

13,01

Термодинамические характеристики границы раздела конденсированных фаз в бинарных металлических сплавах

© А.А. Афашагов, 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 декабря 2021 г.

В окончательной редакции 8 июня 2022 г.

Принята к публикации 9 июня 2022 г.

Получена размерная зависимость межфазного натяжения наночастиц, которые находятся в массивной среде в условиях термодинамического равновесия системы. Для этого применялся термодинамический метод разделяющих поверхностей Гиббса. В качестве такой поверхности выбиралась поверхность натяжения. Рассмотрение проводилось в приближении идеальности и с учетом межчастичных взаимодействий. Были найдены составы контактирующих фаз в бинарных металлических сплавах с учетом их размеров. Расчеты проводились для бинарных металлических сплавов Zr–Nb, Cr–Ti и Fe–Cr. Отмечается хорошее качественное согласие с имеющимися в литературе данными.

Ключевые слова: межфазное натяжение, размерная зависимость, наночастица, преципитаты.

DOI: 10.21883/FTT.2022.10.53108.267

1. Введение

Основная и важная задача материаловедения — это создание сплавов с заданными эксплуатационными свойствами, такими как повышенная радиационная стойкость и жаропрочность. При этом весьма часто учитываются такие факторы, как образование тонкой структуры, дисперсионное упрочнение (или затвердевание), что связано с возникновением границ раздела фаз [1]. Вполне понятно, что в данном случае вклад границы раздела между фазами в многокомпонентных системах значительно увеличивается. Если фазовые выделения, так называемые преципитаты, имеют свои размеры в диапазоне нескольких нанометров, то это становится особенно заметно. Поэтому для физики конденсированного состояния чрезвычайно важной задачей является разработка различных моделей и методик для установления зависимостей параметров состояния термодинамической системы [2,3] (межфазного натяжения, состава и др.) от размера нанопреципитатов.

В связи с этим, в наши дни особенно востребованными являются исследования по влиянию малых добавок (преципитатов) на состав контактирующих фаз. Соответственно, в научной литературе появилось множество работ, посвященных изучению растворимости примесей в дисперсных частицах, имеющих наноразмеры и находящихся в равновесных условиях.

Процесс легирования наночастиц, находящихся в массивных образцах, примесями с малой растворимостью рассматривался авторами работ [4–6]. Состав частицы рассчитывали по формуле (1), используя способ мини-

мизации свободной энергии в системе

$$x(L) = x_{\infty} \cdot \exp\left(-\frac{\bar{\beta}v}{RT} \cdot \frac{S}{V}\right), \quad (1)$$

где S — площадь поверхности твердой частицы; V — объем частицы; T — температура; x — концентрация компонентов расплава в частице; $\bar{\beta} = \sigma(x) - \sigma_{SL}/x$ — параметр, который выражается через поверхностную энергию $\sigma(x)$ на границе расплава и дисперсной частицы и аналогичную величину σ_{SL} на той же границе, но без учета взаимной растворимости; v — молярный объем расплава.

Если $\bar{\beta} > 0$, то из полученного выражения (1) для состава частицы следует очевидная вероятность уменьшения растворимости атомов матрицы в этой дисперсной частице. Здесь следует заметить, что при выводе этого выражения, а также при его использовании, авторы работы приняли некоторые допущения по размерной и концентрационной зависимости поверхностной энергии. Однако такие соотношения возможно обосновать только при достаточно больших размерах частиц.

В работах [7,8] была предложена формула для растворимости малой примеси в кластере с радиусом r в виде

$$x(r) = x_{\infty} \cdot \exp\left(-\frac{\alpha \cdot \Delta H}{r \cdot k_B T}\right), \quad (2)$$

где ΔH — энергия связи, рассчитанная на один атом, x_{∞} — значение $x(r)$, когда $r \rightarrow \infty$, α — параметр порядка периода решетки, k_B — постоянная Больцмана.

В статье [7] авторами были выведены выражения для нахождения размерной зависимости растворимости в

приближении модели регулярных растворов, полученные с помощью минимизации свободной энергии системы массивная фаза — полупроводниковый кристалл при учете вклада поверхности.

Проводя анализ научной литературы по проблематике данной работы, можно заметить, что построение аналитической модели границы раздела конденсированных фаз для произвольного числа компонентов раствора или сплава является гораздо более тяжелой задачей по сравнению с аналогичной задачей в однокомпонентной системе. Это, очевидно, связано с достаточно сложным характером распределения компонентов в гетерогенной дисперсной системе. Поэтому возникает обоснованная необходимость изучения состава на границе сосуществующих конденсированных фаз, а также адсорбции, но уже при учете степени дисперсности, влияющей, в свою очередь, на параметры равновесия. При последовательном рассмотрении твердых сплавов необходимо также учитывать, что химический потенциал является тензором [9], а это имеет существенное значение при рассмотрении физических и химических процессов, которые протекают в анизотропных средах. Поэтому на практике очень удобно перейти к рассмотрению бинарных сплавов. Для их описания используются различные подходы и упрощения. И здесь достаточно актуальным и уместным остается классический метод Гиббса в рамках модели регулярных растворов.

