

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

*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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

Нальчик – 2019

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>9</b>
<b>ГЛАВА 1. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ.....</b>	<b>22</b>
1.1. Поверхностные явления в системах с плоскими и искривленными поверхностями. ....	22
1.1.1. Фундаментальные уравнения для поверхности. Поверхностное натяжение, поверхностная энергия и свободная поверхностная энергия.....	22
1.1.2. Аналитическое описание поверхностных свойств бинарных и многокомпонентных растворов .....	28
1.1.2.1. Уравнения изотерм поверхностного натяжения.....	28
1.1.2.2. Поверхностная энергия на плоских поверхностях в бинарных системах.....	31
1.1.3. Адсорбция и поверхностная сегрегация в бинарных и многокомпонентных системах.....	35
1.1.4. Описание активированной адсорбции в металлических системах методом функционала электронной плотности.....	38
1.1.5. Поверхностное натяжение, поверхностная энергия и поверхностная сегрегация на искривленных поверхностях в одно- и двухкомпонентных системах.....	41
1.1.5.1. Зависимость поверхностного натяжения и поверхностной энергии от размера в однокомпонентных системах .....	41
1.1.5.2. Размерная зависимость поверхностной сегрегации в двухкомпонентных системах .....	50
1.2. Фазовые равновесия в гетерогенных системах с искривленными поверхностями. Фазовые диаграммы состояния в дисперсных системах.....	54
1.2.1. Дифференциальные уравнения для состава сосуществующих фаз в дисперсных системах.....	54
1.2.2. Влияние размерных эффектов на состав дисперсной частицы и матрицы в сплавах в рамках различных моделей фазового равновесия..	56

1.2.3. Размернозависимые фазовые диаграммы состояния.....	63
Выводы к главе 1.....	69
<b>ГЛАВА 2. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ НАНОЧАСТИЦ.....</b>	<b>70</b>
2.1. Поверхностное натяжение однокомпонентных наночастиц в изотер- мических условиях.....	70
2.1.1. Поверхностное натяжение в случае положительной кривизны.....	70
2.1.2. Размерная зависимость поверхностного натяжения в однокомпо- нентной системе с отрицательной кривизной.....	73
2.1.3. Результаты расчетов размерной зависимости поверхностного на- тяжения в однокомпонентных системах с различным характером кри- визны .....	75
2.1.4. Протяженность линейного участка, параметр Русанова и поверх- ностное натяжение на сильно искривленной поверхности с учетом ха- рактера кривизны.....	78
2.2. Размерная зависимость поверхностного натяжения однокомпонент- ных наночастиц сферической формы на границе с паром в изобарических условиях.....	82
2.2.1. Размерная зависимость поверхностного натяжения жидких нано- капель на границе с паром с учетом влияния размерного фактора на температуру равновесия .....	82
2.2.2. Размерная зависимость поверхностного натяжения твердой нано- частицы сферической формы на границе с паром.....	89
2.3. Температурный коэффициент поверхностного натяжения однокомпо- нентной наночастицы сферической формы, находящейся в матрице в рав- новесном состоянии.....	91
2.3.1. Температурный коэффициент поверхностного натяжения наноча- стицы, находящейся в паре, при различных физических условиях .....	91
2.3.2. Размерная зависимость температурного коэффициента поверхно- стного натяжения в условиях трехфазного равновесия.....	94

2.3.3. Расчет размерной зависимости температурного коэффициента поверхностного натяжения .....	95
2.4. Поверхностная энергия жидкостей на границе с паром в макроскопическом случае и с учетом наноразмерных эффектов.....	102
2.4.1. Поверхностная энергия на плоской поверхности.....	102
2.4.2. Размерная зависимость поверхностной энергии жидких металлов. Результаты расчетов.....	106
2.5. Свободная поверхностная энергия на плоской и искривленной поверхностях в однокомпонентной системе.....	108
2.5.1. Уравнение, связывающее свободную поверхностную энергию с расстоянием между разделяющими поверхностями на плоской границе конденсированное тело–пар. Результаты расчетов.....	108
2.5.2. Свободная поверхностная энергия наночастицы сферической формы, находящейся в собственном паре.....	113
2.6. Изменение поверхностного натяжения и поверхностной энергии на плоских и искривленных поверхностях при плавлении.....	114
Выводы к главе 2.....	119
<b>ГЛАВА 3. МЕЖФАЗНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И МЕЖФАЗНАЯ ЭНЕРГИЯ НА ПЛОСКОЙ И ИСКРИВЛЕННОЙ ГРАНИЦАХ ТВЕРДОЕ ТЕЛО – ЖИДКОСТЬ.....</b>	<b>122</b>
3.1. Межфазное натяжение на плоской и искривленной поверхности.....	122
3.1.1. Расчет межфазного натяжения на плоской поверхности.....	122
3.1.2. Теоретическая оценка $\Delta z_{SL\infty}$ , $\sigma_{SL\infty}$ и $\sigma_{SL}(r)$ . Результаты расчетов.....	125
3.2. Поверхностные натяжения на плоских поверхностях в случае трехфазного равновесия (твердое тело, жидкость, пар).....	132
3.3. Поверхностное натяжение сферической частицы на границе со своим расплавом макроскопического размера в изотермических условиях.....	134
3.4. Поверхностная энергия твердой наночастицы сферической формы в собственном расплаве.....	137

3.5. Работа адгезии, краевого угол смачивания и коэффициент растекания в макро- и наносистемах.....	143
3.6. Размерная зависимость линейного натяжения на границе двумерных фаз.....	147
Выводы к главе 3.....	150
<b>ГЛАВА 4. РАЗМЕРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ .....</b>	<b>152</b>
4.1. Зависимость температуры равновесия наночастицы сферической формы с макроскопической фазой.....	152
4.2. Размерная зависимость температуры тройной точки и межфазного натяжения в однокомпонентной системе.....	157
4.3. Размерные зависимости энтропии и теплоты плавления.....	160
Выводы к главе 4.....	164
<b>ГЛАВА 5. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И ПОВЕРХНОСТНАЯ СЕГРЕГАЦИЯ НА ГРАНИЦЕ ДИСПЕРСНОЙ ЧАСТИЦЫ И МАТРИЦЫ В БИНАРНОЙ СИСТЕМЕ В ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ.....</b>	<b>165</b>
5.1. Фазовое равновесие в двухкомпонентных дисперсных системах.....	165
5.2. Дифференциальное уравнение изотермы поверхностного натяжения на искривленной границе в бинарной системе.....	167
5.3. Размерная зависимость межфазного натяжения в двухкомпонентных идеальных системах.....	169
5.4. Поверхностное натяжение на границе дисперсной частицы и матрицы с учетом межчастичных взаимодействий в бинарной системе.....	171
5.5. Зависимость поверхностного натяжения на границе дисперсной частицы и матрицы от состава сосуществующих фаз и межфазного слоя в бинарной системе в изотермических условиях.....	174
5.6. Размерная зависимость межфазной сегрегации в изотермических условиях в бинарной системе.....	178
5.7. Результаты численных расчетов и их обсуждение.....	180

5.8. Влияние малых добавок на межфазное натяжение плоских и искривленных границ раздела двух конденсированных фаз.....	184
5.8.1. Критерии поверхностной активности компонентов.....	184
5.8.2. Соотношение между концентрациями добавки в сосуществующих объемных фазах и плоским слоем между ними.....	186
5.8.3. Влияние малой добавки на межфазное натяжение на плоской границе двух конденсированных фаз.....	188
5.8.4. Распределение малой добавки в системе, содержащей наноразмерные выделения второй фазы.....	191
5.8.5. Критерии поверхностной активности с учетом наноразмерных эффектов .....	195
5.9. Адсорбция и поверхностное натяжение на границе двухкомпонентных нанок капель жидких металлов с паром.....	198
5.10. Адгезия, смачивание и растекание в двухкомпонентных макро- и наносистемах.....	202
5.10.1. Работа адгезии, краевой угол смачивания и коэффициент растекания в бинарной макроскопической системе. Результаты расчетов.....	202
5.10.2. Критерии влияния малых добавок на адгезию, смачивание и растекание.....	208
Выводы к главе 5.....	211
<b>ГЛАВА 6. РАЗМЕРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СОСТАВА ДИСПЕРСНОЙ ЧАСТИЦЫ СФЕРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ, МАТРИЦЫ, МЕЖФАЗНОГО СЛОЯ И МЕЖФАЗНОГО НАТЯЖЕНИЯ ПРИ РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ В БИНАРНОЙ СИСТЕМЕ.....</b>	<b>213</b>
6.1. Основные соотношения, связывающие состав сосуществующих фаз, температуру и степень дисперсности в бинарной системе.....	213
6.2. Размерная зависимость состава дисперсной частицы и матрицы в бинарной системе.....	218
6.3. Размерная зависимость состава твердой наночастицы сферической формы и жидкой матрицы при разных температурах в бинарной системе	

<i>Mo-Ru</i> .....	220
6.3.1. Индивидуальные характеристики компонентов и параметра ква- химического взаимодействия в фазах.....	220
6.3.2. Размерная зависимость состава сферической наночастицы с ОЦК структурой и жидкой матрицы при разных температурах в бинарной системе <i>Mo-Ru</i> .....	224
6.3.3. Состав дисперсной частицы сферической формы в твердом со- стоянии с ГПУ решеткой и жидкой матрицы в системе <i>Mo-Ru</i> (равнове- сие $\epsilon$ -ж).....	230
6.3.4. Фазовое равновесие в бинарной системе, состоящей из наноча- стицы и матрицы, имеющих разные кристаллические решетки в бинар- ной системе.....	237
6.3.5. Межфазное натяжение и межфазная сегрегация на границах на- ночастицы и матрицы в бинарной системе ( $\beta$ -ж, $\epsilon$ -ж, $\beta$ - $\epsilon$ ).....	243
6.3.6. Влияние наноразмерных эффектов на поверхностные характери- стики и основные параметры равновесия в бинарной системе <i>Ti-Mo</i> .....	247
6.3.7. Наноразмерные эффекты в бинарной системе <i>Cr-Ti</i> .....	253
6.3.8. Расчет адсорбции на плоской границе двух растворов.....	259
6.3.9. Размерная зависимость адсорбции на границе наночастицы и мат- рицы в бинарной системе.....	262
Выводы к главе 6.....	265
<b>ГЛАВА 7. РАЗМЕРНОЗАВИСИМЫЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ В БИНАРНЫХ НАНОСИСТЕМАХ.....</b>	<b>267</b>
7.1. О некоторых особенностях построения размернозависимых диа- грамм состояния.....	267
7.2. Диаграммы состояния эвтектического типа с твердыми растворами в бинарной системе <i>Mo-Ru</i> .....	268
7.3. Расчет диаграммы состояния с неограниченной растворимостью в твердом и жидком состоянии в макроскопическом случае и с учетом на- норазмерных эффектов в бинарной системе <i>Ti-Mo</i> .....	271

7.4. Расчет диаграммы состояния с точкой равных концентраций с минимумом в макроскопическом случае и с учетом наноразмерных эффектов в бинарной системе <i>Ti-Cr</i> .....	273
7.5. Размернозависимый фазовый переход первого рода на границе раздела твердых тел.....	276
Выводы к главе 7.....	282
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>	<b>284</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>289</b>

## ВВЕДЕНИЕ

**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. Наноразмерные объекты имеют очень высокое соотношение площади и объема (дисперсия образца). Поверхностные эффекты по этой причине начинают играть доминирующую роль в поведении и свойствах наночастиц. Изучение наносистем сейчас выделилось в широкое междисциплинарное научное направление, которое рассматривается как фундамент новой наукоемкой техники и технологии. В Российской Федерации к числу приоритетных направлений развития науки, техники и технологии относится индустрия наносистем и наноматериалов. Все большее распространение получает идея конвергентных технологий, которые объединяют возможности нанотехнологии, биотехнологии, информационных и когнитивных технологий, а также социально-гуманитарных технологий (НБИКС).

Значительный интерес представляют исследования размерных эффектов в макроскопических телах, в том числе в сплавах, содержащих наноразмерные выделения. Такие материалы обладают комплексом свойств, представляющих ог-

ромный 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.** Основными характеристиками поверхности являются поверхностное натяжение ( $\sigma$ ), поверхностная энергия ( $u$ ), свободная поверхностная энергия ( $f$ ) и избыточные термодинамические потенциалы. С их использованием рассчитывается ряд других поверхностных характеристик, в том числе адсорбция компонентов, работа адгезии фаз, краевые углы смачивания, коэффициент растекания и некоторые другие. Во многих случаях, к сожалению, не делается различие между  $\sigma$ ,  $u$  и  $f$ , а также в значениях поверхностного натяжения, определяемых, как работа образования единицы поверхности путем растяжения и разрезания образца.

Значения поверхностного натяжения на плоской поверхности наиболее полно определены для индивидуальных веществ и жидких растворов (в основном

бинарных) на границе с паром по сравнению с границей раздела двух конденсированных фаз. Следствием такого состояния исследований в этой области является использование во многих современных работах недостаточно обоснованных, в том числе соотношения Беккера для плоской границы, полученное более 80 лет назад.

Размерные зависимости поверхностных свойств недостаточно изучены к настоящему времени. Наиболее часто используемая на практике формула Толмена по размерной зависимости поверхностного натяжения справедлива только для случаев малой кривизны (достаточно больших частиц) и не является строгим решением дифференциального уравнения Гиббса-Толмена-Кёнига-Баффа (ГТКБ) в общем случае. Само уравнение ГТКБ справедливо в изотермических условиях и интерес представляет установление зависимости поверхностного натяжения от размера в изобарических условиях, когда фиксируется давление во внешней (макроскопической) фазе (в частности, в паре). К настоящему времени практически не изучены зависимости от размера поверхностного натяжения и поверхностной энергии на границе раздела двух конденсированных фаз. Рекомендации по расчету параметра Толмена на границе жидкость-пар, от знака которого зависит характер влияния размера на поверхностное натяжение дисперсной частицы, позволяют получить значения, которые носят оценочный характер. В литературе, практически, отсутствуют значения параметра Толмена на границах раздела двух конденсированных фаз.

Анализ литературы показывает, что размерные эффекты в сплавах более разнообразны по сравнению с чистыми веществами. Здесь особенно ярко проявляются эффекты межфазной сегрегации, которые, в свою очередь, могут приводить к появлению других эффектов, в частности, фазовых переходов.

Исследование влияния размерных эффектов на поверхностные свойства в бинарных и многокомпонентных системах находятся на начальном этапе. Основные трудности здесь связаны с необходимостью одновременного и согласованного учета зависимости от размера основных параметров состояния гетерогенной системы, состоящей из нескольких компонентов, характеристик межчастичных

взаимодействий в сосуществующих объемных фазах и тонком межфазном слое между ними, а также индивидуальных характеристик веществ, образующих рассматриваемые сплавы (растворы). Ситуация усугубляется тем, что заранее не известны составы сосуществующих (сопряженных) фаз (дисперсной частицы и матрицы) и температуры фазового равновесия в зависимости от размера дисперсной фазы.

Анализ совокупности имеющихся данных показывает, что к настоящему времени нет возможности для согласованного описания влияния наноразмерных эффектов на многие объемные и поверхностные свойства в одно-, двух- и многокомпонентных наносистемах.

В настоящее время не решена актуальная задача по формулировке 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 раз-

мерной 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 ( $\sigma$ ) в соответствии с формулой Русанова  $\sigma = Kr$  ( $r$  – радиус поверхности натяжения), и оценка эффективной протяженности линейного участка на зависимости  $\sigma$  от  $r$  в случаях положительной (жидкая нанокляпка в паре) и отрицательной (нанопора в жидкости или твердом теле) кривизны поверхности.

3. Установление зависимости температурного коэффициента поверхностного натяжения наночастицы от 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 ( $\sim 50$  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 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  $\sigma$  от  $r$ . Впервые, в локально-координатном 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  $\sigma_\infty$ ,  $\bar{u}_\infty$  и  $\bar{f}_\infty$  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 практически всех металлов, 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 ( $\sigma$ ) 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  $\sigma$  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  $\sigma$  от  $r$  между этими областями размеров имеется разрыв. Для предельно малых размеров 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), как следует из полученных соотношений и результатов численных расчетов на их основе,  $\sigma$  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  $\sigma$  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 calorические 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 темпе-

ратуры 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. Разработка и реализация метода 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 объем-

ные 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 твердыми 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.

# ГЛАВА 1. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

## 1.1. Поверхностные явления в системах с плоскими и искривленными поверхностями

### 1.1.1. Фундаментальные уравнения для поверхности.

#### Поверхностное натяжение, поверхностная энергия и свободная поверхностная энергия

Поверхностный слой между двумя сосуществующими фазами ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) находится в поле этих фаз и вследствие этого является неоднородным и анизотропным [1]. При этом неоднородность в нормальном к поверхности направлении выражена очень сильно и имеет место огромный градиент плотности. Известный закон Паскаля не выполняется в поверхностном слое жидкости на границе с паром даже в отсутствие внешних полей. Рассмотрим случай, когда объемные фазы  $\alpha$  и  $\beta$  являются однородными и между ними находится плоский поверхностный слой. Такую систему, следуя Гиббсу [2], будем аппроксимировать совокупностью двух объемных фаз и некоторой геометрической поверхностью между ними, обладающей натяжением, которое в дальнейшем будем называть разделяющей поверхностью.

Механическая работа малой деформации в общем случае  $\delta W$  определяется в виде

$$\delta W = - \iiint_{(V)} dV \sum_{i,k} P_{ik} \delta l_{ik} \quad (1.1.1)$$

где  $V$  – объем,

$P_{ik}$  и  $l_{ik}$  – компоненты тензоров давления и деформации соответственно.

Для плоского поверхностного слоя с площадью  $\omega$  и толщиной  $\tau$  неоднородного в направлении оси  $z$  механическую работу деформации можно представить [1] как работу сжатия (растяжения) однородного тела с тем же объемом и давле-

нием ( $P = P_N$ ) ( $P_N$  – давление в нормальном направлении) и работу растяжения (сжатия) геометрической поверхности с натяжением  $\gamma$ . В результате будем иметь

$$\delta W = -P\delta V + \gamma\delta\omega, \quad (1.1.2)$$

где

$$\gamma \equiv \int_0^\pi (P_N - P_T) dz, \quad (1.1.3)$$

$P_T$  – тангенциальная составляющая тензора давления.

В рассматриваемом случае за пределами поверхностного слоя подынтегральное выражение в (1.1.3) обращается в нуль и поэтому (1.1.3) можно написать в виде

$$\gamma \equiv \int_{-\infty}^{\infty} (P_N - P_T) dz \quad (1.1.4)$$

Это соотношение известно как формула Баккера [3] и его можно рассматривать как механическое определение поверхностного натяжения (избыточная величина по отношению к давлению или напряжению). При этом из (1.1.2) можно сделать вывод, что поверхностное натяжение, определенное таким образом, можно рассматривать как работу образования единицы новой поверхности путем растяжения при постоянном объеме.

В общем случае поверхностное натяжение определяется как полусумма диагональных компонентов  $\gamma_{11}$  и  $\gamma_{22}$  тензора поверхностного натяжения  $\hat{\gamma}$ , приведенного к главным осям

$$\gamma \equiv (\gamma_{11} + \gamma_{22})/2. \quad (1.1.5)$$

При этом условие механического межфазного равновесия между анизотропными фазами  $\alpha$  и  $\beta$ , разделенными искривленной поверхностью, с учетом наличия гравитационного поля, имеет вид [4]

$$P_N^{(\alpha)} - P_N^{(\beta)} = \gamma_{11}C_1 + \gamma_{22}C_2 - C_1c_1^2 - C_2c_2^2 + mg \cos \varphi, \quad (1.1.6)$$

где  $c_1 = 1/r_1$ ,

$$c_2 = 1/r_2,$$

$r_1, r_2$  – главные радиусы кривизны,

$C_1, C_2$  – коэффициенты,

$m$  – избыток массы веществ на единицу площади,

$\varphi$  – угол между вертикалью и нормалью к поверхности,

$P_N^{(\alpha)}$  и  $P_N^{(\beta)}$  – нормальные компоненты тензоров давления  $\hat{P}^{(\alpha)}$  и  $\hat{P}^{(\beta)}$ .

Обратимся теперь к термодинамическому определению поверхностного натяжения и фундаментальным уравнениям для плоского поверхностного слоя. Уравнения для энергии  $U$  рассматриваемой системы, находящейся в равновесном состоянии, запишем в виде

$$dU = TdS + dW + \sum_j Y_j dy_j + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.1.7)$$

где  $T$  – температура,

$S$  – энтропия,

$Y_j$  – обобщенная сила,

$y_j$  – обобщенная внешняя координата,

$\mu_i$  и  $n_i$  – химический потенциал и число частиц (молей)  $i$ -го компонента. При отсутствии внешних сил с использованием (1.1.2) и (1.1.7) следует

$$dU = TdS + P_N dV + \gamma d\omega + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.1.8)$$

После интегрирования этого уравнения будем иметь

$$U = TS + P_N V + \gamma \omega + \sum_i \mu_i n_i \quad (1.1.9)$$

Записывая аналогичное соотношение для фаз  $\alpha$  и  $\beta$  и, вычитая их из (1.1.8) и (1.1.9), соответственно получим

$$d\bar{U} = Td\bar{S} + \gamma d\omega + \sum_i \mu_i d\bar{n}_i \quad (1.1.10)$$

$$\bar{U} = T\bar{S} + \gamma \omega + \sum_i \mu_i \bar{n}_i \quad (1.1.11)$$

Поделив в последнем соотношении обе части на площадь поверхности будем иметь

$$\bar{u} = \bar{U}/\omega = T\bar{S} + \gamma + \sum_i \mu_i \Gamma_i, \quad (1.1.12)$$

где  $\bar{S} = \vec{S}/\omega$  – адсорбция (абсолютная)  $i$ -го компонента.

Величина  $\bar{u} \equiv \bar{U}/\omega$  в (1.1.12) представляет собой поверхностную плотность

избытка энергии и ее называют поверхностной энергией.

Аналогичным образом можно получить для других термодинамических потенциалов:

$$d\bar{F} = -\bar{S}dT + \gamma d\omega + \sum_i \mu_i d\bar{n}_i, \quad (1.1.13)$$

$$d\bar{H} = -\bar{S}dT - \omega d\gamma + \sum_i \mu_i d\bar{n}_i, \quad (1.1.14)$$

$$d\bar{G} = -SdT - \omega d\gamma + \sum_i \mu_i d\bar{n}_i, \quad (1.1.15)$$

$$d\bar{\Omega} = -\bar{S}dT + \gamma d\omega - \sum_i \bar{n}_i d\mu_i. \quad (1.1.16)$$

Интегральные выражения для этих величин выражаются в виде

$$\bar{F} = \gamma\omega + \sum_i \mu_i \bar{n}_i, \quad (1.1.17)$$

$$\bar{H} = T\bar{S} + \sum_i \mu_i \bar{n}_i, \quad (1.1.18)$$

$$\bar{G} = \sum_i \mu_i \bar{n}_i, \quad (1.1.19)$$

$$\bar{\Omega} = \gamma\omega. \quad (1.1.20)$$

Из последнего получаем

$$\gamma = \bar{\Omega}/\omega, \quad (1.1.21)$$

которое дает термодинамическое определение поверхностного натяжения как поверхностную плотность избыточного большого термодинамического потенциала. В этом случае эта величина обозначается через  $\sigma$  и она равна работе образования единицы новой поверхности путем разрезания при заданных значениях температуры и химических потенциалов [4]. Численные значения  $\gamma$  и  $\sigma$  в общем случае (например, для твердых тел) не совпадают и они равны друг другу только для жидкости, находящейся в равновесном состоянии.

Если поделить обе части на  $\omega$  из (1.1.17) получим

$$\bar{f} = \bar{F}/\omega = \gamma + \sum_i \mu_i \Gamma_i. \quad (1.1.22)$$

Величину  $\bar{f}$ , имеющую смысл поверхностной плотности избытка свободной энергии, называют свободной поверхностной энергией. Нетрудно видеть, что да-

же для однокомпонентной системы  $\bar{f} \neq \gamma$ . Для однокомпонентной системы при выборе разделяющей поверхности из условия  $\Gamma_i = 0$  (автоадсорбция равна нулю) следует  $\bar{f} = \sigma$ . Такая разделяющая поверхность называется эквимолекулярной разделяющей поверхностью.

В случае твердых тел даже в рамках модели идеально упругого тела, имеются неподвижные компоненты, которые приводят к анизотропии давления, а также анизотропии химических потенциалов неподвижных компонентов в равновесном состоянии. По этой причине для твердых тел механическое поверхностное натяжение  $\gamma$  отличается от термодинамического поверхностного натяжения  $\sigma$ . Фундаментальное уравнение для энергии однородного твердого тела имеет вид [4]

$$dU = TdS - (\hat{P}:d\hat{e})V + \sum_j (\hat{\mu}_j: d\hat{N}_j) + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (1.1.23)$$

где  $\hat{P}$  – тензор давления,

$\hat{e}$  – тензор деформации (знак ":" означает скалярное произведение тензоров),

$\hat{\mu}_j$  – тензор химического потенциала неподвижного компонента  $j$ ,

$d\hat{N}_i$  – тензорное изменение количества этого компонента, индекс  $i$  относится к подвижным компонентам.

Для избытка энергии на единицу площади и термодинамического поверхностного натяжения будем иметь [4]

$$\bar{U} = T\bar{S} + \gamma_k + \sum_j \mu_{j(k)}^{(\alpha)} \Gamma_j^{(\alpha)} + \sum_j \mu_{j(k)}^{(\beta)} \Gamma_j^{(\beta)} + \sum_i \mu_i \Gamma_i + \sum_j \int (\mu_{j(k)} - \mu_{j(k)}^{(\alpha,\beta)}) c_j dz, \quad (1.1.24)$$

$$\sigma = \gamma_k + \sum_j \mu_{j(k)}^{(\alpha)} \Gamma_j^{(\alpha)} + \sum_j \mu_{j(k)}^{(\beta)} \Gamma_j^{(\beta)} + \sum_j \int (\mu_{j(k)} - \mu_{j(k)}^{(\alpha,\beta)}) c_j dz, \quad (1.1.25)$$

где индекс  $k$  указывает на выбранное направление, индекс  $(\alpha, \beta)$  означает, что для некоторых  $k$  берется  $\alpha$ , для других –  $\beta$ , в зависимости от положения разделяющей поверхности. Аналогичным образом можно получить соответствующие фундаментальные уравнения и интегральные выражения для других термодинамических потенциалов.

В теории капиллярности Гиббса одно из центральных мест занимает абсорбционное уравнение Гиббса, которое имеет вид

$$d\sigma = -\bar{S}dT - \sum_i \Gamma_i d\mu_i. \quad (1.1.26)$$

Оно следует из (1.1.13) и (1.1.17) для флюидных фаз (когда  $\gamma = \sigma$ ). Для плоской поверхности изотропного твердого тела Эрикссоном предложено уравнение [5]

$$\omega d\sigma = -\bar{S}_{(j)}dT + (\gamma - \sigma)d \ln \omega - \sum_i \Gamma_{i(j)} d\mu_i, \quad (1.1.27)$$

Для анизотропной поверхности твердого тела Русановым А.И. получено [6]

$$d\sigma = -\bar{S}_{(j)}dT + (\hat{\gamma} - \sigma \hat{1}): d\hat{e}^{(\sigma)} - \sum_i \Gamma_{i(j)} d\mu_i, \quad (1.1.28)$$

где  $\hat{\gamma}$  – тензор избыточных поверхностных натяжений,

$\hat{1}$  – единичный тензор,

$\hat{e}^{(\sigma)}$  – тензор поверхностной деформации.

Выше приводились соотношения для описания поверхностных свойств, полученные в рамках метода Гиббса с использованием одной разделяющей поверхности между сосуществующими фазами  $\alpha$  и  $\beta$ . В теории поверхностных явлений известен и другой подход, основанный на введении двух разделяющих поверхностей, называемый методом слоя конечной толщины [1] (метод Ван-дер-Ваальса-Гуггенгейма-Русанова). Для энергии плоского поверхностного слоя конечной толщины между флюидными фазами  $\alpha$  и  $\beta$  при этом справедливы соотношения

$$dU^{(\sigma)} = TdS^{(\sigma)} - PdV^{(\sigma)} + \gamma d\omega + \sum_i \mu_i dN_i^{(\sigma)} \quad (1.1.29)$$

$$U^{(\sigma)} = TS^{(\sigma)} - PV^{(\sigma)} + \gamma\omega + \sum_i \mu_i N_i^{(\sigma)} \quad (1.1.30)$$

где  $U^{(\sigma)}$  – энергия (внутренняя) в поверхностном слое толщиной  $\tau$ ,

$S^{(\sigma)}$  – энтропия, объем и число частиц  $i$ -го сорта соответственно. Из этих двух выражений следует

$$\omega d\gamma = -S^{(\sigma)}dT + v^{(\sigma)}dP + \sum_i x_i^{(\sigma)}d\mu_i, \quad (1.1.31)$$

где  $\omega$ ,  $v^{(\sigma)}$  – мольные значения поверхности и объема поверхностного слоя,

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

В настоящее время значительное внимание уделяется описанию физических

и химических явлений в механически анизотропных веществах, в том числе поверхностные явления [6, 7]. При этом используются представления о тензорном характере химического потенциала и химического сродства.

## 1.1.2. Аналитическое описание поверхностных свойств бинарных и многокомпонентных растворов

### 1.1.2.1. Уравнения изотерм поверхностного натяжения

Поверхностное натяжение является важнейшей характеристикой любого тела конечного размера. Оно зависит от физического и химического состояния вещества не только на поверхности, но и в объеме. Знания поверхностного натяжения позволяет обоснованно находить многие характеристики вещества, в том числе адсорбцию компонентов, состав поверхностного слоя, избытки энергии и свободной энергии на единицу площади и многие другие.

В теории и практике поверхностных явлений одно из центральных мест занимает установление зависимости поверхностного натяжения раствора от основных параметров состояния системы [1, 8, 9]. Многими авторами в разное время предложены уравнения изотерм поверхностного натяжения, отличающиеся общностью исходных положений, используемыми моделями о структуре поверхностного слоя, характером учета межчастичных взаимодействий на поверхности и в объеме раствора, по типу границы раздела (жидкость-пар, твердое тело-жидкость) и некоторыми другими [8-11].

Из условий равенства химических потенциалов компонентов в поверхностном слое и объемной фазе ( $\mu_i^{(\sigma)} = \mu_i$ ) в изотермических условиях ( $T = const$ ) Жуховицким А.А. [12] было получено следующее уравнение поверхностного натяжения для бинарной системы

$$\sigma = \sigma_{0i} + \frac{RT}{\omega_{0i}} \ln \frac{a_i^{(\sigma)}}{a_i} = \sigma_{0i} + \frac{RT}{\omega_{0i}} \ln \frac{x_i^{(\sigma)}}{x_i} + \frac{RT}{\omega_{0i}} \ln \frac{f_i^{(\sigma)}}{f_i}, \quad (1.1.32)$$

где  $a_i^{(\sigma)}$ ,  $f_i^{(\sigma)}$  и  $x_i^{(\sigma)}$  – активность, коэффициент активности и мольная доля (кон-

центрация)  $i$ -го компонента в поверхностном слое соответственно,  $a_i$ ,  $f_i$  и  $x_i$  – аналогичные величины в объемном растворе,  $\omega_{0i}$  и  $\sigma_{0i}$  – молярная поверхность и поверхностное натяжение чистого  $i$ -го компонента.

Близкое к этому уравнение было получено Батлером [13]. Для регулярного раствора с использованием энергии парных взаимодействий частиц  $\varepsilon_{ii}$ ,  $\varepsilon_{jj}$ ,  $\varepsilon_{ij}$  и доли контактов частиц поверхностного слоя друг с другом  $\ell$  и с частицами объемной фазы  $m$  в бинарной системе (1.1.32) можно привести к виду [14]

$$\sigma = \sigma_{0i} + \frac{RT}{\omega_{0i}} \ln \frac{x_i^{(\sigma)}}{x_i} + \frac{\varepsilon_{z\ell}}{\omega_{0i}} \left[ \left(1 - x_i^{(\sigma)}\right)^2 - \left(1 - x_i\right)^2 \right] - \frac{\varepsilon_{zm}}{\omega_{0i}} (1 - x_i)^2, \quad (1.1.33)$$

где  $z$  – координационное число,  $\varepsilon = (2\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{ii} - \varepsilon_{jj})/2$ .

Аналогичные уравнения были предложены Гуттенгеймом [15], а также Хором и Мелфордом [16].

Для расчета поверхностного натяжения растворов довольно часто используется термодинамическое уравнение Павлова В.В. и Попеля С.И. [17]. В работах [18] и [19] получено аналогичное выражение для бинарной системы.

Ряд уравнений изотерм поверхностного натяжения раствора на плоской границе с паром, получен в рамках такого подхода, которые в систематизированном виде приведены в [8].

Другую группу термодинамических уравнений составляют уравнения, полученные интегрированием адсорбционного уравнения Гиббса (1.1.26) [20-24]. К ним относится уравнение [20]

$$\sigma = \sigma_{02} - \frac{RT}{\omega} \ln[1 + (F - 1)x_1], \quad (1.1.34)$$

которое совпадает с эмпирическим уравнением Шишковского [25]. При  $x_1 = 1$  из последнего находим  $F = \exp[(\sigma_{02} - \sigma_{01})\omega_{01}/RT]$ .

Разными авторами предпринимались усилия для уточнения уравнения (1.1.34) за счет использования более реалистичных моделей, в том числе по учету межчастичных взаимодействий компонентов в растворе, отличий молярных площадей и других.

Отметим, что уравнения, полученные таким образом, имеют ограниченное применение на практике по сравнению с уравнениями, которые относятся к пер-

вой группе

Рассмотрим теперь уравнения, для межфазного натяжения на плоской границе двух растворов. Используя адсорбционные уравнения Гиббса в работе [26], предложено следующее соотношение для межфазного натяжения на границе двух растворов в бинарной системе

$$\sigma = \sigma_{02} - A \ln \left( 1 + BC_i^{(\alpha)} \right) - DC_i^{(\alpha)}, \quad (1.1.35)$$

где  $\sigma_{02}$  – межфазное натяжение на границе  $\alpha$  и  $\beta$  при данной температуре для чистого второго компонента,  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и  $D$  – величины, зависящие от коэффициента распределения компонентов между сосуществующими фазами.

Ряд ограничений, принятых в работе [26], были устранены в работах [27-29], где проводилось интегрирование адсорбционного уравнения Гиббса.

К более ранним работам по установлению зависимости межфазного натяжения от состава фаз и температуры относится работа [30]. Вывод основан на использовании известной формулы Дюпре для работы адгезии  $W$  [31], из которой следует

$$\sigma^{(\alpha\beta)} = \sigma^{(\alpha\gamma)} + \sigma^{(\beta\gamma)} - W, \quad (1.1.36)$$

где  $\sigma^{(\alpha\gamma)}$ ,  $\sigma^{(\beta\gamma)}$  – поверхностные натяжения фаз  $\alpha$  и  $\beta$  на границе с насыщенным паром (индекс  $\gamma$ ),  $\sigma^{(\alpha\beta)}$  – межфазное натяжение на границе фаз  $\alpha$  и  $\beta$ .

Выражения для  $\sigma^{(\alpha\gamma)}$ ,  $\sigma^{(\beta\gamma)}$  и  $W$  получены в локально-координационном приближении. Окончательное выражение даже без учета избирательной сегрегации компонентов в межфазном слое имеет довольно громоздкий вид и содержит ряд трудно определяемых величин (потенциальные энергии взаимодействия частиц, принадлежащих разным фазам, координационные числа атомов в одной фазе на границе с другой фазой и др.). В работе [32] в рамках подхода, использованного в [30], получено выражение для межфазного натяжения на границе жидких и твердых растворов с ликвидусными и солидусными концентратами соответственно в эвтектической системе

Из расчетов авторов [32] следует, что на границе более тугоплавкого компонента в твердом состоянии с жидким раствором эвтектического состава в двой-

ных системах  $Zn$  с  $Hg$ ,  $Ga$ ,  $In$ ,  $Bi$  и  $Cd$  и межфазное натяжение  $\sigma^{(мж)}$  находится в пределах от 100 мДж/м<sup>2</sup> до 200 мДж/м<sup>2</sup>.

В работах [33, 34] межфазное натяжение на границе двух растворов представлено как сумма двух величин  $\sigma = \sigma' + \sigma''$ . При этом каждое слагаемое определяется также, как при расчете поверхностного натяжения раствора на границе с паром [8, 17].

В работе [35] предпринята попытка учитывать отличия связей каждой частицы в пограничном (межфазном) слое от числа свободных связей со стороны конденсированной фазы (раствора) на границе с паром.

Соотношения, полученные в [33, 34], достаточно широко используются при проведении расчетов термодинамических характеристик поверхностей на различных границах раздела для веществ различной природы (см., например, [8, 9] и цитируемые в этих работах литературные источники). При этом следует иметь ввиду наличие определенных ограничений, принятых при получении выражений для межфазного натяжения.

В работах [36-38], исходя из условий равновесия, получено уравнение изотермы межфазного натяжения для плоской границы раздела двух растворов, находящихся в равновесии. Для модели жесткой системы оно имеет вид

$$\sigma = \sigma_{0i} + \frac{RT}{\omega_{0i}} \ln \left[ \frac{a_i^{(\sigma)}}{a_i^{(\alpha)}} \left( \frac{a_i^{(\alpha)}}{a_i^{(\beta)}} \right)^{\rho_{0i}} \right], \quad (1.1.37)$$

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

### 1.1.2.2. Поверхностная энергия на плоских поверхностях в бинарных системах

Анализ литературных данных показывает, что изучению зависимости поверхностной энергии от основных параметров состояния в сплавах посвящено меньше работ по сравнению с поверхностным натяжением. Наибольшее число таких исследований выполнено с использованием статистической электронной теории бинарных сплавов простых металлов [39-48] и метода функционала электронной плотности [49-57]. В работах [39, 40] Глауберман А.Е. и Музычук А.М.

предприняли попытку распространить электронную теорию поверхностного натяжения чистых металлов [58] на бинарные упорядоченные сплавы кубических структур. В этой теории для чистых поверхностей [58], игнорировалась структура ионной подсистемы в металлах. В работе [59] Задумкиным С.Н. был построен новый вариант статистической электронной теории поверхности чистых металлов. Этот подход затем был использован для расчета свободной поверхностной энергии разбавленных металлических растворов [41]. В дальнейшем был предложен и реализован вариант рассмотрения в рамках электронно-статистической теории задачи о поверхностной энергии бинарных сплавов простых металлов на границе с вакуумом без наложения ограничений на состав сплава [42]. Сплав разбивался на ячейки Вигнера-Зейтца ( $s$ -сфера) одинакового объема, зависящие от концентрации. Физическая поверхность раздела выбиралась таким образом, что все положительные ионы системы относятся к внутренней области, занятой сплавом. При вычислении удельной свободной поверхностной энергии учитывались электрон-электронные, электрон-ионные и ион-ионные взаимодействия. Расчеты показали, что в системе  $Na-K$  на изотерме поверхностной энергии имеется минимум, что совпадает с экспериментом, но положение этого минимума по концентрации отличается от опытного значения. Для  $Na-Rb$  и  $K-Rb$  при  $T = 373$  К на расчетных изотермах поверхностной энергии нет особых точек.

Статистическая электронная теория поверхностной энергии бинарных сплавов простых металлов получило развитие в работах [43-48]. В результате были получены соотношения, позволяющие рассчитать свободную межфазную энергию на границе раздела двух растворов, состоящих из щелочных металлов, а также щелочно-земельных металлов. В качестве сосуществующих фаз брались твердые растворы с солидусными концентрациями и жидкие растворы с ликвидусными концентрациями, находящиеся в равновесии при соответствующих температурах. Из полученных данных следует вывод о наличии корреляции между значениями межфазной энергии и равновесной концентрацией в сосуществующих фазах (длиной коноды на диаграмме состояния).

В настоящее время теория функционала электронной плотности успешно

используется для изучения многих объемных и поверхностных свойств веществ различной природы [60-63, 49-52]. Описание металлической поверхности в рамках этой теории опирается на формализм теории неоднородного электронного газа [60, 61]. В работе [49] и в цитируемых там источниках подробно освещены этапы и направления развития теории металлической поверхности с использованием метода функционала электронной плотности.

При рассмотрении контакта двух металлов решается вариационная задача по нахождению минимума энергии системы на фоне заданного распределения положительного заряда ионов [46]. Для нахождения электронного распределения в зоне контактов металлов в качестве пробных функций используются решения линеаризованного уравнения Томаса-Ферми. При этом вариационным параметром считается обратная длина экранирования и последовательно учитывается электростатическая, кинетическая, объемная и корреляционная энергии. Характерной особенностью при расчете межфазной энергии на плоской границе двух полубесконечных металлов или металлической пленки и массивного металла другого металла является наличие между ними вакуумного промежутка  $2D$ . На рисунке 1.1 приведены зависимости искомых значений межфазной энергии от полуширины зазора  $D$  пленок натрия на грани (Ш)W [49]. Расстояние между пленкой и подложкой  $2D$  в равновесном состоянии определяется из условия минимума полной межфазной энергии. В соответствии с расчетными данными, приведенными на рисунке 1.1, положение минимума на кривой  $\sigma(D)$  зависит от степени покрытия  $\theta$ . При уменьшении  $\theta$  от 0,45 до 0,25 значения  $D$  уменьшаются по абсолютной величине ( $D_{min} = 0,3 \text{ a. e.}$ ) и при  $\theta < 0,35$  становятся отрицательными. Наличие положительного значения  $D_{min}$ , по мнению авторов [49], свидетельствуют об устойчивом состоянии адсорбционного слоя на подложке при данном значении  $\theta$ .

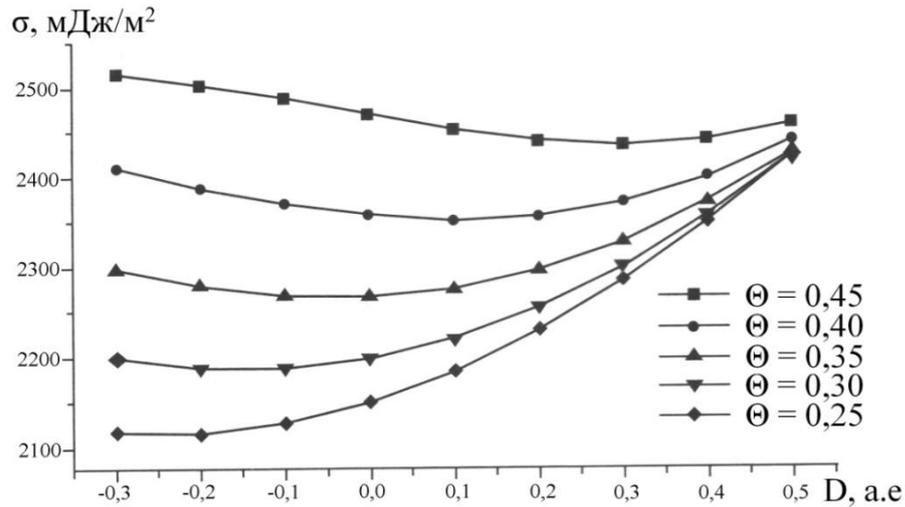


Рисунок 1.1. Межфазная энергия  $\sigma$  ( $\beta_{min}, \gamma_{min}, D$ ) как функция полуширины зазора  $D$ , рассчитанная для системы  $Na/W(111)$  [49]

Отрицательное значение  $D_{min}$  в [49] считается следствием того, что при таких покрытиях появляется возможность проникновения атомов адсорбата в подложку.

Отметим, что приведенные выше результаты, а также результаты во многих других работах, выполненных с использованием метода функционала электронной плотности, относятся к контакту двух разнородных металлов при отсутствии растворимости. Аналогичные задачи решались и ранее в рамках статистической электронной теории поверхностной энергии металлов (см., например, [57]). Вследствие взаимной диффузии в приповерхностной области будет меняться межфазная энергия. В случае нанесения тонкой металлической пленки на подложку в зоне контакта диффузные процессы будут усиливаться из-за наличия повышенной концентрации вакансий в тонкой пленке.

В рамках метода функционала электронной плотности рассмотрены также случаи, когда зазор между двумя металлами заполнен диэлектриками (см., например, [49]). При этом используются понятия диэлектрической проницаемости для слоя, сравнимого с межатомным расстоянием, что, как указывают авторы [46], допустимо лишь как некоторая модельная абстракция. Установлено также, что смещение приповерхностных плоскостей по сравнению с межплоскостными рас-

стояниями вдали от поверхности в равновесных условиях незначительно понижает поверхностную энергию для плотноупакованных граней, а для наиболее рыхлых граней понижение больше и составляет для металлов (3-7 %).

В работах [51, 52] методом функционала электронной плотности приведены расчеты по концентрационной зависимости поверхностной энергии для грани (110) сплавов натрия и калия при разных значениях диэлектрической проницаемости контактной среды ( $\epsilon = 1$ ,  $\epsilon = 1.4$ ,  $\epsilon = 2$ ). Расчеты проведены для случая, когда поправка на неоднородность для обменной и корреляционной энергии учитывается в приближении Вишишты-Сингвы (VS) и приближении Сингви-Шоландера-Ланда (SSTL). Согласие с экспериментальными данными [56] лучше в случае использования приближения SSTL. Установлено, что значения поверхностной энергии сплавов натрия и калия изменяются незначительно с изменениями диэлектрической проницаемости контактной среды.

В бинарных сплавах переходных металлов *Pt* и *Ni* обнаружены особенности на изотермах поверхностной энергии при  $T = 1200$  К на гранях (III) и (100). На концентрационной зависимости поверхностной энергии грани (III) имеется минимум при концентрации 11,5% *Pt* и грани (100) при 35,0% *Pt*. На грани (110) поверхностная энергия на всем концентрационном интервале монотонно возрастает с увеличением концентрации плотности в объемном сплаве.

### **1.1.3. Адсорбция и поверхностная сегрегация в бинарных и многокомпонентных системах**

В исследованиях поверхностных явлений в многокомпонентных и многофазных системах значительное внимание уделяется изучению адсорбции и поверхностной (межфазной) сегрегации компонентов [1, 8, 9, 64-65]. При этом следует отметить, что для качественной характеристики поверхностной сегрегации, как правило, используется молярная (атомная) концентрация компонентов. Адсорбция компонентов определяется как поверхностная плотность избытка (со знаком плюс или минус) числа частиц (или молей) соответствующих компонентов [1]. В термодинамике поверхностных явлений теоретический анализ процес-

сов адсорбции наиболее часто проводится с использованием адсорбционного уравнения Гиббса (1.1.26). Это уравнение наиболее часто используется на практике для нахождения относительной адсорбции компонентов  $\Gamma_i^{(j)}$  в изотермических условиях в виде [67]

$$d\sigma = -\sum_{i=1}^n \Gamma_i^{(j)} (1 - \delta_{ij}) d\mu_i, \quad (1.1.38)$$

где  $\delta_{ij}$  – символ Кронекера,  $n$  – число компонентов в системе.

Величина относительной адсорбции одного и того же компонента при различных значениях  $j$  из возможных  $n$  будет различной, и ее можно интерпретировать, как абсолютную адсорбцию этого компонента на соответствующих разделяющих поверхностях.

В работе [68] предложено использовать такое положение разделяющей поверхности, которое определяется из условия ( $v$ -вариант)

$$\sum_{i=1}^n \Gamma_i^{(v)} v_i = 0, \quad (1.1.39)$$

где  $v_i$  – молярный объем  $i$ -го компонента в расплаве в системе раствор-пар. Величина  $\Gamma_i^{(v)}$  (адсорбция  $i$ -го компонента в  $v$ -варианте) в таком случае не изменяется при изменении состава разделяющей поверхности, если пренебречь сжимаемостью жидкости и полагать  $\rho_n < \rho_{жс}$ , где  $\rho_n$  и  $\rho_{жс}$  – плотности пара и жидкости. Такая разделяющая поверхность называется физической разделяющей поверхностью.

При рассмотрении поверхностной сегрегации раствора на границе с паром наиболее простой вид имеет соотношение, связывающее составы поверхностного слоя и объемной фазы в приближении идеальности [1,8].

Аналогичное выражение для состава межфазного слоя на плоской границе двух растворов ( $\alpha, \beta$ ) с концентрациями  $x_i^{(\alpha)}$  и  $x_i^{(\beta)}$  в бинарной системе можно получить с использованием (1.1.37).

При учете межчастичных взаимодействий в выражении для состава межфазного слоя появляется множитель, зависящий от коэффициентов активностей компонентов в фазах и переходном слое.

В работе [69] подробно рассмотрены эффекты, связанные с влиянием характера межчастичных взаимодействий на поверхностную сегрегацию, а также различные методы описания закономерностей поверхностной сегрегации в сплавах (модель Изинга, адаптированное приближение Брэгга-Вильямса, метод Монте-Карло и другие). Рассмотрены также фазовые переходы порядок-беспорядок, в том числе поверхностно-индуцированное разупорядочение (SIO) и поверхностно-индуцированное упорядочение (SIO) на плоских поверхностях металлических сплавов. В [70, 71] проанализированы колебательные профили в поверхностном слое и вопросы проявления температурных эффектов.

В работах [43-48], наряду с расчетом поверхностной энергии на границе бинарный раствор-вакуум, а также на границе двух бинарных растворов в рамках электронно-статистической теории, определяются также концентрационные и температурные зависимости состава атомных слоев на этих границах.

Поверхностная сегрегация в бинарных сплавах моделировалась в рамках метода функционала электронной плотности в работах [51, 52, 72]. Результаты расчетов для грани (110) сплавов *Na-K* свидетельствуют о поверхностной активности калия в бинарных сплавах натрия с калием. При этом концентрационная зависимость состава поверхности описывается монотонной кривой ( $x_K^{(\sigma)} > x_K$ ). Учет решеточной релаксации приводит к повышению поверхностной концентрации калия на всем концентрационном интервале.

В первом слое плотноупакованной грани (III) сплавов *Pt-Ni* при  $T = 1200\text{ K}$  обнаружено существование концентрационных областей, где качественно меняется характер перераспределения компонентов между поверхностным слоем и объемной фазой. Расчет без учета и с учетом эффекта решеточной релаксации приводит к составам 11,5 % и 30,0 % платины, при которых совпадают концентрации в поверхностном и в объемном растворе. С повышением температуры точка равных концентраций ( $x_{Pt}^{(\sigma)} = x_{Pt}$ ) смещается в сторону уменьшения концентрации платины. Аналогичная ситуация установлена также для грани (100). Для наиболее рыхлой грани (110) сплавов платины и никеля не обнаружено наличие точки рав-

ных концентраций в поверхностном слое и в объеме сплава.

Теория функционала плотности (МФТ) в сочетании с методом Монте-Карло была использована в работе [73] для рассмотрения поверхностной сегрегации на сингулярных гранях бинарных сплавов меди и золота. Установлено значительное обогащение самого верхнего слоя на плоских гранях (III), (100) и первых двух слоев на грани (110). Методом функционала плотности в [74] изучены особенности поверхностной сегрегации на грани (III) в бинарных сплавах на основе *Pd*, содержащих 5% *Ag*, *Au*, *Cd*, *Cu*, *Fe*, *Mn*, *Ni*, *Pb*, *Pt*, *Rh*, *Ru* и *Sn*. Полученные результаты согласуются с имеющимися экспериментальными данными, в том числе в сплаве *Cu* и *Ni*, где прогнозируется колебательный характер профиля концентрации. Обнаружены также корреляции энергии сегрегации с поверхностной энергией и радиусом замещаемого атома в решетке. В [75] с использованием МФТ показано, что при наличии более 1/9 монослоя кислорода на грани (III) *MoNi* усиливается сегрегация атомов *Mo*. Рассмотрены также вопросы адсорбционно индуцированной поверхностной сегрегации на грани (III) в бинарных сплавах *Pd* с *Au*, *Ag*, *Cu*, *Ni* и *Pt* при наличии газов  $H_2$ ,  $Co$  и  $O_2$ . В присутствии адсорбированного или хемисорбированного водорода обнаружена поверхностная сегрегация *Pd* в сплавах *Pd-Ag*, *Pd-Cu* и *Pd-Pt*. При адсорбции  $O_2$  и  $Co$  в сплавах *Pd-Ag* и *Pd-Cu* возрастает поверхностная сегрегация *Pd*.

#### **1.1.4. Описание активированной адсорбции в металлических системах методом функционала электронной плотности**

Остановимся на вопросах описания так называемых «заместительной» и «активированной» адсорбции атомов металлов на металлических поверхностях методом функционала электронной плотности. В случае заместительной адсорбции имеет место замещение атомами адсорбируемого металла поверхностных атомов подложки путем выталкивания последних в адсорбционную пленку. В случае активированной адсорбции в межфазной области [76-80] образуются бинарные твердые растворы [80-82]. Заместительная адсорбция, по сути, также является активированной адсорбцией и происходит при низких температурах (в том

числе при комнатных).

Распределение электронной плотности в соответствующих областях находится из решения линеаризованного уравнения Томаса-Ферми с использованием соответствующих граничных условий (непрерывность электростатического потенциала и его производной, а также конечность потенциала при  $z \rightarrow \pm\infty$ ).

Итогом решения вариационной задачи с учетом электрон-электронных, электрон-ионных и ион-ионных взаимодействий в рамках метода функционала электронной плотности является нахождение межфазной энергии  $\sigma [\beta_{min}(D), D]$ , где  $\beta_{min}$  – вариационный параметр,  $2D$  – величина зазора между адсорбционной пленкой и подложкой. Полная межфазная энергия записывается в виде

$$\sigma(\beta, D) = \sigma_0(\beta, D) + \sigma_{li}(\beta, D) + \sigma_{ii}(D), \quad (1.1.40)$$

где  $\sigma_0(\beta, D)$  – межфазная энергия на границе подложки и пленки в рамках модели желе,

$\sigma_{li}(\beta, D)$  – поправка к межфазной энергии, связанная с учетом дискретности распределения положительного заряда пленки и подложки (вычисляется в рамках псевдопотенциала Ашкрофта),

$\sigma_{ii}(D)$  – поправка к межфазной энергии, связанная с взаимодействием ионов.

Значение вариационного параметра  $\beta$  находится из условия минимальности межфазной энергии  $(\partial\sigma(\beta, D)/\partial\beta)_{\beta=\beta_{min}} = 0$ .

Отметим некоторые важные моменты, используемые при решении довольно сложной задачи по нахождению межфазной энергии и энергии адсорбции с учетом образования твердых растворов в межфазной области. Для заряда ионов  $z$  и радиуса обрезания  $r_c$  (ион в модели Ашкрофта представлен в виде пустого шара радиуса  $r_c$ ) принимаются соответственно соотношения [49]

$$z = pz^a + (1-p)z, \quad (1.1.41)$$

$$r_c = \frac{pz^a(r_c^a)^3 + (1-p)z^s(r_c^s)^3}{pz^a + (1-p)z^s}, \quad (1.1.42)$$

где  $p$  – относительная доля адсорбата в растворе, верхние индексы  $a$  и  $s$  относятся к адсорбату и субстрату соответственно (нами сохранена терминология авторов, согласно которой состав бинарного раствора дается формулой  $A_p S_{1-p}$ , где  $A$  и  $S$  от-

носятся к адсорбату и субстрату).

Электронная плотность  $n_3(\theta, p)$  и поверхностная концентрация атомов  $n_3$  в пленке  $n_{s3}$  связаны соотношением

$$n_3(\theta, p) = z_3 n_{s3} / h, \quad (1.1.43)$$

где

$$h = p d^a + (1 - p) d^s, \quad (1.1.44)$$

$d^a, d^s$  – межплоскостное расстояние в кристаллах адсорбата и подложки соответственно,  $h$  – толщина пленки. Аналогичным образом определяются эти величины для приповерхностного слоя. Степень покрытия (параметры заполнения) атомами поверхности подложки записывается в виде

$$\theta = pq + p'q', \quad (1.1.45)$$

где степени заполнения атомами пленки  $q$  и приповерхностного слоя  $q'$  определяются выражениями  $q = n_{s3}/n_{s1}$  и  $q' = n_{s2}/n_{s1}$ . Нетрудно видеть, что  $\theta, q$  и  $q'$  связаны соотношением  $\theta = q + q' - 1$ . Поверхностные концентрации атомов в приповерхностном слое  $n_{s2}$  и в пленке  $n_{s3}$  зависят от ориентации грани кристалла и для (III) кристалла с ГЦК решеткой выражаются в виде

$$n_{s2} = 2/(\sqrt{3}c_2^2), \quad (1.1.46)$$

$$n_{s3} = 2/(\sqrt{3}c_3^2), \quad (1.1.47)$$

где  $c_3$  определяются через аналогичное расстояние в подложке  $c_1$  в виде  $c_2 = c_1\sqrt{g'}$  и  $c_3 = c_1\sqrt{g}$ . Поверхностная концентрация атомов адсорбата определяется соотношением

$$n_s^a = p'n_{s2} + pn_{s3}. \quad (1.1.48)$$

По результатам расчетов с ростом покрытия рассчитанные значения энергии адсорбции убывают. Авторами [49] показано, что перемешивание атомов адсорбата и подложки является более выгодным состоянием по сравнению с монослойным покрытием. При этом установлено, что адсорбционная структура  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  наиболее вероятна при степени покрытия  $\theta = 0,33$  щелочных металлов, а при  $\theta = 0,5$  возможны конкурирующие структуры  $2 \times 2$  и  $2 \times 1$ . Расчеты также показали, что при  $\theta = 1$  для переходных металлов реализуется структура  $2 \times 2$ .

