывая уравнение (2.1.15) для 1-го и 2-го компонентов, а затем приравнивая текущие значения $\sigma^{(\alpha\beta)}$, получим

$$\frac{a_1^{(\sigma)}}{(a_1^{(\alpha)})^{1-\rho_{01}B_1} \cdot (a_1^{(\beta)})^{\rho_{01}B_1}} = \Lambda \cdot \left[\frac{a_2^{(\sigma)}}{(a_2^{(\alpha)})^{1-\rho_{02}B_2} \cdot (a_2^{(\beta)})^{\rho_{02}B_2}} \right]^{\gamma \frac{1+k_1}{1+k_2}}, \quad (2.1.24)$$

где ρ_{02} и B_2 находятся аналогично ρ_{01} и B_1 , но только для второго компонента,

$$\gamma = \omega_{01} / \omega_{02},$$

$$\Lambda = \exp \left[\frac{\omega_{01} (\sigma_{02} - \sigma_{01}) (1+k_1)}{RT} - (1+k_1) f(a_1^{(\alpha)}, a_1^{(\beta)}, a_1^{(\sigma)}) + \gamma (1+k_1) f(a_2^{(\alpha)}, a_2^{(\beta)}, a_2^{(\sigma)}) \right] \times$$

$$\left[\left(\frac{\omega_{02}}{\omega_2} \left(\frac{\omega_2}{\omega_{02}} \frac{\rho_{02}}{\rho_2} \right)^{\rho_{02}B_2} \cdot \frac{\omega_1}{\omega_{01}} \left(\frac{\omega_{01}}{\omega_1} \frac{\rho_{01}}{\rho_{01}} \right)^{\rho_{01}B_1} \right)^{\gamma \frac{1+k_1}{1+k_2}} \right]^{1/2}.$$

Продифференцируем (2.1.24) и получим, когда $a_1 \rightarrow 0$

$$n_1 = \left(\frac{da_1^{(\sigma)}}{da_1^{(\alpha)}} \right)_{a_1 \rightarrow 0}, \quad (2.1.25)$$

$$\Phi = \left(\frac{d^2 a_1^{(\sigma)}}{d(a_1^{(\alpha)})^2} \right)_{a_1 \rightarrow 0} = 2n_1 \frac{(\omega_1)_{a_1 \rightarrow 0}}{\omega_{01}} \times \quad (2.1.26)$$

$$\left[\gamma \left(\frac{1-\rho}{f_1^{(\alpha)}(0)} - \frac{n_1}{f_1^{(\sigma)}} + \frac{n_2 \rho}{f_1^{(\beta)}(0)} \right) + \frac{1}{(\omega_1)_{a_1 \rightarrow 0}} \frac{(v_1^{(\alpha)} - v_1^{(\beta)})_{a_1 \rightarrow 0}}{v_{01}^{(\alpha)} - v_{01}^{(\beta)}} \left(\frac{1}{f_1^{(\alpha)}(0)} - \frac{n_2}{f_1^{(\beta)}(0)} \right) \right],$$

где $\rho = (v_{01}^{(\alpha)} - v_{01}^{(\beta)}) / (v_{02}^{(\alpha)} - v_{02}^{(\beta)})$,

$f_1^{(\alpha)}(0)$ и $f_1^{(\beta)}(0)$ – коэффициенты активности 1-го компонента в α и β фазах,

когда $x_1 \rightarrow 0$,

$f_1^{(\sigma)}$ – коэффициент активности 1-го компонента в межфазном слое.

Для нахождения активности 1-го компонента необходимо подставить соотношения

(2.1.25) и (2.1.26) в (2.1.23). В результате будем иметь

$$a_1^{(\sigma)} = n_1 a_1^{(\alpha)} + n_1 \frac{(\omega_1)_{a_1 \rightarrow 0}}{\omega_{01}} \times$$

$$\left[\gamma \left(\frac{1-\rho}{f_1^{(\alpha)}(0)} - \frac{n_1}{f_1^{(\sigma)}} + \frac{n_2 \rho}{f_1^{(\beta)}(0)} \right) + \frac{1}{(\omega_1)_{a_1 \rightarrow 0}} \frac{(\nu_1^{(\alpha)} - \nu_1^{(\beta)})_{a_1 \rightarrow 0}}{\nu_{01}^{(\alpha)} - \nu_{01}^{(\beta)}} \left(\frac{1}{f_1^{(\alpha)}(0)} - \frac{n_2}{f_1^{(\beta)}(0)} \right) \right] (a_1^{(\alpha)})^2 +$$

$$(1 - n_1 - \Phi) (a_1^{(\alpha)})^3 \quad (2.1.27)$$

Значение перед третьим слагаемым в (2.1.27) находится из условия нормировки.

Для нахождения зависимости $a_1^{(\beta)}$ от $a_1^{(\alpha)}$ воспользуемся уравнением (2.1.20), записав его для 1-го и 2-го компонентов и приравнявая текущие значения давлений, получим следующее выражение

$$\frac{a_1^{(\beta)}}{a_1^{(\alpha)}} = \Omega \left(\frac{a_2^{(\beta)}}{a_2^{(\alpha)}} \right)^{\rho \frac{1+m_1}{1+m_2}}, \quad (2.1.28)$$

где m_2 – параметр, аналогичный m_1 . Его можно найти по формуле (2.1.21), записав входные величины для второго компонента,

$$\Omega = \left[\left(\frac{\nu_{02}^{(\alpha)} - \nu_{02}^{(\beta)}}{\nu_2^{(\alpha)} - \nu_2^{(\beta)}} \right)^{\rho \frac{1+m_1}{1+m_2}} \cdot \left(\frac{\nu_1^{(\alpha)} - \nu_1^{(\beta)}}{\nu_{01}^{(\alpha)} - \nu_{01}^{(\beta)}} \right) \right]^{1/2} \times$$

$$\exp \left[\frac{(1+m_1)(\nu_{01}^{(\alpha)} - \nu_{01}^{(\beta)})(P_{02} - P_{01})}{RT} - (1+m_1) \left(f(a_1^{(\alpha)}, a_1^{(\beta)}) - \rho f(a_2^{(\alpha)}, a_2^{(\beta)}) \right) \right].$$

Дифференцируя (2.1.28), получим, когда $a_1 \rightarrow 0$

$$n_2 = \left(\frac{da_1^{(\beta)}}{da_1^{(\alpha)}} \right)_{a_1 \rightarrow 0}, \quad (2.1.29)$$

$$\Psi = \left(\frac{d^2 a_1^{(\beta)}}{d(a_1^{(\alpha)})^2} \right)_{a_1 \rightarrow 0} = 2n_2 \frac{(\nu_1^{(\alpha)} - \nu_1^{(\beta)})_{a_1 \rightarrow 0}}{\nu_{01}^{(\alpha)} - \nu_{01}^{(\beta)}} \left(\frac{1}{f_1^{(\alpha)}(0)} - \frac{n_2}{f_1^{(\beta)}(0)} \right). \quad (2.1.30)$$

Подставляя (2.1.29) и (2.1.30) в (2.1.23), получим выражение для $a_1^{(\beta)}$ в виде

$$a_1^{(\beta)} = n_2 a_1^{(\alpha)} + n_2 \frac{(\nu_1^{(\alpha)} - \nu_1^{(\beta)})_{a_1 \rightarrow 0}}{\nu_{01}^{(\alpha)} - \nu_{01}^{(\beta)}} \left(\frac{1}{f_1^{(\alpha)}(0)} - \frac{n_2}{f_1^{(\beta)}(0)} \right) (a_1^{(\alpha)})^2 + (1 - n_2 - \Psi) (a_1^{(\alpha)})^3. \quad (2.1.31)$$

Значение перед третьим слагаемым в (2.1.31) также как и в случае для $a_1^{(\sigma)}$, находится из условия нормировки.

2.2. МН на границе раздела двух бинарных конденсированных фаз в различных приближениях

2.2.1. Приближенное решение уравнения изотермы межфазного натяжения

В предыдущем параграфе настоящей диссертационной работы было получено уравнение для межфазного натяжения (2.1.15) в рамках термодинамического подхода с использованием метода слоя конечной толщины [5] за рамками приближения жесткой системы. Проведение численных расчетов с использованием соотношения (2.1.15) может быть сопряжено с определенными трудностями. Необходимо получить данное уравнение в приближенной форме, которая будет наиболее удобна для выполнения расчетов. Для этого запишем (2.1.14) в несколько ином виде

$$d\sigma = \frac{RT}{\omega_{01}} \frac{\left(1 - k_1 \left(\frac{\Delta a_1^{(\sigma\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}}\right)^2\right) d \ln \left(\frac{\Delta a_1^{(\sigma\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}} + 1\right)}{\left[1 - (k_1)^2 \left(\frac{\Delta a_1^{(\sigma\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}}\right)^4\right]} - \frac{RT}{\omega_{01}} \rho_{01} \frac{\left(1 - k_2 \left(\frac{\Delta a_1^{(\beta\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}}\right)^2\right) d \ln \left(\frac{\Delta a_1^{(\beta\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}} + 1\right)}{\left[1 - (k_2)^2 \left(\frac{\Delta a_1^{(\beta\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}}\right)^4\right]}. \quad (2.2.1)$$

Введем предположение, что в выражении (2.2.1) $\left[k_1 \left(\frac{\Delta a_1^{(\sigma\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}}\right)^2\right]^2 \ll 1$,

$$\left[k_2 \left(\frac{\Delta a_1^{(\beta\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}}\right)^2\right]^2 \ll 1.$$

Используя это предположение и интегрируя (2.2.1) слева от σ_{01} до текущего значения $\sigma^{(\alpha\beta)}$ и справа от 0 до $\Delta a_1^{(\sigma\alpha)}/a_1^{(\alpha)}$ и $\Delta a_1^{(\beta\alpha)}/a_1^{(\alpha)}$ соответственно, будем иметь уравнение изотермы МН на границе конденсированных фаз в приближенном виде

$$\begin{aligned} \sigma^{(\alpha\beta)} = \sigma_{01} + \frac{RT}{\omega_{01}} \left[(1-k_1) \ln \left(\frac{a_1^{(\sigma)}}{a_1^{(\alpha)}} \right) - \rho_{01} (1-k_2) \ln \left(\frac{a_1^{(\beta)}}{a_1^{(\alpha)}} \right) \right] + \\ \frac{RT}{\omega_{01}} \left[\frac{\rho_{01} k_2}{2} \frac{\Delta a_1^{(\beta\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}} \left(\frac{a_1^{(\beta)}}{a_1^{(\alpha)}} - 3 \right) - \frac{k_1}{2} \frac{\Delta a_1^{(\alpha\sigma)}}{a_1^{(\alpha)}} \left(\frac{a_1^{(\sigma)}}{a_1^{(\alpha)}} - 3 \right) \right]. \end{aligned} \quad (2.2.2)$$

Коэффициенты k_1 и k_2 найдем, используя (2.1.11) и (2.1.13). Учитывая наше приближение, соответственно получим значения параметров n_1 и n_2

$$n_1 = \exp \left\{ \frac{\omega_{01} (\sigma_{02} - \sigma_{01})}{RT(1-k_1)} - \frac{1}{2(1-k_1)} [k_1 (n_1 - 1)(n_1 - 3) - \rho_{01} k_2 (n_2 - 1)(n_2 - 3)] \right\} \cdot (n_2)^{\rho_{01} \left(\frac{1-k_2}{1-k_1} \right)}, \quad (2.2.3)$$

$$n_2 = \exp \left\{ \frac{(\nu_{01}^{(\alpha)} - \nu_{01}^{(\beta)})(P_{02} - P_{01})}{RT(1-m_1)} + \frac{m_1}{2(1-m_1)} (n_2 - 1)(n_2 - 3) \right\}, \quad (2.2.4)$$

где m_1 рассчитывается по формуле (2.1.21).

Для нахождения зависимостей активностей в β – фазе и в межфазном слое от активности в α – фазе произведем аналогичные рассуждения, что и при точном решении в §2.1.4 диссертационной работы. Получим следующие выражения для $a_1^{(\sigma)}$ и $a_1^{(\beta)}$

$$\begin{aligned} a_1^{(\sigma)} = n_1 a_1^{(\alpha)} + \left[\frac{n_1}{1-k_1 \cdot (n_1 - 1)^2} \right] \times \\ \left[\gamma \left(\frac{1-\rho}{f_1^{(\alpha)}(0)} - \frac{n_1}{f_1^{(\sigma)}} + \frac{n_2 \rho}{f_1^{(\beta)}(0)} \right) + \frac{\rho_{01} \rho \cdot (1-k_2 (n_2 - 1)^2)}{1-m_1 (n_2 - 1)^2} \left(\frac{1}{f_1^{(\alpha)}(0)} - \frac{n_2}{f_1^{(\beta)}(0)} \right) \right] \cdot (a_1^{(\alpha)})^2 + \\ (1-n_1 - \Phi^*) \cdot (a_1^{(\alpha)})^3 \end{aligned} \quad (2.2.5)$$

$$a_1^{(\beta)} = n_2 a_1^{(\alpha)} + \frac{\rho \cdot n_2}{1-m_1 (n_2 - 1)^2} \left(\frac{1}{f_1^{(\alpha)}(0)} - \frac{n_2}{f_1^{(\beta)}(0)} \right) (a_1^{(\alpha)})^2 + (1-n_2 - \Psi^*) (a_1^{(\alpha)})^3. \quad (2.2.6)$$

В выражениях (2.2.5) и (2.2.6) коэффициенты Φ^* и Ψ^* равны соответствующим коэффициентам перед $(a_1^{(\alpha)})^2$.

2.2.2 Уравнение изотермы ПН без учета зависимости межчастичных взаимодействий в явном виде для бинарных растворов

Для зависимости ПН от составов сосуществующих фаз в литературе предложено достаточно много уравнений [1]. Но при их анализе нетрудно заметить, что при этом, в основном, используются два подхода. В первом подходе используется адсорбционное уравнение Гиббса, в рамках которого адсорбция находится через поверхностные концентрации с проведением разделяющей поверхности. Второй способ базируется на равенстве химпотенциалов в межфазном слое и объемных фазах. При этом необходимо выделить часть химпотенциала в межфазном слое и привести его к изотропному давлению [5]. Тогда имеем выражение

$$\bar{\mu}_i^{(\sigma)}(P, T, x_i) = \mu_i(P, T, x_i) + \int_0^{\sigma} \omega_i d\sigma, \quad (2.2.7)$$

где $\bar{\mu}_i^{(\sigma)}$ – химпотенциал i -го компонента в поверхностном слое,

$x_i^{(\sigma)}$ – концентрация i -го компонента в поверхностном слое,

x_i – концентрации i -го компонента в растворе.

Для дальнейшего решения данной задачи обратимся к модели жесткой системы. Молярная поверхность будет постоянной и не будет зависеть от изменения поверхностного натяжения, так как в этом случае межфазный слой будет иметь бесконечный модуль упругости и $\omega_i = \text{const}$.

Тогда (2.2.7) переписывается как (2.2.8)

$$\bar{\mu}_i^{(\sigma)} - \mu_i = \sigma \omega_i. \quad (2.2.8)$$

На основании соотношения (2.2.8) получено достаточно много уравнений ПН растворов на границе с насыщенным паром [80]. Между тем, это ничем не обоснованно. Но согласно [5], можно утверждать, что «модель жесткого поверхностного слоя может быть неплохим приближением к поверхностям конденсированных фаз вдали от критического состояния».

При решении подобных задач, ситуация осложняется необходимостью нахождения параметра межчастичных взаимодействий в поверхностном слое.

Приходится находить либо активности компонентов, либо энергии парного взаимодействия и т.п. В итоге, нахождение данных параметров осложняет расчет ПН, так как возникает необходимость установления зависимостей этих характеристик от концентраций компонентов.

В связи с изложенными доводами, было бы полезно получить уравнение изотермы ПН для бинарных растворов, не прибегая к прямому нахождению параметров межчастичного взаимодействия компонентов в поверхностном слое [90]. Будем использовать приближение регулярных растворов. Согласно [81], данная модель неплохо зарекомендовала себя на практике при решении подобных задач. В рамках данного приближения отношение $\ln f_i$ выражается через x_i .

Воспользуемся дифференциальным уравнением (2.1.3) применительно к плоской границе раздела двух бинарных растворов. Из него можно получить следующее соотношение, если учесть, что $v_i^{(\alpha)} \ll v_i^{(\beta)} \gg v_i^{(\sigma)}$ справедливо для границы жидкость – пар. Получим следующее соотношение для ПН в дифференциальной форме

$$d\sigma = \frac{RT}{\omega_i} \frac{da_i^{(\sigma)}}{a_i^{(\sigma)}} - \frac{RT}{\omega_i} \frac{da_i^{(\alpha)}}{a_i^{(\alpha)}}. \quad (2.2.9)$$

Из последнего соотношения получается известное уравнение изотермы ПН А.А. Жуховицкого [24] при интегрировании его в приближении жесткого поверхностного слоя.

Следуя работе [78], для статистической суммы раствора замещения можно записать

$$\ln Z = -\frac{E_1}{RT} N_1 - \frac{E_2}{RT} N_2 - N_1 \ln x_1 - N_2 \ln x_2 - \frac{z}{2} \left(N_1 \ln \frac{x_1 - \bar{X}}{x_1^2} + N_2 \ln \frac{x_2 - \bar{X}}{x_2^2} \right), \quad (2.2.10)$$

где E_1 и E_2 – энергии чистых 1-го и 2-го компонентов,

N_1 и N_2 – числа частиц компонентов,

z – координационное число,

$$\bar{X} = N_1 N_2 / (N_1 + N_2)^2.$$

Воспользуемся условием квазихимического равновесия в виде

$$\frac{\bar{X}^2}{(x_1 - \bar{X})(x_2 - \bar{X})} = \left(\exp \left[\frac{\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} - 2\varepsilon_{12}}{zkT} \right] \right)^2, \quad (2.2.11)$$

где ε_{11} , ε_{22} и ε_{12} – энергии парного взаимодействия частиц,

k – постоянная Больцмана.

Для нахождения свободной энергии системы можно воспользоваться теоремой Эйлера. В результате будем иметь

$$F = -kT \ln Z = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2, \quad (2.2.12)$$

где n_1 и n_2 – число молей компонентов.

Используя (2.2.10) – (2.2.12) для химпотенциалов, которые входят в (2.1.12), можно получить следующие соотношения

$$\mu_1 = \mu_{01} + RT \ln x_1 + \frac{z}{2} RT \ln \frac{x_1 - \bar{X}}{x_1^2}, \quad (2.2.13)$$

$$\mu_2 = \mu_{02} + RT \ln x_2 + \frac{z}{2} RT \ln \frac{x_2 - \bar{X}}{x_2^2}, \quad (2.2.14)$$

где μ_{01} и μ_{02} – химические потенциалы чистых 1-го и 2-го компонентов.

Для решения поставленной задачи нам необходимо знать коэффициенты активностей компонентов f_i . Для этого воспользуемся приближением регулярности. Энтропия смешения будет равняться такой же величине, как и в случае идеального раствора. При этом раствор может образовываться с выделением или поглощением тепла. Тогда имеем для f_1 и f_2

$$f_1 = \exp \left(x_2^2 \frac{Q}{RT} \right), \quad (2.2.15)$$

$$f_2 = \exp \left(x_1^2 \frac{Q}{RT} \right). \quad (2.2.16)$$

Для энергии смешения справедливо соотношение $Q = zN_0(2\varepsilon_{12} - \varepsilon_{11} - \varepsilon_{22})/2$, где N_0 – число Авогадро.

Используя соотношения (2.2.15) и (2.2.16), можно получить для поверхностного и объемного растворов, соответственно

$$\ln f_2^{(\sigma)} = \left(x_1^{(\sigma)} / x_2^{(\sigma)} \right)^2 \ln f_1^{(\sigma)}, \quad (2.2.17)$$

$$\ln f_2 = (x_1/x_2)^2 \ln f_1. \quad (2.2.18)$$

Запишем уравнение (1.1.48) дважды для 1 и 2-го компонентов, добавив к ним (2.2.17). В результате будем иметь систему из трех уравнений, которую необходимо решить относительно переменных σ , $f_1^{(\sigma)}$ и $f_2^{(\sigma)}$. Тогда имеем соотношение

$$\ln f_1^{(\sigma)} = \frac{1 - \gamma (x_1/x_2)^2}{1 - \gamma (x_1^{(\sigma)}/x_2^{(\sigma)})^2} \ln f_1 + \frac{(\sigma_2^{(id)} - \sigma_1^{(id)})\omega_{01}}{RT \cdot [1 - \gamma (x_1^{(\sigma)}/x_2^{(\sigma)})^2]}, \quad (2.2.19)$$

где γ – коэффициент распределения,

$$\sigma_i^{(id)} = \sigma_{0i} + RT \ln (x_i^{(\sigma)}/x_i).$$

Уравнение изотермы ПН для бинарных растворов имеет вид

$$\sigma = \sigma_{02} + \frac{RT}{\omega_{02}} \left[\ln \frac{x_2^{(\sigma)}}{x_2} - \beta (x_2^{(\sigma)} - x_2) \frac{x_1^{(\sigma)}x_2 + x_1x_2^{(\sigma)}}{(x_2^{(\sigma)})^2 - \gamma (x_1^{(\sigma)})^2} \right], \quad (2.2.20)$$

где величина есть $\beta = Q/RT$.

Нетрудно заметить, что полученное соотношение (2.2.20) выведено без учета межчастичных взаимодействий в поверхностном слое, что значительно упрощает его использование на практике для численных расчетов.

2.2.3. Состав и МН на границе раздела несмешивающихся жидких бинарных растворов в приближении субрегулярности

В научной литературе последних лет появились работы, посвященные бинарным системам с расслаиванием в жидком состоянии [82-84]. Прежде всего такие системы интересны тем, что в них протекают монотектические процессы [85]. Как известно, при эвтектической температуре в равновесии находятся две твердые и одна жидкая фазы. Если же в системе протекают монотектические процессы, то в ней в равновесии находятся уже три фазы – одна в твердом состоянии, а две – в жидком. Соответственно, определенный интерес для изучения вызывает граница раздела между двумя несмешивающимися растворами в жидком состоянии.

Найдем зависимость МН на плоской границе раздела двух жидких растворов от таких параметров системы, как составы сосуществующих фаз и температура [91]. Будем использовать формулу из работы [27] в виде

$$\sigma = \sigma_{0i} + \frac{RT}{\omega_{0i}} \ln \left(\frac{a_i^{(\sigma)}}{a_i^{(\alpha)}} \left(\frac{a_i^{(\alpha)}}{a_i^{(\beta)}} \right)^{\rho_i} \right), \quad (2.2.21)$$

где $a_i = x_i f_i$,

$$\rho_i = \left(v_i^{(\sigma)} - v_i^{(\alpha)} \right) / \left(v_i^{(\beta)} - v_i^{(\alpha)} \right).$$

В нашем рассматриваемом случае $\sigma_{0i} = 0$ и $v_{0i}^{(\sigma)} \approx \left(v_{0i}^{(\alpha)} + v_{0i}^{(\beta)} \right) / 2$. Тогда будем иметь $\rho_i \approx \rho_{0i} \approx 1/2$.

