

На правах рукописи

Шебзухова Мадина Азметовна

**ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ
В ОДНО- И ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ НАНО- И МАКРОСИСТЕМАХ**

01.04.15 – Физика и технология наноструктур, атомная и молекулярная физика

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

НАЛЬЧИК – 2019

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

Официальные оппоненты: **Светухин Вячеслав Викторович,**
доктор физико-математических наук, профессор,
ФГБНУ «Научно-производственный комплекс
«Технологический центр» (г. Москва, Зеленоград),
директор

Рогожкин Сергей Васильевич,
доктор физико-математических наук, профессор,
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
ядерный университет «МИФИ», (г. Москва),
кафедра «Физика экстремальных состояний
вещества», заместитель заведующего кафедрой

Самсонов Владимир Михайлович,
доктор физико-математических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Тверской государственный
университет» (г. Тверь),
профессор кафедры общей физики

Ведущая организация ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»
(г. Ростов-на-Дону)

Защита состоится «__» _____ 2019 года в __⁰⁰ час. на заседании диссертационного совета Д 212.076.11 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 «__» _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.х.н. _____ В.А.Квашин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Поверхностные свойства твердых тел и жидкостей имеют большое значение для многих физико-химических процессов, в том числе фазовых переходов, фотоэлектронной эмиссии, адгезии, катализа, коррозии, смачивания, растекания и других. Электронные, атомные и молекулярные процессы, протекающие на поверхности твердых тел, представляют огромный интерес для материаловедов, оптиков, магнитологов, геофизиков. Общеизвестна важность исследований поверхностных явлений для развития новых направлений электроники, в том числе спинтроники, политроники и безтранзисторной электроники. Медики, биологи, биофизики, био- и геохимики активно изучают межфазные процессы в живых организмах, пористых веществах различной природы, в атмосферных явлениях, а также при разработке средств доставки лекарств к очагу заболевания и биороботов.

Особая роль отводится поверхностным явлениям в высокодисперсных системах, в первую очередь, в системах, где характерный размер, по крайней мере, в одном измерении, не превышает 100 нанометров. Поверхностные эффекты играют доминирующую роль в поведении и свойствах наночастиц.

Значительный интерес представляют исследования размерных эффектов в макроскопических телах, в том числе в сплавах, содержащих наноразмерные выделения. Такие материалы обладают комплексом свойств, представляющих огромный интерес для дальнейшего развития многих перспективных направлений техники и технологии. Речь идет, в первую очередь, о таких свойствах, как устойчивость к радиационным воздействиям, жаропрочность, коррозионная стойкость и механическая прочность при высоких температурах. Основными факторами, определяющими особые свойства таких материалов, являются состав дисперсной фазы, дисперсионной среды (матрицы), межфазного слоя между ними, межфазное натяжение и межфазная энергия внутренних границ, а также форма и распределение дисперсных частиц по размерам и особенности их

расположения в матрице.

Из изложенного выше вытекает актуальность дальнейшего изучения поверхностных явлений в макро- и наносистемах, а также размерных зависимостей основных параметров состояния в одно- и двухкомпонентных системах. Возникает необходимость разработки и реализации обоснованного метода построения размернозависимых фазовых диаграмм состояния с учетом наноразмерных эффектов. Решение задачи по согласованному описанию на прочной фундаментальной основе комплекса взаимосвязанных и взаимообусловленных объемных и поверхностных свойств в макро- и наносистемах будет способствовать преодолению многих существующих на данном этапе трудностей технического, технологического и ресурсного характера, сдерживающих многие перспективные направления развития техники и технологий.

Степень разработанности темы исследования. В настоящее время для многих индивидуальных веществ, а также для ряда жидких растворов (в основном двух- и трехкомпонентных) имеются численные значения поверхностного натяжения на плоской поверхности жидкостей, полученные теоретическим и/или экспериментальным путем. Для теоретического расчета поверхностного натяжения твердых тел и жидкостей используются термодинамические и молекулярно-статистические методы, а в последнее время также метод функционала плотности в разных вариантах. Поверхностная энергия рассчитывается наиболее часто с использованием формулы Гиббса-Гельмгольца и данных по поверхностному натяжению и его температурному коэффициенту. В настоящее время значительно меньше данных по поверхностному натяжению и поверхностной энергии на плоской границе двух конденсированных фаз. Размерные зависимости поверхностных свойств недостаточно изучены даже в однокомпонентных системах. Значения поверхностного натяжения и поверхностной энергии на искривленной границе раздела двух конденсированных фаз (индивидуальных веществ и растворов) в зависимости от степени кривизны поверхности,

практически, неизвестны.

Ограниченность и разрозненность сведений по поверхностным свойствам привели к активно обсуждаемому в литературе вопросу о валидности применения метода GALPHAD для расчета свойств наночастиц (Spenser P.J., 2008, Картау 6, 2012).

Размерные эффекты в сплавах более разнообразны по сравнению с чистыми веществами. Здесь проявляются эффекты межфазной сегрегации, которые, в свою очередь, могут приводить к появлению ряда других эффектов, в частности, фазовых переходов. Основные трудности в исследованиях размерных эффектов в бинарных и многокомпонентных системах связаны с необходимостью одновременного и согласованного учета зависимости от размера основных параметров состояния (в частности, сопряженные значения состава и температуры равновесия) сосуществующих фаз в гетерогенной системе. Нахождение последних, по существу, является задачей построения размернозависимых фазовых диаграмм состояния. При этом необходимо рассмотреть влияние размера на растворимость, температуру равновесия, положение фазовых границ и фигуративных точек на фазовой диаграмме состояния.

Анализ совокупности имеющихся данных показывает, что к настоящему времени нет возможности для согласованного описания влияния наноразмерных эффектов на поверхностные свойства и основные параметры равновесия фаз в одно-, двух- и многокомпонентных наносистемах. Актуальной задачей является формулировка новых качественных критериев межфазной активности малых добавок, позволяющих обоснованно прогнозировать характер распределения малых добавок между наночастицей, матрицей и межфазным слоем между ними, а также их влияние (повышение, понижение) на межфазное натяжение, адгезию, смачивание и растекание в наносистемах.

Цели и задачи исследования. Целью работы является согласованное изучение с единых позиций размерных зависимостей поверхностных и

объемных свойств в одно- и двухкомпонентных системах, содержащих диспергированные частицы произвольного размера, в том числе в нанометровом диапазоне.

Для реализации цели были определены задачи, перечисленные ниже.

1. Установление с единых позиций, основанных на гиббсовском подходе с разделяющими поверхностями, новых соотношений по размерной зависимости поверхностного натяжения, поверхностной энергии, свободной поверхностной энергии и ряда связанных с ними характеристик поверхности однокомпонентной дисперсной частицы произвольного (в том числе нанометрового) размера сферической формы, находящейся в дисперсионной среде (матрице) в равновесном состоянии при различных условиях (изотермические, изобарические, положительная и отрицательная кривизна поверхности, двух- и трехфазное равновесие, границы жидкость – пар, твердое тело – пар, твердое тело – жидкость), а также размерной зависимости линейного натяжения на границе двумерных фаз.

2. Получение аналитических выражений для параметра $K = \lim_{r \rightarrow 0} (\sigma/r)$, определяющего значения поверхностного натяжения для предельно малого нанообъекта (σ) в соответствии с формулой А.И. Русанова $\sigma = Kr$ (r – радиус поверхности натяжения), и оценка эффективной протяженности линейного участка на зависимости σ от r в случаях положительной (жидкая нанокляпа в паре) и отрицательной (нанопора в жидкости или твердом теле) кривизны поверхности.

3. Установление зависимости температурного коэффициента поверхностного натяжения наночастицы от ее размера при постоянстве давления в матрице $\left(\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_{p(matr)}\right)$ и зависимости поверхностного натяжения от температуры при постоянстве радиуса поверхности натяжения $\left(\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_r\right)$ в условиях двух- и трехфазного равновесия.

4. Получение соотношений по размерной зависимости температуры плавления и температуры тройной точки, а также работы адгезии, краевых

углов смачивания и коэффициента растекания.

5. Нахождение новых соотношений для поверхностного натяжения на плоской поверхности (один из случаев постоянства радиуса поверхности натяжения при условии $r=\infty$) в однокомпонентных системах жидкость– пар и твердое тело – жидкость.

6. Получение на основе концепции разделяющей поверхности системы новых уравнений, позволяющей согласованно рассчитывать влияние размерных эффектов на поверхностное натяжение и поверхностную сегрегацию, а также основные параметры равновесия фаз (температура, состав) в бинарной системе, состоящей из дисперсной частицы произвольного (в том числе нанометрового) размера и матрицы при различных физических условиях (изотермические, изобарические, изобарно-изотермические, постоянство степени дисперсности).

7. Построение размернозависимых фазовых диаграмм состояния бинарных систем с последовательным учетом наноразмерных эффектов в рамках гиббсовского подхода с разделяющими поверхностями.

8. Разработка новых критериев, позволяющих прогнозировать характер распределения малой добавки в равновесных условиях между наночастицей, матрицей и межфазным слоем между ними, а также их влияние (возрастание, уменьшение) на межфазное натяжение, адгезию, смачивание и растекание.

9. Проведение, с использованием новых соотношений, согласованных расчетов по влиянию наноразмерных эффектов на поверхностные и объемные свойства в одно- и двухкомпонентных системах с участием металлов практически всех групп в периодической таблице (~50 металлов) и для ряда промышленно значимых сплавов (с участием *Fe, Cr, Ti, Mo, Ru, Zr, Nb, Pb, Sn*).

Научная новизна.

1. Установлены новые соотношения для согласованного расчета совокупности поверхностных характеристик наночастицы, находящейся в матрице при различных физических условиях (изотермические,

изобарические, постоянство радиуса кривизны), включающие поверхностное натяжение, поверхностную энергию (\bar{u}), свободную поверхностную энергию (\bar{f}), температурный коэффициент поверхностного натяжения и ряда других характеристик в случаях положительной и отрицательной кривизны поверхности в однокомпонентных системах. Получено также новое уравнение по размерной зависимости линейного натяжения на границе двумерных фаз, находящихся на плоской поверхности.

2. Получены новые выражения для параметра $K = \lim_{r \rightarrow 0} (\sigma/r)$, позволяющего рассчитать поверхностное натяжение предельно малых нанообъектов (наночастица, нанопора) и впервые проведена оценка эффективной протяженности линейной области на зависимости σ от r . Впервые, в локально-координационном приближении, получены выражения для предельного ($r \rightarrow \infty$) значения размерного параметра (аналог параметра Толмена), определяемого как расстояние от эквимолекулярной разделяющей поверхности до поверхности нулевой избыточной когезионной поверхности и нулевой избыточной свободной энергии, используемых соответственно для расчета размерных зависимостей \bar{u} и \bar{f} .

3. Найдены новые соотношения для размерной зависимости температуры плавления и температуры тройной точки, а также работы адгезии, краевых углов смачивания и коэффициента растекания.

4. Выведены новые соотношения для σ_∞ , \bar{u}_∞ и \bar{f}_∞ на плоских границах жидкость – пар и твердое тело – жидкость в рамках, используемого в работе, метода с разделяющими поверхностями.

5. Получена система новых уравнений для согласованного описания влияния размерных эффектов на основные параметры равновесия фаз в бинарной системе, состоящей из дисперсной частицы и дисперсионной среды (матрицы) при различных физических условиях (изотермические, изобарические, изобарно-изотермические, постоянство степени дисперсности).

6. Впервые получены размернозависимые уравнения изотерм и политерм межфазного натяжения и межфазной сегрегации на границе наночастицы и матрицы в двухкомпонентной системе.

7. Впервые, в рамках метода слоя конечной толщины при последовательном учете поверхностных явлений и наноразмерных эффектов, построены размернозависимые фазовые диаграммы в двухкомпонентных системах.

8. Впервые разработаны критерии, позволяющие прогнозировать характер распределения малой добавки в равновесных условиях между сферической наночастицей, матрицей и межфазным слоем между ними, а также их влияние на межфазное натяжение, адгезию, смачивание и растекание.

9. С использованием новых соотношений, полученных в работе, проведены расчеты по влиянию наноразмерных эффектов на поверхностные и объемные свойства в одно- и двухкомпонентных системах с участием металлов всех групп элементов в периодической таблице (~50 металлов) и для ряда промышленно значимых сплавов (на основе *Fe*, *Cr*, *Ti*, *Mo*, *Ru*, *Zr*, *Nb*).

Теоретическая и практическая значимость работы.

Новые соотношения, полученные в работе при строгом и последовательном учете поверхностных явлений, образуют прочный фундамент для согласованного описания влияния наноразмерных эффектов на поверхностные и объемные характеристики в одно- и двухкомпонентных системах.

Результаты численных расчетов поверхностного натяжения и поверхностной энергии на искривленных и плоских поверхностях для многих металлов (~50), проведенных с использованием этих соотношений, могут быть использованы для решения разнообразных задач в различных областях, в том числе приняты в качестве входных данных в расчетах свойств наносистем по методу GALPHAD.

Предложенный и реализованный в настоящей работе подход построения размернозависимых фазовых диаграмм состояния при последовательном учете поверхностных явлений представляет практический интерес для изыскания новых материалов, необходимых для развития нанотехнологий.

Способы определения поверхностных характеристик наночастиц в матрице, разработанные на основе результатов данной работы и защищенные тремя патентами на изобретения, могут использоваться на практике для решения задач в области нанотехнологии и наноматериалов.