**1.1.5. Поверхностное натяжение, поверхностная энергия  
и поверхностная сегрегация на искривленных поверхностях  
в одно- и двухкомпонентных веществах**

**1.1.5.1. Зависимость поверхностного натяжения  
и поверхностной энергии от размера в однокомпонентных системах**

В работах Русанова А.И. (см., например, [1, 7, 83]) получены строгие термодинамические уравнения в дифференциальной форме, связывающие характеристики поверхностных слоев с основными параметрами состояния в многокомпонентной системе. Из этих уравнений для однокомпонентной частицы сферической формы (фаза  $\alpha$ ), находящейся в собственной матрице макроскопического размера (фаза  $\beta$ ), следует

$$\left[ \omega + \frac{2}{r} (v_{\beta}^{(\sigma)} - \rho_v v^{(\beta)}) \right] d\sigma = (S_{\alpha\beta} \rho_v - S_{\alpha\sigma}) dT + \frac{2\sigma}{r^2} (v_{\beta}^{(\sigma)} - \rho_v v^{(\beta)}) dr, \quad (1.1.49)$$

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

$$S_{\alpha\sigma} = S^{(\sigma)} - S^{(\alpha)},$$

$$\rho_v = (v^{(\sigma)} - v^{(\alpha)}) / (v^{(\beta)} - v^{(\alpha)}),$$

$v_{\beta}^{(\sigma)}$  – часть  $v^{(\sigma)}$  (молярный объем поверхностного слоя), расположенная со стороны фазы  $\beta$  от разделяющей поверхности,

$s$ ,  $v$  и  $\omega$  – молярные значения энтропии, объема и площади поверхности.

В рамках метода Гиббса получено [84] следующее дифференциальное уравнение по размерной зависимости поверхностного натяжения в изотермических условиях

$$\frac{1}{\sigma} \left( \frac{d\sigma}{dr} \right)_T = \frac{\frac{2\delta}{r^2} \left( 1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1\delta^2}{3r^2} \right)}{1 + \frac{2\delta}{r} \left( 1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1\delta^2}{3r^2} \right)}, \quad (1.1.50)$$

где  $\delta$  – параметр Толмена, которое известно как уравнение Гиббса-Толмена-Кенига-Баффа (ГТКБ).

Из (1.1.50) при больших значениях радиуса кривизны следует уравнение Толмена [83, 84]

$$\sigma = \frac{\sigma_{\infty}}{1 + \frac{\delta}{r}}, \quad (1.1.51)$$

которое широко используется на практике ( $\sigma_\infty$  – поверхностное натяжение на плоской поверхности). При этом, однако, надо иметь в виду, что оно получено при условии постоянства температуры и достаточно больших значениях радиуса поверхности натяжения (или малой кривизне). Если воспользоваться условием  $2\delta/r \ll 1$ , то из (1.1.50) следует [2]

$$\sigma = \sigma_\infty \exp\left(-\frac{2\delta}{r}\right), \quad (1.1.52)$$

Если ограничиться первыми двумя членами разложения в ряд экспоненты в (1.1.52) получаем [85]

$$\sigma = \sigma_\infty \left(1 - \frac{2\delta}{r}\right), \quad (1.1.53)$$

Интегрированием (1.1.50) при условии  $\delta = const$  получено выражение [86]

$$\sigma = \sigma_\infty \frac{r}{\delta} \exp\left[-\sum_{k=1}^3 \frac{x_k^2 \ln\left(\frac{r}{\delta} - x_k\right)}{3x_k^2 + 4x_k + 2}\right], \quad (1.1.54)$$

где  $x_k = \{-0,558; -0,721 + 0,822i; -0,721 - 0,822i\}$  – корни кубического уравнения  $3x^3 + 6x^2 + 6x + 2 = 0$ . Авторы [86] предложили для аппроксимации (1.1.54) соотношение

$$\sigma = \sigma_\infty \exp\left(-\frac{4\delta}{r+2r}\right), \quad (1.1.55)$$

Для размерной зависимости поверхностного натяжения также предложено уравнение [87]

$$\sigma = \sigma_\infty \left(1 - \frac{2\delta}{r} + \frac{\delta^2}{r^2}\right). \quad (1.1.56)$$

В приведенных выше соотношениях (1.1.52)-(1.1.55), являющихся приближенными решениями (1.1.50) ( $\delta = const, r \gg \delta$ ), при проведении практических расчетов используется предельное значение параметра Толмена для плоской поверхности  $\delta = \lim_{r \rightarrow \infty} (r_e - r)$  [86-90]. В работе [90] сделан вывод о том, что для капли жидкости сферической формы в паре и сферического пузырька пара в жидкости имеет место уменьшение поверхностного натяжения с уменьшением радиуса поверхности натяжения. Это, однако, противоречит выводу в работе [1] о том, что при использовании поверхности натяжения в качестве разделяющей поверхности,

искривления плоской поверхности в одну сторону должно вызывать понижение, а в другую – повышение поверхностного натяжения.

Нетрудно видеть, что зависимость поверхностного натяжения от размера в соотношениях (1.1.54)-(1.1.56) определяется знаком и численным значением параметра Толмена. Расчеты Толмена [84], а также Кирквуда и Баффа [88, 89] для плоской поверхности жидкости на границе с паром показали, что  $\delta > 0$ . Последнее свидетельствует о том, что поверхность натяжения располагается ближе к жидкости по сравнению с положением эквимолярной разделяющей поверхности (она ближе к пару). В таком случае с уменьшением радиуса поверхности натяжения будет уменьшаться поверхностное натяжение. В литературе, однако, имеются также сведения об отрицательном знаке предельного значения параметра Толмена, полученные с использованием изотермического уравнения состояния жидкости [91], компьютерного моделирования (см., например, [92, 93]), метода функционала плотности [94]. В работе [94] методом функционала плотности показано, что значения безразмерного параметра Толмена  $\delta^* = \delta/d$  при больших значениях безразмерного радиуса поверхности натяжения  $r^* = r/d$  являются отрицательными и, проходя через нулевое значение, становятся положительными при малых значениях приведенного радиуса поверхности натяжения. При этом предельное значение безразмерного параметра Толмена имеет отрицательное значение на всем интервале изменения безразмерного радиуса поверхности натяжения.

В работах [95-97] для размерной зависимости поверхностного натяжения используется дифференциальное уравнение

$$\frac{d\tilde{\sigma}}{dx} = \frac{\tilde{\sigma}}{x} \left[ 1 + \frac{2}{3} (g_{cr} x^3 - 1) \right]^{-1} \quad (1.1.57)$$

где  $\tilde{\sigma} = \sigma/\sigma_\infty$ ,

$$x = r_e/r,$$

$r_e = (3/4\pi n_e)^{1/3}$  – радиус молекулярной ячейки в жидкости,

$n_e$  – концентрация частиц в жидкости,

$g_{cr}$  – критический размер зародыша, выраженный через число частиц.

Расчеты с использованием этого соотношения для ртути показывают возрастание

$\tilde{\sigma}$  с ростом размера кластера и уменьшения для полости.

Для малых частиц Русановым А.И. [98] установлен линейный характер изменения поверхностного натяжения от радиуса поверхности натяжения

$$\sigma = Kr, \quad (1.1.58)$$

где  $K$  – коэффициент пропорциональности, зависящий от температуры.

В ряде работ (см., например, [99-101]) для малых капель жидкости различной природы (Ленард-Джонсовский флюид, металлическая, полимерная) зависимость  $\sigma$  от  $r$  представлена в виде

$$\sigma(r) = \begin{cases} Kr, & \text{при } r < r_c \\ \sigma_\infty, & \text{при } r > r_c \end{cases}, \quad (1.1.59)$$

где  $r_c$  – некоторое характерное критическое значения  $r$ .

Основываясь на таком подходе, в [101] предложено провести разграничение между высокодисперсным гетерогенным ( $r < r_c$ ) и микрогетерогенными ( $r > r_c$ ) системами.

В ряде работ [102-107] в рамках структурно-термодинамического подхода предложены аналитические выражения для размерной зависимости поверхностной энергии на различных границах раздела фаз в однокомпонентных системах. Для жидкой капли сферической формы, находящейся в собственном паре, получено [103]

$$\frac{\gamma_{\ell v}(D)}{\gamma_{\ell v_0}} = \left(1 - \frac{1}{\frac{2D}{h} - 1}\right) \exp\left(-\frac{2S_b}{3R} \frac{1}{\frac{2D}{h} - 1}\right), \quad (1.1.60)$$

где  $h = [6\eta v_s / (\pi N_0)]^{1/3}$ ,

$\eta$  – плотность упаковки,

$v_s$  – молярный объем,

$S_b$  – объемное значение энтропии фазового перехода твердого тела в пар

$R$  – универсальная газовая постоянная.

Для размерной зависимости поверхностного натяжения твердой частицы сферической формы с диаметром  $D$ , находящейся в жидкой матрице, получено выражение [104]

$$\frac{\gamma_{s\ell}(D)}{\gamma_{s\ell_0}} = \frac{1 - 8kf^2 / (3\gamma_{s\ell_0} D)}{1 - 8kf / 3D}, \quad (1.1.61)$$

где  $k$  – коэффициент сжатия,

$f$  – межфазное напряжение (interface stress).

Это соотношение приводится к виду [107]

$$\gamma_{S\ell}(D) \approx \gamma_{S\ell_0}(1 - D_0/D), \quad (1.1.62)$$

где  $D_0 \approx 3h$ .

Авторы указывают, что  $D_0$  примерно соответствует диаметру критического зародыша. Для практического использования более удобна формула [105]

$$\frac{\gamma_{S\ell}(D,T)}{\gamma_{S\ell_0}(T_m)} = \left(1 - \frac{3h}{D}\right) \left(\frac{7T}{T_m+6T}\right)^2, \quad (1.1.63)$$

где  $T_m$  – температура плавления.

Для твердой частицы сферической формы в твердой матрице макроскопического размера имеет место выражение [107]

$$\frac{\gamma_{SS}(D)}{\gamma_{SS_0}} = [1 - D_0/(4D)]/[1 - \gamma_{SS_0}D_0/(4fD)], \quad (1.1.64)$$

которое можно привести к виду

$$\gamma_{SS}(D) \approx \gamma_{SS_0}[1 - D_0/(4D)], \quad (1.1.65)$$

Для твердой частицы, находящейся в собственном паре, между  $\gamma_{Sv}$  и  $D$  существует соотношение, совпадающее (1.1.60) [106].

Авторами [107] предпринята попытка получения выражения для зависимости параметра Толмена от размера с использованием формулы Толмена и (1.1.60). Полученное выражение имеет вид

$$\delta(D) = \frac{D}{4} \left[ \frac{\exp\left(-\frac{2S_b}{3R} \frac{1}{\frac{2D}{h}-1}\right)}{1 - \frac{1}{\frac{2D}{h}-1}} - 1 \right]. \quad (1.1.66)$$

При этом для предельного значения параметра  $\delta$  из (1.1.66) получают  $\delta_\infty = hS_b/(12R)$  (или  $\delta \geq hS_b/(12R)$ ). Учитывая, что для металлов  $S_b = 12R$ , приходят к приближенному соотношению  $\delta_\infty \approx h$ . Для воды  $S_b \approx 9R/2$  и  $\delta_\infty \approx 3h/8$ .

В рамках концепции капиллярных эффектов II рода с использованием термодинамической теории возмущений проведены исследования по размерной зависимости избыточной свободной поверхностной энергии [108-119]. Они привели в первом приближении к соотношению [109]

$$\bar{f} = \bar{f}_\infty(1 - a/r_e), \quad (1.1.67)$$

где  $a$  – эффективный диаметр молекулы,  $\bar{f}_\infty$  – значение  $\bar{f}$  при  $r_e \rightarrow \infty$ .

Нетрудно видеть, что (1.1.67) по виду совпадает с формулой Толмена с параметром  $\delta = 0,5a$ . В дальнейшем были предложены соотношения для зависимости  $\bar{f}$  от  $r_e$  с использованием различных модельных потенциалов парного взаимодействия, в том числе модифицированного потенциала Леннарда-Джонса, прямоугольной потенциальной ямы, Сезерленда, Штокмайера, Шиффа, многочастичного потенциала Гупта и некоторых других. Расчеты [112] с использованием потенциала Шиффа и реалистической функции распределения привели к значениям для удельной свободной поверхностной энергии алюминия и натрия, в макроскопическом случае, совпадающие с экспериментальными данными. В таблице 1.2 для алюминия приведены результаты расчетов удельной свободной поверхностной энергии при  $r_e \rightarrow \infty$ , коэффициент пропорциональности между  $\sigma$  и  $r$  в формуле Русанова  $\sigma = Kr$  и параметра Толмена  $\delta$  при использовании потенциалов Шомерса, Морса (в двух модификациях) и Шиффа. Расчетные данные  $\bar{f}_\infty$  (особенно с использованием потенциала Шомерса) достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными. При этом обращает на себя внимание малость абсолютных значений параметра Толмена для нанок капель алюминия (от 0,04 нм до 0,069 нм).

Таблица 1.2 – Результаты расчетов  $\bar{f}_\infty$ ,  $\delta$  и  $K$  для нанок капель алюминия [116]

Потенциал	$\sigma_\infty$ , мДж/м <sup>2</sup>	$K$ , 10 <sup>10</sup> мДж/м <sup>3</sup>	$\delta$ , Å
Шомерса	874	88	0,69
Морса <sup>1</sup>	953	96	0,60
Морса <sup>2</sup>	972	95	0,51
Шиффа	964	94	0,40

Размерная зависимость поверхностной энергии  $\bar{u}$  рассмотрена в работах [4, 120]. При этом имеет место соотношение [4]

$$\bar{u} = T\bar{S} + \sigma. \quad (1.1.67)$$

где  $\bar{S}$  – избыточная энтропия,  $\sigma = \gamma$  – термодинамическое поверхностное натяжение, которое справедливо в случае выбора эквимолекулярной поверхности в качестве разделяющей поверхности. Размерная зависимость поверхностной энергии на сферической поверхности, разделяющей фазы  $\alpha$  и  $\beta$ , записывается в виде

$$\bar{u} = (\omega^{(\beta)} - \omega^{(\alpha)})\delta_u \left[ 1 - \frac{\delta_u}{r_e} + \left( \frac{\delta_u}{r_e} \right)^2 \right], \quad (1.1.68)$$

где  $\omega^{(\xi)}$  – плотность когезионной энергии в фазе  $\xi$  ( $\xi = \alpha, \beta$ ),

$\delta_u = r_e - r_u$  – радиус эквимолекулярной разделяющей поверхности и разделяющей поверхности нулевой избыточной когезионной энергии.

Для нахождения  $\delta_u$  в этом выражении необходимо знать профили локальных плотностей вещества  $\rho(x, y, z)$  и когезионной энергии  $\omega(x, y, z)$  внутри поверхностного слоя. На границе с паром ( $\omega^{(\beta)} = 0, \rho^{(\beta)} = 0$ ) вдали от критической точки из последнего следует

$$\bar{u} = -\omega^{(\alpha)}\delta_u \left[ 1 - \frac{\delta_u}{r_e} + \frac{1}{3} \left( \frac{\delta_u}{r_e} \right)^2 \right]. \quad (1.1.69)$$

Соотношение (1.1.69) можно привести к виду [4]

$$\bar{u} = \frac{(\Delta h - RT)}{v^{(\alpha)}}\delta_u \left[ 1 - \frac{\delta_u}{r_e} + \frac{1}{3} \left( \frac{\delta_u}{r_e} \right)^2 \right], \quad (1.1.70)$$

где  $\Delta h$  – изменение энтальпии при испарении,  $v^{(\alpha)}$  – молярный объем конденсированной фазы. В случае плоской поверхности из последнего следует

$$\bar{u} = (\Delta h - RT)\delta_{u\infty}/v^{(\alpha)}, \quad (1.1.71)$$

где  $\delta_{u\infty} = \lim_{r_e \rightarrow \infty} \delta_u$ . В работе [4] проведены расчеты  $\delta_{u\infty}$  для многих жидкостей различной природы, в том числе и для жидких металлов, с использованием опытных данных  $\Delta h$ ,  $v^{(\alpha)}$  и  $\bar{u}$ . Результаты расчетов свидетельствуют о том, что величина  $\delta_{u\infty} > 0$  и по абсолютной величине меньше среднего межмолекулярного расстояния в жидкости  $d$  (для 20 жидких металлов  $\delta_{u\infty}/d$  находится в пределах от 0,16 до 0,56). Установлено, что с повышением температуры растет величина  $\delta_{u\infty}$ , что увязывается с увеличением диффузности и толщины поверхностного слоя [4].

Размерная зависимость удельной полной поверхностной энергии  $u(r)$  металлов рассматривалась в ряде работ с использованием компьютерного моделиро-

вания (см., например, [118, 99]). В [99] применялся метод Монте-Карло на основе алгоритма метрополиса и метод молекулярной динамики в изотермическом варианте. Показано, что размерная зависимость  $u(r)$  может быть аппроксимирована двумя линейными участками, как и поверхностное натяжение от радиуса поверхности натяжения, в виде

$$u(r) = \begin{cases} K_u r_e & \text{при } r_e < r_{ch} \\ u_\infty & \text{при } r_e > r_{ch} \end{cases}, \quad (1.1.72)$$

где  $K_u$  – коэффициент пропорциональности,

$r_{ch}$  – значение размера малого объекта, отвечающее переходу к особому состоянию вещества.

В монографии Родунера Э. [122] содержится достаточно полное описание размерных эффектов в наноматериалах. Проанализированы имеющиеся данные по влиянию размера на многие свойства и процессы в веществах различной природы (электронная структура, магнитные свойства, адсорбция, фазовые переходы и другие). Достаточно подробно рассмотрено влияние размера на температуру и теплоту фазового перехода. При этом, однако, в работе практически не рассмотрены вопросы влияния размера на поверхностное натяжение и поверхностную энергию.

В приведенных выше работах размерная зависимость энергетических характеристик поверхностного слоя рассматривалась в рамках термодинамики с использованием представлений о разделяющей поверхности и поверхностного натяжения. Известны также подходы к построению термодинамики малых систем без использования понятия поверхности, в частности, метод Хилла [123-126], использующий концепцию разделительного потенциала. Анализ показывает, что на практике при решении многих задач по фазовому равновесию в одно- и многокомпонентных макро- и наносистемах наиболее широко используется гиббсовская термодинамика. При этом отметим, что разделительный потенциал Хилла рядом авторов используется в качестве мостика между неэкстенсивной статистической механикой и нанотермодинамикой [126-128]. Развивается также тензорный подход в термодинамике поверхностных явлений, использующий понятия о

тензорном характере химического потенциала и химического сродства [7, 129].

С использованием метода функционала плотности во многих работах показано, что плотность и давление в центральной области малой капли не достигают своих значений для однородной жидкости. Неоднородность такой области в центре малой капли рассматривается как результат самоперекрывания поверхностного слоя и трактуется как аналог расклинивающего давления, имеющего место в тонких пленках [94, 130-132]. Такая ситуация влияет на термодинамические характеристики малой капли, в том числе на зависимость поверхностного натяжения от размера капли. При больших радиусах кривизны (малой кривизне)  $\sigma(r_e) > \sigma_\infty$  и при малых радиусах кривизны (большой кривизне)  $\sigma(r_e) < \sigma_\infty$ . При этом с увеличением кривизны поверхностное натяжение сначала слабо возрастает, потом проходит через максимум и затем в области большой кривизны очень резко уменьшается. Из этих данных следует, что в довольно большой области размеров  $\sigma(r_e) > \sigma_\infty$ . С увеличением размера капли зависимость  $\sigma_e$  от  $r_e$  в первом приближении по малому параметру  $\delta_\infty/r_e$  совпадает с зависимостью поверхностного натяжения  $\sigma$ , определенного относительно поверхности натяжения, от радиуса  $r$  этой поверхности и, следовательно, определяется формулой Толмена. Расчеты с использованием метода функционала плотности в разных вариантах (приближении случайной фазы, аппроксимации с весовыми множителями, градиентное разложение, разные потенциалы взаимодействия и др.) показывают стремление поверхностного натяжения к нулю при уменьшении радиуса капли до нуля, что соответствует термодинамике поверхностных явлений [1]. Положительный знак параметра Толмена для очень малых размеров капель соответствует также результатам, полученным в работах по молекулярной динамике [83, 133].

Совокупность результатов, полученных в рамках метода функционала плотности, показывают, что параметр Толмена, определенный в виде  $\delta = \Gamma/\Delta\rho$ , где  $\Gamma$  – адсорбция,  $\Delta\rho = \rho^{(\alpha)} - \rho^{(\beta)}$ , зависит от размера и с уменьшением радиуса поверхности натяжения меняет знак с отрицательного значения на положительный. При этом предельное значение параметра Толмена  $\delta_\infty = \lim_{r \rightarrow \infty} \delta(r)$  совпадает

со значением, находимым по формуле  $\delta_{\infty} = r_e - r$ , и является малой отрицательной величиной.

В заключение этой части отметим, что эффект самоперекрывания поверхностного слоя капли в центральной части, приводящий к возникновению аналога расклинивающего давления в тонких пленках и немономонному поведению поверхностного натяжения малой капли в зависимости от ее радиуса, проявляется при размерах капли, меньших  $10d$ , где  $d$  – диаметр жесткой сферы. Оценки [134] показывают, что значение эффективного диаметра твердой сферы для большинства жидких металлов составляет  $\sim 87\%$  от расстояния между ближайшими соседями. Это приводит к значению диаметра жесткой сферы для многих переходных металлов в жидком состоянии в пределах от  $2 \text{ \AA}$  до  $4 \text{ \AA}$  ( $2,21 \text{ \AA}$  для *Ni*,  $2,25 \text{ \AA}$  для *Cr* и т.д.). Следовательно, немономонность поведения поверхностного натяжения при переходе к малым размерам будут проявляться при размерах  $\sim 2 \div 4 \text{ нм}$ . При этом следует отметить, что решения уравнений, полученных методом функционала плотности, при предельно малых размерах (малого числа частиц) становятся неустойчивыми и их практически невозможно найти в рамках численной итерационной процедуры, используемой в расчетах [92, 130-132].

С использованием электронной теории в работе [135] установлено уменьшение поверхностной энергии капли с уменьшением ее размера, а в работах [136, 137] установлен аналогичный размерный эффект для тонких пленок. В работе [138] предсказано также уменьшение межфазной энергии металлической частицы на границе кристалл-расплав. Расчеты в рамках такого подхода показали уменьшение поверхностной энергии при уменьшении толщины тонких пленок щелочных металлов [139] и кадмия [140].

### **1.1.5.2. Размерная зависимость поверхностной сегрегации в двухкомпонентных системах**

Поверхностная сегрегация наиболее полно изучена на плоских поверхностях бинарных растворов, граничащих с паром (вакуумом) [64-75]. Большое вни-

вание уделялось сегрегации примесей на границах зерен в многокомпонентных системах [66, 141]. Значительно меньше известно о зависимости концентрации  $x_i^{(\sigma)}$  того или компонента на искривленной поверхности от радиуса кривизны  $r$  дисперсной частицы на границе с паром, которая является количественной характеристикой поверхностной сегрегации. Еще меньше данных по размерной зависимости межфазной сегрегации на границе дисперсной частицы и матрицы, которая находится в конденсированном состоянии (дисперсионная среда в твердом или жидком состоянии).

Для описания размерного эффекта поверхностной (межфазной) сегрегации на границе дисперсной частицы произвольного размера (в том числе в нанометровом диапазоне) и твердого или жидкого раствора макроскопического размера наибольший интерес, на наш взгляд, представляют дифференциальные уравнения, полученные в работе [1]. Для многокомпонентной системы они имеют вид

$$\frac{\partial \omega}{\partial x_i^{(\sigma)}} d\sigma + \left( \frac{\partial S^{(\sigma)}}{\partial x_i^{(\sigma)}} - \frac{\partial S^{(\beta)}}{\partial x_i^{(\beta)}} \right) dT - \left( \frac{\partial v_\beta^{(\sigma)}}{\partial x_i^{(\sigma)}} - \frac{\partial v_\beta^{(\beta)}}{\partial x_i^{(\beta)}} \right) dP^{(\beta)} - \frac{\partial v_\alpha^{(\sigma)}}{\partial x_i^{(\sigma)}} dP^{(\alpha)} - \sum_{k=1}^{n-1} g_{ik}^{(\sigma)} dx_k^{(\sigma)} + \sum_{k=1}^{n-1} g_{ik}^{(\beta)} dx_k^{(\beta)} = 0, \quad (1.1.73)$$

$$\omega d\sigma + S_{\beta\sigma} dT - v_\alpha^{(\sigma)} dP^{(\alpha)} - (v_{\beta\sigma} - v_\alpha^{(\sigma)}) dP^{(\beta)} + \sum_{j,k=1}^{n-1} (x_j^{(\sigma)} - x_j^{(\beta)}) g_{ik}^{(\beta)} dx_k^{(\beta)} = 0, \quad (1.1.74)$$

$$S_{\beta\alpha} dT - v^{(\alpha)} dP^{(\alpha)} - (v_{\beta\alpha} - v^{(\alpha)}) dP^{(\beta)} + \sum_{j,k=1}^{n-1} (x_j^{(\alpha)} - x_j^{(\beta)}) g_{jk}^{(\beta)} dx_k^{(\beta)} = 0, \quad (1.1.75)$$

$$\frac{2}{r} d\sigma - dP^{(\alpha)} + dP^{(\beta)} - \frac{2\sigma}{r^2} dr = 0, \quad (1.1.76)$$

где 
$$v_{\beta\alpha} \equiv v^{(\alpha)} - v^{(\beta)} - \sum_{i=1}^{n-1} (x_i^{(\alpha)} - x_i^{(\beta)}) \frac{\partial v^{(\beta)}}{\partial x_i^{(\beta)}}, \quad (1.1.77)$$

$$v_{\beta\sigma} \equiv v^{(\sigma)} - v^{(\beta)} - \sum_{i=1}^{n-1} (x_i^{(\sigma)} - x_i^{(\beta)}) \frac{\partial v^{(\beta)}}{\partial x_i^{(\beta)}}, \quad (1.1.78)$$

$$S_{\beta\alpha} \equiv S^{(\alpha)} - S^{(\beta)} - \sum_{i=1}^{n-1} (x_i^{(\alpha)} - x_i^{(\beta)}) \frac{\partial S^{(\beta)}}{\partial x_i^{(\beta)}}, \quad (1.1.79)$$

$$S_{\beta\sigma} \equiv S^{(\sigma)} - S^{(\beta)} - \sum_{i=1}^{n-1} (x_i^{(\sigma)} - x_i^{(\beta)}) \frac{\partial S^{(\beta)}}{\partial x_i^{(\beta)}}. \quad (1.1.80)$$

В этих соотношениях  $\sigma$  – межфазное натяжение,  $P$  – давление,  $T$  – температура,

$x$  – концентрация (молярная доля),  $\omega$  – площадь поверхности,  $v$  – объем поверхности,  $g_{ik} \equiv \frac{\partial^2 g}{\partial x_i \partial x_k}$ ,  $g_{jk} \equiv \frac{\partial^2 g}{\partial x_j \partial x_k}$ ,  $v_\alpha^{(\sigma)}$  и  $v_\beta^{(\sigma)}$  – части  $v^{(\sigma)}$  (объем поверхностного слоя), расположенные по обе стороны от разделяющей поверхности,  $r$  – радиус поверхности натяжения,  $n$  – число компонентов. При этом верхние индексы  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\sigma$  относятся к сосуществующим фазам ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) и межфазному слою ( $\sigma$ ) соответственно, нижние одинарные индексы – к компонентам. Величины  $\omega$ ,  $v$ ,  $S$ ,  $v_\alpha$ ,  $v_\beta$ ,  $g$  относятся к одному молю.

Для выявления характера влияния размера дисперсной частицы (наночастицы) на поверхностную (межфазную) сегрегацию обратимся к частному случаю, соответствующему бинарной системе ( $n = 2$ ) при постоянстве температуры ( $T = const$ ) и состава внешней (массивной) фазы ( $x_i^{(\beta)} = const$ ). В качестве примера, следуя [1], можно рассмотреть капли жидкого раствора нелетучей соли (фаза  $\alpha$ ), находящиеся в паре (фаза  $\beta$ ) вдали от критического состояния. Из приведенных выше соотношений для этого случая будем иметь [1]

$$\left( \frac{dx_1^{(\sigma)}}{dr} \right)_{T, x_1^{(\beta)}} \approx \frac{2\sigma \left( \omega \frac{dv_\alpha^{(\sigma)}}{dx_1^{(\sigma)}} + |\bar{v}| \frac{\partial \omega}{\partial x_1^{(\sigma)}} \right)}{g_{11}^{(\sigma)} r^2 \left( \omega + \frac{2|\bar{v}|}{r} \right)}, \quad (1.1.81)$$

где  $\bar{v} \equiv v_\alpha^{(\sigma)} - \frac{v_{\beta\sigma}}{v_{\beta\alpha}} v^{(\alpha)}$ . Если в качестве первого компонента выбрать вещество с наибольшими значениями молярного объема ( $v_1 > v_2$ ) и молярной поверхности ( $\omega_1 > \omega_2$ ), что соответствует случаю, при котором молекулы растворенной соли крупнее молекул растворителя, из (1.1.81) можно ожидать уменьшение содержания молекул соли при переходе к более мелким капелькам жидкого раствора (т.е. десорбция соли в объеме раствора) [1].

В работе [142] теоретически показано, что в тонких пленках  $MgNi_2$  нанометрового размера с увеличением толщины пленок имеет место возрастание поверхностной сегрегации (рисунок 1.2). Методом функционала плотности и моделирования методом Монте-Карло в [73] рассмотрена сегрегация на плоских и искривленных поверхностях сплавов  $Cu-Au$ . Установлено, что имеет место значительное обогащение  $Au$  внешнего слоя на гранях (111) и (100) и двух внешних

слоев на грани (110). По прогнозам авторов в наночастицах, состоящих из атомов *Cu* и *Au*, в равновесных состояниях наблюдается усиление поверхностной сегрегации атомов *Au* на грани (100), в то же время атомы *Cu* в основном локализируются на грани (111). В наносистемах *Ag-Au*, содержащих 38 атомов с использованием многочастичного потенциала Гупта установлены четкие изменения в структуре в зависимости от соотношения атомов *Ag* и *Au* [143]. При этом имеет место поверхностная сегрегация *Ag*.

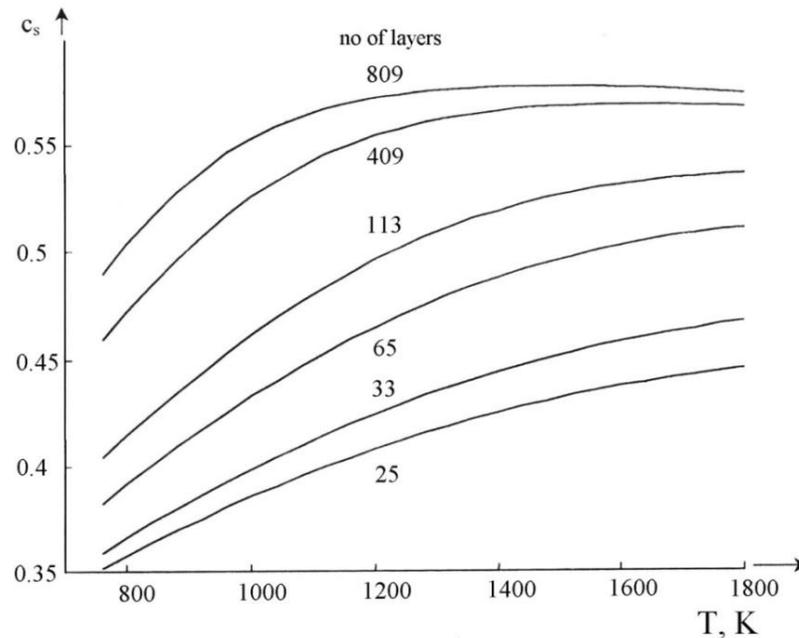


Рисунок 1.2. Зависимость поверхностной сегрегации от температуры в пленках  $MgNi_2$  различной толщины. Уровни сегрегации увеличиваются с толщиной за счет увеличения общего объема атомов в пленке [142]

В работе [144] проводилось моделирование методом Монте-Карло с использованием модели Изинга для описания конкуренции между явлениями поверхностной сегрегации и химического упорядочения в нанокластерах  $Co_{1-c}Pt_c$ . Установлено, что на плоских гранях (100) и (111) имеет место поверхностная сегрегация. При этом поверхностная сегрегация на грани (111) сопровождается изменением степени упорядочения по сравнению с объемом всего образца. В то же время такого эффекта нет при поверхностной сегрегации *Pt* на грани (100). Обнаружены и изучены октаэдры кластеров из 405 и 1289 атомов. Установлены изменения в структуре и составе поверхности наночастиц.

Отметим факты экспериментального обнаружения в работе [145] влияния электронного облучения на поверхностную сегрегацию в наночастицах  $SrTiO_3$ . Возможность существования такого эффекта необходимо иметь ввиду при сравнении теоретических данных с результатами по поверхностной сегрегации, полученных с использованием методов электронной микроскопии, спектроскопии характеристических потерь энергии электронами (EELS) и других вторично-эмиссионных методов, основанных на зондировании поверхности электронными пучками.

## **1.2. Фазовые равновесия в гетерогенных системах с искривленными поверхностями. Фазовые диаграммы состояния в дисперсных системах**

### **1.2.1. Дифференциальные уравнения для состава сосуществующих фаз в дисперсных системах**

В термодинамике поверхностных явлений отдельно рассматриваются случаи, когда сосуществующие фазы разделены плоской поверхностью или искривленным поверхностным слоем [1]. Зависимость состава дисперсной частицы и матрицы от размера описываются уравнениями (1.1.73)-(1.1.76). Рассмотрим в качестве частного случая дифференциальные уравнения в изотермо-изобарических условиях для бинарной системы, вытекающие из этой системы уравнений. При этом будем полагать постоянным давление во внешней фазе (матрица) макроскопического размера ( $P^{(\beta)} = const$ ). В качестве разделяющей поверхности между сферической частицей и матрицей (дисперсионная среда) выступает поверхность натяжения. Таким образом, в приводимых ниже соотношениях в качестве размера дисперсной частицы (в том числе в нанометровом диапазоне) будет фигурировать радиус поверхности натяжения  $r$ .

Для размерной зависимости состава дисперсной частицы ( $x_1^{(\alpha)}$ ) и матрицы ( $x_1^{(\beta)}$ ) будем иметь для бинарной системы в случае двухфазного равновесия [1]

$$\left(\frac{dx_1^{(\alpha)}}{dr}\right)_{T,P^{(\beta)}} = \frac{2\sigma(v^{(\beta)} - v_{\alpha\beta})\omega}{r^2\{(x_1^{(\beta)} - x_1^{(\alpha)})[\omega + \frac{2}{r}(v^{(\sigma)} - v_{\alpha\sigma})] - \frac{2}{r}(x_1^{(\sigma)} - x_1^{(\alpha)})(v^{(\beta)} - v_{\alpha\beta})\}g_{11}^{(\alpha)}}, \quad (1.2.1)$$

$$\left(\frac{dx_1^{(\beta)}}{dr}\right)_{T,P^{(\beta)}} = \frac{2\sigma v^{(\alpha)}\omega}{r^2[(x_1^{(\beta)} - x_1^{(\alpha)})(\omega - \frac{2}{r}v_{\alpha}^{(\sigma)}) - \frac{2}{r}(x_1^{(\sigma)} - x_1^{(\beta)})]g_{11}^{(\beta)}}, \quad (1.2.2)$$

где

$$v_{\alpha\beta} \equiv v^{(\beta)} - v^{(\alpha)} - (x_1^{(\beta)} - x_1^{(\alpha)}) \frac{\partial v^{(\alpha)}}{\partial x_1^{(\alpha)}} \quad (1.2.3)$$

$$v_{\alpha\sigma} \equiv v^{(\sigma)} - v^{(\alpha)} - (x_1^{(\sigma)} - x_1^{(\alpha)}) \frac{\partial v^{(\alpha)}}{\partial x_1^{(\alpha)}} \quad (1.2.4)$$

Остальные величины, входящие в (1.2.1)-(1.2.4) были пояснены выше (пункт 1.1.5.2). Для случая малой кривизны из этих соотношений следуют

$$\left(\frac{dx_1^{(\alpha)}}{dr}\right)_{T,P^{(\beta)}} \approx \frac{2\sigma(v^{(\beta)} - v_{\alpha\beta})}{r^2(x_1^{(\beta)} - x_1^{(\alpha)})g_{11}^{(\alpha)}}, \quad (1.2.5)$$

$$\left(\frac{dx_1^{(\beta)}}{dr}\right)_{T,P^{(\beta)}} \approx \frac{2\sigma v^{(\alpha)}}{r^2(x_1^{(\beta)} - x_1^{(\alpha)})g_{11}^{(\beta)}}. \quad (1.2.6)$$

В случае растворения однокомпонентной частицы ( $x_1^{(\alpha)} = 1$ ) в растворителе (фаза  $\beta$ ) при условиях  $\sigma = \sigma_\infty$ ,  $v_{01}^{(\alpha)} \approx v_{01\infty}^{(\alpha)}$  и образующийся раствор является идеальным ( $g_{11}^{(\beta)} = RT/[x_1^{(\beta)}(1 - x_1^{(\beta)})]$ ), после интегрирования (1.2.6) получаем формулу Оствальда-Фройндлиха по растворимости мелких кристаллов [1, 146]

$$x_1^{(\beta)}(r) \approx x_{1\infty}^{(\beta)} \exp\left[2\sigma_\infty v_{01\infty}^{(\alpha)} / (rRT)\right], \quad (1.2.7)$$

где  $x_{1\infty}^{(\beta)}$  – концентрация атомов первого компонента в фазе  $\beta$  при  $r = \infty$ .

Из изложенного выше видны предположения, при которых она получена и видны возможности расширения границы ее применимости (учет размерных зависимостей  $\sigma$  и  $v^{(\alpha)}$ , а также межчастичных взаимодействий при нахождении второй производной  $g_{11}^{(\alpha)}$ ).

Если рассматривается растворимость в наночастице атомов матрицы (дисперсионной среды, состоящей только из атомов первого компонента, т.е.  $x_1^{(\beta)} = 1$ ), то при условиях  $\sigma = \sigma_\infty$ ,  $v_{01}^{(\alpha)} \approx v_{01\infty}^{(\alpha)}$  и идеальности раствора ( $g_{11}^{(\alpha)} = RT/[x_1^{(\alpha)}(1 - x_1^{(\beta)})]$ ) из (1.2.5) имеем

$$x_1^{(\alpha)}(r) \approx x_{1\infty}^{(\alpha)} \exp \left[ -\frac{2\sigma_\infty v_{01\infty}^{(\alpha)}}{rRT} \right], \quad (1.2.8)$$

откуда следует уменьшение растворимости атомов молекулы в дисперсной частице  $(x_1^{(\alpha)}(r) < x_{1\infty}^{(\alpha)})$ .

В случае наличия мельчайших зародышей новой фазы в растворе из (1.2.1) и (1.2.2) следуют

$$\left( \frac{dx_1^{(\alpha)}}{dr} \right)_{T,P^{(\beta)}} \approx \frac{\sigma\omega(v^{(\beta)} - v_{\alpha\beta})}{rv^{(\alpha)}(x_1^{(\beta)} - x_1^{(\sigma)})g_{11}^{(\beta)}}, \quad (1.2.9)$$

$$\left( \frac{dx_1^{(\beta)}}{dr} \right)_{T,P^{(\beta)}} \approx \frac{\sigma\omega}{r(x_1^{(\beta)} - x_1^{(\alpha)})g_{11}^{(\beta)}}. \quad (1.2.10)$$

### 1.2.2. Влияние размерных эффектов на состав дисперсной частицы и матрицы в сплавах в рамках различных моделей фазового равновесия

Исследованию влияния размерного фактора на параметры равновесия в дисперсных системах в настоящее время уделяется много внимания. Разработка моделей для аналитического описания зависимостей основных параметров состояния гетерогенной системы от размера фазовых выделений в условиях термодинамического равновесия рассматривается в качестве одной из основных задач физики конденсированного состояния [147, 148]. При этом особую актуальность имеют исследования, посвященные влиянию наноразмерных выделений (преципитатов) на состав сосуществующих фаз в бинарных и многокомпонентных системах. Так, наряду с изучением особенностей растворения мелких частиц, значительное внимание привлекает равновесная растворимость примесей в дисперсных частицах нанометрового размера. В работах [149-151] изучалась возможность легирования наночастиц примесями, растворимость которых в массивных образцах мала. Минимизация свободной энергии системы, состоящей из расплава большого объема и твердой частицы с объемами  $V$  и поверхностью  $S$ , приводит к выражению для состава частицы [151]

$$x(L) = x_\infty \exp \left[ -\frac{\bar{\beta}v S}{RT V} \right], \quad (1.2.11)$$

где  $\bar{\beta} = \sigma(x) - \sigma_{\text{тж}}/x$ ,

$\sigma(x)$  – поверхностная энергия на границе расплава и дисперсной частицы, содержащей атомы жидкости,

$\sigma_{\text{тж}}$  – поверхностная энергия на этой границе при отсутствии взаимной растворимости,

$x$  – концентрация атомов расплава в частице,

$T$  – температура,

$R$  – универсальная газовая постоянная.

При этом авторами принята в первом приближении линейная зависимость  $\sigma$  от  $x$ , а для коэффициента  $\bar{\beta}$  использовано выражение  $\bar{\beta} = \sigma_{\text{тж}}^{(0)} - \sigma_{\text{тж}}$ , где  $\sigma_{\text{тж}}^{(0)}$  – поверхностная энергия на границе чистого расплава и его кристалла. Нетрудно видеть, что эффект определяется отношением  $S/V$ , которое растет с уменьшением размера частицы как  $1/L$ , и значением коэффициента  $\bar{\beta}$ . Знак эффекта определяется знаком  $\bar{\beta}$ . В случае, когда энергия связи между двумя атомами частицы больше энергии связи аналогичной пары в расплаве, по мнению авторов,  $\sigma_{\text{тж}}^{(0)} < \sigma_{\text{тж}}$  и  $\bar{\beta} < 0$ , что, согласно (1.2.11), будет приводить к возрастанию растворимости в дисперсной частице при уменьшении ее размера. Из (1.2.11) следует возможность уменьшения растворимости атомов матрицы в дисперсной частице при  $\bar{\beta} > 0$ , что совпадает с выводом из (1.2.8) для случая образования идеального раствора в частице.

Отметим, что при получении соотношения (1.2.11) и его использовании (авторы оценивают  $x(r)/x_{\infty} \approx 200$  для металлических наночастиц размером 2 нм) принят ряд допущений, в том числе по концентрационной и размерной зависимости поверхностной энергии. Кроме того, соотношения типа (1.2.11) могут быть обоснованы при сравнительно больших размерах частиц  $r \gg \tau$ ,  $\tau$  – толщина поверхностного слоя.

В работах [152, 153] для растворимости примеси в кластере с радиусом  $r$  приведена формула

$$x(r) = x_{\infty} \exp\left(-\frac{a\Delta H}{rkT}\right), \quad (1.2.12)$$

где  $\Delta H$  – энергия связи в расчете на один атом,  $a$  – параметр порядка периода решетки,  $x_\infty$  – значение  $x(r)$  при  $r \rightarrow \infty$ ,  $k$  – постоянная Больцмана. Из условия минимума свободной энергии системы, состоящей из массивной внешней фазы и полупроводникового кристалла, с учетом вклада поверхности в [152] были получены соотношения для описания размерной зависимости растворимости в приближении регулярных растворов.

Результаты численных расчетов по растворимости олова в кремнии в [152] свидетельствуют об уменьшении растворимости примеси и температуры плавления кристалла с уменьшением размера твердой частицы. В макроскопическом случае результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными [154].

Авторы [155] рассмотрели фазовое равновесие в бинарных сплавах с учетом образования фазовых выделений и применили полученные соотношения для описания зависимости состава фазовых выделений и матрицы от размера выделений в системах *Fe-Cr* и *Zr-Nb*. При получении основных соотношений свободная энергия преципитата, погруженного в матрицу, представлена в виде

$$G^\beta = G_{bonds}^\beta - kT \ln \left[ \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \right], \quad (1.2.13)$$

где  $G_{bonds}^\beta$  – энергия связи между атомами, находящимися в преципитате. Для  $G_{bonds}^\beta$  используется в выражение

$$G_{bonds}^\beta = \frac{1}{2} z g_{AA} \frac{N_A^2}{N_A + N_B} + g_{AB} z \frac{N_A N_B}{N_A + N_B} + \frac{1}{2} z g_{BB} \frac{N_B^2}{N_A + N_B} + z_S N_A^S \left( g_{AA} - g_{AA} \frac{N_A}{N_A + N_B} - g_{AB} \frac{N_B}{N_A + N_B} \right) + z_S N_B^S \left( g_{AB} - g_{AB} \frac{N_A}{N_A + N_B} - g_{BB} \frac{N_B}{N_A + N_B} \right). \quad (1.2.14)$$

В этом соотношении  $g_{AA}$ ,  $g_{BB}$  и  $g_{AB}$  выражают энергии парного взаимодействия,  $N_A$  и  $N_B$  – число частиц сорта *A* и *B* в преципитате,  $z$  – число связей атома, находящегося в малой частице,  $z_S$  – число связей поверхностного атома с атомами матрицы,  $N_A^S$  и  $N_B^S$  – количество атомов сорта *A* и *B* на поверхности преципитата,  $T$  – температура,  $k$  – постоянная Больцмана. Химические потенциалы компонентов в матрице записываются в традиционном виде через концентрации и коэффициенты активности компонентов. Для числа атомов на поверхности преципитата

сферической формы используются выражения

$$N_A^S = \frac{\alpha N_A}{(N_A + N_B)^{1/3}}, \quad N_B^S = \frac{\alpha N_B}{(N_A + N_B)^{1/3}} \quad (1.2.15)$$

где  $\alpha$  – параметр, определяемый типом кристаллической решетки. Радиус кластера  $R$  записывается в виде

$$R = a(N_A + N_B)^{1/3}, \quad (1.2.16)$$

где  $a = [3v_0/(4\pi z')]^{1/3}$ ,

$v_0$  – объем элементарной ячейки,

$z'$  – количество атомов в элементарной ячейке.

Окончательные выражения для зависимости концентрации компонентов в дисперсной частице  $x_A^\beta$  и матрице  $x_B^\alpha$  от радиуса преципитата  $R$  имеют вид

$$x_A^\beta = X_A^\beta(T) \exp \left\{ -\frac{z_S \alpha a}{3zkTR} \left[ z(g_{AB} - g_{AA})x_B^\beta - 8\Omega(x_B^\beta)^2 \right] \right\}, \quad (1.2.17)$$

$$x_B^\beta = X_B^\beta(T) \exp \left\{ -\frac{z_S \alpha a}{3zkTR} \left[ 2z(g_{AB} - g_{BB}) + z(3g_{AB} - g_{AA} - 2g_{BB})x_B^\beta - 8\Omega(x_A^\beta)^2 \right] \right\}, \quad (1.2.18)$$

где  $X_A^\beta(T)$  и  $X_B^\beta(T)$  – концентрации соответствующих компонентов в соответствующих фазах при  $R \rightarrow \infty$ . По расчетам авторов [155] величина  $z_S \alpha / z$  слабо зависит от типа кристаллической решетки и практически не изменяется уже для преципитатов, содержащих несколько тысяч атомов, что позволяет применять (1.2.17) и (1.2.18) для преципитатов, имеющих размер порядка нанометра ( $R > 1$  нм). Результаты расчетов с использованием этих соотношений приведены на рисунках 1.3 и 1.4.

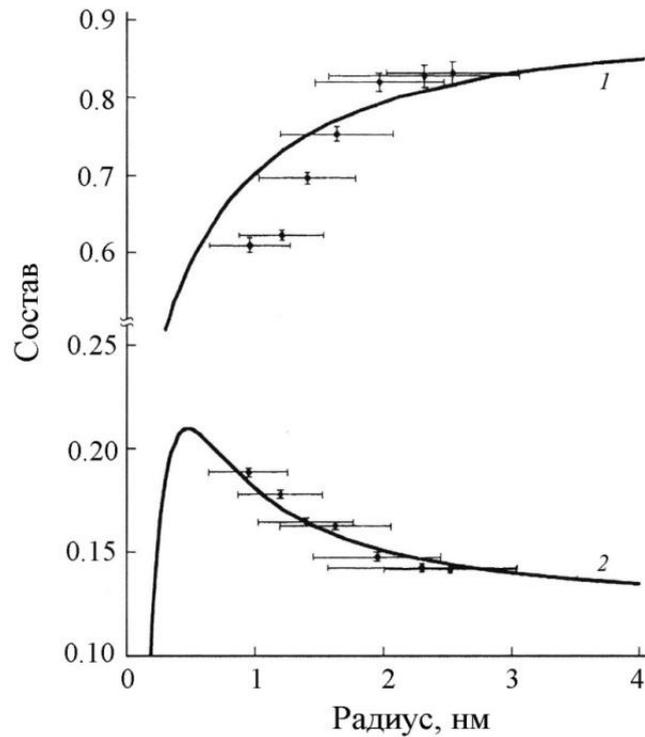


Рисунок 1.3. Зависимость фазового состава в сплаве  $Fe-Cr$  от радиуса преципитатов при температуре  $T = 773$  К: 1 – состав преципитатов, 2 – состав матрицы. Сплошная линия – расчет [155], точки – экспериментальные данные [156]

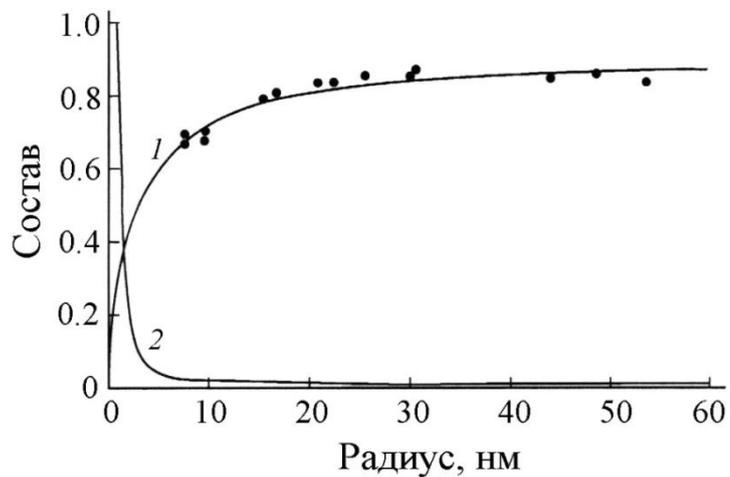


Рисунок 1.4. Зависимость фазового состава сплава  $Zr-Nb$  от радиуса преципитатов при температуре  $T = 853-873$  К: 1 – состав преципитатов (точки – эксперимент, сплошная линия – расчет), 2 – состав матрицы (расчет [155])

Нетрудно видеть, что соотношения (1.2.17) и (1.2.18) приводят к результатам, которые совпадают с экспериментом [156]. Несмотря на такое согласие, отметим, что при получении (1.2.17) и (1.2.18) были приняты определенные предпо-

ложения, в том числе при нахождении числа атомов соответствующего сорта в поверхностном слое. При решении подобной задачи возникают также вопросы по учету размерной зависимости параметра квазихимического взаимодействия в матрице  $\Omega^{\alpha}(R)$  и дисперсной частицы  $\Omega^{\beta}(R)$ . Требуется обсуждения также вопрос о специфике идентификации размера частицы (локализация частицы), т.е. о выборе разделяющей поверхности (поверхности натяжения, эквимолекулярной поверхности и др.), которое используется при записи фундаментальных соотношений в термодинамике дисперсных систем (см., например, [1]). В последующих работах этих авторов [157, 158] были учтены достаточно полные характеристики межфазного слоя в бинарных и многокомпонентных системах, в том числе энергия и ширина переходного слоя, а также случай плоской и искривленной поверхности. При этом для описания профиля концентрационного распределения компонентов применялась кубическая аппроксимация (в отличие от линейной, традиционно используемой на практике).

Отметим, что при решении подобных задач во многих случаях (см. например [159, 160]) используется соотношение о линейной зависимости межфазной энергии от разности концентраций компонентов в сопряженных фазах, установленная Беккером [161]. Такая зависимость, однако, не обнаруживается в указанных выше работах [1, 8, 20, 37].

Из анализа результатов по зависимости состава нанокластера от его размера, полученных в работах [153, 157], авторы делают вывод о возможности существования двух принципиально отличных зависимостей, выражаемых неравенствами  $x_i^{(nano)}(r) > x_{i\infty}$  и  $x_i^{(nano)}(r) < x_{i\infty}$ , где  $x_i^{(nano)}(r)$  и  $x_{i\infty}$  – концентрация атомов матрицы в наночастице и в массивной фазе. Такая ситуация связана с возможностью изменения знака числителя в показателе экспоненты (1.2.17). Переход от одной ситуации к другой удобно связывать с параметром [157]

$$\eta = z(g_{AB} - g_{AA}) - 8\Omega x_B^{\beta}. \quad (1.2.19)$$

Для случая  $\eta < 0$  имеем  $x_i^{(nano)}(r) > x_{i\infty}$  и  $x_i^{(nano)}(r) < x_{i\infty}$  при  $\eta > 0$ . При этом варианты  $\eta < 0$  и  $x_i^{(nano)}(r) > x_{i\infty}$  и  $\eta > 0$  и  $x_i^{(nano)}(r) < x_{i\infty}$  считают соот-

ветствующими двум механизмам зарождения частиц второй фазы (соответственно, гетерогенному и гомогенному). В [157] отмечено, что взаимодействие между атомами разных сортов в трехкомпонентных системах может приводить как к снижению, так и повышению растворимости по сравнению с макроскопическими выделениями. Численные расчеты, приведенные в работах [155, 157, 162], для ряда металлических систем показали обогащение атомами матрицы кластеров по сравнению со случаями макроскопических выделений. Отметим, что в работах [163, 164] в рамках метода функционала плотности с использованием уравнения Кана-Хилларда [165] и результатов по учету размерной зависимости состава нанокластеров, приведенных выше [155, 157], проведено моделирование распада бинарных сплавов. В результате авторам этих работ удалось описать все стадии распада твердого раствора (зарождение, рост и коалесценция).

В работах [166-169] рассматриваются вопросы изменения растворимости в дисперсных системах по сравнению с макроскопическим случаем. Из анализа концентрационной зависимости потенциала Гиббса для твердого раствора сделан вывод о понижении температуры фазового перехода и повышении растворимости в дисперсной частице при уменьшении ее размера. В работах [170-172] при описании размерной зависимости показана возможность возникновения эффекта истощения. В процессе зарождения новой фазы в бинарной системе имеет место перераспределение компонентов и ввиду малого количества одного из компонентов может проявиться проблема поставки вещества. Авторами вводится понятие кривой растворимости в дисперсной системе в координатах температура-концентрация при фиксированном количестве вещества в наносистеме.

В связи с этим отметим, что Русановым А.И. в работе [1] был рассмотрен ряд своеобразных моментов образования новых фаз в реальных условиях и существование поправки к формуле Гиббса для работы образования зародыша, зависящей от размера системы и условий протекания процесса.

В настоящее время получено достаточно много теоретических и экспериментальных данных по размерной зависимости растворимости (см., например, [173-183]). При этом отмечено появление растворимости в дисперсной системе в

случаях, когда нет растворимости в макроскопической системе, состоящей из тех же химических элементов.

### 1.2.3. Размернозависимые фазовые диаграммы состояния

В настоящее время можно считать установленным влияние наноразмерных эффектов на состав и температуру равновесия сосуществующих фаз [173-183]. Из дифференциальных уравнений, полученных в [1], для размерной зависимости температуры равновесия в бинарной системе при условии постоянства давления во внешней фазе ( $P^{(\beta)} = const$ ) из дифференциальных уравнений [1], следует

$$\left(\frac{dT}{dr}\right)_{P^{(\beta)}} = \frac{\frac{2\sigma\omega}{r^2}R_{\alpha\beta} - (x_1^{(\beta)} - x_1^{(\alpha)}) \left[1 + \frac{2R_{\alpha\sigma}}{r} \left(1 - \frac{x_1^{(\sigma)} - x_1^{(\alpha)}}{x_1^{(\beta)} - x_1^{(\alpha)}} \frac{R_{\alpha\beta}}{R_{\alpha\sigma}}\right)\right] g_{11}^{(\alpha)} \left(\frac{dx_1^{(\alpha)}}{dr}\right)_{P^{(\beta)}}}{S_{\alpha\beta} \left[1 + \frac{2R_{\alpha\sigma}}{r} \left(1 - \frac{S_{\alpha\sigma} R_{\alpha\beta}}{S_{\alpha\beta} R_{\alpha\sigma}}\right)\right]}, \quad (1.2.20)$$

где  $R_{\alpha\beta} = (v^{(\beta)} - v_{\alpha\beta})/\omega$ ,  $R_{\alpha\sigma} = (v_{\beta}^{(\sigma)} - v_{\alpha\sigma})/\omega$ , величины  $v_{\alpha\beta}$ ,  $v_{\alpha\sigma}$ ,  $S_{\alpha\beta}$  и  $S_{\alpha\sigma}$  выражаются в виде (1.1.88)-(1.1.92) с перестановкой верхних индексов (везде  $\alpha$  заменяются на  $\beta$  и наоборот). Нетрудно видеть, что производная  $\left(\frac{dT}{dr}\right)_{P^{(\beta)}}$  зависит от состава фаз  $\alpha$ ,  $\beta$  и межфазного слоя ( $\sigma$ ), дифференциальных молярных эффектов  $S_{mn}$  и  $v_{mn}$  ( $m, n = \alpha, \beta, \sigma$ ), межфазного натяжения, молярной площади, второй производной от молярного потенциала Гиббса по концентрации, выбора положения разделяющей поверхности (через  $v_{\beta}^{(\sigma)}$ ), размерной зависимости состава дисперсной частицы и ее размера. Согласованное нахождение всех этих величин представляют значительные трудности.

