

*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

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

НАЛЬЧИК – 2024

Работа выполнена на кафедре физики наносистем ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

**Научный руководитель:** **Шебзухова Мадина Азметовна**,  
доктор физико-математических наук, доцент,  
и.о. заведующего кафедрой физики наносистем  
ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский  
государственный университет им. Х.М. Бербекова»

**Официальные оппоненты:** **Козаков Алексей Титович**,  
доктор физико-математических наук, профессор,  
главный научный сотрудник, заведующий  
лабораторией физики поверхности и гетероструктур  
НИИ физики ФГАОУ ВО «Южный федеральный  
университет» (г. Ростов-на-Дону)

**Кутуев Руслан Азаевич**,  
доктор физико-математических наук, доцент,  
проректор по общим вопросам, профессор кафедры  
общей физики ФГБОУ ВО «Чеченский  
государственный университет им. А.А. Кадырова»  
(г. Грозный)

**Ведущая организация:** ФГБОУ ВО «Северо-Осетинский государственный  
университет им. К.Л. Хетагурова» (г. Владикавказ)

Защита состоится « 24 » мая 2024 года в 15<sup>00</sup> час. на заседании  
диссертационного совета Д 24.2.308.01 при ФГБОУ ВО «Кабардино-  
Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» по адресу:  
360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, зал заседаний диссертационного  
совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО  
«Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»  
и на сайте <http://diser.kbsu.ru>.

Автореферат разослан « \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
доктор физико-математических наук, профессор

**А.А. Дышеков**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Границы раздела конденсированных фаз всегда являлись важными объектами исследований в физике, химии, а также материаловедении. В наши дни интерес к изучению поверхности и границ раздела вызван бурным развитием нанонауки, под которой понимается область науки, занимающаяся фундаментальными свойствами наноматериалов и явлений в нанометровом масштабе, а также создание наноструктур и новых уникальных материалов с заранее прогнозируемыми свойствами.

Так, в последние годы особое внимание уделяется изучению бинарных и многокомпонентных систем, которые образованы путем диспергирования одной макроскопической фазы в другую фазу до нанометрового масштаба. В этом случае мы имеем искривленную границу между двумя фазами, которая меняет состояние самой поверхности и соприкасающихся фаз. Результаты исследований по изучению таких границ представляют большой интерес для решения многих задач науки и нанотехнологий. В частности, знания данного вопроса может быть полезно для создания или модификации свойств материалов макроскопического размера путем формирования в них агрегатов с нанометровыми размерами. При этом свойства таких материалов напрямую будут зависеть от многих термодинамических характеристик границ раздела фаз, 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 ( $\sigma$ ) 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 ряда проблем в физике и химии конденсированного состояния, материаловедении и технике.

**Степень разработанности темы исследования.** Как известно, поверхностное натяжение (ПН) – это центральное понятие физики поверхностных и межфазных явлений. Нахождение  $\sigma$  необходимо для дальнейшего расчета многих поверхностных характеристик (например, адгезии, краевых углов смачивания, адсорбции и др.). Самыми разработанными являются подходы для изучения ПН на плоской поверхности для границы раздела 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 сосуществующих 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, то очень часто пользуются формулой Толмена (R. Tolman, 1948) и ее разновидностями, которая описывает эту зависимость для малой кривизны поверхности. В данной формуле входит параметр Толмена  $\delta$ , который трактуется как механическая или термодинамическая величина. Для плоской границы раздела имеется несколько вариантов его введения в то или иное рассмотрение. Найденные в этом случае значения  $\delta$  могут отличаться численно и даже иметь разные знаки. Кроме того, в тех уравнениях по размерной зависимости поверхностного натяжения, 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 сделать вывод о том, что более исследованными являются однокомпонентные системы, в то время как нахождение размерных зависимостей для бинарных систем сопряжено с определенными трудностями и находятся 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  $\sigma$  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-Гуггенгейма-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  $\sigma$  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 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 непосредственно с ее участием. Все численные расчеты проведены и подготовлены к печати диссертантом самостоятельно. Автор диссертационной работе принимал непосредственное участие в обсуждении и интерпретации полученных результатов вместе со своими соавторами.

**Апробация результатов исследований.** Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и симпозиумах: 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.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

*Во введении* обоснована актуальность темы диссертационного исследования, освещена степень ее разработанности, сформулированы цель и задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, изложена методология и методы исследования, а также приведены положения, выносимые на защиту, сведения о публикациях и личном вкладе автора диссертации, информация по степени достоверности и апробации работы.

*В первой главе* кратко приведены основные характеристики поверхностного слоя и отмечено существование двух определений поверхностного натяжения (механическое, термодинамическое), указано несоответствие их численных значений в общем случае, а также их отличие по величине от поверхностной энергии и свободной поверхностной энергии. Проведен обзор методов и результатов поверхностного натяжения и ряда других характеристик плоских и искривленных поверхностей в бинарных и многокомпонентных системах.

Как следует из проведенного литературного обзора работ по изучению плоских границ раздела между конденсированными фазами, самыми значимыми являются термодинамические уравнения, описывающие зависимость межфазного натяжения от основных параметров состояния системы, полученные А.И. Русановым [1]. Однако, их использование на практике затруднительно из-за дифференциальной формы записи.

Из обзора научных работ следует вывод об отсутствии обоснованных уравнений изотерм межфазного натяжения для многокомпонентных систем с

искривленной границей раздела между конденсированными фазами. 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 фаз.

**Вторая глава** посвящена получению аналитического выражения для межфазного натяжения на границе раздела двух конденсированных фаз для бинарных систем в интегральной форме с использованием разложения в ряд некоторых поверхностных и объемных характеристик по отношению к значениям активностей компонентов.

Объектом рассмотрения является гетерогенная система, состоящая из двух бинарных объемных фаз ( $\alpha$  и  $\beta$ ) и плоского межфазного слоя между ними ( $\sigma$ ) в изотермических условиях. Верхние индексы относятся к фазам, а нижние – к компонентам. Символ «0» говорит о принадлежности величины к чистому компоненту.

