

13,01

## Фазовая диаграмма состояния и межфазные характеристики в бинарной наносистеме

© М.А. Шебзухова, А.А. Шебзухов

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

E-mail: sh-madina@mail.ru

(Поступила в Редакцию 29 марта 2017 г.  
В окончательной редакции 8 мая 2017 г.)

В рамках гиббсовского метода описания дисперсных систем рассмотрено влияние размерного фактора на состав сосуществующих фаз, межфазного слоя между ними и межфазное натяжение в бинарной системе, состоящей из матрицы и монодисперсных частиц произвольного (в том числе нанометрового) размера.

С использованием полученных соотношений, построены размерно-зависимые фазовые диаграммы состояния для системы Cr–Ti с точкой равных концентраций с минимумом. Рассчитаны размерные коэффициенты состава наночастиц и матрицы, а также межфазного натяжения в изобарно-изотермических условиях в зависимости от степени дисперсности. Результаты расчетов согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

DOI: 10.21883/FTT.2018.01.45307.099

### 1. Введение

В настоящее время много внимания уделяется изучению бинарных и многокомпонентных систем, образованных путем диспергирования одной фазы внутри другой конденсированной фазы либо агрегацией атомов или молекул в дисперсионной среде [1–5]. Особый интерес представляют случаи, когда размер малого объекта находится в нанометровом диапазоне [6]. Для описания свойств таких объектов (наночастиц), необходимо в равной степени принимать во внимание внутреннюю и внешнюю энергии в отличие от макроскопических фаз и отдельных атомов (молекул) соответственно [7].

Наличие искривленной поверхности между матрицей и дисперсной частицей приводит к изменению состояния самой поверхности и сосуществующих фаз. В результате возникает проблема нахождения зависимости основных параметров равновесия от кривизны поверхности или размера частицы (степени диспергирования одной фазы внутри другой).

Результаты исследований в данном направлении представляют интерес для решения многих актуальных задач нанонауки и нанотехнологии [8]. В то же время следует отметить также актуальность таких исследований для модификации свойств материалов макроскопического размера путем формирования в них агрегатов с нанометровыми размерами [9].

Настоящая работа посвящена изучению влияния наноразмерных эффектов на состав наночастицы сферической формы, матрицы и межфазного слоя, а также межфазное натяжение в двухкомпонентной системе, находящейся в равновесном состоянии. Рассмотрение проводится в рамках классического подхода с использованием концепции разделяющих поверхностей [10]. При описании влияния размера наночастицы на указанные выше параметры состояния системы используется

условие постоянства давления в макроскопической фазе ( $P^{(\beta)} = \text{const}$ ), что позволяет строить фазовые диаграммы состояния (температура–состав) в зависимости от размера наночастицы, находящейся в матрице. Значения концентраций в сосуществующих фазах, межфазном (поверхностном) слое и межфазного натяжения при разных температурах и степени дисперсности рассчитываются согласованным образом в рамках единого подхода. В качестве разделяющей поверхности используется поверхность натяжения, которая совместно с эквимолекулярной разделяющей поверхностью позволяет ввести параметр Толмена для соответствующей поверхности.

Основные соотношения между искомыми величинами и методы расчета индивидуальных характеристик компонентов бинарной системы, а также параметра квазихимического взаимодействия в зависимости от радиуса поверхности натяжения приведены в работе [11]. В настоящей работе конкретные расчеты проведены для бинарной системы Cr–Ti, которая в макроскопическом случае имеет диаграмму состояния с неограниченной растворимостью в твердом (ОЦК-структура) и жидком состояниях с точкой равных концентраций с минимумом. Результаты расчетов используются для проверки ряда предсказанных ранее закономерностей по влиянию искривления поверхности на характер изменения состава сосуществующих фаз в дисперсных системах.

### 2. Расчетные формулы для составов и межфазного натяжения

Рассмотрим бинарную систему, состоящую из монодисперсных частиц сферической формы (фаза  $\alpha$ ) и дисперсионной среды (фаза  $\beta$ , матрица), находящейся в равновесном состоянии. В условиях постоянства давления в матрице ( $P^{(\beta)} = \text{const}$ ) и степени дисперсности

( $r = \text{const}$ ,  $r$  — радиус поверхности натяжения) можно получить следующие уравнения, связывающие параметры состояния системы [11]

$$\kappa_i^{(\alpha\beta)} = \exp \left[ \frac{2\bar{v}_{0i}^{(\alpha)}}{rRT} (\sigma - \bar{\sigma}_{0i}) + \frac{\Delta\bar{S}_{0i}^{(\alpha\rightarrow\beta)}}{RT} (T - \bar{T}_{0i}) + (1 - x_i^{(\alpha)})^2 \eta^{(\alpha)} - (1 - x_i^{(\beta)})^2 \eta^{(\beta)} \right], \quad (1)$$

$$\kappa_i^{(\alpha\sigma)} = (\kappa_i^{(\alpha\beta)})^{\tilde{\rho}_{0i}} \exp \left[ \frac{(\sigma - \sigma_{0i})\omega_{0i}}{RT} + (1 - \tilde{\rho}_{0i}) \times (1 - x_i^{(\alpha)})^2 \eta^{(\alpha)} + \tilde{\rho}_{0i} (1 - x_i^{(\beta)})^2 \eta^{(\beta)} - (1 - x_i^{(\sigma)})^2 \eta^{(\sigma)} \right], \quad (2)$$