Цитируя авторов [2], хотелось бы заметить, что довольно часто в современных исследованиях применяется формула Беккера [10] для расчета поверхностной энергии твердых растворов [11–17], которые содержат выделения второй фазы

$$\bar{\mu} = \bar{\mu}_0(x_i^{(\beta)} - x_i^{(\alpha)})^2, \quad (3)$$

где $x_i^{(\alpha)}$ и $x_i^{(\beta)}$ — концентрации компонентов ($i = 1, 2$) в α - и β -фазах, $\bar{\mu}_0$ — поверхностная энергия чистых компонентов в отсутствие взаимной диффузии.

Для величины $\bar{\mu}$ по формуле (3) получаются достаточно малые значения. Для систем Ag–Sn и Cu–Sn, например, получаем искомую величину 0.01 и 2.36 мДж/м² соответственно. Поверхностные натяжения для данных систем, рассчитанные по формуле Гиббса–Гельмгольца, также имеют небольшие значения.

Помимо формулы Беккера (3), в литературе имеются разные соотношения [18,19], которые позволяют установить вклад искривления поверхности на параметры термодинамического равновесия бинарной системы. Но в них применяются те или иные ограничения или допущения.

Работа [2] была посвящена изучению параметров фазового равновесия металлических сплавов Zr–Nb и Fe–Cr, содержащих наноразмерные преципитаты. Эти сплавы очень важны для отраслей промышленности, где необходимо использование атомной техники. Основное их свойство — это высокая радиационная стойкость, которая достигается с помощью выделения частиц второй

фазы. В данной работе [2] были найдены соотношения, которые позволяют рассчитать зависимости концентраций компонентов дисперсной частицы x_A^β и матрицы x_B^β от размера преципитата R :

$$x_A^\beta = x_A^\beta(T) \cdot \exp\left\{-\frac{z_s \alpha \alpha}{3z k_B T R} \left[z(g_{AB} - g_{AA})x_B^\beta - 8\Omega(x_B^\beta)^2 \right]\right\}, \quad (4)$$

$$x_B^\beta = x_B^\beta(T) \cdot \exp\left\{-\frac{z_s \alpha \alpha}{3z k_B T R} \left[2z(g_{AB} - g_{BB}) + z(3g_{AB} - g_{AA} - 2g_{BB})x_B^\beta - 8\Omega(x_A^\beta)^2 \right]\right\}, \quad (5)$$

где $x_A^\beta(T)$, $x_B^\beta(T)$ — концентрации компонентов А и В в β -фазе при $R \rightarrow \infty$; $\Omega(x_A^\beta)$, $\Omega(x_B^\beta)$ — параметры квазихимического взаимодействия в матрице и дисперсной частице; g_{AA} , g_{BB} и g_{AB} — энергии парного взаимодействия; z_s — число связей атома на поверхности с атомами в матрице; z — число связей атома в малой частице.

Выражения (4) и (5) дали хорошее согласие с экспериментальными данными [20], хотя при их выводе делались некие допущения. С нашей точки зрения, следовало бы выбрать положение разделяющей поверхности, так как это необходимое условие при записи фундаментальных уравнений термодинамики [21]. Остается также открытым вопрос о размерной зависимости параметров квазихимического взаимодействия в массивной фазе и частице.

В своих последующих, не менее интересных работах [3,22] данные авторы уже вполне успешно учли межфазные характеристики поверхности раздела между двумя фазами в бинарных и многокомпонентных системах.

В работах [8,22] был сделан вывод о двух разных зависимостях составов дисперсной частицы и массивной матрицы от размера преципитата. В [22] задача решалась для трехкомпонентных систем. Из данной работы следовало, что если система состоит из атомов разных сортов, то взаимодействие между ними влияет на растворимость, которая может и снижаться, и повышаться по сравнению с выделениями в макроскопическом случае. Это подтверждается расчетами, проделанными в работах [2,22,23].

По данной тематике остаются весьма актуальными работы с использованием уравнения Кана–Хиллиарда [24,25] в рамках метода функционала плотности. Авторы [26] описали достаточно подробно все стадии распада твердого бинарного раствора и выполнили его моделирование. При этом использовались результаты размерной зависимости состава нанокластера.