Для нахождения зависимости парциальных величин от термодинамической активности, мы воспользовались разложением в ряд Тейлора по активностям. Тогда искомое уравнение изотермы имеет вид

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

где

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

$$k_2 = \frac{1}{(n_2 - 1)^2} \left[ \frac{\omega_{02} \rho_{01}}{\omega_{01}} \cdot \left( \frac{1}{\omega} \frac{d\omega}{dx_1^{(\sigma)}} \right)_{x_1 \rightarrow 0} \cdot \frac{v_{01}^{(\beta)} - v_{01}^{(\alpha)} + A_1^{(\beta)} - A_1^{(\alpha)}}{v_{01}^{(\sigma)} - v_{01}^{(\alpha)} + A_1^{(\sigma)} - A_1^{(\alpha)}} - 1 \right], \quad (3)$$

$n_1 = \lim_{a_1 \rightarrow 0} \frac{a_1^{(\sigma)}}{a_1^{(\alpha)}}$  и  $n_2 = \lim_{a_1 \rightarrow 0} \frac{a_1^{(\beta)}}{a_1^{(\alpha)}}$  – константы,  $A_1^{(j)} = \left( \frac{d(\Delta v^{(j)})}{dx_1^{(j)}} \right)_{x_j \rightarrow 0}$  – константа Бирона,

записанная для  $j$ -фазы ( $j = \alpha, \beta, \sigma$ ),  $\rho_1 = (v_1^{(\sigma)} - v_1^{(\alpha)}) / (v_1^{(\beta)} - v_1^{(\alpha)})$ ,  $\sigma_{01}^{(\alpha\beta)}$  – межфазное натяжение чистого  $l$ -го компонента,  $a_1^{(\alpha)}$ ,  $a_1^{(\beta)}$ ,  $a_1^{(\sigma)}$  –

термодинамические активности  $I$ -го компонента в объемных фазах и межфазном слое;  $v_1^{(\alpha)}$ ,  $v_1^{(\beta)}$ ,  $v_1^{(\sigma)}$ ,  $\omega_1$  – парциальный молярный объем и парциальные молярные площади  $I$ -го компонента в  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\sigma$ -фазах соответственно. Вид функции  $f(a_1^{(\alpha)}, a_1^{(\beta)}, a_1^{(\sigma)})$ , которая входит в (1) зависит 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.  $k_1 > 0, k_2 > 0$

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

Уравнение (1) в приближении жесткости было получено ранее в работе [2]. Нами данное уравнение (1) для межфазного натяжения было получено в рамках термодинамического подхода с использованием метода слоя конечной толщины [1] в точном виде, без ограничений. Для его решения необходимо знать значения коэффициентов разложения  $k_1$  и  $k_2$ , а также значения констант  $n_1$  и  $n_2$ . Если устремить активность  $I$ -го компонента к 0, то возможно найти  $n_1$ , при этом  $\sigma^{(\alpha\beta)} = \sigma_{01}^{(\alpha\beta)}$ . Преобразовывая (1), получим

$$n_1 = (n_2)^{\rho_{01} B_1} \left[ \frac{(\omega_1)_{a_1 \rightarrow 0}}{\omega_{01}} \left( \frac{\rho_{01}}{\omega_1} \right)_{a_1 \rightarrow 0} \right]^{\rho_{01} B_1} \times \exp \left[ \frac{(\sigma_{02}^{(\alpha\beta)} - \sigma_{01}^{(\alpha\beta)})(1+k_1)\omega_{01}}{RT} - (1+k_1) \left( f(a_1^{(\alpha)}, a_1^{(\beta)}, a_1^{(\sigma)}) \right)_{a_1 \rightarrow 0} \right], \quad (4)$$

где  $B_1 = (1+k_1)/(1+k_2)$ .

Для нахождения  $n_2$  запишем уравнение для химического потенциала в объемной фазе в виде

$$\mu_1^{(\xi)} = \mu_{01}^{(\xi)} + RT \ln a_1^{(\xi)} + \int v_1^{(\xi)} dP, \quad (5)$$

где  $\mu_{01}^{(\xi)}$  – химический потенциал чистого  $l$ -го компонента в  $\xi$ -фазе ( $\xi = \alpha, \beta$ ),  
 $P$  – давление.

Дифференцируя (5) и учитывая условие химического равновесия всей системы, получим

$$dP = \frac{RT}{v_1^{(\alpha)} - v_1^{(\beta)}} d \ln \left[ \frac{\Delta a_1^{(\beta\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}} + 1 \right]. \quad (6)$$

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 (6) слева от  $P_{01}$  до  $P$  и справа от 0 до  $\Delta a_1^{(\beta\alpha)} / a_1^{(\alpha)}$ , получим следующее выражение

$$P = P_{01} + \frac{RT}{v_{01}^{(\alpha)} - v_{01}^{(\beta)}} \left[ \frac{1}{1 + m_1} \ln \left( \frac{a_1^{(\beta)}}{a_1^{(\alpha)}} \left( \frac{v_{01}^{(\alpha)} - v_{01}^{(\beta)}}{v_1^{(\alpha)} - v_1^{(\beta)}} \right)^{1/2} \right) + f(a_1^{(\alpha)}, a_1^{(\beta)}) \right]. \quad (7)$$

Функция  $f(a_1^{(\alpha)}, a_1^{(\beta)})$  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

$$m_1 = \frac{A_1^{(\alpha)} - A_1^{(\beta)}}{(n_2 - 1)^2 (v_{01}^{(\alpha)} - v_{01}^{(\beta)})}, \quad (8)$$

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

При  $a_1 \rightarrow 0$  и  $P = P_{02}$ , учитывая (7), можно получить выражение для  $n_2$

$$n_2 = \left( \frac{(v_1^{(\alpha)} - v_1^{(\beta)})_{a_1 \rightarrow 0}}{v_{01}^{(\alpha)} - v_{01}^{(\beta)}} \right)^{1/2} \exp \left[ \frac{(P_{02} - P_{01})(v_{01}^{(\alpha)} - v_{01}^{(\beta)})(1 + m_1)}{RT} - (f(a_1^{(\alpha)}, a_1^{(\beta)}))_{a_1 \rightarrow 0} \right], \quad (9)$$