где

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

$$\sigma_{0i}(r, T) = \bar{\sigma}_{0i}(r) + (T - \bar{T}_{0i}) \left( \frac{d\sigma_{0i}}{dT} \right)_{P^{(\beta)}}, \quad (4)$$

$$\bar{\rho}_{0i}(r) = (\bar{v}_{0i}^{(\sigma)} - \bar{v}_{0i}^{(\alpha)}) / (\bar{v}_{0i}^{(\beta)} - \bar{v}_{0i}^{(\alpha)}), \quad (5)$$

$$\eta^{(\xi)} = Q^{(\xi)} / RT, \quad \xi = \alpha, \beta, \sigma,$$

$$\kappa_i^{(\alpha\beta)} = x_i^{(\beta)} / x_i^{(\alpha)}, \quad \kappa_i^{(\alpha\sigma)} = x_i^{(\sigma)} / x_i^{(\alpha)},$$

$$\Delta\bar{S}_{0i}^{(\alpha\rightarrow\beta)} = \bar{S}_{0i}^{(\beta)} - \bar{S}_{0i}^{(\alpha)}.$$

В этих выражениях  $\sigma$  — межфазное (поверхностное) натяжение,  $v, \omega, S$  — молярные значения объема, поверхности и энтропии соответственно,  $x_i$  — концентрация (молярная доля)  $i$ -го компонента ( $i = 1, 2$ ), одинарные верхние индексы относятся к фазам ( $\alpha, \beta$ ) и межфазному слою (индекс „ $\sigma$ “),  $Q$  — параметр квазихимического взаимодействия,  $P$  — давление,  $T$  — температура,  $R$  — универсальная газовая постоянная. Величины, отмеченные сверху чертой ( $\bar{\sigma}_{0i}, \bar{v}_{0i}, \bar{\omega}_{0i}, \bar{S}_{0i}, \bar{\delta}_{0i}$ ) относятся к температуре равновесия  $\bar{T}_{0i}$  фаз  $\alpha$  и  $\beta$ . Нижний индекс „ $\sigma$ “ указывает на принадлежность соответствующей величины к чистому состоянию. Все эти величины, включая и температуру равновесия  $\bar{T}_{0i}$ , являются функциями размера частицы (радиуса поверхности натяжения). Для параметра Толмена  $\bar{\delta}_{0i}$  в термодинамических расчетах берется его предельное значение при  $r \rightarrow \infty$  (плоская поверхность) [12]. От радиуса кривизны  $r$  зависит также параметр квазихимического взаимодействия, который выражается в виде  $Q = zN_0(2\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{ii} - \varepsilon_{jj})/2$ , где  $z$  — координационное число,  $N_0$  — число Авогадро,  $\varepsilon_{ij}, \varepsilon_{ii}, \varepsilon_{jj}$  — средние значения энергии парного взаимодействия соответствующих частиц. Выражения для размерных зависимостей всех этих характеристик приведены в [11].

Соотношения (1) и (2) можно записать дважды через величины, относящиеся к компонентам 1 и 2 ( $i = 1, 2$ ) и с их помощью рассчитать четыре искомые величины, относящиеся к составам фаз ( $x_i^{(\alpha)}, x_i^{(\beta)}$ ) и межфазному слою ( $x_i^{(\sigma)}$ ), а также межфазное натяжение ( $\sigma$ ) в зависимости от степени дисперсности (т.е. от  $r$ ).

### 3. Размерные коэффициенты состава сосуществующих фаз и межфазного натяжения в изотермо-изобарических условиях

В термодинамике дисперсных систем [10] установлен ряд качественных закономерностей по зависимостям параметров состояния гетерогенной системы при различных физических условиях. Они могут быть использованы для проверки взаимосогласованности экспериментальных данных (их получение с необходимой точностью в области наноразмеров сопряжено с большими трудностями), а также результатов расчетов параметров фазового равновесия в дисперсных системах с использованием разнообразных моделей для объемных фаз и межфазного слоя между ними.