В литературе имеются работы [18,27–31], где авторы говорят о том, что растворимость в дисперсных системах изменяется в сравнении с макроскопическими системами. Одновременно делается вывод о том, что

растворимость в дисперсной частице повышается при уменьшении размера частицы. На сегодняшний день исследования по данной проблеме активно продолжаются.

В настоящей работе ставилась задача получения размерной зависимости такой важной термодинамической характеристики границ раздела, как межфазное натяжение наночастиц, которые находятся в массивной среде в условиях термодинамического равновесия системы. Рассмотрение проводилось в рамках различных подходов и моделей. При этом находились составы контактирующих фаз в бинарных металлических сплавах с учетом их размеров.

2. Изотерма межфазного натяжения в приближении идеальности и с учетом межчастичных взаимодействий

Рассмотрим бинарную систему, которая состоит из α - и β -фаз. В качестве α -фазы выступает дисперсная частица, имеющая произвольный сферический размер, а β -фаза — это дисперсионная среда. Такая система находится в состоянии термодинамического равновесия [32]. В качестве примера можно рассмотреть бинарный сплав, который содержит малые выделения, т.е. так называемые преципитаты. И матрица, и преципитаты содержат атомы двух сортов ($i = 1, 2$), при этом $x_i^{(\alpha)}$ и $x_i^{(\beta)}$ — концентрации преципитата и матрицы. Воспользуемся известным и широко применяемым методом разделяющих поверхностей [21]. В нашем случае такой поверхностью будет поверхность натяжения r [21]. При выводе искомых выражений нам понадобится ввод еще одной разделяющей поверхности, которая называется эквимолекулярной разделяющей поверхностью r_e [21]. Эти две поверхности связаны соотношением $\delta = r_e - r$, где δ — параметр Толмена.

Запишем условие равновесия в α - и β -фазах [33] через молярные термодинамические потенциалы $g^{(\alpha)}$ и $g^{(\beta)}$:

$$\partial g^{(\alpha)} / \partial x_1^{(\alpha)} = \partial g^{(\beta)} / \partial x_1^{(\beta)}, \quad (6)$$

$$g^{(\alpha)} - x_1^{(\alpha)} \cdot \partial g^{(\alpha)} / \partial x_1^{(\alpha)} = g^{(\beta)} - x_1^{(\beta)} \cdot \partial g^{(\beta)} / \partial x_1^{(\beta)}, \quad (7)$$

где $x_1^{(\alpha)}$ и $x_1^{(\beta)}$ — молярные концентрации первого компонента в α - и β -фазах. Рассмотрение можно проводить при разных физических условиях. В данном случае зафиксируем температуру. Тогда из выражений (6) и (7) можно получить

$$(v_1^{(\alpha)} - v_2^{(\alpha)})dP^{(\alpha)} - (v_1^{(\beta)} - v_2^{(\beta)})dP^{(\beta)} = g_{11}^{(\beta)} dx_1^{(\beta)} - g_{11}^{(\alpha)} dx_1^{(\alpha)}, \quad (8)$$

$$v_2^{(\beta)} dP^{(\beta)} - v_2^{(\alpha)} dP^{(\alpha)} = x_1^{(\beta)} g_{11}^{(\beta)} dx_1^{(\beta)} - x_1^{(\alpha)} g_{11}^{(\alpha)} dx_1^{(\alpha)}, \quad (9)$$

где $g_{11} \equiv \partial^2 g / \partial x_1^2$, v_1 и v_2 — парциальные молярные объемы первого и второго компонентов.

Для давлений в сосуществующих фазах можно воспользоваться уравнением Кондо

$$dP^{(\alpha)} - dP^{(\beta)} = \frac{2}{r_x} d\sigma_x - \frac{2\sigma_x}{r_x^2} dr_x + d[d\sigma_x/dr_x]^*. \quad (10)$$

В соотношении (10) производная $[d\sigma_x/dr_x]^*$ показывает мысленное перемещение разделяющей поверхности, т.е. она не относится к реальному физическому процессу. Учитывая, что r — это радиус поверхности натяжения, соотношение (10) будет тогда иметь вид

$$dP^{(\alpha)} = dP^{(\beta)} + d\left(\frac{2\sigma}{r}\right). \quad (11)$$

Используя (8) и (9), можно получить уравнение (12):

$$v_2^{(\beta)} [1 + (\gamma_\beta - 1)x_1^{(\beta)}] dP^{(\beta)} - v_2^{(\alpha)} [1 + (\gamma_\alpha - 1)x_1^{(\alpha)}] dP^{(\alpha)} = (x_1^{(\beta)} - x_1^{(\alpha)}) g_{11}^{(\alpha)} dx_1^{(\alpha)}, \quad (12)$$

где $\gamma_\alpha = v_1^{(\alpha)}/v_2^{(\alpha)}$, $\gamma_\beta = v_1^{(\beta)}/v_2^{(\beta)}$. При этом заметим, что данное соотношение (12) можно считать аналогом обобщенного дифференциального уравнения ван дер Ваальса при его применении к искривленным границам раздела [21].