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

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

Уравнение (1) было также получено в приближенном виде, более удобном для численных расчетов. Оно имеет вид

$$\sigma^{(\alpha\beta)} = \sigma_{01}^{(\alpha\beta)} + \frac{RT}{\omega_{01}} \left[ (1 - k_1) \ln \left( \frac{a_1^{(\sigma)}}{a_1^{(\alpha)}} \right) - \rho_{01} (1 - k_2) \ln \left( \frac{a_1^{(\beta)}}{a_1^{(\alpha)}} \right) \right] + \frac{RT}{\omega_{01}} \left[ \frac{\rho_{01} k_2}{2} \frac{\Delta a_1^{(\beta\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}} \left( \frac{a_1^{(\beta)}}{a_1^{(\alpha)}} - 3 \right) - \frac{k_1}{2} \frac{\Delta a_1^{(\sigma\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}} \left( \frac{a_1^{(\sigma)}}{a_1^{(\alpha)}} - 3 \right) \right], \quad (10)$$

где  $\Delta a_1^{(\sigma\alpha)} = a_1^{(\sigma)} - a_1^{(\alpha)}$ ,  $\Delta a_1^{(\beta\alpha)} = a_1^{(\beta)} - a_1^{(\alpha)}$ ,  $\rho_{01} = (v_{01}^{(\sigma)} - v_{01}^{(\alpha)}) / (v_{01}^{(\beta)} - v_{01}^{(\alpha)})$ .

Значения коэффициентов  $k_1$  и  $k_2$  находятся по формулам (2) и (3), а значения коэффициента  $m_1$  по формуле (8).

При постановке задачи учитывалось, что известна концентрация, а следовательно, и активность одной из объемных фаз (например,  $\alpha$  – фазы). Для нахождения активностей в  $\beta$  – фазе и межфазном слое, мы также воспользовались разложением в ряд Тейлора по параметру  $a_1^{(\sigma)}$  вблизи нуля и получили выражения для активностей

$$a_1^{(\sigma)} = n_1 a_1^{(\alpha)} + \frac{n_1}{1 - k_1 (n_1 - 1)^2} \times \left[ \gamma \left( \frac{1 - \rho}{f_1^{(\alpha)}(0)} - \frac{n_1}{f_1^{(\sigma)}} + \frac{n_2 \rho}{f_1^{(\beta)}(0)} \right) + \rho_{01} \rho \cdot \frac{1 - k_2 (n_2 - 1)^2}{1 - m_1 (n_2 - 1)^2} \left( \frac{1}{f_1^{(\alpha)}(0)} - \frac{n_2}{f_1^{(\beta)}(0)} \right) \right] (a_1^{(\alpha)})^2 + (1 - n_1 - \Phi^*) (a_1^{(\alpha)})^3, \quad (11)$$

$$a_1^{(\beta)} = n_2 a_1^{(\alpha)} + \frac{\rho \cdot n_2}{1 - m_1 (n_2 - 1)^2} \left( \frac{1}{f_1^{(\alpha)}(0)} - \frac{n_2}{f_1^{(\beta)}(0)} \right) (a_1^{(\alpha)})^2 + (1 - n_2 - \Psi^*) (a_1^{(\alpha)})^3, \quad (12)$$

где

$$n_1 = (n_2)^{\rho_{01} \frac{1 - k_2}{1 - k_1}} \exp \left\{ \frac{(\sigma_{02}^{(\alpha\beta)} - \sigma_{01}^{(\alpha\beta)}) \omega_{01}}{RT (1 - k_1)} - \frac{1}{2(1 - k_1)} [k_1 (n_1 - 1)(n_1 - 3) - \rho_{01} k_2 (n_2 - 1)(n_2 - 3)] \right\}, \quad (13)$$

$$n_2 = \exp \left\{ \frac{(P_{02} - P_{01})(v_{01}^{(\alpha)} - v_{01}^{(\beta)})}{RT(1 - m_1)} + \frac{m_1}{2(1 - m_1)}(n_2 - 1)(n_2 - 3) \right\}, \quad (14)$$

$f_1^{(\sigma)}$  – коэффициент активности 1-го компонента в межфазном слое,  $f_1^{(\alpha)}(0)$  и  $f_1^{(\beta)}(0)$  – коэффициенты активности 1-го компонента в  $\alpha$  и  $\beta$  фазах, когда  $x_1 \rightarrow 0$ ,  $\rho = (v_{01}^{(\alpha)} - v_{01}^{(\beta)}) / (v_{02}^{(\alpha)} - v_{02}^{(\beta)})$ ,  $\gamma = \omega_{01} / \omega_{02}$ . В выражениях (11) и (12) коэффициенты  $\Phi^*$  и  $\Psi^*$  равны соответствующим коэффициентам перед  $(a_1^{(\alpha)})^2$ .

По соотношениям (10), (11) и (12) были рассчитаны межфазное натяжение на границе твердый раствор – жидкий раствор при разных температурах, а также значения составов и термодинамических активностей компонентов в объемных фазах и межфазном слое для металлических бинарных систем In-Tl, In-Pb, In-Sn (таблица 1).

Таблица 1 – Термодинамические активности компонентов  $a_i^{(\xi)}$  ( $\xi = \alpha, \beta, \sigma; i = 1, 2$ ) и межфазное натяжение  $\sigma$  на границе твердый раствор-жидкий раствор

система	$T, \text{ К}$	$a_1^{(\alpha)}$	$a_2^{(\alpha)}$	$a_1^{(\beta)}$	$a_2^{(\beta)}$	$a_1^{(\sigma)}$	$a_2^{(\sigma)}$	$\sigma, \text{ мДж/м}^2$
In-Pb	520	0,416	0,570	0,488	0,495	0,481	0,558	53,5
	470	0,673	0,414	0,731	0,318	0,495	0,618	67,5
In-Sn	500	0,045	0,959	0,051	0,984	0,057	0,903	70,0
	450	0,185	0,911	0,193	0,748	0,233	0,777	73,1
	400	0,443	0,705	0,417	0,456	0,111	0,911	77,2
In-Tl	520	0,294	0,822	0,346	0,750	0,315	0,814	47,0
	450	0,668	0,628	0,687	0,480	0,633	0,520	39,1