Исходные соотношения, приведенные в [11], и уравнения (1) и (2) позволяют получить выражения для размерных коэффициентов состава дисперсной фазы  $\left(\frac{dx_i^{(\beta)}}{dr}\right)_{T,P^{(l)}}$ , дисперсионной среды  $\left(\frac{dx_i^{(l)}}{dr}\right)_{T,P^{(l)}}$  и межфазного натяжения  $\left(\frac{d\sigma}{dr}\right)_{T,P^{(l)}}$  в изотермо-изобарических условиях. Они имеют вид

$$\left(\frac{dx_i^{(\beta)}}{dr}\right)_{T,P^{(l)}} = \frac{2\sigma\bar{v}_{02}^{(\beta)} x_1^{(\beta)} (1 - x_1^{(\beta)})}{r^2 RT} N^{(\beta)} \left(1 + \frac{2}{r} F^{(\beta)}\right)^{-1}, \quad (6)$$

$$\left(\frac{dx_i^{(l)}}{dr}\right)_{T,P^{(l)}} = \frac{2\sigma\bar{v}_{02}^{(\beta)} x_1^{(l)} (1 - x_1^{(l)})}{r^2 RT} N^{(l)} \times \left(1 + \frac{2}{r} (F^{(\beta)} + \Delta F)\right)^{-1}, \quad (7)$$

$$\left(\frac{d\sigma}{dr}\right)_{T,P^{(l)}} = \frac{\sigma}{r} - \frac{rRT}{2\bar{v}_{02}^{(\beta)} x_1^{(\beta)} (1 - x_1^{(\beta)})} \times \frac{1 - 2\eta^{(\beta)} x_1^{(\beta)} (1 - x_1^{(\beta)})}{1 + (\gamma_v^{(l)} - 1)x_1^{(l)}} \left(\frac{dx_1^{(\beta)}}{dr}\right)_{T,P^{(l)}}, \quad (8)$$

$$F^{(\beta)} = \frac{\bar{v}_{02}^{(\beta)}}{\bar{\omega}_{02}} \left(\frac{x_1^{(\beta)} - x_1^{(\sigma)}}{x_1^{(l)} - x_1^{(\beta)}}\right) \left[\frac{1 + (\gamma_v^{(\beta)} - 1)x_1^{(l)}}{1 + (\gamma - 1)x_1^{(\sigma)}}\right] + \left[1 + (\gamma - 1)x_1^{(\sigma)}\right]^{-1} \sum_{i=1}^2 (\tilde{\rho}_{0i} \bar{v}_{0i}^{(\beta)} x_i^{(\sigma)}), \quad (9)$$

$$\Delta F = \frac{2\bar{v}_{02}^{(\beta)}}{\bar{\omega}_{02}} \frac{1 + (\gamma_v^{(\beta)} - 1)x_1^{(l)}}{1 + (\gamma - 1)x_1^{(\sigma)}}, \quad (10)$$

$$N^{(v)} = \left[1 + (\gamma_v^{(\beta)} - 1)x_1^{(\beta)}\right] / \left[1 - 2\eta^{(\xi)} x_1^{(\xi)} (1 - x_1^{(\xi)})\right], \quad (11)$$

$$v = \beta, l \quad (12)$$

$$\gamma = \frac{\bar{\omega}_{01}}{\bar{\omega}_{02}}, \quad \gamma_v^{(\beta)} = \bar{v}_{01}^{(\beta)} / \bar{v}_{02}^{(\beta)}.$$

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

№	Компоненты	
	Cr (индекс 1)	Ti (индекс 2)
1	$\bar{T}_{01\infty} = 2175 \text{ K}$ [13]	$\bar{T}_{02\infty} = 1940 \text{ K}$ [13]
2	$\bar{S}_{01\infty}^{(l)} - \bar{S}_{01\infty}^{(\beta)} = 8.3682 \cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ [13]	$\bar{S}_{02\infty}^{(l)} - \bar{S}_{02\infty}^{(\beta)} = 8.3682 \cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ [13]
3	$\bar{\sigma}_{01\infty} = 293 \text{ mJ/m}^2$ [18]	$\bar{\sigma}_{02\infty} = 207 \text{ mJ/m}^2$ [18]
4	$\bar{v}_{01\infty}^{(\beta)} = 7.23 \text{ cm}^3/\text{mol}$ [22]	$\bar{v}_{02\infty}^{(\beta)} = 10.6 \text{ cm}^3/\text{mol}$ [22]
5	$\bar{v}_{01\infty}^{(l)} = 7.7038 \text{ cm}^3/\text{mol}$ [22,19]	$\bar{v}_{02\infty}^{(l)} = 10.871 \text{ cm}^3/\text{mol}$ [22,19]
6	$\bar{\omega}_{01\infty} = 16.1311 \cdot 10^7 \text{ cm}^2$ (расчет по [11])	$\bar{\omega}_{02\infty} = 20.7035 \cdot 10^7 \text{ cm}^2$ (расчет по [11])
7	$\left(\frac{d\sigma_{01\infty}}{dT}\right)_{P^{(\beta)}} = 0.0385 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2\text{K}}$ (расчет по [18])	$\left(\frac{d\sigma_{02\infty}}{dT}\right)_{P^{(\beta)}} = 0.0305 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2\text{K}}$ (расчет по [18])
8	$\alpha_{01\infty} = 44.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [20]	$\alpha_{02\infty} = 42 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [20]
9	$\bar{\delta}_{01} = 0.0500 \cdot 10^7 \text{ cm}$ (расчет по [21])	$\bar{\delta}_{02} = 0.0567 \cdot 10^7 \text{ cm}$ (расчет по [21])
10	$\Delta\delta_{01} = 0.0333 \cdot 10^7 \text{ cm}$ (расчет по [11])	$\Delta\delta_{02} = 0.0387 \cdot 10^7 \text{ cm}$ (расчет по [11])
11	$r_0^{(\beta)} = 0.2450 \cdot 10^{-7} \text{ cm}, r_0^{(l)} = 0.2489 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$	
12	$Q_{\infty}^{(\beta)} = 28853.5565 \cdot 10^7 \text{ erg/mol}$ [13], $Q_{\infty}^{(l)} = 6251.0460 \cdot 10^7 \text{ erg/mol}$ [13]	