Тогда с помощью (11) и (12) получаем уравнение для межфазного натяжения при постоянной температуре в дифференциальной форме

$$d\left(\frac{2\sigma}{r}\right) = \frac{m}{v_1^{(\alpha)}} [g_{11}^{(\beta)} dx_1^{(\beta)} - g_{11}^{(\alpha)} dx_1^{(\alpha)} + (\rho - 1)(x_1^{(\beta)} g_{11}^{(\beta)} dx_1^{(\beta)} - x_1^{(\alpha)} g_{11}^{(\alpha)} dx_1^{(\alpha)})], \quad (13)$$

где

$$m = \left(1 - \frac{v_2^{(\alpha)}}{v_2^{(\beta)}}\right) / \left(1 - \frac{v_1^{(\beta)}}{v_1^{(\alpha)}} \cdot \frac{v_2^{(\alpha)}}{v_2^{(\beta)}}\right),$$

$$\rho = (v_1^{(\beta)} - v_1^{(\alpha)}) / (v_2^{(\beta)} - v_2^{(\alpha)}).$$

После получения дифференциального уравнения (13) возникает естественный вопрос об условиях его интегрирования. Эту процедуру можно проводить в рамках тех или иных предположений или моделей [34].

В качестве первого простейшего шага рассмотрим модель так называемого идеального раствора. Это приближение соответствует условию $\mu_i = \ln(x_i)$, где $i = 1, 2$ — компоненты системы. При этом можно принять $v_i \approx v_{0i}$ и $g_{11} \approx RT/x_1(1 - x_1)$, где v_{0i} — молярный объем чистого i -компонента.

Уравнение (13) тогда запишется в следующем виде:

$$d\left(\frac{2\sigma}{r}\right) = \frac{RT}{v_{01}^{(\alpha)}} m_0 d \ln \left[\frac{x_1^{(\beta)}}{x_1^{(\alpha)}} \left(\frac{1 - x_1^{(\alpha)}}{1 - x_1^{(\beta)}} \right)^{\rho_0} \right], \quad (14)$$

где

$$\rho_0 = \frac{v_{01}^{(\beta)} - v_{01}^{(\alpha)}}{v_{02}^{(\beta)} - v_{02}^{(\alpha)}}, \quad m_0 = \left(1 - \frac{v_{02}^{(\alpha)}}{v_{02}^{(\beta)}}\right) / \left(1 - \frac{v_{01}^{(\alpha)}}{v_{01}^{(\beta)}} \cdot \frac{v_{02}^{(\beta)}}{v_{02}^{(\alpha)}}\right),$$

v_{01} и v_{02} — молярные объемы чистого 1-го и 2-го компонента в макроскопическом случае.

Для частиц сферической формы было предложено [32,35] выражение для размерной зависимости параметра ρ_0 . Он выражался через изотермическую сжимаемость и поверхностное натяжение для чистого i -компонента ($i = 1, 2$) в макроскопическом случае. Проведенные нами расчеты показали, что ρ_0 слабо зависит от размера, как и величина m_0 . Будем полагать, что отношение $v_{0i}^{(\beta)}/v_{0i}^{(\alpha)}$ не зависит от r , что возможно принять на данном этапе рассмотрения.

После интегрирования (14), получаем

$$\sigma(r) = \frac{RT r}{2v_{01}^{(\alpha)}} m_0 \left\{ \ln \left[\frac{x_1^{(\beta)}}{x_1^{(\alpha)}} \left(\frac{1 - x_1^{(\beta)}}{1 - x_1^{(\alpha)}} \right)^{\rho_0} \right] - \ln \left[\frac{x_{01}^{(\beta)}}{x_{01}^{(\alpha)}} \left(\frac{1 - x_{01}^{(\beta)}}{1 - x_{01}^{(\alpha)}} \right)^{\rho_0} \right] \right\}. \quad (15)$$

Необходимо заметить, что соотношение (15) нельзя получить в аналогичном виде в применении к плоским поверхностям.