Так как мы используем приближение субрегулярных растворов, то для активностей компонентов можно использовать следующие соотношения

$$a_1 = x_1 \exp \left[\frac{Q}{RT} (1-x_1)^2 \left(1 - \frac{q}{Q} (1-2x_1) \right) \right], \quad (2.2.22)$$

$$a_2 = x_2 \exp \left[\frac{Q}{RT} (1-x_2)^2 \left(1 + 2 \frac{q}{Q} x_2 \right) \right]. \quad (2.2.23)$$

В соотношениях (2.2.22) и (2.2.23) учтена зависимость энергии парного взаимодействия атомов от состава в линейном виде. При этом $q/Q \ll Q/RT$ и является поправочным членом.

В качестве параметра взаимодействия выберем $Q = 2RT_{\text{кр}}$, где $T_{\text{кр}}$ – критическая температура. Выбор одного параметра взаимодействия ($Q^{(\alpha)} = Q^{(\beta)} = Q = \text{const}$) возможен в приближении регулярности для жидких растворов с расслаиванием. Тогда при критической температуре $x_1 = x_2 = 0,5$ мы имеем симметричную область несмешиваемости.

Для нахождения параметра взаимодействия в межфазном слое можно использовать различные модели и приближения, например $Q^{(\sigma)} = \sqrt{Q^{(\alpha)} Q^{(\beta)}}$ или $Q^{(\sigma)} = \left(Q^{(\alpha)} + Q^{(\beta)} \right) / 2$. Для бинарных систем с расслаиванием в жидком состоянии можно принять $Q^{(\alpha)} = Q^{(\beta)} = Q^{(\sigma)}$ и $q^{(\alpha)} = q^{(\beta)} = q^{(\sigma)}$. Тогда из выражений (2.2.21) – (2.2.23), получаем следующее соотношение

$$\frac{a_1^{(\alpha)}}{(a_2^{(\alpha)})^\gamma} = \exp \left\{ \frac{(Q-q)}{RT} (1-x_1^{(\sigma)})^2 + \frac{2q}{RT} (1-x_1^{(\sigma)})^3 - \gamma \left[\frac{(Q+2q)}{RT} (x_1^{(\sigma)})^2 - \frac{2q}{RT} (x_1^{(\sigma)})^3 \right] \right\} = \frac{x_1^{(\sigma)}}{(1-x_1^{(\sigma)})^\gamma} \quad (2.2.24)$$

где $\gamma = \omega_{01}/\omega_{02}$.

Если взять данные для объема жидких растворов, то из выражения (2.2.24) можно найти межфазные концентрации при заданной температуре.

При рассмотрении расслаивающихся жидких растворов можно выделить такую характерную особенность как исчезновение межфазного слоя при достижении критической температуры ($T_{кр}$). В результате будем иметь уменьшение толщины переходного слоя и переход системы к гомогенному состоянию. Уменьшение толщины переходного слоя означает также уменьшение числа монослоев n в выражении $\omega = N_0^{1/3} (v^{(\sigma)})^{2/3} / n$ с приближением температуры к $T_{кр}$.

2.3. Результаты численных расчетов

2.3.1. МН на границе твердый раствор – жидкий раствор для систем типа In-Me

Для МН на плоской границе раздела двух бинарных конденсированных фаз были проведены численные расчеты с помощью полученных соотношений для систем In-Me при различных температурах [90]. Входные данные для индивидуальных характеристик металлов, используемых при расчетах, приведены в таблице 2.1 и 2.2.

Термодинамические активности компонентов в межфазном слое, необходимые для расчета МН находились с использованием формулы (2.2.5), а в объемной β – фазе – по выражению (2.2.6). При этом нами были найдены коэффициенты разложения k_1 и k_2 для каждого компонента бинарной системы ($i=1,2$) по формулам (2.1.11) и (2.1.13), которые входили в расчетные формулы для межфазного натяжения (таблица 2.3). В данных формулах также фигурировали предельные значения коэффициентов активностей компонентов в объемных α и β –

фазах, а также в межфазном слое σ . Расчеты данных величин представлены в таблице 2.4.

Для нахождения термодинамических активностей компонентов необходимо было записать уравнение (2.2.2) для 1-го и 2-го компонентов и приравняв их левые части, исключить таким образом из них значение межфазного натяжения. Результаты численных расчетов представлены в таблице 2.5.

В системах In-Pb и In-Tl значения активностей в межфазном слое занимают промежуточные значения между объемными фазами, т.е. $a_1^{(\alpha)} < a_1^{(\sigma)} < a_1^{(\beta)}$. В системе In-Pb наблюдается превосходство $a_1^{(\sigma)}$ над $a_1^{(\alpha)}$ и $a_1^{(\beta)}$, что соответствует соотношению $a_1^{(\alpha)} < a_1^{(\beta)} < a_1^{(\sigma)}$.

Таблица 2.1 – Значения $v^{(\xi)}$ ($\xi=\alpha, \beta, \sigma$) и $\omega^{(j)}$ ($j=\alpha, \beta$), необходимые для расчетов

Me	T, K	$\omega^{(\alpha)} \cdot 10^{-3}$, м ² /моль	$\omega^{(\beta)} \cdot 10^{-3}$, м ² /моль	$v^{(\alpha)} \cdot 10^6$, м ³ /моль	$v^{(\beta)} \cdot 10^6$, м ³ /моль	$v^{(\sigma)} \cdot 10^6$, м ³ /моль
In	500	26,85	27,33	16,00	16,44	16,22
	450	26,74	27,19	15,92	16,37	16,15
	400	26,64	27,10	15,85	16,29	16,07
Sn	500	27,37	27,95	16,48	17,09	16,79
	450	27,30	27,86	16,43	17,00	16,72
	400	27,24	27,80	16,40	16,89	16,65
Pb	520	29,70	30,31	18,66	19,23	18,95
	470	29,51	30,22	18,55	19,13	18,94
Tl	520	28,57	28,86	17,61	17,86	17,73
	450	28,43	28,72	17,53	17,79	17,66

Таблица 2.2 Значения $\sigma^{(j)}$ ($j=\alpha, \beta$) и $\sigma^{(\alpha\beta)}$, необходимые для расчетов

Me	$T_{пл}, K$	T, K	$\sigma^{(\alpha)}, \text{мДж/м}^2$	$\sigma^{(\beta)}, \text{мДж/м}^2$	$\sigma^{(\alpha\beta)}, \text{мДж/м}^2$
In	430	500	572,1	549,2	43,2
		450	578,3	549,9	43,9
		400	584,6	550,4	44,5
Sn	505	500	594,0	553,9	81,0
		450	597,9	554,8	81,7
		400	602,0	555,3	82,3
Pb	600	520	512,8	481,0	46,9
		470	518,4	481,5	47,4
Tl	577	520	532,7	490,8	41,8
		450	543,2	491,2	42,2

Таблица 2.3 – Коэффициенты разложения в ряд

система In-Me компонент (1-2)	T, K	1 компонент		2 компонент	
		k_1	k_2	k_1	k_2
In-Pb	520	-0,143	-0,012	0,138	0,011
	470	-0,142	-0,003	0,145	0,016
In-Sn	500	-0,150	-0,117	0,232	0,142
	450	-0,163	-0,113	0,222	0,106
	400	-0,188	-0,121	0,225	0,082
In-Tl	520	-0,181	-0,041	0,202	0,024
	450	-0,129	-0,028	0,151	0,012

Таблица 2.4 – Коэффициенты активностей компонентов $f_1^{(\xi)}(0)$ ($\xi=\alpha, \beta, \sigma$)

в предельном случае

система	T , К	$f_1^{(\alpha)}$	$f_1^{(\beta)}$	$f_1^{(\sigma)}$
In-Pb	520	1,653	0,733	1,098
	470	1,641	1,031	1,307
In-Sn	500	1,267	0,725	0,950
	450	1,302	0,797	1,019
	400	1,345	0,779	1,023
In-Tl	520	1,700	1,492	1,591
	450	1,655	1,523	1,589

В таблице 2.6. даны результаты расчетов межфазного натяжения σ , выполненные по формуле (2.2.2). Также там приведены результаты расчетов данной величины, выполненные нами в рамках модели абсолютно жесткой системы по формуле (1.1.50), предложенной в работе [27]. Сравнение показало, что разница составляет от 1% до 20,5% для систем In-Sn и In-Pb соответственно.

Таблица 2.5 – Вычисленные значения $a_i^{(\xi)}$ ($\xi=\alpha, \beta, \sigma; i=1,2$)

на границе твердый раствор-жидкий раствор

In-Me	T , К	$a_1^{(\alpha)}$	$a_2^{(\alpha)}$	$a_1^{(\beta)}$	$a_2^{(\beta)}$	$a_1^{(\sigma)}$	$a_2^{(\sigma)}$
In-Pb	520	0,416	0,570	0,488	0,495	0,481	0,558
	470	0,673	0,414	0,731	0,318	0,495	0,618
In-Sn	500	0,045	0,959	0,051	0,984	0,057	0,903
	450	0,185	0,911	0,193	0,748	0,233	0,777
	400	0,443	0,705	0,417	0,456	0,111	0,911
In-Tl	520	0,294	0,822	0,346	0,750	0,315	0,814
	450	0,668	0,628	0,687	0,480	0,633	0,520

Таблица 2.6 – МН на границе твердый раствор-жидкий раствор

система	T , К	σ , мДж/м ²	$\sigma_{ж}$, мДж/м ² [27]
In-Pb	520	53,5	52,2
	470	67,5	56,0
In-Sn	500	70,0	69,1
	450	73,1	72,8
	400	77,2	75,7
In-Tl	520	47,0	45,6
	450	39,1	38,0

2.3.2. Концентрационные зависимости состава поверхностного слоя жидких растворов бинарной системы Ag-Pb

В рамках модели регулярных растворов нами было получено уравнение (2.2.20) для зависимости поверхностного натяжения бинарных растворов без учета зависимости параметров межчастичных взаимодействий в явном виде в изотермических условиях [20]. Для бинарной системы Ag-Pb были проведены численные расчеты $x^{(\sigma)}$ жидких растворов при $T=1353$ К (таблица 2.7). При проведении этих расчетов мы использовали данные по ПН [17], а также значение энергии смешения из [18] $Q=-10,2$ ккал/моль. Значения плотностей серебра и свинца равнялись соответственно $\rho_1=9,36$ г/см³ и $\rho_2=10,36$ г/см³ [19].

Таблица 2.7 – Концентрации Ag на плоской поверхности жидких растворов в бинарной системе Ag- Pb

σ , мДж/м ² [17]	x	$x^{(\sigma)}$
360	0	0
400	0,200	0,102
445	0,500	0,358
595	0,800	0,580
660	0,900	0,669
895	1,000	1,000

Как видно из таблицы 2.7, концентрация атомов серебра в поверхностном слое меньше, чем в объеме. Это говорит о том, что Ag есть поверхностно-инактивный компонент в жидком расплаве с Pb.

2.3.3. МН на границе двух жидких растворов в системе Al-In

При нахождении МН двух несмешивающихся жидких растворов в бинарной металлической системе Al-In использовались значения составов объемных фаз в зависимости от температуры из [93] (таблица 2.8). В этой же таблице приводятся результаты расчетов состава межфазного слоя и МН [92, 94].

Вычисленные значения коэффициентов активностей компонентов и термодинамические активности в объемных фазах и межфазном слое, представлены в следующей таблице (2.9).

Таблица 2.8 – МН на плоской границе двух жидких растворов
в системе алюминий-индий

T, К	атом. %			мДж/м ²			
	$x_{In}^{(\alpha)}$	$x_{In}^{(\beta)}$	$x_{In}^{(\sigma)}$	σ		$\sigma_{эксн}$ [93]	$\sigma = \sigma_0(1 - T/T_c)^{1,3}$ [93]
				n=2	n(T)		
910	4,70	89,00	60,30	33,7	28,9	27	29,57
931	4,90	86,37	61,35	31,4	24,5	25	25,02
975	5,88	81,50	65,70	20,8	12,9	16	16,24
990,6	6,06	79,00	66,39	19,4	11,0	13	13,45
1012,5	6,66	76,68	68,49	14,9	7,3	10	9,51
1034,4	7,04	73,78	69,72	12,7	5,2	7	6,00
1053	8,19	70,68	72,86	7,2	2,5	3	3,36
1075	9,35	66,83	75,49	3,9	1,0	1,2	0,8
1148	27,0	27,0	-	0	0	-	0

Как следует из таблицы 2.8, с возрастанием температуры сближаются значения составов объемных фаз и следовательно, уменьшается межфазное натяжение.

Таблица 2.9 – Рассчитанные значения термодинамических характеристик
растворов в бинарной системе Al-In

T, К	$f_{Al}^{(\alpha)}$	$f_{Al}^{(\sigma)}$	$a_{Al}^{(\alpha)}$	$a_{Al}^{(\sigma)}$
910	1,009	1,754	0,962	1,057
931	1,010	1,707	0,960	1,047
975	1,014	1,536	0,954	1,010
990,6	1,015	1,511	0,953	1,003
1012,5	1,018	1,441	0,950	0,987
1034,4	1,021	1,404	0,948	0,979
1053	1,027	1,318	0,943	0,960
1075	1,036	1,255	0,939	0,948

Проведя анализ полученных данных, можно сделать вывод о качественном совпадении расчетов с экспериментальными данными по температурной зависимости МН в системе Al-In из работы [93], которые описываются уравнением $\sigma = \sigma_0(1 - T/T_c)^{1,3}$, где $\sigma_0 = 315 \pm 4$ мДж/м², $T_c = 1086 \pm 6$ К. При возрастании температуры расхождения между данными увеличиваются. По-нашему мнению, это связано с выбранной моделью субрегулярных растворов (Q, q) и входными данными по температуре и составам сосуществующих фаз ($x_i^{(\alpha)}, x_i^{(\beta)}, T$). Кроме этого, было принято условие, что $n=2$ при всех температурах.

Можно добиться лучшего согласия с экспериментом, при учете зависимости $n(T)$ по линейному закону

$$n = n_0(1 - a(T - T_0)),$$

где $n_0 = 2$, $T_0 = 870$ К, $T_{кр} = 1148$ К, $a = \frac{1}{T_{кр} - T_0}$.

Как видно из численных расчетов (таблица 2.9), межфазный слой характеризуется положительным отклонением от идеальности и при повышении температуры приближается к идеальности. Для жидкого раствора, богатого Al (α -фаза) характерно малое положительное отклонение от идеальности, которое слабо возрастает при приближении к $T_{кр}$.

2.4. Выводы к главе II

1. Применяя термодинамический метод слоя конечной толщины, было получено новое уравнение для МН на границе раздела двух конденсированных фаз для бинарных систем. Оно базируется на разложении в ряд некоторых поверхностных и объемных характеристик по отношению к значениям термодинамических активностей компонентов. Рассмотрены решения данного уравнения с использованием различных моделей растворов и допустимых приближений, в том числе за пределами жесткости.

2. Получены выражения для расчета термодинамических характеристик (составов, термодинамических активностей компонентов) границ раздела межфазного слоя и

объемных фаз для бинарных растворов на всем концентрационном интервале.

3. В рамках модели регулярных растворов получено уравнение для зависимости ПН бинарных растворов в изотермических условиях без учета зависимости параметров межчастичных взаимодействий в явном виде.

4. По найденным уравнениям для систем In-Me были проведены численные расчеты МН и термодинамических активностей компонентов в объемных фазах и межфазном слое на границе твердый раствор-жидкий раствор. Из результатов численных расчетов следует, что межфазное натяжение для данных систем увеличивается при выходе за пределы приближения жесткой системы за счет учета межчастичных взаимодействий.

5. С помощью соотношений, полученных в работе, были проведены численные расчеты по концентрационной зависимости состава поверхностного слоя жидких растворов в системе серебро-свинец при $T=1353$ К. Установлено, что серебро – это поверхностно-инактивный компонент в жидком расплаве со свинцом.

6. Была предложена методика определения состава и МН на границе двух несмешивающихся жидких растворов. По данной схеме были проведены численные расчеты указанных величин в системе Al-In на межфазной границе. Установлено, что при переходе к высоким температурам, межфазное натяжение уменьшается.

ГЛАВА III. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ С ИСКРИВЛЕННЫМИ ГРАНИЦАМИ РАЗДЕЛА

3.1. Межфазное натяжение дисперсной частицы на границе с матрицей

3.1.1. Исходные дифференциальные уравнения для МН на искривленной поверхности

Предметом рассмотрения является бинарная система, которая состоит из α и β – фаз (рис.3.1). Пусть α – фаза – это дисперсная частица (наночастица), а β – фаза– дисперсионная среда (матрица). Данная бинарная система находится в термодинамическом равновесии при $T=\text{const}$.

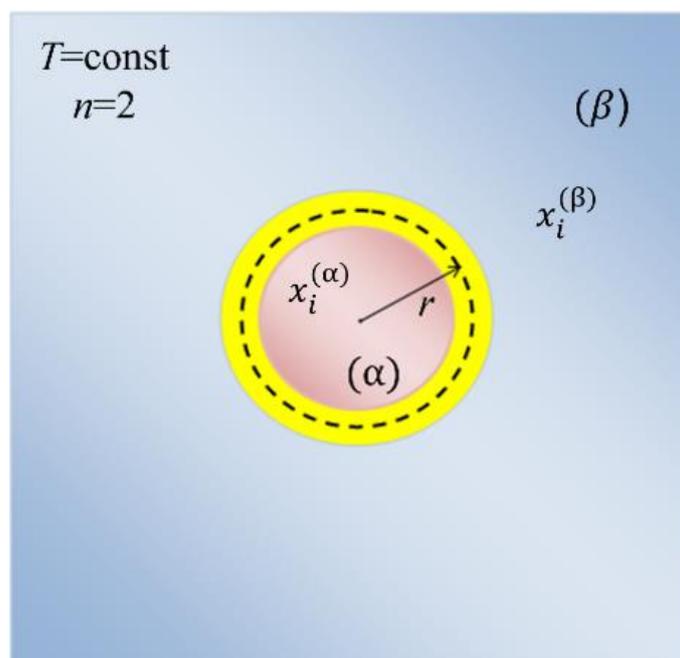


Рисунок 3.1. – Наночастица (α – фаза), находящаяся в матрице (β – фаза)
(r – поверхность натяжения, $T=\text{const}$, $n=2$ – число компонентов)

Будем считать, что в фазе β , имеющей концентрацию $x_i^{(\beta)}$, находятся фазовые выделения сферической формы произвольного размера (фаза α с концентрацией $x_i^{(\alpha)}$). Запишем условие равновесия объемных фаз в виде [5]

$$d \left(\frac{\partial g^{(\alpha)}}{\partial x_i^{(\alpha)}} \right) = d \left(\frac{\partial g^{(\beta)}}{\partial x_i^{(\beta)}} \right), \quad (3.1.1)$$

где g – молярный термодинамический потенциал.

Для функциональной зависимости полного дифференциала от частной производной имеем

$$d\left(\frac{\partial g^{(\alpha)}}{\partial x_i^{(\alpha)}}\right) = -\frac{ds^{(\alpha)}}{dx_i^{(\alpha)}} dT + \frac{dv^{(\alpha)}}{dx_i^{(\alpha)}} dP^{(\alpha)} + g_{ij}^{(\alpha)} dx_j^{(\alpha)}, \quad (3.1.2)$$

$$d\left(\frac{\partial g^{(\beta)}}{\partial x_i^{(\beta)}}\right) = -\frac{ds^{(\beta)}}{dx_i^{(\beta)}} dT + \frac{dv^{(\beta)}}{dx_i^{(\beta)}} dP^{(\beta)} + g_{ij}^{(\beta)} dx_j^{(\beta)}, \quad (3.1.3)$$

$$\text{где } g_{ij}^{(\alpha)} = \frac{\partial^2 g^{(\alpha)}}{\partial x_i^{(\alpha)} \partial x_j^{(\alpha)}},$$

$$g_{ij}^{(\beta)} = \frac{\partial^2 g^{(\beta)}}{\partial x_i^{(\beta)} \partial x_j^{(\beta)}}.$$

Из выражений (3.1.1), (3.1.2) и (3.1.3) с учетом $T=\text{const}$, получаем

$$\left(v_i^{(\alpha)} - v_i^{(\beta)}\right) dP^{(\alpha)} = \left(v_i^{(\beta)} - v_i^{(\alpha)}\right) dP^{(\beta)} + g_{ij}^{(\beta)} dx_j^{(\beta)} - g_{ij}^{(\alpha)} dx_j^{(\alpha)}, \quad (3.1.4)$$

где $v_i^{(\alpha)}$ и $v_i^{(\beta)}$ – парциальные молярные объемы i -го компонента в α и β – фазах.

Запишем обобщенное дифференциальное уравнение Ван-дер-Ваальса для гетерогенной системы, как

$$v^{(\beta)} dP^{(\beta)} + \left(v_{\alpha\beta} - v^{(\beta)}\right) dP^{(\alpha)} = \sum_{i,k}^{n-1} \left(x_i^{(\beta)} - x_i^{(\alpha)}\right) g_{ik}^{(\alpha)} dx_k^{(\alpha)} + s_{\alpha\beta} dT, \quad (3.1.5)$$

$$\text{где } s_{\alpha\beta} \equiv s^{(\beta)} - s^{(\alpha)} - \left(x_i^{(\beta)} - x_i^{(\alpha)}\right) \frac{ds^{(\alpha)}}{dx_i^{(\alpha)}},$$

$$v_{\alpha\beta} \equiv v^{(\beta)} - v^{(\alpha)} - \left(x_i^{(\beta)} - x_i^{(\alpha)}\right) \frac{dv^{(\alpha)}}{dx_i^{(\alpha)}}.$$

Для бинарной системы в изотермических условиях из (3.1.5) получаем

$$\left(v_{\alpha\beta} - v^{(\beta)}\right) dP^{(\alpha)} + v^{(\beta)} dP^{(\beta)} = \left(x_i^{(\beta)} - x_i^{(\alpha)}\right) g_{ij}^{(\alpha)} dx_j^{(\alpha)}. \quad (3.1.6)$$

Из (3.1.4) найдем давление в α – фазе

$$dP^{(\alpha)} = \frac{v_i^{(\beta)} - v_j^{(\beta)}}{v_i^{(\alpha)} - v_j^{(\alpha)}} dP^{(\beta)} + \left(v_i^{(\alpha)} - v_j^{(\alpha)}\right)^{-1} \left(g_{ij}^{(\beta)} dx_i^{(\beta)} - g_{ij}^{(\alpha)} dx_i^{(\alpha)}\right). \quad (3.1.7)$$

Подставим выражение (3.1.7) в (3.1.6). В результате будем иметь

$$dP^{(\alpha)} \left[v^{(\beta)} + (v_{\alpha\beta} - v^{(\beta)}) \right] = \\ \left(x_i^{(\beta)} - x_i^{(\alpha)} \right) g_{ij}^{(\alpha)} dx_i^{(\alpha)} - \frac{v_{\alpha\beta} - v_2^{(\beta)}}{v_1^{(\alpha)} - v_2^{(\alpha)}} \left(g_{ij}^{(\beta)} dx_i^{(\beta)} - g_{ij}^{(\alpha)} dx_i^{(\alpha)} \right). \quad (3.1.8)$$

Примем во внимание, что i – первый компонент, j – второй компонент, а также следующие соотношения

$$v^{(\beta)} = v_2^{(\beta)} \left[1 + (\gamma^{(\beta)} - 1) x_1^{(\beta)} \right], \quad (3.1.9)$$

$$v_{\alpha\beta} - v^{(\beta)} = -v_2^{(\beta)} \left[1 + (\gamma^{(\alpha)} - 1) x_1^{(\beta)} \right], \quad (3.1.10)$$

где $\gamma^{(\alpha)} \equiv v_1^{(\alpha)} / v_2^{(\alpha)}$, $\gamma^{(\beta)} \equiv v_1^{(\beta)} / v_2^{(\beta)}$.