Отметим, что в наиболее общем виде выражения для производных состава сосуществующих фаз по кривизне при различных физических условиях получены в [10].

Подход используемый в работе, основанный на представлениях о разделяющей поверхности и межфазном натяжении, не связан с ограничениями по области размеров (они справедливы до исчезновения поверхности натяжения) [10]. При получении расчетных формул (1) и (2) использован ряд допущений, традиционно принимаемых при описании фазового равновесия в макроскопических системах, в том числе в расчетах, основанных на подходе GALPHAD [13]. К ним относятся независимость от температуры скачка энтропии при температурах выше температуры Дебая для компонентов и независимость параметра квазихимического взаимодействия в фазах от температуры и давления. Отметим, что при этих допущениях сохраняются зависимости энтропии, объема и площади поверхности от размера для компонентов.

В связи с ограниченностью применимости формулы Толмена для  $\sigma(r)$  (при малых значениях кривизны, когда  $r \gg \tau$ , где  $\tau$  — толщина поверхностного слоя) [10], в работе использовалось более общее (по области размеров) выражение, полученное с учетом зависимости  $T$  от  $r$  при постоянстве давления во внешней фазе ( $P^{(n)} = \text{const}$ ) [14]. Общий вид аналитического выражения для зависимости  $\sigma$  от  $r$  при этом совпадает с аналогичным выражением для  $\sigma(r)$ , полученным для изотермического случая [15,16], но параметры, входящие в расчетную формулу вычисляются из дру-

гих условий. В выражении для размерного параметра (аналог параметра Толмена) появляется дополнительное слагаемое [15].

#### 4. Результаты расчетов и их краткое обсуждение

С использованием приведенных выше соотношений и входных данных, указанных в табл. 1, нами прове-

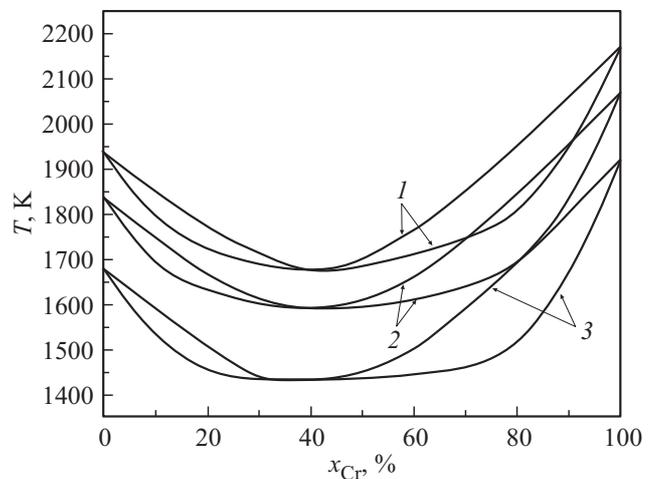


Диаграмма состояния бинарной системы Cr–Ti в макроскопическом случае (1 —  $r = \infty$ ) и при наличии наноразмерных эффектов (2 —  $r = 5 \text{ nm}$ , 3 —  $r = 2 \text{ nm}$ )

**Таблица 2.** Состав сосуществующих фаз ( $\beta - l$ ) в зависимости от температуры в системе Ti–Cr в макроскопическом случае ( $r = \infty$ ) и при наличии наноразмерных ( $r \neq \infty$ ) эффектов (расчет по формулам (1) и (2) с учетом межчастичных взаимодействий)