Исследуем соотношение (15) на пределе, т.е. устремим поверхность натяжения к бесконечности ($r \rightarrow \infty$). Обратимся к условиям равновесия двухфазной системы, состоящей из двух взаимно насыщенных бинарных растворов с концентрациями $x_j^{(\alpha)}$ и $x_j^{(\beta)}$ ($j = 1, 2$), разделенных плоским межфазным слоем ($r = \infty$) в изотермических условиях. В условиях равновесия фаз α и β имеют место соотношения

$$\frac{\partial g^{(\alpha)}}{\partial x_j^{(\alpha)}} = \frac{\partial g^{(\beta)}}{\partial x_j^{(\beta)}}, \quad (16)$$

$$g^{(\alpha)} - x_j^{(\alpha)} \frac{\partial g^{(\alpha)}}{\partial x_j^{(\alpha)}} = g^{(\beta)} - x_j^{(\beta)} \frac{\partial g^{(\beta)}}{\partial x_j^{(\beta)}}, \quad (17)$$

где g — молярный термодинамический потенциал Гиббса.

При фиксированной температуре $T = \text{const}$ и в рамках модели идеального раствора, получим

$$\frac{dx_1^{(\beta)}}{dx_1^{(\alpha)}} = \frac{x_1^{(\beta)}(1 - x_1^{(\beta)})}{x_1^{(\alpha)}(1 - x_1^{(\alpha)})} \cdot \frac{1 + (\rho_0 - 1)x_1^{(\alpha)}}{1 + (\rho_0 - 1)x_1^{(\beta)}}. \quad (18)$$

После интегрирования этого уравнения получаем

$$\frac{x_1^{(\beta)}}{(1 - x_1^{(\beta)})\rho_0} = \xi_{01} \frac{x_1^{(\alpha)}}{(1 - x_1^{(\alpha)})\rho_0}, \quad (19)$$

где параметр $\xi_{01} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} (x_1^{(\beta)}/x_1^{(\alpha)})$ можно найти, используя обобщенное дифференциальное уравнение ван дер Ваальса. Тогда для него получаем

$$\xi_{01} = \exp \left[\frac{(P_{01} - P_{02})(v_{01}^{(\beta)} - v_{01}^{(\alpha)})}{RT} \right]. \quad (20)$$

Нижний индекс „0“ показывает принадлежность к чистым компонентам. При этом следует напомнить, что все величины в (18), (19) и (20) относятся теперь к плоским границам.

Решая совместно (15) и (19), получаем

$$\frac{2v_{01}^{(\alpha)}\sigma(r)}{RT m_0 \cdot r} = \ln \left[\frac{x_1^{(\beta)}}{\xi_{01} x_1^{(\alpha)}} \left(\frac{1 - x_1^{(\alpha)}}{1 - x_1^{(\beta)}} \right)^{\rho_0} \right]. \quad (21)$$

Интегрировать (13) можно, если рассмотреть систему с заданной степенью дисперсности, т.е. $r = r_0$ при $T = \text{const}$. Тогда получим

$$\sigma = \sigma_{02}(r) + \frac{RT \cdot r}{2v_{01}^{(\alpha)}} m_0 \times \left\{ \ln \left[\frac{x_1^{(\beta)}}{x_1^{(\alpha)}} \left(\frac{1 - x_1^{(\alpha)}}{1 - x_1^{(\beta)}} \right)^{\rho_0} \right] - \ln[\xi_{01}(r)] \right\}, \quad (22)$$

где размерную зависимость поверхностного натяжения $\sigma_{02}(r)$ можно найти, пользуясь формулой из [36], а $\xi_{01}(r)$ находится с помощью обобщенного дифференциального уравнения ван дер Ваальса в применении к искривленной границе раздела.

В качестве второго приближения выберем модель жесткой системы, когда можно принять $v_i \approx v_{0i}$ и $a_i \neq x_i$, где a_i — термодинамическая активность i -го компонента. При этом концентрации компонентов связаны с активностями с помощью уравнения Гиббса–Дюгема. Тогда дифференциальное уравнение (13) имеет вид

$$d \left(\frac{2\sigma}{r} \right) = \rho_{0i}^{(\alpha)} m_0 d \ln \left[\frac{a_1^{(\beta)}}{a_1^{(\alpha)}} \left(\frac{a_2^{(\alpha)}}{a_2^{(\beta)}} \right)^{\rho_0} \right]. \quad (23)$$