Методология и методы исследования. В работе для решения поставленных задач был использован классический метод описания фазовых равновесий с использованием представления о разделяющей поверхности и поверхностном натяжении. При выводе основных соотношений в одно- и двухкомпонентных системах последовательно использовалась поверхность натяжения в качестве разделяющей поверхности. В этом случае, как следует из гиббсовской термодинамики поверхностных явлений, наиболее удобным образом удастся учесть различные физические эффекты, возникающие при переходе от больших систем к микро- и наноразмерным системам. Полученные в рамках такого подхода конечные результаты для искривленных поверхностей (малых объектов) справедливы вплоть до обращения радиуса поверхности натяжения в нуль, что соответствует обращению работы образования равновесного зародыша в нуль и достижению материнской фазой границ устойчивости относительно непрерывных изменений. При таком подходе также удастся установить обоснованные соотношения между основными параметрами состояния системы в области размеров, соответствующих макроскопическому состоянию.

В уравнениях изотерм и политерм межфазного натяжения, полученных в работе для бинарных систем, в качестве первого слагаемого, присутствует межфазное натяжение одного из чистых компонентов, для которого в первой

части настоящей работы получены строгие соотношения, являющиеся наиболее общими из имеющихся в литературе.

При рассмотрении поверхностной (межфазной) энергии использовались эквимолекулярная разделяющая поверхность (относительно которой находятся избытки величин) и поверхность нулевой избыточной когезионной энергии. В работе обоснованы и апробированы несколько соотношений для расчета предельного значения расстояния между этими разделяющими поверхностями на границах жидкость – пар и твердое тело – жидкость.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Совокупность новых соотношений, полученных на основе гиббсовского подхода с разделяющими поверхностями, описывающих размерные зависимости поверхностных и объемных характеристик дисперсной частицы произвольного (в том числе нанометрового) размера сферической формы, находящейся в дисперсионной среде (матрице) в равновесном состоянии в одно- и двухкомпонентных системах при различных условиях, а также зависимость линейного натяжения от размера на границе двумерных фаз.

2. Поверхностное натяжение (σ) однокомпонентного нанообъекта в изотермических условиях является сложной (экспоненциально-степенной) функцией радиуса поверхности натяжения (r) и зависит от характера кривизны поверхности (положительная, отрицательная). В частных случаях из них следуют формулы Толмена и Русанова при больших и предельно малых размерах соответственно, а также ряд новых соотношений, которые описывают размерную зависимость поверхностного натяжения в более широком интервале размеров по сравнению с этими формулами (следовательно, могут более часто использоваться на практике).

3. В случае положительной кривизны σ монотонно уменьшается при переходе к малым размерам. Поверхностное натяжение в случае отрицательной кривизны с уменьшением r возрастает при больших размерах

и убывает в областях малых размеров ($\sigma \rightarrow 0$ при $r \rightarrow 0$). При этом на графике зависимости σ от r между этими областями размеров имеется разрыв. Для предельно малых размеров коэффициент $K = \lim_{r \rightarrow 0} (\sigma/r)$ в формуле А.И. Русанова больше ($K_- > K_+$), а эффективная протяженность линейного участка меньше ($\Delta l_+ > \Delta l_-$), для случая отрицательной кривизны.

4. При условии постоянства давления ($P^{(matr)} = const$) в паре (при этом учитывается влияние размера на температуру равновесия), как следует из полученных соотношений и результатов численных расчетов на их основе, σ с уменьшением r возрастает в довольно протяженной области больших размеров, проходит через максимум и уменьшается при малых радиусах. При больших по модулю отрицательных значениях коэффициента $d\sigma/dT$ (что характерно для твердого состояния в предплавильной области температур) на графике зависимости σ от r появляется разрыв. Межфазное натяжение на границе твердой наночастицы и жидкой матрицы монотонно уменьшается с уменьшением радиуса поверхности натяжения.

5. Температура плавления и температура тройной точки, а также калорические величины (энтропия и теплота плавления) и коэффициент $d\sigma/dT$, в общем случае, сложным образом зависят от размера наночастицы в отличие от часто встречающегося утверждения об изменении свойств вещества обратно пропорционально характерной длине ($1/r$). В случае больших размеров из них следует формула Гиббса-Томсона для температуры плавления. Для зависимости производной $d\sigma/dT$ от размера наночастицы при разных условиях ($r=const$, $P^{(matr)} = const$, двух- и трехфазное равновесие) имеют место разные соотношения и расчеты на их основе для металлов приводят к результатам, отличающимся по численным значениям и знаку.

6. Полученные уравнения для согласованного описания влияния наноразмерных эффектов на температуру равновесия, состав наночастицы, матрицы, межфазного слоя и межфазное натяжение в бинарных системах,

которые при $r \rightarrow \infty$ переходят в соотношения, позволяющие находить сопряженные значения температуры и состава сосуществующих фаз (в частности для линий ликвидуса и солидуса), а также концентрацию компонентов в поверхностном слое и межфазное натяжение на плоской поверхности.

7. Разработанный и реализованный метод построения фазовых диаграмм состояния в бинарных системах с последовательным учетом наноразмерных эффектов в рамках метода избыточных величин Гиббса.

8. Установленные критерии позволяют обоснованно прогнозировать характер распределения малой добавки между наночастицей, дисперсионной средой и поверхностным слоем между ними, а также ее влияние на межфазное натяжение, адгезию, смачивание и растекание.

9. Результаты согласованных расчетов по влиянию наноразмерных эффектов на поверхностные свойства и основные параметры фазового равновесия с учетом их взаимосвязи и взаимообусловленности для металлов (~ 50) и бинарных сплавов (*Fe-Cr*, *Zr-Nb*, *Mo-Ru*, *Ti-Mo*, *Cr-Ti*, *Pb-Sn*).

Степень достоверности результатов работы. Достоверность результатов работы обеспечивается:

- использованием в качестве фундамента классического метода описания фазовых равновесий при строгом и последовательном учете поверхностных явлений в рамках концепции разделяющих поверхностей в системах с плоскими и искривленными границами раздела;

- тщательной проверкой возможности получения из основных соотношений, установленных в работе по размерной зависимости поверхностных и объемных характеристик в одно- и двухкомпонентных нано- и макросистемах, наиболее обоснованных формул, справедливых в частных случаях (формулы Толмена, Русанова, Томсона, Оствальда-Фройндлиха, уравнений изотерм поверхностного натяжения на плоских поверхностях).

- совпадением рассчитанных фазовых диаграмм состояния бинарных

систем с экспериментальными при переходе к макроскопическим размерам;

- соответствием результатов численных расчетов с качественными выводами, термодинамики дисперсных систем по влиянию диспергирования на объемные и поверхностные свойства.

Личный вклад автора. Материал, представленный в диссертации, выполнен автором, включая постановку задач (при участии соавтора ряда публикаций). Основные соотношения получены автором лично. Автором дана интерпретация результатов работы по влиянию размерных факторов на поверхностные и объемные свойства в одно- и двухкомпонентных системах. Автором самостоятельно проведены все численные расчеты и работы по подготовке и представлению полученных результатов к печати.

Апробация результатов исследований. Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и симпозиумах: Международная конференция «High temperature capillarity» (Bratislava, Slovakia, 1994 г.), Всероссийская научная конференция «Физика межфазных явлений и процессов взаимодействия потоков энергий с твердыми телами» (Нальчик, 1995 г.), Региональная научная конференция, посвященная 85-летию С.Н. Задумкина «Физика межфазных явлений и процессов взаимодействия потоков частиц с твёрдыми телами» (Нальчик, 1998 г.), Северо-Кавказская региональная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспектива-99» (Нальчик, 1999 г.), Международный семинар «Теплофизические свойства вещества (жидкие металлы и сплавы)» (Нальчик, 2001 г.), XIV международная конференция по химической термодинамике (Санкт-Петербург, 2002 г.), The 16th European Chemistry at Interfaces Conference (Vladimir, Russia, 2003), Международная конференция «Interfaces in advanced materials IAM-03» (Chernogolovka, Russia, 2003), Международный симпозиум «Упорядочения в металлах и сплавах» (п.Лоо, г. Ростов-на-Дону, 2006 г.), II Международный семинар «Теплофизические свойства вещества» (Нальчик, Россия, 2006 г.), XIV International Conference of Liquid and Amorphous Metals (Ekaterinburg, Russia,

2007), Международный, междисциплинарный симпозиум «Плавление-кристаллизация металлов и оксидов» (п. Лоо, г. Ростов-на-Дону, 2007 г., 2009 г.), XI Международный, междисциплинарный симпозиум «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах» (п. Лоо, г. Ростов-на-Дону, 2008 г.), Международная научно-техническая конференция «Микро- и нанотехнологии и фотоэлектроника» (п. Эльбрус, Россия, 2008 г.), XIV Liquid and Amorphous Metals Conference (Rome, 2010), Международный симпозиум «Физика низкоразмерных систем» (г. Ростов-на-Дону - п. Южный, 2010 г., 2014 г.), междисциплинарный международный симпозиум «Физика межфазных границ и фазовые переходы» (I, п. Лоо, 2011 г.; II, п. Лоо, 2012 г.; III, г. Туапсе, 2013 г.; IV, п. Южный, 2014 г.; VI, п. Южный, 2016 г.; VII, п. Южный, 2017 г.; VIII, п. Шепси, 2018 г.), 7 Международная конференция «High Temperature Capillarity» (Эйлат, Израиль, 2012), VI Международная научно-техническая конференция «Микро- и нанотехнологии в микроэлектронике» (г. Нальчик, 2014 г.).

Публикации. Представленные в диссертации результаты опубликованы в 38 работах. Из них 24 работы опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК РФ, 14 публикаций в материалах Всероссийских и международных конференций, получены также 3 патента.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, 7 глав с выводами, заключения и списка литературы из 335 наименований. Объем составляет 321 страницу, содержит 47 рисунков и 48 таблиц.

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, а также 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 несовпадение их численных значений в общем случае, а также их отличие по величине от поверхностной энергии и свободной поверхностной энергии. Проведен обзор методов и результатов нахождения этих и ряда других характеристик плоских и искривленных поверхностей в одно- и двухкомпонентных системах. Особо отмечена актуализация исследований поверхностных явлений в связи с дальнейшим развитием нанонауки и нанотехнологий, а также явная недостаточность и разрозненность литературных данных по поверхностным характеристикам и необходимость повышения их достоверности. На основе анализа литературных данных сформулированы цель и задачи исследования.

Вторая глава содержит результаты исследований по размерной зависимости поверхностного натяжения, поверхностной энергии, свободной поверхностной энергии и температурного коэффициента поверхностного натяжения на границе малого объекта (дисперсной частицы, пузырька) сферической формы (фаза α) и массивной матрицы (фаза β) в однокомпонентной системе при различных физических условиях (изотермические, изобарические, положительная и отрицательная кривизна поверхности, двух- и трехфазное равновесие, границы жидкость-пар, твердое тело-пар, твердое тело-жидкость), а также по размерной зависимости линейного натяжения на искривленных границах двух двумерных фаз, расположенных на плоской поверхности.

Для случая положительной кривизны в изотермических условиях получено соотношение

$$\sigma = A\sigma_{\infty}r \frac{\exp\left[\text{varctg}\left(\frac{2r+b\delta}{\delta D}\right)\right]}{\left[(r+a\delta)^m (r^2+b\delta r+c\delta^2)^n\right]}, \quad (1)$$

где $A = \exp[-\text{varctg}(\infty)]$, $v = [b(c-ab) + 2ac]/[D(a^2 - ab + c)]$,

$m = a^2/(a^2 - ab + c)$, $n = 0,5(c - ab)/(a^2 - ab + c)$, $D = \sqrt{4c - b^2}$, δ – параметр Толмена, σ_∞ – поверхностное натяжение на плоской поверхности ($r=\infty$). Величины a , b и c находятся из совместного решения уравнений $a + b = 2$, $ab + c = 2$, $ab = 2/3$. Из (1) при больших и малых значениях радиуса поверхности натяжения следуют соответственно формула Толмена ($\sigma = \sigma_\infty/(1 + 2\delta/r)$) и формула Русанова ($\sigma = Kr$). При промежуточных между ними значениях r из (1) следует ряд новых соотношений, которые описывают зависимость σ от r в более широком интервале размеров по сравнению с указанными выше формулами (следовательно, могут использоваться более часто). Так, при больших размерах из (1) получаем $\sigma = A\sigma_\infty r \exp[\arctg(1 + r/\delta)]/|(r^2 + 2\delta r + 2\delta^2)^{1/2}|$, которое описывает размерную зависимость в большем интервале размеров дисперсной частицы по сравнению с формулой Толмена. При малых размерах из (1) следуют соотношения $\sigma = Kx \exp(-\frac{1}{2}x^3)$, $\sigma = Kx(x + \frac{1}{3})^{a_0} \exp[\frac{1}{6}x(1 - 1,5x)]$, $\sigma = Kx \left| (x^2 + x + \frac{1}{3})^{b_0} \right| \exp\{-0,5[x + \frac{1}{\sqrt{3}} \arctg(3,4641x + \sqrt{3})]\}$, где $x = r/\delta$, $a_0 = -1/18$, $b_0 = 0,25$, область применимости которых соответственно возрастает в этой последовательности и она больше по сравнению с формулой $\sigma = Kx$.