T, К	$x_{Cr}^{(\beta)}, \%$					$x_{Cr}^{(l)}, \%$				
	$r, \text{nm}$									
	$\infty$	15	10	5	2	$\infty$	15	10	5	2
1940	0					0				
1905		0					0			
1900	2.34					4.40				
1888			0					0		
1850	5.60	3.24				10.22	6.01			
1835				0					0	
1800	9.76	6.70	5.38	2.03		16.51	11.85	9.70	3.82	
1750	15.19	10.98	9.28	5.15		23.51	18.20	15.80	9.32	
1700	24.22	16.89	14.40	8.91		32.07	16.89	22.55	15.25	
1678					0					0
1656	43.78					43.78				
1650		28.04	22.55	13.80	2.02		34.70	30.65	21.81	3.79
1611		42.24					42.24			
1600			41.91		4.95			41.91		8.96
1560				40.38					40.38	
1550					8.46					14.55
1500					12.97					20.73
1450					19.73					27.95
1421					33.29					33.29
1450					71.12					53.15
1500					78.30					59.72
1550					82.82					65.52
1600					86.22					70.87
1650		58.35	65.09	75.69	89.01		46.36	52.06	59.30	75.89
1700		71.50	74.50	80.94	91.41		56.61	58.89	65.08	80.66
1750	73.10	78.11	80.10	84.83	93.57	58.35	62.69	64.72	70.44	85.21
1800	79.14	82.71	84.21	87.99	95.53	64.26	68.22	70.11	75.51	89.57
1850	83.51	86.31	87.53	90.69	97.36	69.69	73.42	75.21	80.36	93.76
1900	87.01	89.32	90.36	93.09	99.07	74.84	78.38	80.10	85.01	97.79
1922					100					100
1950	89.97	91.95	92.85	95.26		79.78	83.17	84.80	89.49	
2000	92.57	94.31	95.10	97.25		84.53	87.77	89.33	93.81	
2050	94.91	96.46	97.17			89.13	92.23	93.72		
2074				100					100	
2100	97.06	98.45	99.10			93.58	96.54	97.96		
2124			100					100		
2141		100					100			
2175	100					100				

дены численные расчеты для бинарной системы Cr–Ti в приближении идеальности ( $Q = 0$ ) и регулярных растворов, в случае диспергирования твердой фазы с ОЦК-структурой в жидкой фазе (матрице). Результаты расчетов приведены в табл. 2–4 и на рисунке. Температуры, относящиеся к концентрациям 0 и 100% в табл. 2 и 3, соответствуют вычисленным значениям температуры плавления наночастиц титана и хрома в зависимости от радиуса поверхности натяжения. Расчеты для макроскопических фаз в изобарических условиях ( $p^{(\beta)} = \text{const}$ ) приводят к фазовой диаграмме состояния с точкой равных концентраций с минимумом (см. рисунок), что совпадает с экспериментом [17].

Координаты точки равных концентраций (температура, концентрация) при  $r = \infty$ , рассчитанные нами, совпадают с опытными данными по абсолютным значениям с точностью 0.4% и 2.7% соответственно в приближении регулярных растворов. В случае диспергирования твердой фазы в жидкости в рассматриваемой системе сохраняется тип фазовой диаграммы состояния, но она смещается вниз по температурной оси и, следовательно, расширяется область существования жидкого состояния. Учет межчастичных взаимодействий приводит к уменьшению содержания хрома в фазах и межфазного натяжения по сравнению со случаем идеальности.

**Таблица 3.** Состав межфазного слоя и межфазное натяжение на границе твердой фазы с ОЦК решеткой и жидкости в зависимости от температуры в макроскопическом случае ( $r = \infty$ ) и при наличии наноразмерных эффектов ( $r \neq \infty$ ) в бинарной системе Cr–Ti (расчет по формулам (1) и (2) с учетом межчастичных взаимодействий)

T, К	$\sigma, \text{mJ/m}^2$					$x_{\text{Cr}}^{(\sigma)}, \%$				
	$r, \text{nm}$									
	$\infty$	15	10	5	2	$\infty$	15	10	5	2
1940	207.0					0				
1905		203.4					0			
1900	208.8					2.99				
1888			201.5					0		
1850	211.0	208.6				7.14	4.05			
1835				196.2					0	
1800	213.1	213.3	209.7	199.4		11.96	8.21	6.64	2.55	
1750	215.0	218.0	214.3	203.7		17.88	13.07	11.17	6.36	
1700	217.2	222.8	218.9	208.0		26.27	19.16	16.68	10.74	
1678					180.8					0
1656	236.6					37.52				
1650		229.1	224.2	212.4	184.0		28.49	24.21	16.02	2.52
1611		234.6					37.33			
1600			232.5		187.5			37.01		6.08
1560				225.4					35.45	
1550					191.0					10.16
1500					194.5					15.05
1450					198.4					21.47
1421					202.0					28.46
1450					227.1					53.39
1500					237.3					62.36
1550					244.5					69.44
1600					249.7					75.31
1650		244.9	248.4	254.0	253.5		48.75	51.02	61.07	80.32
1700		257.9	259.5	261.8	256.3		57.19	60.30	68.25	84.70
1750	247.6	266.9	267.5	267.5	258.3	60.21	65.06	67.60	74.29	88.61
1800	257.4	273.6	273.5	271.8	259.6	67.50	71.58	73.74	79.50	92.15
1850	265.3	278.6	277.9	274.9	260.4	73.62	77.18	79.05	84.08	95.39
1900	271.9	282.4	281.2	277.1	260.5	78.92	82.09	83.73	88.19	98.39
1922					260.6					100
1950	277.3	285.0	283.5	278.5		83.60	86.47	87.93	91.92	
2000	281.9	286.8	285.1	279.4		87.81	90.43	91.75	95.34	
2050	285.8	287.9	286.0			91.66	94.06	95.25		
2074				279.7					100	
2100	289.0	288.5	286.2			95.17	97.41	98.49		
2124			286.3					100		
2141		288.5					100			
2175	293.0					100				