Интегрируем это уравнение и получаем соотношение [36]

$$\sigma = \frac{RT \cdot r}{2v_{01}^{(\alpha)}} m_0 \left\{ \ln \left[\frac{x_1^{(\beta)}}{x_1^{(\alpha)}} \left(\frac{1 - x_1^{(\alpha)}}{1 - x_1^{(\beta)}} \right)^{\rho_0} \right] - \ln \left[\frac{x_{1\infty}^{(\beta)}}{x_{1\infty}^{(\alpha)}} \left(\frac{1 - x_{1\infty}^{(\alpha)}}{1 - x_{1\infty}^{(\beta)}} \right)^{\rho_0} \right] + \ln \frac{F(r)}{F_\infty} \right\}, \quad (24)$$

$$F(r) = \frac{f_1^{(\beta)}(r)}{f_1^{(\alpha)}(r)} \left[\frac{f_2^{(\alpha)}}{f_2^{(\beta)}} \right]^{\rho_0}, \quad (25)$$

$$F_\infty = \frac{f_{1\infty}^{(\beta)}}{f_{1\infty}^{(\alpha)}} \left[\frac{f_{2\infty}^{(\alpha)}}{f_{2\infty}^{(\beta)}} \right]^{\rho_0}, \quad (26)$$

где f_1 и f_2 — коэффициенты термодинамической активности 1-го и 2-го компонентов. Нижний индекс ∞ показывает, что данные величины относятся к макроскопическим фазам.

Чтобы найти параметр F , можно воспользоваться моделью регулярных растворов [37,38] или ее различными вариациями [3,22]. Это довольно часто используется в термодинамике растворов при расчете поверхностного натяжения на разных границах раздела.

$$\ln F(r) = \frac{Q^{(\beta)}(r)}{RT} \left[(x_2^{(\beta)})^2 - \rho_0 (x_1^{(\beta)})^2 \right] - \frac{Q^{(\alpha)}(r)}{RT} \left[(x_2^{(\alpha)})^2 - \rho_0 (x_1^{(\alpha)})^2 \right], \quad (27)$$

$$\ln F_\infty = \frac{Q_\infty^{(\beta)}}{RT} \left[(x_{2\infty}^{(\beta)})^2 - \rho_0 (x_{1\infty}^{(\beta)})^2 \right] - \frac{Q_\infty^{(\alpha)}}{RT} \left[(x_{2\infty}^{(\alpha)})^2 - \rho_0 (x_{1\infty}^{(\alpha)})^2 \right], \quad (28)$$

где Q — параметр квазихимического взаимодействия.

При проведении нами численных расчетов для фазы β (матрица), мы полагали, что $Q_\infty^{(\beta)} = Q^{(\beta)}$. Аналогичную зависимость $Q^{(\alpha)}(r)$ можно выразить через учет зависимости координационного числа от размера [41] в виде

$$Q(r) = Q_\infty \left[1 - \frac{3}{4} \left(\frac{r_0}{r} \right) + \frac{1}{16} \left(\frac{r_0}{r} \right)^3 \right], \quad (29)$$

где r_0 — расстояние между ближайшими частицами.

Уравнение (24) в предельном случае при $r \rightarrow \infty$ переходит в соотношение для составов с учетом межчастичных взаимодействий, как и в случае идеальности.

3. Результаты и их обсуждение

С использованием полученного уравнения (24) был произведен расчет размерной зависимости межфазного натяжения σ на границе дисперсной частицы и матрицы для трех бинарных металлических сплавов (Cr–Ti, Zr–Nb, Fe–Cr). В табл. 1, 2, 3 представлены результаты численных расчетов.

При проведении этих расчетов нам были необходимы данные по составам наночастицы и матрицы на границе сосуществующих α - и β -фаз. Для сплавов Zr–Nb и Fe–Cr мы воспользовались данными, полученными в работе [2]. По формулам (4) и (5) тех же авторов были рассчитаны концентрации дисперсной частицы и матрицы в зависимости от размера преципитатов. Для систем Cr–Ti и Zr–Nb мы использовали методику расчета состава наночастицы и матрицы, предложенную в наших работах [40–43].

На основании расчетов, проведенных в рамках данной работы (см. таблицы 1, 2, 3), можно сделать вывод о том, что межфазное натяжение σ уменьшается с уменьшением размеров сферических наночастиц в матрице.

Таблица 1. Размерная зависимость межфазного натяжения на границе α - и β -фаз в системе Cr–Ti (расчет с использованием входных данных [42] при $T = 1800$ K)

r , nm	$x_{\text{Ti}}^{(\alpha)}$, at.%	$x_{\text{Ti}}^{(\beta)}$, at.%	$x_{\text{Ti}}^{(\sigma)}$, at.%	σ , mJ/m ²
2	4.5	10.4	7.97	259.6
5	12.0	24.5	20.5	271.8
10	15.8	29.9	26.3	273.5
15	17.3	31.8	28.4	273.6