Для соотношения в квадратной скобке в правой части (3.1.11) получим

$$v^{(\beta)} + (v_{\alpha\beta} - v^{(\beta)}) \frac{v_1^{(\beta)} - v_2^{(\beta)}}{v_1^{(\alpha)} - v_2^{(\alpha)}} = v_2^{(\beta)} \frac{\gamma^{(\alpha)} - \gamma^{(\beta)}}{\gamma^{(\alpha)} - 1}. \quad (3.1.11)$$

Аналогичным способом будем иметь для множителя во втором слагаемом (3.1.8)

$$\frac{v_{\alpha\beta} - v^{(\beta)}}{v_1^{(\alpha)} - v_2^{(\alpha)}} = -\frac{1}{\gamma^{(\alpha)} - 1} - x_1^{(\beta)}, \quad (3.1.12)$$

Из (3.1.8), (3.1.11) и (3.1.12) следует выражение

$$dP^{(\beta)} = \frac{1 + (\gamma^{(\alpha)} - 1) x_1^{(\beta)} dx_1^{(\beta)} - \left[1 + (\gamma^{(\alpha)} - 1) x_1^{(\alpha)} \right] g_{11}^{(\alpha)} dx_1^{(\alpha)}}{v_2^{(\beta)} (\gamma^{(\alpha)} - \gamma^{(\beta)})}, \quad (3.1.13)$$

где $g_{11}^{(\alpha)} = \frac{\partial^2 g^{(\alpha)}}{\partial (x_1^{(\alpha)})^2}$.

Подставляя (3.1.13) в (3.1.7), получим

$$dP^{(\alpha)} = \frac{\left[1 + (\gamma^{(\beta)} - 1) x_1^{(\beta)} \right] g_{11}^{(\beta)} dx_1^{(\beta)} - \left[1 + (\gamma^{(\beta)} - 1) x_1^{(\alpha)} \right] g_{11}^{(\alpha)} dx_1^{(\alpha)}}{v_2^{(\alpha)} (\gamma^{(\alpha)} - \gamma^{(\beta)})}, \quad (3.1.14)$$

где $g_{11}^{(\beta)} = \frac{\partial^2 g^{(\beta)}}{\partial (x_1^{(\beta)})^2}$.

Если в качестве разделяющей поверхности выбрать поверхность натяжения, то имеет место соотношение

$$dP^{(\alpha)} = dP^{(\beta)} + d \left(\frac{2\sigma}{r} \right). \quad (3.1.15)$$

Это соотношение выражает условие механического равновесия α – и β – фазы.

Из совместного рассмотрения (3.1.13), (3.1.14) и (3.1.15) получаем следующее соотношение

$$dP^{(\alpha)} - P^{(\beta)} = \left(\frac{1}{v_2^{(\alpha)}} - \frac{1}{v_2^{(\beta)}} \right) \times \frac{\left[g_{11}^{(\beta)} dx_1^{(\beta)} - g_{11}^{(\alpha)} dx_1^{(\alpha)} + (\rho_{\alpha\beta} - 1) \left(x_1^{(\beta)} g_{11}^{(\beta)} dx_1^{(\beta)} - x_1^{(\alpha)} g_{11}^{(\alpha)} dx_1^{(\alpha)} \right) \right]}{\gamma^{(\alpha)} - \gamma^{(\beta)}}, \quad (3.1.16)$$

где $\rho_{\alpha\beta} = \left(v_1^{(\beta)} - v_1^{(\alpha)} \right) / \left(v_2^{(\beta)} - v_2^{(\alpha)} \right)$.

3.1.2. Получение уравнения изотермы межфазного натяжения наночастицы, находящейся в матрице в бинарной системе

Для решения уравнения (3.1.16), необходимо провести его интегрирование в рамках некоторых приближений. Можно выбрать модель идеального раствора, когда химические потенциалы компонентов пропорциональны логарифмам концентраций во всех фазах, что означает $v_i = v_{0i}$ и $g_{11} = \frac{RT}{x_1(1-x_1)}$. Тогда (3.1.16) можно представить, как [95]

$$d \left(\frac{2\sigma}{r} \right) = \frac{RT}{v_{01}^{(\alpha)}} \left(1 - \frac{v_{02}^{(\alpha)}}{v_{02}^{(\beta)}} \right) \left(1 - \frac{v_{01}^{(\beta)} v_{02}^{(\alpha)}}{v_{01}^{(\alpha)} v_{02}^{(\beta)}} \right)^{-1} d \ln \left[\frac{x_1^{(\beta)} \left(\frac{1-x_1^{(\alpha)}}{1-x_1^{(\beta)}} \right)^{\rho_0}}{x_1^{(\alpha)} \left(\frac{1-x_1^{(\beta)}}{1-x_1^{(\alpha)}} \right)} \right], \quad (3.1.17)$$

где $\rho_0 = \left(v_{01}^{(\beta)} - v_{01}^{(\alpha)} \right) / \left(v_{02}^{(\beta)} - v_{02}^{(\alpha)} \right)$.

В (3.1.17) и во всех последующих соотношениях, нижний индекс «0» показывает, что соответствующие величины относятся к чистым компонентам.

Надо отметить, что v_{0i} , v_i , ρ_0 зависят от размера наночастиц r . Однако, можно принять некоторые приближения перед интегрированием. Так, в первом приближении $v_{0i}^{(\beta)} / v_{0i}^{(\alpha)}$ не зависит от размера r , $v_{0i}^{(\alpha)} \cong v_{0i}^{(\alpha)}(mac)$, где $v_{0i}^{(\alpha)}(mac)$ — молярный объем чистого первого компонента в макроскопическом случае.

Для $v_{0i}^{(\alpha)}$ можно воспользоваться выражением из [26], учитывая слабую зависимость этой величины от размера для сферических наночастиц.

$$v_{0i}^{(\alpha)} \approx \frac{v_{0i(mac)}^{(\alpha)}}{1 + \frac{2\sigma_{0i(mac)}\chi_{0i(mac)}}{r} + \dots}, \quad (3.1.18)$$

где $\sigma_{0i(mac)}$ и $\chi_{0i(mac)}$ – поверхностное натяжение и изотермическая сжимаемость для чистого i -го компонента в макроскопическом случае.

С учетом изложенного выше, после интегрирования (3.1.17) слева от $r = \infty$ до текущего значения r и справа от значений $x_1^{(\alpha)}$ и $x_1^{(\beta)}$ в макроскопическом случае до их текущих значений, получаем искомое соотношение в принятом приближении

$$\sigma(r) = \frac{RT \cdot r}{2v_{01(mac)}^{(\alpha)}} m_0 \left\{ \ln \left[\frac{x_1^{(\beta)} \left(\frac{1-x_1^{(\alpha)}}{1-x_1^{(\beta)}} \right)^{\rho_0}}{x_1^{(\alpha)} \left(\frac{1-x_1^{(\alpha)}}{1-x_1^{(\beta)}} \right)^{\rho_0}} \right] - \ln \left[\frac{x_{1(mac)}^{(\beta)} \left(\frac{1-x_{1(mac)}^{(\alpha)}}{1-x_{1(mac)}^{(\beta)}} \right)^{\rho_0}}{x_{1(mac)}^{(\alpha)} \left(\frac{1-x_{1(mac)}^{(\alpha)}}{1-x_{1(mac)}^{(\beta)}} \right)^{\rho_0}} \right] \right\}, \quad (3.1.19)$$

$$\text{где } m_0 = \left(1 - \frac{v_{02(mac)}^{(\alpha)}}{v_{02(mac)}^{(\beta)}} \right) / \left(1 - \frac{v_{01(mac)}^{(\beta)}}{v_{01(mac)}^{(\alpha)}} \cdot \frac{v_{02(mac)}^{(\alpha)}}{v_{02(mac)}^{(\beta)}} \right).$$

Нижний индекс «(mac)» указывает на то, что соответствующие величины относятся к макроскопическому случаю.

Вторым приближением может быть модель абсолютно жесткой системы, для которой принимаются условия $v_i \cong v_{0i}$ и $a_i \neq x_i$, где a_i – термодинамическая активность i -го компонента [5]. При использовании этой модели будем иметь для искомой величины

$$\sigma(r) = \frac{RT \cdot r m_0}{2v_{01(mac)}^{(\alpha)}} \left(\ln \left[\frac{x_1^{(\beta)} \left(\frac{1-x_1^{(\alpha)}}{1-x_1^{(\beta)}} \right)^{\rho_0}}{x_1^{(\alpha)} \left(\frac{1-x_1^{(\alpha)}}{1-x_1^{(\beta)}} \right)^{\rho_0}} \right] - \ln \left[\frac{x_{1(mac)}^{(\beta)} \left(\frac{1-x_{1(mac)}^{(\alpha)}}{1-x_{1(mac)}^{(\beta)}} \right)^{\rho_0}}{x_{1(mac)}^{(\alpha)} \left(\frac{1-x_{1(mac)}^{(\alpha)}}{1-x_{1(mac)}^{(\beta)}} \right)^{\rho_0}} \right] + \ln \frac{F(r)}{F_{(mac)}} \right), \quad (3.1.20)$$

$$F(r) = \frac{f_1^{(\beta)}(r) \left(\frac{f_2^{(\alpha)}}{f_2^{(\beta)}} \right)^{\rho_0}}{f_1^{(\alpha)}(r) \left(\frac{f_2^{(\alpha)}}{f_2^{(\beta)}} \right)^{\rho_0}}, \quad (3.1.21)$$

$$F_{(mac)} = \frac{f_{1(mac)}^{(\beta)} \left(\frac{f_{2(mac)}^{(\alpha)}}{f_{2(mac)}^{(\beta)}} \right)^{\rho_0}}{f_{1(mac)}^{(\alpha)} \left(\frac{f_{2(mac)}^{(\alpha)}}{f_{2(mac)}^{(\beta)}} \right)^{\rho_0}}, \quad (3.1.22)$$

где f_1 и f_2 – коэффициенты термодинамической активности компонентов 1 и 2 в соответствующих α и β фазах.

Как видно в (3.1.20), появляется новый параметр F , который необходимо находить. Для этого воспользуемся моделью регулярных растворов [1]. В некоторых работах пользуются разными вариантами этого приближения [98, 99].

Тогда будем иметь следующие соотношения

$$\ln F(r) = \frac{Q^{(\beta)}}{RT} \left[(1 - x_1^{(\beta)})^2 - \rho_0 (x_1^{(\beta)})^2 \right] - \frac{Q^{(\alpha)}}{RT} \left[(1 - x_1^{(\alpha)})^2 - \rho_0 (x_1^{(\alpha)})^2 \right], \quad (3.1.23)$$

$$\ln F_{(mac)} = \frac{Q^{(\beta)}}{RT} \left[(1 - x_{1(mac)}^{(\beta)})^2 - \rho_0 (x_{1(mac)}^{(\beta)})^2 \right] - \frac{Q^{(\alpha)}}{RT} \left[(1 - x_{1(mac)}^{(\alpha)})^2 - \rho_0 (x_{1(mac)}^{(\alpha)})^2 \right], \quad (3.1.24)$$

где Q – параметр квазихимического взаимодействия.

На практике можно полагать, что параметр Q в дисперсионной среде не зависит от r и $Q^{(\beta)} \cong Q_{(mac)}^{(\beta)}$. Размерную зависимость данного параметра в α – фазе можно вычислить через размерную зависимость координационного числа, пользуясь соотношением из работы [100]

$$z_{(nano)} = z_{(bulk)} \left[1 - \frac{3}{4} \left(\frac{r_0}{r} \right) + \frac{1}{16} \left(\frac{r_0}{r} \right)^3 \right], \quad (3.1.25)$$

где r_0 – кратчайшее расстояние между частицами,

$z_{(bulk)}$ – координационное число в макроскопической фазе.

Тогда для $Q^{(\alpha)}(r)$ будем иметь [99]

$$Q^{(\alpha)}(r) = Q_{(mac)}^{(\alpha)} \left[1 - \frac{3}{4} \left(\frac{r_0}{r} \right) + \frac{1}{16} \left(\frac{r_0}{r} \right)^3 \right]. \quad (3.1.26)$$

3.1.3. Анализ уравнения для изотермы межфазного натяжения наночастицы в матрице на предельные случаи

Уравнения (3.1.19) и (3.1.20) получены для искривленной границы раздела. При переходе к плоским поверхностям данные уравнения не имеют соответствующих аналогов. Рассмотрим их в предельных случаях. При $r \rightarrow \infty$ решение аналогичной задачи приводит к выражению [27]

$$\frac{x_{1(mac)}^{(\beta)}}{(1 - x_{1(mac)}^{(\beta)})^{\rho_0}} = \xi_{1(mac)} \frac{x_{1(mac)}^{(\alpha)}}{(1 - x_{1(mac)}^{(\alpha)})^{\rho_0}}, \quad (3.1.27)$$

где $\xi_{1(mac)} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{x_{1(mac)}^{(\beta)}}{x_{1(mac)}^{(\alpha)}}$.

В таком случае из (3.1.27) следует

$$\xi_{1(mac)} = \frac{x_1^{(\beta)}}{x_1^{(\alpha)}} \cdot \left(\frac{1 - x_1^{(\alpha)}}{1 - x_1^{(\beta)}} \right)^{\rho_0}. \quad (3.1.28)$$

Рассматривая совместно (3.1.28) и (3.1.19), получим

$$\frac{x_1^{(\beta)}}{(1 - x_1^{(\beta)})^{\rho_0}} = \xi_{1(mac)} \exp \left[\frac{2\sigma(r)v_{01(mac)}^{(\alpha)}}{r \cdot RTm_0} \right] \frac{x_1^{(\alpha)}}{(1 - x_1^{(\alpha)})^{\rho_0}}. \quad (3.1.29)$$

В рамках термодинамики фазовых равновесий для бинарных систем, содержащих плоские границы поверхности [27], в случае, когда $\mu_i \sim \ln x_i$ имеет место выражение

$$\xi_{01(mac)} = \exp \left[\frac{(P_{01(mac)} - P_{02(mac)})(v_{01(mac)}^{(\beta)} - v_{01(mac)}^{(\alpha)})}{RT} \right], \quad (3.1.30)$$

где $P_{01(mac)}$ и $P_{02(mac)}$ – давления в α и β – фазах при равновесии для чистых 1-го и 2-го компонентов соответственно.

Пользуясь (3.1.30) можно выражение (3.1.27) записать в виде

$$\frac{x_1^{(\beta)}}{(1 - x_1^{(\beta)})^{\rho_0}} = \frac{x_1^{(\alpha)}}{(1 - x_1^{(\alpha)})^{\rho_0}} \times \exp \left[\frac{(P_{01(mac)} - P_{02(mac)})(v_{01(mac)}^{(\beta)} - v_{01(mac)}^{(\alpha)})}{RT} + \frac{2\sigma(r)v_{01(mac)}^{(\alpha)}}{r \cdot RT} \cdot \frac{\left(1 - \frac{v_{01(mac)}^{(\beta)}}{v_{01(mac)}^{(\alpha)}} \cdot \frac{v_{02(mac)}^{(\alpha)}}{v_{02(mac)}^{(\beta)}} \right)}{\left(1 - v_{02(mac)}^{(\alpha)} / v_{02(mac)}^{(\beta)} \right)} \right]. \quad (3.1.31)$$

При $r \rightarrow \infty$ (3.1.31) переходит в (3.1.27), которое строго обосновано в рамках принятых допущениях в бинарной макроскопической системе.

Для чистого первого компонента ($x_1^{(\alpha)} = 1$) можно считать, что молярный объем дисперсной частицы не изменяется при растворении в дисперсионной среде, что соответствует условию $v_1^{(\alpha)} = v_{01}^{(\alpha)} = v_{0i}$. Тогда $\rho_0 = 0$ и $m_0 = 1$. Также можно принять, что ПН не зависит от размера, т.е. $\sigma(r) = \sigma_{0i(mac)} = \sigma_{0i}$, что допустимо для малых искривлений. В теории дисперсных систем такие допущения принимались при получении формулы Томсона для зависимости температуры плавления от размера частиц при малых искривлениях. Тогда из (3.1.19) получается соотношение

$$x_1^{(\beta)}(r) = x_{1(mac)}^{(\beta)} \exp\left[\frac{2\sigma_{oi}v_{oi}}{RT \cdot r}\right]. \quad (3.1.32)$$

Соотношение (3.1.32) совпадает с формулой Оствальда-Фрейндлиха для растворимости малых частиц. Отношение $x_1^{(\beta)}/x_{1(mac)}^{(\beta)}$ показывает степень пересыщения раствора. Оно обусловлено проявлением размерного эффекта. Из (3.1.32) следует, что степень пересыщения раствора увеличивается с уменьшением размера частицы по такому же закону, что и степень пересыщения пара над искривленной поверхностью.

Заметим, что при переходе к растворимости малых частиц, например малых изотропных кристаллов, по мнению А.И. Русанова необходимо использовать другой подход [101].

3.2. Расчеты размерной зависимости МН на искривленной границе раздела

3.2.1. Экспериментальные и теоретические данные по составу преципитатов и матрицы в системах Fe-Cr, Cr-Ti и Zr-Nb

В предыдущем параграфе диссертационной работы были получены соотношения для нахождения размерной зависимости МН наночастиц в бинарной системе. Если известны составы фаз, то по данным соотношениям можно вычислить МН в зависимости размера. В литературе пока немного подобных экспериментальных и теоретических данных, но они уже есть. Например, в работе [59], были экспериментально найдены составы преципитатов в зависимости от размера в сплаве железо-хром с 20% содержанием хрома при температуре 500°C. Для этого использовался метод томографического атомного зондирования.

В этой же работе представлены данные, полученные из эксперимента по размерным зависимостям составов преципитатов в сплаве Zr-1 at. % Nb, отожженного при температуре 580-600°C. Этот эксперимент был проведен в ОАО «ГНЦ НИИАР» [57]. Состав определялся методами трансмиссионной электронной микроскопии и системы рентгеновского микроанализа. Относительные погрешности определения размера не превышали 5%, для состава – 1%.

В работе [57] авторы предложили модель построения фазового равновесия в бинарных сплавах с учетом образования фазовых выделений произвольного размера. Были получены соотношения для составов, по которым проводились соответствующие расчеты. Для составов преципитатов справедливы следующие соотношения

$$x_A^\beta = X_A^\beta(T) \exp \left[-\frac{3z_s \alpha \alpha}{3zkTR} \left(z(g_{AB} - g_{AA})x_B^\beta - 8\Omega(x_B^\beta)^2 \right) \right], \quad (3.2.1)$$

$$x_B^\beta = X_B^\alpha(T) \exp \left[\frac{z_s \alpha \alpha}{3zkTR} \left(2z(g_{AB} - g_{AA}) + z(g_{AB} - g_{AA} - 2g_{BB})x_A^\beta - 8\Omega(x_A^\beta)^2 \right) \right], \quad (3.2.2)$$

где параметр α определялся типом решетки и рассчитывался по формуле $\alpha = (3v_0/4\pi z')^{1/3}$.

В соотношениях (3.2.1) и (3.2.2.) входят следующие величины: $X_A^\beta(T)$ и $X_B^\beta(T)$ – значения концентраций атомов A и B в преципитате и матрице для макроскопических кристаллов в зависимости от температуры, g_{AA} , g_{BB} и g_{AB} – средние энергии парного взаимодействия атомов, v_0 – объем элементарной ячейки, z' – количество атомов в элементарной ячейке, z_s и z – координационные числа атомов на поверхности и в объеме преципитата, R – радиус преципитата сферической формы.

На рис.3.2. и 3.3. представлены результаты расчетов из работы [57], которые были проведены по формулам (3.2.1) и (3.2.2), а также экспериментальные данные для системы железо-хром и цирконий-ниобий.

В таблице 3.1 и 3.2. для системы железо-хром и цирконий-ниобий даны входные данные, необходимые для проводимых расчетов с указанием литературных источников. Так, с помощью параметров взаимодействия u находились значения энергии смешения Q (таблица 3.1).

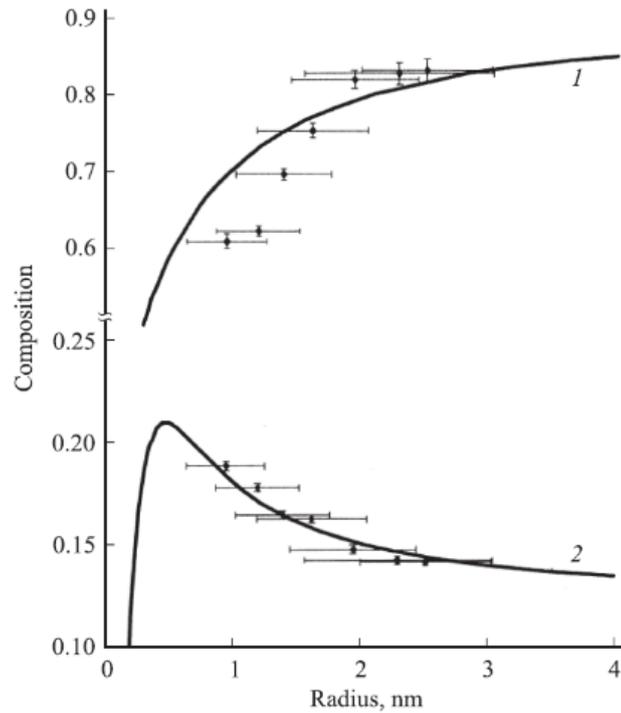


Рисунок 3.2 – Расчетные (сплошные линии [57]) и экспериментальные (точки [59]) данные размерной зависимости фазового состава в сплаве Fe-Cr при 500°C. (линия 1 – состав преципитатов, линия 2 – состав матрицы).

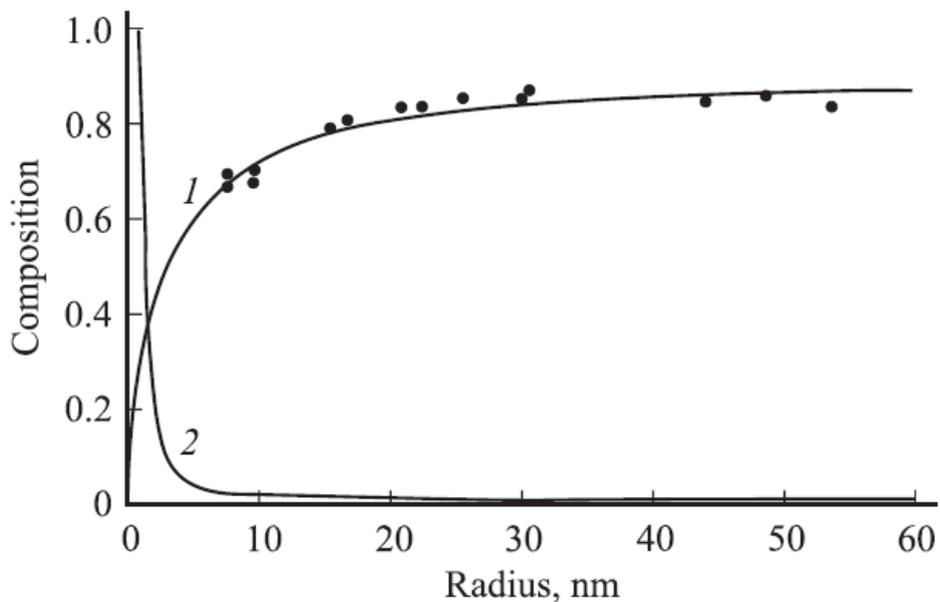


Рисунок 3.3 – Расчетные (сплошные линии [57]) и экспериментальные (точки [59]) данные размерной зависимости фазового состава в сплаве Zr-Nb при 580-600°C. (линия 1 – состав преципитатов, линия 2 – состав матрицы).