В данной главе в рамках модели регулярных растворов было получено уравнение для зависимости поверхностного натяжения бинарных растворов в изотермических условиях без учета зависимости параметров межчастичных взаимодействий в явном виде. Оно имеет вид



$$\sigma = \sigma_{02} + \frac{RT}{\omega_{02}} \left[ \ln \frac{x_2^{(\sigma)}}{x_2} - \beta (x_2^{(\sigma)} - x_2) \frac{x_1^{(\sigma)} x_2 + x_1 x_2^{(\sigma)}}{(x_2^{(\sigma)})^2 - \gamma (x_1^{(\sigma)})^2} \right], \quad (15)$$

где  $\beta = Q/RT$ ,  $Q = zN_0(2\varepsilon_{12} - \varepsilon_{11} - \varepsilon_{22})/2$  – энергия смешения,  $\varepsilon_{11}$ ,  $\varepsilon_{22}$  и  $\varepsilon_{12}$  – энергии парного взаимодействия частиц,  $N_0$  – число Авогадро.

Можно заметить, что в этом уравнении нет явного параметра, который отвечает за межчастичное взаимодействие в поверхностном слое. По данному выражению были произведены численные расчеты по концентрационной зависимости состава поверхностного слоя  $x^{(\sigma)}$  жидких растворов Ag-Pb при  $T=1353$  К (таблица 2) с использованием экспериментальных данных, имеющих в литературе.

Таблица 2 – Концентрации серебра на плоской поверхности жидких растворов в бинарной системе Ag- Pb

$\sigma$ , эрг/см <sup>2</sup> [3]	$x$ , ат. %	$x^{(\sigma)}$ , ат. %
360	0	0
400	20	10,2
445	50	35,8
595	80	58,0
660	90	66,9
895	100	100

В этой же главе было найдено выражение для состава границы раздела двух несмешивающихся жидких растворов в приближении субрегулярности. В рамках такой модели учитывается зависимость энергии парного взаимодействия атомов от состава в линейном приближении. Нахождение параметра взаимодействия в межфазном слое между двумя конденсированными фазами является сложной задачей и по этой причине принимают разные приближения. В таком случае, учитывая специфику рассматриваемой системы (жидкий раствор), можно принимать  $Q^{(\alpha)} = Q^{(\beta)} = Q^{(\sigma)}$  и  $q^{(\alpha)} = q^{(\beta)} = q^{(\sigma)}$ .

Исходя из таких рассуждений, получается конечное соотношение в виде

$$\frac{x_1^{(\sigma)}}{(1-x_1^{(\sigma)})^\gamma} = \exp \left\{ \frac{(Q-q)}{RT} (1-x_1^{(\sigma)})^2 + \frac{2q}{RT} (1-x_1^{(\sigma)})^3 - \gamma \left[ \frac{(Q+2q)}{RT} (x_1^{(\sigma)})^2 - \frac{2q}{RT} (x_1^{(\sigma)})^3 \right] \right\} = \frac{a_1^{(\alpha)}}{(a_2^{(\alpha)})^\gamma} \quad (16)$$

С помощью (16), по известным данным для объема жидких растворов, можно находить значения концентрации в межфазном слое при каждой температуре, а затем рассчитать межфазное натяжение на плоской границе двух жидких растворов (таблица 3).

Таблица 3 – Межфазное натяжение на плоской границе двух жидких растворов в системе Al-In

T, К	атом. %			мДж/м <sup>2</sup>			
	$x_{In}^{(\alpha)}$	$x_{In}^{(\beta)}$	$x_{In}^{(\sigma)}$	$\sigma$		$\sigma_{эксп}$ [4]	$\sigma = \sigma_0(1 - T/T_c)^{1,3}$ [4]
				$n=2$	$n(T)$		
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

**Третья глава** диссертационной работы посвящена изучению характеристик искривленной границы поверхностного слоя. Рассмотрение ведется для бинарной системы, состоящей из дисперсной  $\alpha$  – фазы (сферическая наночастица) и дисперсионной среды  $\beta$  (матрица). Система находится в состоянии термодинамического равновесия. Таким образом, в фазе  $\beta$ , имеющей концентрацию  $x_i^{(\beta)}$ , находятся фазовые выделения сферической формы произвольного размера (фаза  $\alpha$  с концентрацией  $x_i^{(\alpha)}$ ).

Рассмотрение задач, связанных с влиянием размерного фактора на параметры состояния термодинамической системы, будем проводить в рамках термодинамики гетерогенных систем с искривленными границами раздела [1]. Для этого воспользуемся термодинамическим методом разделяющих поверхностей Гиббса [5] и выберем в качестве такой разделяющей поверхности – поверхность натяжения  $\gamma$ . Также введем в

рассмотрение параметр Толмена  $\delta$ , который определяется как  $\delta = r_e - r$ , где  $r_e$  – радиус эквимолекулярной разделяющей поверхности. Тогда из условия минимума термодинамического потенциала Гиббса в двухфазной системе, а также с использованием обобщенного уравнения Ван-дер-Ваальса и соотношения для разности давлений в объемных фазах, можно получить дифференциальное уравнение для межфазного натяжения, которое после интегрирования в принятом приближении жесткой системы имеет вид

$$\sigma(r) = \frac{RT \cdot r}{2v_{01(mac)}^{(\alpha)}} m_0 \left\{ \ln \left[ \frac{x_1^{(\beta)} \left( \frac{1-x_1^{(\alpha)}}{1-x_1^{(\beta)}} \right)^{\rho_0}}{x_1^{(\alpha)} \left( \frac{1-x_1^{(\beta)}}{1-x_1^{(\alpha)}} \right)^{\rho_0}} \right] - \ln \left[ \frac{x_{1(mac)}^{(\beta)} \left( \frac{1-x_{1(mac)}^{(\alpha)}}{1-x_{1(mac)}^{(\beta)}} \right)^{\rho_0}}{x_{1(mac)}^{(\alpha)} \left( \frac{1-x_{1(mac)}^{(\beta)}}{1-x_{1(mac)}^{(\alpha)}} \right)^{\rho_0}} \right] + \ln \frac{F(r)}{F_{(mac)}} \right\}, \quad (17)$$

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

Нижний индекс «(mac)» указывает на принадлежность соответствующих величин к макроскопическому случаю. При этом, для нахождения параметра  $F$  можно воспользоваться теорией регулярных растворов [6]. Это довольно часто используется в термодинамике растворов при расчете поверхностного натяжения на разных границах раздела.