В работах, указанных в начале этого параграфа, а также во многих других работах (см., например, [183-205]), приводятся сведения о влиянии размера одной или обеих сосуществующих фаз на фазовую диаграмму состояния и ее эволюцию с изменением размера. Результаты теоретических расчетов и экспериментальных исследований показывают, что при переходе к малым размерам (тонким пленкам или дисперсным частицам) фазовая диаграмма состояния смещается вниз по тем-

пературной оси, что свидетельствует о расширении температурной области существования жидкого состояния. Анализ относительного положения кривых свободных энергий сосуществующих объемных фаз и межфазного слоя между ними приводит к выводу о возможности изменения типа фазовой диаграммы состояния при переходе к малым размерам в бинарных системах. Так, в частности, предсказывается возможность трансформации диаграммы состояния перитектического типа в диаграмму состояния с неограниченной растворимостью компонента (типа «сигара»), а также с двухфазной областью в твердом состоянии при низких температурах [174, 192]. Эволюция бинарных диаграмм состояния в макроскопических системах при переходе к наноразмерным размерам описана во многих работах (см. [190, 191]).

Для экспериментального построения размернозависимых диаграмм состояния используются различные методы [192, 193, 198], в том числе метод образцов переменного состава, предложенный Векшинским С.А. [174], а также его модификации [175]. Одна из методик таких экспериментов (методика переменного состава и состояния) позволяет визуализировать фазовую диаграмму исследуемой системы на одном образце и получать электронно-микроскопические снимки с различных участков образца [175].

В работе [198] электронографическим методом установлено уменьшение эвтектической температуры, а, следовательно, и температуры контактного плавления в слоистой пленочной системе  $Ag-Ge$  при уменьшении толщины пленки серебра (рисунок 1.5).

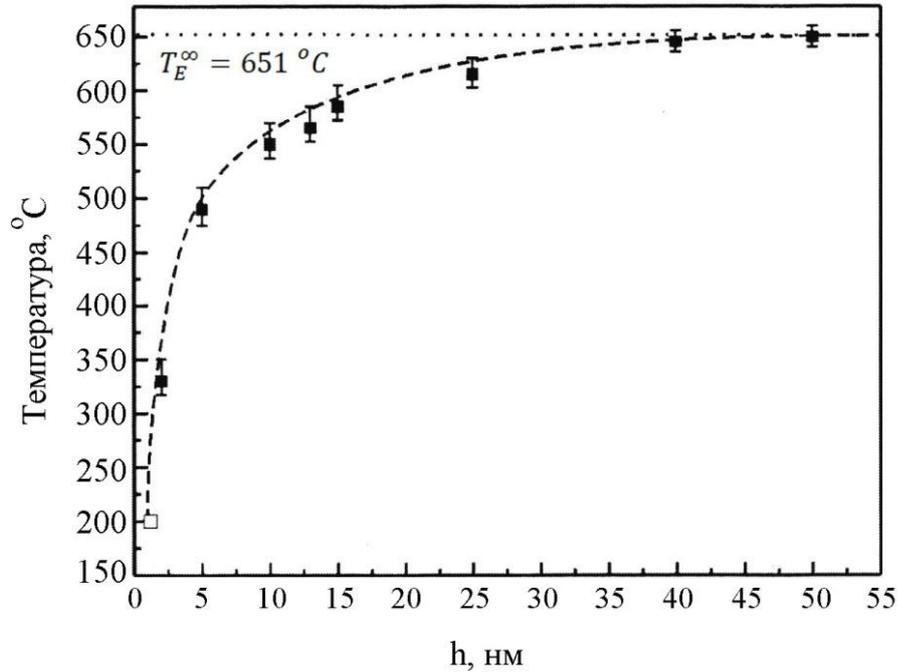


Рисунок 1.5. Размерная зависимость эвтектической температуры  $T_E$  для пленочной системы  $Ag-Ge$ ,  $h$  – массовая толщина пленки  $Ag$  (характерный размер системы),  $T_E^\infty$  – значение эвтектической температуры, характерное для массивных образцов.  
 ■ – результаты *in situ* ПЭМ исследования, □ – точка, полученная при помощи морфологического критерия [198]

На этом рисунке показана точка вблизи температуры 473 К, ниже которой уже не формируется жидкая фаза в контакте пленок. В работе [198] методом измерения электрического сопротивления образцов и по изменению структуры образцов в ходе нагрева в просвечивающем электронном микроскопе установлено повышение растворимости германия в пленках серебра с уменьшением толщины (рисунок 1.6).

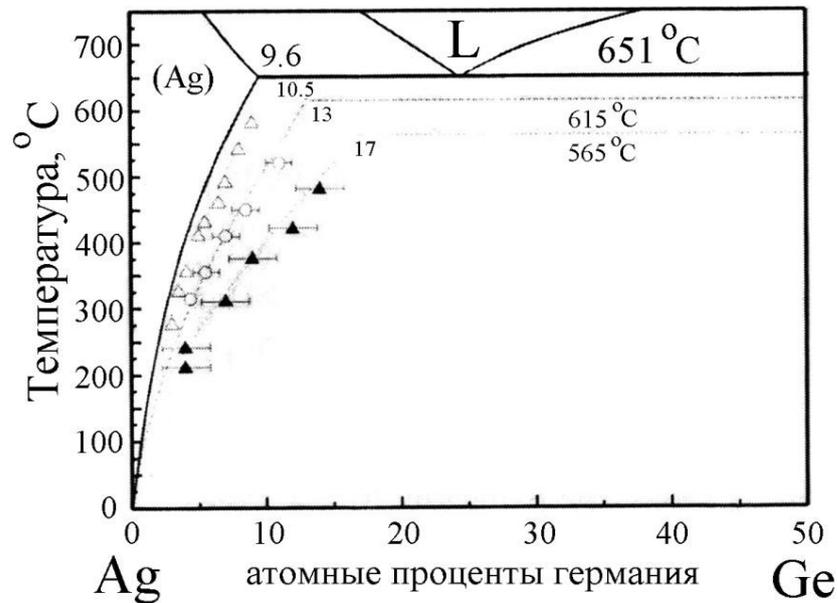


Рисунок 1.6. – Эволюция фазовой диаграммы состояния системы  $Ag-Ge$  при уменьшении характерного размера (массовой толщины пленки серебра).

$$h(Ag): \Delta - 50\text{нм}, \circ - 25\text{ нм}, \blacktriangle - 13\text{нм} [198]$$

По данным авторов [194, 195], предельная растворимость олова в виде сферических частиц с радиусом 20 нм составляет 43 ат.% (в макроскопическом случае она равна 1,5 ат. %). Растворимость олова в наночастице свинца при 383 К превышает аналогичные значения для макроскопического случая приблизительно в 5 раз [178, 179]. Количество таких данных, полученных экспериментальным и теоретическим путем, постоянно растет [196-201].

В последние десятилетия для расчета фазовых диаграмм состояния термодинамическим методом активно используется методика CALPHAD (Computer coupling of phase diagrams and thermochemistry) [200, 201]. При этом возникают проблемы с нахождением поверхностных характеристик на различных границах (твердое-твердое, твердое-жидкость, твердое-пар, жидкость-пар) с учетом наноразмерных эффектов, необходимых для проведения таких расчетов [202, 203].

Отметим существование также ряда проблем, возникающих при теоретическом построении размернозависимых фазовых диаграмм состояния, связанных с использованием различных моделей и приближений. Обратимся к расчетам таких диаграмм состояния в рамках термодинамического подхода. В серии работ Тана-

ки Т. (см., например, [191]), например, используется равенство химических потенциалов компонентов в бинарной системе, состоящей из двух дисперсных частиц сферической формы с равными радиусами  $r$ , находящихся в твердом (фаза  $\alpha$ ) и жидком (фаза  $\beta$ ) состояниях. В рамках термодинамики дисперсных систем можно показать, что размеры всех дисперсных фаз в условиях равновесия связаны друг с другом через параметры состояния системы [1]. Если обозначить через  $\beta$  паровую фазу макроскопического размера, в которой находятся диспергированные фазы  $\alpha$  и  $\gamma$ , то соотношение, характеризующая взаимосвязь размеров дисперсных фаз в бинарной системе в изотермо-изобарических условиях ( $T = const$ ,  $P^{(\beta)} = const$ ), имеет вид [1]

$$\left(\frac{dr^{(\alpha\beta)}}{dr^{(\beta\gamma)}}\right)_{T,P^{(\beta)}} = \frac{(r^{(\alpha\beta)})^2 \sigma^{(\beta\gamma)} v^{(\gamma)} \omega^{(\beta\gamma)} \cdot F}{(r^{(\beta\gamma)})^2 \sigma^{(\alpha\beta)} v^{(\alpha)} \omega^{(\alpha\beta)} \cdot M}, \quad (1.2.25)$$

где 
$$F = \left(x_1^{(\alpha)} - x_1^{(\beta)}\right) \left(\omega^{(\alpha\beta)} - \frac{2v_\alpha^{(\sigma)}}{r^{(\alpha\beta)}}\right) + \left(x_1^{(\sigma)} - x_1^{(\beta)}\right) \frac{2v^{(\beta)}}{r^{(\alpha\beta)}}, \quad (1.2.26)$$

$$M = \left(x_1^{(\gamma)} - x_1^{(\beta)}\right) \left(\omega^{(\beta\gamma)} - \frac{2v_\gamma^{(\sigma)}}{r^{(\beta\gamma)}}\right) + \left(x_1^{(\sigma)} - x_1^{(\beta)}\right) \frac{2v^{(\gamma)}}{r^{(\beta\gamma)}}. \quad (1.2.27)$$

При больших размерах дисперсных фаз в (1.2.26) и (1.2.27) вторые слагаемые можно не учитывать (как малые величины) и можно полагать

$$\omega^{(\alpha\beta)} - 2v_\alpha^{(\sigma)} / r^{(\alpha\beta)} \approx \omega^{(\beta\gamma)} - 2v_\gamma^{(\sigma)} / r^{(\beta\gamma)} \approx 1.$$

В таком случае из (1.2.25) следует [1]

$$\left(\frac{dr^{(\alpha\beta)}}{dr^{(\beta\gamma)}}\right)_{T,P^{(\beta)}} \geq 0, \text{ если } \frac{x_1^{(\alpha)} - x_1^{(\beta)}}{x_1^{(\gamma)} - x_1^{(\beta)}} \geq 0 \quad (1.2.28)$$

Из анализа [191] следует, что в ходе получения расчетных формул используется соотношение между значениями термодинамической активности компонентов в поверхностном слое  $f_i^{(\sigma)}$  и в объемной фазе  $f_i$  в виде  $f_i^{(\sigma)} = f_i^{\beta_0}$ , где  $\beta_0 = 0,83$  для жидкости и  $\beta_0 = 0,75$  для твердого состояния, что, видимо, является достаточно грубым приближением. В [189] для поверхностного натяжения бинарного раствора используется уравнение Батлера-Жуховицкого [8], относящееся к плоской границе раствора с паром. В рассматриваемой бинарной системе, состоящей из двух конденсированных фаз макроскопического размера (твердое тело, жидкость), видимо, должны использоваться более общие уравнения изотермы

межфазного натяжения (1.1.55). Кроме того, в рассматриваемом случае необходимо учесть размерную зависимость межфазного натяжения, в том числе и для чистых компонентов. Концентрация в межфазном слое, параметры взаимодействия атомов и молярные объемы компонентов тоже зависят от размера дисперсной частицы.

При построении размернозависимой диаграммы состояния в бинарной системе в [196] используется уравнение изотермы поверхностного натяжения в виде (1.1.32), что нуждается в обосновании. Аналогичная ситуация имеет место и для химических потенциалов компонентов в поверхностном слое наночастиц.

В работе [184] для построения наноразмерной фазовой диаграммы используются приближения, связанные с аппроксимациями для концентрационной зависимости поверхностной энергии твердых и жидких растворов, а также межфазной энергии на границе двух растворов от полусуммы концентраций в сосуществующих фазах.

## Выводы к главе 1

На основе приведенного выше обзора существующих методов и подходов, результатов теоретических и экспериментальных исследований и их востребованности можно сформулировать ряд задач, решение которых необходимо для дальнейшего развития теории дисперсных систем, необходимый в первую очередь для нанонауки и нанотехнологий. Данные задачи связаны с согласованным описанием влияния наноразмерных эффектов на поверхностные и объемные свойства в высокодисперсных сплавах. Решение этих задач предусматривает установление и апробацию новых соотношений для основных энергетических характеристик границ раздела между конденсированными фазами в дисперсных системах, содержащих частицы произвольного (в том числе нанометрового) размера. При этом возникает необходимость исследования с тех же позиций размерных зависимостей основных параметров состояния в однокомпонентных системах с учетом конкретных условий равновесия. Кроме того, значительный интерес представляет установление условий, которые выступают в качестве критериев поверхностной (межфазной) активности, позволяющих обоснованно прогнозировать характер распределения малой добавки в гетерогенной системе, состоящей из дисперсных частиц и матрицы и ее влияние на межфазное натяжение, адгезию, смачивание и растекание. На основе данных задач должна появиться возможность обоснованного построения размернозависимых фазовых диаграмм состояния в бинарных наносистемах.

Принципиальное значение для решения указанных задач имеет последовательное использование в качестве фундамента теоретических исследований концепции разделяющих поверхностей, позволяющей рассматривать малые объекты вплоть до исчезновения внутренней объемной фазы (до обращения поверхности натяжения в нуль).

Формулировка задач приведена в вводной части диссертационной работы.

## ГЛАВА 2. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ НАНОЧАСТИЦ

### 2.1. Поверхностное натяжение однокомпонентных наночастиц в изотермических условиях

#### 2.1.1. Поверхностное натяжение в случае положительной кривизны

Для однокомпонентной системы, состоящей из дисперсной фазы сферической формы (фаза  $\alpha$ ) и дисперсионной среды (фаза  $\beta$ ) имеют место соотношения [206]

$$\omega d\sigma = (s^{(\alpha)} - s^{(\sigma)}) dT - (v^{(\alpha)} - \bar{\alpha}v^{(\sigma)}) dP^{(\alpha)} + \bar{\beta}v^{(\sigma)} dP^{(\beta)}, \quad (2.1.1)$$

$$(s^{(\beta)} - s^{(\alpha)}) dT = v^{(\beta)} dP^{(\beta)} - v^{(\alpha)} dP^{(\alpha)}. \quad (2.1.2)$$

где  $\sigma$  – межфазное (поверхностное) натяжение,  $T$  и  $P$  – температура и давление,  $v$ ,  $\omega$ ,  $s$  – объём, поверхность и энтропия на один моль соответственно,  $\bar{\alpha} = v_{\alpha}^{(\sigma)} / v^{(\sigma)}$ ,  $\bar{\beta} = v_{\beta}^{(\sigma)} / v^{(\sigma)}$ ,  $v^{(\sigma)}$  – молярный объём в поверхностном слое,  $v_{\alpha}^{(\sigma)}$  и  $v_{\beta}^{(\sigma)}$  части  $v^{(\sigma)}$ , расположенные со стороны  $\alpha$  и  $\beta$  фаз от разделяющей поверхности. Давления в фазах ( $\alpha$ ) и ( $\beta$ ), в случае выбора разделяющей поверхности при котором поверхностное натяжение равно работе образования единицы поверхности (поверхность натяжения) [1], будут связаны соотношением

$$dP^{(\alpha)} = dP^{(\beta)} + \frac{2}{r} d\sigma - \frac{2\sigma}{r^2} dr, \quad (2.1.3)$$

где  $r$  – радиус поверхности натяжения.

Из совместного рассмотрения (2.1.1), (2.1.2) и (2.1.3) можно получить [206]

$$\left( \frac{d\sigma}{dr} \right)_T = \frac{\sigma}{r} \left[ 1 + \frac{\omega \cdot r}{2(\bar{\beta}v^{(\sigma)} - \rho v^{(\beta)})} \right]^{-1}, \quad (2.1.4)$$

где  $\rho = (v^{(\sigma)} - v^{(\alpha)}) / (v^{(\beta)} - v^{(\alpha)})$ .

Для частицы (дисперсная фаза) сферической формы можно получить

$$\bar{\beta}(v^{(\sigma)} - \rho v^{(\beta)}) = \delta \omega \left( 1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} \right), \quad (2.1.5)$$

где  $\delta$  – параметр Толмена. Из (2.1.4) с учетом (2.1.5) будем иметь [206]

$$\left( \frac{d\sigma}{\sigma} \right)_T = \frac{(2x^2 + 2x + 2/3) dx}{x(x^3 + 2x^2 + 2x + 2/3)}, \quad (2.1.6)$$

где  $x = r/\delta$ . После интегрирования получим

$$\sigma = A\sigma_\infty x \frac{\exp[1,6439 \operatorname{arctg}(1,2166x + 0,8775)]}{(x + 0,5575)^{0,4424} (x^2 + 1,4425x + 1,1958)^{0,2788}}, \quad (2.1.7)$$

где  $A = \exp(-1,6439 \operatorname{arctg}(\infty)) = 0,0756$ ,  $a = 0,5575$ ,  $b = 1,4425$  и  $c = 1,1958$ ,  $\sigma_\infty$  – поверхностное натяжение на плоской поверхности ( $r = \infty$ ).

После перехода к переменной  $r$  (2.1.7) будем иметь вид

$$\sigma(r) = A\sigma_\infty r \frac{\exp[1,6439 \operatorname{arctg}(1,2166r/\delta + 0,8775)]}{(r + 0,5575\delta)^{0,4424} (r^2 + 1,4425\delta r + 1,1958\delta^2)^{0,2788}}. \quad (2.1.8)$$

Это уравнение в наиболее общем виде описывает размерную зависимость поверхностного натяжения в однокомпонентной системе с положительной кривизной в изотермических условиях. Примером такой системы может являться дисперсная частица сферической формы (например, жидкая капля) произвольного (в том числе нанометрового) размера, находящаяся в матрице макроскопического размера (например, в собственном насыщенном паре) в равновесных условиях. Из (2.1.8) можно получить ряд новых уравнений по размерной зависимости поверхностного натяжения в качестве частных случаев, описывающих эту зависимость в определенных областях размеров.

Для рассмотрения этих случаев удобно представить (2.1.6) в виде

$$\left( \frac{d\sigma}{\sigma} \right)_T = \frac{dx}{x} - \frac{x^2 dx}{x^3 + 2x^2 + 2x + 2/3}. \quad (2.1.9)$$

В случае больших размеров, когда  $c_x = (2x^2 + 2x + 2/3)/x^3 \ll 1$ , будем иметь  $d\sigma/\sigma = 0$  и  $\sigma = \sigma = \text{const}$ . В случае, когда  $c_x = (2x + 2/3)/(x^3 + 2x^2) \ll 1$  в (2.1.9), получим  $\sigma = \sigma_\infty/(1 + 2/x) = \sigma_\infty/(1 + 2\delta/r)$ , которое совпадает с формулой Толмена для случая положительной кривизны [1]. В случае, когда  $c_x = 2/\left[3(x^3 + 2x^2 + 2x)\right] \ll 1$ , получим

$$\sigma = A\sigma_{\infty} \frac{r \exp[\operatorname{arctg}(r/\delta + 1)]}{(r^2 + 2\delta r + 2\delta^2)^{1/2}}, \quad (2.1.10)$$

где  $A = \exp(-\pi/2)$ .

Отметим, что это уравнение описывает зависимость поверхностного натяжения в более широком интервале размеров по сравнению с формулой Толмена, которая часто используется на практике. Для очень малых размеров, когда можно пренебречь вторым слагаемым в (2.1.9), получаем  $\frac{d\sigma}{\sigma} \approx \frac{dx}{x}$ , откуда следует формула Русанова А.И. [1, 98, 207]  $\sigma \approx Kr$ , где  $K$  – постоянная. В более широком интервале размеров по сравнению с формулой Русанова будет справедливо соотношение

$$\sigma = Kxe^{-\frac{1}{2}x^3}, \quad (2.1.11)$$

которое следует из (2.1.9) при малых значениях  $x$ , отвечающих условию  $c_x = \frac{3}{2}(x^3 + 2x^2 + 2x) \ll 1$ . Расчеты с использованием (2.1.7) для случая положительной кривизны приводят к монотонному уменьшению поверхностного натяжения дисперсной частицы сферической формы произвольного (в том числе нанометрового) размера при переходе к более малым значениям радиуса поверхности натяжения (рисунок 2.1).

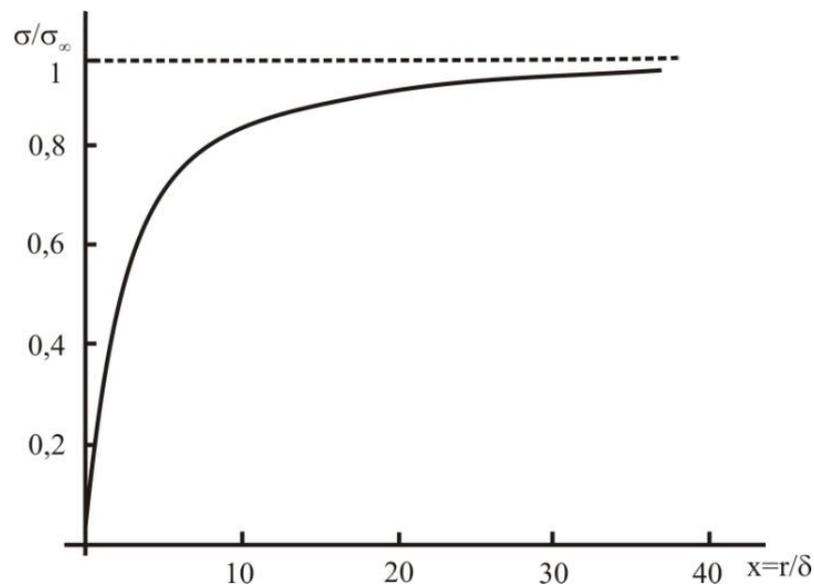


Рисунок 2.1 – Зависимость от размера поверхностного натяжения дисперсной частицы сферической формы, находящейся в матрице макроскопического размера в однокомпонентной системе с положительной кривизной

### 2.1.2. Размерная зависимость поверхностного натяжения в однокомпонентной системе с отрицательной кривизной

Рассмотрим теперь случай, когда плоская поверхность между фазами  $\alpha$  и  $\beta$  искривляется в другую сторону по сравнению со случаем, рассмотренным в предыдущем пункте [208]. Теперь дисперсной фазой является фаза  $\beta$  и находится в массивной дисперсионной среде (фаза  $\alpha$ ). Примером такой системы может служить пузырек пара сферической формы, находящейся в массивной жидкости. В качестве разделяющей поверхности выберем поверхность натяжения. Из условий равновесия в этом случае будем иметь

$$\left[ \omega + \frac{2}{r} (\bar{\alpha} v^{(\sigma)} - \bar{\rho} v^{(\alpha)}) \right] d\sigma = (\bar{\alpha} v^{(\sigma)} - \bar{\rho} v^{(\sigma)}) \frac{2\sigma}{r^2} dr, \quad (2.1.12)$$

где  $\bar{\rho} = (v^{(\sigma)} - v^{(\beta)}) / (v^{(\alpha)} - v^{(\beta)}) = 1 - \rho$ ,  $r = |r_-| > 0$ .

В рассматриваемом случае дифференциальное уравнение, описывающее зависимость поверхностного натяжения от размера в изотермических условиях, в случае отрицательной кривизны будет иметь вид

$$\left( \frac{d\sigma}{\sigma} \right)_T = - \frac{(2x^2 + 2x + 2/3) dx}{x(x^3 - 2x^2 - 2x - 2/3)}, \quad (2.1.13)$$

где  $x = r/\delta > 0$ . Это уравнение является аналогом уравнения Гиббса – Толмена – Кенига – Баффа в случае отрицательной кривизны. После интегрирования этого уравнения слева от  $\sigma(r)$  до  $\sigma_\infty$  и справа от  $x$  до  $\infty$  получим

$$\sigma = B\sigma_\infty x \frac{\exp[0,1120 \arctg(3,5727x + 1,4281)]}{\left[ (x^2 + 0,7995x + 0,2381)^{0,1201} (x - 2,7995)^{0,7599} \right]}, \quad (2.1.14)$$

где  $B = 0,8387$ . При переходе к переменной  $r$  будем иметь для размерной зависимости поверхностного натяжения в случае отрицательной кривизны будем иметь

$$\sigma = B\sigma_\infty r \frac{\exp\left[0,1120 \arctg\left(\frac{3,5727r + 1,4281\delta}{\delta}\right)\right]}{\left[ (r^2 + 0,7995\delta r + 0,2381\delta^2)^{0,1201} (r - 2,7995\delta)^{0,7599} \right]}, \quad (2.1.15)$$

где  $r$  и  $\delta$  являются положительными величинами. Анализ (2.1.15) показывает, что при  $r \rightarrow 0$  поверхностное натяжение стремится к нулю. Резкое возрастание  $\sigma(r)$  при

устремлении  $r$  к  $r^* = 2,7995\delta$  (рисунок 2.2), видимо, связано с не учетом размерной зависимости параметра Толмена.

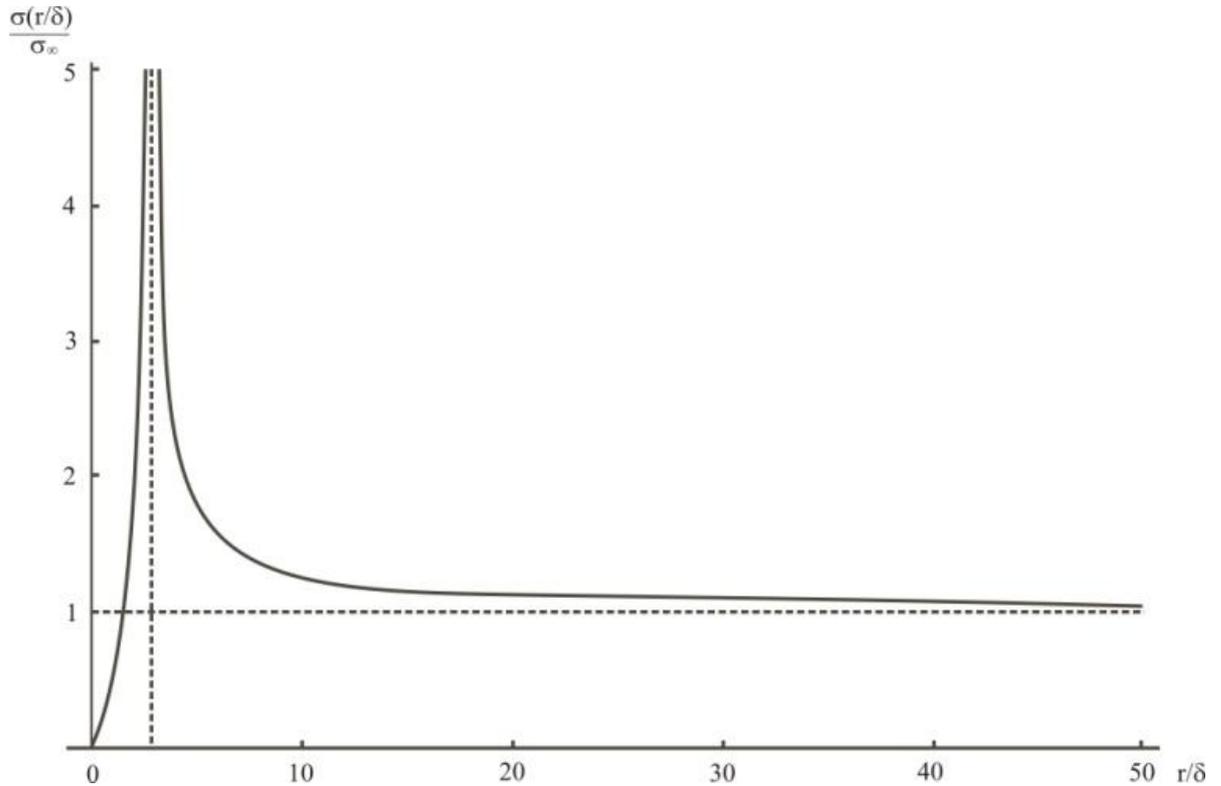


Рисунок 2.2 – Размерная зависимость поверхностного натяжения в однокомпонентной системе с отрицательной кривизной

В области размеров, где соблюдаются условие  $c_x = (2x + 2/3)(x^3 - 2x^2) \ll 1$ , из (2.1.14) и (2.1.15) следует формула Толмена для случая отрицательной кривизны

$$\sigma = \sigma_\infty / (1 - 2/x) = \sigma_\infty / (1 - 2\delta/r). \quad (2.1.16)$$

В более широком интервале размеров, по сравнению с формулой Толмена, может использоваться уравнение, которое следует из (2.1.14) при условии, когда можно пренебречь последним слагаемым в знаменателе (2.1.13) (т.е. при выполнении условия  $2/\left[3(x^3 - 2x^2 + 2x)\right] \ll 1$ ), которое имеет вид

$$\sigma = \frac{\sigma_\infty x}{\left| (x-p)^a (x-q)^{1-a} \right|}, \quad (2.1.17)$$

где  $p$  и  $q$  – корни уравнения  $x^2 - 2x - 2 = 0$ .

Анализ (2.1.15) показывает существование области линейной зависимости  $\sigma$  от  $r$  в рассматриваемом случае, которое предсказывалось в [1]. Условие, которое

необходимо для существования такого участка на зависимости  $\sigma$  от  $r$ , можно установить, если представить (2.1.13) в виде

$$\left(\frac{d\sigma}{\sigma}\right)_T = \frac{dx}{x} - \frac{x^2 dx}{x^3 - 2x^2 - 2x - 2/3}. \quad (2.1.18)$$

При очень малых значениях радиуса поверхности натяжения  $r = x\delta$ , когда можно пренебречь вторым слагаемым в (2.1.18) получаем

$$\sigma = Kr, \quad (2.1.19)$$

где  $k$  – постоянная величина.

### 2.1.3. Результаты расчётов размерной зависимости поверхностного натяжения в однокомпонентных системах с различным характером кривизны

Результаты численных расчетов [208] с использованием уравнений (2.1.7) и (2.1.14) представлены соответственно на рисунках 2.3, 2.4 и 2.5.

На рисунке 2.3 приведены экспериментальные данные полученные по испарению частиц, а теоретические расчеты на рисунках 2.3 и 2.4 выполнены с использованием значений параметра Толмена, вычисленные по соотношению  $\delta = 0,91(\nu_\alpha)^{1/3}$  [210] (цитируется из [174]), где  $\nu_\alpha$  – атомный объем. Различие экспериментальных и теоретических данных для свинца, при малых значениях радиуса кривизны ( $r < 10$  нм), которое также имело место и в работе [174], по видимому, связано с тем, что эксперимент проводился при достаточно высокой температуре ( $T = 735$  К). Нетрудно видеть, что в случае положительной кривизны поверхностное натяжение уменьшается с уменьшением размера жидких наночапель ( $\left(\frac{d\sigma}{dr}\right)_T > 0$ ).

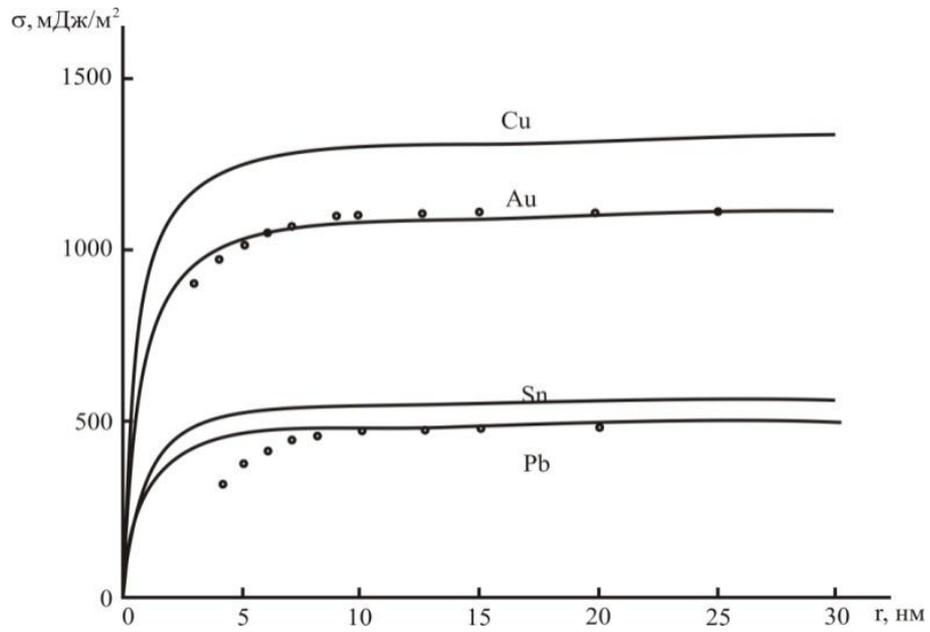


Рисунок 2.3 – Поверхностное натяжение жидких нанок капель *Cu*, *Au*, *Sn* и *Pb* при температуре плавления (сплошные – расчет, точки – эксперимент [209, 174])

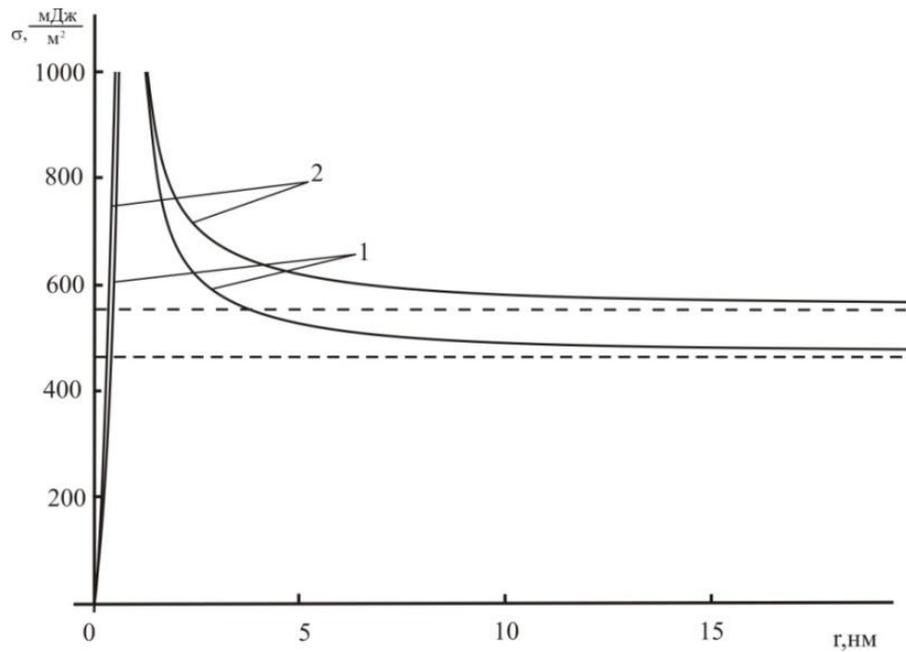


Рисунок 2.4 – Размерная зависимость поверхностного натяжения на границе пузырька сферической формы и массивной жидкости при температуре плавления для *Pb* и *Sn*

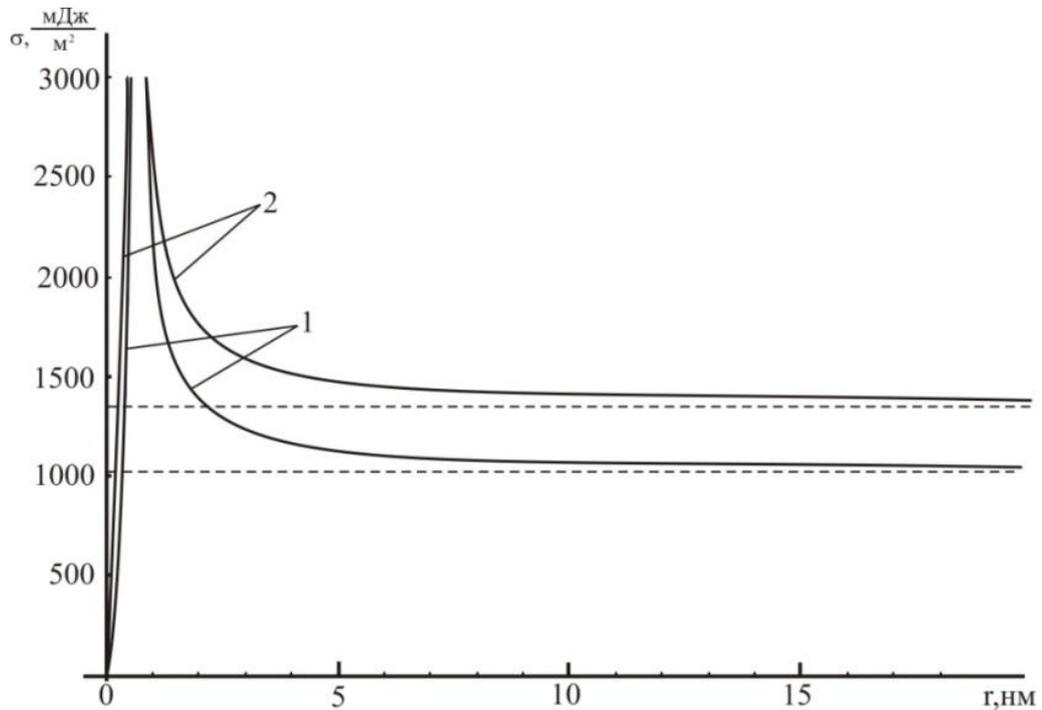


Рисунок 2.5 – Поверхностное натяжение пузырька сферической формы, находящейся в массивной жидкости в зависимости от его размера при температуре плавления для  $Au$  и  $Si$

В соответствие с данными (рисунки 2.4, 2.5), рассчитанными с использованием полученного нами соотношения (2.1.14), поверхностное натяжение на границе пузырька сферической формы и массивной жидкости с уменьшением размера пузырька сначала возрастает ( $\left(\frac{d\sigma}{dr}\right)_T < 0$ ), а затем при  $r < r^*$  убывает ( $\left(\frac{d\sigma}{dr}\right)_T > 0$ ).

Для пяти жидких алканов и воды в [211] измерено поверхностное натяжение на поверхности с отрицательной кривизной. Полученные данные при значении радиуса кривизны  $|r| = 4,3\text{ нм}$  превышают поверхностное натяжение на плоской поверхности на 5-50%. Используя формулу Толмена и найденные экспериментальные значения поверхностного натяжения в [211] были рассчитаны значения параметра Толмена. Для пентана, гептана и декана они оказались равными соответственно 1,01 нм, 0,72 нм и 0,60 нм. Для тридекана, гексадекана и воды аналогичные данные составили 0,32 нм, 0,07 нм и 0,11 нм. При этом имеются основания предполагать, что при радиусе кривизны поверхности  $|r| = 4,3\text{ нм}$ , обоснованность использования формулы Толмена вызывает сомнение. По этой причи-

не нами было использовано [207] уравнение (2.1.15) для нахождения параметра Толмена по значениям поверхностного натяжения, полученных в работе [211]. Найденные значения параметра Толмена для пентана, гептана и декана составили соответственно 0,63 нм, 0,51 нм и 0,44 нм. Нетрудно видеть, что эти величины заметно ниже по сравнению с теми, которые были получены с использованием формулы Толмена. Раньше в работе [112] было обращено внимание на завышенное значение параметра  $\delta$  для пентана. Для остальных трех жидкостей (тридекан, гексадекан и вода) значения параметра Толмена, найденные нами, составили соответственно 0,27 нм, 0,07 нм и 0,10 нм.

#### 2.1.4. Протяженность линейного участка, параметр Русанова и поверхностное натяжение на сильно искривленной поверхности с учетом характера кривизны

За последнее время значительно возрос интерес к поверхностным свойствам чрезвычайно малых объектов с искривленными поверхностями (кристаллы, капли, пузырьки), что связано с дальнейшим развитием теории нуклеации [1, 148, 164]. Существование области линейного изменения поверхностного натяжения от радиуса поверхности натяжения в области малых размеров было обосновано Русановым А.И. [98]. В работе [207] коэффициент пропорциональности в (2.1.19), являющийся параметром состояния системы, был назван параметром Русанова и были вычислены его значения для ряда веществ различной природы. Для нахождения аналитического выражения для параметра  $K$  в случае положительной кривизны запишем уравнение по размерной зависимости поверхностного натяжения (2.1.18) в виде

$$\sigma = D\sigma_{\infty}r \frac{\exp\left[D_0 \operatorname{arctg}\left(\frac{2r + \delta b}{\delta\sqrt{4c - b^2}}\right)\right]}{(r + \delta a)^{m-n} \left(r^3 + 2\delta r^2 + 2\delta^2 r + \frac{2}{3}\delta^3\right)^n}, \quad (2.1.20)$$

где  $D = \exp[-D_0 \operatorname{arctg}(\infty)]$ ,

$$D_0 = (2ac + bc - ab^2) / \left[d_0 \sqrt{4c - b^2}\right],$$

$$d_0 = a^2 - ab + c,$$

$$m = a^2/d_0,$$

$$n = (c - ab)/(2d_0).$$

Для параметра Русанова в случае положительной кривизны с использованием (2.1.20) получим

$$K_+ = \lim_{r \rightarrow 0} \frac{\sigma(r)}{r} = \frac{D_+}{\delta} \sigma_\infty, \quad (2.1.21)$$

где  $D_+ = \exp \left\{ D_0 \left[ \operatorname{arctg} \left( \frac{b}{\sqrt{4c - b^2}} \right) - \operatorname{arctg}(\infty) \right] \right\} a^{-m} c^{-n} = 0,3043$ . Аналогичное рассмотрение

для случая отрицательной кривизны [207] приводит к выражению

$$K_- = \lim_{r \rightarrow 0} \frac{\sigma(r)}{|r|} = \frac{D_-}{\delta} \sigma_\infty, \quad (2.1.22)$$

где  $D_- = 0,5074$ .

Нами проведены расчеты  $K_+$  и  $K_-$  для ряда веществ различной природы [207]. Для малых кристаллов неона, аргона, криптона и ксенона с ГЦК структурой, ограниченных сферической поверхностью, вблизи температуры плавления для  $K_+$  получены значения  $2,14 \cdot 10^{10}$ ,  $4,74 \cdot 10^{10}$  и  $4,70 \cdot 10^{10}$  (в мДж/м<sup>3</sup>) соответственно. При этом в качестве входных данных использованы для поверхностного натяжения на плоской поверхности соответственно значения 5, 14, 17 и 19 (в мДж/м<sup>2</sup>) из работы [212] и для параметра Толмена 0,071, 0,09, 0,100 и 0,123 (в нм) из работы [213]. Полученные нами данные по  $K_+$  достаточно хорошо согласуются с результатами расчетов на основе термодинамической теории возмущений [213], которые составляют соответственно для неона, аргона, криптона и ксенона  $2,7 \cdot 10^{10}$ ,  $5,8 \cdot 10^{10}$ ,  $6,6 \cdot 10^{10}$  и  $7,2 \cdot 10^{10}$  (в мДж/м<sup>3</sup>). Для случая отрицательной кривизны нами найдены для этих элементов значения  $K_-$  и они составили соответственно  $3,57 \cdot 10^{10}$ ,  $7,89 \cdot 10^{10}$ ,  $8,14 \cdot 10^{10}$  и  $7,84 \cdot 10^{10}$  (в мДж/м<sup>3</sup>). Эти результаты не могут быть сравнены с литературными данными в виду их отсутствия (они не известны автору). Нетрудно видеть, что для всех кристаллов инертных газов имеет место неравенство  $K_- > K_+$ .

В таблицах 2.1 и 2.2 приведены результаты наших расчетов параметра Русанова на сферических поверхностях с положительной и отрицательной кривизной для ряда металлов, алканов и воды. Там же указаны входные данные и их источники, которые необходимы для проведения расчетов с использованием (2.1.21) и (2.1.22).

Таблица 2.1 – Значения параметра Русанова на искривленных поверхностях жидких металлов

Me	Cu	Ag	Au	Sn	Pb
$T, K$	1356	1234	1336	505	601
$\sigma_{\infty}$ [214], (мДж/м <sup>2</sup> )	1350	910	1020	545	463
$\delta$ [85], (нм)	0,22	0,27	0,24	0,26	0,29
$K_+ \cdot 10^{-10}$ , (мДж/м <sup>3</sup> )	186,81 50 [215] ( $T=853K$ )	102,61 33 [215] ( $T=1108K$ )	129,39 40 [215] ( $T=1241K$ )	63,81	48,60 12 [215] ( $T=720K$ )
$K_- \cdot 10^{-10}$ , (мДж/м <sup>3</sup> )	311,38	171,02	215,66	106,37	81,01

Нетрудно видеть, что результаты наших расчетов  $K_+$  для жидких металлов *Ag*, *Au* и *Pb* превышают аналогичные данные, полученные по кинетике испарения [215]. Эти различия могут быть связаны, в том числе с ошибками эксперимента, которые не указаны в [215]. Они могут быть достаточно большими с учетом малости размеров жидких капель. Имеется, по-видимому, также необходимость анализа корректности учета размерных эффектов в кинетических уровнях, которые были использованы при обработке данных по скорости испарения наночастиц жидких металлов в [215]. В таблице 2.2 приведены результаты наших расчетов параметров  $K_+$  и  $K_-$  для алканов и воды, а также имеющиеся литературные данные. Там же указаны входные данные, использованные нами для расчетов.

Разница в значениях  $K_+$ , найденных нами и в работе [213] для пентана и гептана в основном связана с использованием разных значений параметра Толмена (в [213] принято  $\delta = 0,082\text{нм}$  для пентана и  $\delta = 0,075\text{нм}$  для гептана). Если воспользоваться значениями  $\delta$  из [213], наши расчеты дают  $K_+ = 5,92 \cdot 10^{10} \text{ мДж/м}^3$  и  $K_+ = 8,23 \cdot 10^{10} \text{ мДж/м}^3$  для пентана и гептана, что согласуется с данными из [213].

Таблица 2.2 – Значения параметра Русанова на искривленных поверхностях алканов в жидком состоянии и воды при  $T=293\text{K}$

Вещество	пентан	гептан	декан	тридекан	гексадекан	вода
$\sigma_\infty$ , [211] мДж/м <sup>2</sup>	16,00	20,30	23,92	26,10	27,60	72,75
$\delta$ [207], (нм)	0,63	0,51	0,44	0,27	0,07	0,10
$K_+ \cdot 10^{-10}$ мДж/м <sup>3</sup>	0,77 5,4 [213] ( $T=263\text{K}$ )	1,21 6,1 [213] ( $T=293\text{K}$ )	1,66	2,94	12,00 5,4 [216] ( $T=293\text{K}$ )	22,15 30,3[115] ( $T=300\text{K}$ )
$K_- \cdot 10^{-10}$ мДж/м <sup>3</sup>	1,29	2,02	2,76	4,90	20,00	36,92

Нами проведена оценка эффективной протяженности области линейной зависимости поверхностного натяжения от радиуса поверхности натяжения для малых частиц [207]. Подход основан на сравнении результатов расчетов с использованием формул для поверхностного натяжения (2.1.8), (2.1.15) и (2.1.19) в случаях положительной и отрицательной кривизны соответственно. Задавая значения малой величины  $c_\sigma = \left| \frac{\sigma - \sigma_L}{\sigma} \right|$ , где  $\sigma$  рассчитывается по формулам (2.1.8) или (2.1.15), а  $\sigma_L$  – по формуле (2.1.19), (например,  $c_\sigma \approx 0,1$ ,  $c_\sigma \approx 0,01$  и др.), можно находить значение расстояния  $\Delta x = \Delta r / \delta$  (соответственно и  $\Delta r$ ), при котором достигается такое различие в значениях  $\sigma$  и  $\sigma_L$ . Полученные таким образом значения эффективной протяженности линейного участка на кривой  $\sigma(r)$  в зависимости от вели-

чины  $c_\sigma$  приведены на рисунке 2.6. С увеличением значений  $c_\sigma$ , как и должно быть, увеличивается искомая протяженность этого участка. Из полученных данных следует, что область линейного изменения поверхностного натяжения с радиусом поверхности натяжения достаточно мала.

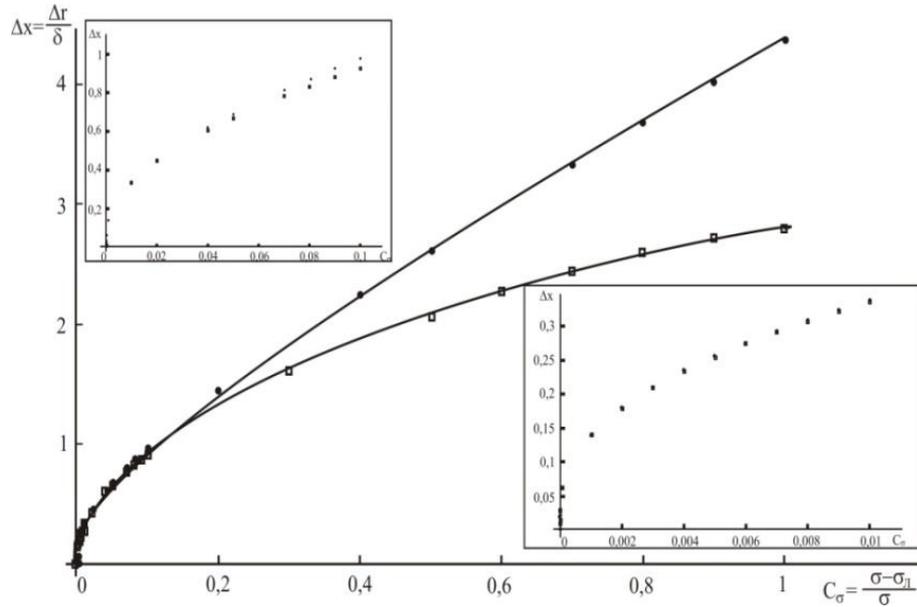


Рисунок 2.6 – Зависимость эффективной протяженности линейного участка на кривой  $\sigma(x)$  от величины  $c_\sigma = (\sigma - \sigma_L)/\sigma$ , ( $\sigma$  находится с использованием (2.1.8) и (2.1.15),  $\sigma_L$  рассчитывается на основе формулы  $\sigma_L = Kr$ , где  $K_+$  и  $K_-$  выражаются соотношениями (2.1.21) и (2.1.22), ●, □ – для поверхностей с положительной и отрицательной кривизной)

## 2.2. Размерная зависимость поверхностного натяжения однокомпонентных наночастиц сферической формы на границе с паром в изобарических условиях

### 2.2.1. Размерная зависимость поверхностного натяжения жидких наночапель на границе с паром с учетом влияния размерного фактора на температуру равновесия

В литературе наибольшее внимание уделяется установлению зависимости поверхностного натяжения от размера в изотермических условиях (см. например [1, 206, 208]). Между тем, с изменением размера дисперсной частицы (фаза  $\alpha$ ), находящейся в дисперсионной среде (фаза  $\beta$ ) в равновесных условиях (например,

жидкая капля в собственном насыщенном паре) меняются значения основных параметров состояния системы (в однокомпонентной системе температура равновесия  $T$  и давления в сосуществующих фазах  $P^{(\alpha)}$  и  $P^{(\beta)}$ ). При этом во многих случаях вызывает интерес, в частности, влияние кривизны поверхности на температуру равновесия фаз. Для однокомпонентной системы жидкость–пар влияние размера на давление в жидкой фазе  $P^{(\alpha)}(r)$  выражена во много раз сильнее, чем для пара  $P^{(\beta)}$  [1]. По этой причине рассмотрим влияние размера на поверхностное натяжение дисперсной частицы сферической формы в жидком состоянии, находящейся в паровой фазе макроскопического размера при условии постоянства давления в паре ( $P^{(\beta)} = const$ ) [217]. При этом будем учитывать влияние размера дисперсной частицы на температуру равновесия в системе.

Из исходных соотношений (2.1.1), (2.1.2) и (2.1.3) можно найти следующие уравнения

$$\left(\frac{dT}{dr}\right)_{P^{(\beta)}} = \frac{2\sigma v^{(\alpha)}}{r^2(S^{(\beta)} - S^{(\alpha)})} \left[ 1 - \left(\frac{d \ln \sigma}{d \ln r}\right)_{P^{(\beta)}} \right]. \quad (2.2.1)$$

$$\frac{1}{\sigma} \left(\frac{d\sigma}{dr}\right)_{P^{(\beta)}} = \frac{\frac{2}{r^2} [(\bar{\beta} v^{(\sigma)} - \rho_v v^{(\beta)}) + v^{(\alpha)} (\rho_v - \rho_s)]}{\omega + \frac{2}{r} [\bar{\beta} v^{(\sigma)} - \rho_v v^{(\beta)} + v^{(\alpha)} (\rho_v - \rho_s)]}, \quad (2.2.2)$$

где  $r$  – радиус поверхности натяжения,

$$\rho_v = (v^{(\sigma)} - v^{(\alpha)}) / (v^{(\beta)} - v^{(\alpha)}),$$

$$\rho_s = (S^{(\sigma)} - S^{(\alpha)}) / (S^{(\beta)} - S^{(\alpha)}),$$

$\bar{\beta}$  выражается в виде (2.1.5).

Дифференциальное уравнение, которое описывает зависимость поверхностного натяжения от размера, можно получить при условии  $P^{(\beta)} = const$ . Оно будет аналогом уравнения Гиббса-Толмена-Кёнига-Баффа [1], справедливого в изотермических условиях. Для интегрирования (2.2.2) необходимо знать зависимость от радиуса поверхности натяжения безразмерной величины  $\frac{v^{(\alpha)}}{\bar{v}} (\rho_v - \rho_s)$ , где  $\bar{v} = \omega \delta$ . При рассмотрении равновесия двух макроскопических фаз ( $\alpha, \beta$ ), разделенных плоской поверхностью ( $r = \infty$ ) из соотношений (2.1.1), (2.1.2) и (2.1.3) следует

$$\omega_{\infty} \frac{d\sigma_{\infty}}{dT} = (s_{\infty}^{(\beta)} - s_{\infty}^{(\alpha)})_{\infty} \left( \frac{v_{\infty}^{(\sigma)} - v_{\infty}^{(\alpha)}}{v_{\infty}^{(\beta)} - v_{\infty}^{(\alpha)}} - \frac{s_{\infty}^{(\sigma)} - s_{\infty}^{(\alpha)}}{s_{\infty}^{(\beta)} - s_{\infty}^{(\alpha)}} \right). \quad (2.2.3)$$

В первом приближении для разности относительных величин, фигурирующих в (2.2.2), можно принять

$$\rho_v - \rho_s = \frac{v^{(\sigma)} - v^{(\alpha)}}{v^{(\beta)} - v^{(\alpha)}} - \frac{s^{(\sigma)} - s^{(\alpha)}}{s^{(\beta)} - s^{(\alpha)}} \approx \frac{v_{\infty}^{(\sigma)} - v_{\infty}^{(\alpha)}}{v_{\infty}^{(\beta)} - v_{\infty}^{(\alpha)}} - \frac{s_{\infty}^{(\sigma)} - s_{\infty}^{(\alpha)}}{s_{\infty}^{(\beta)} - s_{\infty}^{(\alpha)}}. \quad (2.2.4)$$

Можно также допустить приближение  $\frac{v^{(\alpha)}(r)}{\bar{v}(r)} \approx \frac{v_{\infty}^{(\alpha)}}{v_{\infty}}$ , где  $v_{\infty} = \omega_{\infty} \delta$ . С учетом изложенного выше, перепишем (2.2.2) в виде

$$\frac{1}{\sigma} \left( \frac{d\sigma}{dr} \right)_{P^{(\beta)}} = \frac{\frac{2\delta}{r^2} \left( 1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} + \frac{\Delta\delta}{\delta} \right)}{1 + \frac{2}{r} \left( 1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} + \frac{\Delta\delta}{\delta} \right)}, \quad (2.2.5)$$

где  $\Delta\delta = \frac{v_{\infty}^{(\alpha)}}{s_{\infty}^{(\beta)} - s_{\infty}^{(\alpha)}} \frac{d\sigma_{\infty}}{dT}$ .

Вводя безразмерные величины  $d = 1 + \frac{\Delta\delta}{\delta}$  и  $x = r/\delta$ , последнее можно привести к виду

$$\left( \frac{d\sigma}{\sigma} \right)_{P^{(\beta)}} = \frac{2dx^2 + 2x + 2/3}{x(x^3 + 2dx^2 + 2x + 2/3)} dx. \quad (2.2.6)$$

Это уравнение может быть проинтегрировано также, как это делалось выше, для различных областей размеров. Это удобно сделать, приводя (2.2.6) к виду

$$\left( \frac{d\sigma}{\sigma} \right)_{P^{(\beta)}} = \frac{dx}{x} - \frac{x^2 dx}{x^3 + 2dx^2 + 2x + 2/3}. \quad (2.2.7)$$

Рассмотрим ряд частных случаев, вытекающих из этого соотношения. При этом будем иметь в виду, что величина  $d$  в (2.2.7), в общем случае, может иметь любой знак. Для случая, когда рассматривается жидкая нанокля, находящаяся в собственном паре в равновесном состоянии, величина  $d = 1 + \frac{\Delta\delta}{\delta}$  может иметь отрицательный знак. Это связано с тем, что для жидкостей на границе с паром при температурах, далеких от критической температуры  $\frac{d\sigma_{\infty}}{dT} < 0$ , что может привести к неравенствам  $\frac{\Delta\delta}{\delta} < 0$ ,  $d < 0$ . Об этом свидетельствуют данные наших расчетов,

приведенные в таблице 2.3. При этом для  $\frac{\Delta\delta}{\delta}$  использовано соотношение

$$\frac{\Delta\delta}{\delta} = \frac{(v_{\infty}^{(ж)})^{2/3} \cdot \bar{T}_{кип}}{\xi \cdot \Delta H_{исп}} \frac{d\sigma_{\infty}}{dT},$$

которое следует из определения  $\frac{\Delta\delta}{\delta}$  с учетом соотношения

$\delta = \xi (v_{\infty}^{(ж)})^{1/3}$  [218], где  $\xi$  – коэффициент, зависящий от структуры предплавления.