Таблица 3.1 – Входные данные для системы железо-хром (Т=500°C)

параметр	компоненты системы (1-2)	
	Fe	Cr
$v_i, \text{см}^3$	$v_1^{(\alpha)} = 6,956(1 + 2,043 \cdot 10^{-5}T + 1,52 \cdot 10^{-8}T^2)$ [102] $v_1^{(\beta)} = 7,061(1 + 2,043 \cdot 10^{-5}T + 1,52 \cdot 10^{-8}T^2)$ [102]	$v_2^{(\alpha)} = 0,918 \cdot v_2^{(\beta)}$ [81] $v_2^{(\beta)} = 7,232[1 + 3\alpha(T - 293)]$ [102]
α, K^{-1}	$12 \cdot 10^{-6}$ [102]	$6,2 \cdot 10^{-6}$ [102]
$Q, \text{эрг/моль}$	$Q^{(\alpha)} = Q^{(\beta)} = 3,1127RT = 19489,452 \cdot 10^7$ [57]	
$u, \text{эВ}$	$u_{11} = -1,072, u_{22} = -1,025, u_{12} = -0,998$ [57]	

Таблица 3.2 – Входные данные для системы цирконий-ниобий (Т=590°C)

параметр	компоненты системы (1-2)	
	Zr	Nb
$v_i, \text{см}^3$	$v_1^{(\alpha)} = 14,2817, v_1^{(\beta)} = 14,2755$ [102]	$v_1^{(\alpha)} = 10,8938, v_1^{(\beta)} = 10,8408$ [102]
α, K^{-1}	$5,7 \cdot 10^{-6}$ [102]	$7,0 \cdot 10^{-6}$ [102]
$Q, \text{эрг/моль}$	$Q^{(\alpha)} = Q^{(\beta)} = 409486,9 \cdot 10^7$	
$u, \text{эВ}$	$u_{11} = -1,053, u_{22} = -1,262, u_{12} = -0,0952$ [57]	

Для системы Cr-Ti состав сосуществующих фаз брался из работы [103]. Величины $x_1^{(\alpha)}$ и $x_1^{(\beta)}$ были рассчитаны теоретически и представлены на рис. 3.4. Также необходимые входные данные для дальнейшего расчета системы Cr-Ti представлены в таблице 3.3.

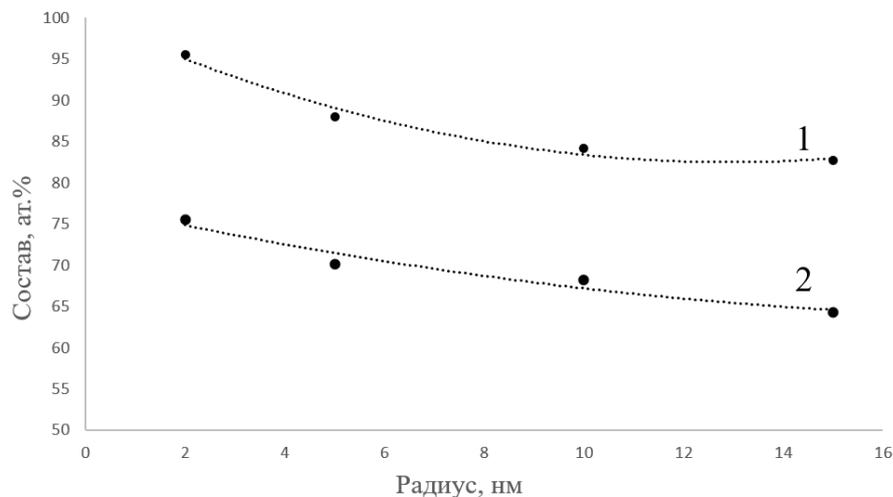


Рисунок 3.4. – Размерная зависимость фазового состава Cr-Ti при Т=1800 К

(1 – $x_{Cr}^{(\alpha)}$, 2 – $x_{Cr}^{(\beta)}$) – расчет [103]

Таблица 3.3 – Входные расчетные данные для системы Cr-Ti (T=1800 К)

параметр	компоненты системы (1-2)	
	Cr	Ti
$\nu_i, \text{см}^3/\text{моль}$	$\nu_1^{(\alpha)} = 7,23, \nu_1^{(\beta)} = 7,704$ [102]	$\nu_2^{(\alpha)} = 10,60, \nu_2^{(\beta)} = 10,871$ [102]
$\omega_i, \text{см}^2$	$16,131 \cdot 10^7$ (расчет)	$20,704 \cdot 10^7$ (расчет)
α, K^{-1}	$44,2 \cdot 10^{-6}$ [102]	$42 \cdot 10^{-6}$ [102]
$Q, \text{эрг/моль}$	$Q^{(\alpha)} = 28853,557 \cdot 10^7, Q^{(\beta)} = 6251,046 \cdot 10^7$ [81]	

3.2.2. Результаты расчетов межфазного натяжения в зависимости от размера наночастицы для бинарного сплава Fe-Cr

По полученной формуле (3.1.20) были проведены расчеты МН в зависимости от размера наночастицы (α – фаза), находящейся в матрице (β – фаза). Мы использовали данные для составов нановыделений и матрицы в системе железо-хром, полученные из эксперимента (рис.3.5 и 3.6.).

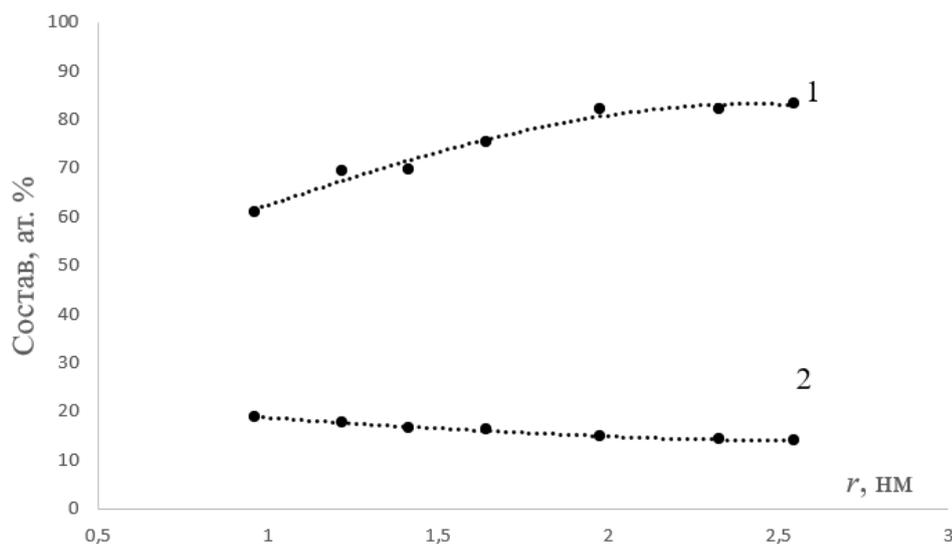


Рисунок 3.5. – Размерные зависимости составов преципитата ($x_{Cr}^{(\alpha)}$) и матрицы ($x_{Cr}^{(\beta)}$) в системе железо-хром при T=500°C Расчет проводился с использованием экспериментальных данных [59]. (линия 1 – преципитат, линия 2 – матрица).

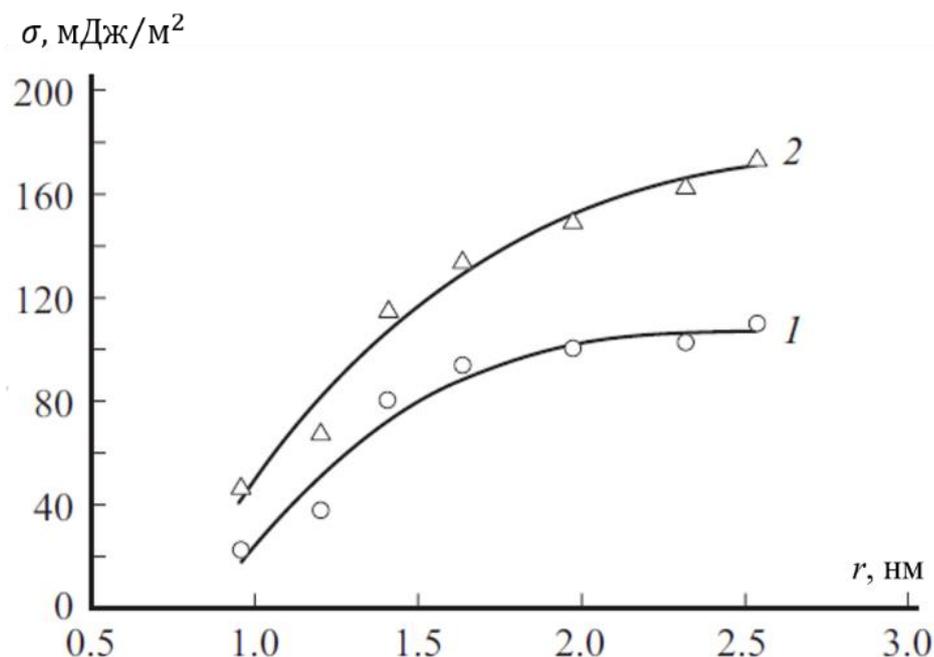


Рисунок 3.6. – Размерная зависимость МН преципитатов в матрице в системе железо-хром при $T=500^{\circ}\text{C}$ Расчет проводился с использованием экспериментальных данных [59] и формулы (3.1.20) [96].

(Линия 1 – $x_{Cr}^{(\alpha)} = 89\%$, $x_{Cr}^{(\beta)} = 12\%$; линия 2 – $x_{Cr}^{(\alpha)} = 90\%$, $x_{Cr}^{(\beta)} = 12\%$)

Расчеты размерных зависимостей состава матрицы и состава преципитатов проводились по формулам (3.2.1) и (3.2.2). Далее по этим значениям составов рассчитывались размерные зависимости МН. Расчет составов пришлось выполнить по формулам из работы [57], так как из представленных графиком было сложно извлечь нужные данные. Результаты расчетов представлены в таблице 3.4.

Из результатов расчетов (см. таблицу 3.4) следует вывод: при уменьшении размера наночастицы в макроскопической матрице, их межфазное натяжение уменьшается. При этом видно, что состав выделения довольно сильно влияет на значения МН, полученные при расчете. При сравнении линий 1 и 2 на рис.3.6. следует вывод о том, что при изменении концентрации хрома в выделении на 1%, полученные значения МН изменяются в 1,5-2 раза.

Таблица 3.4 – Результаты расчетов зависимости МН от размера преципитата для системы железо-хром при $T=500^{\circ}\text{C}$.

(с использованием рассчитанных значений состава [57] и формулы (3.1.20) [95])

r , нм	0,5	1	2	3	4	5	10	20	30
преципитат $x_{Cr}^{(\alpha)}$, ат. %	58,69	70,23	79,36	82,93	84,76	85,85	87,99	89,01	89,35
матрица $x_{Cr}^{(\beta)}$, ат. %	21,05	18,21	15,16	14,06	13,51	13,19	12,58	12,28	12,19
σ , мДж/м ²	4,2	40,5	77,6	91,2	97,5	101,1	107,0	109,5	110,3

Авторы [57] установили, что при размерах меньше, чем 0,5 нм концентрация хрома значительно уменьшается. Такой же качественный результат показали наши расчеты для МН. Наблюдается увеличение σ с уменьшением r и прохождение через минимум. Однако нельзя забывать о том, что при таких малых размерах преципитатов необходимо применять специальный подход для рассмотрения фазового равновесия.

3.2.3. Размерная зависимость МН и межфазного состава для системы Cr-Ti

Для изучения фазового равновесия твердых растворов и наночастицы, находящейся в жидкой фазе, были проведены расчеты для металлической бинарной системы Cr-Ti с использованием данных по составу (рис.3.4.) для двух значений температур. Как было отмечено выше (см. §3.1.2), межчастичные взаимодействия учитывались в рамках модели регулярных растворов. Результаты расчетов межфазного состава и МН в зависимости от размера представлены в таблице 3.5 и 3.6 [96].

Таблица 3.5 – Размерная зависимость МН на границе наночастицы и матрицы в системе хром-титан при $T=1527^{\circ}\text{C}$

Расчет проводился с использованием входных данных [103].

r , нм	2	5	10	15	(<i>macro</i>)
$x_{Ti}^{(\alpha)}$, ат. %	4,5	12,0	15,8	17,3	20,9
$x_{Ti}^{(\beta)}$, ат. %	10,4	24,5	29,9	31,8	35,7
$x_{Ti}^{(\sigma)}$, ат. %	7,97	20,5	26,3	28,4	32,5
σ , мДж/м ²	259,6	271,8	273,5	273,6	257,4

Таблица 3.6 – Размерная зависимость МН на границе наночастицы и матрицы в системе хром-титан при $T=1727^{\circ}\text{C}$

r , нм	5	10	15	(<i>macro</i>)
$x_{Ti}^{(\alpha)}$, ат. %	2,8	4,9	5,7	7,4
$x_{Ti}^{(\beta)}$, ат. %	6,2	10,7	12,2	15,7
$x_{Ti}^{(\sigma)}$, ат. %	4,7	8,3	9,6	12,2
σ , мДж/м ²	279,4	285,1	286,8	281,9

В макроскопическом случае вычисленные значения σ и $x^{(\sigma)}$ хорошо совпадают с экспериментом [104] (погрешность $\sim 2\%$). Расчеты также показывают, что $x_{Ti}^{(\sigma)}$ является промежуточной по сравнению с этой концентрацией в наночастице и матрице при двух рассчитанных температурах.

3.2.4. Численные расчеты для системы цирконий-ниобий

Результатов расчетов МН и межфазного состава для системы цирконий-ниобий представлены в таблице 3.7. В качестве входных данных брались экспериментальные значения $x_{Nb}^{(\alpha)}$ из работы [57]. Значения межфазной концентрации рассчитывались нами по полученным формулам (таблица 3.7) [96].

Таблица 3.7 – Размерная зависимость межфазного состава на границе наночастицы и матрицы в системе цирконий-ниобий при $T=590^{\circ}\text{C}$.

Расчеты проводились с использованием входных данных [57]

r , нм	7,5	9,5	15,5	20,8	30,0	44,0	53,6
$x_{Nb}^{(\alpha)}$, ат. %	0,021	0,019	0,015	0,012	0,007	0,006	0,006
$x_{Nb}^{(\beta)}$, ат. %	0,667	0,674	0,789	0,834	0,852	0,844	0,835
$x_{Nb}^{(\sigma)}$, ат. %	96,06	96,13	97,32	98,09	98,29	98,34	98,33

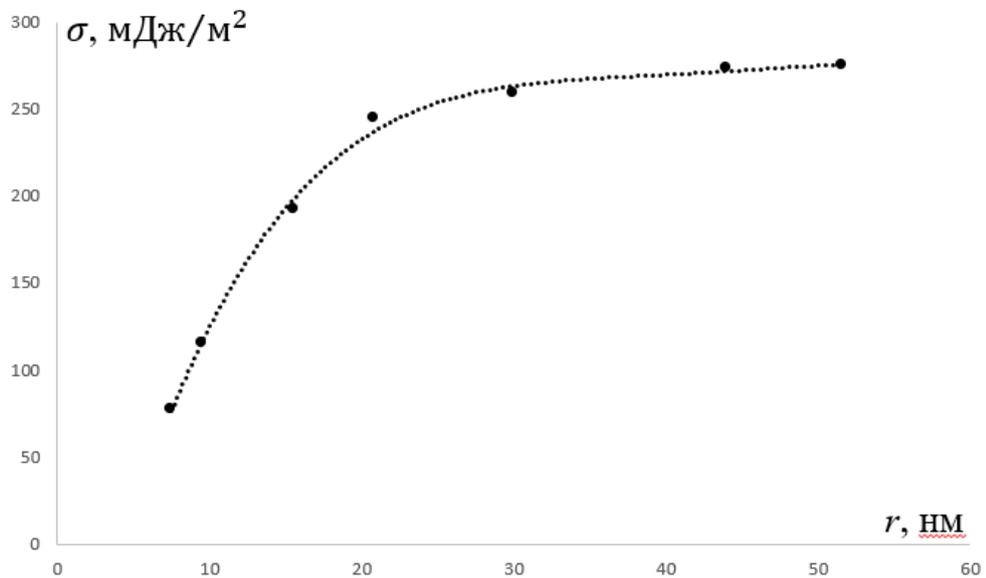


Рисунок 3.7. – Размерная зависимость МН в системе цирконий-ниобий при $T=590^{\circ}\text{C}$

Как видно из рассчитанных значений, $x_{Nb}^{(\sigma)}$ уменьшается при уменьшении размера наночастиц. Результаты по межфазному натяжению (рис.3.7) показывают, что значения σ уменьшаются с уменьшением размера нанопреципитатов.

3.3. Выводы к главе III

1. В рамках термодинамики поверхностных и межфазных явлений получено новое уравнение изотермы МН наночастиц в матрице для двухкомпонентных систем с искривленными границами.
2. Установлено, что полученное уравнение изотермы МН на границе с матрицей не имеет аналогичного выражения для макроскопического случая и на пределе переходит в уравнение, связывающее составы макроскопических фаз при $T=\text{const}$.
3. Проведены численные расчеты значения межфазного натяжения нанопреципитатов сферической формы, находящихся в матрице, в зависимости от их размера в бинарных системах Fe-Cr, Cr-Ti и Zr-Nb. Установлено, что во всех системах с уменьшением размера сферических частиц в матрице, имеет место уменьшение МН на искривленной границе преципитат – матрица.
4. С использованием подобранных в литературе экспериментальных данных рассчитаны концентрации межфазного слоя на искривленной границе раздела наночастицы и дисперсной среды (матрицы) для бинарных систем хром-титан и цирконий-ниобий. Установлено, что для обоих данных систем межфазная концентрация уменьшается при уменьшении размера частиц и занимает промежуточное положение между концентрациями в наночастице и матрице.

ГЛАВА IV. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ПОСТРОЕНИЯ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ БИНАРНЫХ СИСТЕМ

4.1. Термодинамический способ расчета наноразмерных диаграмм состояния

4.1.1. Получение основных соотношений для составов объемных фаз в бинарных системах с искривленными границами раздела

Пользуясь аппаратом термодинамики поверхностных и межфазных явлений в многокомпонентных системах, можно вывести достаточно строгие соотношения для составов двух сосуществующих конденсированных фаз в двухкомпонентной наносистеме с искривленной границей раздела в интегральной форме [5].

Для этого воспользуемся условием минимума термодинамического потенциала Гиббса для двухфазной системы, состоящей из 2-х компонентов (рис.3.1). Для случая α - β – равновесия получаются следующие соотношения

$$\frac{\partial g^{(\alpha)}}{\partial x_1^{(\alpha)}} = \frac{\partial g^{(\beta)}}{\partial x_1^{(\beta)}}, \quad (4.1.1)$$

$$g^{(\alpha)} - x_1^{(\alpha)} \frac{\partial g^{(\alpha)}}{\partial x_1^{(\alpha)}} = g^{(\beta)} - x_1^{(\beta)} \frac{\partial g^{(\beta)}}{\partial x_1^{(\beta)}}, \quad (4.1.2)$$

где g – термодинамический потенциал Гиббса,

$x_1^{(\alpha)}$ и $x_1^{(\beta)}$ – мольные доли первого компонента в α и β фазах соответственно.

Частные производные в (4.1.1) и (4.1.2) берутся при $T, P = \text{const}$.

Выбираем поверхность натяжения в качестве разделяющей поверхности. Тогда она разделит поверхностный слой на две части с объемами $v_\alpha^{(\sigma)}$ и $v_\beta^{(\sigma)}$, т.е. $v^{(\sigma)} = v_\alpha^{(\sigma)} + v_\beta^{(\sigma)}$, где $v^{(\sigma)}$ – объем поверхностного слоя. В дальнейшем удобно пользоваться объемными характеристиками, отнесенными к одному молю.

Давление в α и β фазах, соприкасающихся по искривленной границе, в случае использования поверхности натяжения, выражается в виде

$$dP^{(\alpha)} = dP^{(\beta)} + \frac{2}{r} d\sigma - \frac{2}{r^2} d\sigma, \quad (4.1.3)$$

где σ – межфазное натяжение (МН) на границе α и β фаз, зависящее от радиуса кривизны r .

Известно, что диаграммы состояния двухкомпонентных систем, широко используемых на практике – это изобарический разрез зависимостями (T, P, x_i) и строятся они при постоянном давлении. В рассматриваемом случае, когда бинарная система содержит искривленную границу, в уравнениях, которые выражают фазовые равновесия присутствуют два давления $P^{(\alpha)}$ и $P^{(\beta)}$, связанные соотношением (4.1.3). Для построения диаграммы состояния бинарной системы в зависимости от размера зафиксируем давление в макроскопической фазе, т.е. во внешней фазе $P^{(\beta)} = const$ и положим $r = r_0 = const$, т.е. зададим степень дисперсности.

Из соотношений (4.1.1.) и (4.1.2) получается выражение

$$v_2^{(\alpha)} dP^{(\alpha)} - v_2^{(\beta)} dP^{(\beta)} + (s_2^{(\beta)} - s_2^{(\alpha)}) dT = x_1^{(\alpha)} g_{11}^{(\alpha)} dx_1^{(\alpha)} - x_1^{(\beta)} g_{11}^{(\beta)} dx_1^{(\beta)}, \quad (4.1.4)$$

где $s_2^{(\alpha)}$ и $s_2^{(\beta)}$ – молярные парциальные значения энтропии 2-го компонента в α и β фазах,

$v_2^{(\alpha)}$ и $v_2^{(\beta)}$ – молярные парциальные значения объема 2-го компонента в α и β фазах соответственно,

$$g_{11}^{(\alpha)} = \frac{\partial^2 g^{(\alpha)}}{\partial (x_1^{(\alpha)})^2}, \quad g_{11}^{(\beta)} = \frac{\partial^2 g^{(\beta)}}{\partial (x_1^{(\beta)})^2}.$$

Если воспользоваться соотношением (4.1.3) и учесть, что $P^{(\beta)} = const$ и $r = r_0 = const$, то из (4.1.4) получим

$$\frac{2}{r_0} d\sigma = -\frac{s_2^{(\beta)} - s_2^{(\alpha)}}{v_2^{(\alpha)}} dT + \frac{RT}{v_2^{(\alpha)}} d \ln \frac{x_2^{(\beta)}}{x_2^{(\alpha)}}, \quad (4.1.5)$$

где s_2 , v_2 и x_2 во всех фазах зависят от радиуса кривизны r_0 .