По полученной формуле (17) были проведены расчеты для бинарных металлических систем:

1) Cr-Ti для двух температур 1527°C и 1727°C (таблицы 4 и 5). В макроскопическом случае вычисленные значения  $\sigma$  и  $x^{(\sigma)}$  в системе Cr-Ti достаточно хорошо совпадают с экспериментальными данными (погрешность  $\sim 2\%$ ). Расчеты также показывают, что  $x_{Ti}^{(\sigma)}$  является промежуточной по сравнению с концентрацией в наночастице и матрице при двух рассчитанных температурах.

2) Zr-Nb при температуре 863 К. В качестве входных данных брались экспериментальные значения  $x_{Nb}^{(\alpha)}$  из работы [7]. Расчет был проведен для состава межфазного слоя и межфазного натяжения на границе наночастицы и матрицы. В таблице 6 приведены расчеты для размерной зависимости состава межфазного слоя на границе наночастицы и матрицы, а на рис.1 показана

размерная зависимость  $\sigma(r)$ . Результаты по межфазному натяжению показывают, что значения  $\sigma$  уменьшаются с уменьшением размера нанопреципитатов.

3) Fe-Cr при температуре 500°C. На рис. 2 и 3 показаны результаты расчетов составов и межфазного натяжения с использованием входных экспериментальных данных [8]. Также в таблице 7 приведены расчеты составов и межфазного натяжения на границе наночастицы и матрицы по полученным нами формулам. Из результатов расчетов (см. таблицу 7) следует, что с уменьшением размеров сферической наночастицы в матрице их межфазное натяжение уменьшается. При этом обращает на себя внимание значительное влияние состава выделения на абсолютные значения межфазного натяжения, полученные при расчете (см.рис.3). В работе [7] авторы установили, что при размерах  $r < 0,5\text{нм}$  наблюдается значительное уменьшение концентрации Cr в преципитате. Наши расчеты при этом показывают также качественные изменения зависимости межфазного натяжения (прохождение через минимум и увеличение  $\sigma$  с уменьшением  $r$ ). При этом надо иметь в виду, что при таких малых размерах применимость используемой модели фазового равновесия требует специального подхода.

Таблица 4 – Размерная зависимость межфазного натяжения на границе наночастицы и матрицы в системе Cr-Ti при T=1527°C

$r$ , нм	2	5	10	15	(macro)
$x_{Ti}^{(\alpha)}$ , 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
$\sigma$ , мДж/м <sup>2</sup>	259,6	271,8	273,5	273,6	257,4

Таблица 5 – Размерная зависимость межфазного натяжения на границе наночастицы и матрицы в системе хром-титан при T=1727°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
$\sigma$ , мДж/м <sup>2</sup>	279,4	285,1	286,8	281,9

Таблица 6 – Размерная зависимость межфазного состава на границе наночастицы и матрицы в системе Zr-Nb при T=590°C.

Расчеты проводились с использованием входных данных [7]

$r$ , 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

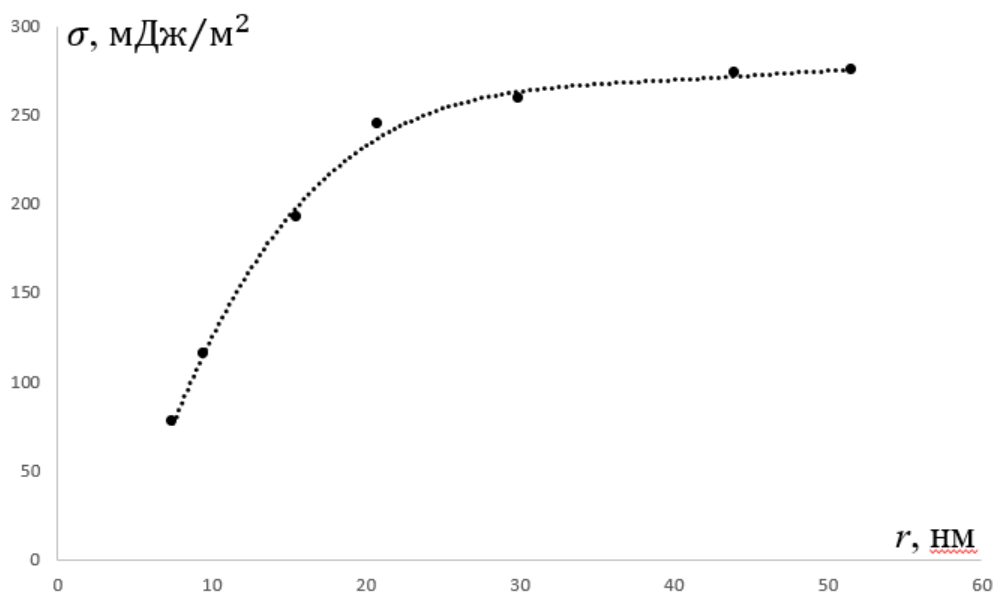


Рисунок 1 – Размерная зависимость межфазного натяжения в системе Zr-Nb при T=590°C