Аналогичное рассмотрение проведено для случая отрицательной кривизны разделяющей поверхности. В этом случае имеем

$$\sigma = A_- \sigma_\infty r \frac{\exp[0,1120 \arctg(1,4281 + 3,5727 r/\delta)]}{|(r - 2,7995\delta)^{0,7599} (r^2 + 0,7995r\delta + 0,2381\delta^2)^{0,1201}|}, \quad (2)$$

где $A_- = 0,8387$, $\delta > 0$. Расчеты по формуле (1) показывают монотонное уменьшение поверхностного натяжения наночастицы с уменьшением радиуса поверхности натяжения на границах с паром и конденсированной фазой ($(\frac{d\sigma}{dr})_T > 0$). Для нанообъекта с отрицательной кривизной характерно возрастание σ с уменьшением r при больших размерах ($(\frac{d\sigma}{dr})_T < 0$) и

уменьшение в области малых размеров $\left(\left(\frac{d\sigma}{dr}\right)_T > 0\right)$. Наблюдаемое в этом случае резкое возрастание σ в промежуточной области размеров $\left(\left(\frac{d\sigma}{dr}\right)_{T,P} \rightarrow \infty \text{ при } r^* = 2,7995\delta\right)$, видимо, связано с использованием в расчетах предельного значения параметра Толмена ($\delta = \delta_\infty$).

За последнее время возрос интерес к формуле А.И. Русанова, относящейся к зависимости поверхностного натяжения от размера весьма малых частиц. При этом отсутствие данных по величине $K = \lim_{r \rightarrow 0} (\sigma/r)$ и рекомендаций по ее расчету сдерживают использование этой формулы на практике. Нами получено выражение для случая положительной кривизны $K_+ = B_+ \sigma_\infty / \delta$, где $B_+ = \exp\{D_0[\arctg(bD^{-1}) - \arctg(\infty)]\} a^{-m} c^{-n} = 0,3043$, $D_0 = (2ac + bc - ab^2) / [D(a^2 - ab + c)]$. Аналогичное выражение для случая отрицательной кривизны приводит к значению $B_- = 0,5074$. Вычисленные значения K_+ согласуются с имеющимися литературными данными, а для K_- такие данные отсутствуют. Эти данные входят в доверительный интервал значений этого параметра, имеющийся в литературе (Н.Ю. Сдобняков, В.М. Самсонов и др., 2016г.).

Проведена также оценка эффективной протяженности линейного участка на зависимости σ от r для малых частиц, основанная на сравнении значений σ , определенных с использованием (1) и (2) и линейной формулы Русанова (σ_L). При этом определялось значение расстояния, где величина $C_\sigma = |\sigma - \sigma_L| / \sigma$ достигала наперед заданное малое значение (например, $C_\sigma = 0,1\%$). Расчеты показали, что линейный участок на самом деле очень мал. Из полученных данных следует вывод о большей протяженности линейной области для одного и того же вещества на сильно искривленных поверхностях с положительной кривизной по сравнению со случаем отрицательной кривизны.

Значительный интерес представляет размерная зависимость поверхностного натяжения в изобарических условиях, когда фиксируется

давление в дисперсионной среде ($p^{(matr)} = const$), которая к настоящему времени практически не изучена. Для этого случая нами получено дифференциальное уравнение

$$\frac{1}{\sigma} \left(\frac{d\sigma}{dr} \right)_{p^{(matr)}} = \frac{\frac{2\delta}{r^2} \left[1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} + \frac{v^{(\alpha)}}{(s^{(\beta)} - s^{(\alpha)})\delta} \cdot \frac{\omega^*}{\omega} \left(\frac{d\sigma}{dT} \right)^* \right]}{1 + \frac{2}{r} \left[1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} + \frac{v^{(\alpha)}}{(s^{(\beta)} - s^{(\alpha)})\delta} \cdot \frac{\omega^*}{\omega} \left(\frac{d\sigma}{dT} \right)^* \right]}, \quad (3)$$

где ω^* и $\left(\frac{d\sigma}{dT} \right)^*$ – молярная поверхность и температурный коэффициент поверхностного натяжения на плоской поверхности с теми же характеристиками, что и в рассматриваемом случае. Уравнение (3) является аналогом дифференциального уравнения Гиббса–Толмена–Кенига–Баффа, которое описывает зависимость σ от r в изотермических условиях. В первом приближении последнее слагаемое в квадратной скобке в (3) можно считать независимым от r и представить его в виде $\Delta\delta/\delta = \left(v_{\infty}^{(\alpha)} \right)^{2/3} \frac{\bar{T}_{\infty}}{\Delta H_{\infty}^{(\alpha \rightarrow \beta)}} \frac{d\sigma_{\infty}}{dT}$, где \bar{T}_{∞} и $\Delta H_{\infty}^{(\alpha \rightarrow \beta)}$ – температура и теплота фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$ при $r = \infty$, ξ – структурный параметр, равный $0,64 \cdot 10^{-9}$, $0,70 \cdot 10^{-9}$ и $1,02 \cdot 10^{-9}$ для ОЦК, ГЦК и ГПУ структур соответственно. В этом случае решение (3) по виду совпадает с (1), а значения величин a , b и c находятся из выражений $a + b = 2d$, $ab + c = 2$, $ab = 2/3$, где $d = 1 + \Delta\delta/\delta$. Расчеты в этом случае приводят для жидких наночапель на границе с паром к зависимости σ от r с максимумом (рис.1). При больших по модулю значениях температурного коэффициента поверхностного натяжения, когда $b^2 > 4c$, что характерно для твердого состояния вблизи температуры плавления (Н.Т.Гладких и др., 2015г), решение (3) имеет вид

$$\sigma = \frac{\sigma_{\infty} r}{(r + a\delta)^m (r^2 + b\delta r + c\delta^2)^n} \left(\frac{2r + b\delta - \delta\sqrt{b^2 - 4c^2}}{2r + b\delta + \delta\sqrt{b^2 - 4c^2}} \right)^{\xi}. \quad (4)$$

Расчеты с использованием этого соотношения приводят к зависимости, показанной на рисунке 2. В случае диспергирования твердого тела на

монодисперсные частицы в собственном расплаве в изобарических условиях ($p^{(matr)} = const$) поверхностное натяжение монотонно уменьшается с ростом степени диспергирования ($d > 0, \left(\frac{d\sigma}{dr}\right)_{p^{(matr)}} > 0$, кривые 1 и 2 на рис.1).

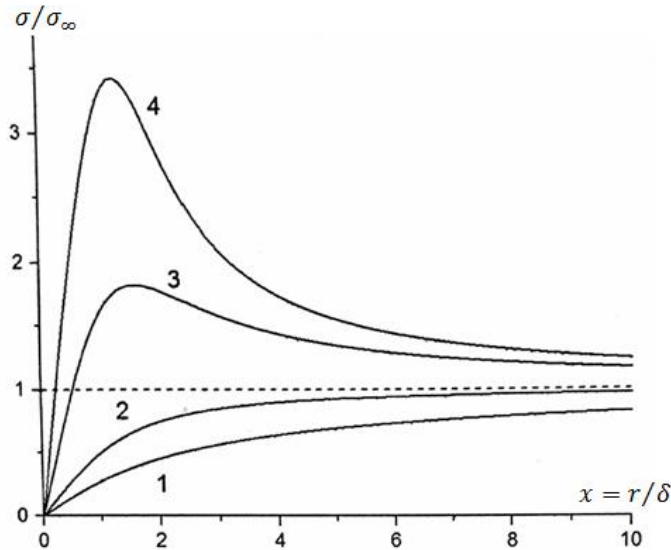


Рисунок 1 – Размерная зависимость поверхностного натяжения наночастицы сферической формы на границе с насыщенным паром при различных значениях параметра d (1 – $d = 1$, 2 – $d = 0,1$, 3 – $d = -0,75$, 4 – $d = -1$)

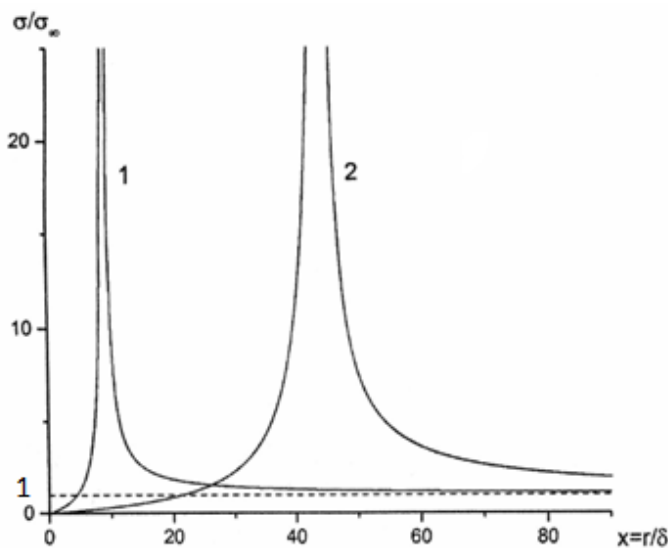


Рисунок 2 – Размерная зависимость поверхностного натяжения твердой наночастицы сферической формы олова, находящейся в собственном паре в равновесном состоянии, от радиуса поверхности натяжения в безразмерных координатах при разных температурах

(1 – $T = 404 K, d = -4,59$; 2 – $T = 505 K, d = -21,58$)

Для температурного коэффициента поверхностного натяжения сферической наночастицы, находящейся в матрице при условиях постоянства радиуса поверхности натяжения ($r=const$) и давления в матрице ($P^{(matr)} = const$), имеют место соотношения

$$\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_r = \xi \left(\frac{d\sigma}{dT}\right)^* \left[1 + \frac{2\delta}{r} \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2}\right)\right]^{-1}. \quad (5)$$

$$\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_{P^{(matr)}} = \xi \left(\frac{d\sigma}{dT}\right)^* + \frac{S_{\alpha\beta}}{v^{(\alpha)}} \delta \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2}\right), \quad (6)$$

где $\xi = \omega^*/\omega$, $\rho_v = (v^{(\sigma)} - v^{(\alpha)}) / (v^{(\beta)} - v^{(\alpha)})$, $\rho_s = (S^{(\sigma)} - S^{(\alpha)}) / (S^{(\beta)} - S^{(\alpha)})$.

В условиях трехфазного равновесия в однокомпонентной системе имеют место соотношения, отличные от (5) и (6). Расчеты для ряда тугоплавких металлов показывают, что значения температурного коэффициента поверхностного натяжения с учетом размерного фактора отличаются в условиях постоянства r и $P^{(matr)}$, двух- и трехфазного равновесия.

В главе 2 приведены результаты расчетов \bar{u} и \bar{f} на плоской поверхности жидкость-пар для 50 металлов. Результаты расчетов межфазного натяжения и межфазной энергии на плоской границе твердое тело-жидкость для этих металлов приведены в главе 3. Они основаны на предварительном нахождении параметров Δz_{eu} и Δz_{eF} , определяющих соответственно расстояние от эквимолекулярной разделяющей поверхности до поверхности нулевой избыточной когезионной энергии и нулевой избыточной свободной энергии. На первом этапе рассчитывались эти параметры с использованием наиболее надежных экспериментальных данных по поверхностному натяжению на соответствующих границах и температурному коэффициенту поверхностного натяжения на плоской поверхности жидкость-пар. Показано, что эти параметры являются положительными величинами и сравнительно малыми по абсолютному значению. Так, для границы жидкий металл-пар они меньше среднего межмолекулярного расстояния в жидком металле. Для нормально

плавящихся металлов (с уменьшением плотности) значения этих параметров на границе твердое тело – жидкость превосходят значения аналогичных величин на поверхности жидкость – пар. При этом их отношение находится в пределах от 1,3 (*Hg*) до 5,2 (*Fe*). С повышением температуры величины Δz_{eu} и Δz_{eF} растут, что видимо, можно объяснить увеличением диффузности и толщины поверхностного слоя с температурой.

Предложены несколько вариантов теоретического расчета Δz_{eu} и Δz_{eF} на разных границах. Так, в локально-координатном приближении для расплава на границе с паром вблизи температуры плавления с учетом основных кристаллических структур предплавления, получено $\Delta z_{eF\infty} = \frac{\Delta \bar{n}}{n} \left(1 - \frac{\Delta \bar{n}}{n}\right) \bar{n}_s \frac{\nu}{N_0}$, где $\Delta \bar{n}/n$ и \bar{n}_s – средние значения относительного числа недостающих ближайших соседей у частицы на поверхности и числа атомов на границе поверхности соответственно, N_0 – число Авогадро. В результате получено $\Delta z_{eF} = B \nu^{1/3}$, где коэффициент B равен $1,28 \cdot 10^{-9}$, $1,40 \cdot 10^{-9}$ и $2,04 \cdot 10^{-9}$ соответственно для ОЦК, ГЦК и ГПУ структур предплавления. Расчеты показывают, что отличие значений $\Delta z_{eF\infty}$, рассчитанных таким образом от значений, найденных с использованием опытных данных для 40 жидких металлов (из 50) не превышает 5%.