При выводе этого уравнения полагалось, что $\mu_i \sim \ln x_i$. В дальнейшем это предположение может быть заменено другим соотношением, где учитывается взаимодействие компонентов в рамках определенных моделей. В данном

приближении все парциальные величины в выражении (4.1.5) можно принять равными таким же величинам, но для чистых компонентов ($s_i \approx s_{0i}$, $u_i \approx u_{0i}$).

После интегрирования (4.1.5), получим

$$x_1^{(\beta)}(r_0) = x_1^{(\alpha)}(r_0) \exp \left[\frac{\bar{s}_{01}^{(\beta)}(r_0) - \bar{s}_{01}^{(\alpha)}(r_0)}{RT} (T - \bar{T}_{01}(r_0)) + \frac{2\bar{v}_{01}^{(\alpha)}(r_0)}{RT} (\sigma(x_1^{(\beta)}, x_1^{(\alpha)}, r_0) - \bar{\sigma}_{01}(r_0)) \right], \quad (4.1.6)$$

где $\bar{v}_{01}(r_0)$, $\bar{s}_{01}(r_0)$, $\bar{\sigma}_{01}(r_0)$, $\bar{T}_{01}(r_0)$ – молярные значения объема, энтропии, межфазного натяжения и температуры α - β – равновесия для чистого первого компонента при температуре \bar{T}_{01} соответственно.

Еще одно соотношение, связывающее составы наночастицы и матрицы в бинарной системе, можно получить, повторяя все предыдущие выкладки для второго компонента. Оно будет иметь вид

$$x_2^{(\beta)}(r_0) = x_2^{(\alpha)}(r_0) \exp \left[\frac{\bar{s}_{02}^{(\beta)}(r_0) - \bar{s}_{02}^{(\alpha)}(r_0)}{RT} (T - \bar{T}_{02}(r_0)) + \frac{2\bar{v}_{02}^{(\alpha)}(r_0)}{RT} (\sigma(x_2^{(\beta)}, x_2^{(\alpha)}, r_0) - \bar{\sigma}_{02}(r_0)) \right]. \quad (4.1.7)$$

Складывая почленно (4.1.6) и (4.1.7) и учитывая условие $x_1 + x_2 = 1$, получим искомое выражение для концентрации первого компонента в наночастице с радиусом поверхности натяжения r_0 при температуре T_2

$$x_1^{(\alpha)}(r_0) = \frac{1 - M}{N - M}, \quad (4.1.8)$$

$$\text{где } N = \exp \left[\frac{2\bar{v}_{01}^{(\alpha)}(r_0)}{RT} (\sigma(x_1^{(\beta)}, x_1^{(\alpha)}, r_0) - \bar{\sigma}_{01}(r_0)) + \frac{\bar{s}_{01}^{(\beta)}(r_0) - \bar{s}_{01}^{(\alpha)}(r_0)}{RT} (T - \bar{T}_{01}(r_0)) \right],$$

$$M = \exp \left[\frac{2\bar{v}_{02}^{(\alpha)}(r_0)}{RT} (\sigma(x_2^{(\beta)}, x_2^{(\alpha)}, r_0) - \bar{\sigma}_{02}(r_0)) + \frac{\bar{s}_{02}^{(\beta)}(r_0) - \bar{s}_{02}^{(\alpha)}(r_0)}{RT} (T - \bar{T}_{02}(r_0)) \right].$$

Для нахождения состава $x_1^{(\beta)}(r_0)$ матрицы с учетом радиуса кривизны можно использовать (4.1.6), где первый множитель выражается в виде (4.1.8).

При $r_0 \rightarrow \infty$, что означает переход к плоской межфазной границе (в дальнейшем нижний индекс «flat»), разделяющей две макроскопические α и β фазы, из (4.1.6), (4.1.7) и (4.1.8) следует:

$$x_{1(\text{flat})}^{(\alpha)} = \frac{1 - \exp[2]}{\exp[1] - \exp[2]}, \quad (4.1.9)$$

$$\text{где } \exp[1] = \exp \left[\frac{\bar{s}_{01(flat)}^{(\beta)}(r_0) - \bar{s}_{01(flat)}^{(\alpha)}(r_0)}{RT} (T - \bar{T}_{01(flat)}) \right],$$

$$\exp[2] = \exp \left[\frac{\bar{s}_{02(flat)}^{(\beta)}(r_0) - \bar{s}_{02(flat)}^{(\alpha)}(r_0)}{RT} (T - \bar{T}_{02(flat)}) \right].$$

Тогда для состава матрицы будем иметь для первого компонента

$$x_{1(flat)}^{(\beta)} = x_{1(flat)}^{(\alpha)} \exp \left[\frac{\bar{s}_{01(flat)}^{(\beta)} - \bar{s}_{01(flat)}^{(\alpha)}}{RT} (T - \bar{T}_{01(flat)}) \right]. \quad (4.1.10)$$

Используя (4.1.9), можно находить концентрацию первого компонента в α -фазе в макроскопическом случае по известным значениям температуры T . А можно поступить иначе, задавая значения $x_{1flat}^{(\alpha)}$, находить значения температуры равновесия α и β фаз. Затем, пользуясь (4.1.10), по известным значениям $x_{1flat}^{(\alpha)}$ можно найти $x_{1flat}^{(\beta)}$ при температуре T .

Изложенное выше означает, что можно строить бинарную диаграмму состояния в макроскопическом случае. В этом случае $x_1^{(\alpha)}(T)$ и $x_1^{(\beta)}(T)$ будут линиями солидуса и ликвидуса в макроскопической бинарной системе. Тогда (4.1.6), (4.1.7) и (4.1.8) также можно использовать для построения размернозависимой фазовой диаграммы состояния. При этом необходимо будет находить зависимости МН σ от параметров $x_1^{(\beta)}(r_0)$, $x_1^{(\alpha)}(r_0)$ и T на межфазной границе наночастицы с матрицей.

Для этого получим еще одну систему уравнений, исходя из условия равновесия наночастицы с межфазным слоем (соответствующие величины отмечены верхним индексом « σ »).

В случае $(\sigma-\alpha)$ -равновесия запишем условия фазового равновесия, аналогичные (4.1.1) и (4.1.2) в виде

$$\frac{\partial g^{(\alpha)}}{\partial x_1^{(\alpha)}} = \frac{\partial g^{(\sigma)}}{\partial x_1^{(\sigma)}}, \quad (4.1.11)$$

$$g^{(\alpha)} - x_1^{(\alpha)} \frac{\partial g^{(\alpha)}}{\partial x_1^{(\alpha)}} = g^{(\sigma)} - x_1^{(\sigma)} \frac{\partial g^{(\sigma)}}{\partial x_1^{(\sigma)}}. \quad (4.1.12)$$

В выражениях (4.1.11) и (4.1.12) частные производные от молярного термодинамического потенциала межфазного слоя $g^{(\sigma)}$ по концентрации $x_1^{(\sigma)}$ можно записать в виде [1]

$$d\left(\frac{\partial g^{(\sigma)}}{\partial x_1^{(\sigma)}}\right) = \frac{\partial v_\alpha^{(\sigma)}}{\partial x_1^{(\sigma)}} dP^{(\alpha)} + \frac{\partial v_\beta^{(\sigma)}}{\partial x_1^{(\sigma)}} dP^{(\beta)} - \frac{\partial s^{(\alpha)}}{\partial x_1^{(\sigma)}} dT - \frac{\partial \omega}{\partial x_1^{(\sigma)}} dT + g_{11}^{(\sigma)} dx_1^{(\sigma)}, \quad (4.1.13)$$

где $v_\beta^{(\sigma)}$ и $v_\alpha^{(\sigma)}$ являются частями среднего молярного объема межфазного слоя. Они располагаются, соответственно, со стороны β и α фаз от поверхности натяжения.

После ряда преобразований и перехода к парциальным величинам из (4.1.11), (4.1.12) и (4.1.13) будем иметь

$$\omega_2 dT = (v_{2\alpha}^{(\sigma)} - v_2^{(\alpha)}) dP^{(\alpha)} + v_{2\beta}^{(\sigma)} dP^{(\beta)} - (s_2^{(\sigma)} - s_2^{(\alpha)}) dT + x_1^{(\alpha)} g_{11}^{(\alpha)} dx_1^{(\alpha)} - x_1^{(\sigma)} g_{11}^{(\sigma)} dx_1^{(\sigma)}, \quad (4.1.14)$$

где $v_{2\alpha}^{(\sigma)}$ и $v_{2\beta}^{(\sigma)}$ – парциальные значения $v_\alpha^{(\sigma)}$ и $v_\beta^{(\sigma)}$ для второго компонента,

$$v_2^{(\sigma)} = v_{2\alpha}^{(\sigma)} + v_{2\beta}^{(\sigma)},$$

ω_2 – парциальное значение молярной поверхности для второго компонента.

Рассмотрим теперь совместно (4.1.14) и (4.1.3) при условии $P^{(\beta)} = const$ и $r = r_0 = const$. В результате будем иметь

$$\tilde{\omega}_{01}(r_0) d\sigma = -\left(s_{01}^{(\sigma)}(r_0) - s_{01}^{(\alpha)}(r_0)\right) dT + RT d \ln \frac{x_1^{(\sigma)}(r_0)}{x_1^{(\alpha)}(r_0)}, \quad (4.1.15)$$

где

$$\tilde{\omega}_{01}(r_0) \equiv \omega_{01}(r_0) \left[1 + \frac{2}{r_0} \left(\frac{v_{01\beta}^{(\sigma)} - s_{01} v_{01}^{(\beta)}}{\omega_{01}} + s_{01} \frac{v_{01}^{(\alpha)}}{\omega_{01}} \right) \right], \quad (4.1.16)$$

$$s_{01} = s_{01}(r_0) = \frac{v_{01}^{(\sigma)}(r) - v_{01}^{(\alpha)}(r)}{v_{01}^{(\beta)}(r) - v_{01}^{(\alpha)}(r)}. \quad (4.1.17)$$

Проинтегрируем (4.1.15) при условии независимости скачка энтропии при $(\sigma-\alpha)$ -переходе для чистого первого компонента слева от $\bar{\sigma}_{01}(r_0)$ до $\sigma(r_0, x_2^{(\sigma)}, x_2^{(\alpha)})$, первое слагаемое в правой части от $x_1^{(\sigma)}(r_0)$, $x_1^{(\alpha)}(r_0)$ до $x_1^{(\sigma)}(r_0) = x_1^{(\alpha)}(r_0) = 1$. При этом следует напомнить, что при $P^{(\beta)} = const$ с изменением T синхронно меняются $x_1^{(\sigma)}(r_0)$ и $x_1^{(\alpha)}(r_0)$ и наоборот.

В результате интегрирования получим

$$\tilde{\omega}_{01} \left[\sigma \left(r_0, x_1^{(\sigma)}(r_0), x_1^{(\alpha)}(r_0) \right) - \bar{\sigma}_{01}(r_0) \right] = - \left(\bar{s}_{01}^{(\sigma)}(r_0) - \bar{s}_{01}^{(\alpha)}(r_0) \right) (T - \bar{T}_{01}(r_0)) + RT \ln \frac{x_1^{(\sigma)}(r_0)}{x_1^{(\alpha)}(r_0)}, \quad (4.1.18)$$

где все величины с верхней чертой берутся при температуре $(\alpha\text{-}\beta\text{-}\sigma)$ – равновесия наночастицы радиуса r_0 с матрицей.

В выражении (4.1.18) все величины относятся к первому компоненту. Повторяя все выкладки, можно получить такое же соотношение, записанное через характеристики 2-го компонента. Оно будет иметь вид

$$\tilde{\omega}_{02} \left[\sigma \left(r_0, x_2^{(\sigma)}(r_0), x_2^{(\alpha)}(r_0) \right) - \bar{\sigma}_{02}(r_0) \right] = - \left(\bar{s}_{02}^{(\sigma)}(r_0) - \bar{s}_{02}^{(\alpha)}(r_0) \right) (T - \bar{T}_{02}(r_0)) + RT \ln \frac{x_2^{(\sigma)}(r_0)}{x_2^{(\alpha)}(r_0)}, \quad (4.1.19)$$

$$s_{02} = s_{02}(r_0) = \frac{\nu_{02}^{(\sigma)}(r) - \nu_{02}^{(\alpha)}(r)}{\nu_{02}^{(\beta)}(r) - \nu_{02}^{(\alpha)}(r)}. \quad (4.1.20)$$

$$\tilde{\omega}_{02}(r_0) \equiv \omega_{02}(r_0) \left[1 + \frac{2}{r_0} \left(\frac{\nu_{02\beta}^{(\sigma)} - s_{02} \nu_{02}^{(\beta)}}{\omega_{02}} + s_{02} \frac{\nu_{02}^{(\alpha)}}{\omega_{02}} \right) \right], \quad (4.1.21)$$

Следуя [5, 105], можно показать, что для частиц сферической формы имеет место соотношение

$$\frac{\nu_{0i\beta}^{(\sigma)} - s_{0i} \nu_{0i}^{(\beta)}}{\omega_{0i}} = \delta_{0i} \left(1 + \frac{\delta_{0i}}{r_0} + \frac{1}{3} \left(\frac{\delta_{0i}}{r_0} \right)^2 \right), \quad (4.1.22)$$

где δ_{0i} – параметр Толмена для чистого i -го компонента.

Для того, чтобы определить параметр Толмена δ , введем в рассмотрение дополнительную разделяющую поверхность. Выберем в качестве такой поверхности – эквимолекулярную разделяющую поверхность r_e . Эти две поверхности связаны через параметр Толмена соотношением $\delta = r_e - r$.

Решая совместно (4.1.18) и (4.1.19) с учетом (4.1.16), (4.1.20) и (4.1.22), будем иметь выражение для концентрации первого компонента в наночастице в виде

$$x_1^{(\alpha)}(r_0) = \frac{1 - \exp\{2\}}{\exp\{1\} - \exp\{2\}}, \quad (4.1.23)$$

где $\exp\{1\} = \exp \left\{ \frac{\bar{s}_{01}^{(\sigma)} - \bar{s}_{01}^{(\alpha)}}{RT} [T - \bar{T}_{01}(r_0)] + \frac{\tilde{\omega}_{01}}{RT} \left[\sigma \left(r_0, x_1^{(\sigma)}(r_0), x_1^{(\alpha)}(r_0) \right) - \bar{\sigma}_{01}(r_0) \right] \right\}$,

$$\exp\{2\} = \exp\left\{\frac{\tilde{\omega}_{02}}{RT}\left[\frac{\bar{s}_{02}^{(\sigma)} - \bar{s}_{02}^{(\alpha)}}{RT}[T - \bar{T}_{02}(r_0)] + \sigma(r_0, x_2^{(\sigma)}(r_0), x_2^{(\alpha)}(r_0)) - \bar{\sigma}_{02}(r_0)\right]\right\}.$$

$$x_1^{(\sigma)}(r_0) = x_1^{(\alpha)}(r_0) \exp\left\{\frac{\bar{s}_{01}^{(\sigma)}(r_0) - \bar{s}_{01}^{(\alpha)}(r_0)}{RT}[T - \bar{T}_{01}(r_0)] + \frac{\tilde{\omega}_{01}}{RT}\left[\sigma(r_0, x_1^{(\sigma)}, x_1^{(\alpha)}) - \bar{\sigma}_{01}(r_0)\right]\right\}. \quad (4.1.24)$$

При $r_0 \rightarrow \infty$ из (4.1.18) и (4.1.19) следует уравнение, внешне совпадающее с известным уравнением Батлера-Жуховицкого

$$\sigma_{(flat)}(x_{i(flat)}^{(\alpha)}, x_{i(flat)}^{(\beta)}, T) = \sigma_{oi(flat)}(T) + \frac{RT}{\omega_{oi(flat)}(T)} \ln \frac{x_{i(flat)}^{(\sigma)}}{x_{i(flat)}^{(\alpha)}}. \quad (4.1.25)$$

Из совместного решения в численном виде выражений (4.1.8) и (4.1.23) можно найти значения σ при разных значениях температуры для r_0 . По этим значениям $\sigma(T)$ по формуле (4.1.8) и (4.1.23) можно найти численные значения $x_1^{(\alpha)}$ в зависимости от температуры T для заданного значения радиуса кривизны r_0 . Совокупность значений $x_1^{(\alpha)}(T)$ будут определять линию солидуса на размернозависимой диаграмме состояния с учетом степени дисперсности, определяемой по размеру наночастицы.

По известным значениям $x_1^{(\alpha)}(T)$ можно вычислить значения $x_1^{(\beta)}(T)$ для заданного значения r_0 , пользуясь соотношением (4.1.6). Совокупности точек $x_1^{(\beta)}$ для разных значений T определяют линию ликвидуса размернозависимой диаграммы состояния в бинарной системе.

С помощью соотношения (4.1.24) можно рассчитать концентрацию 1-го компонента в бинарной системе для межфазной границы раздела наночастица сферической формы (r_0 – радиус кривизны) – матрица.

4.1.2. Размерные зависимости молярной поверхности, объема и энтропии при фазовых переходах

Для того, чтобы выполнить численные расчеты по полученным соотношениям необходимо иметь выражения, которые позволяют учесть размерные зависимости молярного объема $v_{0i}^{(\alpha)}(r_0)$, молярной поверхности $\omega_{0i}(r_0)$,

скачков энтропии $\Delta \bar{s}_{0i}^{(\alpha \rightarrow \beta)}(r_0) = \bar{s}_{0i}^{(\beta)}(r_0) - \bar{s}_{0i}^{(\alpha)}(r_0)$ и $\Delta \bar{s}_{0i}^{(\alpha \rightarrow \sigma)}(r_0) = \bar{s}_{0i}^{(\sigma)}(r_0) - \bar{s}_{0i}^{(\alpha)}(r_0)$ для чистого i -го компонента.

Рассмотрим зависимости $v_{0i}^{(\alpha)}$ и ω_{0i} от радиуса кривизны r_0 . Проведем разложение в ряд по величине $1/v_{0i}^{(\alpha)} \equiv \bar{\rho}_{0i}(r_0)$. Заметим, что величина $\bar{s}_{0i}(r_0)$ по смыслу является плотностью частиц в расчете на моль. Для этой величины можно записать [26, 39]

$$\bar{s}_{0i}^{(\alpha)}(r) = \bar{s}_{0i(flat)}^{(\alpha)}(r) + \left. \frac{\partial \bar{s}_{0i}^{(\alpha)}(r)}{\partial (1/r)} \right|_{r=0} \cdot \frac{1}{r} + \dots, \quad (4.1.26)$$

где

$$\left. \frac{\partial \bar{s}_{0i}^{(\alpha)}(r)}{\partial (1/r)} \right|_{r=0} = \frac{2\sigma_{0i(flat)} \left(s_{0i(flat)}^{(\alpha)} \right)^2 \chi_{0i(flat)}^{(\alpha)}}{s_{0i(flat)}^{(\alpha)} - s_{0i(flat)}^{(\beta)}}, \quad (4.1.27)$$

$\sigma_{0i(flat)}$ – МН на границе α и β фаз,

$\chi_{0i(flat)}^{(\alpha)}$ – изотермическая сжимаемость при $r \rightarrow \infty$ для чистого i -го компонента.

В результате получаем для размерной зависимости молярного объема чистого первого компонента наночастицы

$$v_{01}^{(\alpha)}(r) = v_{01(flat)}^{(\alpha)} + \left(1 + \frac{2\chi_{01(flat)}^{(\alpha)} v_{01(flat)}^{(\beta)} \sigma_{0i(flat)}}{r \left(v_{01(flat)}^{(\beta)} - v_{01(flat)}^{(\alpha)} \right)} \right), \quad (4.1.28)$$

где нижний индекс «*flat*» означает принадлежность соответствующей величины к макроскопической фазе.

Молярная поверхность может быть определена в виде [5]

$$\omega_{0i} = \frac{N_A^{1/3} \left(v_{0i}^{(\sigma)} \right)^{2/3}}{n_{0i}}, \quad (4.1.29)$$

где N_A – число Авогадро.

Для величины $v_{0i}^{(\sigma)}$ можно использовать выражение [5]

$$\bar{\rho}_{0i}^{(\sigma)} = \frac{1}{v_{0i}^{(\sigma)}} \approx \frac{\bar{\rho}_{0i}^{(\alpha)} \tau_{0i}^{(\alpha)} + \bar{\rho}_{0i}^{(\beta)} \tau_{0i}^{(\beta)}}{\tau_{0i}^{(\alpha)} + \tau_{0i}^{(\beta)}}, \quad (4.1.30)$$

где $\tau_{0i}^{(\sigma)} = \tau_{0i}^{(\alpha)} + \tau_{0i}^{(\beta)}$ – толщина межфазного слоя на границе α и β фаз.

Принимая во внимание, что $\tau_{0i} = (\bar{\rho}_{0i})^{-1/3}$ для каждой фазы, будем иметь для молярного объема межфазного слоя

$$v_{0i}^{(\sigma)} \approx \frac{(v_{0i}^{(\alpha)})^{1/3} + (v_{0i}^{(\beta)})^{1/3}}{(v_{0i}^{(\alpha)})^{2/3} + (v_{0i}^{(\beta)})^{2/3}} (v_{0i}^{(\alpha)} v_{0i}^{(\beta)})^{2/3}. \quad (4.1.31)$$

Для величины $v_{0i}^{(\beta)}(r)$ можно использовать выражение, аналогичное (4.1.28) и найти значения ω_{0i} в зависимости от r по формуле (4.1.29).

Приведенные выше зависимости молярного объема от радиуса кривизны позволяют вычислить значения безразмерного параметра $\rho_{0i} = \frac{v_{0i}^{(\sigma)} - v_{0i}^{(\alpha)}}{v_{0i}^{(\beta)} - v_{0i}^{(\alpha)}}$ при соответствующих значениях r . Расчеты показывают, что ρ_{0i} слабо зависит от кривизны и можно полагать $\rho_{0i}(r) \approx \rho_{0i(flat)} = \frac{v_{0i(flat)}^{(\sigma)} - v_{0i(flat)}^{(\alpha)}}{v_{0i(flat)}^{(\beta)} - v_{0i(flat)}^{(\alpha)}}$. Расчет для границы твердое тело– жидкость дал результат $\rho_{0i(flat)} \approx 1/2$.

Рассмотрим зависимости $\Delta \bar{s}_{0i}^{(\alpha \rightarrow \beta)}$ и $\Delta \bar{s}_{0i}^{(\alpha \rightarrow \sigma)}$ от радиуса кривизны r . Для $\Delta \bar{s}_{0i}^{(\alpha \rightarrow \beta)}(r)$ можно использовать выражения, известные из литературы, в частности, полученные в работе [107].