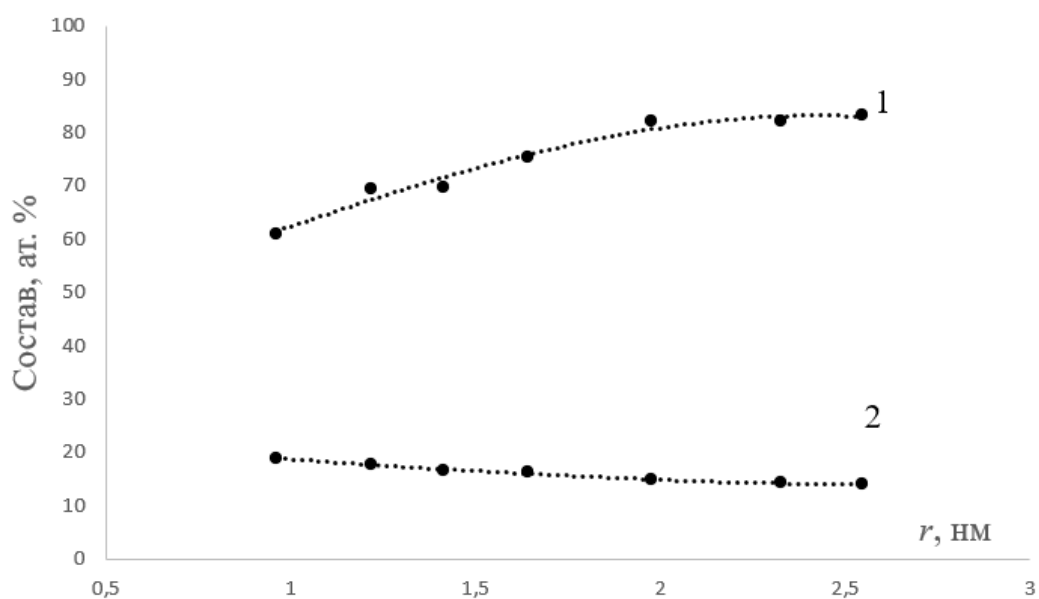


Рисунок 2 – Размерные зависимости составов в системе Fe-Cr при  $T=500^{\circ}\text{C}$  ( $1 - (x_{Cr}^{(\alpha)})$ ,  $2 - (x_{Cr}^{(\beta)})$ ) с использованием экспериментальных данных [8]

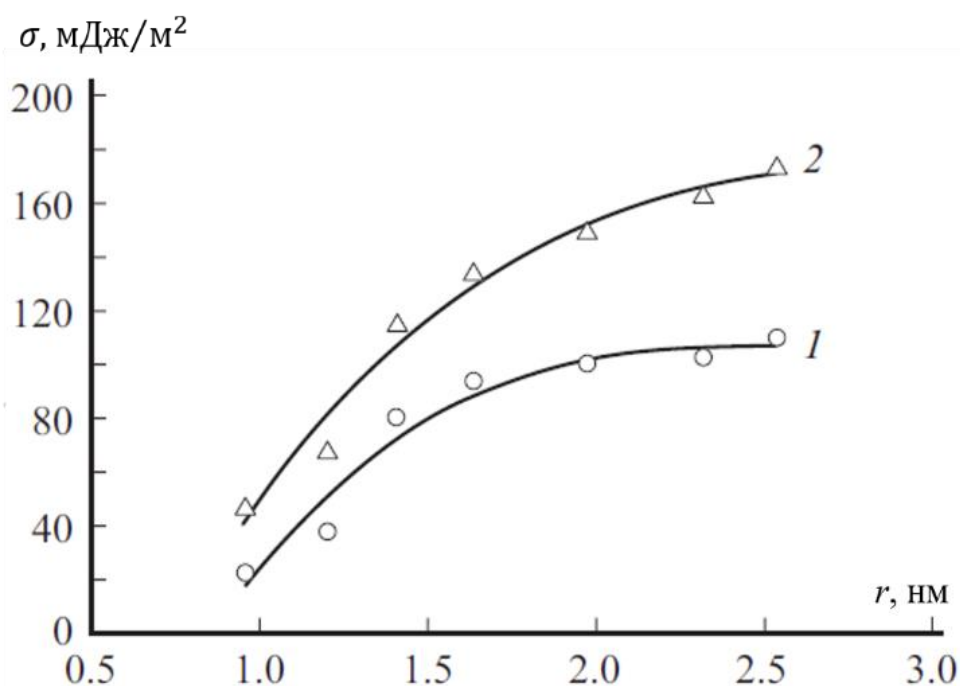


Рисунок 3 – Размерная зависимость межфазного натяжения в системе Fe-Cr при  $T=500^{\circ}\text{C}$  ( $1 - x_{Cr}^{(\alpha)} = 89\%$ ,  $x_{Cr}^{(\beta)} = 12\%$ ;  $2 - x_{Cr}^{(\alpha)} = 90\%$ ,  $x_{Cr}^{(\beta)} = 12\%$ ). Расчет с использованием экспериментальных данных [8] и формулы (17).

Таблица 7 – Результаты расчетов  $\sigma(r)$  в системе Fe-Cr при  $T=500^\circ\text{C}$   
(с использованием рассчитанных значений состава [7] и формулы (17))

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

**В четвертой главе** диссертационной работы в рамках термодинамики многокомпонентных систем 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. Для макроскопической бинарной системы составы фаз определялись в виде

$$x_{1(flac)}^{(\alpha)} = \frac{1 - \exp\left[\frac{\bar{s}_{02(flac)}^{(\beta)}(r_0) - \bar{s}_{02(flac)}^{(\alpha)}(r_0)}{RT}(T - \bar{T}_{02(flac)})\right]}{\exp\left[\frac{\bar{s}_{01(flac)}^{(\beta)}(r_0) - \bar{s}_{01(flac)}^{(\alpha)}(r_0)}{RT}(T - \bar{T}_{01(flac)})\right] - \exp\left[\frac{\bar{s}_{02(flac)}^{(\beta)}(r_0) - \bar{s}_{02(flac)}^{(\alpha)}(r_0)}{RT}(T - \bar{T}_{02(flac)})\right]}, \quad (18)$$

$$x_{1(flac)}^{(\beta)} = x_{1(flac)}^{(\alpha)} \exp\left[\frac{\bar{s}_{01(flac)}^{(\beta)} - \bar{s}_{01(flac)}^{(\alpha)}}{RT}(T - \bar{T}_{01(flac)})\right]. \quad (19)$$

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

На рис.4 представлена рассчитанная по формулам (18) и (19) макроскопическая диаграмма состояния Al-In, которая относится к бинарным системам с расслаиванием в жидком состоянии. В случае данной системы погрешность по сравнению с экспериментальной диаграммой составила ~2%, а максимальное отклонение с имеющимися экспериментальными и теоретическими данными, имеющимися в литературе, не превышала 5%.