Таблица 2.3 – Значения  $\frac{\Delta\delta}{\delta}$  и  $d$  для жидких металлов при температуре плавления и входные данные для их расчета.

Me	$\xi \cdot 10^{10}$	$\bar{v}^{(ж)}$ , см <sup>3</sup>	$\Delta H_{исп} \cdot 10^7$ , эрг/см <sup>2</sup>	$T_{кип}$ , К	$\frac{d\sigma_{\infty}}{dT}$ , эрг/(см <sup>2</sup> К)	$\frac{\Delta\delta}{\delta}$	$d$
Li	6,4	13,42	134686,00	1643	-0,150	-1,615	-0,615
Na	6,4	24,28	89037,60	1155,9	-0,090	-1,701	-0,701
K	6,4	47,68	79000,00	1033	-0,070	-1,881	-0,881
Rb	6,4	58,82	69205,00	961	-0,053	-1,739	-0,739
Cs	6,4	72,23	65899,58	978	-0,045	-1,810	-0,810
Sn	6,4	17,18	230125,52	2543	-0,0160	-1,839	-0,839
Pb	7,0	19,10	170962,34	1998	-0,110	-1,312	-0,312
In	6,4	16,13	219665,00	2273	-0,120	-1,238	-0,238
Cu	7,0	7,90	304364,00	2873	-0,210	-1,124	-0,124
Ag	7,0	11,52	255062,00	2436	-0,210	-1,461	-0,461
Au	7,0	11,43	330962,34	3239	-0,190	-1,348	-0,348
Ni	7,0	7,49	353514,64	3273	-0,390	-1,974	-0,974
W	6,4	11,04	823849,37	6203	-0,210	-1,225	-0,225
Mo	6,4	10,27	630233,47	5073	-0,200	-1,189	-0,189

Рассмотрим ряд частных случаев, относящихся к разным размерам дисперсной частицы.

1. Квазиплоская поверхность (очень малая кривизна или очень большой радиус кривизны).

В таком случае можно принять условие  $c_x = 2(dx^2 + x + 1/3)/x^3 \ll 1$  и из (2.2.7) будем иметь  $\left(\frac{d\sigma}{\sigma}\right)_{p(\beta)} = 0$ ,  $\sigma = \sigma_\infty = const$ . В такой области размерный эффект поверхностного натяжения отсутствует.

2. Область, где можно принять условие  $c_x = 2x^{-2}(x + 1/3)(x + 2d)^{-1} \ll 1$ .

Из (2.2.7) следует в этом случае

$$\sigma = \sigma_\infty / \left(1 + \frac{2\delta_p}{r}\right), \quad (2.2.8)$$

где  $\Delta\delta_p = \delta \left(1 + \frac{\Delta\delta}{\delta}\right)$ .

3. Область, где имеет место неравенство  $2(x^2 + 2dx + 2)/(3x) \ll 1$ .

Зависимость от размера поверхностного натяжения дисперсной частицы, находящейся в равновесии с собственным насыщенным паром в этом случае, как следует из (2.2.7), описывается выражением

$$\sigma = B_0 \sigma_\infty \frac{r \exp \left[ \frac{d}{\sqrt{2-d^2}} \operatorname{arctg} \left( \frac{r+\delta d}{\delta \sqrt{2-d^2}} \right) \right]}{\left| (r^2 + 2d\delta r + 2\delta^2)^{1/2} \right|}, \quad (2.2.9)$$

где  $B_0 = \exp \left[ -\frac{d}{\sqrt{2-d^2}} \operatorname{arctg}(\infty) \right]$ .

4. При малых размерах дисперсной частицы, когда выполняется условие  $(x^3 + 2dx^2 + 2x \ll 2/3)$ .

В этом случае имеем из (2.2.7)

$$\sigma = Kr \left[ 1 - \frac{1}{2} \left( \frac{r}{\delta} \right)^3 \right], \quad (2.2.10)$$

где  $K = \lim_{r \rightarrow 0} (\sigma/r)$ .

5. Область очень больших искривлений поверхности (очень малых частиц), где второе слагаемое в правой части (2.2.7) равно нулю.

В этой области имеем  $\sigma = Kr$ , откуда можно сделать заключение о том, что линейная зависимость поверхностного натяжения от радиуса поверхности натяжения имеет место и в случае постоянства давления в матрице. Такой вывод был сделан в работе [1] и он подтверждается нашими результатами.

Интегрирование (2.2.7) на всем интервале размеров позволяет получить следующее уравнение для размерной зависимости поверхностного натяжения в изобарических условиях

$$\sigma(r) = A_p \sigma_\infty r \frac{\exp \left[ A_{p_0} \operatorname{arctg} \left( \frac{2r + \delta b}{\delta \sqrt{4c - b^2}} \right) \right]}{(r + \delta a)^{n_0} \left( r^3 + 2d\delta r^2 + 2\delta^2 r + \frac{2}{3} \delta^3 \right)^n}, \quad (2.2.11)$$

где  $A_p = \exp[-A_{p_0} \operatorname{arctg}(\infty)]$ ,

$$A_{p_0} = (2ac + bc - ab^2) / \left[ (a^2 - ab + c) \sqrt{4c - b^2} \right],$$

$$n_0 = m - n, \quad m = a^2 / \left[ (a^2 - ab + c) \right],$$

$$n = (c - ab) / \left[ 2(a^2 - ab + c) \right].$$

При этом величины  $a$ ,  $b$  и  $c$  связаны соотношениями  $a + b = 2d$ ,  $c + ab = 2$ ,  $ac = 2/3$ .

При весьма малых значениях радиуса поверхности натяжения из (2.2.11) для  $K = \lim_{r \rightarrow 0} (\sigma/r)$  имеем

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{\sigma}{r} = K = \exp[-A_{p_0} \operatorname{arctg}(\infty)] \frac{\exp \left[ A_{p_0} \operatorname{arctg} \left( \frac{\delta}{\sqrt{4c - b^2}} \right) \right]}{a^m c^n} \frac{\sigma_\infty}{\delta}, \quad (2.2.12)$$

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{\sigma}{r} = K = B_{P^{(\beta)}} \frac{\sigma_\infty}{\delta}, \quad (2.2.13)$$

где

$$B_{P^{(\beta)}} = \exp \left\{ A_{p_0} \left[ \operatorname{arctg} \left( \frac{\delta}{\sqrt{4c - b^2}} \right) - \operatorname{arctg}[\infty] \right] \right\} / (a^m c^n). \quad (2.2.14)$$

В отличие от изотермического процесса, значения  $K$  в рассматриваемом случае ( $P^{(\beta)} = \text{const}$ ,  $T \neq \text{const}$ ), кроме параметра  $\delta$ , зависят также

$$\text{от } \Delta\delta = \frac{v_\infty^{(\alpha)} T_\infty}{\Delta H_\infty^{(\alpha \rightarrow \beta)}} \left( \frac{d\sigma}{dT} \right)_{P^{(\beta)}}.$$

Анализ уравнения (2.2.11) показывают, что на характер зависимости  $\sigma(r)/\sigma_\infty$  от  $r/\delta$  при постоянстве давления в паровой фазе, в которой находится дисперсная частица в равновесном состоянии, влияют значения величины  $d$ . Так, при  $d > 0$

расчеты с использованием (2.2.11) приводят к монотонной зависимости поверхностного натяжения от размера дисперсной частицы (рисунок 2.7, кривые 1 и 2). При значениях  $d$ , находящихся в интервале от нуля до  $d^* = -1,5533$ , имеет место возрастание поверхностного натяжения в области больших радиусов поверхности натяжения и уменьшение в области малых радиусов. Это приводит к тому, что на кривой, описывающей зависимость  $\sigma(x)/\sigma_\infty$  от  $r/\delta$ , имеется максимум (рисунок 2.7, кривые 3 и 4). При отрицательных значениях  $d$ , больших по модулю  $d^*$ , решение дифференциального уравнения (2.2.7) в виде (2.2.11) теряет силу. Наши расчеты показывают, что для жидких металлов значения  $d$  находятся в интервале  $[0, d^*]$  (см. таблицу 2.3), что приводит к немонотонной зависимости поверхностного натяжения от радиуса поверхности натяжения. Для иллюстрации результатов расчетов на рисунке 2.8 приведены данные для трех щелочных металлов ( $Li$ ,  $Na$ ,  $K$ ). Напомним, что в изотермических условиях имело место монотонное уменьшение поверхностного натяжения жидких наночастиц металлов на границе с паром с уменьшением радиуса поверхности натяжения (рисунок 2.1).

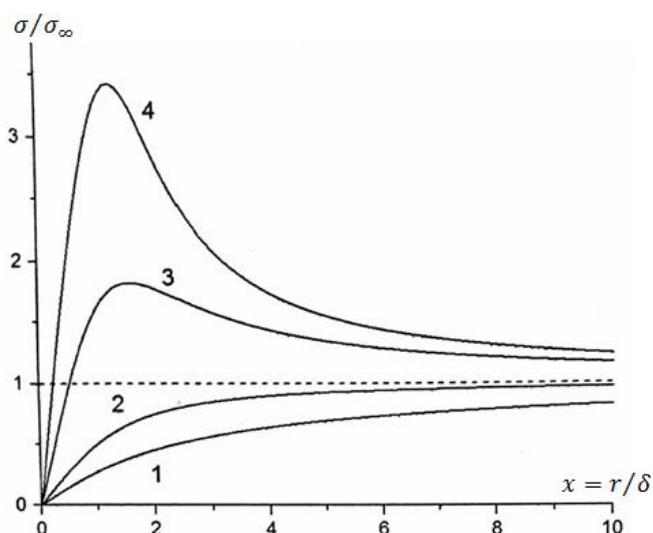


Рисунок 2.7 – Размерная зависимость поверхностного натяжения наночастицы сферической формы на границе с насыщенным паром при различных значениях параметра  $d$  (1 –  $d = 1$ , 2 –  $d = 0,1$ , 3 –  $d = -0,75$ , 4 –  $d = -1$ )

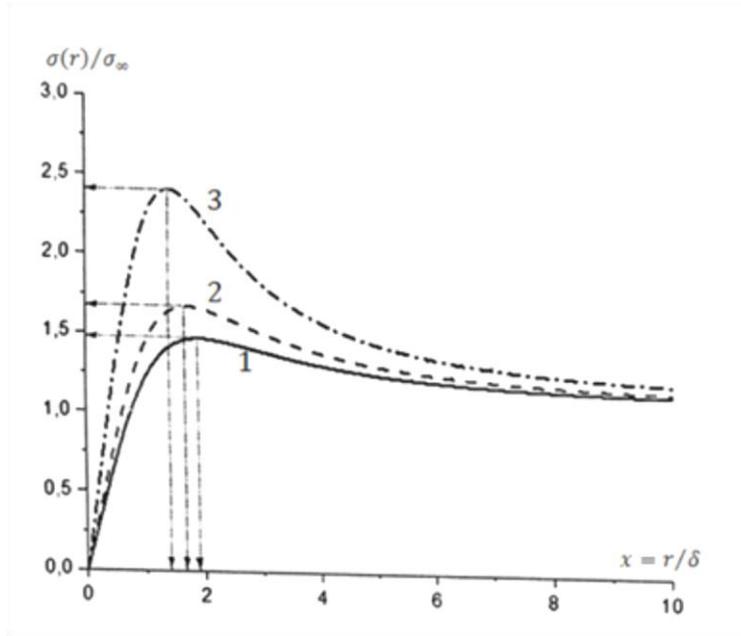


Рисунок 2.8 – Размерная зависимость поверхностного натяжения жидких наночастиц сферической формы на границе с собственным насыщенным паром (1 –  $Li$ , 2 –  $Na$ , 3 –  $K$ ). Расчет по формуле (2.2.11) с входными данными, приведенными в таблице 2.1

### 2.2.2. Размерная зависимость поверхностного натяжения твердой наночастицы сферической формы на границе с паром

Представим дифференциальное уравнение (2.2.7) в следующем виде

$$\left(\frac{d\sigma}{\sigma}\right)_{p(\beta)} = \frac{dx}{x} - \frac{x^2 dx}{(x+a)(x^2+bx+c)}, \quad (2.2.15)$$

где  $a + b = 2d$ ,  $ab + c = 2$ ,  $ac = 2/3$ . Решение этого уравнения в виде (2.2.11) соответствует случаю, когда  $4c > b^2$ . Значения  $a$ ,  $b$  и  $c$  зависят от величины  $d$ , которая для жидких металлов имеет отрицательный знак (см. таблицу 2.3). При этом для случая, когда величина  $d$  по модулю больше  $|d^*|$  имеет место неравенство  $4c < b^2$ . В этом случае решение (2.2.15) имеет вид

$$\sigma = \frac{\sigma_\infty r}{(|r+a\delta|)^m (|r^2+b\delta r+\delta^2 c|)^n} \left( \frac{2r+b\delta - \delta\sqrt{b^2-4c}}{2r+b\delta + \delta\sqrt{b^2-4c}} \right)^{\frac{1}{\delta}}, \quad (2.2.16)$$

где  $m + 2n = 1$ ,

$$m = a^2 / (a^2 - ab + c),$$

$$\bar{\xi} = \frac{1}{2\sqrt{b^2-4c}} \frac{2ac+cb-ab^2}{a^2-ab+c}.$$

Расчеты показывают, что в случае, когда фаза  $\alpha$  находится в твердом состоянии, отрицательная по знаку величина  $d$  имеет довольно большие значения по модулю. Так, при температуре плавления для олова, свинца и индия величина  $d$ , по нашим расчетам, имеет соответственно значения  $\bar{d}_{\infty Sn}^{(ТВ)} = -21,58$ ,  $\bar{d}_{\infty Pb}^{(ТВ)} = -16,50$  и  $\bar{d}_{\infty In}^{(ТВ)} = -15,77$ . Это связано с довольно резким возрастанием по абсолютной величине температурного коэффициента поверхностного натяжения вблизи температуры плавления [174].

Для температурного коэффициента поверхностного натяжения металлов в [174] приводятся средние значения для всех металлов  $\frac{d\sigma}{dT} \approx -(0,3 - 0,4) \text{ мДж/м}^2\text{К}$  при  $T \leq (0,85 - 0,90)T_{\text{пл}}$  и  $\frac{d\sigma}{dT} \approx -(1,5 - 2,0) \text{ мДж/м}^2\text{К}$  в области температур  $T = (0,9 - 1)T_{\text{пл}}$  [174]. Такие данные, в свою очередь, приводят к значениям  $d$  в твердом состоянии, заметно превышающим аналогичные данные для жидких металлов. На рисунке 2.9 приведены результаты наших расчетов по размерной зависимости поверхностного натяжения твердой наночастицы сферической формы олова, находящейся в собственном паре в равновесном состоянии. Нетрудно видеть, что с уменьшением приведенного радиуса поверхностного натяжения ( $x = r/\delta$ ) от больших значений до  $x_0$  имеет место возрастание относительного значения поверхностного натяжения ( $\sigma/\sigma_{\infty}$ ). При значениях  $x < x_0$  наблюдается уменьшение поверхностного натяжения с уменьшением размера дисперсной частицы. Наличие разрыва на этом графике при  $x = x_0$ , видимо, связано с принятием условия о независимости параметра Толмена от размера.

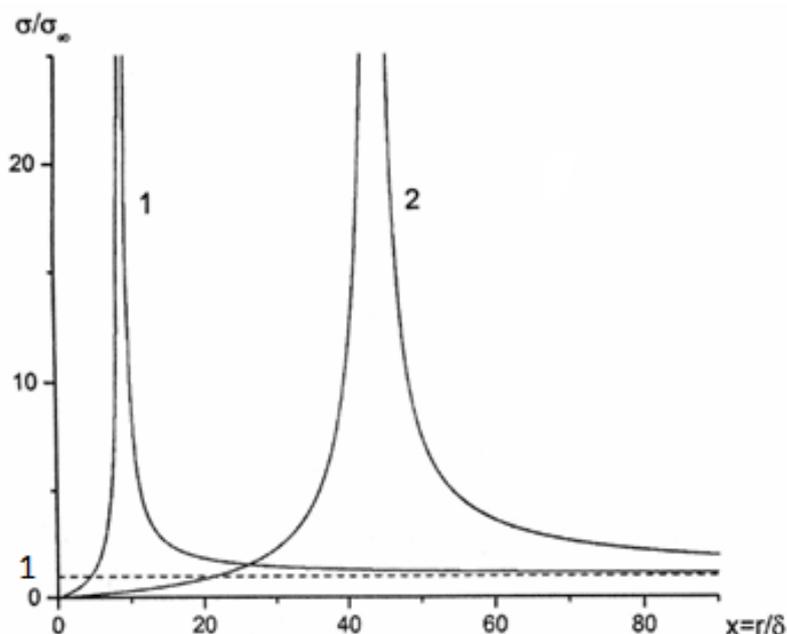


Рисунок 2.9 – Размерная зависимость поверхностного натяжения твердой наночастицы сферической формы олова, находящейся в собственном паре в равновесном состоянии, от радиуса поверхности натяжения в безразмерных координатах (расчет по формуле (2.2.16), 1 –  $T = 404 \text{ K}$ ,  $d = -4,59$ ; 2 –  $T = 505 \text{ K}$ ,  $d = -21,58$ )

### **2.3. Температурный коэффициент поверхностного натяжения однокомпонентной наночастицы сферической формы, находящейся в матрице в равновесном состоянии**

#### **2.3.1. Температурный коэффициент поверхностного натяжения наночастицы, находящейся в паре, при различных физических условиях**

В настоящее время, в отличие от плоской поверхности жидкости [219], практически не изучена зависимость поверхностного натяжения жидкой нанокapли от температуры. В классической теории гомогенной нуклеации, как известно, поверхностное натяжение, входящее в выражение для работы образования зародыша, традиционно принимают не зависящим от температуры и размера (относят к точке равновесного фазового перехода в макроскопической системе) [220]. Знание температурного коэффициента поверхностного натяжения на искривленных

границах, в свою очередь, открывает новые возможности для получения важной информации по особенностям фазовых переходов, энтропии и составе поверхностного слоя дисперсных частиц (в том числе наночастиц) [1].

На данном этапе, с учетом трудностей, связанных с экспериментальным измерением температурного коэффициента поверхностного натяжения наночастиц в зависимости от их размера, целесообразно нахождение обоснованных соотношений, удобных на практике для расчета этой величины в рамках термодинамики поверхностных явлений [1]. Решение задачи по размерной зависимости температурного коэффициента поверхностного натяжения сферических наночастиц с использованием гиббсовского подхода рассматривается ниже для случаев двух- и трехфазного равновесия [221].

Из соотношений (2.1.1), (2.1.2) и (2.1.3) можно получить следующие уравнения

$$m \left( \frac{d\sigma}{dT} \right)^* dT + \delta \left( 1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} \right) \frac{2\sigma}{r^2} dr = \left[ 1 + \frac{2\delta}{r} \left( 1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} \right) \right] d\sigma, \quad (2.3.1)$$

$$\begin{aligned} \frac{m(v^{(\beta)} - v^{(\alpha)})}{S^{(\beta)} - S^{(\alpha)}} \left( \frac{d\sigma}{dT} \right)^* dP^{(\beta)} + \delta \left[ \left( 1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} \right) + \frac{m \cdot v^{(\alpha)}}{\delta(S^{(\beta)} - S^{(\alpha)})} \left( \frac{d\sigma}{dT} \right)^* \right] \frac{2\sigma}{r^2} dr = \\ = \left\{ 1 + \frac{2\delta}{r} \left[ \left( 1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} \right) + \frac{m \cdot v^{(\alpha)}}{\delta(S^{(\beta)} - S^{(\alpha)})} \left( \frac{d\sigma}{dT} \right)^* \right] \right\} d\sigma \end{aligned}, \quad (2.3.2)$$

где

$$\omega^* \left( \frac{d\sigma}{dT} \right)^* = \left[ (S^{(\beta)} - S^{(\alpha)}) \frac{v^{(\sigma)} - v^{(\alpha)}}{v^{(\beta)} - v^{(\alpha)}} - (S^{(\sigma)} - S^{(\alpha)}) \right], \quad (2.3.3)$$

$$m = \omega^* / \omega.$$

Из (2.3.1) при условии  $r = const$  получаем

$$\left( \frac{d\sigma}{dT} \right)_r = m \left( \frac{d\sigma}{dT} \right)^* \left[ 1 + \frac{2\delta}{r} \left( 1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} \right) \right]^{-1}. \quad (2.3.4)$$

При  $r \rightarrow \infty$  имеем  $(d\sigma/dT)^* \approx (d\sigma/dT)_\infty$ . Для границы двух макроскопических фаз ( $\alpha$ ,  $\beta$ ), разделенных плоской поверхностью, температурный коэффициент поверхностного натяжения выражается в виде [1]

$$\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_{\infty} = \omega_{\infty}^{-1} \left[ (S^{(\beta)} - S^{(\alpha)}) \frac{\nu^{(\sigma)} - \nu^{(\alpha)}}{\nu^{(\beta)} - \nu^{(\alpha)}} - (S^{(\sigma)} - S^{(\alpha)}) \right], \quad (2.3.5)$$

что по виду точно совпадает с (2.3.3).

Если, полагать, что  $(d\sigma/dT)^* \approx (d\sigma/dT)_{\infty}$  и учесть отрицательный знак  $(d\sigma/dT)_{\infty}$  на плоской границе жидкость – пар [219], то можно сделать вывод о том, что  $(d\sigma/dT)_r$  для сферических наночапель будет иметь место отрицательное значение на всем интервале изменения размера наночастицы в условиях двухфазного равновесия.

В случае, когда давление в паровой фазе в условиях двухфазного равновесия имеет постоянное значение, из (2.3.2) и (2.3.3) получаем

$$\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_{P^{(\beta)}} = \left(\frac{d\sigma}{dT}\right)^* + \frac{S^{(\beta)} - S^{(\alpha)}}{\nu^{(\alpha)}} \delta \left( 1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} \right), \quad (2.3.6)$$

где  $(d\sigma/dT)^*$  выражается в виде (2.3.3). При получении (2.3.6) использовано выражение

$$\bar{\beta} = \frac{\delta\omega}{\nu^{(\sigma)}} \left( 1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} \right) + \left( \frac{\nu^{(\sigma)} - \nu^{(\alpha)}}{\nu^{(\beta)} - \nu^{(\alpha)}} \right) \frac{\nu^{(\beta)}}{\nu^{(\sigma)}}. \quad (2.3.7)$$

Температурный коэффициент поверхностного натяжения дисперсной частицы может быть выражен также через размерный коэффициент температуры двухфазного равновесия  $(dT/dr)_{P^{(\beta)}}$  и поверхностное натяжение  $\sigma_{P^{(\beta)}}$  при условии  $P^{(\beta)} = const$  в виде

$$\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_{P^{(\beta)}} = \left(\frac{d\sigma}{dT}\right)^* + \frac{2\sigma_{P^{(\beta)}}}{r^2} \cdot \frac{\delta \left( 1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} \right)}{1 + \frac{2\delta}{r} \left[ 1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} + \frac{\nu^{(\alpha)}}{\delta(S^{(\beta)} - S^{(\alpha)})} \left(\frac{d\sigma}{dT}\right)^* \right]} \cdot \left(\frac{dT}{dr}\right)_{P^{(\beta)}}^{-1}. \quad (2.3.8)$$

Величина  $(dT/dr)_{P^{(\beta)}}$  в (2.3.8), найденная из тех же исходных уравнений, описывается соотношением

$$\left(\frac{dT}{dr}\right)_{P^{(\beta)}} = \frac{\nu^{(\alpha)}}{S^{(\beta)} - S^{(\alpha)}} \frac{2\sigma_{P^{(\beta)}}}{r^2} \left\{ 1 + \frac{2\delta}{r} \left[ 1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} + \frac{\nu^{(\alpha)}}{\delta(S^{(\beta)} - S^{(\alpha)})} \left(\frac{d\sigma}{dT}\right)^* \right] \right\}^{-1}. \quad (2.3.9)$$

### 2.3.2. Размерная зависимость температурного коэффициента поверхностного натяжения в условиях трехфазного равновесия

Найдем зависимость  $\frac{d\sigma}{dT}$  от  $r$  при постоянстве радиуса кривизны на искривленной границе твердое тело (фаза  $\alpha$ ) – пар (фаза  $\beta$ ) в присутствии макроскопической жидкой фазы (фаза  $\gamma$ ). Для этих целей воспользуемся соотношением (2.3.2) и выражением

$$(S^{(\beta)} - S^{(\gamma)})dT - (v^{(\beta)} - v^{(\gamma)})dP^{(\beta)} = 0. \quad (2.3.10)$$

В этом случае изменение температуры производится с сохранением трехфазного равновесия, что является другим физическим условием процесса по сравнению с рассмотренным выше двухфазным равновесием. В результате будем иметь

$$\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_r = \frac{A_+ \left(\frac{d\sigma}{dT}\right)^*}{1 + \frac{2\delta}{r} \left[ 1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} + \frac{v^{(\alpha)}}{(S^{(\beta)} - S^{(\alpha)})\delta} \left(\frac{d\sigma}{dT}\right)^* \right]}, \quad (2.3.11)$$

где  $A_+ = \frac{v^{(\beta)} - v^{(\alpha)}}{v^{(\beta)} - v^{(\gamma)}} \cdot \frac{S^{(\beta)} - S^{(\gamma)}}{S^{(\beta)} - S^{(\alpha)}}$ ,  $(d\sigma/dT)^*$  выражается в виде (2.7.5). Обратим внимание на отличие (2.3.11) от (2.3.4).

В условиях трехфазного равновесия, как следует из условий равновесия, получаем:

$$\frac{d\sigma}{dT} = \left(\frac{d\sigma}{dT}\right)^* + (1 - A_+) \frac{S^{(\beta)} - S^{(\alpha)}}{v^{(\alpha)}} \delta \left( 1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} \right), \quad (2.3.12)$$

$$\frac{d\sigma}{dT} = \left(\frac{d\sigma}{dT}\right)^* + \frac{2\sigma}{r^2} \cdot \frac{\delta \left( 1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} \right)}{1 + \frac{2\delta}{r} \left[ 1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} + \frac{1}{(1 - A_+)} \frac{v^{(\alpha)}}{\delta(S^{(\beta)} - S^{(\alpha)})} \left(\frac{d\sigma}{dT}\right)^* \right]} \cdot \left(\frac{dT}{dr}\right)^{-1}, \quad (2.3.13)$$

$$\frac{dT}{dr} = \frac{1}{(1 - A_+)} \frac{v^{(\alpha)}}{S^{(\beta)} - S^{(\alpha)}} \frac{2\sigma}{r^2} \left\{ 1 + \frac{2\delta}{r} \left[ 1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} + \frac{1}{(1 - A_+)} \frac{v^{(\alpha)}}{\delta(S^{(\beta)} - S^{(\alpha)})} \left(\frac{d\sigma}{dT}\right)^* \right] \right\}, \quad (2.7.14)$$

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = \frac{\frac{2\delta}{r^2} \left[ 1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} + \frac{1}{(1-A_+)} \frac{\nu^{(\alpha)}}{\delta(S^{(\beta)} - S^{(\alpha)})} \left( \frac{d\sigma}{dT} \right)^* \right] dr}{1 + \frac{2\delta}{r} \left[ 1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} + \frac{1}{(1-A_+)} \frac{\nu^{(\alpha)}}{\delta(S^{(\beta)} - S^{(\alpha)})} \left( \frac{d\sigma}{dT} \right)^* \right]}. \quad (2.3.15)$$

Интегрирование (2.3.15) при условиях  $\delta \approx const$ ,  $\Delta\delta \approx const$  и  $A_+ \approx const$  приводит к решению, которое по виду совпадает с аналогичным решением в случае двухфазного равновесия при  $P^{(\beta)} = const$ . Но в последнем слагаемом в числителе и знаменателе в (2.3.15) имеется дополнительный множитель  $(1 - A_+)^{-1}$ .

Из соотношения (2.3.14) следует, что  $dT/dr > 0$ , следовательно, в присутствии массивной жидкой фазы того же вещества температура равновесия твердая наночастица – пар уменьшается при переходе к более малым размерам частицы. Это приводит к тому, что в (2.3.13) слагаемые имеют разные знаки. Следовательно, на искривленной границе твердая наночастица – пар в присутствии макроскопической жидкой фазы того же вещества производная  $d\sigma/dT$  может быть положительной или отрицательной на всем интервале размеров или изменять знак при определенных значениях радиуса кривизны. Производная  $d\sigma/dT$ , как следует из анализа (2.3.15), также может менять знак в зависимости от абсолютных значений слагаемых в квадратных скобках в числителе этого выражения.

### 2.3.3. Расчет размерной зависимости температурного коэффициента поверхностного натяжения

По формуле (2.3.4) были проведены расчеты температурного коэффициента поверхностного натяжения металлических наночастиц на границе с паром [221]. Для иллюстрации результатов на рисунке 2.10 приведены данные для *Pb*, *In* и *Sn*. Для проведения расчетов использовались входные данные из работ [107,210,217].

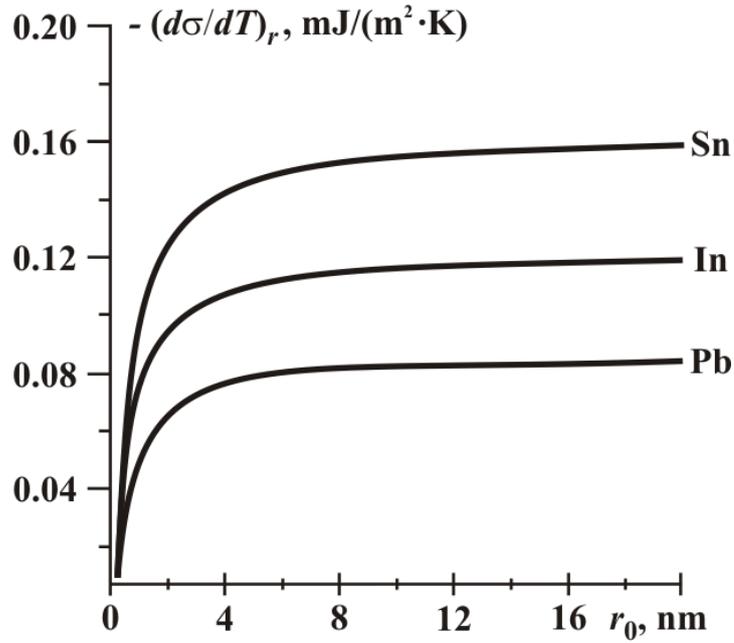


Рисунок 2.10 – Зависимость температурного коэффициента поверхностного натяжения сферических наночастиц в твердом состоянии *Pb*, *In* и *Sn* от фиксированных значений радиуса поверхности натяжения в условиях двухфазного равновесия

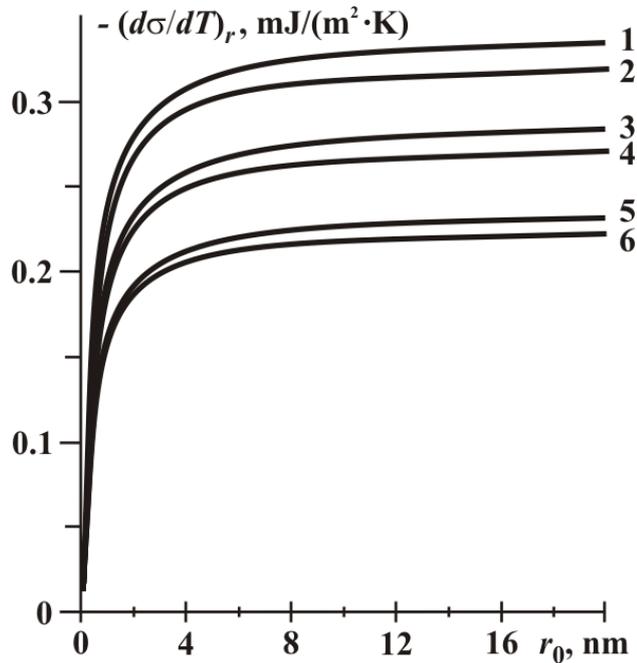


Рисунок 2.11 – Размерная зависимость  $(d\sigma/dT)_r$  двух- и трехфазного равновесия

(1, 2 – *Ni*, 3, 4 – *Pd*, 5, 6 – *Fe*; 1, 3, 5 – двухфазное равновесие,

2, 4, 6 – трехфазное равновесие)

Из этих данных следует, что  $\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_r$  для случая двухфазного равновесия вдали от критического состояния (твердая наночастица сферической формы находится в равновесии с паром) является отрицательной величиной. При увеличении размера дисперсной частицы ее температурный коэффициент поверхностного натяжения стремится к макроскопическому значению и уменьшается по абсолютному значению при переходе к более малым значениям радиуса поверхности натяжения. Аналогичные данные для наночастиц никеля, палладия и железа приведены на рисунке 2.11.

В таблице 2.4 приведены результаты наших расчетов [221] для твердых наночастиц *Cu*, *Ag* и *Au*, находящихся в равновесном состоянии в паровой фазе макроскопического размера, давление в которой поддерживается постоянным ( $P^{(\beta)} = const$ ).

Таблица 2.4 – Значения производных  $(d\sigma/dT)_{P^{(\beta)}}$ ,  $(dT/dr)_{P^{(\beta)}}$  и  $\sigma_{P^{(\beta)}}$  для наночастиц *Cu*, *Ag* и *Au* в твердом состоянии на границе с паром в случае двухфазного равновесия

<i>r</i> , нм	<i>Cu</i>			<i>Ag</i>			<i>Au</i>		
	$(d\sigma/dT)_{P^{(\beta)}}$ , мДж/м <sup>2</sup> К	$\left(\frac{dT}{dr}\right)_{P^{(\beta)}}$ , К/нм	$\sigma_{P^{(\beta)}}$ , $\frac{мДж}{м^2}$	$(d\sigma/dT)_{P^{(\beta)}}$ , мДж/м <sup>2</sup> К	$\left(\frac{dT}{dr}\right)_{P^{(\beta)}}$ , К/нм	$\sigma_{P^{(\beta)}}$ , $\frac{мДж}{м^2}$	$(d\sigma/dT)_{P^{(\beta)}}$ , мДж/м <sup>2</sup> К	$\left(\frac{dT}{dr}\right)_{P^{(\beta)}}$ , К/нм	$\sigma_{P^{(\beta)}}$ , $\frac{мДж}{м^2}$
1	7,803	41,294	965,84	5,780	40,241	630,20	6,862	41,793	780,91
2	7,043	15,060	1151,04	5,154	15,378	766,27	6,116	15,934	948,44
3	6,800	7,625	1225,23	4,955	7,921	822,06	5,878	8,199	1016,99
4	6,681	4,582	1265,07	4,858	4,801	852,32	5,762	4,967	1054,14
5	6,610	3,052	1289,92	4,799	3,215	871,29	5,693	3,325	1077,42
10	6,470	0,827	1341,86	4,685	0,880	911,19	5,556	0,909	1126,33
20	6,400	0,215	1368,99	4,629	0,231	932,17	5,489	0,238	1152,04
30	6,377	0,097	1378,23	4,610	0,104	939,32	5,466	0,107	1160,80
40	6,366	0,055	1382,87	4,601	0,059	942,93	5,455	0,061	1165,22
50	6,359	0,035	1385,67	4,595	0,038	945,10	5,448	0,039	1167,88

Расчеты проведены с использованием выражения (2.3.8). Необходимые при этом значения производной  $\left(\frac{dT}{dr}\right)_{P(\beta)}$  находились с использованием соотношения (2.3.9). Нетрудно видеть, что в этом случае  $\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_{P(\beta)}$  для наночастиц имеет положительный знак. При этом с уменьшением радиуса поверхности натяжения возрастает численное значение производных  $\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_{P(\beta)}$  и  $\left(\frac{dT}{dr}\right)_{P(\beta)}$ .

На рисунке 2.12 приведена зависимость поверхностного натяжения натрия от температуры на плоской поверхности с паром, построенная с использованием выражения  $\sigma_{\infty}^{(\alpha)} = \sigma_{\infty}^{(\alpha)}(\bar{T}_{\infty}) + (d\sigma^{(\alpha)}/dT)_{\infty}(T - \bar{T}_{\infty})$ , где  $\bar{T}_{\infty}$  – температура плавления массивного образца. Там же приведены результаты расчетов для поверхностного натяжения наночастицы при постоянном радиусе кривизны  $\sigma_r$  в зависимости от температуры для различных значений радиуса поверхности натяжения  $r$  по формуле

$$\sigma_r(T) = A_0 \sigma_{\infty}(\bar{T}_{\infty}) r \frac{\exp\left[1,6439 \arctg\left(1,2166 \frac{r}{\delta} + 0,8775\right)\right]}{(r + 0,5575\delta)^{0,4424} (r^2 + 1,4425\delta r + 1,1958)^{0,2788}} + \frac{(d\sigma/dT)_{\infty}(T - \bar{T}_{\infty})}{1 + \frac{2\delta}{r}\left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2}\right)}, \quad (2.3.14)$$

где  $A_0 = 0,0756$ , полученна интегрированием (2.3.4).

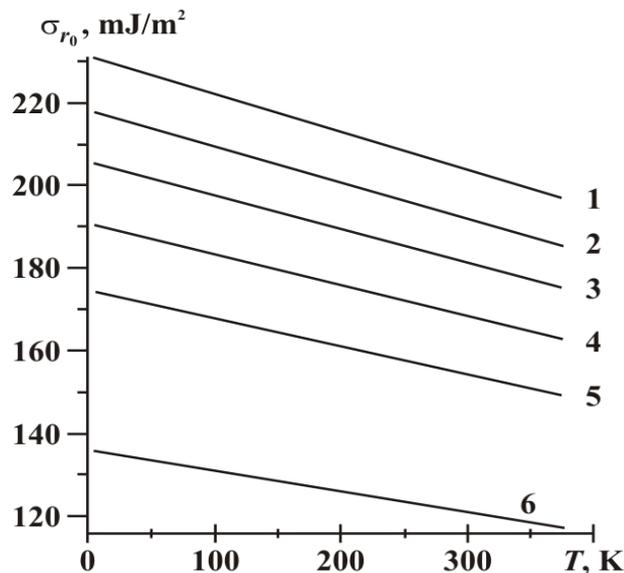


Рисунок 2.12 – Температурная зависимость поверхностного натяжения твердых наночастиц натрия (1 –  $r=\infty$ , 2 –  $r=10$  нм, 3 –  $r=5$  нм, 4 –  $r=3$  нм, 5 –  $r=1$  нм, 6 –  $r=0,5$  нм)

Из этих данных следует, что в случае двухфазного равновесия поверхностное натяжение практически линейно меняется с температурой и имеет место уменьшение угла наклона линий к горизонтальной оси для частиц с меньшими размерами.

В случае трехфазного равновесия для наночастицы заданного размера, расчеты по формуле (2.3.1) приводят также к отрицательным значениям для температурного коэффициента поверхностного натяжения (рисунок 2.11). Из этих данных следует, что численные значения  $\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_r$  в случае трехфазного равновесия меньше аналогичных данных, полученных для двухфазного равновесия.

Для  $W$  и  $Mo$  уменьшение радиуса частицы от макроскопического значения до одного нанометра в условиях трехфазного равновесия приводит к монотонному уменьшению поверхностного натяжения (таблица 2.5).

Таблица 2.5 – Размерные зависимости производных  $(dT/dr)$ ,  $(d\sigma/dT)$  и поверхностные натяжения для  $W$ ,  $Mo$  и  $Ti$  (трехфазное равновесие)

$r$ , нм	$W$			$Mo$			$Ti$		
	$d\sigma/dT$ , $\frac{мДж}{м^2 K}$	$\frac{dT}{dr}$ , $\frac{K}{нм}$	$\sigma$ , $\frac{мДж}{м^2}$	$d\sigma/dT$ , $\frac{мДж}{м^2 K}$	$\frac{dT}{dr}$ , $\frac{K}{нм}$	$\sigma$ , $\frac{мДж}{м^2}$	$d\sigma/dT$ , $\frac{мДж}{м^2 K}$	$\frac{dT}{dr}$ , $\frac{K}{нм}$	$\sigma$ , $\frac{мДж}{м^2}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0,056	6069,56	2481,71	0,095	4779,67	1933,72	0,015	5886,99	2023,58
2	0,028	1448,60	2588,59	0,067	1147,29	2079,21	-0,009	1401,33	2030,55
3	0,018	638,04	2609,63	0,057	505,91	2120,63	-0,016	617,30	2018,38
4	0,014	357,73	2617,13	0,052	283,77	2139,61	-0,020	346,17	2009,70
5	0,011	228,59	2620,64	0,045	181,37	2150,40	-0,022	221,23	2003,69
10	0,006	57,02	2625,43	0,044	45,26	2170,57	-0,026	55,21	1989,95
20	0,003	14,24	2626,70	0,042	11,31	2179,92	-0,028	13,79	1982,26
30	0,002	6,33	2626,96	0,041	5,03	2182,92	-0,028	6,13	1979,58
40	$18,76 \cdot 10^{-4}$	3,56	2627,06	0,040	2,83	2184,41	-0,029	3,49	1978,21
50	$16,16 \cdot 10^{-4}$	2,28	2627,11	0,040	1,81	2185,29	-0,030	2,21	1977,39
$\infty$	$5,78 \cdot 10^{-4}$	$57,06 \cdot 10^{-4}$	2627,23	0,039	$45,31 \cdot 10^{-4}$	2188,59	-0,031	$55,27 \cdot 10^{-4}$	1974,21

Для никеля (рисунок 2.13) и титана (таблица 2.5) при радиусах кривизны 1,5 нм и 1,6 нм соответственно температурный коэффициент поверхностного натяжения меняет знак (с отрицательного на положительный).

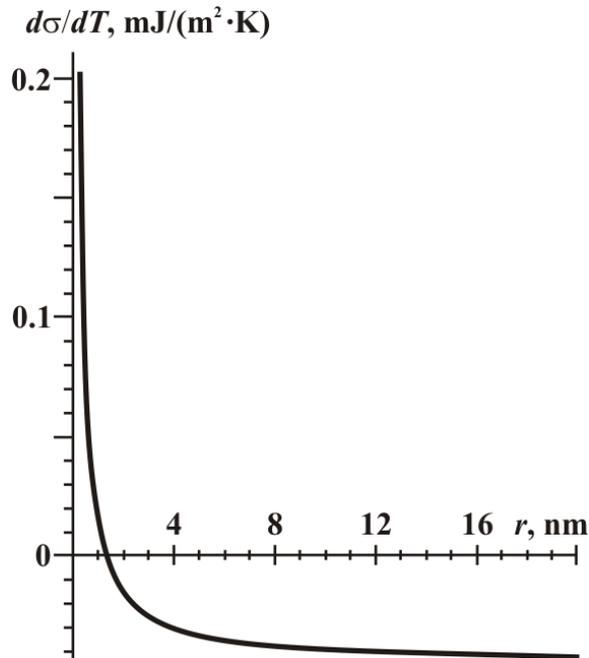


Рисунок 2.13 – Зависимость от размера температурного коэффициента поверхностного натяжения твердой наночастицы сферической формы никеля на границе с паром в присутствии жидкой фазы (трехфазное равновесие)

При переходе к малым частицам производная  $dT/dr$  для всех трех металлов, которая больше нуля, довольно резко возрастает. С уменьшением радиуса частицы в области, где  $d\sigma/dT < 0$ , значения поверхностного натяжения возрастают ( $d\sigma/dr < 0$ ). В области, где  $d\sigma/dT > 0$  производная  $d\sigma/dr$  имеет положительные значения.

Значения  $\sigma$  и  $d\sigma/dT$  наночастиц довольно существенно зависят от численных значений  $(d\sigma/dT)_\infty$  в твердом состоянии, принятых при расчетах. Так, при использовании для вольфрама в твердом состоянии значения  $(d\sigma/dT)_\infty = -0,2766 \text{ мДж}/\text{м}^2\text{К}$  (что больше всего на 21,3 % от принятого ранее значения  $(-0,2181 \text{ мДж}/\text{м}^2\text{К})$ ), которое получается из соотношения  $(d\sigma^{(\alpha)}/dT)_\infty \approx B_0(d\sigma^{(\gamma)}/dT)_\infty$ , где  $B_0 = (\sigma^{(\alpha)}/\sigma^{(\gamma)})_{T=\bar{T}_\infty} = 1 + (\Delta\sigma/\sigma^{(\gamma)})$ ,  $\Delta\sigma$  – скачок поверхностного натяжения при плавлении, производная  $d\sigma^{(\alpha)}/dT < 0$  в интервале размеров от 1 до 50 нм. Поверхност-

ное натяжение твердых наночастиц вольфрама в указанном интервале размеров возрастает с уменьшением радиуса поверхности натяжения (таблица 2.6).

Таблица 2.6 – Зависимость  $(d\sigma/dT)$ ,  $(dT/dr)$  и  $\sigma$  от  $r$  для твердых наночастиц вольфрама на границе с паром в случае трехфазного равновесия (твердая наночастица-пар-жидкость)  $((d\sigma/dT)_{\infty} = -0,2766 \text{ мДж/м}^2\text{К})$

$r$ , нм	1	2	3	4	5	10	20	30	40	50	$\infty$
$d\sigma/dT$ , мДж/м <sup>2</sup> К	-0,002	-0,031	-0,040	-0,044	-0,047	-0,052	-0,055	-0,056	-0,056	-0,057	-0,058
$dT/dr$ , К/нм	7700,4	1834,0	808,1	453,2	289,7	72,3	18,1	8,0	4,5	2,9	$72,4 \cdot 10^{-4}$
$\sigma$ , мДж/м <sup>2</sup>	3567,4	3501,5	3455,3	3428,1	3410,6	3373,2	3353,3	3346,5	3343,1	3341,1	3333,2

В системах с положительной кривизной, к которым относится система «твердая частица – пар» в случае двухфазного равновесия, как известно,  $d\sigma^{(TB)}/dr > 0$  [206]. Интересно отметить, что для вольфрама имеются экспериментальные данные по зависимости поверхностного натяжения от размера и температуры, полученные в работе [222] методом автоионного проектора в варианте Дайка [223]. В соответствии с этими данными имеет место возрастание поверхностного натяжения с уменьшением радиуса кривизны микрокристаллов вольфрама, что противоречит указанным выше закономерностям в случае двухфазного равновесия в системах с положительной кривизной. Результаты наших расчетов в случае трехфазного равновесия в рассматриваемом случае, приведенные в таблице 2.6, качественно совпадают с данными эксперимента [222]. Качественное согласие наших расчетных данных, приведенных в таблице 2.5, с результатами эксперимента [222] имеет место в этом случае и по температурной зависимости поверхностного натяжения для микрокристаллов вольфрама с фиксированным радиусом кривизны  $((d\sigma/dT)_r < 0)$ . При этом экспериментальные данные по абсолютным значениям превосходят результаты расчетов. В [174] указывается, что  $(d\sigma^{(a)}/dT)_{\infty}$  в твердом состоянии для многих изученных металлов (*Pt*, *Au*, *Pb*, *Sn*, *In*) в интервале температур  $(0,6-0,8)\bar{T}_{пл}$ , в 2-3 раза превышают соответствующие зна-

чения  $(d\sigma^{(v)}/dT)_\infty$  в жидком состоянии. В предплавильной области  $(0,9-1,0)\bar{T}_\infty$  среднее значение коэффициента  $(d\sigma^{(a)}/dT)_\infty$ , по данным [174], примерно одинаково для всех металлов и составляет по модулю  $(1,5-2,0) \text{ мДж/м}^2\text{К}$ . При таких больших значениях  $(d\sigma^{(a)}/dT)_\infty$  заметно улучшается согласие результатов наших расчетов с данными эксперимента [222].

В настоящее время трудно однозначно объяснить указанные выше совпадения и различия этих данных, также как и саму возможность реализации в этом эксперименте условий трехфазного равновесия (т.е. присутствие жидкой фазы). Необходимо, видимо, принять также во внимание возможность влияния на результаты эксперимента сильного электрического поля вблизи острия микрокристалла и понижения энергии активации диффузии, которое для вольфрама может составлять до электрон-вольта [224].

## **2.4. Поверхностная энергия жидкостей на границе с паром в макроскопическом случае и с учетом наноразмерных эффектов**

### **2.4.1. Поверхностная энергия на плоской поверхности**

В работе [120] предложен подход, позволяющий находить с единых позиций поверхностную энергию на плоской и искривленной поверхности. Для поверхностной энергии на границе частицы сферической формы с паром, определяемой как избыточная энергия на единицу площади эквимолекулярной разделяющей поверхности, получено выражение

$$\bar{u} = \frac{\Delta H - RT}{v} \Delta r_u \left( 1 - \frac{\Delta r_u}{r_e} + \frac{1}{3} \frac{\Delta r_u^2}{r_e^2} \right), \quad (2.4.1)$$

где  $\Delta H$  – теплота фазового перехода,

$v$  – молярный объем конденсированной фазы,

$$\Delta r_u = r_e - r_u,$$

$r_e$  и  $r_u$  – радиусы эквимолекулярной разделяющей поверхности и поверхности ну-

левой когезионной энергии. Отметим, что в случае выбора эквимолекулярной поверхности в качестве разделяющей поверхности, поверхностная энергия приобретает смысл избыточной когезионной энергии на единицу поверхности [4, 120].

Для плоской поверхности из (2.4.1) получаем

$$\bar{u}_{\infty} = \frac{\Delta H_{\infty} - RT}{v_{\infty}} \Delta z_{u\infty}, \quad (2.4.2)$$

где  $\Delta z_{u\infty} = z_{e\infty} - z_{u\infty}$ ,

$z_{e\infty}$  и  $z_{u\infty}$  – нормальная к поверхности декартова координата двух разделяющих поверхностей.

В [4] проведены расчеты  $\Delta z_{u\infty}$  для ряда веществ различной природы, в том числе 20 металлов в жидком состоянии.

В работе [217], по аналогичной методике, нами вычислены значения  $\Delta z_{u\infty}$  для 50 металлов в жидком состоянии при температуре плавления. Для иллюстрации результатов расчетов в таблице 2.7 приведены данные для 20 металлов (позиция 3).

Таблица 2.7 – Значения  $\bar{u}_{\infty}$  и  $\Delta z_{u\infty}$  на плоской поверхности жидкость – пар для жидких металлов при температуре плавления

Me	$\bar{u}_{\infty}^{(э)}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\Delta z_{u\infty}^{(э)} \cdot 10^{10}$ , м	$\Delta z_{u\infty}^{(Т)} \cdot 10^{10}$ , м	$\bar{u}_{\infty}^{(э)}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\frac{\bar{u}_{\infty}^{(э)} - \bar{u}_{\infty}^{(Т)}}{\bar{u}_{\infty}^{(э)}}, \%$
1	2	3	4	5	6
Li	463,1	0,475	0,421	410,98	11,25
Na	227,39	0,642	0,578	204,79	9,94
K	125,59	0,786	0,717	114,58	8,77
Rb	103,54	0,904	0,836	95,8	7,47
Cs	82,64	0,942	0,926	81,26	1,66
Be	1603	0,361	0,360	1598	0,34
Mg	727	0,928	0,967	757,14	-4,20
Ca	398	0,629	0,642	405,20	-1,92

1	2	3	4	5	6
Ba	346	1,002	0,996	343,86	0,56
Cu	1635	0,441	0,439	1628	0,43
Al	1066	0,429	0,437	1086	-1,81
Ga	764,66	0,356	0,369	793,60	-3,79
In	579,81	0,433	0,401	537,60	7,29
Tl	497,1	0,561	0,489	433,58	12,77
Fe	2273	0,540	0,457	1923	15,39
Ni	2340	0,518	0,485	2191	6,39
Ir	2876	0,532	0,487	2632	8,46
Pt	2494	0,576	0,561	2433	2,46
Ti	1778	0,457	0,444	1727	2,88
Zr	1732	0,516	0,488	1638	5,41

Нами предпринята попытка теоретической оценки расстояния между эквимолекулярной разделяющей поверхностью и поверхностью нулевой избыточной когезионной энергии в нескольких вариантах [217, 225]. Одним из них является вариант, основанный на совместном рассмотрении соотношении Гиббса-Гельмгольца

$$\bar{u}_\infty = \sigma_\infty \left( 1 - \frac{T}{\sigma_\infty} \frac{d\sigma_\infty}{dT} \right), \quad (2.4.3)$$

и выражения, полученного нами для поверхностного натяжения на плоской поверхности [218]

$$\sigma_\infty = \frac{BRT}{v_\infty^{2/3}} |\ln \lambda|, \quad (2.4.4)$$

где

$$\lambda = \left( \frac{2\pi\hbar^2}{a_0 A} \right)^{3/2} \cdot \frac{P}{(kT)^{5/2}}, \quad (2.4.5)$$

$A$  – атомная масса,

$$a_0 = 1,6604 \cdot 10^{-24} \text{ г},$$

$P$  – давление в газе, величина  $B$  равна  $0,128 \cdot 10^{-8}$ ,  $0,140 \cdot 10^{-8}$  и  $0,204 \cdot 10^{-8}$  соответст-

венно для ОЦК, ГЦК и ГПУ структур предплавления соответственно.

В результате будем иметь

$$\Delta z_{u\infty} = -\frac{BRT\nu^{1/3}|\ln\lambda|}{\Delta H - RT} \left( \frac{2}{3} \frac{T}{D} \frac{dD}{dT} + \frac{T}{|\ln\lambda|} \frac{d(|\ln\lambda|)}{dT} \right), \quad (2.4.6)$$

где  $D$  – плотность.

Еще одно выражение для  $\Delta z_{u\infty}$  можно получить, используя для поверхностного натяжения формулу, полученную в работе [226]. В результате будем иметь

$$\Delta z_{u\infty} = B_{u\infty} \nu^{1/3}, \quad (2.4.7)$$

где

$$B_{u\infty} = B \frac{|\ln\lambda|}{\eta - 1} \left( \frac{L_0}{L_0 - 3RT \ln 2} - \frac{2}{3} \frac{T}{D} \frac{dD}{dT} \right), \quad (2.4.8)$$

$\eta = \Delta H/RT$ ,  $L_0$  – теплота испарения переохлажденной жидкости при температуре абсолютного нуля (на моль).

Еще одна возможность приближенной оценки  $\Delta z_{u\infty}$  связана с использованием для границы жидкости и пара выражения [4]

$$\Delta z_{u\infty} = \int_{-\infty}^{\infty} \left[ 1 - \frac{u(z)}{u_{\infty}} \right] \frac{\rho(z)}{\rho_{\infty}} dz. \quad (2.4.9)$$

В локально-координационном приближении будем иметь

$$\Delta z_{u\infty} = \bar{B}_{u\infty} \nu^{1/3}, \quad (2.4.10)$$

где  $\bar{B}_{u\infty}$  равняется  $0,161 \cdot 10^{-8}$ ,  $0,175 \cdot 10^{-8}$  и  $0,272 \cdot 10^{-8}$  для ОЦК, ГЦК и ГПУ структур предплавления соответственно. Знание  $\Delta z_{u\infty}$ , в свою очередь, позволит рассчитать значения поверхностной энергии на плоской поверхности с использованием (2.4.2). Результаты таких расчетов  $\Delta z_{u\infty}^{(T)}$  и  $\bar{u}_{\infty}^{(T)}$  с использованием (2.4.7), (2.4.8) и (2.4.2) для 60 жидких металлов представлены в работе [217]. Из этих данных следует, что для 24 металлов (40 % от общего числа металлов) относительная разница теоретически вычисленных значений  $\bar{u}_{\infty}^{(T)}$  от данных, полученных с использованием опытных данных  $\sigma_{\infty}$  и  $\frac{d\sigma_{\infty}}{dT}$ , составляет не более 5 %. Для 40 металлов (67 %) эта разница составляет не более 10%. С такой же точностью вычисленные значения  $\Delta z_{u\infty}^{(T)}$  согласуются со значениями, найденными с использованием опытных данных  $\Delta z_{u\infty}^{(э)}$ . В таблице 2.7, для иллюстрации расчетов, приведены

результаты расчетов для 20 жидких металлов (позиции 4, 5).

Результаты вычислений показывают, что параметр  $\Delta z_{u\infty}$  для всех металлов положителен по знаку и сравнительно мал по абсолютному значению (меньше среднего межчастичного расстояния в жидкости). Первое свидетельствует о том, что эквимолекулярная поверхность находится дальше от другой указанной выше разделяющей поверхности, отвечающей нулевой когезионной энергии. Малость значений  $\Delta z_{u\infty}$  свидетельствует о близости соответственно профилей плотности и плотности потенциальной энергии в поверхностном слое. При этом, для одной и той же физической границы жидкость-пар при температуре плавления, разделяющая поверхность, отвечающая нулевой когезионной энергии, располагается ближе к конденсированной фазе, по сравнению с разделяющей поверхностью, определяемой условием равенства нулю избытка числа частиц в переходном слое.

Результаты расчетов показывают, что  $\Delta z_{u\infty}$  изменяется симбатно с молярным объемом и растет с увеличением температуры. Последнее можно увязать с увеличением диффузности и толщины поверхностного слоя при нагревании жидкого металла [120].