Для частицы сферической формы (фаза α), находящейся в равновесных условиях в массивной матрице, получено выражение

$$\bar{f} = (f_V^{(\beta)} - f_V^{(\alpha)}) \Delta r_{eF} \left[1 - \frac{\Delta r_{eF}}{r_e} + \frac{1}{3} \left(\frac{\Delta r_{eF}}{r_e} \right)^2 \right], \quad (7)$$

где $f_V^{(\xi)}$ – плотность свободной энергии в фазе ξ ($\xi = \alpha, \beta$), $\Delta r_{eF} = r_e - r_F$, r_F – радиус разделяющей поверхности, положение которой определяется из условия равенства нулю избыточной свободной энергии. При переходе к плоской поверхности из (7) следует $\bar{f}_\infty = (f_{V\infty}^{(\beta)} - f_{V\infty}^{(\alpha)}) \Delta z_{eF\infty}$. Для границы жидкость-пар, считая пар вдали от критического состояния одноатомным идеальным газом и учитывая, что $\nu^{(\alpha)} \ll \nu^{(\beta)}$, можно получить

$\bar{f} = \frac{RT}{v_\infty} |\ln \lambda| \cdot \Delta z_{eF}$, где $\lambda = cV_Q$, $V_Q = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{a_0 AkT} \right)^{3/2}$, $c = P/kT$, V_Q – квантовый объем,

P – давление пара, A – атомная масса, $v = v_\infty$ – молярный объем жидкости, $a_0 = 1,6604 \cdot 10^{-24}$ г. Установлено, что для плоской границы твердое тело –

жидкость имеют место соотношения $\Delta z_\infty^{(\alpha\beta)} = \frac{\sigma_\infty^{(\alpha\beta)}}{\sigma_\infty^{(\beta\gamma)}} (1 - \Delta D/D) (\Delta D/D)^{-1} \Delta z_\infty^{(\beta\gamma)}$,

$\sigma_\infty^{(\alpha\beta)} \approx m(\Delta D/D) \cdot \sigma_\infty^{(\beta\gamma)}$, где $\Delta D/D$ – скачок плотности при плавлении, $m \approx 4$.

Расчеты, проведенные в работе для многих металлов, показывают уменьшение \bar{u} и \bar{f} при переходе к малым значениям радиуса эквимолекулярной разделяющей поверхности до минимального значения, характерного для устойчивого состояния фазы.

В главе 3 изложены также результаты изучения возможности получения уравнения, связывающего значения поверхностного натяжения на плоской границе двух конденсированных фаз $\sigma^{(\alpha\beta)}$ со значениями этой величины для каждой фазы на границе со своим насыщенным паром (γ) в этой системе $\sigma^{(\alpha\gamma)}$ и $\sigma^{(\beta\gamma)}$ ($\sigma_\infty^{(\alpha\beta)} = f(\sigma_\infty^{(\alpha\gamma)}, \sigma_\infty^{(\beta\gamma)})$). Результаты, полученные в работе,

показывают существование такого уравнения для поверхностного натяжения и отсутствие аналогичного уравнения, связывающего поверхностную энергию на указанных поверхностях $\bar{u}_\infty^{(\alpha\beta)} \neq f(\bar{u}_\infty^{(\alpha\gamma)}, \bar{u}_\infty^{(\beta\gamma)})$. Показано, что

известное правило Антонова, выраженное в виде $\sigma_\infty^{(\alpha\beta)} = \sigma_\infty^{(\alpha\gamma)} - \sigma_\infty^{(\beta\gamma)}$,

выполняется при условии $\Delta z_\infty^{(\alpha\beta)} = \Delta z_\infty^{(\alpha\gamma)} = \Delta z_\infty^{(\beta\gamma)}$. При близости $\Delta z_\infty^{(\alpha\gamma)}$ и

$\Delta z_\infty^{(\beta\gamma)}$ имеет место формула Рэлея $(\sigma_\infty^{(\alpha\beta)})^{1/2} = (\sigma_\infty^{(\alpha\gamma)})^{1/2} - (\sigma_\infty^{(\beta\gamma)})^{1/2}$. При

всех других соотношениях между этими параметрами получаются уравнения

типа уравнения Гирифалко-Гуда, в котором параметр взаимодействия (Φ)

выражается через $\sigma_\infty^{(\alpha\gamma)}$ и $\sigma_\infty^{(\beta\gamma)}$. Расчеты для многих тугоплавных металлов,

проведенные нами при условии бислойности межфазной области между

жидкостью и твердым телом, показывают, что значения Φ находятся в интервале от 0,94 до 0,98, при этом 72% значений попадает в интервал от 0,95 до 0,97. Отношения $\sigma_{\infty}^{(\alpha\gamma)}/\sigma_{\infty}^{(\beta\gamma)}$ лежит в интервале от 0,04 до 0,12, причем ~73% значений попадает в интервал от 0,05 до 0,10, что совпадает с данными, полученными в рамках электронной теории поверхностного натяжения металлов (Задумкин С.Н. 1962 г.).

В конце третьей главе приведены результаты по нахождению работы адгезии, краевых углов смачивания и коэффициента растекания на плоских и искривленных поверхностях с использованием значений поверхностного натяжения на трех поверхностях (твердое тело-пар, жидкость-пар, твердое тело-жидкость), полученных в работе. Установлено довольно значительное влияние размерного фактора на углы между векторами $\vec{\sigma}^{(\beta\gamma)}$ и $\vec{\sigma}^{(\alpha\beta)}$ (угол β), а также между $\vec{\sigma}^{(\alpha\beta)}$ и $\vec{\sigma}^{(\alpha\gamma)}$ (угол γ). Это приводит к довольно большим изменениям коэффициента растекания K_p при уменьшении радиуса капли до 1 нм. При этом работа адгезии W изменяется незначительно, что является следствием того, что $\sigma^{(\alpha\beta)}$ и $\sigma^{(\beta\gamma)}$ входят в формулу Дюпре с противоположными знаками. Для калия относительные изменения составили $((K_{p\infty} - K_p(r))/K_{p\infty} \approx 70\%)$, $((W_{\infty} - W(r))/W_{\infty} \approx 1,25\%)$ и для углов $(\beta_{\infty} - \beta(r))/\beta_{\infty} \approx 43\%$, $(\gamma_{\infty} - \gamma(r))/\gamma_{\infty} \approx -34\%$. Если твердая подложка не деформируема ($\gamma=\pi$, $\alpha+\beta=\pi$, угол α образуется векторами $\vec{\sigma}^{(\alpha\gamma)}$ и $\vec{\sigma}^{(\beta\gamma)}$), то $(\theta_{\infty} - \theta(r))/\theta_{\infty} \approx 43\%$. Данные по значениям поверхностного натяжения и углов α , β , γ позволяют построить треугольник Неймана. Такие треугольники построены для гафния, молибдена и вольфрама. Из полученных результатов следует вывод о неполном смачивании собственным расплавом твердых металлов, что представляет интерес при рассмотрении вопросов нуклеации.

В этой же главе приведены результаты по размерной зависимости линейного натяжения $\chi(r)$ на искривленной границе (окружность) двух двумерных фаз, расположенных на плоской поверхности. Установлено, что зависимость χ от радиуса линии натяжения r имеет вид

$$\chi(r) = A\chi_{\infty} \frac{\operatorname{rexp}[\operatorname{arctg}(1+r/\delta_{\chi})]}{\left|(r^2 + \delta_{\chi}r + \frac{1}{2}\delta_{\chi}^2\right)^{1/2}}, \quad (8)$$

где $A = 0,208$, χ_{∞} - значение χ при $r=\infty$. При больших и малых размерах из (8) следует

$$\kappa = \kappa_{\infty}/(1 + \delta_{\chi}/r), \quad (9)$$

$$\chi(r) = K_{\kappa} \cdot r, \quad (10)$$

где $K_{\kappa} = \lim_{r \rightarrow 0} (\kappa/r)$.

В четвертой главе приведены результаты по размерной зависимости температуры плавления и температуры тройной точки в однокомпонентной системе. Они получены при последовательном использовании концепции разделяющей поверхности. В наиболее общем случае, согласованное с полученным выше выражением для зависимости σ от r при условии постоянства давления в матрице ($P^{(matr)} = const$), имеет место соотношение

$$\frac{T_{\infty} - T(r)}{T_{\infty}} = 2A \frac{v_{\infty}^{(\alpha)} \sigma_{\infty}}{\Delta H_{\infty}^{(\alpha \rightarrow \beta)}} \frac{\exp\left[\operatorname{varctg}\left(\frac{2r + b\delta}{\delta D}\right)\right]}{\left|(r + a\delta)^m (r^2 + b\delta r + c\delta^2)^n\right|}. \quad (11)$$

В зависимости от областей размеров частицы, рассмотренных выше (радиус поверхности натяжения имеет большие, предельно малые и средние значения), из (11) можно получить ряд соотношений для зависимости T от r .

Для зависимости температуры тройной точки от размера получено соотношение, аналогичное (11) с дополнительным множителем, который зависит от объемных и энтропийных эффектов фазовых переходов (твердое тело – жидкость – пар). Дальнейшее рассмотрение размерной зависимости температуры плавления может быть проведено с учетом зависимости величины $v^{(\alpha)}/\Delta S^{(\alpha \rightarrow \beta)}$ от размера. В рамках такого подхода апробирован ряд приближений, которые приводят к некоторой корректировке соотношения (11). Результаты расчетов для металлов с использованием (11) достаточно хорошо согласуются с наиболее надежными экспериментальными данными.

В последующих трех главах (5,6,7) приведены результаты согласованного описания влияния наноразмерных эффектов на поверхностные и объемные свойства в бинарной системе с использованием в том числе соотношений, полученных в предыдущих главах.

Пятая глава содержит результаты исследований по установлению зависимости межфазного натяжения и межфазной сегрегации на границе дисперсной частицы сферической формы произвольного (в том числе наноразмерного) размера и матрицы (дисперсионной среды) макроскопического размера от их состава в изотермических условиях в бинарной системе.

Примером такой системы может являться бинарный сплав в равновесном состоянии, содержащей выделения (преципитаты) в виде монодисперсных частиц сферической формы. Из условий равновесия гетерогенной системы, состоящей из дисперсной частицы и матрицы, получено следующее уравнение изотермы межфазного натяжения в дифференциальной форме

$$d\left(\frac{2\sigma}{r}\right) = \bar{m} \left[g_{11}^{(\beta)} dx_1^{(\beta)} - g_{11}^{(\alpha)} dx_1^{(\alpha)} + (\rho - 1) (x_1^{(\beta)} g_{11}^{(\beta)} dx_1^{(\beta)} - x_1^{(\alpha)} g_{11}^{(\alpha)} dx_1^{(\alpha)}) \right], \quad (12)$$

где $\bar{m} = (v_2^{(\beta)} - v_2^{(\alpha)}) / (v_1^{(\alpha)} v_2^{(\beta)} - v_1^{(\beta)} v_2^{(\alpha)})$, $\rho = (v_1^{(\beta)} - v_1^{(\alpha)}) / (v_2^{(\beta)} - v_2^{(\alpha)})$, $g_{11} \equiv \frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2}$, g – молярный термодинамический потенциал Гиббса, v_i и x_i – парциальный молярный объем и концентрация (молярная доля) i -го компонента. Верхние индексы (α) и β относятся к дисперсной частице и матрице соответственно, а нижние относятся к компонентам. Все величины в (12) зависят от радиуса поверхности натяжения r . Интегрирование (12) можно осуществить в рамках различных моделей, используемых в теории растворов. В случае, когда химические потенциалы компонентов в растворе пропорциональны логарифмам концентраций ($\mu_i \sim \ln x_i$, идеальные растворы), учитывая слабую зависимость относительных величин \bar{m} и ρ от r , после интегрирования (12) будем иметь

$$\sigma = \frac{RT \cdot r}{2\nu_{01\infty}^{(\alpha)}} m_{0\infty} \ln \left[\xi_{1\infty}^{-1} \left(\frac{1-x_1^{(\beta)}}{1-x_1^{(\alpha)}} \right)^{\rho_{0\infty}} \right], \quad (13)$$

где $\xi_{1\infty} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} (x_{1\infty}^{(\beta)} / x_{1\infty}^{(\alpha)}) = (x_{1\infty}^{(\beta)} / x_{1\infty}^{(\alpha)}) / (x_{2\infty}^{(\beta)} / x_{2\infty}^{(\alpha)})^{\rho_{0\infty}}$, индексы «0» и «∞» указывают на принадлежность величин к чистому компоненту и макроскопическому соответственно. Уравнение (12) можно проинтегрировать и для случая, когда рассматривается система с заданной степенью дисперсности ($r=const$). В результате получим

$$\sigma = \sigma_{02}(r) + \frac{RT \cdot r}{2\nu_{01\infty}^{(\alpha)}} m_{0\infty} \ln \left[\frac{x_1^{(\beta)}}{x_1^{(\alpha)}} \left(\frac{1-x_1^{(\alpha)}}{1-x_1^{(\beta)}} \right)^{\rho_{0\infty}} \right] + \Delta\sigma_r, \quad (14)$$

где $\Delta\sigma_r = -\frac{RT \cdot r}{2\nu_{01\infty}^{(\alpha)}} m_{0\infty} \ln [\xi_1(r)]$. Значения $\xi_1(r) = \lim_{x_1 \rightarrow 0} (x_1^{(\beta)}(r) / x_1^{(\alpha)}(r))$ можно найти с использованием обобщенного дифференциального уравнения Ван-дер-Ваальса при наличии искривленной поверхности. Для расчета $\sigma_{02}(r)$ можно использовать соотношение (1).

При рассмотрении поверхностных явлений часто используются различные варианты теории регулярных растворов, где используется параметр квазихимического взаимодействия $Q = zN_0(2\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{ii} - \varepsilon_{jj})/2$, ε_{ij} , ε_{ii} , ε_{jj} - средние значения энергии парного взаимодействия соответствующих частиц в растворе, z - координационное число. В правой части (14) при этом появляется дополнительное слагаемое

$$\Delta\sigma = \frac{RT r}{2\nu_{01\infty}^{(\alpha)}} \bar{m}_{0\infty} \ln [F(r)/F_\infty], \quad (15)$$

$$\text{где } \ln F(r) = \frac{Q^{(\beta)}(r)}{RT} \left[(x_2^{(\beta)})^2 - \rho_{0\infty} (x_1^{(\beta)})^2 \right] - \frac{Q^{(\alpha)}(r)}{RT} \left[(x_2^{(\alpha)})^2 - \rho_{0\infty} (x_1^{(\alpha)})^2 \right].$$

Для F_∞ имеет место аналогичное выражение, где фигурируют величины, относящиеся к макроскопическим значениям. Размерная зависимость параметра квазихимического взаимодействия $Q(r)$ может быть учтена в приближении ближайших соседей. Так, если воспользоваться выражением для размерной зависимости первого координационного числа (Calvin S. В др.,

2003), будем иметь

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

где r_0 - расстояние между ближайшими атомами, откуда следует монотонное уменьшение параметра квазихимического взаимодействия при переходе к более малым размерам.