Температура равновесия сосуществующих фаз, которая подлжет расчету в рамках используемого подхода, в данной системе изменяется от температуры плавления титана до температуры плавления хрома при всех значениях радиуса поверхности натяжения и проходит через минимум. Зависимость сопряженных значений температуры и концентрации в точке минимума в зависимости от  $r$  представлена в табл. 4, откуда следует смещение точки равных концентраций по составу в сторону титана.

Значения межфазного натяжения и концентрации хрома в межфазном слое возрастают в интервале температур от  $T_{\text{Ti}}$  до  $T_{\text{min}}$  и изменяются в обратном направлении

в интервале температур от  $T_{\text{Cr}}$  до  $T_{\text{min}}$  при всех значениях радиуса поверхности натяжения. С увеличением кривизны (уменьшении  $r$ ) значения концентрации хрома в наночастице, матрице и в межфазном слое уменьшаются с понижением температуры в интервале от  $T_{\text{Ti}}$  до  $T_{\text{min}}$  и увеличиваются при росте температуры от  $T_{\text{min}}$  до  $T_{\text{Cr}}$ . При этом во всех случаях концентрация хрома в межфазном слое является промежуточной по отношению к его концентрации в сосуществующих фазах.

Результаты расчетов, приведенные в табл. 2, позволяют получить сведения по размерной зависимости состава сосуществующих фаз в изобарно-изотермических

**Таблица 4.** Размерная зависимость характеристик точки равных концентраций в бинарной системе Cr–Ti (расчет)

$r, \text{nm}$	$T, \text{K}$	$x_2^{(\beta)} = x_2^{(l)}, \%$	$x_2^{(\sigma)}, \%$	$\sigma, \text{mJ/m}^2$
2	1421	33.3	28.5	202.0
5	1560	40.3	35.4	225.4
10	1600	41.9	37.0	232.5
15	1611	42.2	37.3	234.6
$\infty$	1656	43.8	38.9	236.6
$\infty$	1663	45.0	–	–
	(эксперимент)	(эксперимент)		

условиях, которые можно сравнить с выводами, полученными в теории дисперсных систем [10]. Так, данные по изменению состава дисперсной фазы  $x_{\text{Cr}}^{(\beta)}$  и дисперсионной среды  $x_{\text{Cr}}^{(l)}$  с увеличением степени дисперсности при  $T = \text{const}$  и  $P^{(l)} = \text{const}$  свидетельствуют о том, что при  $x_{\text{Cr}}^{(\beta)} > x_{\text{Cr}}^{(l)}$  (т.е. дисперсная частица обогащена хромом по сравнению с матрицей) имеют место неравенства  $\left(\frac{dx_{\text{Ti}}^{(\beta)}}{dr}\right)_{T,P^{(l)}} > 0$ ,  $\left(\frac{dx_{\text{Ti}}^{(l)}}{dr}\right)_{T,P^{(l)}} > 0$ , или  $\left(\frac{dx_{\text{Cr}}^{(\beta)}}{dr}\right)_{T,P^{(l)}} < 0$ ,  $\left(\frac{dx_{\text{Cr}}^{(l)}}{dr}\right)_{T,P^{(l)}} < 0$ . В случае, когда дисперсная частица обогащена титаном по сравнению с матрицей (т.е.  $x_{\text{Ti}}^{(\beta)} > x_{\text{Ti}}^{(l)}$ ), имеют место неравенства  $\left(\frac{dx_{\text{Cr}}^{(\beta)}}{dr}\right)_{T,P^{(l)}} > 0$ ,  $\left(\frac{dx_{\text{Cr}}^{(l)}}{dr}\right)_{T,P^{(l)}} > 0$  или  $\left(\frac{dx_{\text{Ti}}^{(\beta)}}{dr}\right)_{T,P^{(l)}} < 0$ ,  $\left(\frac{dx_{\text{Ti}}^{(l)}}{dr}\right)_{T,P^{(l)}} < 0$ . Прямые расчеты размерных коэффициентов  $\left(\frac{dx_i^{(\beta)}}{dr}\right)_{T,P^{(l)}}$  и  $\left(\frac{dx_i^{(l)}}{dr}\right)_{T,P^{(l)}}$  с использованием соотношений (6) и (7) подтверждают эти результаты (табл. 5). Такие выводы соответствуют правилу, сформулированному в [10] относительно закономерностей изменения состава сосуществующих фаз с кривизной поверхности. Отметим, что

при чрезвычайно малых радиусах поверхности натяжения неравенства  $\left(\frac{dx_i^{(\xi)}}{dr}\right)_{T,P^{(l)}} \geq 0$  ( $\xi = \beta, l$ ) выполняется соответственно при условиях  $x_i^{(\beta)} \geq x_i^{(\sigma)}$  [10].