## 2.4.2. Размерная зависимость поверхностной энергии жидких металлов.

### Результаты расчетов

Для приближенной оценки влияния размерного фактора на поверхностную энергию можно предположить независимость множителя перед скобкой от размера в (2.4.1). В таком случае будем иметь

$$\bar{u}(r) = \bar{u}_{\infty} \left[ 1 - \frac{\Delta z_{u\infty}}{r} + \frac{1}{3} \left( \frac{\Delta z_{u\infty}}{r} \right)^2 \right], \quad (2.4.11)$$

где  $\Delta z_{u\infty}$  выражается в виде (2.4.7).

Если не учитывать последнее слагаемое в (2.4.1), получим

$$\bar{u}(r) = \bar{u}_{\infty} \left( 1 - \frac{\Delta z_{u\infty}}{r} \right). \quad (2.4.12)$$

Обратим внимание на то, что при получении формулы Толмена

$\sigma(r) = \sigma_{\infty} \cdot (1 - 2\delta/r)$  допускается аналогичное приближение (в уравнении Гиббса – Толмена – Кенига – Баффа отбрасывается последнее слагаемое).

Зависимость поверхностной энергии от размера может быть установлена с использованием формулы Гиббса-Гельмгольца. Для зависимости  $\sigma$  от  $r$  при этом можно использовать соотношение (2.1.8), полученное нами для случая положительной кривизны [206]. Для размерной зависимости температурного коэффициента поверхностного натяжения можно воспользоваться соотношением, полученным нами для случая с заданной степенью дисперсности [221]

$$\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_r = \left(\frac{d\sigma}{dT}\right)^* \cdot \left[1 + \frac{2\delta}{r} \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2}\right)\right]^{-1}, \quad (2.4.13)$$

где в первом приближении, можно принять  $\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)^* \approx \left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_{\infty}$ . В результате для описания размерной зависимости поверхностной энергии будем иметь следующее соотношение

$$u(r) = A\sigma_{\infty} r \frac{\exp\left[1,6439 \arctg\left(\frac{1,2166r + 0,8775\delta}{\delta}\right)\right]}{(r + 0,5575\delta)^{0,4424} (r^2 + 1,4425\delta r + 1,1958\delta^2)^{0,2788}} - \frac{Tr^3 \left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_{\infty}}{r^3 + 2\delta r^2 + 2\delta^2 r + \frac{2}{3}\delta^3}, \quad (2.4.14)$$

где  $A = 0,0756$ ,

$\delta$  – параметр Толмена.

В таблице 2.8 приведены данные расчетов для пяти металлов по такой же методике. Там же, для сравнения, приведены значения поверхностного натяжения этих же металлов в зависимости от радиуса кривизны. Характеристики жидких металлов, использованные при проведении расчетов, приведены в работе [217]. Полученные результаты свидетельствуют о монотонном уменьшении поверхностной энергии наночапель жидких металлов с уменьшением радиуса эквивалентной разделяющей поверхности.

Таблица 2.8 – Поверхностная энергия  $\bar{u}(r_e)$  и поверхностное натяжение  $\sigma(r_e)$   
нанокapель жидких металлов при температуре плавления

$r_e$ , нм	$\bar{u}(r_e)$ , мДж/м <sup>2</sup>					$\sigma(r_e)$ , мДж/м <sup>2</sup>				
	К	Rb	Au	Pt	Mo	К	Rb	Au	Pt	Mo
0,5	106,88	85,95	1282,10	2217,72	2420,07	92,71	78,40	1100,75	1752,78	2015,41
1	115,98	94,46	1351,79	2353,10	2533,75	97,28	82,62	1135,02	1805,85	2072,17
2	120,72	98,93	1387,58	2422,86	2591,93	99,62	84,79	1152,42	1832,79	2100,95
3	122,34	100,45	1399,65	2446,42	2611,52	100,41	85,52	1158,26	1841,83	2110,61
4	123,14	101,22	1405,71	2458,26	2621,35	100,81	85,89	1161,19	1846,36	2115,44
5	123,63	101,68	1409,35	2465,38	2627,27	101,04	86,11	1162,95	1849,08	2118,35
10	124,61	102,61	1416,66	2479,66	2639,11	101,52	86,56	1166,47	1854,54	2124,17
20	125,10	103,07	1420,33	2486,82	2645,05	101,76	86,78	1168,23	1857,27	2127,08
30	125,26	103,23	1421,55	2489,21	2647,03	101,84	86,85	1168,82	1858,18	2128,06
40	125,34	103,31	1422,16	2490,41	2648,03	101,88	86,89	1169,12	1858,63	2128,54
50	125,39	103,35	1422,53	2491,13	2648,62	101,90	86,91	1169,29	1858,91	2128,83
100	125,49	103,45	1423,27	2492,56	2649,81	101,95	86,96	1169,65	1859,45	2129,42
200	125,54	103,49	1423,63	2493,28	2650,40	101,98	86,98	1169,82	1859,73	2129,71
$\infty$	125,59	103,54	1424,00	2494,00	2651,00	102,00	87,00	1170,00	1860,00	2130,00

## 2.5. Свободная поверхностная энергия на плоской и искривленной поверхностях в однокомпонентной системе

### 2.5.1. Уравнение, связывающее свободную поверхностную энергию с расстоянием между разделяющими поверхностями на плоской границе конденсированное тело – пар. Результаты расчетов

Свободная поверхностная энергия определяется, как избыточная свободная энергия на единицу площади эквимолекулярной разделяющей поверхности [218]

$$\bar{f} = \frac{\bar{F}_e}{\omega} = \frac{F - f_V^{(\alpha)} V_{\bar{N}=0}^{(\alpha)} - f_V^{(\beta)} V_{\bar{N}=0}^{(\beta)}}{\omega}, \quad (2.5.1)$$

где  $F$  – свободная энергия однокомпонентной системы,  $f_V^{(\xi)} = F^{(\xi)} / V^{(\xi)}$

( $\xi = \alpha, \beta$ ),  $F^{(\xi)}$  и  $V^{(\xi)}$  – свободная энергия и объем фазы  $\xi$ ,  $\bar{N}$  – избыток числа частиц.

Положение второй разделяющей поверхности определено из условия

$$\bar{F}_{\bar{F}=0} = F - f_V^{(\alpha)} V_{\bar{F}=0}^{(\alpha)} - f_V^{(\beta)} V_{\bar{F}=0}^{(\beta)} = 0. \quad (2.5.2)$$

Соотношение (2.5.1) с использованием (2.5.2) можно привести к виду

$$\bar{f} = (f_V^{(\beta)} - f_V^{(\alpha)}) \frac{\Delta V_{eF}}{\omega}, \quad (2.5.3)$$

где  $\Delta V_{eF} = V_{\bar{N}=0}^{(\alpha)} - V_{\bar{F}=0}^{(\alpha)}$ .

В случае плоской поверхности  $\Delta V_{eF}/\omega = \Delta z_{e\bar{F}}$  и имеет место выражение

$$\bar{f} = (f_V^{(\beta)} - f_V^{(\alpha)}) \Delta z_{eF}, \quad (2.5.4)$$

где  $\Delta z_{eF} = z_e - z_F$ ,  $z_e$  и  $z_F$  – декартовы координаты указанных выше разделяющих поверхностей.

Вдали от критического состояния, считая пар идеальным одноатомным газом и пользуясь выражением для химического потенциала из (2.5.4), получаем следующее уравнение

$$\bar{f} = \frac{RT}{\nu} |\ln \lambda| \cdot \Delta z_{eF}, \quad (2.5.5)$$

где  $\lambda$  определяется (2.4.5). Для проведения расчетов с использованием (2.5.5) необходимо иметь значения  $z_{eF}$ , которые зависят от плотности вещества  $\rho(z)$  и плотность свободной энергии  $f_V(z)$  в соответствии с выражением

$$\Delta z_{eF} = \int_{-\infty}^{\infty} \left[ \frac{\rho(z) - \rho^{(\beta)}}{\rho^{(\alpha)} - \rho^{(\beta)}} - \frac{f_V(z) - f_V^{(\beta)}}{f_V^{(\alpha)} - f_V^{(\beta)}} \right] dz. \quad (2.5.6)$$

Оно будет иметь вид для границы конденсированная фаза – пар

$$\Delta z_{eF} = \int_{-\infty}^{\infty} \left[ 1 - \frac{f(z)}{f^{(\alpha)}} \right] \frac{\rho(z)}{\rho^{(\alpha)}} dz, \quad (2.5.7)$$

где  $f(z)$  и  $f^{(\alpha)}$  – молярные значения свободной энергии в поверхностном слое и конденсированной фазе.

Из (2.5.7) для основных кристаллических структур предплавления в локально-координационном приближении можно получить [218]

$$\Delta z_{eF} = \frac{\Delta \bar{n}}{n} \left( 1 - \frac{\Delta \bar{n}}{n} \right) \bar{n}_s \frac{v}{N_0^{1/3}}, \quad (2.5.8)$$

где  $\frac{\Delta \bar{n}}{n}$  и  $\bar{n}_s$  – средние значения относительного числа недостающих соседей на поверхности и числа частиц на единицу поверхности. Для них, исходя из статистических соображений, можно использовать выражения [226]

$$\bar{n}_s = n_0 \sum_i x_i, \quad (2.5.9)$$

$$\frac{\Delta \bar{n}}{n} = \frac{\sum_i \frac{\Delta n_i}{n} x_i}{\sum_i x_i}, \quad (2.5.10)$$

где  $x_i = \exp[(-\gamma \Delta n_i)/kT]$ ,

$\Delta n_i$  – число недостающих соседей на  $i$ -границе,

$n_0$  – число частиц на единице площади внутри металла,

$\gamma$  – коэффициент пропорциональности между работой, необходимой для перехода частиц из объема на поверхность и числом недостающих соседей на поверхности.

Для параметра  $\Delta z_{eF}$  на плоской поверхности на границе с паром будем иметь

$$\Delta z_{eF} = B_f v^{1/3}, \quad (2.5.11)$$

где коэффициент  $B_f$  имеет значения  $1,28 \cdot 10^{-9}$ ,  $1,40 \cdot 10^{-9}$  и  $2,04 \cdot 10^{-9}$  для ОЦК, ГЦК и ГПУ структур соответственно. Из соотношений (2.5.5) и (2.5.11) имеем искомое соотношение для свободной поверхностной энергии на границе с паром

$$\bar{f} = B_f \frac{RT}{v^{2/3}} |\ln \lambda|, \quad (2.5.12)$$

С использованием (2.5.5) и опытных значений для поверхностного натяжения вычислены значения  $\Delta z_{eF}$  для 50 жидких металлов при температуре плавления, которые приведены в работе [218]. Там же представлены вычисленные по (2.5.11) значения расстояния между разделяющими поверхностями ( $\Delta z_{eF}^{(T)}$ ) и свободной поверхностной энергии для этих металлов в жидком состоянии при температуре плавления  $\bar{f}$ . Относительная разница между значениями, найденными с

использованием опытных данных и рассчитанными указанным выше образом для 40 металлов (~66,7%), не превышает 5%. Для иллюстрации результатов расчетов в таблице 2.9 приведены данные для 36 металлов. Отметим, что для автоадсорбции на плоской поверхности в локально-координационном приближении можно получить

$$\Gamma = \frac{1}{2} \frac{\Delta n}{n} \left( 1 - \frac{\Delta n}{n} \right) \bar{n}_s = K \nu^{-2/3}, \quad (2.5.13)$$

где коэффициент  $K$  имеет значения  $0,386 \cdot 10^{15}$ ,  $0,421 \cdot 10^{15}$  и  $0,615 \cdot 10^{15}$  для ОЦК, ГЦК и ГПУ структур. Вычисленные значения автоадсорбции на плоской поверхности с использованием (2.5.13) для жидких металлов также приведены в таблице 2.9.

Таблица 2.9 – Свободная поверхностная энергия  $\bar{f}$ , автоадсорбция  $\Gamma$  и параметр  $\Delta z_{eF}$  на плоской поверхности жидких металлов на границе с паром при температуре плавления

Me	$\bar{f}^{(э)}$ , мДж/м <sup>2</sup> (эксперимент)	$\Delta z_{eF}^{(э)} \cdot 10^{10}$ , см	$\Delta z_{eF}^{(Г)}$ · 10 <sup>10</sup> , см	$\bar{f}$ , мДж/м <sup>2</sup> (расчет)	$\Gamma \cdot 10^7$ , моль/м <sup>2</sup>	$\frac{\Delta(\Delta z_{eF})}{\Delta z_{eF}}$ , %
1	2	3	4	5	6	7
Li	395	0,318	0,304	378	11,32	4,4
Na	194	0,388	0,370	185	7,62	4,6
K	102	0,470	0,464	101	4,86	1,3
Rb	87	0,512	0,498	85	4,23	2,7
Cs	69	0,522	0,534	71	3,70	-2,3
Be	1360	0,238	0,238	1360	18,75	0,0
Mg	588	0,520	0,552	615	18,06	-4,5
Sr	285	0,438	0,460	299	6,51	-5,0
Ba	277	0,434	0,442	282	5,34	-1,8
Cu	1350	0,270	0,280	1400	17,08	-3,7
Ag	920	0,306	0,316	950	13,72	-3,3
Au	1170	0,302	0,316	1224	13,82	-4,6

1	2	3	4	5	6	7
Zn	789	0,496	0,478	760	24,09	3,6
Cd	560	0,572	0,536	525	19,11	6,3
Al	930	0,306	0,316	960	13,88	-3,3
Ga	738	0,306	0,316	762	13,76	-3,3
In	586	0,370	0,324	513	10,05	12,4
Tl	464	0,398	0,336	392	9,30	15,1
Fe	1856	0,304	0,254	1551	16,37	16,4
Ni	1770	0,139	0,274	1744	18,23	1,4
Rh	1940	0,278	0,298	1980	15,64	-2,0
Pt	1860	0,294	0,300	1898	14,39	-2,1
Re	2780	0,264	0,276	2906	14,01	-4,5
Pb	455	0,376	0,374	453	6,24	0,5
Bi	375	0,372	0,352	355	8,41	5,4
Hg	497	1,004	1,044	517	35,39	-4,0
Ru	2250	0,280	0,294	2362	15,05	-5,0
Tb	700	0,314	0,358	798	8,16	-14
Os	2500	0,248	0,270	2722	14,27	-8,9
Ge	794	0,358	0,354	785	8,44	1,1
Pr	706	0,374	0,354	668	8,30	4,8
Nd	687	0,358	0,356	683	8,25	0,6
Gd	830	0,366	0,358	810	8,13	2,4
Th	1108	0,334	0,360	1194	8,14	-7,8
U	1453	0,318	0,304	1380	11,43	4,4
La	745	0,360	0,366	757	7,85	-1,7

Результаты расчетов показывают, что с увеличением мольного объема ав-тоадсорбция уменьшается, а расстояние  $\Delta z_{eF}$  возрастает для плоской поверхности жидких металлов.

## 2.5.2. Свободная поверхностная энергия наночастицы сферической формы, находящейся в собственном паре

Соотношение (2.5.3) имеет место и для искривленной поверхности, но фигурирующие в нем величины зависят от размера дисперсной частицы (фаза  $\alpha$ ), находящейся в матрице макроскопического размера (фаза  $\beta$ ) в однокомпонентной системе. Поверхностные характеристики такой частицы зависят также и от ее формы, а также от положения разделяющей поверхности. Из условия равенства нулю избытка свободной поверхностной энергии (2.5.2) будем иметь

$$\Delta V_{eF} = \frac{N - \rho^{(\beta)}V}{\rho^{(\alpha)} - \rho^{(\beta)}} - \frac{F - f_V^{(\beta)}V}{f_V^{(\alpha)} - f_V^{(\beta)}}, \quad (2.5.14)$$

которое можно записать в виде

$$\Delta V_{eF} = \int_{(V)} \left[ \frac{\rho(\vec{r}) - \rho^{(\beta)}}{\rho^{(\alpha)} - \rho^{(\beta)}} - \frac{f_V(\vec{r}) - f_V^{(\beta)}}{f_V^{(\alpha)} - f_V^{(\beta)}} \right] d\vec{r}, \quad (2.5.15)$$

где  $N$  и  $V$  – полное число частиц и общий объем в системе.

В случае, когда дисперсная частица имеет сферическую форму, из последнего получаем

$$\bar{f} = (f_V^{(\beta)} - f_V^{(\alpha)}) \Delta r_{eF} \left[ 1 - \frac{\Delta r_{eF}}{r_e} + \frac{1}{3} \left( \frac{\Delta r_{eF}}{r_e} \right)^2 \right], \quad (2.5.16)$$

где  $\Delta r_{eF} = r_e - r_F$ ,  $r_e$  и  $r_F$  – радиусы эквимолекулярной разделяющей поверхности и разделяющей поверхности, положение которой определяется условием (2.5.2) (в дальнейшем  $r_e \equiv r$ ).

Для плоской (квазиплоской) поверхности, переходя к предельному значению  $\Delta r_{eF}$  ( $\lim_{r \rightarrow \infty} \Delta r_{eF} = \Delta z_{eF\infty}$ ), и полагая множитель перед квадратной скобкой в (2.5.16) равной  $\bar{f}_\infty$ , будем иметь

$$\bar{f} \approx \bar{f}_\infty \left[ 1 - \frac{\Delta z_{eF\infty}}{r} + \frac{1}{3} \left( \frac{\Delta z_{eF\infty}}{r} \right)^2 \right]. \quad (2.5.17)$$

В таблице 2.10 приведены результаты расчетов с использованием (2.5.17) и значений  $\Delta z_{eF\infty}$  из таблицы 2.9 для жидких наночапель ряда металлов на границе с паром. В интервале размеров, указанных в этой таблице, имеет место уменьше-

ние свободной поверхностной энергии с уменьшением радиуса эквимолекулярной разделяющей поверхности.

Таблица 2.10 – Размерная зависимость свободной поверхностной энергии жидких нанок капель металлов на границе с паром при температуре плавления

Радиус нм	Свободная поверхностная энергия $\bar{f}$ , мДж/м <sup>2</sup>				
	Na	Cs	Ag	Ni	W
1	187,09	65,38	891,23	1721,94	2458,83
2	190,43	67,17	905,54	1745,86	2494,24
3	191,62	67,78	910,41	1753,89	2506,12
4	192,21	68,08	912,75	1757,90	2512,08
5	192,57	68,27	914,20	1760,32	2515,66
10	193,28	68,63	917,10	1765,15	2522,82
20	193,64	68,82	918,55	1767,58	2526,41
30	193,76	68,88	919,03	1768,38	2527,61
40	193,82	68,91	919,27	1768,79	2528,20
50	193,86	68,93	919,42	1769,03	2528,56

## 2.6. Изменение поверхностного натяжения и поверхностной энергии на плоских и искривленных поверхностях при плавлении

Установление взаимосвязи, поверхностных характеристик в твердом и жидком состояниях веществ различной природы является традиционным направлением исследований в физике межфазных явлений (см. например [227-229]). Рассмотрим влияние плавления на поверхностное натяжение и поверхностную энергию металлов с использованием результатов, полученных выше [217].

Для однокомпонентной жидкости, находящейся в равновесном состоянии, в случае выбора разделяющей поверхности из условия равенства нулю автоадсорбции (т.е. эквимолекулярной разделяющей поверхности), поверхностное натяжение  $\sigma$  совпадает со свободной поверхностной энергией  $\bar{f}$  ( $\sigma = f$ ) [4]. Тогда (2.5.12) можно записать в виде

$$\sigma^{(ж)} = B_f^{(ж)} \frac{RT}{\left(\nu^{(ж)}\right)^{2/3}} |\ln \lambda|, \quad (2.6.1)$$

где все величины были расшифрованы выше. Если предположить, что вблизи температуры плавления однокомпонентное твердое тело состоит из подвижных компонентов, становится возможным установление диффузионного равновесия в образце в целом. В таком случае, пользуясь (2.6.1), можно получить

$$\frac{\sigma^{(T)}}{\sigma^{(ж)}} = \frac{B_f^{(T)}}{B_f^{(ж)}} \left( \frac{\nu^{(ж)}}{\nu^{(T)}} \right)^{2/3}, \quad (2.6.2)$$

где  $B_f^{(T)}$  и  $B_f^{(ж)}$  зависят от структуры твердого тела и квазиструктуры жидкости при температуре плавления. При плавлении вещества изменение поверхностного натяжения, в соответствии с (2.6.2), определяется структурными и объемными эффектами фазового перехода твердое тело – жидкость. Если допустить, что при таком фазовом переходе вблизи температуры плавления сохраняется структура предплавления, из (2.6.2) следует

$$\frac{\sigma^{(T)}}{\sigma^{(ж)}} = \left( \frac{\nu^{(ж)}}{\nu^{(T)}} \right)^{2/3} = \left( \frac{D^{(T)}}{D^{(ж)}} \right)^{2/3}, \quad (2.6.3)$$

где  $\Delta D/D$  – скачок плотности при плавлении.

В работе [230], относящейся к наиболее ранним исследованиям этого вопроса, получено приближенное соотношение

$$\frac{\sigma^{(T)}}{\sigma^{(ж)}} \approx \frac{D^{(T)}}{D^{(ж)}} = \frac{\Delta H_c}{\Delta H_u}, \quad (2.6.4)$$

где  $\Delta H_c$  и  $\Delta H_u$  – теплоты сублимации и испарения соответственно.

Авторы [229, 231] получили соотношение (2.6.4) и, в отличие, от [230], считают его точным выражением. В работах [227, 228] приводится соотношение

$$\frac{\sigma^{(T)}}{\sigma^{(ж)}} = \frac{\Delta H_c}{\Delta H_u} \left( \frac{D^{(T)}}{D^{(ж)}} \right)^{2/3}, \quad (2.6.5)$$

которое получено в рамках термодинамики микрогетерогенных систем.

Из (2.6.4) и (2.6.5) следует, что изменение поверхностного натяжения при плавлении определяется тепловым и объемным эффектами фазового перехода твердое тело – жидкость.

Обратимся теперь к вопросу об изменении поверхностной энергии при плавлении металлов. Из (2.4.2) и (2.4.10) можно получить (индекс «∞» опущен)

$$\frac{\bar{u}^{(T)}}{\bar{u}^{(ж)}} = \frac{\Delta H_c - RT}{\Delta H_u - RT} \frac{\bar{B}_u^{(T)}}{\bar{B}_u^{(ж)}} \left( \frac{D^{(T)}}{D^{(ж)}} \right)^{2/3}, \quad (2.6.6)$$

где величина  $\bar{B}_u$  зависит от структуры твердого тела и квазиструктуры жидкости при температуре плавления. Из (2.6.6) следует, что изменение поверхностной энергии при плавлении, наряду с объемными и структурными эффектами, зависит от теплового эффекта фазового перехода твердое тело – жидкость. Если допустить сохранение структуры предплавления в жидкости при температуре плавления из (2.6.6) получаем

$$\frac{\bar{u}^{(T)}}{\bar{u}^{(ж)}} \approx \frac{\Delta H_c - RT}{\Delta H_u - RT} \left( \frac{D^{(T)}}{D^{(ж)}} \right)^{2/3}. \quad (2.6.7)$$

Для металлов  $\Delta H_c \gg RT$  и  $\Delta H_u \gg RT$  имеем

$$\frac{\bar{u}^{(T)}}{\bar{u}^{(ж)}} \approx \frac{\Delta H_c}{\Delta H_u} \left( \frac{D^{(T)}}{D^{(ж)}} \right)^{2/3}. \quad (2.6.8)$$

Нетрудно видеть, что в этом случае правые части (2.6.5) и (2.6.8) совпадают. Такая ситуация будет иметь место, если допустить сохранение температурного коэффициента поверхностного натяжения при плавлении металлов. Это следует из соотношения

$$\frac{\bar{u}^{(T)}}{\bar{u}^{(ж)}} = \frac{\sigma^{(T)}}{\sigma^{(ж)}} \frac{1 - \frac{d \ln \sigma^{(T)}}{d \ln T}}{1 - \frac{d \ln \sigma^{(ж)}}{d \ln T}}, \quad (2.6.9)$$

которое можно получить с использованием (2.4.3). Для плоской поверхности из (2.4.2) и (2.6.8) получаем

$$\frac{\bar{u}^{(T)}}{\bar{u}^{(ж)}} \approx \frac{\sigma^{(T)}}{\sigma^{(ж)}} \left( 1 + \frac{\Delta H_{пл}}{\Delta H_u - RT} \right), \quad (2.6.10)$$

где  $\Delta H_{пл}$  – теплота плавления.

В таблице 2.11 представлены результаты расчетов для металлов с использованием приведенных выше соотношений [217]. Из них следует, что для этих металлов относительное изменение поверхностного натяжения при плавлении нахо-

дится в пределах от 1 до 3,7%, а поверхностной энергии – от 3 до 11%.

Таблица 2.11 – Отношение поверхностной энергии  $\bar{u}$  и поверхностного натяжения  $\sigma$  в твердом и жидком состояниях на плоской поверхности металлов

Me	Струк. пред.	T <sub>пл</sub> , К	$\Delta D/D$ , %	$\Delta H_{исп} \cdot 10^{-7}$ , эрг/мм	$\Delta H_{пл} \cdot 10^{-7}$ , эрг/мм	$\frac{\bar{u}_{\infty}^{(T)}}{\bar{u}_{\infty}^{(ж)}}, \%$	$\frac{\sigma_{\infty}^{(T)}}{\sigma_{\infty}^{(ж)}}, \%$	$\left(\frac{\bar{u}_{\infty}^{(T)}}{\bar{u}_{\infty}^{(ж)}}\right) / \left(\frac{\sigma_{\infty}^{(T)}}{\sigma_{\infty}^{(ж)}}\right), \%$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Щелочные металлы								
Li	ОЦК	454	1,57	134686	3024,3	103,4	101,1	102,3
Na	ОЦК	371	2,49	98017	2601,7	104,5	101,7	102,7
K	ОЦК	337	2,48	85800	2318,0	104,5	101,7	102,8
Rb	ОЦК	312	2,53	78232	2196,7	104,7	101,7	102,9
Cs	ОЦК	303	2,47	74879	2092	104,6	101,7	102,9
Щелочноземельные металлы								
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Be	ОЦК	1559	1,50	294560	14644,3	106,3	101,0	105,2
Mg	ГПУ	924	4,98	127405,9	8786,6	111,0	103,5	107,3
Ca	КОЦ	1122	3,20	183920	8661,1	107,3	102,2	105,0
Sr	ГЦК	1044	3,72	144000	9205,0	109,5	102,6	106,8
Ba	ГЦК	983	1,88	150920,5	7656,9	106,7	101,3	105,4
Металлы подгруппы I б								
Cu	ГЦК	1356	5,00	304363	13054,4	108,1	103,5	104,4
Ag	ГЦК	1235	5,28	255062	11297,1	108,5	103,7	104,6
Au	ГЦК	1338	5,00	330962	12552,3	107,6	103,5	103,9

В случае искривленной поверхности для указанных выше величин будем иметь

$$\left(\frac{\bar{u}^{(T)}}{\bar{u}^{(ж)}}\right)_r \approx \frac{\bar{u}_{\infty}^{(T)}}{\bar{u}_{\infty}^{(ж)}} \cdot \frac{1 - \frac{\Delta z_u^{(T)}}{r} + \frac{1}{3} \left(\frac{\Delta z_u^{(T)}}{r}\right)^2}{1 - \frac{\Delta z_u^{(ж)}}{r} + \frac{1}{3} \left(\frac{\Delta z_u^{(ж)}}{r}\right)^2} \quad (2.6.11)$$

$$\left(\frac{\sigma^{(T)}}{\sigma^{(ж)}}\right)_r \approx \frac{\sigma_{\infty}^{(T)}}{\sigma_{\infty}^{(ж)}} \cdot \frac{1 - \frac{\Delta z^{(T)}}{r} + \frac{1}{3} \left(\frac{\Delta z^{(T)}}{r}\right)^2}{1 - \frac{\Delta z^{(ж)}}{r} + \frac{1}{3} \left(\frac{\Delta z^{(ж)}}{r}\right)^2} \quad (2.6.12)$$

Расчеты по последним двум соотношениям показывают, что искривление поверхности слабо влияет на отношения этих двух величин.

## Выводы к главе 2

1. На основе классического метода с разделяющими поверхностями получены уравнения изотермы поверхностного натяжения в однокомпонентных системах с положительной и отрицательной кривизной, описывающих зависимость поверхностного натяжения дисперсной частицы сферической формы произвольного (в том числе нанометрового) размера от радиуса поверхности натяжения. В предельных случаях из них следуют известные формулы Толмена и Русанова, описывающие размерную зависимость поверхностного натяжения соответственно при малых и больших искривлениях поверхности.

2. Установлено соотношение по размерной зависимости поверхностного натяжения с учетом влияния размера на температуру равновесия дисперсной частицы и массивной матрицы при условии постоянства давления в матрице. Полученное выражение является точным решением дифференциального уравнения, являющегося аналогом уравнения Гиббса-Толмена-Кеннига-Баффа при изобарических процессах.

3. В рамках подхода с разделяющими поверхностями получены уравнения для поверхностной энергии на искривленной поверхности и свободной поверхностной энергии на плоской и искривленной поверхностях, позволяющие рассчитывать эти характеристики поверхности наночастиц сферической формы на границе с паром в равновесных условиях.

4. Результаты расчетов, проведенные с использованием полученных соотношений, показывают монотонное уменьшение поверхностного натяжения, поверхностной энергии и свободной поверхностной энергии при переходе к малым значениям радиуса поверхности натяжения в изотермических условиях. При больших размерах (квазиплоская поверхность) вычисленные значения поверхностного натяжения для 40 из 50 жидких металлов при температуре плавления совпадают с наиболее надежными экспериментальными данными с точностью до 5%.

5. Зависимость поверхностного натяжения жидких наночастиц металлов на границе с паром  $\sigma$  от радиуса поверхности натяжения  $r$  при условии постоянства

давления в паровой фазе ( $P^{(\beta)} = const$ , при этом учитывается влияние размера на температуру равновесия) характеризуются возрастанием поверхностного натяжения с ростом значений радиуса капли в области малых размеров, прохождением через максимум в области средних размеров и уменьшение в области больших радиусов кривизны. При учете значительного возрастания температурного коэффициента поверхностного натяжения в твердом состоянии вблизи температуры плавления имеет место резкое возрастание поверхностного натяжения твердых наночастиц при определенном значении радиуса, соответствующего изменению знака производной  $\left(\frac{d\sigma}{dr}\right)_{P^{(\beta)}}$ .

6. В однокомпонентной системе с отрицательной кривизной (например, пузырек в массивной жидкости) в изотермических условиях с ростом размера нанобъекта поверхностное натяжение сначала растет, а затем резко возрастает при определенном значении радиуса поверхности натяжения и в дальнейшем уменьшается до значения для плоской поверхности.

7. Получены аналитические выражения и вычислены значения параметра  $k = \lim_{r \rightarrow 0} \left(\frac{\sigma}{r}\right)$  для ряда веществ различной природы (алканы, вода, сжиженные инертные газы, металлы) и оценены эффективные протяженности линейного участка на кривых зависимости  $\sigma$  от  $r$  в случаях положительной и отрицательной кривизны.

8. Найдены выражения и вычислены значения производных  $\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_r$  и  $\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_{P^{(\beta)}}$  в случаях двух- и трехфазного равновесия. Результаты расчетов показывают, что  $\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_r < 0$  для твердых наночастиц  $Sn$ ,  $In$  и  $Pb$  на границе с паром (двухфазное равновесие), а также для  $Ni$ ,  $Pd$  и  $Fe$  на границе с паром при наличии жидкой фазы (трехфазное равновесие). Для наночастиц  $Cu$ ,  $Ag$ ,  $Au$  и  $W$  в условиях двух- и трехфазного равновесия  $\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_{P^{(\beta)}} > 0$ . В условиях трехфазного равновесия эта производная с увеличением радиуса поверхности наночастиц  $Ni$  и  $Ti$  меняет знак с положительного на отрицательный при значении соответственно 1,5 и 1,6 нм.

9. Установлено, что при плавлении металлов относительное уменьшение

поверхностной энергии на плоской поверхности определяется тепловыми, объемными и структурными факторами, а для поверхностного натяжения наибольшее значение имеют изменения плотности и структуры. При переходе к наноразмерам значения этих отношений мало изменяются.

### ГЛАВА 3. МЕЖФАЗНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И МЕЖФАЗНАЯ ЭНЕРГИЯ НА ПЛОСКОЙ И ИСКРИВЛЕННОЙ ГРАНИЦАХ ТВЕРДОЕ ТЕЛО - ЖИДКОСТЬ

#### 3.1. Межфазное натяжение на плоской и искривленной поверхности

##### 3.1.1. Расчет межфазного натяжения на плоской поверхности

Граница раздела двух конденсированных фаз изучена менее подробно по сравнению с поверхностями этих фаз на границе с паром. Такая межфазная граница менее доступна для непосредственного экспериментального изучения, которое осуществляется, как правило, удалением одной из фаз (например, ионной бомбардировкой). В таких условиях разрушается сама межфазная граница и изменяются ее равновесные свойства. Значительные трудности возникают и при теоретическом описании свойств тонкого межфазного слоя, находящейся в силовом поле, созданном двумя конденсированными фазами.

Обратимся к соотношению, связывающему поверхностное натяжение  $\sigma$  со свободной поверхностной энергией  $\bar{f}$ , которое имеет вид [4]

$$\bar{f} = \sigma + \sum_i \mu_i \Gamma_i, \quad (3.1.1)$$

где  $\mu_i$  и  $\Gamma_i$  – химический потенциал и абсолютная адсорбция  $i$ -го компонента. Если выбрать положение разделяющей поверхности из условия  $\Gamma = 0$  (такая поверхность соответствует эквимолекулярной разделяющей поверхности). Из (3.1.1) для однокомпонентной системы следует  $\bar{f} = \sigma$ . В таком случае можно воспользоваться соотношением (2.5.17) и записать для межфазного натяжения на границе сферической наночастицы и матрицы

$$\sigma_{SL} = \sigma_{SL\infty} \left( 1 - \frac{\Delta z_{SL\infty}}{r} + \frac{1}{3} \left( \frac{\Delta z_{SL\infty}}{r} \right)^2 \right), \quad (3.1.2)$$

где  $\sigma_{SL\infty}$  - значение  $\sigma_{SL}$  при  $r = \infty$ ,  $r$  – радиус эквимолекулярной разделяющей поверхности.

Для проведения расчетов по зависимости  $\sigma_{SL}$  от  $r$  необходимо иметь значения  $\Delta z_{SL\infty}$ . Для их нахождения можно воспользоваться соотношением (2.5.4), и представить  $\Delta z_{SL\infty}$  через значения  $\sigma_{LV\infty}$  и  $\Delta z_{LV\infty}$ , относящиеся к плоской границе жидкость – пар в виде

$$\Delta z_{SL\infty} = \frac{\sigma_{SL\infty}}{\sigma_{LV\infty}} \left(1 - \frac{\Delta D}{D}\right) \left(\frac{\Delta D}{D}\right)^{-1} \Delta z_{LV\infty}. \quad (3.1.3)$$

В таблице 3.1 приведены наиболее надежные экспериментальные данные по поверхностному натяжению на плоской поверхности в системах твердое тело-жидкость  $\sigma_{SL\infty}$  и жидкость-пар  $\sigma_{LV\infty}$  для 19 металлов с указанием литературных источников и методов измерения. Там же приведены рассчитанные значения  $\Delta z_{SL\infty}$  для этих металлов [235, 236]. Из этих данных следует, что для нормально плавящихся металлов  $\Delta z_{SL\infty}/\Delta z_{LV\infty}$ , находится в пределах от 1,29 (*Hg*) до 5,2 (*Fe*). Для висмута, плавящегося с уменьшением плотности ( $\Delta D/D < 0$ ),  $\Delta z_{SL\infty}$  имеет отрицательное значение. Из этого можно сделать вывод о том, что разделяющая поверхность, определяемая условием (2.5.2), располагается ближе к жидкости по сравнению с эквимолекулярной разделяющей поверхностью.

Таблица 3.1 – Значения параметра  $\Delta z_{SL\infty}$  на плоской границе твердое тело – жидкость

Me	$\sigma_{LV\infty}$ , мДж/м <sup>2</sup> [219]		$\sigma_{SL\infty}$ , мДж/м <sup>2</sup>			$\Delta z_{LV\infty}$ , нм	$\Delta z_{SL\infty}$ , нм	$\frac{\Delta z_{SL\infty}}{\Delta z_{LV\infty}}$
	численные значения	методы измер.	численные значения	методы измер.	литер. источники			
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Li	470	МДГП	30	ПТП	[107]	0,038	0,152	4,0
Na	200	НК	20	ПТП	[107]	0,041	0,161	3,9
Cu	1350	НК	200	ГНК	[220]	0,027	0,076	2,8
			270		[237]		0,103	3,8
Ag	920	НК	143	ГНК	[220]	0,031	0,086	2,8
Au	1139	НК	190	КМК МПО	[220]	0,029	0,092	3,2
			200		[238]		0,097	3,3
			132		[239]		0,064	2,2

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Zn	821	МДПП	132 87-123	ФКТ ДГУ	[240] [241]	0,052	0,18 0,119-0,168	3,5 2,3-3,2
Cd	627	НК	87	ДГУ	[241]	0,064	0,191	3,0
Al	930	БК	158±30 131-153	ДГУ ПТП	[241] [107]	0,0305	0,070±0,013 0,058-0,068	2,3±0,4 1,9-2,2
Ga	714	НК	40 56	ГНК МПО	[220] [239]	0,030	-0,054 -0,076	1,8 2,5
In	565	НК	43,5 31	КМК ГНК	[238] [220]	0,036	0,120 0,086	3,3 2,4
Tl	458	НК	67	ДГУ	[241]	0,039	0,200	5,1
Fe	1856	НК	330 204	КМК МПО	[238] [239]	0,030	0,156 0,096	5,2 3,2
Co	1830	НК	342 234	КМК МПО	[238] [239]	0,028	0,114 0,078	4,1 2,8
Ni	1770	НК	378 255	КМК МПО	[238] [239]	0,028	0,078 0,053	2,8 1,9
Pt	1746	НК	323	ДГУ	[241]	0,028	0,084	3,0
Sn	544	НК	60 73 59	ГНК КМК МПО	[220] [238] [239]	0,029	0,115 0,140 0,117	4,0 4,8 4,0
Pb	455	НК	40 55 33,3 76	ГНК КМК МПО ДГУ	[220] [238] [239] [242]	0,038	0,098 0,135 0,082 0,186	2,6 3,6 2,2 4,9
Bi	375	МДК	69 85 54,4 82 61,3	ГНК КМК МПО ПТП ДГУ	[220] [238] [240] [243] [244]	0,037	-0,206 -0,254 -0,261 -0,245 -0,232	-5,6 -6,7 -7,1 -6,6 -6,3
Hg	497	МДК	23	ГНК	[220]	0,100	0,129	1,29

Методы измерения: ПТП – понижение температуры плавления малых кристаллов; ГНК – гомогенная нуклеация при кристаллизации; КМК – кристаллизация малых капель; ФКТ – форма канавок травления межзеренных границ; МПО – максимальное переохлаждение; ДГУ – двухгранные углы; МДГП – максимальное давление в газовом пузырьке; НК – неподвижная капля; ВК – висючая капля; МДК – максимальное давление в капле.

### 3.1.2. Теоретическая оценка $\Delta z_{SL\infty}$ , $\sigma_{SL\infty}$ и $\sigma_{SL}(r)$ . Результаты расчетов

Обратимся к выражению (2.5.15) и представим его для случая плоской поверхности в виде

$$\Delta z_{SL\infty} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mu - \tilde{\mu}(z)}{\mu} \frac{\rho(z)}{\rho^{(\alpha)} - \rho^{(\beta)}} dz, \quad (3.1.4)$$

где  $\mu$  – химический потенциал в объемной фазе,  $\tilde{\mu}(z)$  – химический потенциал в межфазном слое, приведенный к изотропному давлению в объемных фазах. В целях упрощения записи везде в правой части опущен индекс « $\infty$ ». Из последнего следует, что для вычисления интеграла необходимо располагать двумя профилями локальных свойств в пределах переходного слоя  $\rho(z)$  и  $\mu(z)$ . Их нахождение представляет собой самостоятельную и довольно сложную задачу. Учитывая такую ситуацию, воспользуемся некоторыми модельными представлениями.

При рассмотрении поверхностных свойств на границе конденсированных фаз с паром в однокомпонентных системах вдали от критической точки достаточно часто используются представления о разорванных связях в приближении ближайших соседей. Последовательное применение этих представлений к границе твердое тело – жидкость затруднено в связи с отсутствием информации о характере изменения координационных чисел при переходе от одной объемной фазы к другой через межфазный слой. При вычислении интеграла  $\int_{-\infty}^{\infty} \rho(z) dz$  для границы жидкость – пар принимается предположение, что поверхностный слой является мономолекулярным и среднее значение локальной плотности (изменяется от  $\rho_s$

до нуля) вещества в переходном слое равно плотности объёмной фазы ( $\rho(z) = \rho^{(\sigma)} = \rho_s$ ). Тогда значение указанного выше интеграла равно  $\rho^{(\sigma)}\tau$ , где  $\tau$  – толщина монослоя. Для границы твёрдое тело – жидкость, где значения локальной плотности изменяется от  $\rho_s$  до  $\rho_L$ , по аналогии логично принять условие

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho(z) dz \cong \int_0^d (\rho_s - \rho_L) dz, \quad (3.1.5)$$

где  $d$  – некоторая длина, обеспечивающая равенство этих двух интегралов при замене  $\rho(z)$  на  $\rho_s - \rho_L$ . При рассмотрении границы конденсированная фаза – пар в приближении ближайших соседей величина  $d$  принимается равной среднему межчастичному расстоянию в объёмной фазе [4]. Для границы твёрдое тело – жидкость для  $d$  по аналогии примем  $d = (n_s d_s + n_L d_L)$ , где  $n_s, n_L$  – число монослоев в переходном слое от эквимолекулярной разделяющей поверхности,  $d_\xi$  – среднее межчастичное расстояние в объёмной фазе  $\xi$ . Примем также во внимание, что для жидких металлов вблизи температуры плавления допускается сохранение структуры предплавления твёрдого металла [8, 20, 226, 245, 246].

С учетом указанных выше допущений получаем из (3.1.4)

$$\Delta z_{SL\infty}^{(\sigma)} = \frac{\Delta \bar{n}}{n} \left( 1 - \frac{\Delta \bar{n}}{n} \right) \frac{1}{N_0} (\bar{n}_{S(S)} \nu_s + \bar{n}_{S(L)} \nu_L) = B_{LV} \left[ (\nu_s)^{1/3} + (\nu_L)^{1/3} \right], \quad (3.1.6)$$

где  $\bar{n}_{S(\xi)}$  – среднее число частиц на единицу поверхности фазы  $\xi$  на границе с паром,

$B_{LV}$  – постоянная, зависящая от структуры предплавления,

$N_0$  – число Авогадро,

$\nu_\xi$  – молярный объем фазы  $\xi$ .

Для основных структур предплавления металлов можно показать из статистических соображений [246], что  $(\Delta \bar{n}/n) \bar{n}_s = A_0 (D/A)^{2/3}$ , где  $A_0$  равна  $0,972 \cdot 10^{15}$ ,  $1,0546 \cdot 10^{15}$  и  $1,64 \cdot 10^{15}$  для ОЦК, ГЦК и ГПУ структур соответственно. Величина  $B_{LV}$  равна  $0,0128 \cdot 10^{-7}$ ,  $0,014 \cdot 10^{-7}$  и  $0,0204 \cdot 10^{-7}$ . При этом для ртути, имеющей ромбоэдрическую структуру предплавления,  $B_{LV} \cong 0,0569 \cdot 10^{-7}$ . Согласие вычисленных значений  $\sigma_{SL\infty}$  улучшается, если учесть приближенно релаксацию поверхности на границе с вакуумом, что приводит вместо  $B_{LV}$  к постоянной  $\bar{B}_{LV} = f_0 B_{LV}$ , где

множитель  $f_0$  равна 1,12; 1,09; 1,00 и 1,04 для указанных выше структур предплавления. Параметр  $\Delta z_{SL\infty}$  можно выразить через такое же расстояние на границе жидкость-пар  $\Delta z_{LV\infty}$  при одинаковой температуре в виде

$$\Delta z_{SL\infty}^{(1)} = 2 \left[ 1 - \frac{1}{6} \frac{\Delta D}{D} - \frac{1}{18} \left( \frac{\Delta D}{D} \right)^2 \right] \Delta z_{LV\infty}. \quad (3.1.7)$$

Значения  $\Delta z_{LV\infty}$  для многих жидких металлов при температуре плавления были вычислены в [218].

Из (3.1.2) с учетом (3.1.6) получаем

$$\sigma_{SL\infty}^{(1)} = 2 \frac{\Delta D}{D} \left[ 1 + \frac{5}{6} \frac{\Delta D}{D} + \frac{7}{9} \left( \frac{\Delta D}{D} \right)^2 \right] \sigma_{LV\infty}, \quad (3.1.8)$$

Лучшее согласие с наиболее надёжными экспериментальными данными для  $\sigma_{SL\infty}$  получается, если для  $d$ , обеспечивающее равенство интегралов в (3.1.5), принять  $d \cong 2(d_S + d_L)$ , что соответствует случаю  $n_S = n_L \approx 2$ . В этом случае имеем  $\Delta z_{SL\infty}^{(2)} = 2\Delta z_{SL\infty}^{(1)}$  и  $\sigma_{SL\infty}^{(2)} = 2\sigma_{SL\infty}^{(1)}$ .

Еще одна возможность получения выражений для  $\Delta z_{SL\infty}$  и  $\sigma_{SL\infty}$  связана с использованием соотношения  $d = (\omega \rho^{(\sigma)})^{-1}$ , где  $\omega$  – молярная поверхность, которое приводит к результату

$$\Delta z_{SL\infty} = \tilde{B}_\sigma \left( \frac{v_S v_L}{v_L - v_S} \right)^{1/3}, \quad (3.1.9)$$

где  $\tilde{B}_\sigma = (1/f_0 N_0^{1/3}) \Delta \bar{n} / n(1 - \Delta \bar{n} / n)$  и составляет соответственно  $0,0173 \cdot 10^{-7}$ ,  $0,0174 \cdot 10^{-7}$ ,  $0,0222 \cdot 10^{-7}$  и  $0,0592 \cdot 10^{-7}$  для структур предплавления ОЦК, ГЦК, ГПУ и ртути.

Другим направлением для получения искомым соотношений является представление величины  $(\mu - \tilde{\mu}) / \mu$  в виде

$$\frac{\mu - \tilde{\mu}}{\mu} \cong \frac{\mu - \tilde{\mu}_S}{\mu} + \frac{\mu - \tilde{\mu}_L}{\mu} - 2\Phi \sqrt{\frac{\mu - \tilde{\mu}_S}{\mu} \cdot \frac{\mu - \tilde{\mu}_L}{\mu}} = 2(1 - \Phi) \left( \frac{\Delta \mu}{\mu} \right)_{\xi V}, \quad (3.1.10)$$

где  $(\Delta \mu / \mu)_{\xi V} = (\mu - \tilde{\mu}^{(\xi)}) / \mu$ . В первом приближении для параметра  $\Phi$  может быть принято выражение, полученное в [236]. Следуя [4], можно принять для среднего значения плотности вещества в переходном слое

$$\bar{\rho}(z) = \rho^{(\sigma)} \cong (\rho_S \tau_S + \rho_L \tau_L) / (\tau_S + \tau_L). \quad (3.1.11)$$

где  $\tau_S$  и  $\tau_L$  – толщины части переходного слоя, расположенные соответственно со стороны твердой и жидкой фаз. В таком случае получаем

$$\Delta z_{SL\infty} \approx B_{SL} \left[ 1 - \frac{1}{18} \frac{\Delta D}{D} - \frac{11}{36} \left( \frac{\Delta D}{D} \right)^2 \right] \left( v_S^{1/3} + v_L^{1/3} \right). \quad (3.1.12)$$

$$\sigma_{SL\infty} = 2B_{SL}^{(\sigma)} |\mu| \frac{\Delta D}{D} \left[ 1 + \frac{7}{9} \frac{\Delta D}{D} + \frac{23}{54} \left( \frac{\Delta D}{D} \right)^2 \right] \left( \frac{D_L}{A} \right)^{2/3}. \quad (3.1.13)$$

Вычислим теперь  $\Delta z_{SL\infty}$  и  $\sigma_{SL\infty}$  с учётом профиля плотности вещества в переходном слое  $\rho(z)$ . В самом простейшем случае, можно предположить постоянство первой производной  $\rho'(z)$  в переходном слое ( $d\rho/dz = const$ ). Помещая начало координат в точке  $\rho(0) = (\rho_S + \rho_L)/2$ , будем иметь линейную функцию для плотности вещества

$$\rho(z) = \frac{(\rho_S + \rho_L)}{2} + \frac{(\rho_L - \rho_S)}{\tau_\rho} z, \quad (3.1.14)$$

где  $\tau_\rho$  – общая толщина переходного слоя, определяемая по плотности вещества.

Вычисление интеграла (3.1.5) с использованием (3.1.11) и (3.1.14) приводит к результатам, совпадающим с (3.1.12) и (3.1.13) с точностью до второго слагаемого в квадратной скобке. В точках, где  $z = -\tau_\rho/2$  и  $z = \tau_\rho/2$  первая производная  $d\rho/dz$  скачком меняется от своего постоянного значения до нуля, что является следствием приближенного характера функции (3.1.14). Аналогичным образом можно находить выражения для  $\Delta z_{SL\infty}$  и  $\sigma_{SL\infty}$  с использованием других, более реалистичных профилей плотности вещества (функция ошибок, экспоненциальная, гиперболический тангенс и др.).

Из изложенного выше следует, что при всех вариантах, рассмотренных выше, расстояние  $\Delta z_{SL\infty}$  между эквимолекулярной разделяющей поверхностью и разделяющей поверхностью, соответствующей условию  $\bar{F} = 0$ , пропорционально  $(v_S^{1/3} + v_L^{1/3})$ . Для  $\sigma_{SL\infty}$  при этом получают выражения, отличающиеся только множителями в квадратных скобках, значения которых весьма близки к единице. При получении этих соотношений для  $\Delta z_{SL\infty}$  и  $\sigma_{SL\infty}$  использовались разложения в степенной ряд функции  $f(\Delta D/D) = (1 + \Delta D/D)^{n_0}$  с точностью  $(\Delta D/D)^2$ . Если пренебречь указанными выше отличиями скобок, получаем

$$\Delta z_{SL\infty} \approx B_{SL}(v_S^{1/3} + v_L^{1/3}), \quad (3.1.15)$$

$$\sigma_{SL\infty} \cong 2B_{SL} \frac{\Delta D}{D} \left(\frac{D_L}{A}\right)^{2/3} |\mu|, \quad (3.1.16)$$

где значение  $B_{SL}$  равно  $0,0287 \cdot 10^{-7}$ ,  $0,03052 \cdot 10^{-7}$ ,  $0,0408 \cdot 10^{-7}$  и  $0,1183 \cdot 10^{-7}$  соответственно для ОЦК, ГЦК, ГПУ структур предплавления и ртути. Из (3.1.16) получаем компактное и легко запоминающееся приближенное выражение для межфазного натяжения в виде

$$\sigma_{SL\infty} \cong 4 \frac{\Delta D}{D} \sigma_{LV\infty} \quad (3.1.17)$$

Размерная зависимость межфазного натяжения твердой наночастицы, находящейся в собственном расплаве в равновесных условиях, может быть рассчитана по формуле

$$\sigma_{SL} \approx \sigma_{SL\infty} \left[ 1 - \frac{\Delta z_{SL}^{(\sigma)}}{r} + \frac{1}{3} \left( \frac{\Delta z_{SL}^{(\sigma)}}{r} \right)^2 \right], \quad (3.1.18)$$

где значения  $\sigma_{SL\infty}$  и  $\Delta z_{SL\infty}$  предварительно находятся с использованием приведенных выше выражений. При этом для металлов, плавящихся с возрастанием плотности во всех выражениях надо брать  $\Delta D/D$  и  $\Delta z_{SL\infty}$  с отрицательным знаком.

По формулам (3.1.12), (3.1.13) и (3.1.18) рассчитаны значения  $\Delta z_{SL\infty}$ ,  $\sigma_{SL\infty}$  и  $\sigma_{SL}(r)$  для 40 металлов при температуре плавления. Все входные данные для чистых металлов, необходимые для расчетов, приведены в [218]. В таблице 3.2 приведены результаты численных расчетов. Там же указаны наиболее надежные литературные данные (экспериментальные и теоретические)  $\sigma_{SL\infty}$  этих же металлов. Из таблицы 3.2 следует, что результаты расчетов межфазного натяжения поликристаллов металлов на плоской границе со своим расплавом при температуре плавления неплохо согласуются с литературными данными. Результаты теоретических расчетов расстояния  $\Delta z_{SL\infty}^{(\sigma)}$  также удовлетворительно согласуются с аналогичными данными, приведенными в таблице 3.1, которые получены с использованием экспериментальных данных  $\sigma_{SL\infty}$ .

Таблица 3.2 – Размерная зависимость межфазного натяжения твердой наночастицы сферической формы, находящейся в жидкой матрице при температуре плавления

Me	$\Delta z_{SL\infty}$ , нм форм. (3.1.15)	$\sigma_{SL\infty}$ , мДж/м <sup>2</sup>			$\sigma_{SL}(r)$ , мДж/м <sup>2</sup> (формула 3.1.18)							
					Радиус, нм							
		фор. (3.1.16) (3.1.17)	лит. данные [107]		1	5	20	30	40	50	100	
	эксп.	расч.										
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Li	0,136	26,94	30	35	23,45	26,21	26,76	26,82	26,85	26,87	26,90	
Na	0,165	20,60	20	20	17,39	19,93	20,43	20,49	20,52	20,54	20,57	
K	0,207	11,43	–	12	9,23	10,97	11,32	11,36	11,37	11,39	11,41	
Rb	0,221	9,67	–	10	7,65	9,20	9,51	9,55	9,56	9,57	9,60	
Cs	0,238	7,97	–	8	6,22	7,59	7,87	7,90	7,92	7,93	7,95	
Be	0,106	304,00	–	312	272,91	297,60	302,39	302,93	303,32	303,36	91,83	
Mg	0,200 0,200	125,94 118,82	–	111	102,41	120,91	124,69	125,10	125,31	125,44	303,37	
Ca	0,172 0,172	48,89 64,88	–	62	40,96	47,23	48,47	48,61	48,68	48,73	48,81	
Sr	0,199	49,92	–	52	40,66	47,96	49,42	49,59	49,67	49,72	49,82	
Ba	0,198 0,198	24,14 39,48	–	44 36	19,69 32,18	23,20 37,94	23,90 39,09	23,98 39,22	24,02 39,29	24,04 39,32	24,09 39,40	
Cu	0,121 0,121	315,14 235,20	237±26	234	278,77	307,63	313,25	313,88	314,17	314,39	314,76	
Ag	0,136 0,136	109,96 180,50	172	159 181	95,66	107,00	109,21	109,46	109,59	109,66	109,81	
Au	0,137	278,00	270±10	177	241,76	270,47	276,10	276,73	277,05	277,24	277,62	
Zn	0,174	128,65	132	110	107,61	124,24	127,54	127,91	128,10	128,22	128,43	
Cd	0,195	88,82	87	73	72,64	85,40	87,96	88,24	88,39	88,47	88,65	
Al	0,135 0,135	304,82 227,00	158±30	164 188	265,47	302,77	302,08	303,45	303,80	304,00	304,41	
Ga	0,128	103,32	–	58	90,62	100,69	102,66	102,88	102,99	103,05	103,19	
In	0,144 0,144	52,45 43,00	–	45	45,25	52,07	51,95	52,20	52,26	52,30	52,38	
Tl	0,149	49,64	–	46	42,59	48,17	49,27	49,39	49,45	49,49	49,57	

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Fe	0,113	234,63	221	241	209,19	229,38	233,31	233,75	233,97	234,10	234,37
Co	0,118	351,83	328	306	311,87	343,58	349,76	350,45	350,79	351,00	351,42
Ni	0,118	387,74	326	350	343,70	378,64	385,45	386,22	386,60	386,83	387,28
Rh	0,128 0,128	521,46 451,40	–	348 385	457,69	508,25	518,14	519,25	519,80	520,13	520,80
Pd	0,128 0,128	365,40 309,12	–	272 300	334,91	372,12	379,40	380,21	380,62	380,87	381,36
Ir	0,130	502,96	–	411 456	440,54	490,02	499,70	500,79	501,33	501,65	502,31
Pt	0,132 0,132	497,85 413,76	323	299 331	435,19	494,58	493,49	495,67	496,21	496,54	497,20
Re	0,122	382,23	–	419	337,46	372,97	379,90	380,67	381,06	381,30	381,76
Sn	0,147	76,79	62±10	62	66,05	74,56	76,23	76,42	76,51	76,57	76,68
Pb	0,162 0,162	66,82 55,27	76 54	58	56,58	64,68	66,28	66,46	66,55	66,60	66,71
Bi	0,157	56,07	55-80	69	47,74	54,33	55,63	55,78	55,85	55,89	55,98
Hg	0,576	102,53	–	23	54,81	91,17	99,60	100,57	101,06	101,35	101,94
Ru	0,126	761,52	–	389	669,50	742,46	756,72	758,32	759,12	759,60	760,56
Tb	0,160 0,160	48,21 94,50	–	103	40,90	46,68	47,82	47,95	48,01	48,05	48,13
Os	0,120 0,120	781,66 610,00	–	507 559	691,86	763,11	777,00	778,55	779,33	779,80	780,73
Ce	0,158 0,158	22,96 34,54	–	50 38	19,52	22,24	22,78	22,83	22,86	22,88	22,92
Pr	0,159	4,52	–	59	3,84	4,37	4,48	4,49	4,50	4,50	4,51
Nd	0,160	13,83	–	65	11,74	13,72	13,68	13,75	13,77	13,78	13,81
Gd	0,160	45,54	–	94	38,63	44,10	45,18	45,300	45,36	45,40	45,47
U	0,135 0,135	125,42 69,55	–	108 81	109,22	122,06	119,85	124,85	124,99	125,08	125,25
La	0,164	15,36	–	54	12,98	14,86	15,24	15,28	15,30	15,31	15,335

Результаты расчетов  $\sigma_{SL\infty}$  согласуются с данными, полученными электронно-статистическим методом [247] и более заметно расходятся с результатами расчетов, приведенных в [107]. Эти расхождения связаны со значениями объемных

характеристик металлов, используемых в расчетах. Так, в [107] использовались в качестве входных данных, коэффициенты упаковок для металлов  $\eta$ , а в настоящей работе при расчете использовались данные, полученные нами из статистических соображений для относительного числа недостающих соседей  $\Delta\bar{n}/n$ , ретикулярной плотности  $\bar{n}_s$  и характерного расстояния  $d$ . Использование еще одного входного параметра  $\eta$  (для ОЦК  $\eta = 0,68$ , ГЦК и ГПУ  $\eta = 0,74$  и для  $Hg$   $\eta = 0,52$  [107]) приводит к возрастанию вычисленных нами значений  $\sigma_{SL\infty}$  и их лучшему совпадению с результатами эксперимента и вычислений в [107]. При этом, однако, надо иметь в виду, что использование коэффициентов упаковок  $\eta$  при вычислении с тех же единых позиций поверхностного натяжения жидких металлов  $\sigma_{LV\infty}$ , приводит к результатам, хуже согласующимся с экспериментальными данными (наиболее надежно измеряются  $\sigma_{LV\infty}$ , а не  $\sigma_{SL\infty}$ ).