Размернозависимое уравнение изотермы поверхностного слоя для бинарной системы, полученное с использованием жесткой модели ($v_i = v_{0i}$, $f_i \neq 1$, f_i - коэффициент активности i -го компонента), которое считается неплохим приближением вдали критических условий (Русанов А.И., 1967г.), имеет вид

$$\sigma = \frac{RT r}{2v_{01\infty}^{(\alpha)}} \bar{m}_{0\infty} \ln \left[\frac{\bar{a}_1^{(\beta)} \left(\frac{\bar{a}_2^{(\alpha)}}{\bar{a}_2^{(\beta)}} \right)^{p_0}}{\bar{a}_1^{(\alpha)} \left(\frac{\bar{a}_2^{(\beta)}}{\bar{a}_2^{(\alpha)}} \right)} \right], \quad (17)$$

где $\bar{a}_i^{(v)} = a_i^{(v)} / a_{i\infty}^{(v)}$, $a_i^{(v)}$ - термодинамическая активность i -го компонента в фазе v , $v = \alpha, \beta$. При этом в приближении регулярных растворов имеем

$$\ln \bar{a}_i^{(v)} = \ln \left(x_i^{(v)}(r) / x_{i\infty}^{(v)} \right) + Q_\infty^{(v)} \frac{(1 - x_i^{(v)}(r))^2}{RT} \left\{ 1 - \left(\frac{1 - x_i^{(v)}}{1 - x_{i\infty}^{(v)}} \right)^2 \left[1 - \frac{3}{4} \left(\frac{r_0^{(v)}}{r} \right) + \frac{1}{16} \left(\frac{r_0^{(v)}}{r} \right)^3 \right] \right\}. \quad (18)$$

Приведенные выше соотношения не имеют аналогов в случае плоских поверхностей и при больших размерах ($r = \infty$) переходят в соотношение, которое связывает составы сосуществующих фаз в бинарной системе в рамках принятой модели растворов.

В работе получено также размернозависимое уравнение изотермы межфазного натяжения на границе дисперсной частицы и массивной матрицы в бинарной системе. Оно связывает межфазное натяжение с составом частицы, матрицы и межфазного слоя между ними, которое удобно для последующего установления размерной зависимости состава межфазного слоя $x_i^{(\sigma)}(r)$ и адсорбции компонентов $\Gamma_i(r)$. При учете межчастичных взаимодействий имеем

$$\sigma = \sigma_{0i}(r) + \frac{RT}{\omega_{0i}(r)} \left[1 + \frac{2\delta_{0i}}{r} \left(1 + \frac{\delta_{0i}}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta_{0i}^2}{r^2} \right) \right]^{-1} \ln \left[\frac{a_i^{(\sigma)}}{a_i^{(\alpha)}} \left(\frac{a_i^{(\alpha)}}{a_i^{(\beta)}} \right)^{\rho_{0i\infty}} \right]. \quad (19)$$

При больших значениях радиуса поверхности натяжения соотношение (19) переходит в уравнение изотермы межфазного натяжения на плоской границе раздела двух растворов (Шебзухов А.А., Карачаев А.М., 1984г.). Для жидкой капли, находящейся в собственном насыщенном паре $\rho_{0i} \rightarrow 0$ ($v_{0i\infty}^{(\sigma)} \ll v_{0i\infty}^{(\beta)} \gg v_{0i\infty}^{(\alpha)}$) из (19) получаем следующее размернозависимое уравнение изотермы поверхностного натяжения для бинарной системы

$$\sigma = \sigma_{0i}(r) + \frac{RT}{\omega_{0i}(r)} \left[1 + \frac{2\delta_{0i}}{r} \left(1 + \frac{\delta_{0i}}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta_{0i}^2}{r^2} \right) \right]^{-1} \ln \frac{a_i^{(\sigma)}}{a_i}. \quad (20)$$

Из соотношения (20) в макроскопическом случае следует уравнение изотермы поверхностного натяжения Батлера-Жуховицкого (J.A. Butler, 1932, Жуховицкий, 1944). При практическом использовании уравнений (19) и (20) для конкретных расчетов наибольшие затруднения связаны с нахождением значений $a_i^{(\sigma)}$. Для этих целей можно использовать методики, аналогичные тем, которые принимаются для контакта двух макроскопических фаз. В случае, когда сосуществующие в равновесии фазы (α) и (β) и межфазный слой (фаза σ) являются регулярными растворами, удастся выразить σ через концентрации в поверхностном слое и в объеме сосуществующих растворов.

Уравнение для состава межфазного слоя на границе наночастицы сферической формы и матрицы в бинарной системе в изотермических условиях имеет вид

$$\frac{x_1^{(\sigma)}}{(1-x_1^{(\sigma)})^{\tilde{\gamma}}} = KF \frac{(x_1^{(\alpha)})^{(1-\rho_{01})}}{(1-x_1^{(\alpha)})^{\tilde{\gamma}(1-\rho_{02})}} \frac{(x_1^{(\beta)})^{\rho_{01}}}{(1-x_1^{(\beta)})^{\tilde{\gamma}\rho_{02}}}, \quad (21)$$

где $F = E_2^{\tilde{\gamma}}/F_1$, $\tilde{\gamma} = \tilde{\omega}_{01}/\tilde{\omega}_{02}$, $\tilde{\omega}_{0i} = \omega_{0i} \left[1 + \frac{2\delta_{0i}}{r} \left(1 + \frac{\delta_{0i}}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta_{0i}^2}{r^2} \right) \right]$, $F_i = \frac{f_i^{(\sigma)}}{f_i^{(\alpha)}} \cdot \left(\frac{f_i^{(\alpha)}}{f_i^{(\beta)}} \right)^{\rho_{0i}}$, $K = \exp[(\sigma_{02} - \sigma_{01})\tilde{\omega}_{01}/RT]$. Все величины в (21) зависят от радиуса поверхности натяжения дисперсной частицы. С использованием полученных соотношений были проведены расчеты межфазного натяжения и состава

межфазного слоя на границе нанопреципитатов и матрицы в системах $Fe-Cr$ при $T=773K$ и $Zr-Nb$ при $T=863K$. При этом использовались экспериментальные данные по составу матрицы и нановыделений в зависимости от размера в системе $Fe-Cr$ (S. Novy и др., 2009), а также аналогичные данные, полученные теоретически в сплавах $Fe-Cr$ и $Zr-Nb$ (П.Е.Львов, В.В.Светухин, А.В.Обухов, 2011). Из результатов расчетов следует уменьшение межфазного натяжения в изотермических условиях с уменьшением размера нановыделения с повышением степени дисперсности в сплавах $Zr-Nb$ наблюдается уменьшение мольной доли циркония на границе нанопреципитата и матрицы. Эти же соотношения были использованы для расчета поверхностного натяжения и адсорбции компонентов на сферической поверхности нанокapель жидких сплавов $Pb-Sn$ на границе с паром. При этом вначале теоретически рассчитывались значения энергии смешения в сплавах $Pb-Sn$ в макроскопическом случае, а затем с учетом наноразмерных эффектов. Установлено, что вычисленные значения энергии смешения при $r=\infty$ совпадают с опытными данными с точностью 4,5% и с уменьшением размера нанокapли монотонно уменьшаются. С уменьшением размера жидких нанокapель, в соответствии с результатами расчетов (рис.3), наблюдается уменьшение поверхностного натяжения и адсорбции в N -варианте свинца.

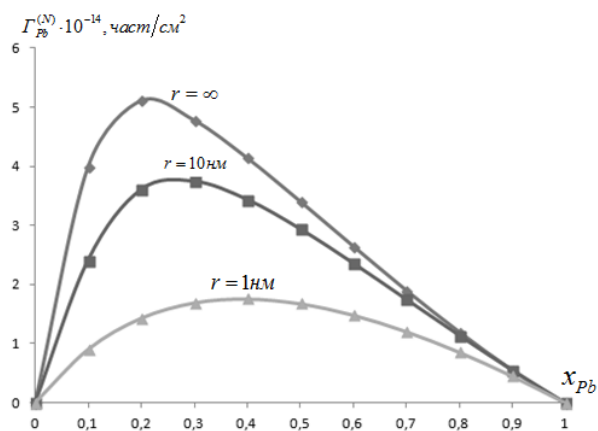


Рисунок 3 – Концентрационные зависимости адсорбции свинца на поверхности жидких нанокapель с разными размерами (N -вариант) в системе $Pb-Sn$ при $T = 623 K$

Актуальной задачей является установление критериев, позволяющих прогнозировать характер распределения малой добавки (компонент i) между наночастицей, матрицей и межфазным слоем (т.е. соотношение концентраций $x_i^{(nano)}$, $x_i^{(matr)}$, $x_i^{(surf)}$), а также ее влияние на межфазное натяжение. Схематическое представление, показанное на рис.4, может использоваться для заключения о поведении малой добавки в гетерогенной системе. Малая добавка, как следует из соотношений для одно- и двухкомпонентных систем, полученных в работе, будет преимущественно концентрироваться в межфазном слое ($x_i^{(nano)} < x_i^{(surf)} > x_i^{(matr)}$, область 1) или будет стремиться сосредотачиваться в сосуществующих фазах ($x_i^{(nano)} > x_i^{(surf)} < x_i^{(matr)}$, область 2) при выполнении соответственно условий $\sigma_{0i} < (\sigma_{0j} - \Delta\sigma)$ и $\sigma_{0i} > (\sigma_{0j} + \Delta\sigma)$, где σ_{0j} - межфазное натяжение растворителя, $\Delta\sigma$ – положительная величина, зависящая от индивидуальных характеристик компонентов, параметров межатомного взаимодействия и размера наночастицы. При этом добавка будет понижать межфазное натяжение в первом случае (область 1) и повышать во втором случае (область 2). Концентрация добавки будет находиться между значениями $x_i^{(nano)}$ и $x_i^{(matr)}$ (области 3 и 4) при выполнении условия $(\sigma_{0i} - \Delta\sigma) < x_i^{(surf)} < (\sigma_{0j} + \Delta\sigma)$. При этом, в областях 1 и 3 добавка будет уменьшать межфазное натяжение и будет увеличивать в областях 4 и 2. Значение \bar{x}_i , при котором производная $(d\sigma/dx_i)_T$ меняет знак, определяется из условия обращения в нуль второго слагаемого в (19). Заключение о характере влияния малой добавки на адгезию, смачивание и растекание можно сделать по знаку предельных значений производных $(dW/dx_i)_T$, $(d\theta/dx_i)_T$ и $(dK_p/dx_i)_T$.

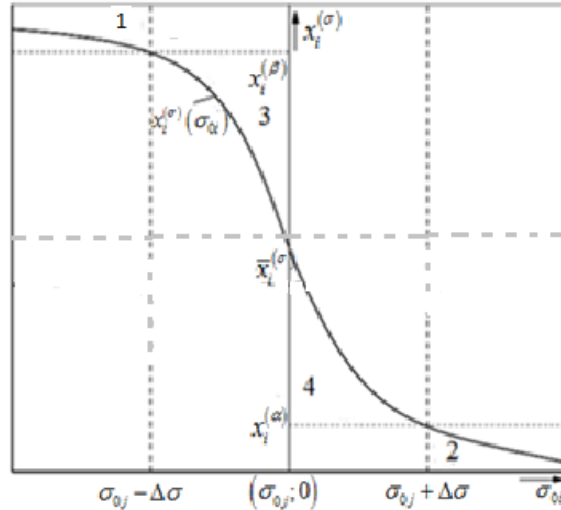


Рисунок 4 – Схематическое представление критериев межфазной сегрегации и межфазного натяжения в их взаимосвязи

В шестой и седьмой главах приводятся результаты по согласованному описанию влияния наноразмерных эффектов на объемные и поверхностные свойства в бинарной системе в изобарических условиях и построению с их использованием размернозависимых фазовых диаграмм состояния.

В рассматриваемой гетерогенной системе, содержащей искривленную границу между фазами, можно зафиксировать давление во внешней фазе ($P^{(matr)} = const$). Описание равновесия фаз α и β проводится для бинарной системы с заданной степенью дисперсности (с постоянным радиусом кривизны $r=const$), включая плоские поверхности ($r=\infty$).