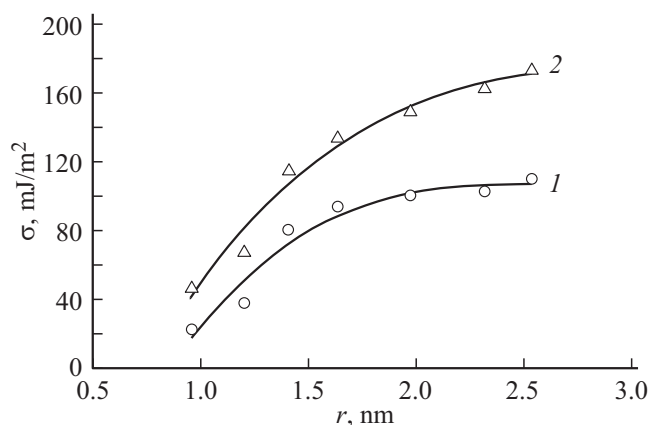
Таблица 2. Размерная зависимость межфазного натяжения на границе α - и β -фаз в системе Zr–Nb (расчет с использованием входных данных [2] при $T = 863$ K)

r , nm	$x_{\text{Nb}\infty}^{(\alpha)} - x_{\text{Nb}}^{(\alpha)}(r)$, at.%	$x_{\text{Nb}\infty}^{(\beta)} - x_{\text{Nb}}^{(\beta)}(r)$, at.%	x_{Zr} , at.%	σ , mJ/m ²
7.5	18.4	–1.2	96.06	77.7
9.5	17.7	–1.0	96.13	115.8
15.5	9.1	–0.8	97.32	192.7
20.8	3.1	–0.6	98.09	245.1
30.0	1.1	–0.4	98.29	259.6
44.0	0.6	–0.3	98.34	273.4
51.6	1.0	–0.1	98.33	275.3

Таблица 3. Размерная зависимость межфазного натяжения на границе α - и β -фаз в системе Fe–Cr (расчет с использованием теоретических данных из [2] при $T = 773$ K)

r , nm	$x_{\text{Cr}\infty}^{(\alpha)} - x_{\text{Cr}}^{(\alpha)}(r)$, at.%	$x_{\text{Cr}\infty}^{(\beta)} - x_{\text{Cr}}^{(\beta)}(r)$, at.%	σ , mJ/m ²
0.5	31.3	–9.1	4.2
1.0	19.8	–6.2	40.5
2.0	10.6	–3.2	77.6
3.0	7.1	–2.7	91.2
4.0	5.2	–1.5	97.5
5.0	4.1	–1.2	101.1
10.0	2.0	–0.6	107.0
20.0	1.0	–0.3	109.5
30.0	0.7	–0.2	110.3
40.0	0.5	–0.14	110.6
50.0	0.4	–0.11	110.8

Чтобы оценить влияние состава на межфазное натяжение в области малых размеров, был проведен расчет для системы Fe–Cr с использованием экспериментальных данных из [20] (см. рисунок). Стоит отметить, что изменение состава выделения достаточно сильно повлияло на межфазное натяжение. Так, при изменении концентрации хрома в преципитате всего на 1% значения межфазного натяжения меняются достаточно сильно (примерно в полтора–два раза). Это хорошо согласуется с выводами, которые следуют из работы [2]. Авторы данной работы отмечают существенное уменьшение концентрации хрома в преципитате при размерах меньше 0.5 nm.



Зависимость межфазного натяжения преципитатов в матрице от их размера в системе Fe–Cr при $T = 773$ К (расчет по формуле (24) с использованием экспериментальных данных [20]). 1 — $x_{Cr}^{(\alpha)} = 89\%$, $x_{Cr}^{(\beta)} = 12\%$; 2 — $x_{Cr}^{(\alpha)} = 90\%$, $x_{Cr}^{(\beta)} = 12\%$.