Получим выражение для $\Delta \bar{s}_{0i}^{(\alpha \rightarrow \beta)}(r)$ в рамках используемого нами подхода. Из (4.1.4) при $r = r_0 = const$ будем иметь

$$\bar{s}_{0i}^{(\beta)}(r_0) - \bar{s}_{0i}^{(\alpha)}(r_0) = (\bar{v}_{0i}^{(\beta)}(r_0) - \bar{v}_{0i}^{(\alpha)}(r_0)) \left(\frac{dP^{(\beta)}}{dT} \right)_{r_0} - \frac{2\sigma_{0i}^{(\alpha)}(r_0)}{r_0} \left(\frac{d\sigma}{dT} \right)_{r_0}. \quad (4.1.32)$$

В первом приближении можно принять

$$\left(\frac{dP^{(\beta)}}{dT} \right)_{r_0} \approx \left(\frac{dP^{(\beta)}}{dT} \right)_{(flat)} = \frac{s_{0i(flat)}^{(\beta)} - s_{0i(flat)}^{(\alpha)}}{v_{0i(flat)}^{(\beta)} - v_{0i(flat)}^{(\alpha)}}.$$

Для расчета температурного коэффициента МН на искривленной границе $(d\sigma/dT)_{r_0}$ можно использовать выражение, полученное в работе [106], которое имеет вид

$$\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_{r_0} = \frac{(d\sigma/dT)^*}{1 + \frac{2\delta}{r} \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2}\right)}, \quad (4.1.33)$$

где $(d\sigma/dT)^* \approx (d\sigma/dT)_{(flat)}$.

Для более удобного описания опустим в последующих выражениях индекс «*flat*», не забывая о принадлежности соответствующих величин к плоской границе раздела. В таком случае будем иметь

$$s_{0i}^{(\beta)} - s_{0i}^{(\alpha)} \approx \frac{\bar{v}_{0i}^{(\beta)}(r_0) - \bar{v}_{0i}^{(\alpha)}(r_0)}{\nu_{0i}^{(\beta)} - \nu_{0i}^{(\alpha)}} \left(\bar{s}_{0i}^{(\beta)} - \bar{s}_{0i}^{(\alpha)} \right) - \frac{2\nu_{0i}^{(\alpha)}(r_0)}{r_0} \cdot \frac{d\sigma_{0i}}{dT} \cdot \left(1 + \frac{2\delta_{0i}}{r} \left(1 + \frac{\delta_{0i}}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta_{0i}^2}{r^2} \right) \right), \quad (4.1.34)$$

где

$$\begin{aligned} \frac{\bar{v}_{0i}^{(\beta)}(r_0) - \bar{v}_{0i}^{(\alpha)}(r_0)}{\nu_{0i}^{(\beta)} - \nu_{0i}^{(\alpha)}} &\approx \frac{2\sigma_{0i}}{\left(s_{0i}^{(\alpha)} - s_{0i}^{(\beta)}\right)^2} \times \\ &\left(s_{0i}^{(\alpha)} \right)^2 \chi_{0i}^{(\alpha)} - \left(s_{0i}^{(\beta)} \right)^2 \chi_{0i}^{(\beta)} \quad . \quad (4.1.35) \\ &\left[1 + \frac{2\sigma_{0i}}{s_{0i}^{(\alpha)} - s_{0i}^{(\beta)}} \cdot \frac{\chi_{0i}^{(\alpha)} s_{0i}^{(\alpha)} + \chi_{0i}^{(\beta)} s_{0i}^{(\beta)}}{r} \left(1 + \frac{2\sigma_{0i} s_{0i}^{(\alpha)} s_{0i}^{(\beta)}}{s_{0i}^{(\alpha)} - s_{0i}^{(\beta)}} \cdot \frac{\chi_{0i}^{(\alpha)} \chi_{0i}^{(\beta)}}{\chi_{0i}^{(\alpha)} s_{0i}^{(\alpha)} + \chi_{0i}^{(\beta)} s_{0i}^{(\beta)}} \right) \right] \end{aligned}$$

Для установления зависимости $\Delta \bar{s}_{0i}^{(\alpha \rightarrow \sigma)}(r)$ воспользуемся следующим соотношением, справедливым для однокомпонентной системы с заданной степенью дисперсности [5]

$$\begin{aligned} \omega_{0i} \left(\frac{d\sigma_{0i}}{dT} \right)_{r_0} &= \Delta s_{0i}^{(\alpha \rightarrow \beta)}(r_0) \frac{\Delta \nu_{0i}^{(\alpha \rightarrow \sigma)}(r_0)}{\Delta \nu_{0i}^{(\alpha \rightarrow \beta)}(r_0) - \nu_{0i}^{(\beta)}(r_0)} - \\ \Delta s_{0i}^{(\alpha \rightarrow \sigma)}(r_0) &\left(\frac{\Delta \nu_{0i}^{(\alpha \rightarrow \sigma)}(r_0) - \nu_{0i\beta}^{(\sigma)}(r_0)}{\Delta \nu_{0i}^{(\alpha \rightarrow \beta)}(r_0) - \nu_{0i}^{(\beta)}(r_0)} - \nu_{0i\beta}^{(\sigma)}(r_0) \right) \left(\frac{dP_{0i}^{(\beta)}}{dT} \right)_{r_0}, \quad (4.1.36) \end{aligned}$$

где $\Delta s_{0i}^{(\alpha \rightarrow \sigma)}(r_0) = s_{0i}^{(\sigma)}(r_0) - s_{0i}^{(\alpha)}(r_0)$,

$$\Delta s_{0i}^{(\alpha \rightarrow \beta)}(r_0) = s_{0i}^{(\beta)}(r_0) - s_{0i}^{(\alpha)}(r_0),$$

$$\Delta \nu_{0i}^{(\alpha \rightarrow \sigma)}(r_0) = \nu_{0i}^{(\sigma)}(r_0) - \nu_{0i}^{(\alpha)}(r_0),$$

$$\Delta \nu_{0i}^{(\alpha \rightarrow \beta)}(r_0) = \nu_{0i}^{(\beta)}(r_0) - \nu_{0i}^{(\alpha)}(r_0).$$

Полагая, что $\Delta \nu_{0i}^{(\alpha \rightarrow \beta)}(r_0) / \Delta s_{0i}^{(\alpha \rightarrow \beta)}(r_0) \approx \left(\Delta \nu_{0i}^{(\alpha \rightarrow \beta)} / \Delta s_{0i}^{(\alpha \rightarrow \beta)} \right)_{(flat)}$, получаем

приближенное выражение для искомой величины

$$s_{0i}^{(\sigma)} - s_{0i}^{(\alpha)} \approx \Delta s_{0i}^{(\alpha \rightarrow \beta)}(r_0) \frac{\Delta v_{0i}^{(\alpha \rightarrow \sigma)}}{\Delta v_{0i}^{(\alpha \rightarrow \beta)}} - \frac{\omega_{0i}(r_0)}{1 + \frac{2\delta_{0i}}{r} \left(1 + \frac{\delta_{0i}}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta_{0i}^2}{r^2}\right)} \cdot \left(\frac{d\sigma_{0i}}{dT}\right)_{(flat)}. \quad (4.1.37)$$

Параметр Толмена δ_{0i} , который входит в полученные выше соотношения, имеет отношение к границе раздела двух конденсированных фаз i -го компонента и может быть рассчитан по методике, предложенной в [108].

4.1.3. Учет размерного фактора при нахождении температуры равновесия и межфазного натяжения в изобарных условиях

Зависимость σ от r (r – радиус ПН частицы сферической формы) наиболее часто рассчитывается с использованием ДифУ (ГТКБ) [5]

$$\frac{1}{\sigma} \left(\frac{d\sigma}{dr}\right)_T = \frac{\frac{2\delta}{r^2} \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2}\right)}{1 + \frac{2\delta}{r} \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2}\right)}. \quad (4.1.38)$$

Нетрудно видеть, что при этом используется условие $T = \text{const}$. В уравнениях (4.1.8) и (4.1.24) имеются значения межфазного натяжения чистых компонентов в зависимости от радиуса кривизны при условии, что $P^{(\beta)} = \text{const}$. Данные уравнения позволяют строить диаграммы состояния бинарных систем с учетом размерного эффекта.

При проведении численных расчетов этих величин, следуя [109], можно получить следующее дифференциальное уравнение, справедливое при условии постоянства давления в β -фазе. Оно будет иметь вид

$$\frac{1}{\sigma_{0i}} \left(\frac{d\sigma}{dr}\right)_{P^{(\beta)}} = \frac{\frac{2\delta_{0i}}{r_0^2} \left(1 + \frac{\delta_{0i}}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta_{0i}^2}{r_0^2} + \frac{v_{0i}^{(\alpha)}}{\delta_{0i} (s_{0i}^{(\beta)} - s_{0i}^{(\alpha)})} \left(\frac{d\sigma_{0i}}{dT}\right)^*\right)}{1 + \frac{2\delta_{0i}}{r} \left(1 + \frac{\delta_{0i}}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta_{0i}^2}{r_0^2} + \frac{v_{0i}^{(\alpha)}}{\delta_{0i} (s_{0i}^{(\beta)} - s_{0i}^{(\alpha)})} \left(\frac{d\sigma_{0i}}{dT}\right)^*\right)}, \quad (4.1.39)$$

где

$$\left(\frac{d\sigma_{0i}}{dT}\right)_{r_0} = \frac{s_{0i}^{(\beta)} - s_{0i}^{(\alpha)}}{\omega_{0i}} \left(\frac{v_{0i}^{(\sigma)} - v_{0i}^{(\alpha)}}{v_{0i}^{(\beta)} - v_{0i}^{(\alpha)}} - \frac{s_{0i}^{(\sigma)} - s_{0i}^{(\alpha)}}{s_{0i}^{(\beta)} - s_{0i}^{(\alpha)}} \right). \quad (4.1.40)$$

Уравнение (4.1.40) является аналогом уравнения ГТКБ при условии, что давление $P_{0i} = const$. Интегрирование (4.1.40) можно провести в различных приближениях. Например, предположить, что параметр Толмена δ не зависит от r и от последнего слагаемого в числителе и знаменателе (4.1.39), то есть принимаем допущение

$$\frac{v_{0i}^{(\alpha)}(r_0)}{\delta_{0i}(r_0)(s_{0i}^{(\beta)}(r_0) - s_{0i}^{(\alpha)}(r_0))} \left(\frac{d\sigma_{0i}}{dT} \right)^* \approx \frac{v_{0i}^{(\alpha)}(flat)}{\delta_{0i}(flat)(s_{0i}^{(\beta)}(flat) - s_{0i}^{(\alpha)}(flat))} \left(\frac{d\sigma_{0i}}{dT} \right)_{(flat)}. \quad (4.1.41)$$

При таком подходе после интегрирования будем иметь

$$\sigma_{0i}(r) = A_{0i} \sigma_{0i}(flat) r_0 \frac{\exp \left[B_{0i} \operatorname{arctg} \left(\frac{2r_0 + \delta_{0i} b_{0i}}{\delta_{0i} \sqrt{4c_{0i} - b_{0i}^2}} \right) \right]}{(r_{0i} + a_{0i} \delta_{0i})^{m_{0i}} (r^2 + b_{0i} \delta_{0i} r_0 + c_{0i} \delta_{0i}^2)^{n_{0i}}}, \quad (4.1.42)$$

где $A_{0i} = \exp[-B_{0i} \operatorname{arctg}(\infty)]$,

$$B_{0i} = \frac{(2a_{0i}c_{0i} + b_{0i}c_{0i} - a_{0i}b_{0i}^2) \sqrt{4c_{0i} - b_{0i}^2}}{a_{0i}^2 - a_{0i}b_{0i} + c_{0i}},$$

$$m_{0i} = \frac{a_{0i}^2}{a_{0i}^2 - a_{0i}b_{0i} + c_{0i}},$$

$$n_{0i} = \frac{c_{0i} - a_{0i}b_{0i}}{2(a_{0i}^2 - a_{0i}b_{0i} + c_{0i})}.$$

Величины a_{0i} , b_{0i} и c_{0i} находятся из системы уравнений

$$\left. \begin{aligned} a_{0i} + b_{0i} &= 2d_{0i} \\ c_{0i} + a_{0i}b_{0i} &= 2 \\ a_{0i}c_{0i} &= 2/3 \end{aligned} \right\}, \quad (4.1.43)$$

где $d_{0i} = 1 + \frac{\Delta\delta_{0i}}{\delta_{0i}}$,

$$\Delta\delta_{0i} = \frac{v_{0i}^{(\alpha)}(flat)}{\Delta\bar{H}_{0i}(flat)} \left(\frac{d\sigma_{0i}}{dT} \right)_{(flat)},$$

$\Delta\bar{H}_{0i}(flat)$ – теплота фазового (α - β) перехода при $r_0 = \infty$.

В соотношениях (4.1.8) и (4.1.23) присутствует температура (α - β) равновесия однокомпонентной наночастицы с радиусом кривизны $r = r_0$ при $P^{(\beta)} = const$. Она может быть рассчитана из исходных соотношений (4.1.4) и (4.1.14). Так, из (4.1.4) можно получить [108]

$$\frac{s_{0i}^{(\beta)} - s_{0i}^{(\alpha)}}{v_{0i}^{(\alpha)}} dT = -d\left(\frac{\sigma_{0i}}{r}\right). \quad (4.1.44)$$

Если считать не зависящими от размера скачок энтропии при $(\alpha-\beta)$ переходе, молярный объем и межфазное натяжение, то из (4.1.44) получаем известную формулу Томсона [5]

$$\bar{T}_{0i}(r_0) = \bar{T}_{0i(flat)} \left(1 - \frac{2\bar{\sigma}_{0i(flat)} \bar{v}_{0i(flat)}^{(\alpha)}}{\Delta \bar{H}_{0i(flat)} \cdot r} \right). \quad (4.1.45)$$

Если сохранить независимость $\Delta S_{0i}^{(\alpha \rightarrow \beta)}$ и $v_{0i}^{(\alpha)}$ от r_0 и учесть размерную зависимость $\sigma_{0i}(r_0)$, то будем иметь

$$\bar{T}_{0i}(r_0) = \bar{T}_{0i(flat)} \left(1 - \frac{2v_{0i(flat)}^{(\alpha)} \sigma_{0i(flat)}}{\Delta \bar{H}_{0i(flat)}} A_0 r \frac{\exp \left[B_{0i} \arctg \left(\frac{2r_0 + \delta_{0i} b_{0i}}{\delta_{0i} \sqrt{4c_{0i} - b_{0i}^2}} \right) \right]}{(r_{0i} + a_{0i} \delta_{0i})^m (r_0^2 + b_{0i} \delta_{0i} r_0 + c_{0i} \delta_{0i}^2)^n} \right). \quad (4.1.46)$$

Другие более точные выражения для $\bar{T}_{0i}(r_0)$ приведены в работе [40], где учитываются зависимости $\Delta S_{0i}^{(\alpha \rightarrow \beta)}$ и $v_{0i}^{(\alpha)}$ от r .

4.2. Численные расчеты термодинамических характеристик бинарных систем и построение макроскопических диаграмм состояния

Очень интересной для исследования является бинарная система алюминий-индий, которая относится к бинарным системам с расслаиванием в жидком состоянии (рис.4.1). На основе таких металлических систем могут быть получены материалы с высокими антифрикционными свойствами [112], что делает их очень привлекательными для изучения.

Экспериментальная фазовая диаграмма бинарной системы Al-In характеризуется отсутствием соединений. Она интересна тем, что на ней имеется довольно широкий интервал несмешиваемости. В такой системе имеет место монотектическая реакция при концентрации индия $x_{In}=5\text{ат.}\%$ при температуре 637°C . Максимальная критическая температура, при которой еще протекает

расплаивание, составляет 945°C [47]. Критическая точка бинодальной кривой расслоения жидкости соответствует $T=830^\circ\text{C}$ и $x_{In}=40$ ат.%. Растворимость In в Al составляет по массе 0,085% при температуре 560°C и 0,17% In при монотектической температуре [111].

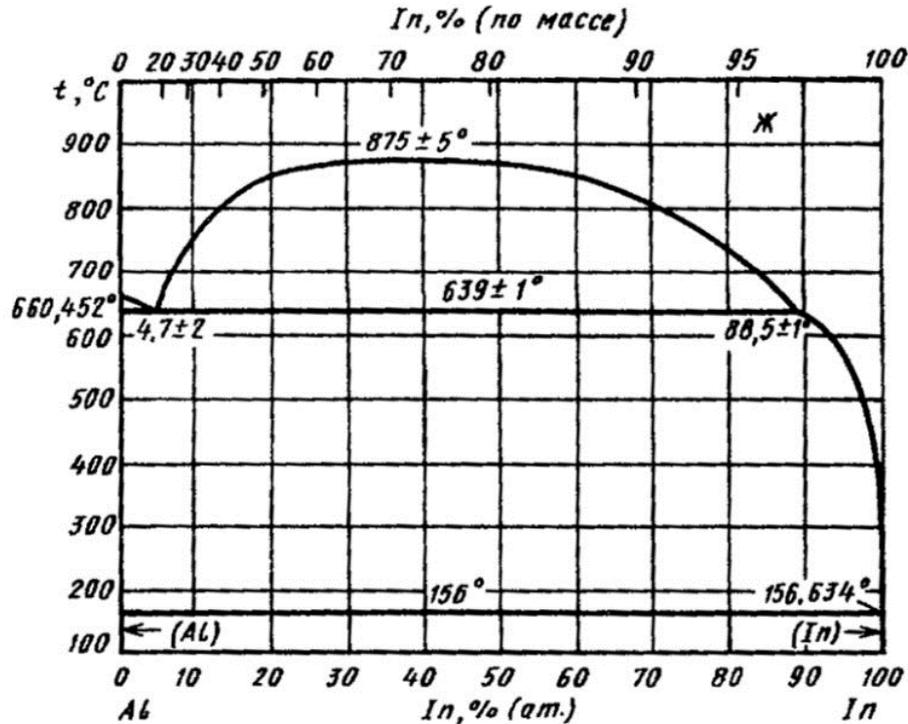


Рисунок 4.1. – Фазовая диаграмма системы Al-In [109]

Таблица 4.1 – Входные данные для проведения расчета диаграммы состояния в системе Al-In

параметр	компоненты системы (1-2)	
	Al	In
T_{0i} , К	939	430
$\Delta S_{0i}^{(\alpha \rightarrow \beta)}$, Дж/(моль · К)	$10,8 \cdot 10^7$	$22,9 \cdot 10^7$
σ_{0i} , мДж/м ²	151 [112]	45 [112]
v_i , см ³ /моль	10,0 [102]	15,7 [102]
ω_{0i} , см ²	$3,919863 \cdot 10^8$ (расчет)	$5,295058 \cdot 10^8$ (расчет)
$d\sigma_{0i}/dT$, мДж/(м ² · К)	-0,19 [112]	-0,11 [112]
α , К ⁻¹	$24,58 \cdot 10^{-6}$ [102]	$33 \cdot 10^{-6}$ [102]
δ_{0i} см	$0,0158 \cdot 10^{-7}$ (расчет)	$0,0162 \cdot 10^{-7}$ (расчет)

По полученным формулам (4.1.7) и (4.1.23) были проведены расчеты по составу сосуществующих фаз на всем концентрационном интервале с использованием входных данных, приведенных в таблице 4.1. Построенная диаграмма состояния бинарной системы Al-In представлена на рис. 4.2. При сравнении экспериментальной и расчетной диаграмм состояния погрешность составила ~2%.

На данном рисунке мы также привели данные, имеющиеся в литературе по макроскопической системе Al-In. Как видно из рисунка 4.2. наши расчеты (линия 1) достаточно хорошо совпадают с диаграммой состояния, построенной Мюреем [113] (линия 3). Погрешность составляет ~2%. Диаграммы состояния авторов [114] и [93] (линии 2 и 4) лежат немного ниже и погрешность в данном случае составляет ~4,6% и 4,3%.

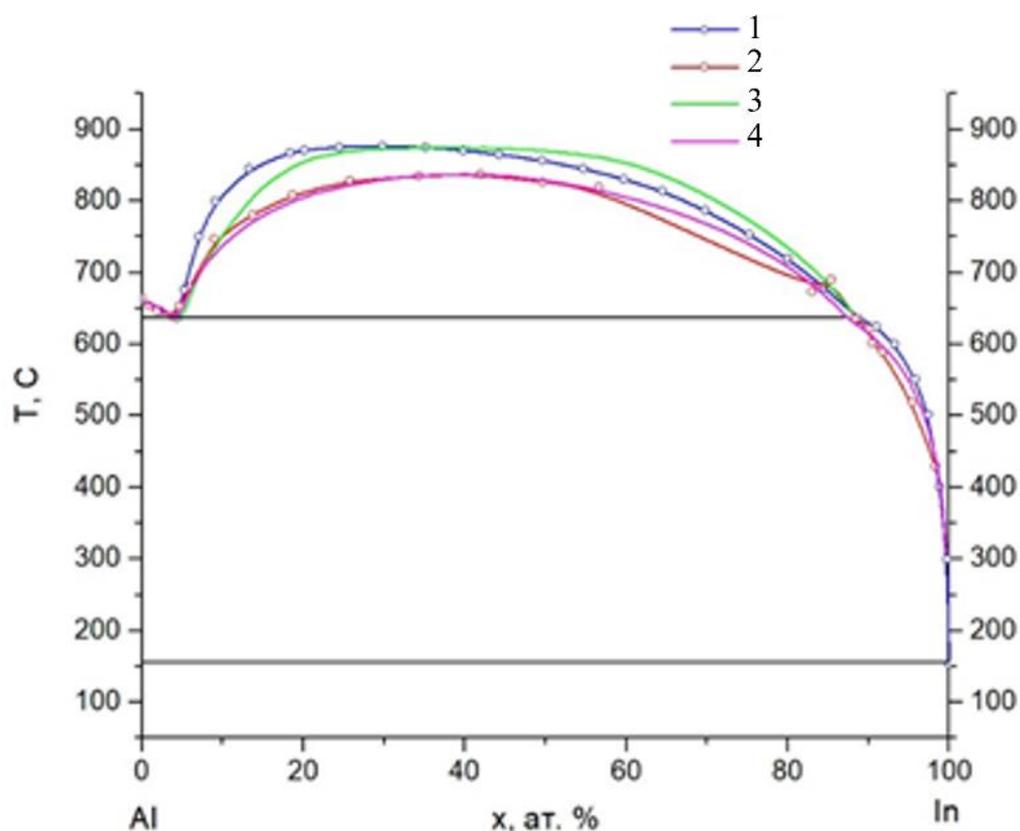


Рисунок 4.2. – Фазовая диаграмма системы Al-In
(1-наши расчеты, 2-[114], 3-[113], 4-[93])

Нами также были проведены расчеты диаграммы состояния Ag-Bi, которая относится к системам эвтектического типа с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии (рис.4.3). Эвтектика $ж \leftrightarrow (Ag) + (Bi)$ достигается при температуре $T=262,5^{\circ}\text{C}$ и содержит $x_{Bi}=95,3$ ат.%. Bi. Максимальная растворимость Bi в Ag достигает 2,81 ат.% при температуре 600°C и не превышает 0,83 ат.% при температуре эвтектики.