### 3.2. Поверхностные натяжения на плоских поверхностях в случае трехфазного равновесия (твердое тело, жидкость, пар)

Применим (3.1.2) к каждой из трех плоских поверхностей, разделяющих соответственно фазы твердое тело-жидкость ( $\sigma_{SL\infty}$ ), твердое тело-пар ( $\sigma_{SV\infty}$ ) и жидкость-пар ( $\sigma_{LV\infty}$ ) в равновесных условиях. При этом учтем, что  $\rho_{L\infty} \gg \rho_{V\infty} \ll \rho_{S\infty}$ , где  $\rho_{\xi\infty} = 1/v_{\xi\infty}$ ,  $\xi = S, L, V$ . В результате будем иметь

$$\sigma_{SL\infty} = \left( \frac{\sigma_{SV\infty}}{\Delta z_{SV\infty}} - \frac{\sigma_{LV\infty}}{\Delta z_{LV\infty}} \right) \Delta z_{SL\infty}. \quad (3.2.1)$$

Если принять условие, что  $\Delta z_{SV\infty} \approx \Delta z_{LV\infty} \approx \Delta z_{SL\infty}$ , из него следует уравнение  $\sigma_{SL\infty} \approx \sigma_{SV\infty} - \sigma_{LV\infty}$ , которое выражает известное правило Антонова [1]. Можно показать, что при всех других соотношениях между параметрами  $\Delta z_{SV\infty}$ ,  $\Delta z_{LV\infty}$  и  $\Delta z_{SL\infty}$  получаются уравнения типа уравнения Гирифалко и Гуда [248-254]

$$\sigma_{\infty}^{(\alpha\beta)} = \sigma_{\infty}^{(\alpha)} + \sigma_{\infty}^{(\beta)} - 2\Phi_{\infty} \left( \sigma_{\infty}^{(\alpha)} \sigma_{\infty}^{(\beta)} \right)^{1/2}, \quad (3.2.3)$$

где множитель  $\Phi$  назван параметром взаимодействия.

Так, если допустить, что  $\Delta z_{SL\infty} \approx \Delta z_{SV\infty} + \Delta z_{LV\infty}$  и учесть (2.5.11), получим

уравнение (3.2.3) с параметром взаимодействия, который выражается в виде

$$\Phi = \left( \frac{\sigma_{LV}}{\sigma_{SV}} \right)^{1/2} + \frac{1}{2} \left( \frac{\sigma_{LV\infty}}{\sigma_{SV\infty}} - \frac{\sigma_{SV\infty}}{\sigma_{LV\infty}} \right). \quad (3.2.4)$$

Если  $\sigma_{SV\infty}$  и  $\sigma_{LV\infty}$  близки, то  $\Phi \rightarrow 1$  и из (3.2.3) следует известная формула Рэлея [254]

$$\sigma_{SL\infty}^{1/2} = \sigma_{SV\infty}^{1/2} - \sigma_{LV\infty}^{1/2}. \quad (3.2.5)$$

С учетом (2.5.11) из (3.2.4) можно получить выражение для приближенной оценки параметра взаимодействия в виде

$$\Phi = 1 - \frac{\Delta D}{D} - \frac{4}{9} \left( \frac{\Delta D}{D} \right)^2, \quad (3.2.6)$$

В ряде случаев лучшее согласие с наиболее надежными экспериментальными данными для  $\sigma_{SL\infty}$  дает приближение  $\Delta z_{SL\infty} \approx 2(\Delta z_{SV\infty} + \Delta z_{LV\infty})$ . В таком случае имеем

$$\Phi = \frac{\sigma_{LV\infty}}{\sigma_{SV\infty}} - \frac{\sigma_{SV\infty}}{\sigma_{LV\infty}} + \frac{3}{2} \left[ \left( \frac{\sigma_{LV\infty}}{\sigma_{SV\infty}} \right)^{1/2} - \frac{1}{3} \left( \frac{\sigma_{SV\infty}}{\sigma_{LV\infty}} \right)^{1/2} \right], \quad (3.2.7)$$

$$\Phi \approx 1 - 2 \frac{\Delta D}{D} - \frac{5}{18} \left( \frac{\Delta D}{D} \right)^2. \quad (3.2.8)$$

В таблице 3.3 представлены результаты наших расчетов поверхностного натяжения для металлов в твердом и жидком состояниях на границе с паром при температуре плавления. При этом использованы соотношения, полученные нами (раздел 2). В этой же таблице приведены также значения параметра взаимодействия  $\Phi$  и межфазного натяжения на плоской границе твердое тело – жидкость  $\sigma_{SL\infty}$ , вычисленных с использованием соотношений (3.2.3), (3.2.4) и (3.2.7) и расчетных значений  $\sigma_{SV\infty}$  и  $\sigma_{LV\infty}$ . Отметим, что вычисленные значения  $\sigma_{LV\infty}$  для жидких металлов близки к рекомендуемым значениям, приведенным в справочнике [219], а отношение  $\sigma_{SL\infty}/\sigma_{LV\infty}$  для 73% металлов укладывается в интервал, указанный в [247].

Литературные данные по межфазному натяжению на границе твердое тело – жидкость для металлов, представленные в таблице 3.3, получены теоретически. Данные *Ti*, *V*, *Nb*, *Cr*, *Mo* и *W* взяты из работы [231], для остальных рассчитаны нами по формуле из [231].

Некоторые различия в значениях  $\sigma_{SL\infty}$ , полученные нами в работе [231], связаны с принятыми входными данными, а также отличием уравнений, связывающих  $\sigma_{SL\infty}$  с  $\sigma_{SV\infty}$  и  $\sigma_{LV\infty}$ , используемых при проведении расчетов в [231] и [256].

Таблица 3.3 – Результаты расчетов параметра взаимодействия  $\Phi$  и межфазного натяжения  $\sigma_{SL\infty}$  для металлов

Me	$\Phi$	мДж/м <sup>2</sup>			Литературные данные $\sigma_{SL\infty}$ , мДж/м <sup>2</sup>		
		$\sigma_{LV\infty}$	$\sigma_{SV\infty}$	$\sigma_{SL\infty}$	[231]	[107]	[227], [255]
1	2	3	4	5	6	7	8
Ti	0,975	1340	1362	66,7	137	207;166;235	72,7 [255]
V	0,980	1953	2000	141,7	161	317;268;397	102 [255]
Nb	0,951	2006	2047	123,7	163	62;46;65	120 [255]
Cr	0,964	1474	1534	179,5	103	293;240;340	99,1 [255]
Mo	0,970	2117	2173	168,3	142	464;388;548	119,8 [227] 150 [255]
W	0,951	2683	2780	292,5	177	510;417;590	119 [227] 145 [255]
Hf	0,961	1663	1718	165,0	121,8	271;231;326	–
Ta	0,947	2034	2101	200,8	149,6	415;346;485	–
Mn	0,968	1072	1095	70,4	101,8	206;150;212	–
Re	0,968	2726	2786	179,0	217,9	517;419;531	–

### 3.3. Поверхностное натяжение сферической частицы на границе со своим расплавом макроскопического размера в изотермических условиях

Рассмотрим однокомпонентную наночастицу сферической формы в твердом состоянии (фаза  $\alpha$ ), находящуюся в собственном расплаве (фаза  $\beta$ ) в изотермических условиях ( $T = const$ ). Давления в фазах  $\alpha$  и  $\beta$  при выборе поверхности натяжения, будут связаны соотношением

$$dP^{(\alpha)} = dP^{(\beta)} + \frac{2}{r} d\sigma_{SL} - \frac{2\sigma_{SL}}{r^2} dr, \quad (3.3.1)$$

где  $r$  – радиус поверхности натяжения.

Воспользуемся соотношением

$$(S^{(\beta)} - S^{(\alpha)})dT = \nu^{(\beta)} dP^{(\beta)} - \nu^{(\alpha)} dP^{(\alpha)}, \quad (3.3.2)$$

где  $S$  – энтропия,

$\nu$  – объем.

Из соотношений (3.3.1) и (3.3.2) в изотермических условиях ( $T = const$ ) следуют следующие выражения для давлений в дисперсной частице и дисперсионной среде соответственно

$$dP^{(\alpha)} = \frac{\nu^{(\beta)}}{\nu^{(\beta)} - \nu^{(\alpha)}} \left( \frac{2}{r} d\sigma_{SL} - \frac{2\sigma_{SL}}{r^2} dr \right), \quad (3.3.3)$$

$$dP^{(\beta)} = \frac{\nu^{(\alpha)}}{\nu^{(\beta)} - \nu^{(\alpha)}} \left( \frac{2}{r} d\sigma_{SL} - \frac{2\sigma_{SL}}{r^2} dr \right). \quad (3.3.4)$$

Из условия равновесия дисперсной частицы и искривленного поверхностного слоя между фазами в рассматриваемой системе (фаза  $\sigma$ ), получаем при  $T = const$

$$\omega d\sigma_{SL} = \bar{\beta}_{SL} dP^{(\beta)} - [\bar{\beta}_{SL} \nu^{(\sigma)} - (\nu^{(\sigma)} - \nu^{(\alpha)}) dP^{(\alpha)}]. \quad (3.3.5)$$

Из последних трех соотношений будем иметь

$$\omega d\sigma_{SL} = \frac{2\sigma_{SL}}{r^2} (\bar{\beta}_{SL} \nu^{(\sigma)} - \rho \nu^{(\beta)}) dr - \frac{2}{r} (\bar{\beta}_{SL} \nu^{(\sigma)} - \rho \nu^{(\alpha)}), \quad (3.3.6)$$

где  $\rho = (\nu^{(\sigma)} - \nu^{(\alpha)}) / (\nu^{(\beta)} - \nu^{(\alpha)})$ .

С учетом формы дисперсионной фазы (3.3.6) можно привести к виду

$$\left( \frac{d\sigma_{SL}}{\sigma_{SL}} \right)_T = \frac{dy}{y} - \frac{y^2 dy}{y^3 + 2y^2 + 2y + 2/3}, \quad (3.3.7)$$

где  $y = r/\delta$ ,  $\delta$  – параметр Толмена для границы твёрдое тело-жидкость.

При очень малых размерах вторым слагаемым в (3.3.7) можно пренебречь и получить

$$\sigma_{SL} = K_{SL} r, \quad (3.3.8)$$

где  $K_{SL}$  – постоянная интегрирования. При этом, коэффициент  $K$ , естественно, отличается от аналогичного коэффициента для границы конденсированное тело-пар.

В общем случае, как отмечалось выше (см. пункт 2.1.1), существование такой области было установлено Русановым А.И. [4]. При размерах, когда можно пренебречь последними двумя слагаемыми в знаменателе второго члена в (3.3.7) для границы твердое тело-жидкость, получаем уравнение, совпадающее с уравнением Толмена

$$\sigma = \sigma_{\infty} / (1 + 2\delta/r), \quad (3.3.9)$$

где  $\delta = \lim_{r \rightarrow \infty} \delta_{SL}$  относится к поверхности твердое тело-жидкость.

После интегрирования (3.3.7) получаем искомое уравнение изотермы  $\sigma_{SL}$  в виде [236]

$$\sigma_{SL}(r) = A \sigma_{SL\infty} r \frac{\exp\{D_0 \arctg[(n_0 r + f_0 \delta_{SL})/\delta_{SL}]\}}{(r + a_0 \delta_{SL})^{(1-a_0)} (r^2 + b_0 \delta_{SL} r + c_0 \delta_{SL}^2)^{a_0/2}}, \quad (3.3.10)$$

где  $A = \exp(-\pi D/2)$ ,  $n_0 = 2/D$ ,  $f_0 = b_0/D_0$ ,  $D_0 = \sqrt{4c_0 - b_0^2}$ ,  $a_0 = 0,5575$ ,  $b_0 = 1,4425$ ,  $c_0 = 1,1958$ .

Для системы с отрицательной кривизной (жидкая капля внутри твердой массивной фазы) аналогичное рассмотрение приводит соответственно к выражению

$$\sigma_{SL}(r) = A_- \sigma_{SL\infty} r \frac{\exp\left\{0,1120 \arctg\left[\frac{3,5737r + 1,4281\delta_{SL}}{\delta_{SL}}\right]\right\}}{\left|(r - 2,7995\delta_{SL})^{0,7599} (r^2 + 0,7995r\delta_{SL} + 0,2381\delta_{SL}^2)^{0,1201}\right|}, \quad (3.3.11)$$

где  $r = |r| > 0$ ,  $\delta > 0$ ,  $A_- = 0,8387$ .

Для проведения численных расчетов по формулам (3.3.10) и (3.3.11) межфазного натяжения твердой наночастицы на границе с жидкостью необходимо знать параметр  $\delta_{SL} = \delta_{SL\infty}$ . Для предельного значения  $\delta_{SL\infty}$  (при  $r \rightarrow \infty$ ) на квазиплоской поверхности приближенно можно полагать  $\delta_{SL} \cong \Delta z_{SL\infty}^{(\sigma)}/2$ , где значения параметра  $\Delta z_{SL\infty}^{(\sigma)}$  на границе твердое тело - жидкость были рассчитаны нами для 40 металлов при температуре плавления (таблица 3.2). С использованием этих значений параметра  $\delta_{SL}$  можно рассчитать значения межфазного натяжения наночастиц в изотермических условиях. В таблице 3.4 приведены результаты таких расчётов для 14 металлов в случае положительной кривизны.

Такие же расчеты можно провести и для систем с отрицательной кривизной по формуле (3.3.11).

Таблица 3.4 – Межфазное натяжение сферических наночастиц в твердом состоянии, находящихся в жидкой матрице в зависимости от радиуса поверхности натяжения

Me	$\Delta z_{SL\infty}$ , нм	$\sigma_{SL\infty}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\sigma_{SL}(r)$ , мДж/м <sup>2</sup>					
			Радиус, нм					
			1	5	20	30	40	50
Li	0,136	30	26,30	29,20	29,80	29,86	29,90	29,92
Na	0,165	20	17,07	19,35	19,83	19,89	19,92	19,93
Cu	0,121	237	210,73	231,35	235,56	236,03	236,27	236,41
Au	0,137	270	236,50	262,73	268,14	268,75	269,06	269,24
Zn	0,174	132	111,74	127,52	130,85	131,23	131,42	131,53
Cd	0,195	87	72,25	83,70	86,15	86,43	86,57	86,66
Al	0,135	158	138,66	153,81	156,93	157,28	157,46	157,56
Fe	0,113	234,63	210,21	229,40	233,29	233,73	233,95	234,08
Co	0,118	328	292,47	320,37	326,05	326,69	327,01	327,20
Ni	0,118	326	260,95	311,12	322,17	323,43	324,06	324,45
Pt	0,132	323	284,25	314,62	320,86	321,56	321,92	322,13
Sn	0,147	62	53,81	60,21	61,54	61,69	61,77	61,81
Pb	0,162	66,82	57,19	64,70	66,28	66,46	66,54	66,60
Bi	0,157	55	47,29	53,31	54,57	54,71	54,78	54,82

### 3.4. Поверхностная энергия твердой наночастицы сферической формы в собственном расплаве

Для рассмотрения размерной зависимости поверхностной энергии воспользуемся эквимолекулярной разделяющей поверхностью. Если выбрать еще одну разделяющую поверхность из условия

$$\bar{u} = u - u_v^{(\alpha)} V_{\bar{u}=0}^{(\alpha)} - u_v^{(\beta)} V_{\bar{u}=0}^{(\beta)} = 0. \quad (3.4.1)$$

получим [1]

$$\bar{u} = (u_v^{(\beta)} - u_v^{(\alpha)}) \Delta r \left[ 1 - \frac{\Delta r}{r_e} + \frac{1}{3} \left( \frac{\Delta r}{r_e} \right)^2 \right]. \quad (3.4.2)$$

В этих двух выражениях  $u_v^{(\xi)}$  – объемная плотность энергии в фазе  $\xi$  ( $\xi = \alpha, \beta$ ),  $V_{\bar{u}=0}^{(\xi)}$  – часть общего объема рассматриваемой системы, расположенная со стороны фазы  $\xi$  от разделяющей поверхности, выбранной в соответствии с (3.4.1),  $\Delta r = r_e - r$ ,  $r_e$  и  $r$  – радиусы эквимолекулярной разделяющей поверхности и поверхности нулевой когезионной энергии. Для плоской поверхности ( $r_e \rightarrow \infty$ ) из последнего следует

$$\bar{u}_\infty = (u_{v_\infty}^{(\beta)} - u_{v_\infty}^{(\alpha)}) \Delta z_{v_\infty}^{(\bar{u})}, \quad (3.4.3)$$

где  $\Delta z_{v_\infty}^{(\bar{u})}$  – расстояние между указанными разделяющими поверхностями в макроскопическом случае. Если предположить, что  $u_v^{(\xi)} \approx u_{v_\infty}^{(\xi)}$  и  $\Delta r \approx \Delta z_{v_\infty}^{(\bar{u})}$  из (3.4.2) получаем [1]

$$\bar{u}(r_e) \approx \bar{u}_\infty \left[ 1 - \frac{\Delta z_{v_\infty}^{(\bar{u})}}{r_e} + \frac{1}{3} \left( \frac{\Delta z_{v_\infty}^{(\bar{u})}}{r_e} \right)^2 \right]. \quad (3.4.4)$$

Таким образом, при наличии значений  $u_{v_\infty}^{(\xi)}$  и  $\Delta z_{v_\infty}^{(\bar{u})}$ , можно находить  $\bar{u}_\infty$  и приближенно рассчитать  $\bar{u}(r_e)$  в зависимости от радиуса  $r_e$ .

Для нахождения объемной плотности энергии  $u_{v_\infty}^{(\xi)}$  можно воспользоваться выражением для усредненного значения потенциальной энергии частицы

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{n}{2} \int_0^\infty \varepsilon(r) g(r) 4\pi r^2 dr, \quad (3.4.5)$$

где  $n$  – число частиц в единице объема,

$g(r)$  – радиальная функция.

При этом  $g(r) = 0$ , если  $r \leq d_0$  и  $g(r) = 1$  для случая  $r > d_0$ . Воспользуемся потенциалом Ми-Леннард-Джонса

$$\varepsilon(r) = \frac{D}{p-q} \left[ q \left( \frac{r_0}{r} \right)^p - p \left( \frac{r_0}{r} \right)^q \right], \text{ при } r > d_0, \quad (3.4.6)$$

$$\varepsilon(r) = \infty, \text{ при } r \leq d_0.$$

В этом соотношении  $D$  и  $r_0$  – глубина и координата минимума потенциальной ямы, а  $p$  и  $q$  – целые числа, характеризующие жесткость и дальное действие потенциала. В результате будем иметь для потенциала (6-12)

$$\langle \varepsilon \rangle = -\frac{\pi}{3} \frac{\rho N_0 B}{d_0^3}. \quad (3.4.7)$$

где  $B = Dpr_0^2 / (p - q)$ ,  $p > q$ .

В области средних температур

$$u_{v\infty}^{(\xi)} = \left[ i \frac{kT}{2} + \langle \varepsilon \rangle \right] \frac{N_0}{v_{\infty}^{(\xi)}}, \quad (3.4.8)$$

где  $i$  – число степеней свободы частицы,

$k$  – постоянная Больцмана.

Для  $u_v^{(\xi)}$  можно также использовать выражение [1]

$$u_v^{(\xi)} = \frac{RT - \Delta H^{(\xi V)}}{v^{(\xi)}}, \quad (3.4.9)$$

где  $\Delta H^{(\xi V)}$  – теплота атомизации (на моль).

Расстояние между разделяющими поверхностями для плоской границы твердое тело – жидкость определяется соотношением

$$\Delta z_{SL}^{(\bar{u})} = \int_{-\infty}^{\infty} \left[ \frac{\rho(z) - \rho_L}{\rho_S - \rho_L} - \frac{u_v(z) - u_{vL}}{u_{vS} - u_{vL}} \right] dz, \quad (3.4.10)$$

которое можно привести к виду

$$\Delta z_{SL\infty}^{(\bar{u})} = \Delta z_{SL\infty}^{(\sigma)} + \Delta \tilde{z}(z), \quad (3.4.11)$$

где

$$\Delta \tilde{z}(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \left[ \frac{f_v(z) - f_{vL}}{f_{vS} - f_{vL}} - \frac{u_v(z) - u_{vL}}{u_{vS} - u_{vL}} \right] dz. \quad (3.4.12)$$

Последнее пропорционально интегралу

$$I_0 = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{(S_L(z) - S_S(z))}{v(z)} \left[ \frac{v(z) - v_S}{v_L - v_S} - \frac{S(z) - S_S}{S_L - S_S} \right] dz. \quad (3.4.13)$$

После ряда преобразований (3.4.10) с учетом последних трех выражений будем иметь

$$\Delta z_{SL\infty}^{(\bar{u})} = B_{SL\infty}^{(\bar{u})} (v_L^{1/3} + v_S^{1/3}), \quad (3.4.14)$$

$$B_{SL\infty}^{(\bar{u})} \approx 2B_{LV\infty}^{(\bar{u})} \left[ 1 + M - \frac{1}{18} M^2 \right] \left[ 1 + \frac{\Delta H_{SL\infty}}{\eta_{\infty} (\Delta H_{LV\infty} - RT)} \right]^{-1}, \quad (3.4.15)$$

где  $\Delta H_{SL\infty}$  и  $\Delta H_{LV\infty}$  – теплоты плавления и испарения (на моль),  $M = \Delta D/D$ .

Для  $B_{LV\infty}^{(\bar{u})}$ , относящейся к плоской границе жидкость-пар, в рамках изотропной модели металла [226], имеет место выражение

$$B_{LV\infty}^{(\bar{u})} = B_{LV\infty}^{(\sigma)} \frac{M}{RT - \Delta H_{LV\infty}} \left( \frac{L_0}{L_0 - 3RT \ln 2} - \frac{3}{2} \frac{T}{D_L} \frac{dD_L}{dT} \right), \quad (3.4.16)$$

где  $D_L$  – плотность в жидкой фазе, кг/м<sup>3</sup>,

$L_0 = \Delta H_{LV\infty}^{(0)}$  – теплота испарения переохлажденной жидкости при температуре абсолютного нуля (на моль).

Для ОЦК, ГЦК и ГПУ структур  $B_{LV\infty}^{(\sigma)}$  значения  $2,0 \cdot 10^{-9}$ ;  $1,5 \cdot 10^{-9}$ ;  $2,0 \cdot 10^{-9}$  и  $2,9 \cdot 10^{-9}$  для ртути.

В результате будем иметь для поверхностной энергии на плоской поверхности, разделяющей твердую и жидкую фазу

$$\bar{u}_{SL\infty} = 4B_{LV\infty}^{(\bar{u})} f_0 M \left( 1 + \frac{7}{9} M + \frac{23}{54} M^2 \right) \frac{\Delta H_{LV\infty} - RT}{\nu_{L\infty}^{2/3}}, \quad (3.4.17)$$

где  $f_0$  – коэффициент, зависящий от структуры предплавления.

В таблице 3.5 приведены результаты расчетов для 40 металлов при температуре плавления с использованием этих соотношений. Нетрудно видеть, что  $\Delta z_{SL\infty}^{(\bar{u})}$  имеет положительное значение для нормально плавящихся металлов (с уменьшением плотности), что свидетельствует о расположении разделяющей поверхности нулевой когезионной энергии ближе к твердой фазе по сравнению с эквимолекулярной разделяющей поверхностью. Для металлов, плавящихся с уменьшением объема (*Ga, Bi, Ce*)  $\Delta \bar{z}_{SL\infty} < 0$  и имеет место обратное расположение указанных выше разделяющих поверхностей.

Таблица 3.5 – Размерная зависимость поверхностной (межфазной) энергии сферических наночастиц металлов в твердом состоянии, находящихся в жидкой матрице при температуре плавления (расчет)

Me	$\Delta z_{SL\infty}$ , нм	$\bar{u}_{SL\infty}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\bar{u}_{SL}(r_e)$ , мДж/м <sup>2</sup>						
			Радиус, нм						
			1	5	15	20	30	40	50
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Li	0,076	29,263	27,092	28,819	29,114	29,151	29,189	29,207	29,218
Na	0,116	23,293	20,690	22,756	23,113	23,158	23,203	23,226	23,239
K	0,143	12,979	11,207	12,610	12,855	12,886	12,917	12,933	12,942
Rb	0,211	11,075	8,906	10,615	10,920	10,959	10,997	11,017	11,028
Cs	0,133	5,786	5,049	5,633	5,735	5,747	5,760	5,767	5,770
Be	0,083	418,903	385,288	412,028	416,603	417,177	417,752	418,040	418,212
Mg	0,154	156,823	133,850	152,029	155,214	155,616	156,018	156,219	156,340
Ca	0,112	59,561	53,147	58,238	59,118	59,228	59,339	59,394	59,427
Sr	0,144	60,166	51,933	58,453	59,592	59,735	59,879	59,950	59,994
Ba	0,264	29,389	22,310	27,864	28,875	29,003	29,131	29,195	29,234
Cu	0,100	369,084	333,397	361,749	366,628	367,241	367,855	368,162	368,346
Ag	0,119	264,649	234,353	258,389	262,551	263,074	263,598	263,861	264,018
Au	0,123	318,074	280,642	310,332	315,479	316,127	316,775	317,099	317,294
Zn	0,129	166,007	145,561	161,771	164,587	164,941	165,296	165,474	165,580
Cd	0,144	112,43	97,013	109,222	111,354	111,622	111,891	112,025	112,106
Al	0,123	344,908	304,31	336,512	342,094	342,796	343,499	343,851	344,062
Ga	-0,097	117,773	129,505	120,061	118,532	118,342	118,152	118,057	118,001
In	0,107	55,150	49,446	53,975	54,757	54,855	54,953	55,002	55,032
Tl	0,108	54,982	49,254	53,803	54,587	54,686	54,785	54,834	54,864
Fe	0,089	291,725	266,484	286,553	289,994	290,426	290,859	291,075	291,205
Co	0,103	434,06	390,992	425,202	431,093	431,834	432,575	432,946	433,168
Ni	0,100	486,403	439,072	476,674	483,145	483,959	484,772	485,180	485,424

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Rh	0,111	628,914	561,520	615,019	624,259	625,421	626,583	627,165	627,515
Pd	0,132	497,572	434,854	484,567	493,212	494,299	495,389	495,934	496,261
Ir	0,104	571,93	514,701	560,156	567,987	568,971	569,956	570,449	570,745
Pt	0,136	626,498	544,954	609,568	620,820	622,236	623,655	624,365	624,791
Re	0,079	453,213	418,198	446,058	450,820	451,417	452,015	452,315	452,494
Sn	0,102	80,176	72,246	78,545	79,630	79,766	79,903	79,971	80,012
Pb	0,127	73,820	64,810	71,954	73,194	73,350	73,507	73,585	73,632
Bi	-0,121	61,373	69,130	62,876	61,872	61,747	61,622	61,560	61,523
Hg	0,279	83,950	62,713	79,355	82,399	82,785	83,172	83,366	83,483
Ru	0,147	1076,027	925,952	1044,78	1065,54	1068,16	1070,776	1072,09	1072,87
Tb	0,055	53,022	50,160	52,441	52,828	52,877	52,925	52,950	52,964
Os	0,137	1056,411	918,090	1027,69	1046,78	1049,18	1051,59	1052,79	1053,52
Ce	-0,045	24,761	25,895	24,985	24,835	24,816	24,798	24,788	24,783
Pr	0,009	4,947	4,901	4,937	4,944	4,944	4,945	4,945	4,946
Nd	0,027	15,699	15,271	15,613	15,670	15,677	15,685	15,688	15,690
Gd	0,081	54,857	50,551	53,977	54,563	54,636	54,710	54,747	54,769
U	0,105	139,608	125,497	136,704	138,635	138,878	139,121	139,243	139,316
La	0,030	16,660	16,168	16,561	16,627	16,635	16,643	16,648	16,650

В заключение этой части отметим, что для поверхностной энергии на плоской границе твердое тело-жидкость, можно написать уравнение в виде

$$\bar{u}_{SL\infty} = \bar{u}_{SV\infty} + \bar{u}_{LV\infty} - 2\Phi_{\bar{u}\infty}^{(1)} \sqrt{\bar{u}_{LV\infty} \bar{u}_{SV\infty}}. \quad (3.4.18)$$

При этом если использовать приближение  $\Delta z_{SL\infty}^{(\bar{u})} = \Delta z_{SV\infty}^{(\bar{u})} + \Delta z_{LV\infty}^{(\bar{u})}$ , для  $\Phi^{(1)}$  имеет место выражение

$$\Phi_{\bar{u}}^{(1)} = \left( \frac{\bar{u}_{LV\infty}}{\bar{u}_{SV\infty}} \right)^{1/2} + \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{\bar{u}_{LV\infty}}{\bar{u}_{SV\infty}} \right)^{1/2} \left( \frac{\nu_S}{\nu_L} \right)^{1/3} - \left( \frac{\bar{u}_{SV\infty}}{\bar{u}_{LV\infty}} \right)^{1/2} \left( \frac{\nu_L}{\nu_S} \right)^{1/3} \right]. \quad (3.4.19)$$

При условии  $\Delta z_{SL\infty}^{(\bar{u})} \approx 2(\Delta z_{SV\infty}^{(\bar{u})} + \Delta z_{LV\infty}^{(\bar{u})})$  имеет место выражение

$$\Phi_{\bar{u}}^{(2)} = \frac{1}{2} \left[ 3 \left( \frac{\bar{u}_{LV\infty}}{\bar{u}_{SV\infty}} \right)^{1/2} - \left( \frac{\bar{u}_{SV\infty}}{\bar{u}_{LV\infty}} \right)^{1/2} \right] + \left( \frac{\bar{u}_{LV\infty}}{\bar{u}_{SV\infty}} \right)^{1/2} \left( \frac{v_S}{v_L} \right)^{1/3} - \left( \frac{\bar{u}_{SV\infty}}{\bar{u}_{LV\infty}} \right)^{1/2} \left( \frac{v_L}{v_S} \right)^{1/3}. \quad (3.4.20)$$

Нетрудно видеть, что  $\Phi_{\bar{u}}^{(1)}$  и  $\Phi_{\bar{u}}^{(2)}$ , в соответствии с (3.4.19) и (3.4.20), не выражаются только через  $\bar{u}_{SV\infty}$  и  $\bar{u}_{LV\infty}$ . В таких выражениях имеются слагаемые, зависящие от объемного фактора  $(v_{L\infty}, v_{S\infty})$ .

В случае с поверхностным натяжением  $\Phi^{(1)}$  и  $\Phi^{(2)}$ , в соответствии с соотношениями (3.2.4) и (3.2.8), выражались только через  $\sigma_{SV\infty}$  и  $\sigma_{LV\infty}$ , что означает существование своеобразного уравнения состояния  $\sigma_{SL\infty} = f(\sigma_{SV\infty}, \sigma_{LV\infty})$ . Возможность существования такого уравнения для поверхностного натяжения предсказывается из термодинамических соображений [4, 257-260]. Приведенные выше результаты, видимо, можно рассматривать в пользу существования уравнения, позволяющего выражать поверхностное натяжение на границе двух сосуществующих фаз через поверхностные натяжения этих фаз на границе с паром. Они, видимо, также свидетельствуют об отсутствии аналогичного уравнения, связывающего поверхностные энергии на этих границах.

### 3.5. Работа адгезии, краевого угол смачивания и коэффициент растекания в макро- и наносистемах

В однокомпонентной системе, состоящей из твердой фазы макроскопического размера с плоской поверхностью ( $s$ ), жидкой наночастицы сферической формы ( $L$ ), находящейся на поверхности твердого тела и паровой фазы ( $V$ ) в равновесном состоянии, поверхностные натяжения  $\sigma_{SL}$ ,  $\sigma_{SV}$  и  $\sigma_{LV}$ , в общем случае, будут зависеть от размера наночастицы. В таком случае можно использовать соотношения, полученные в работах [218, 236, 256].

Зависимость давления в насыщенном паре  $P$  от радиуса капли  $r$  определяется формулой Кельвина

$$P(r) = P_{\infty} \exp\left(\frac{2\sigma_{LV\infty}v_{L\infty}}{rRT}\right). \quad (3.5.1)$$

Расчеты по этой формуле показывают, что давление в паровой фазе (упругость пара) изменяется в зависимости от  $r$  во много раз слабее, чем давление

внутри капли [1]. По этой причине, в первом приближении, можно полагать  $\sigma_{SV} \approx \sigma_{SV\infty}$ . Для нахождения  $\sigma_{LV}$  и  $\sigma_{SL}$  можно использовать соотношения

$$\sigma_{LV}(r) = \sigma_{LV\infty} \left[ 1 - \frac{\Delta z_{LV\infty}}{r} + \frac{1}{3} \left( \frac{\Delta z_{LV\infty}}{r} \right)^2 \right], \quad (3.5.2)$$

$$\sigma_{SL}(r) = \sigma_{SL\infty} \left[ 1 - \frac{\Delta z_{SL\infty}}{r} + \frac{1}{3} \left( \frac{\Delta z_{SL\infty}}{r} \right)^2 \right], \quad (3.5.3)$$

где значения  $\sigma_{LV\infty}$  и  $\Delta z_{LV\infty}$  определяются с использованием (2.5.12) и (2.5.11),  $\sigma_{SL\infty}$  и  $\Delta z_{SL\infty}$  – (3.1.17) и (3.1.15).

Для работы адгезии, определяемой как работа разъединения твердой подложки и жидкой капли, справедлива формула Дюпре

$$W = \sigma_{SV} + \sigma_{LV} - \sigma_{SL}. \quad (3.5.4)$$

Растекание жидкой капли по подложке характеризуется коэффициентом растекания Гаркинса

$$K_p = \sigma_{SV} - \sigma_{LV} - \sigma_{SL}. \quad (3.5.5)$$

В случае растекания капли по недеформируемой твердой подложке справедлива формула Юнга

$$\sigma_{SV} = \sigma_{SL} + \sigma_{LV} \cos \theta, \quad (3.5.6)$$

где  $\theta$  – краевой угол смачивания.

В более общем случае в условиях трехфазного равновесия, вместо (3.5.6), имеют место соотношения

$$\sigma_{LV} + \sigma_{SL} \cos \beta + \sigma_{SV} \cos \alpha = 0, \quad (3.5.7)$$

$$\sigma_{LV} \cos \beta + \sigma_{SL} + \sigma_{SV} \cos \gamma = 0, \quad (3.5.8)$$

$$\sigma_{LV} \cos \alpha + \sigma_{SL} \cos \gamma + \sigma_{SV} = 0, \quad (3.5.9)$$

где  $\alpha$  – угол между векторами  $\vec{\sigma}_{SV}$  и  $\vec{\sigma}_{LV}$ ,

$\beta$  – угол между  $\vec{\sigma}_{LV}$  и  $\vec{\sigma}_{SL}$ ,

$\gamma$  – угол между  $\vec{\sigma}_{SL}$  и  $\vec{\sigma}_{SV}$ .

В случае, когда твердая подложка не деформирована  $\gamma = \pi$ ,  $\alpha + \beta = \pi$ , имеет место уравнение Юнга (3.5.6).

Результаты расчетов по указанной выше методике для ряда тугоплавких металлов в макроскопическом случае приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Работа адгезии  $W$ , краевой угол смачивания  $\theta$ , коэффициент растекания  $K_p$ , сторон и углов треугольника Неймана тугоплавких металлов при температуре плавления

Me	мДж/м <sup>2</sup>					градусы			
	$W$	$-K_p$	$\sigma_{SV\infty}$	$\sigma_{LV\infty}$	$\sigma_{SL\infty}$	$\theta$	$\pi - \alpha$	$\pi - \beta$	$\pi - \gamma$
Mn	2015	123	1093	1069	147	27	8	95	77
Ta	4329	477	2487	2403	560	36	12	93	75
Cr	2647	363	1570	1505	429	40	16	90	74
Ti	2541	130	1359	1336	153	25	6	96	78
Zr	2890	111	1454	1435	130	22	5	97	78
Hf	2938	324	1688	1631	381	36	13	92	75
V	3639	287	2012	1963	337	37	10	93	77
Nb	3844	182	2056	2013	224	24	6	98	76
Mo	3983	339	2221	2161	399	32	10	102	68
W	4848	596	2827	2722	701	38	14	92	74
Re	5489	323	2966	2906	382	28	7	96	77

Треугольники Неймана для гафния, молибдена и вольфрама, построенные с использованием данных таблицы 3.6, приведены на рисунке 3.1.

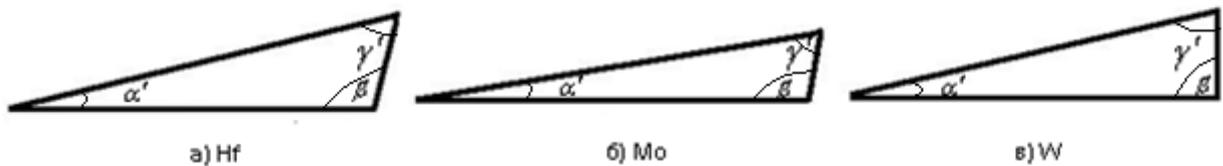


Рисунок 3.1 – Треугольник Неймана, построенный по результатам расчетов для металлов а) Hf, б) Mo, в) W

Из этих данных следует вывод о неполном смачивании собственным расплавом этих твердых металлов, что представляет интерес при рассмотрении во-

просов нуклеации и роста кристаллов.

Значения поверхностного натяжения  $\sigma_{LV}$ ,  $\sigma_{SV}$ , работы адгезии  $W$ , коэффициента растекания  $K_p$ , а также углов  $\theta$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  в зависимости от размера капли для калия приведены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Влияние размера жидкой капли на  $W$ ,  $K_p$ ,  $\theta$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  для калия

Радиус, нм	градусы, минуты				мДж/м <sup>2</sup>			
	$\theta$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\sigma_{LV}$	$\sigma_{SL}$	$W$	$-K_p$
1	14°5'	176°6'	48°39'	135°7'	96,39	9,23	189,87	2,91
2	20°29'	174°30'	69°44'	115°43'	98,68	10,23	191,10	6,26
5	23°27'	174°0'	79°5'	106°55'	100,07	10,07	191,81	8,33
10	24°21'	173°48'	81°55'	104°19'	100,53	11,02	192,05	9,02
20	24°53'	173°42'	83°19'	103°0'	100,77	11,32	192,16	9,38
30	25°6'	173°41'	83°43'	102°37'	100,84	11,36	192,19	9,49
40	25°8'	173°37'	83°53'	102°25'	100,88	11,37	192,22	9,54
50	25°13'	173°37'	84°7'	102°11'	100,91	11,39	192,23	9,59
$\infty$	25°20'	173°36'	84°37'	101°46'	101,00	11,43	192,28	9,72

Довольно значительно влияние размерного фактора, как следует из этой таблицы, на углы между векторами  $\vec{\sigma}_{LV}$  и  $\vec{\sigma}_{SL}$  и  $\vec{\sigma}_{SL}$  и  $\vec{\sigma}_{SV}$ . Это приводит к довольно большим изменениям коэффициента растекания ( $(K_{p\infty} - K_p(r_e))/K_{p\infty} \approx 70,1\%$ ), углов смачивания  $\theta$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  (42,5%, 42,6%, -33,8% соответственно) при уменьшении радиуса нанокapли до 1 нм. При этом работа адгезии изменяется незначительно ( $(W_\infty - W(r_e))/W_\infty \approx 1,25\%$ ). Это связано с тем, что величины  $\sigma_{SL}$  и  $\sigma_{LV}$  в формуле Дюпре (3.5.4) имеют разные знаки.

### 3.6. Размерная зависимость линейного натяжения на границе двумерных фаз

Линейное натяжение, как и поверхностное натяжение, представляет значительный интерес и его изучению уделяется большое внимание [206, 98, 232-234]. В общем случае, когда двумерные фазы  $\alpha$  и  $\beta$ , находящиеся на плоской поверхности, разделены линией, являющейся окружностью с радиусом  $r$ , справедливо выражение

$$\left(\frac{d\chi}{dr}\right)^* + \frac{\chi}{r} = \pi^{(\alpha)} - \pi^{(\beta)}, \quad (3.6.1)$$

где  $\chi$  – линейное натяжение,  $\pi^{(\alpha)}$  и  $\pi^{(\beta)}$  – двумерные давления в соответствующих фазах. Это соотношение является аналогом уравнения (3.6.1) для двумерного случая.

Если, по аналогии с трехмерным случаем, ввести понятие линии натяжения, положение которой определяется условием  $(dx/dr)^* = 0$ , будем иметь

$$\frac{\chi}{r} = \pi^{(\alpha)} - \pi^{(\beta)}, \quad (3.6.2)$$

Отметим, что при постоянном внешнем давлении ( $P = const$ ) имеют место соотношения  $\sigma^{(\beta)} = -\pi^{(\beta)}$  и  $\sigma^{(\alpha)} = -\pi^{(\alpha)}$ , где  $\sigma^{(\alpha)}$  и  $\sigma^{(\beta)}$  – поверхностные натяжения двумерных фаз (фаза  $(\alpha)$  является внутренней фазой).

Из условий равновесия в рассматриваемой системе, по аналогии с [206], можно записать

$$\ell d\chi = -(s^{(\kappa)} - s^{(\sigma)})dT + (v^{(\kappa)} - v^{(\alpha)})dP + (\omega^{(\kappa)} - \omega^{(\alpha)} - \omega_{\beta}^{(\kappa)})d\pi^{(\alpha)} + \omega_{\beta}^{(\kappa)}d\pi^{(\beta)}, \quad (3.6.3)$$

$$(s^{(\alpha)} - s^{(\beta)})dT + (v^{(\beta)} - v^{(\alpha)})dP - \omega^{(\alpha)}d\pi^{(\alpha)} + \omega^{(\beta)}d\pi^{(\beta)} = 0, \quad (3.6.4)$$

$$d\pi^{(\alpha)} = d\pi^{(\beta)} + \frac{d\chi}{r} - \frac{\chi}{r^2}dr = 0, \quad (3.6.5)$$

где  $\ell$  – длина,  $\omega$  – площадь,  $v$  – объем,  $s$  – энтропия,  $T$  – температура,  $r$  – радиус линии натяжения,  $\omega_{\beta}^{(\kappa)} = \bar{\beta}\omega^{(\kappa)}$  – площадь части линии раздела, прилегающая к фазе  $\beta$ , верхний индекс  $(\kappa)$  относится к линии натяжения. При условиях  $T = const$  и  $P = const$ , исключив из (3.6.3)-(3.6.5) двумерные давления  $\pi^{(\alpha)}$  и  $\pi^{(\beta)}$ , будем иметь

$$\left(\frac{d\chi}{dr}\right)_{T,P} = \frac{\kappa}{r}(\ell + \ell/\Delta\ell)^{-1}, \quad (3.6.6)$$

$$\Delta\ell = (\bar{\beta}\omega^{(\kappa)} - \rho_{\omega}\omega^{(\beta)})/r, \quad (3.6.7)$$

$$\rho_{\omega} = (\omega^{(\kappa)} - \omega^{(\alpha)})/(\omega^{(\beta)} - \omega^{(\alpha)}). \quad (3.6.8)$$

Если воспользоваться еще одной разделяющей линией, совпадающей с эк-

вимолекулярной с радиусом  $r_e$ , то можно ввести аналог параметра Толмена для двумерного случая  $\delta_\chi = r_e - r$ . В таком случае будем иметь

$$\bar{\beta} = \rho_\omega \frac{\omega^{(\beta)}}{\omega^{(\kappa)}} + \frac{\delta_\chi \ell}{\omega^{(\kappa)}} \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{\delta_\chi}{r} \right). \quad (3.6.9)$$

Из (3.6.6) и (3.6.9) с учетом (3.6.7) и (3.6.8), получаем

$$\frac{d\chi}{\chi} = \frac{dr}{r} - \frac{rdr}{r^2 + \delta_\chi r + \frac{\delta_\chi^2}{2}}. \quad (3.6.10)$$

При больших значениях радиуса линии наияжения, когда можно пренебречь последним членом в (3.6.10), будем иметь

$$\chi = K_\chi \cdot r. \quad (3.6.11)$$

Из (3.6.11) следует существование при малых значениях  $r$  линейного участка на зависимости линейного натяжения от радиуса линии натяжения, которое было обосновано в [2]. При больших значениях радиуса кривизны, когда можно пренебречь последним слагаемым в знаменателе второго члена в (3.6.10) получаем двумерный аналог уравнения Толмена в виде

$$\kappa = \kappa_\infty / (1 + \delta_\chi / r), \quad (3.6.12)$$

где  $\kappa_\infty$  – линейное натяжение на границе двух двумерных фаз, находящихся на плоской поверхности и разделенные прямой линией ( $r = \infty$ ).

После интегрирования уравнения (3.6.10) получаем для искомой зависимости линейного натяжения от радиуса линии натяжения следующее соотношение

$$\chi = A\chi_\infty \frac{\exp\left[\arctg\left(\frac{r}{\delta_\chi} + 1\right)\right]}{\left|(r^2 + \delta_\chi r + \frac{1}{2}\delta_\chi^2)\right|^{1/2}}, \quad (3.6.13)$$

где  $A = 0,208$ . Результаты расчетов с использованием (3.6.13) в безразмерных координатах  $(\kappa/\chi_\infty, r/\delta_\chi)$  представлены на рисунке 3.2.

Отметим, что из дифференциального уравнения (2.1.9), полученного в [1], при пренебрежении последним слагаемым в знаменателе второго члена, следует для размерной зависимости поверхностного натяжения в трехмерном случае уравнение (2.1.10), внешне близкое к соотношению (3.6.13).

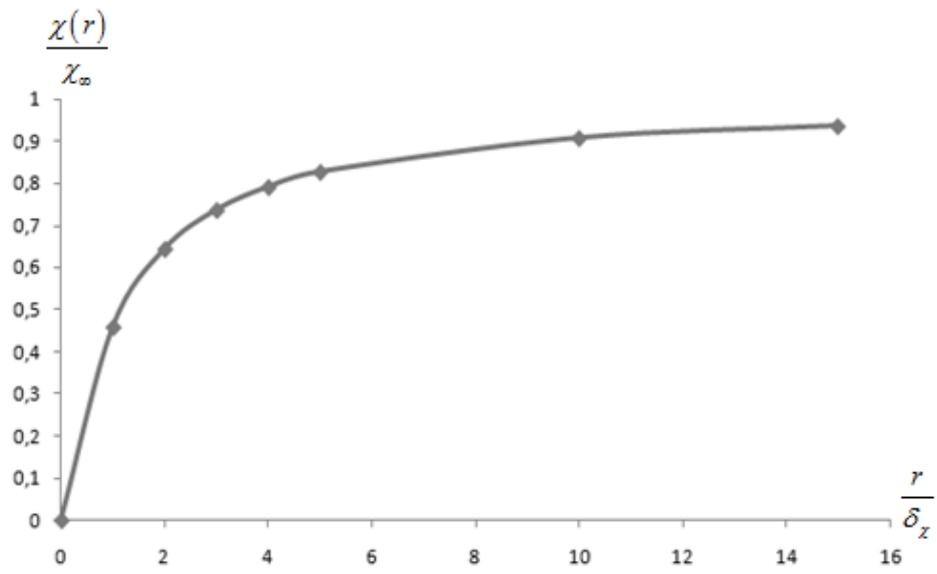


Рисунок 3.2 – Зависимость линейного натяжения от радиуса линии натяжения в безразмерных координатах  $(\chi/\chi_\infty, r/\delta_\chi)$

### Выводы к главе 3

1. Рассчитаны значения параметра  $\Delta z_{SL\infty}$  на плоской границе твердое тело – жидкость для 19 металлов при температуре плавления с использованием опытных данных для межфазного натяжения. Показано, что эта величина для нормально плавящихся металлов (с уменьшением плотности) превосходит значения аналогичной величины, относящейся к плоской поверхности на границе с паром  $\Delta z_{L\infty}$  и их отношение находится в пределах от  $\sim 2$  до 5. Для висмута и галлия, расширяющихся при кристаллизации,  $\Delta z_{SL\infty}$  имеет отрицательный знак.

2. Предложено и реализовано на практике несколько вариантов теоретической оценки параметра  $\Delta z_{SL\infty}$ . Вычислены значения межфазного натяжения на плоской границе твердое тело – жидкость при температуре плавления для 33 металлов с использованием расчетных значений  $\Delta z_{SL\infty}$ . Результаты расчетов  $\sigma_{SL\infty}$  согласуются с наиболее надежными литературными данными.

3. Показано, что из уравнения, полученного в настоящей работе, при различных приближениях вытекают известные уравнения Антонова, Рэлея и Гирифалко-Гуда. Апробированы различные варианты выражения размерного параметра на границе твердое тело жидкость через аналогичную величину на границах твердое тело-пар и жидкость-пар. Вычисленные значения  $\Phi$  для тугоплавких металлов меньше единицы и лежит в интервале от 0,947 до 0,980.

4. Межфазное натяжение  $\sigma_{SL}$  на границе твердой наночастицы сферической формы и собственного расплава макроскопического размера в зависимости от размера наночастицы вычислено для 40 металлов. Установлено понижение значений  $\sigma_{SL}(r)$  с уменьшением радиуса наночастиц, которое наиболее ярко выражено при переходе к малым размерам.

5. Показано, что межфазная энергия на границе двух конденсированных фаз, в отличие от межфазного натяжения, не удастся выразить через значения поверхностной энергии этих конденсированных фаз на границе со своим насыщенным паром.

6. Вычислены значения работы адгезии, коэффициента растекания и краевых углов смачивания (без учета деформации твердой фазы и с учетом такой де-

формации) для ряда металлов. Построены треугольники Неймана для  $Mo$ ,  $W$  и  $Hf$ .

7. Вычислены значения работы адгезии, коэффициента растекания и краевых углов смачивания для калия с учетом наноразмерных эффектов и дано объяснение изменениям этих величин по сравнению с макроскопическим случаем.

8. Получено уравнение по размерной зависимости линейного натяжения на искривленной границе двумерных фаз, находящихся на плоской поверхности.

## ГЛАВА 4. РАЗМЕРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ

### 4.1. Зависимость температуры равновесия наночастицы сферической формы с макроскопической фазой

Влияние размера частицы на температуру плавления многократно обсуждалось в литературе. Среди полученных соотношений наибольшее распространение получила формула Томсона (или Гиббса – Томсона) [1, 122, 128]

$$\frac{T(r) - \bar{T}_\infty}{\bar{T}_\infty} = \frac{\Delta T}{\bar{T}_\infty} = -\frac{2\sigma_\infty v_\infty}{r\Delta H_\infty}, \quad (4.1.1)$$

где  $T(r)$  – температура плавления дисперсной частицы сферической формы с радиусом  $r$ ,  $\bar{T}_\infty$  и  $\Delta H_\infty$  – температура и теплота (на моль) плавления массивного образца,  $\sigma_\infty$  и  $v_\infty$  – поверхностное натяжение на плоской границе твердое тело – жидкость и молярный объем ( $r = \infty$ ) твердой фазы. Отметим, что формула (4.1) может быть получена [4] из уравнения (2.1.2), которое следует из условия равновесия дисперсной частицы сферической формы в твердом состоянии (фаза  $\alpha$ ), находящейся в собственном расплаве макроскопического размера (фаза  $\beta$ ) и имеет вид

$$(s^{(\beta)} - s^{(\alpha)})dT = v^{(\beta)}dP^{(\beta)} - v^{(\alpha)}dP^{(\alpha)}, \quad (4.1.2)$$

где  $s$ ,  $v$  – энтропия и объем (на моль),  $P$  – давление,  $T$  – температура. Давление в фазах ( $\alpha$ ) и ( $\beta$ ) связаны соотношением

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

где  $r$  – радиус поверхности натяжения. В изобарических условиях ( $P^{(\beta)} = const$ ) из (4.1.2) и (4.1.3) следует

$$(s^{(\beta)} - s^{(\alpha)})dT = \frac{2\sigma v^{(\alpha)}}{r^2}dr - \frac{2v^{(\alpha)}}{r}d\sigma. \quad (4.1.4)$$

Если теперь считать  $\Delta s = s^{(\beta)} - s^{(\alpha)}$ ,  $\sigma$  и  $v^{(\alpha)}$  независимыми от  $r$  (т.е. отнести их макроскопическим значениям  $\Delta s_\infty$ ,  $\sigma_\infty$  и  $v_\infty^{(\alpha)}$  соответственно) будем иметь

$$T(r) = \bar{T}_\infty \left( 1 - \frac{2\sigma_\infty v_\infty^{(\alpha)}}{r\Delta H_\infty} \right), \quad (4.1.5)$$

которое совпадает с формулой (4.1.1).

Из (4.1.4) следует соотношение, которое связывает производные  $\left(\frac{dT}{dr}\right)_{P^{(\beta)}}$  и  $\left(\frac{d\sigma}{dr}\right)_{P^{(\beta)}}$  в виде

$$\left(\frac{dT}{dr}\right)_{P^{(\beta)}} = \frac{2\nu^{(\alpha)}\sigma}{\left(s^{(\beta)} - s^{(\alpha)}\right)r^2} - \frac{2\nu^{(\alpha)}}{\left(s^{(\beta)} - s^{(\alpha)}\right)r} \left(\frac{d\sigma}{dr}\right)_{P^{(\beta)}}. \quad (4.1.6)$$

Для получения уравнения, описывающего зависимость  $T$  от  $r$  более точно по сравнению с формулой Томсона, можно в качестве первого шага, принять условие

$$\frac{\nu^{(\alpha)}}{s^{(\beta)} - s^{(\alpha)}} \approx \frac{\nu_{\infty}^{(\alpha)}}{s_{\infty}^{(\beta)} - s_{\infty}^{(\alpha)}}. \text{ Тогда из (4.1.4) будем иметь}$$

$$T(r) = T_{\infty} - D \frac{2\sigma_{\infty}\nu_{\infty}^{(\alpha)}}{\left(S_{\infty}^{(\beta)} - S_{\infty}^{(\alpha)}\right)} \cdot \frac{\exp\left[D_0 \operatorname{arctg}\left(\frac{2r + b\delta}{\delta D_0}\right)\right]}{\left|(r + a\delta)^m (r^2 + b\delta r + c\delta^2)^n\right|}, \quad (4.1.7)$$

где  $D = \exp[-D_0 \operatorname{arctg}(\infty)]$ ,  $D_0 = \sqrt{4c - b^2}$ ,  $m = a^2 / (a^2 - ab + c)$ ,  $n = (c - ab) / [2(a^2 - ab + c)]$ . При этом значения  $a$ ,  $b$ , и  $c$  зависят от  $d = 1 + \Delta\delta/\delta$  и находятся по известным значениям  $d$  из совместного решения уравнений  $a + b = 2d$ ,  $c + ab = 2$ ,  $ac = 2/3$ .

Рассмотрим различные частные случаи, вытекающие из (4.1.7) [4]. Для удобства рассмотрения обратимся к выражению (2.2.7) и запишем его в виде

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = \frac{dr}{r} - \frac{r^2 dr}{r^3 + 2\delta dr^2 + 2\delta^2 r + \frac{2}{3}\delta^3}. \quad (4.1.8)$$

1) При очень больших значениях  $r$  (или малой кривизне поверхности) в знаменателе (4.1.8) можно пренебречь тремя слагаемыми по сравнению с первым слагаемым. В таком случае  $d\sigma/\sigma = 0$ , или  $\sigma = \sigma_{\infty} = \text{const}$  и из (4.1.4) получаем

$$\frac{\Delta S_{\infty}^{(\alpha \rightarrow \beta)}}{\nu_{\infty}^{(\alpha)}} dT \approx \frac{2\sigma_{\infty} dr}{r^2}, \quad (4.1.9)$$

где  $\Delta S_{\infty}^{(\alpha \rightarrow \beta)} = S_{\infty}^{(\beta)} - S_{\infty}^{(\alpha)}$ .

Интегрирование (4.1.9) приводит к формуле Томсона

$$T = T_{\infty} - \frac{2\sigma_{\infty}\nu_{\infty}}{r\left(S_{\infty}^{(\beta)} - S_{\infty}^{(\alpha)}\right)} = T_{\infty} \left(1 - \frac{2\sigma_{\infty}\nu_{\infty}}{r\Delta H_{\infty}^{(\alpha \rightarrow \beta)}}\right), \quad (4.1.10)$$

где  $\Delta H_{\infty}^{(\alpha \rightarrow \beta)}$  – теплота фазового перехода  $\alpha \rightarrow \beta$  в макроскопическом случае.