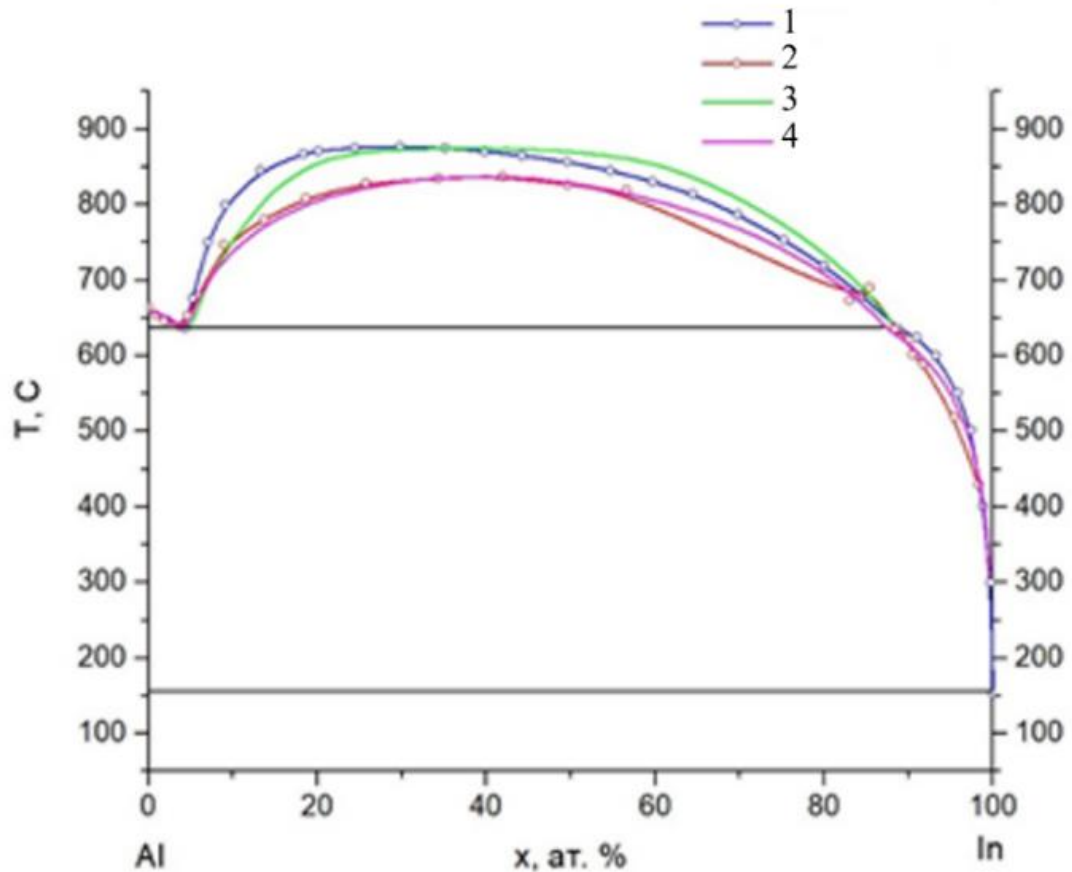


Рисунок 4 – Фазовая диаграмма системы Al-In  
(1-наши расчеты, 2-[9], 3-[10], 4-[4])

Была также построена диаграмма состояния Ag-Vi, которая относится к системам эвтектического типа с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии. Она не приведена в автореферате поскольку наблюдалось полное совпадение с экспериментальной диаграммой состояния.

Для составов фаз с учетом размерных зависимостей были получены соотношения

$$x_1^{(\alpha)}(r_0) = \frac{1 - \exp\{2\}}{\exp\{1\} - \exp\{2\}}, \quad (20)$$

где  $\exp\{1\} = \exp\left\{\frac{\tilde{\omega}_{01}}{RT} \left[ \sigma(r_0, x_1^{(\sigma)}(r_0), x_1^{(\alpha)}(r_0)) - \bar{\sigma}_{01}(r_0) \right] + \frac{\bar{s}_{01}^{(\sigma)} - \bar{s}_{01}^{(\alpha)}}{RT} [T - \bar{T}_{01}(r_0)] \right\},$



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

$$x_1^{(\sigma)}(r_0) = x_1^{(\alpha)}(r_0) \exp\left\{\frac{\tilde{\omega}_{01}}{RT}\left[\sigma\left(r_0, x_1^{(\sigma)}, x_1^{(\alpha)}\right) - \bar{\sigma}_{01}(r_0)\right] + \frac{\bar{s}_{01}^{(\sigma)}(r_0) - \bar{s}_{01}^{(\alpha)}(r_0)}{RT}\left[T - \bar{T}_{01}(r_0)\right]\right\}, \quad (21)$$

где

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

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

Для частиц сферической формы имеет место [1]

$$\frac{\nu_{0i\beta}^{(\sigma)} - s_{0i}\nu_{0i}^{(\beta)}}{\omega_{0i}} = \delta_{0i} \left(1 + \frac{\delta_{0i}}{r_0} + \frac{1}{3} \left(\frac{\delta_{0i}}{r_0}\right)^2\right), \quad (22)$$

где  $\delta_{0i}$  – параметр Толмена для чистого  $i$ -го компонента.

С помощью выражений для составов фаз (20) и (21) были рассчитаны кривые растворимости для бинарной системы Mo-Ru в макроскопическом случае и с учетом наноразмерных эффектов и построены трехмерные графики по результатам этих расчетов (рис.5 и 6).

Из этих результатов видно, что при диспергировании твердой фазы с ГПУ структурой в матрице, имеющей ОЦК структуру в бинарной системе Mo-Ru имеет место возрастание рутения в нанофазе и в матрице. При диспергировании твердой фазы с ОЦК структурой в матрицу, имеющую ГПУ структуру, наблюдается уменьшение концентрации рутения в нанофазе и матрице. Также при заданной степени дисперсности имеет место возрастание содержания рутения в матрице и нанофазе.