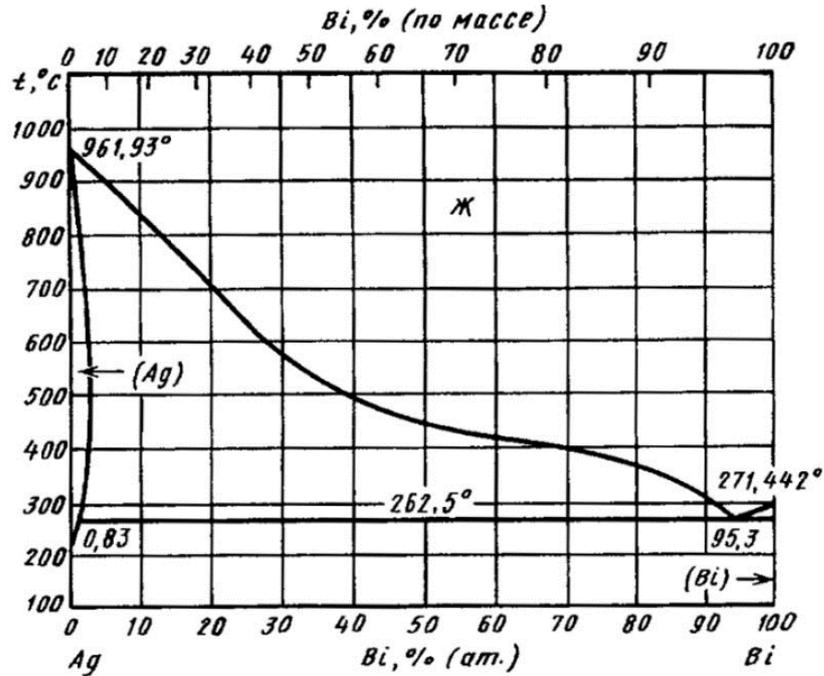


Рисунок 4.3. – Фазовая диаграмма системы Ag-Bi [110]

Таблица 4.2 – Входные данные для проведения расчета диаграммы состояния в системе Ag-Bi

параметр	компоненты системы (1-2)	
	Ag	Bi
T_{0i}, K	1235	544,5
$\Delta S_{0i}^{(\alpha \rightarrow \beta)}, \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$	10,7	20,79
$\sigma_{0i}, \text{мДж}/\text{м}^2$	181 [46]	74 [46]
$v_i, \text{см}^3/\text{моль}$	10,3 [46]	21,3 [46]
$\omega_{0i}, \text{см}^2$	$3,997874 \cdot 10^8$ (расчет)	$6,489193 \cdot 10^8$ (расчет)
$d\sigma_{0i}/dT, \text{мДж}/\text{м}^2 \cdot \text{K}$	-0,21 [46]	-0,13
α, K^{-1}	$19,5 \cdot 10^{-6}$ [34]	$13,4 \cdot 10^{-6}$ [34]
$\delta_{0i}, \text{см}$	$0,0158 \cdot 10^{-7}$ (расчет)	$0,0176 \cdot 10^{-7}$ (расчет)

С помощью входных данных (таблица 4.2) и полученных формул, была построена диаграмма состояния для данной системы. Результат представлен на рисунке 4.4., где также приведена экспериментальная диаграмма. Наблюдается полное совпадение с экспериментальной диаграммой.

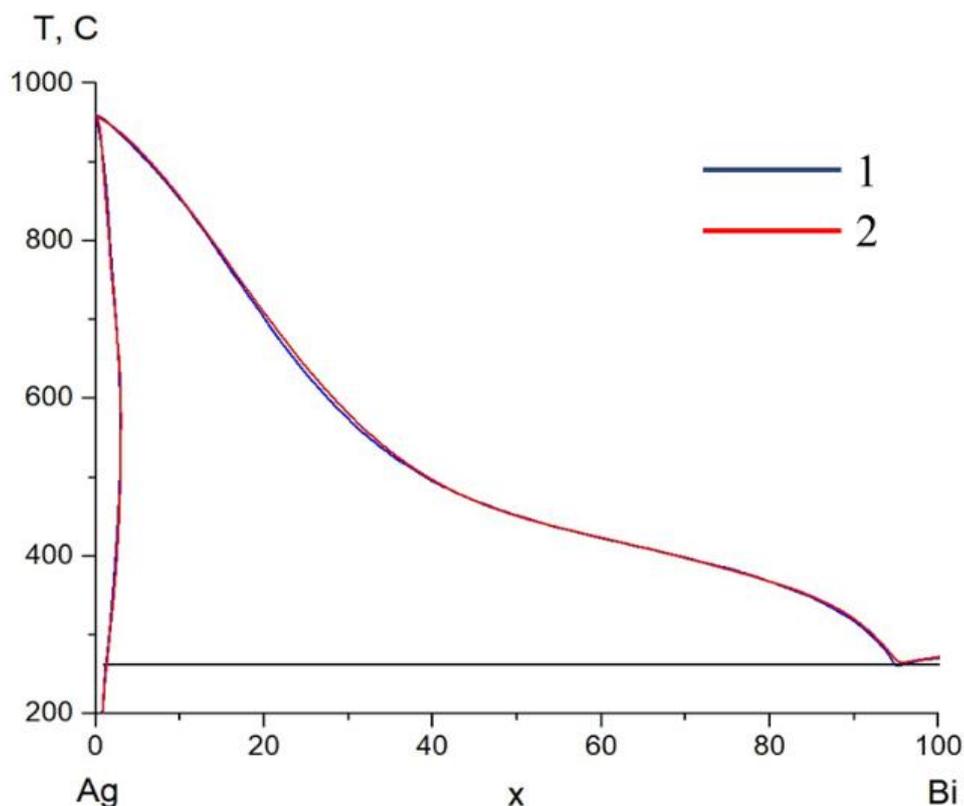


Рисунок 4.4. – Фазовая диаграмма системы Ag-Vi
(1-[110-], 2-наши расчеты)

Пользуясь предложенным методом расчета размернозависимых диаграмм состояния, нами были рассчитаны для системы Mo-Ru кривые растворимости молибдена и рутения в твердом состоянии с учетом наноразмерных эффектов. Кривые растворимости Ru в Mo и Mo в Ru показаны на рис.4.5 красной и синей линией соответственно. Эта система представляет интерес для ядерной энергетики. Молибден также имеет весьма широкое применение. Так, его добавляют в состав стали наряду с другими элементами. Он делает сплавы железа и углерода более прочными и повышает их сопротивляемость износу. Молибден и его сплавы имеют

высокий модуль упругости, малый температурный коэффициент расширения, хорошую термостойкость и малое сечение захвата тепловых нейтронов.

Расчеты проводились с учетом размерных зависимостей индивидуальных характеристик металлов и параметров межчастичных взаимодействий в фазах. В таблице 4.3. приведены входные данные, необходимые для расчетов.

Объемы в случаях нестабильных модификаций определялись с использованием коэффициентов упаковок для ОЦК структуры (Mo) $\eta = 0,68$ и для ГПУ структуры (Ru) $\eta = 0,74$ [117]. При расчете значений молярных площадей, были использованы соотношения, выражающие их связь с молярными объема в межфазном слое, предложенные авторами [5]. Их рассчитанные значения также представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Входные данные для расчета размерной зависимости растворимости в системе Mo-Ru

Параметр	Mo	Ru
молярный объем ν , см ³ /моль	9,4 [112]	8,4 [112]
молярная площадь, см ²	$23,628 \cdot 10^7$	$21,729 \cdot 10^7$
коэффициент теплового объемного расширения α_V, K^{-1}	$50 \cdot 10^{-6}$ [115]	$55 \cdot 10^{-6}$ [115]
межфазное натяжение σ , мДж/м ²	464	289
температурный коэффициент межфазного натяжения $d\sigma/dT$, мДж/(м ² K)	0.0303 [116]	0.0476 [116]

Для вычисления σ на плоской границе были использованы соотношения, предложенные в работе [112]. Рассчитанные значения σ для молибдена и рутения приведены в таблице 4.3. При расчетах данной величины необходимо было знать температурные коэффициенты межфазного натяжения для границы твердое тело-жидкость. Они были равны 0,0476 для рутения и 0,0303 для молибдена. Такие же положительные значения коэффициентов, полученные с помощью

термодинамического подобия при фазовых переходах кристалл-жидкость, использовались авторами [118]. Необходимо отметить, что при повышении температуры знак этого коэффициента меняется с положительного на отрицательный, так как при росте T увеличивается амплитуда колебаний атомов.

Для расчета параметра Толмена на плоской границе твердое тело-жидкость была использована методика, предложенная в работе [119]. Так, для Мо было получено значение $\delta_{01} = 0.0347 \cdot 10^{-7}$ см, $\delta_{01}^{(\beta\gamma)} = 0.0344 \cdot 10^{-7}$ см. Для проведения расчетов нам были необходимы данные по размерной зависимости эвтектической температуры и значения координат эвтектической точки. Эти данные взяты нами из работы [120].

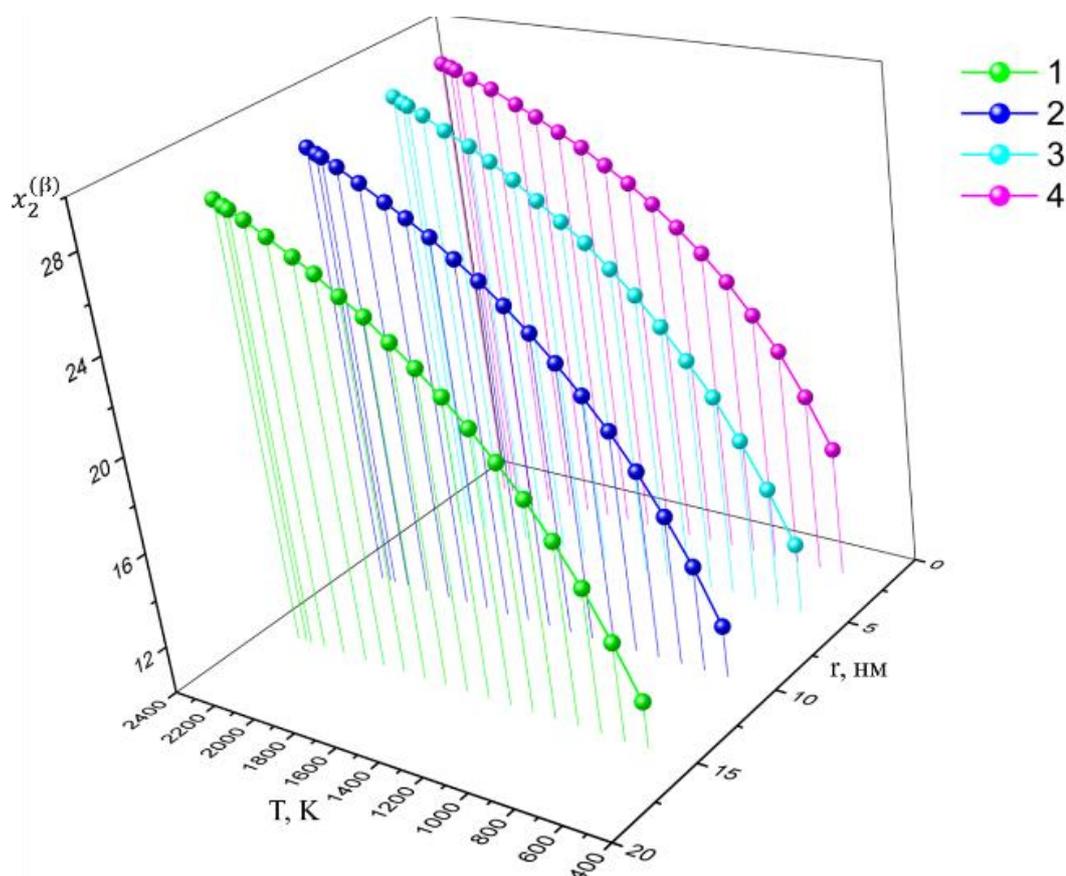


Рисунок 4.5 – Растворимость рутения в твердой β -фазе (ОЦК) в системе Mo-Ru при различных температурах и размерах частицы (1 – 15 нм, 2 – 10 нм, 3 – 5 нм, 4 – 2 нм)

На рисунках 4.5 и 4.6 представлены трехмерные графики растворимости рутения и молибдена в зависимости от температуры и размера, построенные нами по вычисленным значениям концентраций рутения $x_2^{(\beta)}$ и $x_2^{(\gamma)}$ в твердых β и γ – фазах.

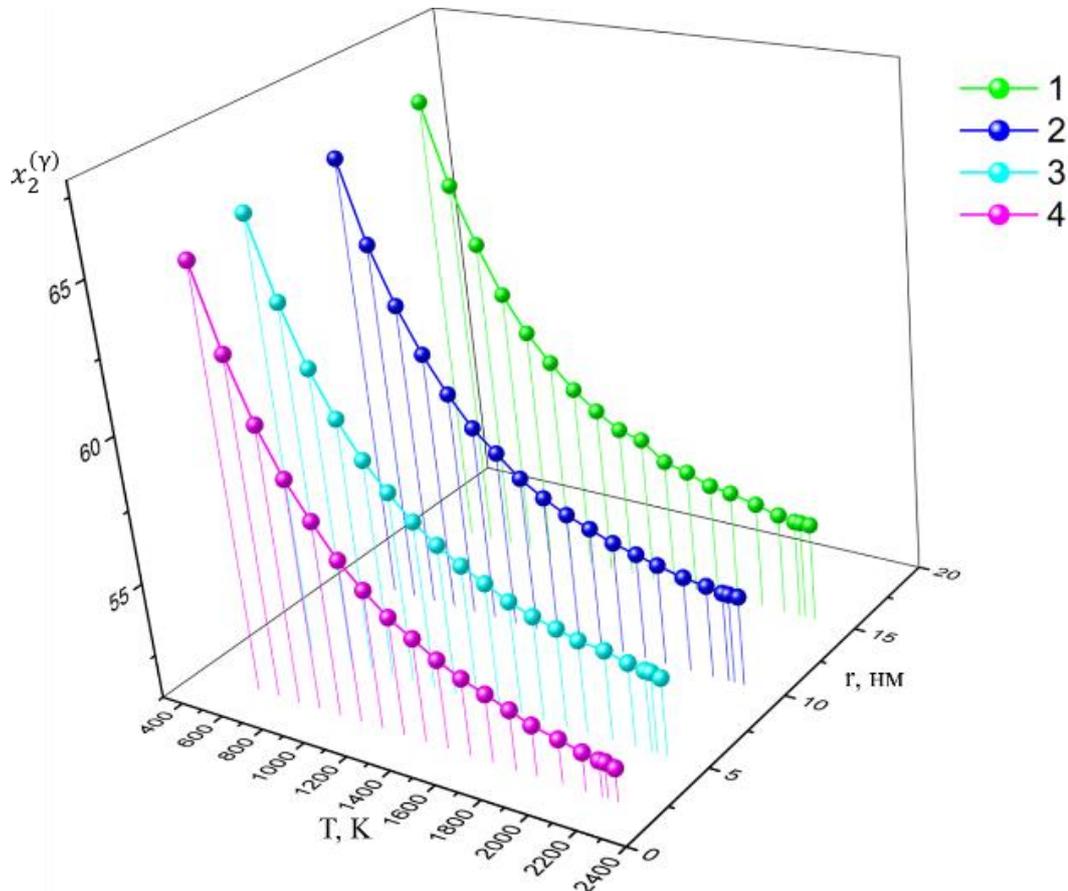


Рисунок 4.6 – Растворимость молибдена в твердой γ -фазе (ГПУ) в системе Mo-Ru при различных температурах и размерах частицы (1 – 15нм, 2 – 10нм, 3 – 5 нм, 4 – 2нм)

Из этих результатов можно сделать следующие выводы [121]. Если твердая фаза (с ГПУ-структурой) диспергирует в матрицу (с ОЦК-структурой), то имеет место увеличение рутения в нанофазе и матрице для системы молибден-рутений. Если же твердая фаза (с ОЦК-структурой) диспергирует в матрицу (с ГПУ-структурой), то будет иметь место уменьшение концентрации Ru в матрице и нанофазе в той же бинарной системе.

Также при заданной степени дисперсности (т.е. при $r_0=const$) имеет место возрастание содержания рутения в матрице и нанофазе.

4.3. Выводы к главе IV

1. В рамках термодинамики многокомпонентных систем с искривленными границами были получены новые соотношения для составов сосуществующих в равновесии фаз при разных температурах, позволяющие построить диаграммы состояний в бинарных системах для макроскопического случая и с учетом размерных эффектов.
2. При получении соотношений для составов сосуществующих фаз, были учтены вклады межфазных границ и влияние искривления на объемные характеристики самих фаз.
3. Были построены фазовые диаграммы состояния для системы с неограниченной растворимостью Al-In и системы эвтектического типа Ag-Bi. В случае системы Al-In погрешность по сравнению с экспериментальной диаграммой составила $\sim 2\%$, а максимальное отклонение с имеющимися экспериментальными и теоретическими данными, имеющимися в литературе, не превышала 5% .
4. С помощью полученных соотношений для составов фаз были рассчитаны кривые растворимости молибдена и рутения в твердом состоянии с учетом наноразмерных эффектов в бинарной системе Mo-Ru.
5. По найденным значениям концентраций Ru в твердых β и γ – фазах были построены трехмерные графики растворимости рутения и молибдена в зависимости от температуры и размера.
6. Для бинарной системы молибден-рутений при равновесии твердая фаза с ОЦК-структурой и твердая фаза с ГПУ-структурой установлен факт сближения фаз при увеличении степени дисперсности, что говорит о флуктуационном характере зарождения второй фазы.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Получено новое уравнение МН на границе раздела двух конденсированных фаз для бинарных систем с использованием термодинамического метода слоя конечной толщины. Найдены решения данного уравнения в точном и приближенном виде.
2. Получены соотношения для нахождения ряда термодинамических свойств плоских границ раздела конденсированных фаз (составы и термодинамические активности компонентов в объемных фазах и межфазном слое).
3. В рамках модели регулярных растворов найдено уравнение ПН бинарных растворов в изотермических условиях без учета зависимости параметров межчастичных взаимодействий в явном виде.
4. Для бинарных систем In-Pb, In-Sn, In-Tl были проведены численные расчеты межфазного натяжения, составов и термодинамических активностей компонентов в межфазном слое и сосуществующих объемных фазах на границе твердый раствор-жидкий раствор. Установлено, что межфазное натяжение для данных систем увеличивается при выходе за пределы приближения жесткой системы за счет учета межчастичных взаимодействий.
5. С помощью уравнения ПН, полученного без учета параметров межчастичных взаимодействий в явном виде, были проведены расчеты по концентрационной зависимости состава поверхностного слоя жидких растворов Ag-Pb при $T=1353$. Установлено, что серебро является поверхностно-инактивным компонентом в жидком расплаве со свинцом.
6. Была предложена схема расчета состава и МН на границе несмешивающихся жидких растворов, по которой были проведены численные расчеты указанных величин в системе Al-In на межфазной границе. Установлено, что межфазное натяжение уменьшается при повышении температуры.
7. В рамках термодинамики поверхностных и межфазных явлений в системах с искривленными границами получено уравнение изотермы МН наночастиц в матрице в бинарной системе с учетом размерного фактора.

8. Выполнены численные расчеты значений межфазного натяжения малых добавок сферической формы, находящихся в дисперсионной среде, в зависимости от их размера в бинарных системах Fe-Cr, Cr-Ti и Zr-Nb. Установлено, что во всех системах с уменьшением размера сферических частиц в матрице, наблюдается уменьшение межфазного натяжения на искривленной границе наночастица – матрица.

9. С использованием имеющихся в литературе наиболее надежных экспериментальных данных рассчитаны концентрации межфазного слоя на искривленной границе раздела наночастицы и дисперсной среды для бинарных систем Cr-Ti и Zr-Nb, из которых следует, что концентрация в межфазном слое уменьшается при переходе к малым размерам частиц и занимает промежуточное положение между концентрациями в наночастице и матрице.

10. В рамках термодинамики многокомпонентных систем с искривленными границами были получены новые соотношения для составов сосуществующих в равновесии фаз при разных температурах, позволяющие построить диаграммы состояний в бинарных системах для макроскопического случая. Результаты расчетов таких диаграмм состояния для бинарных систем Al-In и Ag-Bi демонстрировали хорошее согласие с имеющимися в литературе экспериментальными данными.

11. С помощью полученных соотношений для составов фаз были рассчитаны кривые растворимости молибдена и рутения в твердом состоянии с учетом наноразмерных эффектов в бинарной системе молибден-рутений. При равновесии твердой фазы с ОЦК-структурой и твердой фазы с ГПУ-структурой установлен факт сближения фаз при увеличении степени дисперсности, что говорит о флуктуационном характере зарождения второй фазы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Попель, С.И. Поверхностные явления в расплавах / С.И. Попель. – М.: Металлургия, 1994. – 440 с.
2. Русанов, А.И. К термодинамике деформируемых твердых поверхностей / А.И. Русанов // Физика межфазных явлений. – Нальчик: КБГУ. – 1980. – С. 26-56
3. Bakker, G. Kapillaritaet und Oberflaechenspannung: Wien-Harms Handbuch der Experimentalphysik / G. Bakker. – Leipzig. – 1928. – V. 6. – 458 s.
4. Задумкин, С.Н. Физика межфазных явлений. Ч.1. / С.Н. Задумкин, Х.Б. Хоконов. – Нальчик: КБГУ, 1978. – 84 с.
5. Русанов, А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления / А.И Русанов. – Л.: Химия, 1967. – 388 с.
6. Гиббс, Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика / Дж.В. Гиббс. – М.: Наука, 1982. – 584 с.
7. Русанов, А.И. Межфазная тензиометрия / А.И. Русанов, В.А. Прохоров. – СПб.: Химия, 1994. – 400 с.
8. Русанов, А.И. К термодинамике деформируемых твердых поверхностей / А.И. Русанов // Физика межфазных явлений. – Нальчик: КБГУ. – 1980. – С. 26-55.
9. Русанов, А.И. 100 лет теории капиллярности Гиббса / А.И. Русанов. – СПб.: Химия, 1980. – С. 13-37.
10. Eriksson, J.C. Thermodynamics of surface phase systems: V. Contribution to the thermodynamics of the solid-gas interface / J.C. Eriksson // Surface Science. – 1969. – V. 14. – № 1. – P. 221-246.
11. Русанов, А.И. Термодинамические основы механохимии / А.И. Русанов. – СПб.: Наука, 2006. – 221 с.
12. Семенченко, В.К. Поверхностные явления в металлах и сплавах / В.К. Семенченко. – М.: Metallurg, 1957. – 491 с.
13. Ниженко, В.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов / В.И. Ниженко, Л.И. Флока. – М.: Металлургия, 1981. – 208 с.
14. Шебзухов, А.А. Поверхностное натяжение жидких щелочных металлов и их

- сплавов / А.А. Шебзухов, Т.П. Осико, Ф.М. Кожокова, А.Г. Мозговой // *Обзоры по теплофизическим свойствам веществ.* – М.: Институт высоких температур АН СССР. – № 5(31). – С. 141.
15. Дадашев, Р.Х. Термодинамика поверхностных явлений / Р.Х. Дадашев. – М.: Физматлит, 2007. – 280 с.
16. Гудилин, Д.Ю. RSEM 2020: новое в электронной микроскопии и комплементарных методах / Д.Ю. Гудилин // *Лаборатория и производство.* – 2021. – № 1 (16). – С. 46-53.
17. Рунов, В.В. Изучение методом рассеяния поляризованных нейтронов мезоструктуры фазовых образований в стали P91 после термообработки / В.В. Рунов, В.Н. Скоробогатых, М.К. Рунова, В.В. Сумин // *Физика твердого тела.* – 2014. – Т.56. – №1. – С. 68-73.
18. Kibalin, A. Neutron diffraction study of gallium nanostructured within a porous glass. / A. Kibalin, I.V. Golosovsky, Y.A. Kumzerov, V.Y. Pomjakushin, A.A. Bosak, P.P. Parshin // *Phys. Rev.* – 2012. – В 86. – Р. 024302
19. Адамсон, А. Физическая химия поверхностей / А. Адамсон. – М.: Мир, 1979. – 568 с.
20. Girifalco, L.A. A Theory for the Estimation of Surface and Interfacial Energies. I. Derivation and Application to Interfacial Tension / L.A. Girifalco, R.J. Good // *J. Phys. Chem.* – 1957. – V. 61. – №7. – Р. 904-909.
21. Fowkes, F.M. Contact Angle, Wettability and Adhesion / F.M. Fowkes // *Advances in Chemistry.* – 1964. – V. 43. – Р. 99.
22. Li, D. A reformulation of the equation of state for interfacial tensions / D. Li, A.W. Neumann // *J. Colloid Interface Sci.* – 1990. – V. 137. – № 1. – Р. 304-307.
23. Пинес, Б.Я. Межфазное натяжение у металлов и сплавов / Б.Я. Пинес // *Журнал технической физики.* – 1952. – Т. 12. – Вып. 12. – С. 1985-2003.
24. Жуховицкий, А.А. Поверхностное натяжение растворов / А.А. Жуховицкий // *ЖФХ.* – 1944. – Т. 18. – № 5-6. – С. 214-233.
25. Жуховицкий, А.А. Поверхностное натяжение регулярного раствора / А.А. Жуховицкий // *ЖФХ.* – 1945. – Т.19. – Вып. 7-8. – С. 337-340.