2) Рассмотрим случай, когда в (4.1.8) можно пренебречь последними двумя сла-

гаемыми в знаменателе. В этом случае будем иметь

$$T = T_{\infty} - \frac{2\sigma_{\infty}^{(\alpha)} \nu_{\infty}^{(\alpha)}}{r(S_{\infty}^{(\beta)} - S_{\infty}^{(\alpha)}) \left(1 + \frac{2\delta d}{r}\right)}. \quad (4.1.11)$$

При этом  $\sigma = \sigma_{\infty} / \left(1 + \frac{2\delta d}{r}\right)$ , которое совпадает с формулой Толмена с новым параметром  $\delta_p = \delta d = \delta + \Delta\delta$ , где  $\Delta\delta \approx \frac{\nu_{\infty}^{(\alpha)}}{S_{\infty}^{(\beta)} - S_{\infty}^{(\alpha)}} \left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_{\infty}$ .

3) Обратимся к случаю, когда можно пренебречь последними слагаемыми в знаменателе в (4.1.8). В этом приближении получаем

$$\frac{S_{\infty}^{(\beta)} - S_{\infty}^{(\alpha)}}{\nu_{\infty}^{(\alpha)}} dT = \frac{2\sigma dr}{r^2 + 2\delta dr + 2\delta^2}, \quad (4.1.12)$$

Интегрирование (4.1.12) с учетом (4.1.8) в этом случае приводит к следующему выражению для размерной зависимости температуры плавления наночастицы

$$T = T_{\infty} - \frac{2A_0 \sigma_{\infty} \nu_{\infty}^{(\alpha)}}{(S_{\infty}^{(\beta)} - S_{\infty}^{(\alpha)})} \cdot \frac{\exp\left[\xi \arctg\left(\xi \frac{r + \delta d}{\delta d}\right)\right]}{\left|(r^2 + 2\delta dr + 2\delta^2)^{1/2}\right|}, \quad (4.1.13)$$

где  $A_0 = \exp[-\xi \arctg(\infty)]$ ,  $\xi = d / (2 - d^2)^{1/2}$ .

Уравнение (4.1.13) описывает размерную зависимость температуры плавления в более широком интервале размеров по сравнению с формулой Томсона (4.1.10) и формулой (4.1.11). Следовательно, оно может использоваться более часто, чем формулы (4.1.10) и (4.1.11).

4) Рассмотрим теперь случай очень малых размеров наночастицы. В этом случае в (4.1.8) второе слагаемое можно не принимать во внимание и после интегрирования приходим к линейному соотношению между  $\sigma$  и  $r$  в изобарических условиях. В пределах линейного участка на зависимости  $\sigma$  от  $r$  для температуры плавления при условиях  $P^{(\beta)} = const$  и  $\frac{S^{(\beta)} - S^{(\alpha)}}{\nu^{(\alpha)}} = const$  получаем

$$T = T_{\infty} - \frac{2\nu_{\infty}^{(\alpha)} K}{S_{\infty}^{(\beta)} - S_{\infty}^{(\alpha)}} = T_{\infty} - \frac{2\sigma_{\infty} \nu_{\infty}^{(\alpha)}}{\delta (S_{\infty}^{(\beta)} - S_{\infty}^{(\alpha)}) a^m c^n}. \quad (4.1.14)$$

Попробуем учесть изменения молярного объема  $\nu^{(\alpha)}$  и скачка энтропии при фазовом переходе  $\Delta S^{(\alpha \rightarrow \beta)} = S^{(\beta)} - S^{(\alpha)}$  с изменением размера дисперсной части-

цы. Для этого можно использовать их температурные зависимости при условии, что изменения температуры вызваны изменениями размера наночастицы, находящейся в равновесии со своим расплавом.

Воспользуемся линейными соотношениями  $v^{(\alpha)}(T) = v^{(\alpha)}(\infty)[1 + 3\alpha(T - T_\infty)]$ ,  $\Delta S^{(\alpha \rightarrow \beta)}(T) \approx \Delta S_\infty^{(\alpha \rightarrow \beta)}(1 + \bar{b}T)/(1 + \bar{b}\delta_\infty)$ , где  $\alpha$  – линейный коэффициент теплового расширения,  $\bar{b} = b_0/\Delta S^{(\alpha \rightarrow \beta)}$ . При этом в соответствии с [122],  $b_0 = 8,742 \cdot 10^{-4}$  Дж/(К<sup>2</sup> · моль) для ОЦК-, ГЦК- и ГПУ-структур.

Интегрирование (4.1.4) в этом случае приводит к выражению

$$(T - T_\infty)^2 - \frac{2}{3\alpha - \bar{b}}(T - T_\infty) - \frac{2}{3\alpha - \bar{b}}\Lambda = 0, \quad (4.1.15)$$

где  $\Lambda$  – второе слагаемое в (4.1.7). В зависимости от областей размеров  $r$ , рассмотренных выше (случаи 1-4), из (4.1.15) можно получить соответствующие частные выражения для зависимости  $T$  от  $r$ .

Если исходить из представлений о формальной эквивалентности перехода к малым частицам приложению гидростатического растяжения [262] из (4.1.4) можно получить

$$\int_0^y y_0^{\bar{m}} \exp\left[\left(\frac{T_\infty}{T_m}\right)^{\bar{m}}(1 - y_0^{\bar{m}}) + 3\alpha_S T_\infty(1 - y_0)\right] dy_0 = -\frac{2\sigma v_\infty^{(\alpha)}}{r\Delta H_\infty^{(\alpha \rightarrow \beta)}}, \quad (4.1.16)$$

где  $y_0 = T/T_\infty$ ,  $\bar{m} = \bar{c} - 1$ ,  $\bar{c}$  – постоянная Симона [220],  $T_m$  – температура максимума на кривой  $\Delta S^{(\alpha \rightarrow \beta)}(T)$ . После ряда преобразований выражение (4.1.16) можно проинтегрировать. Величины  $a$ ,  $b$  и  $c$  для  $\sigma(r)$  при этом определяются из совместного рассмотрения уравнений  $a + b = 2d$ ,  $c + ab = 2d^{(1)}$ ,  $ac = 2d^{(2)}$ . При этом  $d^{(1)} = 1 - 2\sigma_\infty b_1 m_0 n_0^2$ ,  $d^{(2)} = \frac{1}{3} + 2\sigma_\infty^2 c_1 m_0 n_0^3$ ,  $m_0 = T_0 \exp[-(1 + 3\alpha T_\infty)] \left(\frac{d\sigma_\infty}{dT}\right)$ ,  $n_0 = v_\infty^{(\alpha)} / (\Delta H_\infty^{(\alpha \rightarrow \beta)} \cdot \delta)$ ,  $b_1$  и  $c_1$  – коэффициенты разложения в ряд величин  $v^{(\alpha)}(y)/\Delta S^{(\alpha \rightarrow \beta)}(y)$ .

Для расчета  $T(r)$  и  $\sigma_{SL}(r)$  использовались выражения  $\frac{d\sigma_\infty}{dT} \approx 4 \left(\frac{\Delta D}{D_0}\right)_\infty \left(\frac{d\sigma_\infty}{dT}\right)_{LV}$ ,  $\bar{\delta} \approx 4\delta_{LV}$ ,  $\Delta D/D$  – скачок плотности при плавлении при  $T_\infty$ ,  $\left(\frac{d\sigma_\infty}{dT}\right)_{LV}$  и  $\delta_{LV}$  – температурный коэффициент поверхностного натяжения и параметр Толмена на плоской границе жидкость-пар ( $L - V$ ). Численные значения параметра Толмена  $\delta_{LV}$

вычислялись, следуя [218]. Нами принималось  $T_m \approx T_\infty$ , так как их отличия невелики [220].

Из результатов расчетов, представленных в таблице 4.1 и на рисунке 4.1 можно сделать вывод о том, что поверхностное натяжение сферической наночастицы на границе со своим расплавом и температура плавления наночастицы уменьшаются при переходе к более малым значениям радиуса кривизны частицы.

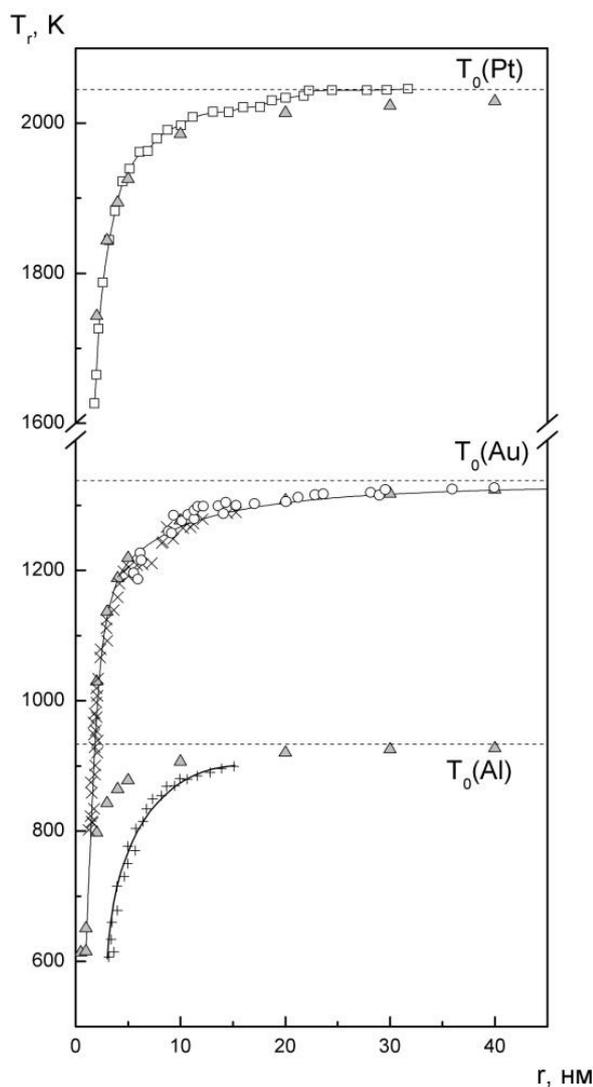


Рисунок 4.1 – Зависимость температуры плавления наночастиц от размера в островковых пленках платины  $\square$  [263], золота  $\circ$  [264,265],  $\times$  [266] и алюминия  $+$  [267],  $\Delta$  - расчеты [261]

Таблица 4.1 – Зависимость поверхностного натяжения от размера сферических наночастиц платины, золота и алюминия, находящихся в собственном расплаве при температуре плавления

r, нм	$\sigma_{SL}$ , мДж/м <sup>2</sup>								
	Pt			Au			Al		
	$\sigma_{SL}^{(1)}$	$\sigma_{SL}^{(2)}$	$\sigma_{SL}^{(3)}$	$\sigma_{SL}^{(1)}$	$\sigma_{SL}^{(2)}$	$\sigma_{SL}^{(3)}$	$\sigma_{SL}^{(1)}$	$\sigma_{SL}^{(2)}$	$\sigma_{SL}^{(3)}$
1,0	276,88	276,27	292,11	231,56	231,64	235,82	135,52	135,26	141,37
2,0	298,16	298,57	300,50	249,41	249,50	253,67	145,99	145,91	148,30
3,0	306,24	306,35	304,20	256,12	256,07	257,49	149,85	149,60	150,92
4,0	310,25	310,35	307,15	259,61	259,42	259,74	152,92	151,85	152,47
5,0	312,65	312,68	309,50	261,51	261,46	261,32	153,18	152,98	153,32
10,0	317,44	317,67	315,27	265,61	265,66	265,07	155,47	155,49	155,57
20,0	320,62	320,34	318,67	267,81	267,83	267,29	156,74	156,66	156,75
30,0	321,39	321,18	319,91	268,66	268,56	268,15	157,17	157,16	157,21
40,0	321,89	321,67	320,76	268,93	268,93	269,69	157,38	157,33	157,36
50,0	321,93	321,98	321,20	269,15	269,12	268,87	157,49	157,50	157,47
$\infty$	323	323	323	270	270	270	158	158	158

#### 4.2. Размерная зависимость температуры тройной точки и межфазного натяжения в однокомпонентной системе

В случае, когда твердая фаза ( $\alpha$ ) диспергирована в жидкой матрице (фаза  $\beta$ ), которая находится в равновесии с насыщенным паром (фаза  $\gamma$ ) будут иметь место соотношения (2.1.1), (2.1.2), (2.1.3), (2.1.4), к которым можно присоединить соотношение (2.3.10).

Основное дифференциальное уравнение, описывающее равновесие в рассматриваемой трехфазной системе, которое получено с использованием приведенных выше исходных соотношений, имеет вид

$$\frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma}{dr} = \frac{\frac{2}{r^2} \left\{ \omega^{-1} \left[ \bar{\beta} v^{(\sigma)} - \rho_v v^{(\beta)} + v^{(\alpha)} (\rho_v - \rho_s) (1 - B_0)^{-1} \right] \right\}}{1 + \frac{2}{r} \left\{ \omega^{-1} \left[ \bar{\beta} v^{(\sigma)} - \rho_v v^{(\beta)} + v^{(\alpha)} (\rho_v - \rho_s) (1 - B_0)^{-1} \right] \right\}}, \quad (4.2.1)$$

где

$$B_0 = \frac{(S^{(\gamma)} - S^{(\beta)})(v^{(\beta)} - v^{(\alpha)})}{(S^{(\beta)} - S^{(\alpha)})(v^{(\gamma)} - v^{(\beta)})}, \quad (4.2.2)$$

$$\begin{aligned} \rho_v &= (v^{(\sigma)} - v^{(\alpha)}) / (v^{(\beta)} - v^{(\alpha)}), \\ \rho_s &= (S^{(\sigma)} - S^{(\alpha)}) / (S^{(\beta)} - S^{(\alpha)}). \end{aligned} \quad (4.2.3)$$

Размерная зависимость величины  $(\bar{\beta}v^{(\sigma)} - \rho_v v^{(\beta)})$  в (4.2.1) в случае сферической формы наночастицы может быть установлена с использованием уравнения упаковки [268]. Разность  $(\rho_v - \rho_s)$  можно находить в соответствии с (4.2.3)

Если сохранить условие  $\delta = const$ , которое принимается при решении уравнения Гиббса – Толмена – Кенига – Баффа и принимать независимость относительных величин  $\rho_v - \rho_s$  и  $B_0$  от размера, соотношение (4.2.1) можно проинтегрировать. При этом, в силу слабой зависимости  $v^{(\alpha)}$  от  $r$ , можно также полагать  $v^{(\alpha)} \approx v_{\infty}^{(\alpha)}$ . В результате будем иметь в случае трехфазного равновесия

$$\sigma_t = D\sigma_{t\infty} r \frac{\exp\left[D_0 \arctg\left(\frac{2r + b\delta}{\delta\sqrt{4c - b^2}}\right)\right]}{(r + a\delta)^m (r^2 + b\delta r + c\delta^2)^n}, \quad (4.2.4)$$

где  $\sigma_{\infty}$  – межфазное натяжение на плоской границе  $\alpha$  и  $\beta$  фаз при температуре тройной точки,

$$D = \exp[-D_0 \arctg(\infty)],$$

$$D_0 = (bc - ab^2 + 2ac) / \left[ (a^2 - ab + c)\sqrt{4c - b^2} \right],$$

$$m = a^2 / (a^2 - ab + c),$$

$$n = 0,5(c - ab) / (a^2 - ab + c).$$

Величины  $a$ ,  $b$ , и  $c$  зависят от  $d_t = 1 + \Delta\delta_t / \delta$ , где  $\Delta\delta_t = \frac{v_{\infty}^{(\alpha)}}{S_{\infty}^{(\beta)} - S_{\infty}^{(\alpha)}} \frac{d\sigma_{\infty}}{dT} (1 - B_0)^{-1}$ . Значения этих величин ( $a$ ,  $b$ , и  $c$ ) находятся по известным значениям  $d$  из совместного решения уравнений  $a + b = 2d_t$ ,  $c + ab = 2$ ,  $ac = 2/3$ .

Для больших радиусов кривизны из (4.2.4) следует  $\sigma \approx \sigma_{t\infty} \left(1 + \frac{2\delta d_t}{r}\right)^{-1}$ , которая совпадает с формулой Толмена с новым параметром

$$\delta_t \approx \delta d_t = \delta + \frac{v_\infty^{(\alpha)}}{S_\infty^{(\beta)} - S_\infty^{(\alpha)}} \left( \frac{d\sigma}{dT} \right)_\infty (1 - B_0)^{-1}.$$

$$\frac{dT}{dr} = \frac{2\sigma}{r} \frac{v^{(\alpha)}}{S^{(\beta)} - S^{(\alpha)}} (1 - B_0)^{-1} \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma}{dr} \right). \quad (4.2.5)$$

С использованием (4.2.1) и (4.2.4) будем иметь для искомой зависимости температуры тройной точки от размера дисперсной фазы

$$T_t = T_{t\infty} - \frac{2\sigma_{t\infty} v_\infty^{(\alpha)}}{(S_\infty^{(\beta)} - S_\infty^{(\alpha)})(1 - B_0)} D \frac{\exp \left[ D_0 \operatorname{arctg} \left( \frac{2r + b\delta}{\delta \sqrt{4c - b^2}} \right) \right]}{\left[ (r + a\delta)^m (r^2 + b\delta r + c\delta^2)^n \right]}. \quad (4.2.6)$$

Из (4.2.6) можно получить ряд частных соотношений при соответствующих условиях. Так, при больших радиусах поверхности натяжения, когда влиянием размерного фактора на межфазное натяжение на границе сферической частицы и матрицы можно пренебречь ( $\sigma_t = \sigma_{t\infty}$ ), произведение  $D$  и экспоненты в числителе близко к единице, а в скобках в знаменателе второй дроби остаются только первые слагаемые. При этом  $m + 2d = 1$  и из (4.2.6) следует

$$T_t = T_{t\infty} - \frac{2\sigma_{t\infty} v_\infty^{(\alpha)}}{r(S_\infty^{(\beta)} - S_\infty^{(\alpha)})(1 - B_0)}. \quad (4.2.7)$$

Это выражение совпадает с соотношением, полученным в [261] для случаев больших радиусов кривизны.

Для малых частиц  $\sigma_t = K_t \cdot r$ , где коэффициент  $K_t$  в этом случае определяется с учетом величины  $B_0$ , которая зависит от энтропийных и объемных эффектов фазовых переходов фазы  $\beta$  в фазы  $\alpha$  и  $\gamma$ . В этой области размеров значение  $T_t$  определяется в виде (4.1.14) с множителем  $(1 - B_0)^{-1}$  и новыми значениями величин  $a$  и  $c$ .

Учет зависимости  $\sigma_t$  от  $r$  в (4.2.1) в первом приближении, которое аналогичен случаю, когда в (2.2.7) не принимается во внимание последние два слагаемые в знаменателе, приводит к выражениям

$$T_t = T_{t\infty} - \frac{2\sigma_\infty v_\infty^{(\alpha)}}{(S_\infty^{(\beta)} - S_\infty^{(\alpha)})(1 - B_0)(r + 2\delta_t)}, \quad (4.2.8)$$

$$\sigma_t = \frac{\sigma_{t\infty}}{1 + \frac{2\delta_t}{r}}. \quad (4.2.9)$$

Более широкой области размеров по сравнению с (4.2.8) и (4.2.9) будут соответствовать соотношения (аналогично случаю, когда в (2.2.7) игнорируется последнее слагаемое в знаменателе)

$$T_t = T_{t\infty} - \frac{2A_0\sigma_{t\infty}v_{\infty}^{(\alpha)}}{(S_{\infty}^{(\beta)} - S_{\infty}^{(\alpha)})(1 - B_0)} D \frac{\exp\left[\xi_t \arctg\left(\xi_t \frac{r + \delta d_t}{\delta d_t}\right)\right]}{\left|(r^2 + 2\delta d_t r + 2\delta_t^2)\right|^{1/2}}, \quad (4.2.10)$$

$$\sigma_t = A_0\sigma_{t\infty}r \frac{v_{\infty}^{(\alpha)}}{(S_{\infty}^{(\beta)} - S_{\infty}^{(\alpha)})(1 - B_0)} \exp\left[\frac{\xi_t \arctg\left(\xi_t \frac{r + \delta d_t}{\delta d_t}\right)}{\left|(r^2 + 2\delta d_t r + 2\delta_t^2)\right|^{1/2}}\right], \quad (4.2.11)$$

где  $\xi_t = d_t / (\sqrt{2 - d_t^2})$ ,  $A_0 = \exp[-\xi_t \arctg(\infty)]$ .

### 4.3. Размерные зависимости энтропии и теплоты плавления

Зависимости калорических величин  $\Delta S^{(\alpha \rightarrow \beta)}(r)$  и  $\Delta H^{(\alpha \rightarrow \beta)}(r)$  от размера в однокомпонентной системе можно рассмотреть при различных физических условиях [267].

Рассмотрим размерную зависимость скачка энтропии при фазовом переходе  $\alpha \rightarrow \beta$ , когда поддерживается постоянное давление в макроскопической фазе  $P^{(\beta)} = const$ . Воспользуемся соотношениями (2.1.1), (2.1.2) и (2.1.3)

$$v_{\alpha}^{(\sigma)} = v^{(\sigma)} - v_{\beta}^{(\sigma)} \quad (4.3.1)$$

где

$$v_{\beta}^{(\sigma)} = \rho_v v^{(\beta)} + \delta \omega \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2}\right), \quad (4.3.2)$$

$\rho_v = (v^{(\sigma)} - v^{(\alpha)}) / (v^{(\beta)} - v^{(\alpha)})$ ,  $\delta = r_e - r$ ,  $r_e$  и  $r$  – радиусы эквимолекулярной разделяющей поверхности и поверхности натяжения.

Из этих соотношений можно получить при условии  $P^{(\beta)} = const$

$$\Delta S^{(\alpha \rightarrow \beta)} \left[ \delta \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2}\right) + \frac{v^{(\alpha)}}{\omega} (\rho_v - \rho_s) \right] = v^{(\alpha)} \left( \frac{d\sigma}{dT} \right)_{P^{(\beta)}}, \quad (4.3.3)$$

где  $\Delta S^{(\alpha \rightarrow \beta)} = S^{(\beta)} - S^{(\alpha)}$ ,  $\rho_s = (S^{(\sigma)} - S^{(\alpha)}) / (S^{(\beta)} - S^{(\alpha)})$ .

Численные оценки относительных величин  $\frac{v^{(\sigma)}-v^{(\alpha)}}{v^{(\beta)}-v^{(\alpha)}}$  и  $\frac{S^{(\sigma)}-S^{(\alpha)}}{S^{(\beta)}-S^{(\alpha)}}$  показывают их слабую зависимость от размера и, следуя [261], примем  $\Delta\rho \approx \Delta\rho_\infty$ , где  $\Delta\rho_\infty = \frac{v_\infty^{(\sigma)}-v_\infty^{(\alpha)}}{v_\infty^{(\alpha)}-v_\infty^{(\beta)}} - \frac{S_\infty^{(\sigma)}-S_\infty^{(\alpha)}}{S_\infty^{(\beta)}-S_\infty^{(\alpha)}}$  (индекс « $\infty$ » указывает на принадлежность этих величин к случаю  $r \rightarrow \infty$ ). В таком случае имеем [261]

$$\Delta\rho_\infty = \frac{\omega_\infty}{\Delta S_\infty^{(\alpha \rightarrow \beta)}} \left( \frac{d\sigma}{dT} \right)_\infty. \quad (4.3.4)$$

Искомое соотношение можно найти, используя (4.3.3) и (4.3.4). Оно имеет вид

$$\Delta S^{(\alpha \rightarrow \beta)}(r) \approx \frac{v^{(\alpha)} \left( \frac{d\sigma}{dr} \right)_{P^{(\beta)}}}{\left[ \delta \left( 1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} \right) + \frac{v^{(\alpha)}}{\omega} \frac{\omega_\infty}{\Delta S_\infty^{(\alpha \rightarrow \beta)}} \left( \frac{d\sigma}{dT} \right)_\infty \right] \left( \frac{dT}{dr} \right)_{P^{(\beta)}}}. \quad (4.3.5)$$

Для отношения  $v^{(\alpha)}/\omega$  в рассматриваемом случае можно использовать выражение

$$\frac{v^{(\alpha)}(r)}{\omega(r)} \approx \frac{n_\infty}{N_0^{1/3}} \left[ 1 - \frac{2}{3} \left( \frac{\Delta D}{D} \right)_\infty \right] \left( v^{(\alpha)}(r) \right)^{1/3}, \quad (4.3.6)$$

где  $v^{(\alpha)} \approx v_\infty^{(\alpha)} / \left( 1 + \frac{2a_v}{r} \right)$ ,

$$a_v = \frac{3}{2} \frac{\alpha_\infty \bar{T}_\infty}{N_0^{1/3}} \left( v_\infty^{(\alpha)} \right)^{1/3},$$

$\left( \frac{\Delta D}{D} \right)_\infty$  – скачок плотности при фазовом переходе,

$n_\infty$  – число монослоев в переходном слое,

$T$  – температура фазового перехода,

$\alpha_\infty$  – коэффициент линейного расширения,

$N_0$  – число Авогадро.

Для нахождения производных  $\left( \frac{dT}{dr} \right)_{P^{(\beta)}}$  и  $\left( \frac{d\sigma}{dr} \right)_{P^{(\beta)}}$  можно в первом приближении использовать соответственно аналоги формул Томсона и Толмена. При этом в формуле Толмена фигурирует новое значение параметра  $\bar{\delta}$

$$\sigma(r) = \sigma_\infty / \left( 1 + \frac{2(\delta + \Delta\delta)}{r} \right), \quad (4.3.7)$$

где  $\Delta\delta = \frac{v_\infty^{(\alpha)} T_\infty}{\Delta H_\infty^{(\alpha \rightarrow \beta)}} \left( \frac{d\sigma}{dT} \right)_\infty$ .

При этом отметим, что выражение (4.3.7) следует в качестве первого при-

ближения (при  $\bar{\delta} \ll r$ ) из дифференциального уравнения для размерной зависимости  $\sigma(r)$ , полученного в [217], которое является аналогом дифференциального уравнения Гиббса-Кенига-Баффа при условии  $P^{(\beta)} = const$ . Напомним также, что формула Томсона, которая часто используется на практике (см. например [261]) по размерной зависимости температуры плавления от размера, выводится из точного дифференциального уравнения для  $\left(\frac{dT}{dr}\right)_{P^{(\beta)}}$  при достаточно больших значениях радиуса  $r$  и принятии условия  $\frac{2\sigma v^{(\alpha)}}{S^{(\beta)} - S^{(\alpha)}} \approx \frac{2\sigma_{\infty} v_{\infty}^{(\alpha)}}{S_{\infty}^{(\beta)} - S_{\infty}^{(\alpha)}}$ , [261].

С учетом (4.3.7) и (4.1.10) из (4.3.5) получаем искомое выражение при  $P^{(\beta)} = const$  в виде

$$\Delta S^{(\alpha \rightarrow \beta)}(r) \approx \frac{\Delta S_{\infty}^{(\alpha \rightarrow \beta)}}{\left(1 + \frac{2a_v}{r}\right) \left(1 + \frac{2\bar{\delta}}{r}\right)^2 \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} + \frac{\Delta\delta}{\delta}\right)}. \quad (4.3.8)$$

Для теплоты фазового перехода ( $\alpha \rightarrow \beta$ ) в этих же приближениях будем иметь

$$\Delta H^{(\alpha \rightarrow \beta)}(r) \approx \Delta H_{\infty}^{(\alpha \rightarrow \beta)} \frac{1 - \frac{2\sigma_{\infty} v_{\infty}^{(\alpha)}}{r \cdot \Delta H_{\infty}^{(\alpha \rightarrow \beta)}}}{\left(1 + \frac{2a_v}{r}\right) \left(1 + \frac{2\bar{\delta}}{r}\right)^2 \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} + \frac{\Delta\delta}{\delta}\right)}. \quad (4.3.9)$$

Из соотношений (4.3.8) и (4.3.9) следует уменьшение абсолютных значений калорических величин  $\Delta S^{(\alpha \rightarrow \beta)}$  и  $\Delta H^{(\alpha \rightarrow \beta)}$  при уменьшении радиуса поверхности натяжения монодисперсных частиц (в том числе нанометрового размера).

Для случая, когда рассматривается система с заданной степенью дисперсности ( $r = const$ ) из соотношений (2.1.1), (2.1.2) и (2.1.3) получаем

$$\Delta S_r^{(\alpha \rightarrow \beta)}(r) = (v^{(\beta)} - v^{(\alpha)}) \frac{\left[1 + \frac{2\delta}{r} \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2}\right)\right]}{1 + \frac{2\delta}{r} \left[1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} + \frac{v^{(\alpha)}}{\omega\delta} (\rho_v - \rho_s)\right]} \cdot \left(\frac{dP^{(\beta)}}{dT}\right)_r. \quad (4.3.10)$$

Если допустить для внешней (макроскопической) фазы  $\beta$   $\left(\frac{dP^{(\beta)}}{dT}\right)_r \approx \left(\frac{dP^{(\beta)}}{dT}\right)_{\infty}$

и принять  $\frac{v^{(\sigma)} - v^{(\alpha)}}{v^{(\beta)} - v^{(\alpha)}} - \frac{S^{(\sigma)} - S^{(\alpha)}}{S^{(\beta)} - S^{(\alpha)}} \approx \frac{v_{\infty}^{(\sigma)} - v_{\infty}^{(\alpha)}}{v_{\infty}^{(\beta)} - v_{\infty}^{(\alpha)}} - \frac{S_{\infty}^{(\sigma)} - S_{\infty}^{(\alpha)}}{S_{\infty}^{(\beta)} - S_{\infty}^{(\alpha)}}$  (уже использовалось при рассмотрении условия  $P^{(\beta)} = const$ ) будем иметь

$$\Delta S_r^{(\alpha \rightarrow \beta)} = \Delta S_\infty^{(\alpha \rightarrow \beta)} \frac{1 + \frac{2\delta}{r} \left( 1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} \right)}{1 + \frac{2\delta}{r} \left[ 1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} \frac{\Delta\delta}{\delta} \right]}. \quad (4.3.11)$$

Теплота фазового перехода при условии  $r = const$  будет равна правой стороне (4.3.11) умноженной на температуру.

Обратим внимание на знак последнего слагаемого в квадратной скобке в знаменателе (4.3.10). В соответствии с выражением  $\rho_v - \rho_s \approx \frac{\omega_\infty}{S_\infty^{(\beta)} - S_\infty^{(\alpha)}} \left( \frac{d\sigma}{dT} \right)_\infty$ , этот знак определяется знаком температурного коэффициента межфазного натяжения  $\left( \frac{d\sigma}{dT} \right)_\infty$ . При продолжении линии плавления в область низких температур (ниже температуры тройной точки  $\bar{T}_\infty$ ), в соответствии с [220], межфазное натяжение на границе кристалл ( $\alpha$ )-жидкость ( $\beta$ ) проходит через максимум. При  $T \ll \bar{T}_\infty$ , в соответствии с теоремой Нернста, имеет место уменьшение скачка энтропии  $\Delta S_\infty^{(\alpha \rightarrow \beta)}$ , что приводит к неравенству  $\left( \frac{d\sigma}{dT} \right)_\infty > 0$ . Температурный коэффициент межфазного натяжения становится отрицательной величиной  $\left( \frac{d\sigma}{dT} < 0 \right)$  при высоких температурах ( $T > \bar{T}_\infty$ ) в связи с ростом амплитуды колебаний атомов [6]. В соответствии с таким поведением  $\left( \frac{d\sigma}{dT} \right)_\infty$  будет меняться знак  $\Delta\rho = \rho_v - \rho_s$  в (4.3.3) и  $\Delta\delta$  в (4.3.4).

## Выводы к главе 4

1. В рамках гиббсовской термодинамики дисперсных систем с использованием поверхности натяжения получено уравнение по зависимости температуры плавления частиц сферической формы, из которого вытекает ряд новых уравнений, описывающих зависимость температуры плавления от радиуса кривизны в частных случаях, в том числе и известное уравнение Томсона (называемое также уравнением Гиббса-Томсона), справедливое при достаточно больших размерах дисперсной частицы.

2. Из полученных уравнений следует, что температура тройной точки в однокомпонентной системе, состоящей из фаз  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  ( $\alpha$  – твердая частица,  $\beta$  и  $\gamma$  – соответственно жидкость и пар макроскопического размера), уменьшается с увеличением кривизны поверхности натяжения, разделяющей фазы  $\alpha$  и  $\beta$ .

3. Численные расчеты с использованием полученных соотношений по зависимости температуры плавления металлических наночастиц от размера приводят к результатам, которые достаточно хорошо совпадают с наиболее надежными экспериментальными данными.

4. Получены выражения для зависимости скачка энтропии и теплоты плавления дисперсной частицы сферической формы для двух случаев, когда сохраняются постоянными соответственно давление в макроскопической фазе ( $P^{(\beta)} = const$ ) и радиус поверхности натяжения ( $r = const$ ).

## **ГЛАВА 5. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И ПОВЕРХНОСТНАЯ СЕГРЕГАЦИЯ НА ГРАНИЦЕ ДИСПЕРСНОЙ ЧАСТИЦЫ И МАТРИЦЫ В БИНАРНОЙ СИСТЕМЕ В ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ**

### **5.1. Фазовое равновесие в двухкомпонентных дисперсных системах**

Поверхности раздела двух конденсированных фаз в гетерогенных системах играют большую роль при формировании всего комплекса свойств таких систем. Так, при разработке и создании жаропрочных и радиационно стойких сплавов успешно используются такие факторы, как дисперсионное упрочнение и формирование тонкой структуры, связанные с возникновением поверхностей раздела [270]. При этом выделения избыточных фаз (преципитаты) во многих случаях характеризуются наноразмерами, для которых особенно велика роль поверхностных явлений [147, 271].

Описание свойств дисперсных систем, состоящих из двух и более компонентов, сопряжено с большими трудностями по сравнению с однокомпонентными системами. Они связаны, в первую очередь, с характером распределения компонентов в дисперсной системе. Возникает необходимость изучения состава сосуществующих фаз и адсорбционных процессов с учетом степени дисперсности, влияющей на параметры равновесия. При рассмотрении твердых сплавов необходимо иметь в виду тензорную природу химического потенциала и химического сродства, играющих определяющую роль в физических и химических процессах, протекающих в твердых анизотропных средах [7]. Ситуация значительно усложняется при анализе механического состояния и материального обмена в наночастицах, где имеют место размерные зависимости объемных и поверхностных характеристик. По этой причине на практике при описании фазового равновесия, как правило, используются различные упрощения. Так, при рассмотрении свойств твердых растворов, содержащих выделения второй фазы, как отмечено в [147], в современных исследованиях [272-278] часто используется выражение для поверхностной энергии, полученное Беккером [279], которое имеет вид

$$\bar{u} = \bar{u}_0 (x_i^{(\beta)} - x_i^{(\alpha)})^2, \quad (5.1.1)$$

где  $\bar{u}_0$  – значение  $\bar{u}$  на границе соприкосновения чистых компонентов (без учета взаимной диффузии),  $x_i^{(\beta)}$  и  $x_i^{(\alpha)}$  – концентрации  $i$ -го компонента в сосуществующих фазах  $\alpha$  и  $\beta$ .

Формула Беккера достаточно часто применяется для сферических поверхностей в двухкомпонентных системах, хотя, как отмечено в [147], она получена для плоских границ раздела. Вычисления показывают, что формула (5.1.1) приводит к малым значениям  $\bar{u}$  на границе раздела двух растворов. Так, если использовать значения для межфазной энергии на границе раздела разнородных металлов без учета взаимной растворимости, полученные в работе [280] в рамках статистической электронной теории поверхностной энергии металлов, и данные по растворимости в твердом состоянии при комнатной температуре (из диаграммы состояния) для систем *Ag-Sn* и *Cu-Sn* получаем соответственно  $\bar{u} \approx 0,01$  мДж/м<sup>2</sup> и  $\bar{u} \approx 2,36$  мДж/м<sup>2</sup>. Значения поверхностного натяжения для этих систем (в соответствии с формулой Гиббса-Гельмгольца, связывающую  $\bar{u}$  с межфазным натяжением) тоже будут небольшими.

Из работ, выполненных в рамках электронной теории поверхностных явлений в металлах и сплавах (см. например, [281]) с последовательным учетом электрон-электронных, электрон-ионных и ион-ионных взаимодействий, не следует вытекающая из (5.1.1) квадратичная зависимость межфазной энергии на границе твердых и жидких растворов макроскопического размера от разности концентраций в бинарных системах эвтектического типа и в системах с неограниченной растворимостью. Термодинамические уравнения изотерм межфазного натяжения на границе двух взаимонасыщенных растворов (см. например [8, 282]), также не подтверждают такой (квадратичной) зависимости от разности концентраций одного из компонентов в сосуществующих фазах даже в макроскопическом случае.

В дисперсных системах изменяются характеристики сосуществующих фаз по сравнению с макроскопическим случаем [283, 284]. Этот эффект становится особенно существенным при размерах фаз, находящихся в нанометровом диапа-

зоне [283, 284].

Для установления влияния искривления на основные параметры термодинамического равновесия, используются, кроме (5.1.1), и другие соотношения, полученные с теми или иными ограничениями (см. например [167, 191]).

Ниже приводится вывод соотношений для ряда характеристик на плоских и искривленных поверхностях в бинарной системе в изотермических условиях, полученных в рамках гиббсовского подхода, а также результаты расчетов с их использованием для ряда металлических систем [285-290].

## 5.2. Дифференциальное уравнение изотермы поверхностного натяжения на искривленной границе в бинарной системе

Объектом рассмотрения будет бинарная система, состоящая из дисперсной фазы ( $\alpha$ ) произвольного размера (в том числе нанометрового) и дисперсионной среды ( $\beta$ ), находящаяся в состоянии термодинамического равновесия [291, 292]. Примером такой системы может являться бинарный сплав в равновесном состоянии, содержащий выделения (преципитаты). Рассмотрение проведем для случая, когда выделение (частица) имеет сферическую форму и содержит, как и матрица, атомы обоих компонентов системы. Состав матрицы  $x_i^{(\beta)}$  (мольная доля  $i$ -го компонента) и дисперсной частицы  $x_i^{(\alpha)}$  определяется условиями равновесия и характером межатомных взаимодействий и зависит от радиуса кривизны частицы.

Условие механического равновесия в системе, содержащей искривленную границу, запишем в виде [1]

$$dP^{(\alpha)} = dP^{(\beta)} + \frac{2}{r_x} d\sigma_x - \frac{2\sigma_x}{r_x^2} dr_x + d\left[\frac{d\sigma_x}{dr_x}\right]^* \quad (5.2.1)$$

Введем в рассмотрение молярные термодинамические потенциалы  $g^{(\alpha)}$  и  $g^{(\beta)}$  в фазах и воспользуемся условиями равновесия  $\alpha$  и  $\beta$  фаз [291]

$$\frac{\partial g^{(\alpha)}}{\partial x_1^{(\alpha)}} = \frac{\partial g^{(\beta)}}{\partial x_1^{(\beta)}}, \quad (5.2.2)$$

$$g^{(\alpha)} - x_1^{(\alpha)} \frac{\partial g^{(\alpha)}}{\partial x_1^{(\alpha)}} = g^{(\beta)} - x_1^{(\beta)} \frac{\partial g^{(\beta)}}{\partial x_1^{(\beta)}}. \quad (5.2.3)$$

При условии постоянства температуры ( $T = const$ ) из (5.2.2) и (5.2.3) можно получить

$$(v_1^{(\alpha)} - v_2^{(\alpha)}) dP^{(\alpha)} = (v_1^{(\beta)} - v_2^{(\beta)}) dP^{(\beta)} + g_{11}^{(\beta)} dx_1^{(\beta)} - g_{11}^{(\alpha)} dx_1^{(\alpha)}, \quad (5.2.4)$$

$$v_2^{(\beta)} dP^{(\beta)} - v_2^{(\alpha)} dP^{(\alpha)} = x_1^{(\beta)} g_{11}^{(\beta)} dx_1^{(\beta)} - x_1^{(\alpha)} g_{11}^{(\alpha)} dx_1^{(\alpha)}, \quad (5.2.5)$$

где  $v_1$  и  $v_2$  – парциальные значения молярных объемов компонентов 1 и 2,  $g_{11} \equiv \partial^2 g / \partial x_1^2$ .

Давления в фазах в случае выбора поверхности натяжения в качестве разделяющей поверхности, как следует из (5.2.1), связаны между собой соотношением

$$dP^{(\alpha)} = dP^{(\beta)} + \frac{2}{r} d\sigma - \frac{2\sigma}{r^2} dr. \quad (5.2.6)$$

Из (5.2.4) и (5.2.5) можно получить следующее выражение

$$v_2^{(\beta)} [1 + (\gamma_\beta - 1) x_1^{(\beta)}] dP^{(\beta)} - v_2^{(\alpha)} [1 + (\gamma_\alpha - 1) x_1^{(\alpha)}] dP^{(\alpha)} = (x_1^{(\beta)} - x_1^{(\alpha)}) g_{11}^{(\alpha)} dx_1^{(\alpha)}, \quad (5.2.7)$$

где  $\gamma_\alpha = v_1^{(\alpha)} / v_2^{(\alpha)}$ ,  $\gamma_\beta = v_1^{(\beta)} / v_2^{(\beta)}$ , которое является аналогом обобщенного дифференциального уравнения Ван-дер-Ваальса при наличии искривленной границы раздела в гетерогенной системе.

Давление в матрице (фаза  $\beta$ ) и в дисперсной частице (фаза  $\alpha$ ), в соответствии с приведенными выше соотношениями, выражаются соответственно в виде

$$dP^{(\beta)} = \frac{1}{v_2^{(\beta)} (\gamma_\alpha - \gamma_\beta)} \left\{ [1 + (\gamma_\alpha - 1) x_1^{(\beta)}] g_{11}^{(\beta)} dx_1^{(\beta)} - [1 + (\gamma_\alpha - 1) x_1^{(\alpha)}] g_{11}^{(\alpha)} dx_1^{(\alpha)} \right\}, \quad (5.2.8)$$

$$dP^{(\alpha)} = \frac{1}{v_2^{(\alpha)} (\gamma_\alpha - \gamma_\beta)} \left\{ [1 + (\gamma_\beta - 1) x_1^{(\beta)}] g_{11}^{(\beta)} dx_1^{(\beta)} - [1 + (\gamma_\beta - 1) x_1^{(\alpha)}] g_{11}^{(\alpha)} dx_1^{(\alpha)} \right\}. \quad (5.2.9)$$

В случае выбора поверхности натяжения в качестве разделяющей поверхности из (5.2.6), (5.2.8) и (5.2.9) получаем уравнение изотермы для межфазного натяжения в дифференциальной форме

$$d\left(\frac{2\sigma}{r}\right) = \frac{m}{v_1^{(\alpha)}} \left[ g_{11}^{(\beta)} dx_1^{(\beta)} - g_{11}^{(\alpha)} dx_1^{(\alpha)} + (\rho - 1) (x_1^{(\beta)} g_{11}^{(\beta)} dx_1^{(\beta)} - x_1^{(\alpha)} g_{11}^{(\alpha)} dx_1^{(\alpha)}) \right], \quad (5.2.10)$$

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

### 5.3. Размерная зависимость межфазного натяжения в двухкомпонентных идеальных системах

Интегрирование дифференциального уравнения (5.2.10) можно проводить для ряда конкретных условий и в рамках тех или иных моделей для рассматриваемой системы. В качестве первого шага можно рассмотреть модель раствора, где химические потенциалы компонентов  $\mu_i$  пропорциональны логарифмам соответствующих концентраций ( $\mu_i \sim \ln x_i$ ). В таком случае легко вычисляются значения  $g_{11}$ , а парциальные объемы компонентов равны соответствующим объемам для чистых компонентов ( $v_i = v_{oi}$ ). Уравнение (5.2.10) тогда запишется в виде [287]

$$d\left(\frac{2\sigma}{r}\right) = \frac{RT}{v_{01}^{(\alpha)}} m_0 d \ln \left[ \frac{x_1^{(\beta)} \left( \frac{1-x_1^{(\alpha)}}{1-x_1^{(\beta)}} \right)^{\rho_0}}{x_1^{(\alpha)} \left( \frac{1-x_1^{(\alpha)}}{1-x_1^{(\beta)}} \right)^{\rho_0}} \right], \quad (5.3.1)$$

где

$$m_0 = \left( 1 - \frac{v_{02}^{(\alpha)}}{v_{02}^{(\beta)}} \right) / \left( 1 - \frac{v_{01}^{(\beta)} v_{02}^{(\alpha)}}{v_{01}^{(\alpha)} v_{02}^{(\beta)}} \right), \quad (5.3.2)$$

$$\rho_0 = \left( v_{01}^{(\beta)} - v_{01}^{(\alpha)} \right) / \left( v_{02}^{(\beta)} - v_{02}^{(\alpha)} \right). \quad (5.3.3)$$

Для сферических наночастиц, следуя [292, 293], имеем

$$\rho_{0i}(r) = \rho_{0i\infty} / (1 + 2\sigma_{0i\infty} \chi_{0i\infty} / r + \dots), \quad (5.3.4)$$

где  $\rho_{0i} = 1/v_{0i}$ ,  $\rho_{0i\infty} = 1/v_{0i\infty}$ ,  $\sigma_{0i\infty}$  и  $\chi_{0i\infty}$  – поверхностное натяжение и изотермическая сжимаемость для чистого  $i$ -го компонента в макроскопическом случае.

Величины  $\rho_0$  и  $m_0$ , как показывают расчеты, слабо зависят от размера.

В таком случае из (5.3.1) получаем

$$\sigma(r) = \frac{RT \cdot r}{2v_{01\infty}^{(\alpha)}} m_{0\infty} \left\{ \ln \left[ \frac{x_1^{(\beta)} \left( \frac{1-x_1^{(\alpha)}}{1-x_1^{(\beta)}} \right)^{\rho_{0\infty}}}{x_1^{(\alpha)} \left( \frac{1-x_1^{(\alpha)}}{1-x_1^{(\beta)}} \right)^{\rho_{0\infty}}} \right] - \ln \left[ \frac{x_{1\infty}^{(\beta)} \left( \frac{1-x_{1\infty}^{(\alpha)}}{1-x_{1\infty}^{(\beta)}} \right)^{\rho_{0\infty}}}{x_{1\infty}^{(\alpha)} \left( \frac{1-x_{1\infty}^{(\alpha)}}{1-x_{1\infty}^{(\beta)}} \right)^{\rho_{0\infty}}} \right] \right\}, \quad (5.3.5)$$

где  $\rho_{0\infty} = \left( v_{01\infty}^{(\beta)} - v_{01\infty}^{(\alpha)} \right) / \left( v_{02\infty}^{(\beta)} - v_{02\infty}^{(\alpha)} \right)$ ,  $x_i^{(\alpha)}$  и  $x_i^{(\beta)}$  зависят, в том числе, и от  $r$ .

Отметим, что (5.3.5) не имеет аналога в случае плоских поверхностей ( $r = \infty$ ).

Рассмотрим соотношение (5.3.5) в предельном случае, когда  $r \rightarrow \infty$ . 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  $\alpha$  и  $\beta$  имеют место соотношения

$$\frac{\partial g^{(\alpha)}}{\partial x_j^{(\alpha)}} = \frac{\partial g^{(\beta)}}{\partial x_j^{(\beta)}}, \quad (5.3.6)$$

$$g^{(\alpha)} - x_j^{(\alpha)} \frac{\partial g^{(\alpha)}}{\partial x_j^{(\alpha)}} = g^{(\beta)} - x_j^{(\beta)} \frac{\partial g^{(\beta)}}{\partial x_j^{(\beta)}}, \quad (5.3.7)$$

где  $g$  – молярный термодинамический потенциал Гиббса.

В случае, когда химические потенциалы компонентов  $\mu_i$  пропорциональны логарифмам их концентраций ( $\mu_i \sim \ln x_i$ , идеальная система), из (5.3.6) имеем при  $T = const$

$$\frac{dx_{1\infty}^{(\beta)}}{dx_{1\infty}^{(\alpha)}} = \frac{x_{1\infty}^{(\beta)} (1 - x_{1\infty}^{(\beta)})^{1 + (\rho_{0\infty} - 1)x_{1\infty}^{(\alpha)}}}{x_{1\infty}^{(\alpha)} (1 - x_{1\infty}^{(\alpha)})^{1 + (\rho_{0\infty} - 1)x_{1\infty}^{(\beta)}}}. \quad (5.3.8)$$

После интегрирования этого уравнения получаем

$$\frac{x_{1\infty}^{(\beta)}}{(1 - x_{1\infty}^{(\beta)})^{\rho_{0\infty}}} = \xi_{1\infty} \frac{x_{1\infty}^{(\alpha)}}{(1 - x_{1\infty}^{(\alpha)})^{\rho_{0\infty}}}, \quad (5.3.9)$$

где  $\xi_{01\infty} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{x_1^{(\beta)}}{x_1^{(\alpha)}}$ .

Из обобщенного дифференциального уравнения Ван-дер-Ваальса можно найти

$$\xi_{01\infty} = \exp \left[ \frac{(P_{01\infty} - P_{02\infty})(v_{01\infty}^{(\beta)} - v_{01\infty}^{(\alpha)})}{RT} \right], \quad (5.3.10)$$

где  $P_{01\infty}$  и  $P_{02\infty}$  – давления в фазах  $\alpha$  и  $\beta$  при температуре равновесия для чистых компонентов 1 и 2 соответственно.

Теперь, из совместного рассмотрения (5.3.5) и (5.3.9) получаем

$$\frac{2v_{01\infty}^{(\alpha)} \sigma(r)}{rRTm_{0\infty}} = \ln \left[ \frac{1}{\xi_{01\infty}} \frac{x_1^{(\beta)}}{x_1^{(\alpha)}} \left( \frac{1 - x_1^{(\alpha)}}{1 - x_1^{(\beta)}} \right)^{\rho_{0\infty}} \right]. \quad (5.3.11)$$

При  $r \rightarrow \infty$  из последнего следует (5.3.9), которое связывает составы сосуществующих фаз в бинарной системе в изотермических условиях.

Обратим внимание на возможность интегрирования (5.3.1) для случая, когда рассматривается система с заданной степенью дисперсности ( $r = r_0 = const$ ) в изо-

термических условиях. В результате будем иметь

$$\sigma = \sigma_{02}(r) + \frac{RT \cdot r}{2\nu_{01\infty}^{(\alpha)}} m_{0\infty} \ln \left[ \frac{x_1^{(\beta)} \left( \frac{1-x_1^{(\alpha)}}{1-x_1^{(\beta)}} \right)^{\rho_{0\infty}}}{x_1^{(\alpha)} \left( \frac{1-x_1^{(\beta)}}{1-x_1^{(\alpha)}} \right)} \right]_{r=r_0} - \Delta\sigma, \quad (5.3.12)$$

где

$$\Delta\sigma = \frac{RT \cdot r}{2\nu_{01\infty}^{(\alpha)}} m_{0\infty} \ln [\xi_{01}(r)]. \quad (5.3.13)$$

Значения  $\xi_{01}(r_0)$  можно найти с использованием обобщенного дифференциального уравнения Ван-дер-Ваальса при наличии искривленной поверхности [292]. Для расчета  $\sigma_{02}(r)$  в зависимости от  $r$  в изотермических условиях, входящих в (5.3.12), можно использовать соотношение, полученное нами [206], которое можно записать в виде

$$\sigma_{0i}(r) = A_0 \sigma_{0i\infty} \frac{\exp[1,6439 \arctg(0,8745 + 1,2166 r/\delta_{0i})]}{(1 + 0,5575 \delta_{0i}/r)^{0,1636} \left[ 1 + \frac{2\delta_{0i}}{r} \left( 1 + \frac{\delta_{0i}}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta_{0i}^2}{r^2} \right) \right]}, \quad (5.3.14)$$

где  $A_0 = 0,0756$ ,

$\delta_{0i}$  – параметр Толмена, который может быть рассчитан по одной из известных методик (см. например [85, 235]).

#### 5.4. Поверхностное натяжение на границе дисперсной частицы и матрицы с учетом межчастичных взаимодействий в бинарной системе

В теории поверхностных явлений для конденсированных фаз вдали от критического состояния часто и успешно используется модель жесткой системы, в том числе и для поверхностного слоя между двумя взаимно насыщенными фазами [1, 282]. В рамках такого подхода допускается отличие коэффициентов термодинамической активности компонентов от единицы ( $f_i \neq 1$ ) и одновременно равенство парциальных объемов и поверхностей компонентов аналогичным величинам для чистых компонентов ( $v_i = v_{0i}$ ,  $\omega_i = \omega_{0i}$ ).

Напомним, что частные производные молярного термодинамического потенциала для фаз  $\alpha$  и  $\beta$  в (5.2.10) берутся при постоянстве температуры, давления

и  $n-2$  молярных долей, где  $n$  – число компонентов в системе. В таких условиях имеет место соотношение, связывающее термодинамические активности  $a_1$  и  $a_2$  и концентрации компонентов  $x_1$  и  $x_2$

$$x_1 d \ln a_1 + x_2 d \ln a_2 = 0, \quad (5.4.1)$$

которое известно как уравнение Гиббса – Дюгема.

С учетом изложенного выше, дифференциальные уравнения (5.2.10) можно привести к виду

$$d \left( \frac{2\sigma}{r} \right) \approx \rho_{0i\infty}^{(\alpha)} m_{0\infty} d \ln \left[ \frac{a_1^{(\beta)} \left( \frac{a_2^{(\alpha)}}{a_2^{(\beta)}} \right)^{\rho_{0\infty}}}{a_1^{(\alpha)} \left( \frac{a_2^{(\alpha)}}{a_2^{(\beta)}} \right)^{\rho_{0\infty}}} \right]. \quad (5.4.2)$$

Интегрирование (5.4.2) в тех же пределах, что и уравнение (5.3.1), приводит к соотношению [285, 287]

$$\sigma = \frac{RT r}{2\nu_{01\infty}^{(\alpha)}} m_{0\infty} \left\{ \ln \left[ \frac{x_1^{(\beta)} \left( \frac{1-x_1^{(\alpha)}}{1-x_1^{(\beta)}} \right)^{\rho_{0\infty}}}{x_1^{(\alpha)} \left( \frac{1-x_1^{(\alpha)}}{1-x_1^{(\beta)}} \right)^{\rho_{0\infty}}} \right] - \ln \left[ \frac{x_{1\infty}^{(\beta)} \left( \frac{1-x_{1\infty}^{(\alpha)}}{1-x_{1\infty}^{(\beta)}} \right)^{\rho_{0\infty}}}{x_{1\infty}^{(\alpha)} \left( \frac{1-x_{1\infty}^{(\alpha)}}{1-x_{1\infty}^{(\beta)}} \right)^{\rho_{0\infty}}} \right] + \ln \frac{F(r)}{F_\infty} \right\}, \quad (5.4.3)$$

где

$$F(r) = \frac{f_1^{(\beta)}(r)}{f_1^{(\alpha)}(r)} \left[ \frac{f_2^{(\alpha)}(r)}{f_2^{(\beta)}(r)} \right]^{\rho_{0\infty}}, \quad (5.4.4)$$

$$F_\infty = \frac{f_{1\infty}^{(\beta)}}{f_{1\infty}^{(\alpha)}} \left[ \frac{f_{2\infty}^{(\alpha)}}{f_{2\infty}^{(\beta)}} \right]^{\rho_{0\infty}}. \quad (5.4.5)$$

Величины, отмеченные нижним индексом « $\infty$ » относятся к макроскопическим фазам.

В термодинамике растворов [294-296] и расчетах поверхностного натяжения на различных границах [8, 10] используются различные модели растворов. Наиболее удобными для практического использования, в том числе описании размерных эффектов веществ [148, 157], являются различные варианты теории регулярных растворов. Так, можно воспользоваться известным выражением для коэффициента термодинамической активности компонентов.

$$F_i = \exp \left[ (1-x_i)^2 \frac{Q}{RT} \right], \quad (5.4.6)$$

где  $Q$  – параметр квазихимического взаимодействия,

$$Q = zN_0 [u_{12} - (u_{11} + u_{22})/2],$$

$u_{ij}$  – средняя энергия парного взаимодействия частиц  $i$  и  $j$ ,

$z$  – координационное число.

Для  $\ln F(r)$  и  $\ln F_\infty$  тогда будем иметь

$$\ln F(r) = \frac{Q^{(\beta)}(r)}{RT} \left[ (x_2^{(\beta)})^2 - \rho_{0\infty} (x_1^{(\beta)})^2 \right] - \frac{Q^{(\alpha)}(r)}{RT} \left[ (x_2^{(\alpha)})^2 - \rho_{0\infty} (x_1^{(\alpha)})^2 \right], \quad (5.4.7)$$

$$\ln F_\infty = \frac{Q_\infty^{(\beta)}}{RT} \left[ (x_{2\infty}^{(\beta)})^2 - \rho_{0\infty} (x_{1\infty}^{(\beta)})^2 \right] - \frac{Q_\infty^{(\alpha)}}{RT} \left[ (x_{2\infty}^{(\alpha)})^2 - \rho_{0\infty} (x_{1\infty}^{(\alpha)})^2 \right]. \quad (5.4.8)$$

Из этих соотношений следует, что размерная зависимость межфазного натяжения дисперсной частицы, находящейся в матрице, определяется отличиями состава такой частицы и матрицы от аналогичных значений в составах сосуществующих фаз в макроскопических фазах и изменениями параметров квазихимического взаимодействия  $Q^{(\xi)}(r)$  по сравнению с  $Q_\infty^{(\xi)}$ .