В работе получены следующие соотношения для случая, когда сосуществующие фазы являются регулярными растворами

$$\frac{2\nu_{0i}^{(\alpha)}(r)}{r} [\sigma - \bar{\sigma}_{0i}(r)] = [\bar{s}_{0i}^{(\beta)}(r) - \bar{s}_{0i}^{(\alpha)}(r)] [\bar{T}_{0i}(r) - T] + RT \ln \frac{x_i^{(\beta)}}{x_i^{(\alpha)}} + \quad (22)$$

$$+ Q^{(\beta)}(r)(1 - x_i^{(\beta)})^2 - Q^{(\alpha)}(r)(1 - x_i^{(\alpha)})^2,$$

$$[\sigma - \sigma_{0i}(T, r)] \bar{\omega}_{0i} = RT \left[\ln \frac{x_i^{(\sigma)}}{x_i^{(\alpha)}} \left(\frac{x_i^{(\alpha)}}{x_i^{(\beta)}} \right)^{\tilde{\rho}_{0i}(r)} \right] + Q^{(\sigma)}(r)(1 - x_i^{(\sigma)})^2 - \quad (23)$$

$$- [1 - \tilde{\rho}_{0i}(r)] Q^{(\alpha)}(r)(1 - x_i^{(\alpha)})^2 - \tilde{\rho}_{0i}(r) Q^{(\beta)}(1 - x_i^{(\beta)})^2,$$

где

$$\tilde{\rho}_{0i} = \frac{\nu_{0i}^{(\sigma)} - \nu_{0i}^{(\alpha)}}{\nu_{0i}^{(\beta)} - \nu_{0i}^{(\alpha)}} + \frac{\omega_{0i} \delta_{0i}}{\nu_{0i}^{(\alpha)}} \left(1 + \frac{\delta_{0i}}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta_{0i}^2}{r^2} \right), \quad (24)$$

$$\sigma_{0i}(T, r) = \bar{\sigma}_{0i}(r) + \left(\frac{d\sigma_{0i}(r)}{dT} \right)_{P^{(\beta)}} \cdot [T - \bar{T}_{0i}(r)]. \quad (25)$$

Величины, отмеченные верхней чертой, относятся к соответствующим температурам равновесия, которые зависят от радиуса поверхности натяжения. Уравнение (22) для межфазного натяжения на границе α и β не имеет аналога для плоской поверхности и при $r \rightarrow \infty$ переходит в уравнение, связывающее состав сосуществующих фаз с температурой в макроскопической системе в рамках теории регулярных растворов (уравнения линий ликвидуса и солидуса). Если дополнительно (к условию $P^{(\beta)} = const$) зафиксировать температуру, принять независимость межфазного натяжения и молярного объема от размера и воспользоваться приближением идеальных растворов, из исходных соотношений следует формула Оствальда-Фройндлиха (Гиббса-Томсона) по растворимости малых частиц. При $r \rightarrow \infty$ из (23) следует уравнение изобары межфазного натяжения на плоской границе раздела двух взаимно насыщенных растворов в бинарной системе, которое, в свою очередь, для системы жидкость (α) – пар (β) переходит в уравнение Жуховицкого А.А. для поверхностного натяжения регулярного раствора.

В рамках модели жесткой системы можно получить

$$\sigma = \sigma_{0i}(T, r) + \frac{RT}{\omega_{0i}(r)} \ln \left\{ a_i^{(\sigma)}(r) \left[\left(a_i^{(\alpha)}(r) \right)^{(1-\rho_{0i}(r))} \left(a_i^{(\beta)}(r) \right)^{\rho_{0i}(r)} \right]^{-1} \right\}, \quad (26)$$

где a_i зависит, наряду с другими параметрами состояния, и от радиуса поверхности натяжения дисперсной частицы. Для проведения численных расчетов на основе приведенных выше уравнений необходимо учитывать размерные зависимости индивидуальных характеристик компонентов и параметра квазихимического взаимодействия атомов в растворах. Такие зависимости были установлены в работе и они использовались для расчетов.

В данной главе приведены результаты согласованных расчетов влияния

наноразмерных эффектов на объемные и поверхностные свойства в бинарных системах *Mo-Ru*, *Ti-Mo* и *Cr-Ti*. В системе *Mo-Ru* сосуществуют фазы: твердый раствор с ОЦК структурой на основе *Mo* (β) и жидкость (β -ж), твердый раствор на основе *Ru* с ГПУ структурой (ε) и жидкость (ε -ж), а также твердые растворы с ОЦК и ГПУ структурами (β - ε).

На первом этапе расчеты проводились для случая, когда химические потенциалы компонентов во всех фазах в бинарной системе *Mo-Ru* пропорциональны логарифмам концентраций компонентов. При $r = \infty$ результаты таких расчетов, несмотря на принятые допущения, достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными. Так, температура и состав самого легкоплавкого сплава в этой системе составляет 2228K и $x_{Ru}^{(ж)} \approx 0,470$ и они близки к экспериментальным данным (2228K и $0,420$). Результаты получены с использованием значений параметров квазихимического взаимодействия в макроскопических фазах, которые достаточно успешно позволяют теоретически построить фазовую диаграмму состояния в этой системе.

При диспергировании твердого раствора с ОЦК структурой в жидкой фазе на монодисперсные частицы сферической формы, как следует из расчетов, изменяются составы сосуществующих фаз и температура равновесия. При этом если диспергирование проводится при фиксированной температуре, то концентрация рутения в дисперсной частице и матрице понижается по сравнению с макроскопическим случаем. С увеличением степени диспергирования сохраняется тенденция уменьшения концентрации рутения. Из расчетов также следует, что с уменьшением температуры равновесия фаз от температуры плавления молибдена, разность равновесных концентраций рутения в твердой фазе в массивном и дисперсном состояниях непрерывно возрастает, а в жидкой матрице непрерывно уменьшается.

В случае равновесия β -ж с уменьшением размера дисперсной частицы уменьшается температура фазового равновесия. При этом концентрация в межфазном слое является промежуточной по отношению к концентрации

компонента в сосуществующих фазах. Обращает на себя внимание достаточно большое уменьшение концентрации рутения в межфазном слое для малых частиц. Так, при $r = 2$ нм межфазная концентрация рутения отличается от массивного случая в 6,2 раза. С увеличением кривизны (или степени диспергирования на монодисперсные частицы) имеет место также уменьшение абсолютного значения межфазного натяжения, но это уменьшение не так ярко выражено по сравнению с изменением концентрации в межфазном слое.

Аналогичные расчеты проведены для случая равновесия твердого раствора с ГПУ структурой и жидкой фазы ($\epsilon - ж$). Установлено, что с уменьшением радиуса поверхность натяжения твердой наночастицы с ГПУ структурой, находящейся в жидкой фазе в равновесном состоянии при одной и той же температуре, имеет место повышение концентрации рутения (понижение концентрации молибдена). Из результатов расчетов для случая $\epsilon - ж$ равновесия следует, что в изобарно-изотермических условиях для размерных коэффициентов состава твердой наночастицы и матрицы имеют место неравенства $\left(\frac{dx_{Ru}^{(\epsilon)}}{dr}\right)_{T,P^{(ж)}} < 0$, $\left(\frac{dx_{Ru}^{(ж)}}{dr}\right)_{T,P^{(ж)}} < 0$ или $\left(\frac{dx_{Mo}^{(\epsilon)}}{dr}\right)_{T,P^{(ж)}} > 0$,

$\left(\frac{dx_{Mo}^{(ж)}}{dr}\right)_{T,P^{(ж)}} > 0$). Нетрудно видеть, что в случае равновесия твердой частицы ГПУ структуры с жидкостью эти производные имеют другие знаки по сравнению со случаем равновесия твердой частицы с ОЦК структурой с жидкостью (рис.5). При диспергировании твердой фазы с ГПУ структурой на монодисперсные частицы в жидком растворе в этой системе концентрация рутения в межфазном слое (в отличие от случая равновесия $\beta - ж$) возрастает. С возрастанием степени диспергирования уменьшаются температура равновесия и межфазное натяжение.

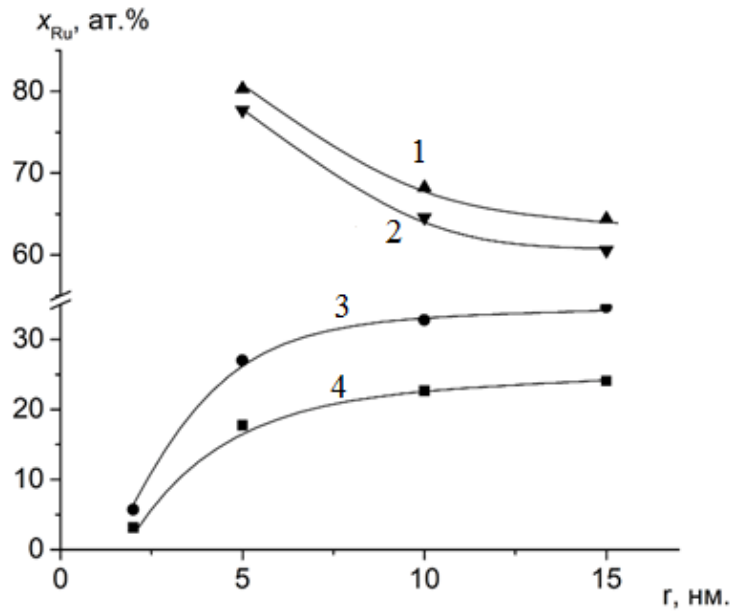


Рисунок 5 – Размерная зависимость состава сосуществующих фаз при $T=2300\text{K}$ в системе *Mo-Ru*: твердой наночастицы с ГПУ структурой (1) и жидкой матрицы (2); твердой наночастицы с ОЦК структурой (3) и жидкой матрицы (4)

Результаты расчетов для случая равновесия дисперсной частицы и матрицы, находящихся в твердом состоянии и имеющих разные кристаллические структуры, показывают увеличение растворимости дисперсной частицы в матрице по сравнению с макроскопическим случаем. С уменьшением размера твердых наночастиц сферической формы с ГПУ структурой в твердом растворе с ОЦК структурой в бинарной системе *Mo-Ru* концентрация рутения в наночастице, матрице и межфазном слое растет, что приводит к уменьшению межфазного натяжения $\left(\left(\frac{d\sigma}{dr}\right)_{T,P(\beta)} > 0\right)$.

При переходе к наноразмерам в сплавах *Ti-Cr* наблюдаются разнообразные эффекты. В области составов с малыми концентрациями хрома с уменьшением размера наночастиц в изобарно-изотермических условиях наблюдается уменьшение концентрации хрома в твердой наночастице, жидкой матрице макроскопического размера и в межфазном слое между ними. В сплавах, богатых хромом, наблюдается обратная

картина. Межфазное натяжение и концентрация хрома в межфазном слое уменьшаются с возрастанием степени дисперсности. Рассчитанные значения температуры равновесия и состава фаз достаточно хорошо совпадают с экспериментальными данными при переходе к макроскопическим размерам. Достаточно подробно рассчитаны также размерные зависимости параметров равновесия (температура, составы фаз) и поверхностных характеристик в бинарной системе *Ti-Mo*.

Результаты, приведенные в шестой главе, по температурной, концентрационной и размерной зависимостям параметров равновесия в бинарной системе, содержащей фазы в твердом и жидком состояниях, позволяют строить размернозависимые диаграммы состояния для бинарных систем, включая и макроскопические размеры ($r=\infty$). Для проведения наиболее точных расчетов параметров равновесия в дисперсной системе целесообразно убедиться в правильности входных данных. При правильном выборе характеристик чистых компонентов и параметров межатомного взаимодействия расчеты должны привести к диаграммам состояния, которые согласуются с экспериментально построенными диаграммами состояния (первый этап в расчетах).

Диаграмма состояния для бинарной системы *Mo-Ru*, содержащей макроскопические фазы, которая построена расчетным путем (рис.6), достаточно хорошо совпадает с экспериментальной диаграммой состояния. Все эти операции, описанные выше, можно повторить для случая, когда твердая фаза диспергирована внутри жидкого раствора с образованием монодисперсных частиц сферической формы для случаев, когда радиус поверхности находится в нанометровом диапазоне (например, 15, 10, 5 и 2 нм). По такой же методике построены линии растворимости для случаев, когда твердая фаза с ГПУ структурой диспергирована внутри твердого раствора с ОЦК структурой и наоборот (в твердой матрице с ГПУ структурой имеются наночастицы с ОЦК структурой).

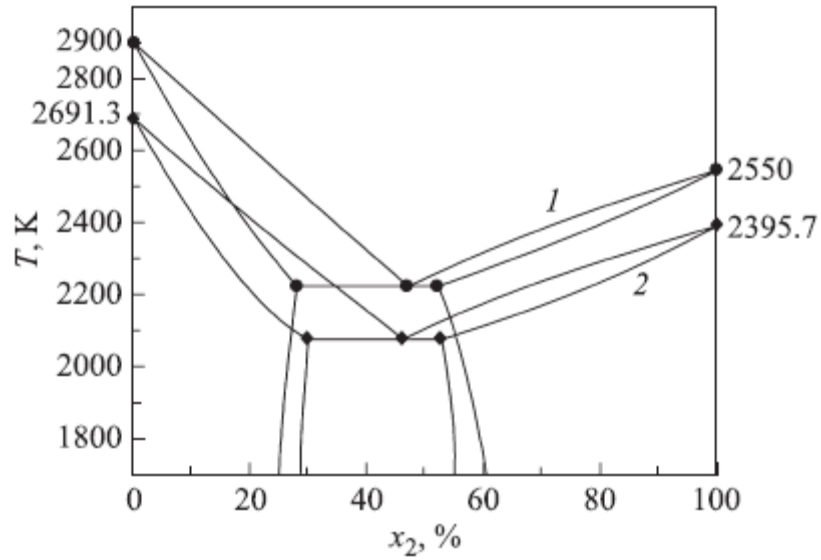


Рисунок 6 – Фазовые диаграммы состояния для бинарной системы *Mo-Ru*

1 – $r=\infty$, 2 – $r = 5$ нм (расчет)

Размерная зависимость координат эвтектической точки (температура, состав), полученная расчетным путем для системы *Mo-Ru*, показана на рисунке 7.