В ряде работ, посвященных твердым растворам, содержащим наноразмерные выделения [4,6], обнаружено существование разных знаков у производных  $\left(\frac{dx_i^{(\alpha)}}{dr}\right)_T$  и  $\left(\frac{dx_i^{(\beta)}}{dr}\right)_T$  в изотермических условиях. Такие результаты представляют несомненный интерес. При этом, учитывая особые трудности проведения экспериментов с нанообъектами, а также теоретического описания фазового равновесия в наносистемах с учетом размерных зависимостей объемных и поверхностных свойств, целесообразно проводить проверку внутренней согласованности данных о параметрах фазовых равновесий в подобных системах. Подобная практика (термодинамическая проверка) широко используется при обработке опытных данных о фазовом равновесии в бинарных и многокомпонентных системах макроскопического размера [22].

В [10] сделан вывод о том, что при постоянстве температуры и состава дисперсионной среды возможны два типа зависимостей поверхностного (межфазного) натяжения от радиуса кривизны поверхности, связанных соответственно с монотонным уменьшением  $\sigma$  и прохождением его через максимум при увеличении кривизны поверхности. Из наших данных, приведенных в табл. 3 при условиях  $T = \text{const}$  и  $P^{(l)} = \text{const}$ , следует слабое возрастание межфазного натяжения при больших радиусах и его уменьшении с ростом кривизны.

В табл. 5 приведены также численные значения размерного коэффициента межфазного натяжения в области симбатного изменения  $\sigma$  и  $r$  в изобарно-изотермических условиях.

Из данных табл. 3 следует, что характер изменения состава межфазного слоя с кривизной аналогичен характеру изменения состава матрицы и дисперсной частицы.

**Таблица 5.** Значения концентрации Cr в матрице, наночастице, межфазном слое, межфазного натяжения и размерных коэффициентов в зависимости от радиуса поверхности натяжения в системе Cr–Ti

№ п/п	$r, \text{nm}$	Мольные доли			$\sigma, \text{erg/cm}^2$	$\left(\frac{dx_{\text{Cr}}^{(l)}}{dr}\right)_{T,P^{(l)}} \cdot 10^{-3}, \text{cm}^{-1}$	$\left(\frac{dx_{\text{Cr}}^{(\beta)}}{dr}\right)_{T,P^{(l)}} \cdot 10^{-3}, \text{cm}^{-1}$	$\left(\frac{d\sigma}{dr}\right)_{T,P^{(l)}} \cdot 10^{-4}, \text{erg/cm}^3$
		$x_{\text{Cr}}^{(l)}$	$x_{\text{Cr}}^{(\beta)}$	$x_{\text{Cr}}^{(\sigma)}$				
$T = 1800 \text{ K}, 0 < x_{\text{Cr}} < x_{\text{Cr}(\text{min})}$								
1	15	0.119	0.067	0.082	213.3	18.2	30.0	304.8
2	10	0.097	0.054	0.066	209.7	37.6	66.7	671.0
3	5	0.038	0.020	0.025	199.4	122.2	260.1	2490.6
$T = 2000 \text{ K}, x_{\text{Cr}(\text{min})} < x_{\text{Cr}} < 1$								
4	15	0.878	0.943	0.904	286.8	–10.9	–20.9	13.2
5	10	0.893	0.951	0.918	285.1	–23.4	–47.1	61.4
6	5	0.938	0.973	0.953	279.3	–81.6	–189.2	660.0

Анализ показывает, что при  $r \rightarrow 0$  вторым слагаемым в соотношении (8) можно пренебречь и производная  $(\frac{d\sigma}{dr})_{T,P^{(i)}}$  стремится к конечному пределу. Отсюда можно сделать вывод о существовании линейной зависимости  $\sigma = \kappa r$  при малых значениях  $r$  [10]. В [24] были вычислены значения  $\kappa$  и оценены эффективные протяженности линейного участка на зависимости  $\sigma$  от  $r$  в однокомпонентных системах в случае положительной и отрицательной кривизны.