Наши расчеты при этом показывают также качественные изменения зависимости межфазного натяжения от фазы (прохождение через минимум межфазного натяжения в области малых размеров и увеличение σ с уменьшением r). Однако следует заметить, что применимость модели фазового равновесия при таких малых размерах является предметом специального рассмотрения.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] В.К. Григорович. Жаропрочность и диаграмма состояния (электронное строение и термодинамика жаропрочных сплавов). Металлургия, М. (1969). 324 с.
- [2] П.Е. Львов, В.В. Светухин, А.В. Обухов. ФТТ **53**, 2, 394 (2011).
- [3] П.Е. Львов, В.В. Светухин. ФТТ **56**, 9, 1825 (2014).
- [4] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ЖТФ **67**, 10, 112 (1997).
- [5] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. УФН **168**, 10, 1083 (1998).
- [6] В.М. Кошкин, В.В. Слезов. Письма в ЖТФ **30**, 9, 38 (2004).
- [7] П.Е. Львов, В.В. Светухин. Письма в ЖТФ **26**, 22, 15 (2000).
- [8] П.Е. Львов, В.В. Светухин. Письма в ЖТФ **35**, 22, 33 (2009).
- [9] А.И. Русанов. Термодинамические основы механохимии. Наука, СПб (2006). 221 с.
- [10] R. Becker. Ann. Physik **424**, 1–2, 128 (1938).
- [11] J.W.P. Schmelzer, J. Schmelzer Jr, I.S. Gutzow. J. Chem. Phys. **112**, 8, 3820 (2000).
- [12] J.W.P. Schmelzer, A.S. Abyzov, J. Möller. J. Chem. Phys. **121**, 14, 6900 (2004).
- [13] J.W.P. Schmelzer, G. Boltachev, V.G. Baidakov. J. Chem. Phys. **124**, 19, 194503 (2006).
- [14] A.S. Abyzov, J.W.P. Schmelzer. J. Chem. Phys. **127**, 5, 114504 (2007).
- [15] V.V. Slezov. Kinetics of first-order phase transitions. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA (2009). 415 p.
- [16] B. Sonderegger, I. Holzer, E. Kozeschnik. Mater. Sci. Forum **638–642**, 2730 (2010).
- [17] V. Svetukhin, P. Lvov, E. Gaganidze, M. Tikhonchev, C. Dethloff. J. Nuclear Mater. **415**, 2, 205 (2011).
- [18] A.S. Shirinyan, M. Wautelet. Mater. Sci. Eng. **26**, 5, 735 (2006).
- [19] T. Tanaka. Mater. Sci. Forum **653**, 55 (2010).
- [20] S. Novy, P. Pareige, C. Pareige. J. Nuclear Mater. **384**, 2, 96 (2009).
- [21] А.И. Русанов. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Химия, Л. (1967). 388 с.
- [22] П.Е. Львов, В.В. Светухин. ФТТ **55**, 11, 2256 (2013).
- [23] П.Е. Львов, В.В. Светухин. ФТТ **54**, 11, 2149 (2012).
- [24] П.Е. Львов, В.В. Светухин. ФТТ **58**, 7, 1382 (2016).
- [25] П.Е. Львов, В.В. Светухин. ФТТ **59**, 2, 345 (2017).
- [26] J.W. Cahn, J.E. Hilliard. J. Chem. Phys. **28**, 2, 258 (1958).
- [27] A.S. Shirinyan, G. Wilde, Y. Bilogorodskyy. J. Mater. Sci. **53**, 4, 2859 (2018).
- [28] M. Wautelet, A.S. Shirinyan. Pure. Appl. Chem. **81**, 10, 1921 (2009).
- [29] A.S. Shirinyan, A.M. Gusak, M. Wautelet. Acta Materialia **53**, 19, 5025 (2005).
- [30] A.S. Shirinyan, A.M. Gusak. Phil. Mag. **84**, 6, 579 (2004).
- [31] A.S. Shirinyan, M. Wautelet. Nanotechnol. **15**, 12, 1720 (2004).
- [32] А.И. Русанов. Коллоид. журн. **XLIX**, 5, 932 (1987).
- [33] А.А. Смирнов. Молекулярно-кинетическая теория металлов. Наука, М. (1966). 488 с.
- [34] М.А. Шебзухова, А.А. Шебзухов. Изв. РАН. Сер. физ. **81**, 5, 664 (2017).
- [35] R.-Z. Zhu, X.-S. Wang. Chin. Phys. B **19**, 7, 076801 (2010).
- [36] З.А. Шебзухов, М.А. Шебзухова, А.А. Шебзухов. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования **11**, 102 (2009).
- [37] С.И. Попель. Поверхностные явления в расплавах. Металлургия, М. (1994). 440 с.
- [38] А.А. Шебзухов, Х.Б. Хоконов. Физика межфазных явлений **4**, 3 (1979).
- [39] A.I. Frenkel, Ch. Cooper, R. Vasic. Ann. Rev. Anal. Chem. **4**, 23 (2011).
- [40] М.А. Шебзухова, А.А. Шебзухов. ФТТ **59**, 7, 1368 (2017).
- [41] М.А. Шебзухова, А.А. Шебзухов. ФТТ **60**, 2, 390 (2018).
- [42] М.А. Шебзухова, А.А. Шебзухов. ФТТ **60**, 1, 180 (2018).
- [43] М.А. Шебзухова, А.А. Шебзухов. Изв. РАН. Сер. физ. **72**, 10, 1424 (2008).

Редактор Е.В. Толстякова