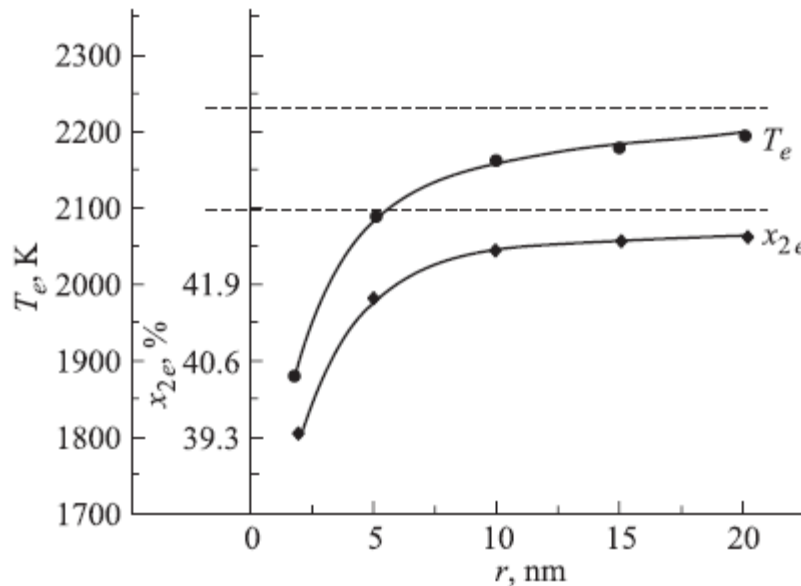


Рисунок 7 – Размерная зависимость эвтектической температуры и состава

эвтектического раствора в системе *Mo-Ru*

Аналогичным образом построены размернозависимые диаграммы состояния в бинарной системе с неограниченной растворимостью в твердом

и жидком состояниях $Ti-Mo$, а также в системе с точкой равных концентраций $Ti-Cr$ (рисунки 8, 9, 10).

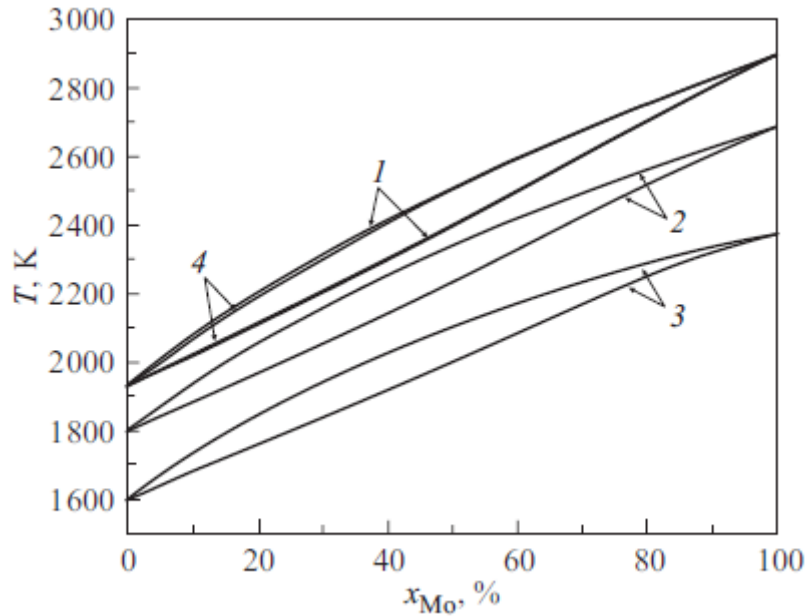


Рисунок 8 – Размернозависимые диаграммы состояния бинарной системы $Ti-Mo$ ($2 - r = 5$ нм, $3 - r = 2$ нм), кривые 1 (расчет) и 4 (эксперимент) относятся к макроскопической системе ($r = \infty$)

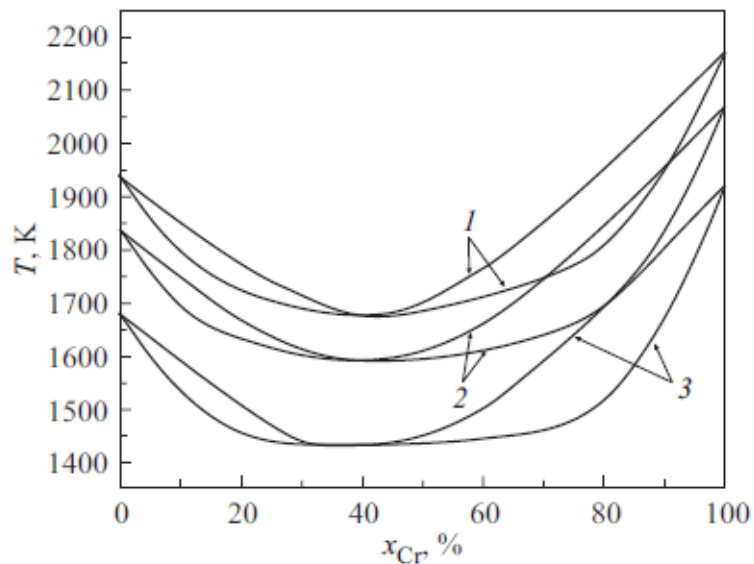


Рисунок 9 – Диаграммы состояния бинарной системы $Cr-Ti$, рассчитанные для макроскопического случая ($1 - r = \infty$) и с учетом наноразмерных эффектов ($2 - r = 5$ нм, $3 - r = 2$ нм)

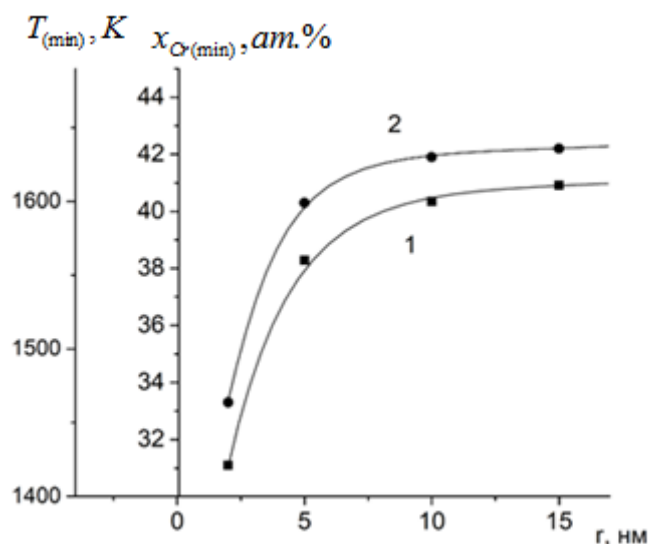


Рисунок 10 – Размерная зависимость сопряженных значений температуры равновесия и состава в точке минимума на диаграмме состояния в системе $Cr-Ti$ (1 – $T(r)$, 2 – $x_{Cr(min)}^{(r)}$)

Анализ этих диаграмм состояния показывает, что при учете наноразмерных эффектов в этих бинарных системах сохраняется тип фазовой диаграммы состояния. При этом меняется положение линий ликвидуса и солидуса, а также линии растворимости в твердом состоянии по сравнению с макроскопическим случаем. Диаграмма состояния в целом смещается вниз в сторону меньших температур и наблюдается расширение области существования жидкой фазы.

Заключение

1. На основе классического метода, основанного на концепции разделяющих поверхностей, получены новые соотношения по размерной зависимости поверхностного натяжения, поверхностной энергии и свободной поверхностной энергии, а также ряда связанных с ними величин (температурный коэффициент поверхностного натяжения, работа адгезии, краевые углы смачивания, коэффициент растекания по Гаркинсу, предельные значения расстояния между разделяющими поверхностями и др.) в однокомпонентной системе, состоящей из дисперсной частицы сферической

формы произвольного (в том числе нанометрового) размера, находящейся в матрице (дисперсионной среде) при различных условиях (изотермические, изобарические, двух- и трехфазное равновесие, положительная и отрицательная кривизна, на границах жидкость–пар, твердое тело–жидкость), а также по зависимости от размера линейного натяжения на границе двумерных фаз

2. Поверхностное натяжение нанообъекта (наночастица, нанопора), как следует из этих соотношений, является сложной (экспоненциально-степенной) функцией радиуса поверхности натяжения и зависит от характера кривизны поверхности (положительная, отрицательная). В частных случаях из них следуют формулы Толмена и Русанова при больших и предельно малых размерах соответственно, а также ряд новых соотношений, которые описывают зависимость поверхностного натяжения от размера в более широком интервале размеров по сравнению с этими формулами (следовательно, могут более часто использоваться на практике).

3. В случае положительной кривизны поверхностное натяжение монотонно уменьшается при переходе к малым размерам. В случае отрицательной кривизны (нанопора в жидкости или твердом теле) поверхностное натяжение с уменьшением радиуса поверхности натяжения возрастает при больших размерах и убывает в области малых размеров ($\sigma \rightarrow 0$ при $r \rightarrow 0$). При этом на графике зависимости поверхностного натяжения от размера между этими областями размеров имеется разрыв (связан, видимо, с использованием предельного значения параметра Толмена). Для предельно малых размеров, как следуют из полученных соотношений и результатов расчетов для веществ с различным типом химических связей (металлы, алканы, сжиженные инертные газы, вода), коэффициент $K = \lim_{r \rightarrow 0} (\sigma/r)$ в формуле Русанова больше ($K_- > K_+$), а эффективная протяженность линейного участка меньше ($\Delta l_+ > \Delta l_-$), для случая отрицательной кривизны.

4. При условии постоянства давления ($P^{(matr)} = const$) в паре (при этом учитывается влияние размера на температуру равновесия) с

уменьшением размера наночастицы поверхностное натяжение возрастает в достаточно протяженной области больших размеров, проходит через максимум и уменьшается при малых радиусах. При больших по модулю отрицательных значениях температурного коэффициента поверхностного натяжения (что характерно для твердого состояния в предплавильной области температур на границе с паром) на графике зависимости поверхностного натяжения от радиуса поверхности натяжения имеется разрыв. Межфазное натяжение на границе твердой наночастицы сферической формы и жидкой матрицы монотонно уменьшается с уменьшением размера.

5. Температура плавления и температура тройной точки, а также калорические величины (энтропия и теплота плавления) и температурный коэффициент поверхностного натяжения, в общем случае, сложным образом зависят от размера наночастицы в отличие от часто встречающегося утверждения об изменении свойства вещества обратно пропорционально характерной длине. В случае больших размеров из них следует формула Гиббса-Томсона для температуры плавления. Для зависимости температурного коэффициента поверхностного натяжения при разных условиях (постоянство давления в матрице, радиуса поверхностного натяжения наночастицы, двух- и трехфазное равновесие) имеют место разные соотношения и расчеты на их основе для металлов приводят к результатам, отличающимся по численным значениям и знаку.

6. На основе гиббсовского подхода описания фазовых равновесий при строгом и последовательном учете поверхностных явлений получена система размернозависимых уравнений, позволяющая согласованным образом рассчитывать состав наночастицы, матрицы, температуру их равновесия, а также межфазное натяжение и концентрацию межфазного слоя в зависимости от размера наночастицы при различных физических условиях (изотермические, изобарические, изобарно-изотермические, постоянство радиуса кривизны).

7. Уравнение изотермы, связывающее межфазное натяжение с составом

наночастицы и матрицы, не имеет аналога для плоских поверхностей и в макроскопическом случае переходит в уравнение, которое связывает составы сосуществующих фаз и температуру равновесия. Другие уравнения изотерм межфазного натяжения и межфазной сегрегации при больших размерах дисперсных частиц переходят в известные уравнения, используемые на практике для плоских поверхностей.

8. Размернозависимые уравнения, связывающие основные параметры равновесия в бинарной системе при условии постоянства давления в матрице и степени дисперсности, полученные в работе, позволяют рассчитать линии ликвидуса, солидуса и растворимости в твердом состоянии, а также межфазное натяжение и состав межфазного слоя с использованием формализма теории растворов. При переходе к макроразмерам эти уравнения позволяют теоретически строить диаграммы состояния бинарных систем и находить состав и межфазное натяжение на плоской поверхности раздела двух растворов.

9. С использованием полученных соотношений проведены согласованные расчеты по размерной зависимости температуры равновесия, состава наночастицы, матрицы, межфазного слоя между ними и межфазного натяжения в бинарных системах *Fe-Cr*, *Zr-Nb*, *Pb-Sn*, *Mo-Ru*, *Ti-Mo* и *Ti-Cr*. С последовательным учетом поверхностных явлений построены размернозависимые диаграммы состояния, относящиеся к различным типам диаграмм состояния *Mo-Ru* (эвтектический с твердыми растворами, имеющими разные кристаллические решетки), *Ti-Mo* (с неограниченной растворимостью), *Ti-Cr* (с точкой равных концентраций с минимумом).