26. Guggenheim, E.A. The thermodynamics of interfaces in systems of several components / E.A. Guggenheim // Transactions of the Faraday Society. – 1940. – V. 35.– P. 397-412.
27. Шебзухов, А.А. Сегрегация, избыточное натяжение и адгезия на границе многокомпонентных конденсированных фаз / А.А. Шебзухов, А.М. Карачаев // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1984. – № 5. – С. 58-67.
28. Шебзухов, А.А. К расчету термодинамических свойств межфазного слоя на границе двух бинарных конденсированных фаз методом слоя конечной толщины / А.А. Шебзухов, А.М. Карачаев // Поверхностные явления на границе конденсированных фаз. – Нальчик. – 1983. – С. 23-48.
29. Семенченко, В.К. Об уравнении изотермы поверхностного натяжения двойных систем / В.К. Семенченко // Журнал физической химии. – 1973. – Т.47. – Вып.11. – С. 2906-2908.
30. Задумкин, С.Н. Аналитическое описание изотерм межфазного натяжения в многокомпонентных системах / С.Н. Задумкин, Х.Л. Хоконов, А.А. Шебзухов // Известия Северо-Кавказского научного центра высшей школы, естественных наук. – Ростов-на-Дону: РГУ. – 1976. – С. 110-111.
31. Задумкин, С.Н. Обобщенное уравнение изотермы межфазного натяжения бинарных систем / С.Н. Задумкин, Х.И. Ибрагимов, А.А. Шебзухов // К изучению поверхностных явлений в металлических расплавах. –Орджоникидзе. –1975. –С. 3-18.
32. Щукин, Е.Д. О связи хрупкости под действием жидких металлов с характером межатомных взаимодействий / Е.Д. Щукин, В.С. Ющенко // Поверхностные явления в расплавах. – Киев: Наукова думка. – 1968. – С. 415-420.
33. Русанов, А.И. Термодинамика поверхностных явлений / А.И. Русанов. – Л.: Издательство Ленинградского университета, 1960. – 179 с.
34. Rusanov, A.I. Phasengleichgewichte und Grenzflächenerscheinungen / A.I. Rusanov. – Berlin.: Akademie-Verlag, 1978. – 465 s.
35. Kondo, S. Thermodynamical Fundamental Equation for Spherical Interface / S. Kondo // J. Chem. Phys. – 1956. – V.25.– P. 662–669.

36. Родунер, Э. Размерные эффекты в наноматериалах / Э. Родунер. – М.: Техносфера, 2010. – 367с.
37. Андриевский, Р.А. Основы наноструктурного материаловедения. Возможности и проблемы / Р.А. Андриевский. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2012.–252с.
38. Губин, С.П. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов, Г.Ю. Юрков // Успехи химии. – 2005. – Т.74. – №6. – С. 539-574.
39. Землянов, М.Г. Влияние размерного эффекта на колебательные и электронные свойства нанокompозитов Cu-Pb / М.Г. Землянов, Г.Х. Панова, Г.Ф. Сырых, А.А. Шиков // ФТТ. – 2006. – Т.48. – №1. – С. 128-132.
40. Kosacki, I. Nanoscale effects on the ionic conductivity in highly textured YSZ thin films / Ch.M. Rouleau, P.F. Becher, J. Bentley, D. Lowndes // Solid State Ionics. – 2005. – V.176. – P. 1319-1326.
41. Андриевский, Р.А. Проводимость и коэффициент Холла наноструктурных пленок нитрида титана / Р.А. Андриевский, З.М. Дашевский, Г.В. Калинин // Письма в ЖТФ. – 2004. – Т.30. – №22. – С. 1-7.
42. Zhong, W.H. Size effect on the magnetism of nanocrystalline Ni films at ambient temperature / Ch.Q. Sun, S. Li // Solid State Communications. – 2004. – V.130. – P. 603-606.
43. Rafaja, D. Real structure and magnetic properties of UN thin films / L. Havela, R. Kužel, F. Wastin, E. Colineau, T. Gouder // J. of Alloys and Compounds. – 2005. – V.386. – P. 87-95.
44. Русанов, А.И. Условие фазового равновесия растворимых наночастиц / А.И. Русанов // Коллоидный журнал. – 2006. – Т.68. – №3. – С. 368-374.
45. Самсонов, В.М. О проблеме фазового состояния наночастиц / В.М. Самсонов // Известия РАН. Серия физическая. – 2005. – Т.69. – №7. – С. 1036-1038.
46. Кузамишев, А.Г. Влияние размера на температуру плавления наночастиц / А.Г. Кузамишев, М.А. Шебзухова, А.А. Шебзухов // Известия РАН. Серия физическая. – 2021. – Т.85. – №9. – С. 1263-1266.

47. Цюй, Я.Д. Размерные зависимости энергии когезии, температуры плавления и температуры Дебая сферических металлических частиц / Я.Д. Цюй, С.Л. Лян, С.Ц. Кун, В.Ц. Чжан // Физика металлов и металловедение. – 2017. – Т.118. – №6. – С. 558-564.
48. Цю, Я. Теоретическое изучение влияния размерного фактора на энтропию и энтальпию плавления для наночастиц олова, серебра, меди и индия / Я. Цю, В. Лью, В. Чжан, Ч. Чжай // Физика металлов и металловедение. – 2019. – Т.120. – №5. – С. 451-456.
49. Кузамишев, А.Г. Размерные зависимости теплофизических свойств наночастиц. Поверхностное натяжение / А.Г. Кузамишев, М.А. Шебзухова, К.Ч. Бжихатлов, А.А. Шебзухов // ТВТ. – 2022. – Т.60. – №3. – С. 343-349.
50. Калмыков, Р.М. Исследования изменения проводимости твердых растворов на основе РbТе с примесями CdSe / Р.М. Калмыков, А.М. Кармоков, Р.Ю. Кармокова, З.В. Шомахов, А.А. Афашагов // Прикладная физика. – 2023. – №1. – С. 57-61.
51. Гладких, Н.Т. Капиллярные свойства островковых пленок и малых частиц / Н.Т. Гладких, С.В. Дукаров, А.П. Крышталь, В.И. Ларин, В.И. Сухов. – Х.: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2015.–212с.
52. Чижик, С.П. Смещение границ растворимости в высокодисперсных системах / С.П. Чижик, Н.Т. Гладких, Л.К. Григорьева, Р.Н. Куклин, С.В. Степанова, С.В. Чмель // Известия АН СССР. Металлы. – 1985. – №2. – С. 175-181.
53. Миненков, А.А. Влияние характерного размера на твердофазную растворимость в пленочной системе Ag-Ge / А.А. Миненков, А.П. Крышталь // Физическая инженерия поверхности. – 2015. – Т.13. – №2. – С. 259-263.
54. Палатник, Л.С. О диаграмме состояния сплавов Al-Cu в тонких пленках / Л.С. Палатник, Б.Т. Бойко // Физика металлов и металловедение. – 1961. – Т.11. – №1. – С. 123-127.
55. Кошкин, В.М. Легирование наночастиц / В.М. Кошкин, В.В. Слезов // ЖТФ. – 2004. – Т.30. – №9. – С. 38-43.
56. Львов, П.Е. Влияние наноразмерных эффектов на фазовый состав /

- П.Е. Львов, В.В. Светухин // Письма в ЖТФ. – 2009. – Т.35. – №22. – С. 33-39.
57. Львов, П.Е. Термодинамика фазового равновесия бинарных сплавов, содержащих наноразмерные преципитаты / П.Е. Львов, В.В. Светухин, А.В. Обухов // ФТТ. – 2011. – Т.53. – №2. – С. 394-399.
58. Львов, П.Е. Влияние подвижности границ зерен на формирование вторых фаз в наноструктурированных бинарных сплавах / П.Е. Львов, В.В. Светухин // Физика металлов и металловедение. – 2022. – Т.123. – №10. – С. 1072-1078.
59. Novy, S. Atomic scale analysis and phase separation understanding in a thermally aged Fe-20% Cr alloy / S. Novy, P. Pareige, C. Pareige // J. Nuclear Mater. – 2009. – V.384. – №2. – P. 96–102.
60. Курнаков, Н.С. Избранные труды: в 2-х томах / Н.С. Курнаков. – М.: Издательство АН СССР, 1960-1961. – 1228 с.
61. Юм-Розери, В. Диаграммы равновесия металлических систем / В. Юм-Розери, Дж. Христиан, В. Пирсон. – М.: Metallurgizdat, 1956. – 399 с.
62. Гиббс, Дж.В. Термодинамические работы / Дж.В. Гиббс. – М. – Л.: Гостехтеоретиздат, 1950. – 492 с.
63. Млодзеевский, А.Б. Геометрическая термодинамика / А.Б. Млодзеевский. – М.: Издательство Московского Университета, 1956. – 90 с.
64. Аносов, В.Я. Основы начала физико-химического анализа / В.Я. Аносов, С.А. Погодин. – М. – Л.: Издательство АН СССР, 1947. – 876 с.
65. Коттрелл, А.Х. Строение металлов и сплавов / А.Х. Коттрелл. – М.: Metallurgizdat, 1961. – 288 с.
66. Палатник, Л.С. О диаграмме состояния сплавов Al-Cu в тонких пленках / Л.С. Палатник, Б.Т. Бойко // Физика металлов и металловедение. – 1961. – Т.11. – №1. – С. 123-127.
67. Гладких, Н.Т. Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках / Н.Т. Гладких, С.В. Дукаров, А.П. Крышталь, В.И. Ларин, В.Н. Суков, С.И. Богатыренко. – Харьков: ХНЦ им. В.Н. Карамзина, 2004. – 276 с.
68. Бунтарь, А.Г. / А.Г. Бунтарь, А.М. Тхоривский, В.А. Крупельницкий //

Физика металлов и металловедение. – 1974. – Т.37. – №4. – С. 790-796.

69. Гладких, Н.Т. / Н.Т. Гладких, В.И. Ларин, С.В. Дукаров, С.А. Майборода, Е.В. Васильченко // Метастабильные фазовые состояния – теплофизические свойства и кинетика релаксации. Тезисы докладов – Свердловск: УрО им. АН СССР, 1989. – Т.2. – С. 85.

70. Коренчук, Н.М. Классификация простейших типов диаграмм состояния бинарных объемных и пленочных систем / Н.М. Коренчук, В.В. Корнев // ЖФХ. – 1979. – Т.53. – №8. – С. 1930-1932.

71. Гладких, Н.Т. Диаграммы состояния бинарных сплавов в конденсированных пленках / Н.Т. Гладких, С.П. Чижик, Л.К. Григорьева, В.И. Ларин, В.Н. Сухов // ДАН СССР. – 1988. – Т.300. – №3. – С. 588-592.

72. Lee, J-G. Phase Diagrams of Nanometer-Sized Particles in Binary Systems / J- G. Lee, J-H. Lee, T. Tanaka, H. Mori, K. Penttila // JOM: the journal of the Minerals, Metals and Materials Society – 2005. – P. 56-59.

73. Vrestal, J. Cu–Ni nanoalloy phase diagram – Prediction and experiment / J. Vrestal, Y. Pinkas, P. Broz, J. Bursik, A. Styskalik, D. Skoda, O. Zovac, J. Lee // CALPHAD – 2014. – V.45. – P. 33-39.

74. Bajaj, B. Phase stability in nanoscale material systems: extension from bulk phase diagrams / B. Bajaj, M.G. Haverty, R. Arróyave, W.A. Goddard III, S. Shankare // Nanoscale – 2015. – №7. – P. 9868-9877.

75. Tanaka, T. Prediction of Phase Diagrams in Nano-sized Binary Alloys / T. Tanaka // Materials Science Forum – 2010. – Vol.653 – P. 55-75.

76. Pawlow, P. Über die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Oberflächenenergie eines festen Körpers / P. Pawlow // Zeitschrift für physikalische Chemie. – 1909. – №1. – Т.65. – С. 1-35.

77. Шебзухов, А.А. Статистические теории межфазного натяжения и адсорбция в многокомпонентных системах / А.А. Шебзухов, Х.Б. Хоконов // Физика межфазных явлений. – Нальчик: КБГУ. – 1979. – Вып. 4. – С. 3-33.

78. Оно, С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях / С. Оно, С. Кондо. – М.: Иностранная литература, 1963. – 291 с.

79. Смирнов, А.А. Молекулярно-кинетическая теория металлов / А.А. Смирнов. – М.: Наука, 1966. – 488с.
80. Павлов, В.В. Расчет поверхностного натяжения адсорбции компонентов на границе раздела конденсированных фаз / В.В. Павлов, С.И. Попель, О.А. Есин // ЖФХ. –1965. – Т.39. –№1. – С. 214-218.
81. Кауфман, Л. Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ / Л. Кауфман, Х. Бернштейн. – М.: Мир, 1972. – 326 с.
82. Qi, W.H. Size- and coherence-dependent thermodynamic properties of metallic nanowires and nanofilms / W.H. Qi // Mod. Phys. Lett. – 2006. – V. 20. – P. 1943-1951.
83. Qi, W.H. Size effect on melting temperature of nanosolids / W.H. Qi // Physica B.– 2005. – V. 368. – P. 46-51.
84. Mei, Q.S. Melting and superheating of crystalline solids: From bulk to nanocrystals / Q.S. Mei, K. Lu // Progress in Mater. Sci. – 2007. – Vol.52. – P. 1175-1262.
85. Аносов, В.Я. Основы физико-химического анализа / В.Я. Аносов, М.И. Озерова, Ю.Я. Фиалков. – М.: Наука, 1976. – 504с.
86. Срывалин, И.Т. К термодинамике жидких металлических сплавов / И.Т. Срывалин, О.А. Есин, Н.А. Ватолин, Б.М. Лепинских, В.Г. Корпачев // Физическая химия металлургических процессов. Труды института металлургии. – Свердловск. – 1969. – Вып.18. – С.3-44.
87. Kubaschewski, O. Metallurgical Thermochemistry / O. Kubaschewski, E.L Ewans. – London: Pergamon Press, 1958. – 426 с.
88. Ченцов В.П. Поверхностные свойства и плотность сплавов на основе серебра / В.П. Ченцов // Автореферат дис. на соискание ученой степени кандидата тех. наук – Свердловск. – 1972. – 24 с.
89. Василиу, М.И. Исследование поверхностного натяжения жидких металлических растворов. Поверхностное натяжение системы свинец-серебро / М.И. Василиу, В.Н. Еременко, В.В. Фесенко // Строение вещества и спектроскопия. – М.: АН СССР, 1960. – С.78-83.
90. Афашагов, А.А. Точное и приближенное решения уравнения изотермы межфазного натяжения на плоской границе раздела конденсированных фаз /

- А.А. Афашагов, М.А. Шебзухова // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2023. – Т.13. – №2. – С. 5-10.
91. Афашагов, А.А. Поверхностное натяжение в двухкомпонентных металлических системах / А.А. Афашагов, М.А. Шебзухова, К.Ч. Бжихатлов // Современные методы исследования и диагностики поверхности. Материалы Международной научно-практической конференции. – Грозный. – 2021. – С.95-99.
92. Шебзухова, М.А. Межфазное натяжение на границе раздела двух несмешивающихся жидких растворов / М.А. Шебзухова, А.А. Афашагов, Х.Л. Хоконов, А.А. Шебзухов // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2019. – Т.9. – №3. – С. 62-65.
93. Kaban, I. Surface interfaces and phase transition in Al-In monotectic alloys / I. Kaban, S. Curiotto, D. Chatain, W. Hoyer // Acta Materialia. – 2010. – V. 58. – P. 3406- 3414.
94. Шебзухова, М.А. Межфазное натяжение на плоской границе раздела двух жидких растворов при разных температурах в бинарной системе Al-In / М.А. Шебзухова, А.А. Афашагов, А.А. Шебзухов // Университетский научный сборник №3. Сборник научных трудов национальной научно-практической конференции, приуроченной к 85-летию со дня основания Кабардино-Балкарского государственного университета. – Нальчик. – 2019. – С.173-177.
95. Афашагов, А.А. Межфазное натяжение наночастиц на границе с матрицей в бинарной системе Fe-Cr / А.А. Афашагов, М.А. Шебзухова // Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы XII Международной научно-технической конференции. – Нальчик. – 2021. – С. 47-51.
96. Афашагов, А.А. Термодинамические характеристики границы раздела конденсированных фаз в бинарных металлических сплавах / А.А. Афашагов, М.А. Шебзухова, А.А. Шебзухов // ФТТ. – 2022. – Т.64. – №10. – С. 1585-1590.
97. Русанов А.И. О растворимости и давлении пара частиц полидисперсной системы / А.И. Русанов // Коллоидный журнал. – 1987. – Т. XLIX. – №5. – С.932 - 398.
98. Львов П.Е., Светухин В.В. Термодинамика образования наноразмерных

- выделений вторых фаз с протяженной межфазной границей / П.Е. Львов, В.В. Светухин // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56. – Вып. 9. – С. 1825-1833.
99. Львов, П.Е. Термодинамика фазового равновесия многокомпонентных твердых растворов, содержащих наноразмерные выделения второй фазы / П.Е. Львов, В.В. Светухин // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55. – Вып. 11. – С. 2256-2261.
100. Frenkel, A.I. Modeling the Structure and Composition of Nanoparticles by Extended X-Ray Absorption Fine-Structure Spectroscopy / A.I. Frenkel, A. Yevick, Ch. Cooper, R. Vasik // Annu. Rev. Chem. – 2011. – №4. – P. 23-39.
101. Русанов, А.И. Лекции по термодинамике поверхностей / А.А. Русанов. – Спб.: Лань, 2013. – 240 с.
102. Физический энциклопедический словарь. Т.1-5 / Гл. ред. Б.А. Введенский. – М.: Советская энциклопедия, 1960-1966. – 3064 с.
103. Шебзухова, М.А. Фазовая диаграмма и межфазные характеристики в бинарной наносистеме / М.А. Шебзухова, А.А. Шебзухов // ФТТ. – 2018. – Т.60. – Вып. 1. – С. 180-186.
104. Хансен, Н. Структура двойных сплавов. Т.1,2 / Н. Хансен, К. Андерко. – М.: Металлургиздат, 1962. – 1488 с.
105. Шебзухов, З.А. Межфазное натяжение на границах с положительной кривизной в однокомпонентных системах / З.А. Шебзухов, М.А. Шебзухова, А.А. Шебзухов // Поверхность. Рентгеновские, Синхротронные и нейтронные исследования. – 2009. – №11. – С. 102-106.
106. Zhu, Ru-Zeng Thermodynamic theory of the Tolman's length / Ru-Zeng Zhu and Xiao-Song Wang // Chinese Physics B. – 2010. – V.19. – №17. – P. 076801.
107. Магомедов, М.Н. О вычислении размерных зависимостей параметров фазового перехода кристалл-жидкость / М.Н. Магомедов // ЖТФ. – 2014. – Т.84. – Вып.5. – С. 46-51.
108. Vogelsberger, W.J. Zur Krümmunghangigkeit der Olerflachenspannung kleiner Tropfehen / W.J. Vogelsberger, G. Marx // Z. Phys. Chem. – 1976. – Vol. 257. – P. 580 - 586.

109. Шебзухова, М.А. Размерные зависимости межфазного натяжения на границах твердое-жидкое и температура плавления металлических наночастиц / М.А. Шебзухова, А.А. Шебзухов // Известия РАН. Серия физическая. – 2012. – Т.76. – №7. – С. 863-867.
110. Вол, А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. Т.3 / А.Е. Вол, И.К. Каган. – М.: Наука, 1976. – 407 с.
111. Яценко, С.П. Индий. Свойства и применение / С.П. Яценко – М.: Наука, 1987. – 256 с.
112. Jiang, Q. Size dependent interface energy and its applications / Q. Jiang, H.M. Li // Surf. Sci. Rep. – 2008. – V.63. – №10. – P. 427-464.
113. Murray, J.L. The Al-In (aluminum-indium) system / J.L. Murray // Bull. Alloy Phase Diagrams. – 1983. – V.4. – №3. – P. 271-278.
114. Алчагиров, Б.Б. Поверхностное натяжение расплавов бинарной системы алюминий-индий / Б.Б. Алчагиров, А.М. Чочаева, В.Б. Бекулов, Х.Б. Хоконов // ТВТ – 2003.–Т.41. – №.4. – С. 540-544.
115. Магомедов, М.Н. Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. / М.Н. Магомедов. – М.: Физматлит, 2010. – 544 с.
116. Шебзухова М.А. Межфазное натяжение кристаллической наночастицы в жидкой материнской фазе в однокомпонентной металлической системе / М.А. Шебзухова, З.А. Шебзухов, А.А. Шебзухов // ФТТ – 2012. – Т.54. – №1. – С. 173–181.
117. Новикова, С.И. Тепловое расширение твердых тел. / С.И. Новикова. – М.: Наука, 1974. – 294 с.
118. Скрипов, В.П. Фазовые переходы кристалл-жидкость-пар и термодинамическое подобие / В.П. Скрипов, М.З. Файзуллин. – М.: Физматлит, 2003. – 160 с.
119. Шебзухова М.А. Параметр Толмена, автоадсорбция и поверхностное натяжение на плоских и искривленных поверхностях жидких металлов /

М.А Шебзухова, З.А Шебзухов, А.А. Шебзухов // Известия РАН. Серия физическая – 2010. – Т.74. – №5. – С. 729–736.

120. Шебзухова М.А. Влияние наноразмерных эффектов на состав сосуществующих фаз в бинарной системе с искривленными границами / М.А Шебзухова, А.А. Шебзухов // ФТТ – 2017. – Т.59. – №7. – С. 1368–1378.

121. Афшагов А.А. Наноразмерная зависимость взаимной растворимости в твердом состоянии в металлической системе Mo-Ru / М.А Шебзухова, К.Ч. Бжихатлов, А.Х. Ципинова // ФММ – 2023. – Т.124. – №10. С. 1–10.