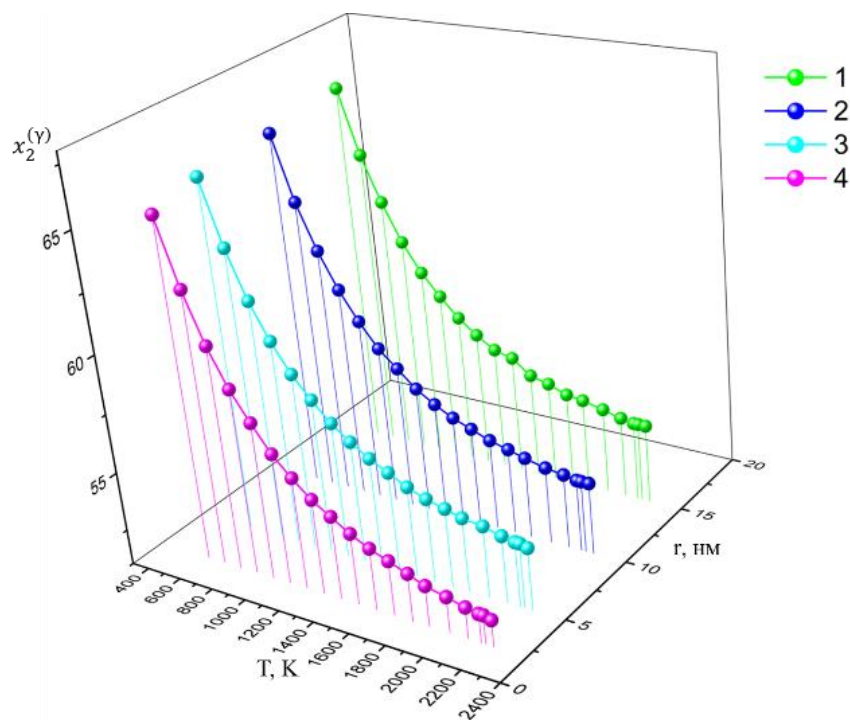


Рисунок 5 – Растворимость рутения в твердой  $\beta$ -фазе (ОЦК) в системе Mo-Ru при различных температурах и размерах частицы (1 – 15нм, 2 – 10нм, 3 – 5 нм, 4 – 2нм)

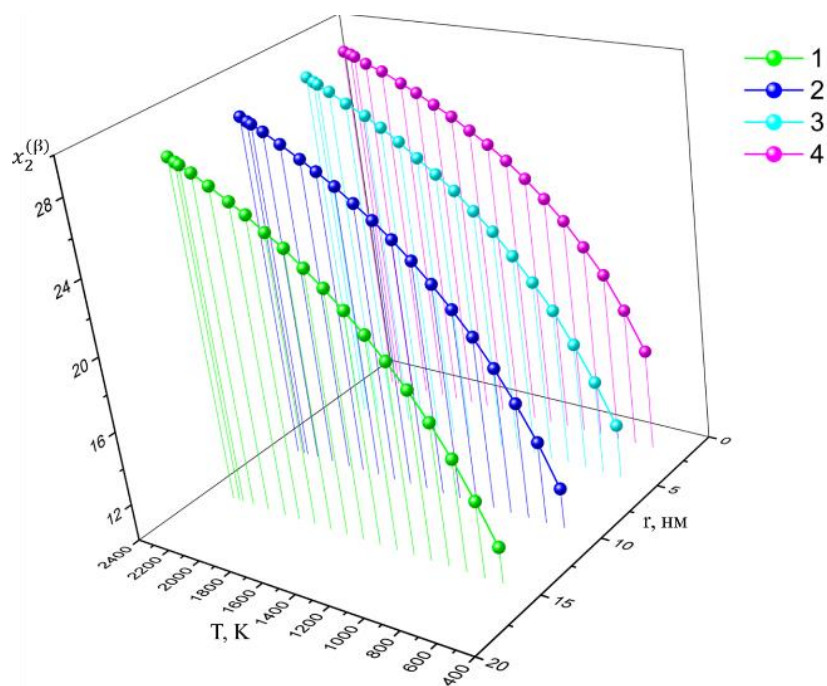


Рисунок 6 – Растворимость молибдена в твердой  $\gamma$ -фазе (ГПУ) в системе Mo-Ru при различных температурах и размерах частицы (1 – 15нм, 2 – 10нм, 3 – 5 нм, 4 – 2нм)

## 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 объёмных фазах на границе твердый раствор-жидкий раствор. Установлено, что МН 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  $T=1353$  К. 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 МН 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-рутение. 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.

## Цитируемая литература

1. Русанов, А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления / А.И Русанов. – Л.: Химия, 1967. – 388 с.
2. 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.
3. Рунов, В.В. Изучение методом рассеяния поляризованных нейтронов мезоструктуры фазовых образований в стали Р91 после термообработки / В.В. Рунов, В.Н. Скоробогатых, М.К. Рунова, В.В. Сумин // ФТТ. – 2014. – Т.56. – №1. – С. 68-73.
4. 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.
5. Семенченко, В.К. Об уравнении изотермы поверхностного натяжения двойных систем / В.К. Семенченко // Журнал физической химии. – 1973. – Т.47. – Вып.11. – С. 2906-2908.
6. Попель, С.И. Поверхностные явления в расплавах / С.И. Попель. – М.: Металлургия, 1994. – 440 с.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. Murray, J.L. The Al-In (aluminum-indium) system / J.L. Murray // Bull. Alloy Phase Diagrams. – 1983. – V.4. – №3. – P. 271-278.

### Список публикаций автора по теме диссертации

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. Калмыков, Р.М. Исследования изменения проводимости твердых растворов на основе PbTe 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.
7. Афашагов, А.А. Точное и приближенное решения уравнения изотермы

межфазного натяжения на плоской границе раздела конденсированных фаз / **А.А. Афшагов**, М.А. Шебзухова // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2023. – Т.13. – №2. – С. 5-10.

8. Афшагов А.А. Наноразмерная зависимость взаимной растворимости в твердом состоянии в металлической системе Mo-Ru / **А.А. Афшагов**, М.А. Шебзухова, К.Ч. Бжихатлов, А.Х. Ципинова // ФММ – 2023. – Т.124. – №10. С. 1–10.