## 5. Заключение

Приведены соотношения, полученные с использованием представлений о разделяющих поверхностях и межфазном натяжении, для согласованного описания размерных зависимостей ряда объемных и поверхностных характеристик, являющихся основными параметрами состояния в бинарной системе, состоящей из жидкой фазы макроскопического размера и монодисперсных частиц в твердом состоянии в равновесных условиях. При этом в качестве разделяющей поверхности использована поверхность натяжения, которая позволяет обоснованно рассмотреть случаи малого искривления (большие размеры) и сильного (включая наноразмеры) искривления поверхностей.

Размерный параметр, входящий в эти соотношения, соответствует предельному значению параметра Толмена, определенному как разность радиусов эквивалентной разделяющей поверхности и поверхности натяжения.

С использованием соотношений, приведенных в работе, проведены расчеты состава сосуществующих фаз, межфазного слоя и поверхностного натяжения в изобарических условиях для бинарной системы Cr–Ti, состоящей из жидкой матрицы макроскопического размера и монодисперсных частиц сферической формы в твердом состоянии с ОЦК структурой. При переходе к массивным размерам расчеты приводят к диаграмме состояния с точкой равных концентраций с минимумом, которая достаточно хорошо согласуется с экспериментом. Такое согласие при  $r = \infty$  является необходимым условием для перехода к случаю, когда твердый раствор диспергирован на монодисперсные частицы с произвольным радиусом кривизны, в том числе в нанометровом диапазоне.

Результаты расчетов свидетельствуют о сохранении типа диаграмм состояния в системе Cr–Ti при наличии дисперсных частиц. При этом вся диаграмма, включая точки на координатных осях (температура–состав), линии ликвидуса и солидуса, а также температура минимума, смещаются вниз по температурной оси.

При увеличении степени диспергирования твердой фазы в жидкости в изотермо-изобарических условиях характер изменения состава и дисперсной частицы соответствуют выводам, вытекающим из качественного анализа дифференциальных уравнений, полученных в классической теории дисперсных систем.

## Список литературы

- [1] B. Sonderegger, J. Holzer, E. Kozeschnik. Mater. Sci. Forum **638–642**, 2730 (2010).
- [2] H. Aaronson, M. Enomoto, J.K. Lee. Mechanisms of diffusional phase transformations in metals and alloys. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, London, N. Y. (2010). 667 p.
- [3] D. Fors, G. Wahnström. J. Appl. Phys. **109**, 113709 (2011).
- [4] П.Е. Львов, В.В. Светухин. ФТТ **55**, 11, 2256 (2013).
- [5] М.А. Шебзухова, А.А. Шебзухов. Изв. РАН. Сер. физ. **80**, 6, 789 (2016).
- [6] П.Е. Львов, В.В. Светухин, А.В. Обухов. ФТТ **53**, 2, 394 (2011).
- [7] А.И. Русанов. Лекции по термодинамике поверхностей. Лань, СПб (2013). 240 с.
- [8] Нанонаука и нанотехнологии. Энциклопедия систем жизнеобеспечения. Юнеско, EOLSS, Магистр-Пресс, М. (2010). 992 с.
- [9] В.К. Григорович. Жаропрочность и диаграмма состояния. Металлургия, М. (1969). 324 с.
- [10] А.И. Русанов. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Химия, Л. (1967). 388 с.
- [11] М.А. Шебзухова, А.А. Шебзухов. ФТТ **59**, 7, 1368 (2017).
- [12] Т.В. Быков, А.К. Щекин. Неорганические материалы **35**, 6, 759 (1999).
- [13] Л. Кауфман, Х. Бернштейн. Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ. Мир, М. (1972). 326 с.
- [14] М.А. Шебзухова, А.А. Шебзухов. Изв. РАН. Сер. физ. **76**, 7, 863 (2012).
- [15] З.А. Шебзухов, М.А. Шебзухова, А.А. Шебзухов. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования **11**, 102 (2009).
- [16] З.А. Шебзухов, М.А. Шебзухова, А.А. Шебзухов. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования **12**, 94 (2009).
- [17] А. Хансен, К. Андерко. Структура двойных сплавов. Металлургиздат, М. (1962). Том 2. 1488 с.
- [18] Q. Jiang, H.M. Li. Surface Sci. Rep. **63**, 427 (2008).
- [19] С.В. Станкус. Изменение плотности элементов при плавлении. Методы и экспериментальные данные. Препринт № 247-91, Новосибирск. (1991). 78 с.
- [20] М.Н. Магомедов. Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самоиндукции в кристаллах. Физматлит, М. (2010), 544 с.
- [21] W. Vogelsberger, G. Marx. Z. Phys. Chem. **257**, 3, 580 (1976).
- [22] Физический энциклопедический словарь. Сов. энциклопедия. М. **5**, 187, 380 (1966).
- [23] В.Б. Коган. Гетерогенные равновесия. Химия, Л. (1968). 432 с.
- [24] М.А. Шебзухова, А.А. Шебзухов. Изв. РАН. Сер. физ. **73**, 7, 789 (2009).