10. С повышением степени диспергирования, как показывают расчеты, в этих системах сохраняется тип диаграммы состояния. Линии ликвидуса и солидуса смещаются вниз по температурной оси. При переходе к макроскопическим размерам расчетные диаграммы состояния достаточно хорошо согласуются с экспериментальными диаграммами. С уменьшением размера частиц в системе *Ti-Mo* в изобарно-изотермических условиях

наблюдается понижение концентрации титана в сосуществующих фазах и межфазном слое между ними. Адсорбция титана в N -варианте на искривленной поверхности в зависимости от температуры при этом описывается кривой с максимумом, положение которого зависит от размера частицы, находящейся в матрице. В системе $Mo-Ru$ с уменьшением размера частиц при тех же условиях имеет место, как возрастание, так и понижение содержания Cr и Mo в сосуществующих фазах и межфазном слое между ними в зависимости от соотношения концентраций компонентов в дисперсной частице и матрице. Непосредственные расчеты производных $\left(\frac{dx_i^{(nano)}}{dr}\right)_{T,P(matr)}$ и $\left(\frac{dx_i^{(matr)}}{dr}\right)_{T,P(matr)}$ во всех бинарных системах подтверждают вывод о корреляции знака этих величин с соотношением концентраций $x_i^{(nano)}$ и $x_i^{(matr)}$. С изменением типа кристаллической решетки твердой частицы изменяются параметры равновесия (концентрация, температура равновесия) в системе $Mo-Ru$.

11. Межфазное натяжение на границе твердой частицы сферической формы и жидкой матрицы при условиях $T=const$, $P^{(matr)} = const$ возрастает с уменьшением размера частиц в системе $Ti-Mo$ и убывает в системе $Mo-Ru$. В системе $Ti-Cr$ межфазное натяжение с уменьшением размера частицы слабо возрастает в области больших радиусов и уменьшается при малых значениях поверхности натяжения. При диспергировании твердой фазы с ГПУ структурой в твердом растворе с ОЦК структурой в системе $Mo-Ru$ при температурах ниже температуры образования σ -фазы ($T < 1416$ К) имеет место понижение межфазного натяжения и возрастание содержания рутения в матрице, дисперсной частице и межфазном слое между ними.

12. Предложены обоснованные критерии, позволяющие прогнозировать характер распределения малой добавки между наночастицей, массивной средой и межфазным слоем между ними и ее влияние на межфазное натяжение, адгезию, смачивание и растекание.

Список основных публикаций автора по теме диссертации***Публикации из Перечня ВАК, рецензируемых научных изданий,
индексируемых в базах данных Web of Science и SCOPUS***

1. Шебзухова, М.А. Межфазное натяжение в бинарной системе с искривленной границей / **М.А. Шебзухова**, А.А. Шебзухов // Известия РАН. Серия физическая. – 2007. – Т. 71. – № 5. – С. 755-757
2. Шебзухова, М.А. Межфазная сегрегация на искривленных границах в бинарных системах / **М.А. Шебзухова**, А.А. Шебзухов // Известия РАН. Серия физическая. – 2008. – Т. 72. – № 10. – С. 1424-1426
3. Шебзухова, М.А., Конкурентная сегрегация примесей на поверхности поликристаллической меди / И.Н. Сергеев, В.К. Кумыков, В.А. Созаев, **М.А. Шебзухова** // Известия РАН. Серия физическая. – 2008. – Т. 72. – № 10. – С. 1467-1469
4. Шебзухов, З.А. Межфазное натяжение и параметр Русанова на сильно искривленных поверхностях с различным характером кривизны / З.А. Шебзухов, **М.А. Шебзухова**, А.А. Шебзухов // Известия РАН. Серия физическая. – 2009. – Т. 73. – № 7. – С. 983-986
5. 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
6. Шебзухов, З.А. Межфазное натяжение на границах с отрицательной кривизной в однокомпонентных системах / З.А. Шебзухов, **М.А. Шебзухова**, А.А. Шебзухов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2009. – № 12. – С. 94-98
7. Шебзухов, З.А. Поверхностное натяжение и поверхностная энергия металлических наночастиц / З.А. Шебзухов, **М.А. Шебзухова**, А.А. Шебзухов // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2010. – № 1. – С. 17-58.

8. 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. 751-758
9. Шебзухова, М.А. Уравнение состояния переходного слоя в однокомпонентной системе и некоторые его применения / **М.А. Шебзухова**, А.А. Шебзухов // Известия РАН. Серия физическая. – 2010. – Т. 74. – № 8. – С. 1238-1242
10. Шебзухова, М.А. Межфазная энергия на границе твердое тело-жидкость в однокомпонентных макро- и наносистемах / **М.А. Шебзухова**, З.А. Шебзухов, А.А. Шебзухов // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2011. – Т. 1. – № 2. – С. 5-14
11. Шебзухова, М.А. Межфазное натяжение на границе твёрдое-жидкость в однокомпонентных макро- и наносистемах / **М.А. Шебзухова**, З.А. Шебзухов, А.А. Шебзухов // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2011. – Т. 1. – № 3. – С. 83-104
12. Шебзухова, М.А. Межфазное натяжение кристаллической наночастицы в жидкой материнской фазе в однокомпонентной металлической системе / **М.А. Шебзухова**, З.А. Шебзухов, А.А. Шебзухов // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54. – Вып. 1. – С. 173-181
13. Шебзухова, М.А. Размерные зависимости межфазного натяжения на границе твёрдое-жидкость и температуры плавления металлических наночастиц / **М.А. Шебзухова**, А.А. Шебзухов // Известия РАН. Серия физическая. – 2012. – Т. 76. – № 7. – С. 863-867
14. Шебзухова, М.А. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение жидких нанокapель сферической формы / **М.А. Шебзухова**, А.А. Шебзухов // Известия РАН. Серия физическая. – 2012. – Т. 76. – № 13. – С. 44-49
15. Шебзухова, М.А. Размерная зависимость температурного коэффициента поверхностного натяжения твердой наночастицы на границе с паром / **М.А. Шебзухова**, А.А. Шебзухов // Физика твердого тела. – 2013. – Т.55. –

Вып.11. – С. 2262-2270

16. Шебзухова, М.А. Термодинамические характеристики поверхности нанокapель жидких металлов на границе с паром / **М.А. Шебзухова** // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2014. – № 2. – С. 99-107

17. Шебзухова, М.А. Размерные зависимости энтропии и теплоты плавления / **М.А. Шебзухова** // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2016. – Т. 6. – № 4. – С. 13-15

18. Шебзухова, М.А. Межфазное натяжение на границе двух конденсированных фаз в бинарной системе с учетом наноразмерных эффектов / **М.А. Шебзухова**, А.А. Шебзухов // Известия РАН. Серия физическая. – 2016. – Т. 80. – № 6. – С. 789-792

19. Шебзухова, М.А. Влияние наноразмерных эффектов на состав сосуществующих фаз в бинарной системе с искривленными границами / **М.А. Шебзухова**, А.А. Шебзухов // Физика твердого тела. – 2017. – Т. 59. – Вып. 7. – С. 1368-1378

20. Шебзухова, М.А. Состав и межфазное натяжение на границе нанопреципитатов и матрицы в бинарной системе / **М.А. Шебзухова**, А.А. Шебзухова // Известия РАН. Серия физическая. – 2017. – Т. 81. – № 5. – С. 656-660

21. Шебзухова, М.А. Размерная зависимость адсорбции и межфазного натяжения на границе наночастицы и матрицы в бинарной системе / **М.А. Шебзухова**, А.А. Шебзухов // Известия РАН. Серия физическая. – 2018. – Т. 82. – № 7. – С. 45-47

22. Шебзухова, М.А. Фазовая диаграмма состояния и межфазные характеристики в бинарной системе / **М.А. Шебзухова**, А.А. Шебзухов // Физика твердого тела. – 2018. – Т. 60. – Вып. 1. – С. 180-186

23. Шебзухова, М.А. Фазовое равновесие и поверхностные характеристики в бинарной системе, содержащей наноразмерные частицы / **М.А. Шебзухова**, А.А. Шебзухов // Физика твердого тела. – 2018. – Т. 60. – Вып. 2. – С. 390-395

24. Шебзухова, М.А. Поверхностное натяжение и параметры межатомного взаимодействия на поверхности бинарных растворов / **М.А. Шебзухова**, А.А. Шебзухов, К.Г. Бжихатлов, В.К. Люев // Известия РАН. Серия физическая. – 2019. – Т. 83. – № 6. – С. 823-825

Иные публикации (статьи в сборниках материалов конференций)

25. Shebzukhova, M.A. Interface activity of dopes at the boundary of two condensed phases / **M.A. Shebzukhova**, A.A. Shebzukhov, A.M. Karmokov // High temperature capillarity. Reviewed Proceedings of the first International Conference. Bratislava, Slovakia, May 8-11, 1994. – P. 206-211.

26. Shebzukhova, M.A. Interface isobar tension and composition equation at the boundary of two-phase condensed binary system / **M.A. Shebzukhova**, I.K. Lefkaier, A.M. Karmokov // High temperature capillarity. Reviewed Proceedings of the first International Conference. Bratislava, Slovakia. May 8-11, 1994. – P. 134-135.

27. Шебзухова, М.А. Уравнение изотермы межфазного натяжения на границе бинарных конденсированных фаз с учетом зависимостей величин от термодинамических активностей компонентов / **М.А. Шебзухова**, А.А. Шебзухов // Физика межфазных явлений и процессов взаимодействия потоков части с твердыми телами. – Нальчик. – 1998. – С. 40-44.

28. Шебзухова, М.А. Адгезия на границе растворов в двухкомпонентной системе / **М.А. Шебзухова** // Вестник Кабардино-Балкарского государственного университета, серия физической науки. – Нальчик, 1999. – Вып.3. – С. 19-21.

29. Shebzukhova, M.A. Interface tension in binary systems with curved boundaries (including the sphere of a nanosize) / **M.A. Shebzukhova**, A.A. Shebzukhov // Journal of Physics: Conference Series. – 2008. – V. 98. – P. 062025 (Scopus)

30. Shebzukhova, M.A. Surface energy and surface tension of liquid metal nanodrops / **M.A. Shebzukhova**, A.A. Shebzukhov // EPJ Web of Conference. –

2011. – V.15. – id. 01027. http://www.epj-conferences.org/index.php?option=com_article&access=standard&Itemid=129&url=/articles/epjconf/abs/2011/05/epjconf_lam14_01027/epjconf_lam14_01027.html

31. Шебзухова, М.А. Размерная зависимость теплоты плавления металлических наночастиц / **М.А. Шебзухова**, А.А. Шебзухов // Труды международного междисциплинарного симпозиума «Физика межфазных явлений и фазовые переходы». – Ростов-на-Дону, 2011. – С. 187-190.

32. Шебзухова, М.А. Адсорбция и поверхностное натяжение двухкомпонентных нанок капель жидких металлов / **М.А. Шебзухова**, А.А. Шебзухов // Труды международного симпозиума «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы», г. Нальчик - г. Ростов-на-Дону - г. Грозный. – 2014. – Т. 1. – Вып. 4. – С. 217-221.

33. Этуев А.В., Азнаурова И.З., Шебзухова М.А., Шебзухов А.А. Контактное плавление металлических наночастиц / А.В. Этуев, И.З. Азнаурова, **М.А. Шебзухова**, А.А. Шебзухов // Труды IV международного междисциплинарного симпозиума «Физика низкоразмерных систем». Т. 1. – г. Ростов-на-Дону, 2014. – С. 134-139.

34. Шебзухова, М.А. Уравнение изотермы межфазного натяжения в бинарной наносистеме / **М.А. Шебзухова**, А.А. Шебзухов // Труды международного междисциплинарного симпозиума «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы», г. Нальчик - г. Ростов-на-Дону - г. Грозный. – 2015.– Вып. 5. – С. 288-292.

35. Шебзухова, М.А. Размерная зависимость поверхностной сегрегации и поверхностного натяжения в бинарной системе Mo-Ru / **М.А. Шебзухова**, А.А. Шебзухов // Труды международного междисциплинарного симпозиума «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы», г. Нальчик - г. Ростов-на-Дону - г. Грозный. – 2015. – Вып. 5. – С. 293-296.

36. Шебзухова М.А., Шебзухов А.А. Состав и межфазное натяжение на границе твердого нанопреципитата и жидкой матрицы в бинарной системе / **М.А. Шебзухова**, А.А. Шебзухов // Труды VI международного

междисциплинарного симпозиума «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы». – 2016. – Т. 1. – С. 149-154.

37. Шебзухова, М.А. Адсорбция и межфазное натяжение на плоской границе двух конденсированных фаз в бинарной системе / **М.А. Шебзухова**, А.А. Шебзухов // Труды VII международного междисциплинарного симпозиума «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы», г. Нальчик - г. Ростов-на-Дону - п. Южный. – 2017. – Т. 1. – С. 184-188.

38. Шебзухова, М.А. Новые критерии межфазной активности малых добавок на плоской границе раздела двух конденсированных фаз / **М.А. Шебзухова**, А.А. Шебзухов // Труды международного междисциплинарного симпозиума «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы», г. Нальчик - г. Ростов-на-Дону - г. Грозный. – 2017. – Т. 1. – Вып. 7. – С.189-194.

Патенты

39. Шебзухова, М.А. Способ определения поверхностного натяжения двухкомпонентной наночастицы, находящейся в матрице / **М.А. Шебзухова**, А.А. Шебзухов. Патент на изобретение № 2585514 Российская Федерация, заявка №2014150135/28, 12.04.2014, зарег. 06.05.2016

40. Шебзухова, М.А. Способ определения состава поверхностного слоя наночастицы, находящейся в матрице в бинарной системе / А.А. Шебзухов, **М.А. Шебзухова**. Патент на изобретение № 2654956 Российская Федерация, заявка №2017105587, 20.02.2017, зарег. 23.05.2018

41. Шебзухова, М.А. Способ определения термодинамической активности компонентов на границе раздела сферической наночастицы в матрице в бинарной системе / А.А. Шебзухов, **М.А. Шебзухова**. Патент на изобретение № 2656107 Российская Федерация, заявка №2017105586, 20.02.2017, зарег. 31.05.2018