Запишем параметр квазихимического взаимодействия в виде  $Q = \bar{\xi}z$ , где  $\bar{\xi} = N_0 (2u_{ij} - u_{ii} - u_{jj})/2$ . Полагая  $\bar{\xi}$  не зависящим от размера, можно записать  $Q(r) \approx z(r)Q_\infty/z_\infty$ . Для зависимости координационного числа от размера, можно воспользоваться выражением, полученным в работе [297], и запишем  $Q(r)$  в виде [298]

$$Q(r) = Q_\infty \left[ 1 - \frac{3}{4} \left( \frac{r_0}{r} \right) + \frac{1}{16} \left( \frac{r_0}{r} \right)^3 \right], \quad (5.4.9)$$

где  $r_0$  – расстояние между ближайшими частицами.

Можно показать, как и для идеальных растворов, что при переходе к макросистеме, уравнение (5.4.3) превращается в соотношение, связывающее составы сосуществующих фаз  $\alpha$  и  $\beta$  с учетом межчастичных взаимодействий. Соотношения (5.4.3) можно также записать в виде

$$\sigma(r) = \frac{RT r}{2\nu_{01\infty}^{(\alpha)}} m_{0\infty} \left\{ \ln \left[ \frac{a_1^{(\beta)}(r)}{a_1^{(\alpha)}(r)} \left( \frac{a_2^{(\alpha)}(r)}{a_2^{(\beta)}(r)} \right)^{\rho_{0\infty}} \right] - \ln \left[ \frac{a_{1\infty}^{(\beta)}}{a_{1\infty}^{(\alpha)}} \left( \frac{a_{2\infty}^{(\alpha)}}{a_{2\infty}^{(\beta)}} \right)^{\rho_{0\infty}} \right] \right\}, \quad (5.4.10)$$

$$\frac{2\nu_{01\infty}^{(\alpha)} \sigma(r)}{rRT m_{0\infty}} = \ln \left[ \frac{1}{\bar{\xi}_{1\infty}} \frac{a_1^{(\beta)}(r)}{a_1^{(\alpha)}(r)} \left( \frac{a_2^{(\alpha)}(r)}{a_2^{(\beta)}(r)} \right)^{\rho_{0\infty}} \right], \quad (5.4.11)$$

$$\xi_{1\infty} = \frac{f_{1\infty}^{(\beta)}(0)}{f_{1\infty}^{(\alpha)}(0)} \xi_{01\infty}, \quad (5.4.13)$$

где  $f_{1\infty}^{(\beta)}(0)$  и  $f_{1\infty}^{(\alpha)}(0)$  – значения коэффициента активности первого компонента в фазах  $(\beta)$  и  $(\alpha)$  при  $x_{1\infty}^{(\beta)} = 0$  и  $x_{1\infty}^{(\alpha)} = 0$ , которые в приближении регулярных растворов выражаются в виде  $f_{1\infty}^{(\beta)}(0) = \exp(Q_{\infty}^{(\beta)}/RT)$  и  $f_{1\infty}^{(\alpha)}(0) = \exp(Q_{\infty}^{(\alpha)}/RT)$ .

### 5.5. Зависимость поверхностного натяжения на границе дисперсной частицы и матрицы от состава сосуществующих фаз и межфазного слоя в бинарной системе в изотермических условиях

В термодинамике поверхностных явлений одно из центральных мест занимает получение уравнения изотермы поверхностного натяжения [1, 8, 9, 36, 282,]. Рассмотрим задачу по установлению зависимости поверхностного (межфазного) натяжения на искривленной границе дисперсной фазы (в том числе преципитата в наноразмерном диапазоне) и матрицы в бинарной системе от состава фаз и межфазного слоя с учетом степени дисперсности в изотермических условиях [286, 288].

Воспользуемся поверхностью натяжения, положение которой определяется условием  $\left[\frac{d\sigma}{dr}\right]^* = 0$  и запишем условие равновесия межфазного слоя (фаза  $\sigma$ ) с дисперсной частицей (фаза  $\alpha$ )

$$\frac{\partial g^{(\sigma)}}{\partial x_1^{(\sigma)}} = \frac{\partial g^{(\alpha)}}{\partial x_1^{(\alpha)}}, \quad (5.5.1)$$

$$g^{(\sigma)} - x_1^{(\sigma)} \frac{\partial g^{(\sigma)}}{\partial x_1^{(\sigma)}} = g^{(\alpha)} - x_1^{(\alpha)} \frac{\partial g^{(\alpha)}}{\partial x_1^{(\alpha)}}, \quad (5.5.2)$$

где величины, отмеченные верхним индексом « $\sigma$ » относятся к межфазному слою. Воспользуемся следующим выражением [1]

$$d\left(\frac{\partial g^{(\sigma)}}{\partial x_1^{(\sigma)}}\right) = -\frac{\partial S^{(\sigma)}}{\partial x_1^{(\sigma)}} dT + \frac{\partial v_{\alpha}^{(\sigma)}}{\partial x_1^{(\sigma)}} dP^{(\alpha)} + \frac{\partial v_{\beta}^{(\sigma)}}{\partial x_1^{(\sigma)}} dP^{(\beta)} - \frac{\partial \omega}{\partial x_1^{(\sigma)}} dT + g_{11}^{(\sigma)} dx_1^{(\sigma)}, \quad (5.5.3)$$

где  $v_{\alpha}^{\sigma}$  и  $v_{\beta}^{\sigma}$  – части среднего молярного объема в межфазном слое,

$S^{(\sigma)}$  и  $\omega$  – энтропия и площадь межфазного слоя (на моль).

Из (5.5.1) и (5.5.2) с учетом (5.5.3) при  $T = const$  следует

$$\omega_2 d\sigma = (v_{2\alpha}^{(\sigma)} - v_2^{(\alpha)}) dP^{(\alpha)} + v_{\alpha\beta}^{(\sigma)} dP^{(\beta)} - x_1^{(\sigma)} g_{11}^{(\sigma)} dx_1^{(\sigma)} + x_1^{(\alpha)} g_{11}^{(\alpha)} dx_1^{(\alpha)}, \quad (5.5.4)$$

Из условий равновесия объемных фаз (5.2.2) и (5.2.3) при  $T = const$  и выражения (5.2.1) будем иметь

$$v_2^{(\beta)} dP^{(\beta)} - v_2^{(\alpha)} dP^{(\alpha)} = x_1^{(\beta)} g_{11}^{(\beta)} dx_1^{(\beta)} - x_1^{(\alpha)} g_{11}^{(\alpha)} dx_1^{(\alpha)}, \quad (5.5.5)$$

$$dP^{(\alpha)} = dP^{(\beta)} + \frac{2}{r} d\sigma - \frac{2\sigma}{r^2} dr. \quad (5.5.6)$$

Из (5.5.5) и (5.5.6) можно получить

$$dP^{(\alpha)} = \frac{v_2^{(\beta)}}{v_2^{(\beta)} - v_2^{(\alpha)}} d\left(\frac{2\sigma}{r}\right) + \frac{1}{v_2^{(\beta)} - v_2^{(\alpha)}} (x_1^{(\beta)} g_{11}^{(\beta)} dx_1^{(\beta)} - x_1^{(\alpha)} g_{11}^{(\alpha)} dx_1^{(\alpha)}), \quad (5.5.7)$$

$$dP^{(\beta)} = \frac{v_2^{(\alpha)}}{v_2^{(\beta)} - v_2^{(\alpha)}} d\left(\frac{2\sigma}{r}\right) + \frac{1}{v_2^{(\beta)} - v_2^{(\alpha)}} (x_1^{(\beta)} g_{11}^{(\beta)} dx_1^{(\beta)} - x_1^{(\alpha)} g_{11}^{(\alpha)} dx_1^{(\alpha)}). \quad (5.5.8)$$

При  $r \rightarrow \infty$  (5.5.7) и (5.5.8) переходят в обобщенное дифференциальное уравнение Ван-дер-Ваальса для изотермического случая. Подставляя (5.5.7) и (5.5.8) в (5.5.4), получим

$$\omega_2 d\sigma = \rho_2 x_1^{(\beta)} g_{11}^{(\beta)} dx_1^{(\beta)} + (1 - \rho_2) x_1^{(\alpha)} g_{11}^{(\alpha)} dx_1^{(\alpha)} - x_1^{(\sigma)} g_{11}^{(\sigma)} dx_1^{(\sigma)} - (v_2^{(\sigma)} - \rho_2 v_2^{(\beta)}) d\left(\frac{2\sigma}{r}\right), \quad (5.5.9)$$

где  $\rho_2 = (v_2^{(\sigma)} - v_2^{(\alpha)}) / (v_2^{(\beta)} - v_2^{(\alpha)})$ .

Соотношение (5.5.9) связывает  $\sigma$ ,  $x_1^{(\sigma)}$ ,  $x_1^{(\alpha)}$ ,  $x_1^{(\beta)}$  и  $r$  в дифференциальной форме в изотермических условиях.

Рассмотрим вначале случай, когда химические потенциалы компонентов пропорциональны логарифмам концентраций ( $\mu_i \sim \ln x_i$ ). Тогда вторые производные молярного термодинамического потенциала по молярной доле одного из компонентов легко вычисляются ( $g_{11} = RT/x_1(1 - x_1)$ ), а парциальные значения  $\omega_2$ ,  $v_2^{(\alpha)}$ ,  $v_2^{(\sigma)}$ ,  $v_{\alpha\beta}^{(\sigma)}$  и  $v_{2\alpha}^{(\sigma)}$  равны соответствующим величинам для чистого второго компонента.

В случае, когда химические потенциалы компонентов в фазах  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\sigma$  пропорциональны логарифмам концентраций, уравнение (5.5.9) может быть проинтегрировано для бинарной системы с заданной степенью дисперсности ( $r = const$ )

(в любом интервале размеров, в том числе нанометровом диапазоне). Уравнение (5.5.9) преобразуется к виду

$$\left[ \omega_{02} + \frac{2}{r} (v_{02}^{(\sigma)} - \rho_{02} v_{02}^{(\beta)}) \right] d\sigma = RTd \ln \left[ \frac{x_2^{(\sigma)}}{x_2^{(\alpha)}} \left( \frac{x_2^{(\alpha)}}{x_2^{(\beta)}} \right)^{\rho_{02}} \right], \quad (5.5.10)$$

где величины, отмеченные индексом «0», относятся к чистому компоненту. Интегрирование в левой части (5.5.10) проведем в пределах от  $\sigma(r)$  до  $\sigma_{02}(r)$ , а справа от текущих значений  $x_2^{(\sigma)}, x_2^{(\alpha)}, x_2^{(\beta)}$ , зависящих от  $r$ , до  $x_2^{(\sigma)} = x_2^{(\alpha)} = x_2^{(\beta)} = 1$  (второй компонент в чистом состоянии).

В результате будем иметь

$$\sigma = \sigma_{02} + \frac{RT}{\omega_{02}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{2}{r} \frac{v_{02}^{(\sigma)} - \rho_{02} v_{02}^{(\beta)}}{\omega_{02}}} \ln \left[ \frac{x_2^{(\sigma)}}{x_2^{(\alpha)}} \left( \frac{x_2^{(\alpha)}}{x_2^{(\beta)}} \right)^{\rho_{02}} \right]. \quad (5.5.11)$$

Первое слагаемое в этом уравнении можно рассчитать с использованием формулы, полученной нами в работе [206].

Воспользуемся следующим соотношением [206]

$$\frac{v_{0i}^{(\sigma)} - \rho_{0i} v_{0i}^{(\beta)}}{\omega_{0i}} = \delta_{0i} \left( 1 + \frac{\delta_{0i}}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta_{0i}^2}{r^2} \right), \quad (5.5.12)$$

и перепишем (5.5.11) в виде

$$\sigma = \sigma_{0i}(r) + \frac{RT}{\omega_{0i}(r)} \cdot \frac{1}{\left[ 1 + \frac{2\delta_{0i}}{r} \left( 1 + \frac{\delta_{0i}}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta_{0i}^2}{r^2} \right) \right]} \ln \left[ \frac{x_i^{(\sigma)}}{x_i^{(\alpha)}} \left( \frac{x_i^{(\alpha)}}{x_i^{(\beta)}} \right)^{\rho_{0i}} \right], \quad (5.5.13)$$

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

Молярная площадь в (5.5.13) может быть определена в виде  $\omega_{0i} = \frac{N_0^{1/3}}{n} (v_{0i}^{(\sigma)})^{2/3}$ ,

где  $v_{0i}^{(\sigma)}$  может быть выражена через  $v_{0i}^{(\alpha)}$  и  $v_{0i}^{(\beta)}$ .

При переходе к плоской поверхности ( $r = \infty$ ) из (5.5.13) следует уравнение

$$\sigma_{\infty} = \sigma_{0i\infty} + \frac{RT}{\omega_{0i\infty}} \ln \left[ \frac{x_i^{(\sigma)}}{x_i^{(\alpha)}} \left( \frac{x_i^{(\alpha)}}{x_i^{(\beta)}} \right)^{\rho_{0i\infty}} \right], \quad (5.5.14)$$

которое было получено в работе [282].

Для плоской границы бинарный раствор-пар ( $r = \infty, \rho_{0i\infty} = 0$ ,

т.к.  $v_{0i\infty}^{(\alpha)} \ll v_{0i\infty}^{(\beta)} \gg v_{0i\infty}^{(\sigma)}$ . Из (5.5.13) получаем уравнение изотермы поверхностного натяжения для идеальной бинарной системы [8, 36]

$$\sigma_{\infty} = \sigma_{0i\infty} + \frac{RT}{\omega_{0i\infty}} \ln \frac{x_{i\infty}^{(\sigma)}}{x_{i\infty}^{(\alpha)}}. \quad (5.5.15)$$

Учет межчастичных взаимодействий в сосуществующих фазах и межфазном слое может быть осуществлен в рамках модели, описанной в параграфе 5.4 ( $v_i \approx v_{0i}$ ,  $\omega_i \approx \omega_{0i}$ ,  $f_i \neq 1$ ). В таком случае, используя уравнение Гиббса-Дюгема, можно получить

$$\sigma = \sigma_{0i} + \frac{RT}{\omega_{0i}} \frac{1}{\left[1 + \frac{2\delta_{0i}}{r_0} \left(1 + \frac{\delta_{0i}}{r_0} + \frac{1}{3} \frac{\delta_{0i}^2}{r_0^2}\right)\right]} \ln \left[ \frac{a_i^{(\sigma)} \left(\frac{a_i^{(\alpha)}}{a_i^{(\beta)}}\right)^{\rho_{0i}}}{a_i^{(\alpha)} \left(\frac{a_i^{(\beta)}}{a_i^{(\alpha)}}\right)} \right], \quad (5.5.16)$$

где значения активностей компонентов в межфазном слое и в объемных фазах можно приближенно находить по одной из методик, аналогичных тем, которые используются для макроскопических фаз [12, 299].

При переходе к плоским поверхностям ( $r = \infty$ ) из (5.5.16) следует уравнение

$$\sigma_{\infty} = \sigma_{0i\infty} + \frac{RT}{\omega_{0i\infty}} \ln \left[ \frac{a_{i\infty}^{(\sigma)} \left(\frac{a_{i\infty}^{(\alpha)}}{a_{i\infty}^{(\beta)}}\right)^{\rho_{0i\infty}}}{a_{i\infty}^{(\alpha)} \left(\frac{a_{i\infty}^{(\beta)}}{a_{i\infty}^{(\alpha)}}\right)} \right], \quad (5.5.17)$$

которое было получено в работе [282]. Для плоской границы бинарный раствор-пар из (5.5.16) получаем уравнение изотермы поверхностного натяжения Батлера-Жуховицкого [8]

$$\sigma_{\infty} = \sigma_{0i\infty} + \frac{RT}{\omega_{0i\infty}} \ln \frac{a_{i\infty}^{(\sigma)}}{a_{i\infty}^{(\alpha)}}, \quad (5.5.18)$$

которое широко используется на практике в течение длительного времени, в том числе при построении размернозависимых диаграмм состояния в бинарных системах [191]. В случае плоской поверхности разработана и реализована на практике схема учета концентрационных зависимостей парциальных молярных значений объема и поверхности компонентов [300].

В рамках теории регулярных растворов уравнение изотермы поверхностного натяжения на границе дисперсной частицы сферической формы и матрицы имеет вид

$$\sigma = \sigma_{0i}(r) + \frac{RT}{\tilde{\omega}_{0i}(r)} \ln \left[ F_i(r) \frac{x_i^{(\sigma)}}{x_i^{(\alpha)}} \left( \frac{x_i^{(\alpha)}}{x_i^{(\beta)}} \right)^{\rho_{0i}} \right], \quad (5.5.19)$$

где

$$F_i(r) = \exp \left\{ \left( 1 - x_i^{(\sigma)} \right)^2 \frac{Q^{(\sigma)}(r)}{RT} - \rho_{0i}(r) \left( 1 - x_i^{(\beta)} \right)^2 \frac{Q^{(\beta)}(r)}{RT} - [1 - \rho_{0i}(r)] \left( 1 - x_i^{(\alpha)} \right)^2 \frac{Q^{(\alpha)}(r)}{RT} \right\}, \quad (5.5.20)$$

$$\tilde{\omega}_{0i}(r) = \omega_{0i}(r) \left[ 1 + \frac{2\delta_{0i}}{r} \left( 1 + \frac{\delta_{0i}}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta_{0i}^2}{r^2} \right) \right]. \quad (5.5.21)$$

В соотношениях (5.5.16) и (5.5.19) первое слагаемое может быть рассчитано в соответствии с [206].

При проведении численных расчетов параметр квазихимического взаимодействия  $Q^{(\sigma)}(r)$  может быть приближенно выражен через  $Q^{(\alpha)}$  и  $Q^{(\beta)}$  и координационные числа в фазах. В макроскопическом случае для границы бинарный раствор-пар ( $r = \infty$ ,  $\rho_{0i} = 0$ ) при условии  $Q_{\infty}^{(\sigma)} \approx Q_{\infty}^{(\alpha)}$  из (5.5.19) следует уравнение Хора-Мелфорда [8].

$$\sigma_{\infty} = \sigma_{0i\infty} + \frac{RT}{\omega_{0i\infty}} \ln \left( x_{i\infty}^{(\sigma)} / x_{i\infty}^{(\alpha)} \right) + \omega_{0i\infty}^{-1} Q^{(\alpha)} \left[ \left( 1 - x_{i\infty}^{(\sigma)} \right)^2 - \left( 1 - x_{i\infty}^{(\alpha)} \right)^2 \right]. \quad (5.5.22)$$

## 5.6. Размерная зависимость межфазной сегрегации в изотермических условиях в бинарной системе

Преимущественное концентрирование отдельных компонентов на поверхностях и внутренних границах известно как явление поверхностной сегрегации [9, 10, 12, 36, 64, 65, 69, 298-302].

Обратимся к случаям, приведенным выше (пункт 5.5) при рассмотрении поверхностного натяжения на границе дисперсной частицы и дисперсионной среды. В приближении идеальных растворов уравнение, связывающее поверхностное натяжение с составом сосуществующих фаз и межфазным слоем, а также и радиусом поверхности натяжения дисперсной частицы, по аналогии с (5.5.10), можно записать через характеристики первого компонента в виде

$$\left[ \omega_{01} + \frac{2}{r} (v_{01}^{(\sigma)} - \rho_{01} v_{01}^{(\beta)}) \right] d\sigma = RT d \ln \left[ \frac{x_1^{(\sigma)}}{x_1^{(\alpha)}} \left( \frac{x_1^{(\alpha)}}{x_1^{(\beta)}} \right)^{\rho_{01}} \right]. \quad (5.6.1)$$

Исключим из (5.5.10) и (5.6.1)  $d\sigma$  и проинтегрируем полученное соотношение. В результате будем иметь для случая, когда фаза ( $\alpha$ ) и ( $\beta$ ), а также межфазный слой ( $\sigma$ ) являются идеальными растворами [289]

$$\frac{x_1^{(\sigma)}}{(1-x_1^{(\sigma)})^{\tilde{\gamma}}} = K_1 \frac{(x_1^{(\alpha)})^{(1-\rho_{01})}}{(1-x_1^{(\alpha)})^{\tilde{\gamma}(1-\rho_{02})}} \frac{(x_1^{(\beta)})^{\rho_{01}}}{(1-x_1^{(\beta)})^{\tilde{\gamma}\rho_{02}}}. \quad (5.6.2)$$

где  $\tilde{\gamma}(r) = \tilde{\omega}_{01}(r)/\tilde{\omega}_{02}(r)$ ,  $\tilde{\omega}_{0i}(r)$  выражается в виде (5.5.22),

$$K_1 = \exp \left\{ \frac{[\sigma_{02}(r) - \sigma_{01}(r)] \tilde{\omega}_{01}(r)}{RT} \right\}. \quad (5.6.3)$$

В тех случаях, когда фазы ( $\alpha$ ), ( $\beta$ ) и ( $\sigma$ ) являются регулярными растворами, аналогичным образом получаем

$$\frac{x_1^{(\sigma)}}{(1-x_1^{(\sigma)})^{\tilde{\gamma}}} = K_1 F \frac{(x_1^{(\alpha)})^{(1-\rho_{01})}}{(1-x_1^{(\alpha)})^{\tilde{\gamma}(1-\rho_{02})}} \frac{(x_1^{(\beta)})^{\rho_{01}}}{(1-x_1^{(\beta)})^{\tilde{\gamma}\rho_{02}}}. \quad (5.6.4)$$

где  $F = F_2^{\tilde{\gamma}}/F_1$ ,  $F_1$  и  $F_2$  вычисляются с использованием (5.5.21) при  $i = 1$  и  $i = 2$ ,  $K_1$  – выражается в виде (5.6.3).

Для дисперсной частицы (в том числе наночастицы), находящейся в собственном паре в равновесных условиях, из (5.6.4) получаем ( $\rho_{0i} = (v_{0i}^{(\sigma)} - v_{0i}^{(\alpha)})/(v_{0i}^{(\beta)} - v_{0i}^{(\alpha)}) \rightarrow 0$ , т.к.  $v_{0i}^{(\alpha)} \ll v_{0i}^{(\beta)} \gg v_{0i}^{(\sigma)}$ )

$$\frac{x_1^{(\sigma)}}{(1-x_1^{(\sigma)})^{\tilde{\gamma}}} = K_1 F \frac{x_1^{(\alpha)}}{(1-x_1^{(\alpha)})^{\tilde{\gamma}}}. \quad (5.6.5)$$

Если при этом пренебречь различиями молярных площадей компонентов ( $\tilde{\omega}_{0i} \approx \tilde{\omega}_{0j}$ )  $\tilde{\gamma} = 1$  и из (5.6.5) следует уравнение

$$x_1^{(\sigma)} \approx K_1 x_1 / [1 + (K_1 - 1)x_1], \quad (5.6.6)$$

которое является аналогом уравнения изотермы адсорбции Лэнгмюра.

Для бинарной системы, состоящей из двух идеальных фаз, разделенных плоской поверхностью, из (5.5.1) и (5.5.2) следует

$$\frac{dx_{i\infty}^{(\sigma)}}{dx_{i\infty}^{(\alpha)}} = \frac{g_{ii\infty}^{(\alpha)}}{g_{ii\infty}^{(\sigma)}} \left[ \frac{1 + (\gamma_\infty - 1)x_{i\infty}^{(\alpha)}}{1 + (\gamma_\infty - 1)x_{i\infty}^{(\sigma)}} - \theta_\infty \frac{x_{i\infty}^{(\beta)} - x_{i\infty}^{(\alpha)}}{1 + (\rho_{0\infty} - 1)x_{i\infty}^{(\beta)} + (\gamma_\infty - 1)x_{i\infty}^{(\sigma)} + (\rho_{0\infty} - 1)(\gamma_\infty - 1)x_{i\infty}^{(\sigma)}x_{i\infty}^{(\beta)}} \right], \quad (5.6.7)$$

где

$$\theta_\infty = \frac{v_{0j\infty}^{(\sigma)} - v_{0j\infty}^{(\alpha)}}{v_{0j\infty}^{(\beta)} - v_{0j\infty}^{(\alpha)}} \left( \frac{v_{0i\infty}^{(\sigma)} - v_{0i\infty}^{(\alpha)}}{v_{0j\infty}^{(\sigma)} - v_{0j\infty}^{(\alpha)}} - \frac{\omega_{0i\infty}}{\omega_{0j\infty}} \right), \quad (5.6.8)$$

$$\rho_{0\infty} = (v_{0i\infty}^{(\beta)} - v_{0i\infty}^{(\alpha)}) / (v_{0j\infty}^{(\beta)} - v_{0j\infty}^{(\alpha)}), \quad \gamma_\infty = \omega_{01\infty} / \omega_{02\infty}, \quad g_{ii\infty} = RT / (x_{i\infty} x_{j\infty}).$$

После преобразования (5.6.7) с учетом (5.3.8) и интегрирования получаем

$$\frac{x_{i\infty}^{(\sigma)}}{(1 - x_{i\infty}^{(\sigma)})^{\gamma_\infty}} = K_{i\infty} \frac{x_{i\infty}^{(\alpha)}}{(1 - x_{i\infty}^{(\alpha)})} \left( \frac{1 - x_{i\infty}^{(\beta)}}{1 - x_{i\infty}^{(\alpha)}} \right)^{\theta_\infty}, \quad (5.6.9)$$

где

$$K_{i\infty} = \exp \left\{ (\sigma_{0j\infty} - \sigma_{0i\infty}) \omega_{0i\infty} + (P_{0i\infty} - P_{0j\infty}) (v_{0i\infty}^{(\sigma)} - v_{0i\infty}^{(\alpha)}) / RT \right\}. \quad (5.6.10)$$

После преобразования (5.6.9) с учетом (5.3.9) получаем соотношения

$$\frac{x_{1\infty}^{(\sigma)}}{(1 - x_{1\infty}^{(\sigma)})^{\gamma_\infty}} = K_{i\infty} \frac{(x_{1\infty}^{(\alpha)})^{(1 - \rho_{01\infty})}}{(1 - x_{1\infty}^{(\alpha)})^{\gamma_\infty (1 - \rho_{02\infty})}} \frac{(x_{1\infty}^{(\beta)})^{\rho_{01\infty}}}{(1 - x_{1\infty}^{(\beta)})^{\gamma_\infty \rho_{02\infty}}}, \quad (5.6.11)$$

$$K_{1\infty} = \exp \left[ (\sigma_{02\infty} - \sigma_{01\infty}) \omega_{01\infty} / RT \right]. \quad (5.6.12)$$

## 5.7. Результаты численных расчетов и их обсуждение

В работе [147] получены следующие выражения для состава преципитата (мольная доля атомов матрицы в преципитате)

$$x_A^{(\beta)} = X_A^{(\beta)}(T) \exp \left\{ - \frac{z_S \alpha a}{3z k T R} \left[ z (g_{AB} - g_{AA}) x_B^{(\beta)} - 8\Omega (x_B^{(\beta)})^2 \right] \right\} \quad (5.7.1)$$

и состава матрицы (мольная доля атомов преципитата в матрице)

$$x_B^{(\beta)} = X_B^{(\alpha)}(T) \exp \left\{ \frac{z_S \alpha a}{3z k T R} \left[ 2z (g_{AB} - g_{BB}) + z (3g_{AB} - g_{AA} - 2g_{BB}) x_A^{(\beta)} - 8\Omega (x_A^{(\beta)})^2 \right] \right\}. \quad (5.7.2)$$

В этих формулах  $X_A^{(\beta)}$  и  $X_B^{(\alpha)}$  – концентрации (мольные доли) атомов  $A$  и  $B$  в преципитате и матрице соответственно для макроскопических кристаллов,  $z_S$  и  $z$  – координационные числа атомов на поверхности и в объеме преципитата,  $g_{AA}$ ,  $g_{BB}$ ,  $g_{AB}$  – средние энергии парного взаимодействия атомов,  $R$  – радиус преципитата

сферической формы,  $\alpha$  – параметр, определяемый типом кристаллической решетки,  $a = (3v_0/4\pi z')^{1/3}$ ,  $v_0$  – объем элементарной ячейки,  $z'$  – число атомов в элементарной ячейке,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура.

На рисунках 1.3 и 1.4 приведены экспериментальные и расчетные данные для систем *Fe-Cr* и *Zr-Nb* [147, 304].

По формулам (5.6.4) и (5.5.19) нами проведены расчеты для систем *Fe-Cr* при  $T = 773$  К и *Zr-Nb* при  $T = 863$  К с использованием экспериментальных и расчетных данных по составу сосуществующих фаз [147, 303]. Входные данные для чистых компонентов и параметры квазихимического взаимодействия в фазах брались из [147, 304-306].

Рассчитанные нами значения межфазного натяжения нановыделений, находящихся в матрице в системе *Fe-Cr* представлены в таблицах 5.1 и 5.2 [285, 287]. Из этих данных следует, что с уменьшением размера нановыделений сферической формы в сплаве *Fe-Cr* имеет место уменьшение межфазного натяжения.

Таблица 5.1 – Входные данные ( $x_{Cr\infty}^{(\alpha)} - x_{Cr}^{(\alpha)}(r)$ ,  $x_{Cr\infty}^{(\beta)} - x_{Cr}^{(\beta)}(r)$ ) и рассчитанные по формуле (5.4.3) значения межфазного натяжения на границе нанопреципитатов и матрицы в системе *Fe-Cr* при  $T = 773$  К ( $x_{Cr\infty}^{(\alpha)}$ ,  $x_{Cr\infty}^{(\beta)}$  – мольные доли хрома в преципитате и матрице)

$r$ , нм	$x_{Cr\infty}^{(\alpha)} - x_{Cr}^{(\alpha)}(r)$ , ат.%	$x_{Cr\infty}^{(\beta)} - x_{Cr}^{(\beta)}(r)$ , ат.%	$\sigma$ , мДж/м <sup>2</sup>
0,963	29,05	-6,86	24,35
1,216	27,64	-5,80	33,28
1,412	20,21	-4,45	56,93
1,643	14,67	-4,25	76,17
1,977	7,95	-2,72	75,15
2,325	7,90	-2,19	84,09
2,545	6,74	-2,00	80,36

По формулам (5.7.1) и (5.7.2), полученным в работе [147], были нами рассчитаны значения  $x_{Cr}^{(\alpha)}$  и  $x_{Cr}^{(\beta)}$  для системы *Fe-Cr* при  $T = 773$  К. В дальнейшем эти расчетные данные использовались для нахождения межфазного натяжения по формуле (5.4.3) (таблица 5.2).

Таблица 5.2 – Значения межфазного натяжения, рассчитанные по формуле (5.4.3), с использованием теоретических данных  $x_{Cr}^{(\alpha)}(r)$  и  $x_{Cr}^{(\beta)}(r)$  из [147] (*Fe-Cr*,  $T = 773$  К)

$r$ , нм	$x_{Cr\infty}^{(\alpha)} - x_{Cr}^{(\alpha)}(r)$ , ат.%	$x_{Cr\infty}^{(\beta)} - x_{Cr}^{(\beta)}(r)$ , ат.%	$\sigma$ , мДж/м <sup>2</sup>
0,5	31,31	-9,05	4,20
1,0	19,77	-6,21	40,54
2,0	10,64	-3,16	77,59
3,0	7,07	-2,06	91,21
4,0	5,24	-1,51	97,52
5,0	4,15	-1,19	101,11
10,0	2,01	-0,58	107,04
20,0	0,99	-0,28	109,54
30,0	0,65	-0,19	110,30
40,	0,49	-0,14	110,64
50,0	0,39	-0,11	110,82

Результаты расчетов межфазного натяжения и состава межфазного слоя для системы *Zr-Nb* представлены соответственно в таблице 5.3 и на рисунке 5.1. Значения концентраций ниобия  $x_{Nb}^{(\alpha)}$  в этой таблице получены экспериментально [147], а значения концентрации этого компонента в матрице найдены расчетным методом.

Таблица 5.3 – Размерная зависимость межфазного натяжения на границе нанопреципитатов и матрицы в системе *Zr-Nb* при  $T = 863$  К с использованием входных данных из [279]

$r$ , нм	$x_{Nb\infty}^{(\alpha)} - x_{Nb}^{(\alpha)}(r)$ , ат.%	$x_{Nb\infty}^{(\beta)} - x_{Nb}^{(\beta)}(r)$ , ат.%	$\sigma$ , мДж/м <sup>2</sup>
7,5	18,40	-1,20	77,65
9,5	17,70	-1,00	115,75
15,5	9,10	-0,80	192,74
20,8	3,10	-0,60	245,13
30,0	1,10	-0,40	259,57
44,0	0,60	-0,31	273,42
51,6	1,00	-0,10	275,27
$\infty$	0	0	275,72

Расчеты показывают уменьшение межфазного натяжения с уменьшением размера нановыделений в системе *Zr-Nb*.

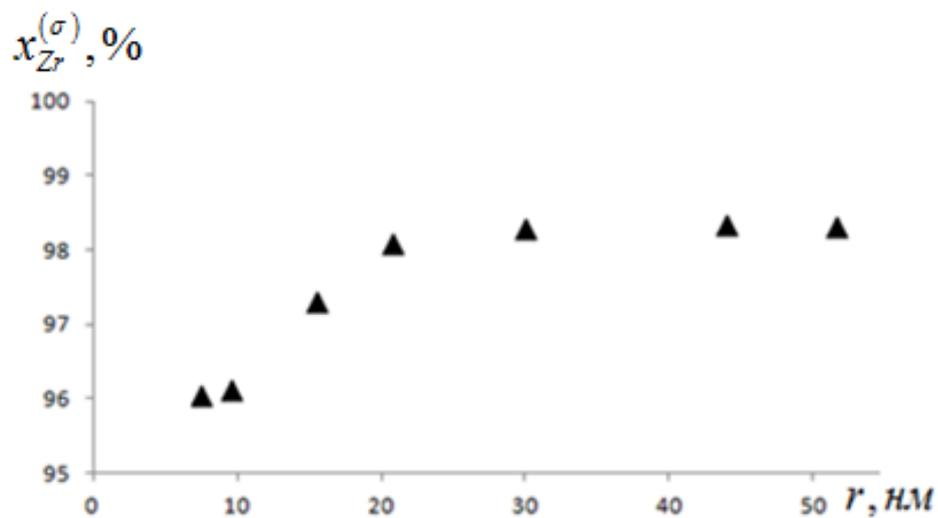


Рисунок 5.1 – Размерная зависимость состава межфазного слоя наночастиц в матрице в системе *Zr-Nb* при  $T = 863$  К

Нетрудно видеть, что концентрация в межфазном слое уменьшается при переходе к более малым размерам наночастиц.

## 5.8. Влияние малых добавок на межфазное натяжение плоских и искривленных границ раздела двух конденсированных фаз

### 5.8.1. Критерии поверхностной активности компонентов

В исследованиях поверхностных явлений достаточно много внимания уделяется установлению условий, определяющих качественное влияние (повышение, понижение) растворенного вещества на поверхностное натяжение растворителя [8, 20, 308-310]. В случае, когда речь идет о влиянии малых добавок ( $x_i \rightarrow 0$ ) на поверхностное натяжение  $\sigma$  растворителя, говорят о предельной поверхностной активности, определяемой величиной  $R_i = -(d\sigma/dx_i)_{x_i \rightarrow 0}$ . При наличии обоснованного уравнения изотермы поверхностного натяжения можно найти знак этой производной. Вещества, понижающие поверхностное натяжение растворителя  $\left( \left( \frac{d\sigma}{dx_i} \right)_{x_i \rightarrow 0} < 0, R_i > 0 \right)$  и повышающие  $\left( \left( \frac{d\sigma}{dx_i} \right)_{x_i \rightarrow 0} > 0, R_i < 0 \right)$  поверхностное натяжение растворителя называются соответственно поверхностно-активными (ПАВ) и поверхностно-инактивными веществами.

Многими авторами в разное время предложены качественные критерии поверхностной активности с использованием тех или иных известных физических свойств веществ. К ним можно отнести критерии температуры плавления (Ребиндер П.А., 1925 г.), обобщенных моментов (Семенченко В.К., 1927 г.), статистических обобщенных моментов (Задумкин С.Н., 1960 г.), атомных объемов (Корольков А.М., 1956 г.), поверхностного натяжения (Жуховицкий А.А., 1944 г.) и другие. Известны также критерии поверхностной сегрегации, характеризующие распределение малой добавки между поверхностным слоем и объемной фазой (т.е. соотношение концентраций  $x_i^{(\sigma)} \gtrless x_i$ ) [64]. К ним относится так называемое  $\varepsilon^* - \sigma^*$ -представление, где  $\varepsilon^* = \varepsilon_{ii}/\varepsilon_{jj}$ ,  $\varepsilon_{ii}$ ,  $\varepsilon_{jj}$  – энергии парного взаимодействия частиц,  $r_{0i}$ ,  $r_{0j}$  – атомные радиусы [311]. Для решения такой задачи предложено также руководствоваться  $\Delta\varphi - \Delta(n^{1/3})$  – представлением, где  $\Delta\varphi = \varphi_{0i} - \varphi_{0j}$ ,  $\Delta(n^{1/3}) =$

$n_{0i}^{1/3} - n_{0j}^{1/3}$ ,  $\varphi$  – работа выхода,  $n$  – электронная плотность [313].

Адсорбционное уравнение Гиббса для произвольного положения разделяющей поверхности сферической формы имеет вид [313]

$$d\sigma = -\bar{S}dT - \sum_i \Gamma_i d\mu_i + \left[ \frac{d\sigma}{dr} \right]^* dr, \quad (5.8.1)$$

где  $\bar{S}$  – избыточная энтропия на единицу поверхности,

$\Gamma_i$  и  $\mu_i$  – абсолютная адсорбция и химический потенциал  $i$ -го компонента соответственно.

При  $T = const$  и  $\left[ \frac{d\sigma}{dr} \right]^* = 0$  (поверхность натяжения) из (5.8.1) имеем для бинарной системы

$$d\sigma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2. \quad (5.8.2)$$

При переходе к адсорбции в  $N$ -варианте  $\left( \sum_i \Gamma_i = 0 \right)$  из последнего получаем

$$d\sigma = -\Gamma_i^{(N)} \left( \frac{\partial v}{\partial x_i} dP + g_{ii} dx_i \right), \quad (5.8.3)$$

где  $g_{ii} = \frac{\partial^2 g}{\partial x_i^2}$ .

На границе с паром в (5.8.3) вдали от критического состояния можно пренебречь первым слагаемым в скобке ( $dP \approx 0$ ) и, учитывая выражение  $\Gamma_i^{(N)} = (x_i^{(\sigma)} - x_i)/\omega$ , где  $\omega$  – молярная поверхность, записать

$$\left( \frac{d\sigma}{dx_i} \right)_{T,P} \approx -\Gamma_i^{(N)} g_{ii} = \frac{x_i^{(\sigma)} - x_i}{\omega} g_{ii}. \quad (5.8.4)$$

По условиям устойчивости  $g_{ii} > 0$  и из (5.8.4) следует, что  $\frac{d\sigma}{dx_i} < 0$ , если  $x_i^{(\sigma)} > x_i$ . Следовательно, для такой системы качественные критерии понижения поверхностного натяжения  $\left( \frac{d\sigma}{dx_i} < 0 \right)$  и поверхностной сегрегации  $\left( x_i^{(\sigma)} > x_i \right)$  совпадают.

Для границы раздела двух конденсированных фаз, разделенных плоской поверхностью в бинарной системе, в изотермических условиях справедливо выражение [1]

$$\omega \left( \frac{d\sigma}{dx_i} \right)_{T,P^{(\beta)}} = \left[ \left( x_i^{(\beta)} - x_i^{(\alpha)} \right) \frac{v_{\alpha\sigma}}{v_{\alpha\beta}} - \left( x_i^{(\sigma)} - x_i^{(\alpha)} \right) \right] g_{ii}^{(\alpha)}, \quad (5.8.5)$$

где

$$v_{\alpha\beta} \equiv v^{(\beta)} - v^{(\alpha)} - \left( x_i^{(\beta)} - x_i^{(\alpha)} \right) \frac{\partial v^{(\alpha)}}{\partial x_i^{(\alpha)}}. \quad (5.8.6)$$

$$v_{\alpha\sigma} \equiv v^{(\sigma)} - v^{(\alpha)} - \left( x_i^{(\sigma)} - x_i^{(\alpha)} \right) \frac{\partial v^{(\alpha)}}{\partial x_i^{(\alpha)}}, \quad (5.8.7)$$

Из (5.8.5) следует, что для бинарной системы, состоящей из двух растворов, критерии понижения поверхностного натяжения и поверхностной сегрегации уже не совпадают и они должны отдельно рассматриваться. Кроме того, теперь необходимо рассматривать соотношение между тремя концентрациями  $x_i^{(\alpha)}$ ,  $x_i^{(\beta)}$ ,  $x_i^{(\sigma)}$  и поведение поверхностного натяжения в каждом из возможных соотношений между этими тремя величинами [282, 309].

### 5.8.2. Соотношение между концентрациями добавки в сосуществующих объемных фазах и плоским слоем между ними

Малая примесь  $i$ -го компонента распределяется между объемными фазами и межфазным слоем и в равновесных условиях ее концентрация равна  $x_i^{(\alpha)}$ ,  $x_i^{(\beta)}$ ,  $x_i^{(\sigma)}$  соответственно (в целях упрощения здесь и ниже опускается индекс « $\infty$ ») [314]. Рассмотрим сначала случай, соответствующий условию

$$x_i^{(\sigma)} > x_i^{(\beta)} > x_i^{(\alpha)}, \quad (5.8.8)$$

или

$$x_i^{(\sigma)} > x_i^{(\alpha)} > x_i^{(\beta)}. \quad (5.8.9)$$

Перейдем к коэффициентам распределения  $i$ -го компонента  $\left( K_i = x_i^{(\sigma)} / x_i^{(\alpha)}, \xi_i = x_i^{(\beta)} / x_i^{(\alpha)} \right)$  и при  $x_i \rightarrow 0$  будем иметь из (5.8.8) и (5.8.9)

$$K_i > \xi_i > 1, \quad (5.8.10)$$

$$K_i > 1 > \xi_i, \quad (5.8.11)$$

где  $K_i = \lim_{x_i \rightarrow 0} \left( x_i^{(\sigma)} / x_i^{(\alpha)} \right)$ ,

$$\xi_i = \lim_{x_i \rightarrow 0} \left( x_i^{(\beta)} / x_i^{(\alpha)} \right).$$

Для облегчения анализа без потери общности примем  $\nu_{0i}^{(\sigma)} \approx (\nu_{0i}^{(\alpha)} + \nu_{0i}^{(\beta)})/2$  и  $\nu_{0i}^{(\beta)} > \nu_{0i}^{(\alpha)}$ . Используя для  $\xi_i$  и  $K_i$  соотношения (5.3.10) и (5.6.12) перепишем (5.8.10) в виде

$$\sigma_{0i} < \sigma_{0j} - (P_{0i} - P_{0j})(\nu_{0i}^{(\beta)} - \nu_{0j}^{(\alpha)})/2\omega_{0i}, \quad (5.8.12)$$

где  $P_{0i} > P_{0j}$ .

Если учесть, что при выполнении (5.8.11)  $P_{0i} < P_{0j}$  в (5.8.12), можно получить следующее условие сегрегации  $i$ -го компонента на межфазной границе справедливое при любом соотношении между концентрациями добавки в объемных фазах

$$\sigma_{0i} < \sigma_{0j} - \Delta\sigma, \quad (5.8.13)$$

где

$$\Delta\sigma = \left| (P_{0i} - P_{0j})(\nu_{0i}^{(\beta)} - \nu_{0j}^{(\alpha)}) \right| / 2\omega_{0i} > 0. \quad (5.8.14)$$

В случае, когда выполняются неравенства  $x_i^{(\alpha)} > x_i^{(\sigma)} < x_i^{(\beta)}$ , будем иметь

$$\sigma_{0i} > \sigma_{0j} + \Delta\sigma, \quad (5.8.15)$$

где  $\Delta\sigma$  выражается в виде (5.8.14).

Рассмотрим теперь случай, когда имеют место неравенства  $x_i^{(\alpha)} < x_i^{(\sigma)} < x_i^{(\beta)}$  или  $x_i^{(\beta)} < x_i^{(\sigma)} < x_i^{(\alpha)}$ . В таком случае выполняются неравенства

$$(\sigma_{0j} - \Delta\sigma) < \sigma_{0i} < (\sigma_{0j} + \Delta\sigma), \quad (5.8.16)$$

При учете межчастичных взаимодействий из соотношений (5.3.9) и (5.6.9)

получаем  $\xi_i^* = F_V \xi_i$  и  $K_i^* = F_K K_i$ , где  $F_V = \lim_{x_i \rightarrow 0} \left[ \frac{f_i^{(\alpha)}}{f_i^{(\beta)}} \left( \frac{f_j^{(\beta)}}{f_j^{(\alpha)}} \right)^{\rho_0} \right]$  и

$F_K = \lim_{x_i \rightarrow 0} \left[ \frac{f_i^{(\alpha)}}{f_i^{(\sigma)}} \left( \frac{f_j^{(\sigma)}}{f_j^{(\alpha)}} \right)^\gamma \left( \frac{f_j^{(\beta)}}{f_j^{(\alpha)}} \right)^\theta \right]$ ,  $f_i^{(n)}$  – коэффициент активности  $i$ -го компонента

в фазе  $n$ . Если фазы  $(\alpha, \beta, \sigma)$  являются регулярными растворами, имеем

$$\xi_i^* = \lim_{x_i^{(\alpha)} \rightarrow 0} \frac{x_i^{(\beta)}}{x_i^{(\alpha)}} = \exp \left[ \frac{(P_{0i} - P_{0j})(\nu_{0i}^{(\beta)} - \nu_{0j}^{(\alpha)})/2 + (Q^{(\alpha)} - Q^{(\beta)})}{RT} \right], \quad (5.8.17)$$

$$K_i^* = \lim_{x_i^{(\alpha)} \rightarrow 0} \frac{x_i^{(\sigma)}}{x_i^{(\alpha)}} = \exp \left[ \frac{(\sigma_{0j} - \sigma_{0i}) \omega_{0i} + (P_{0i} - P_{0j})(v_{0i}^{(\sigma)} - v_{0i}^{(\alpha)}) + (Q^{(\alpha)} - Q^{(\sigma)})}{RT} \right] \quad (5.8.18)$$

где  $Q^{(\alpha)}$ ,  $Q^{(\beta)}$ ,  $Q^{(\sigma)}$  – параметры квазихимического взаимодействия в фазах.

### 5.8.3. Влияние малой добавки на межфазное натяжение на плоской границе двух конденсированных фаз

Рассмотрим теперь вопрос о влиянии добавки на межфазное натяжение на плоской границе двух конденсированных фаз. Запишем уравнение изотермы межфазного натяжения в виде (компонент  $j$  является растворителем)

$$\sigma = \sigma_{0j} + \frac{RT}{\omega_{0j}} \ln \left[ \frac{x_j^{(\sigma)}}{x_j^{(\alpha)}} \left( \frac{x_j^{(\alpha)}}{x_j^{(\beta)}} \right)^{\rho_{0j}} \right], \quad (5.8.19)$$

где  $\rho_{0j} = (v_{0j}^{(\sigma)} - v_{0j}^{(\alpha)}) / (v_{0j}^{(\beta)} - v_{0j}^{(\alpha)})$ .

Нетрудно видеть, что при  $x_j^{(\sigma)} < \left[ (x_j^{(\alpha)})^{(1-\rho_{0j})} (x_j^{(\beta)})^{\rho_{0j}} \right]$  второе слагаемое в (5.8.19) будет иметь отрицательный знак. При условии  $v_{0j}^{(\sigma)} \approx (v_{0j}^{(\alpha)} + v_{0j}^{(\beta)})/2$  из последнего следует  $x_j^{(\sigma)} < \sqrt{x_j^{(\alpha)} x_j^{(\beta)}}$ . Из этого неравенства вытекает, что малая добавка  $i$ -го компонента будет приводить к уменьшению межфазного натяжения  $j$ -го компонента (отрицательный знак во втором слагаемом в (5.8.19)) при условии

$$x_j^{(\alpha)} > x_j^{(\sigma)} < x_j^{(\beta)}, \quad (5.8.20)$$

или

$$x_i^{(\alpha)} < x_i^{(\sigma)} > x_i^{(\beta)}. \quad (5.8.21)$$

Аналогичным образом можно показать, что знак второго слагаемого в (5.8.19) будет положительным (или добавка  $i$ -го компонента будет увеличивать межфазное натяжение растворителя) при условии

$$x_i^{(\alpha)} > x_i^{(\sigma)} < x_i^{(\beta)}. \quad (5.8.22)$$

Отметим, что неравенства (5.8.21) и (5.8.22) при этом должны выполняться при любых соотношениях между концентрациями в объемных фазах  $(x_i^{(\alpha)} \gtrless x_i^{(\beta)})$ . Следовательно, малая добавка  $i$ -го компонента будет понижать или повышать

межфазное натяжение растворителя соответственно при соблюдении условий

$$\sigma_{0i} < \sigma_{0j} - \Delta\sigma, \tag{5.8.23}$$

$$\sigma_{0i} > \sigma_{0j} + \Delta\sigma. \tag{5.8.24}$$

В случае, когда концентрация малой добавки в межфазном слое является промежуточной по сравнению с концентрациями этого компонента в объемных фазах ( $x_i^{(\alpha)} < x_i^{(\sigma)} < x_i^{(\beta)}$  или  $x_i^{(\beta)} < x_i^{(\sigma)} < x_i^{(\alpha)}$ ) второе слагаемое в этом уравнении может иметь произвольный знак (положительный или отрицательный). Анализ показывает, что при

$$\sigma_{0i} < (\sigma_{0j} + \Delta\sigma), \tag{5.8.25}$$

$$\sigma > (\sigma_{0j} - \Delta\sigma). \tag{5.8.26}$$

малая добавка  $i$ -го компонента будет соответственно понижать ( $\sigma < \sigma_{0j}$ ) и повышать ( $\sigma > \sigma_{0j}$ ) межфазное натяжение растворителя. Отметим, что приведенные выше выводы, можно получить, также рассматривая выражение для производной  $\left(\frac{d\sigma}{dx_i^{(\alpha)}}\right)_{x_i^{(\alpha)} \rightarrow 0}$  или  $\left(\frac{d\sigma}{dx_i^{(\beta)}}\right)_{x_i^{(\beta)} \rightarrow 0}$ .

Представляет интерес рассмотрение влияния малой добавки на межфазное натяжение во взаимосвязи с характером распределения этой добавки в гетерогенной системе. Такое рассмотрение удобно провести с использованием рисунка 5.2.

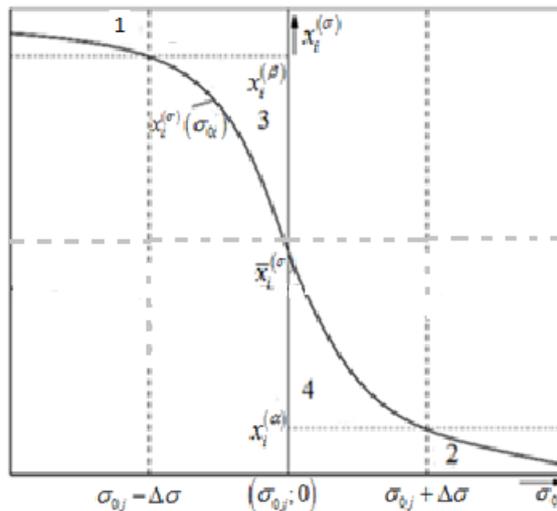


Рисунок 5.2 – Схематическое представление критериев межфазной сегрегации и межфазного натяжения в их взаимосвязи

На рисунке 5.2 по горизонтальной оси откладываются значения межфазного натяжения на границе  $\alpha$  и  $\beta$  фаз добавки ( $\sigma_{0i}$ ), а по вертикальной оси – значения концентрации малой добавки в межфазном слое ( $x_i^{(\sigma)}$ ). Точка пересечения осей характеризуется координатами  $\sigma_{0j}$  и  $x_i^{(\sigma)} = 0$  ( $\sigma_{0j}, 0$ ). Левая полуплоскость от начала координат соответствует области, где добавка понижает межфазное натяжение растворителя (или область, где  $\left(\frac{d\sigma}{dx_i^{(\alpha)}}\right)_{x_i^{(\alpha)}, x_i^{(\beta)} \rightarrow 0} < 0$ ). Правая полуплоскость от начала координат соответствует области, где добавка повышает межфазное натяжение растворителя (здесь  $\left(\frac{d\sigma}{dx_i^{(\alpha)}}\right)_{x_i^{(\alpha)}, x_i^{(\beta)} \rightarrow 0} > 0$ ). На рисунке 5.2 можно выделить четыре области: 1 и 2, где соответственно  $x_i^{(\sigma)} > x_i^{(\beta)} > x_i^{(\alpha)}$  и  $x_i^{(\sigma)} < x_i^{(\alpha)} < x_i^{(\beta)}$ , области 3 и 4, где  $x_i^{(\alpha)} < x_i^{(\sigma)} < x_i^{(\beta)}$ . В областях 1 и 2 имеют место соответственно неравенства  $\left(\frac{d\sigma}{dx_i^{(\alpha)}}\right)_{x_i^{(\alpha)}, x_i^{(\beta)} \rightarrow 0} < 0$  и  $\left(\frac{d\sigma}{dx_i^{(\alpha)}}\right)_{x_i^{(\alpha)}, x_i^{(\beta)} \rightarrow 0} > 0$ . Эти же неравенства справедливы соответственно в областях 3 и 4, где выполняются условия  $x_i^{(\alpha)} < x_i^{(\sigma)} < x_i^{(\beta)}$  или  $x_i^{(\beta)} < x_i^{(\sigma)} < x_i^{(\alpha)}$ . Точка пересечения кривой с вертикальной осью имеет координату  $x_i^{(\sigma)} \approx 1 - \sqrt{1 - (x_i^{(\alpha)} + x_i^{(\beta)}) + x_i^{(\alpha)} x_i^{(\beta)}}$  (или  $x_i^{(\sigma)} \approx \sqrt{x_i^{(\alpha)} x_i^{(\beta)}}$ ) и соответствует условию обращения в ноль второго слагаемого в (5.8.19).

Отметим, что производная  $\left(\frac{d\sigma}{dx_i^{(\alpha)}}\right)_{x_i^{(\alpha)} \rightarrow 0}$  может иметь любой знак в случае,

когда  $x_i^{(\sigma)}$  является промежуточной по сравнению с концентрациями  $x_i^{(\alpha)}$  и  $x_i^{(\beta)}$ . Это означает, что критерии межфазной сегрегации и межфазной активности (т.е. по влиянию на межфазное натяжение), в общем случае, не совпадают. При учете межчастичных взаимодействий численные значения  $\Delta\sigma$  будут меняться, что будет сопровождаться соответствующими сдвигам фигуративных точек на рисунке 5.2.

Нами проведены соответствующие расчеты для бинарной системы *Ti-Mo* (компоненты 1 – *Ti*, 2 – *Mo*) при температуре 2800 К, состоящей из взаимно насыщенных растворов в твердом (с ОЦК структурой) и жидком состояниях, разде-

ленных плоской поверхностью. Они привели к значениям:  $\xi_1^* = 1,3598$ ,  $\Delta\sigma = 172 \text{ эрг}/\text{см}^2$ ,  $\sigma_{01} = 295 \text{ эрг}/\text{см}^2$ ,  $\sigma_{02} = 469 \text{ эрг}/\text{см}^2$ . Фигуративная точка, отвечающая этим значениям, попадает в область 3, где  $x_{Ti}^{(\alpha)} < x_{Ti}^{(\sigma)} < x_{Ti}^{(\beta)}$  и  $\left(\frac{d\sigma}{dx_{Ti}^{(\alpha)}}\right)_{T, x_{Ti}^{(\alpha)} \rightarrow 0} < 0$ .

Расчеты выполненные нами, следуя [285], дают  $x_{Ti}^{(\alpha)} = 0,105$ ,  $x_{Ti}^{(\sigma)} = 0,139$ ,  $x_{Ti}^{(\beta)} = 0,140$ ,  $\sigma = 414 \text{ эрг}/\text{см}^2$  и они подтверждают выводы, сделанные выше по распределению добавки между фазами ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\sigma$ ) и ее влиянию на межфазное натяжение. Система *Ti-Mo* относится к системам с непрерывной растворимостью в твердом и жидком состояниях и близка к идеальным системам [274, 275]. По этой причине можно полагать, что и при других температурах и составах сосуществующих фаз будут соблюдаться приведенные выше закономерности. Исходя из таких соображений расчеты проведены и при  $T = 2200 \text{ К}$ . Получены значения  $\xi_1^* = 1,5100$ ,  $\sigma_{02} = 432 \text{ мДж}/\text{м}^2$ ,  $\sigma_{01} = 261 \text{ мДж}/\text{м}^2$ ,  $\Delta\sigma = 182 \text{ мДж}/\text{м}^2$ , которые свидетельствуют о попадании фигуративной точки в область 3 (т.е.  $x_{Ti}^{(\alpha)} < x_{Ti}^{(\sigma)} < x_{Ti}^{(\beta)}$ ,  $\left(\frac{d\sigma}{dx_{Ti}^{(\alpha)}}\right)_{T, x_{Ti}^{(\alpha)} \rightarrow 0} < 0$ ). Прямые расчеты при  $T = 2200 \text{ К}$  подтверждают этот вывод и приводят к значениям  $x_{Ti}^{(\alpha)} = 0,708$ ,  $x_{Ti}^{(\sigma)} = 0,791$ ,  $x_{Ti}^{(\beta)} = 0,806$ ,  $\sigma = 304 \text{ эрг}/\text{см}^2$ . Обращает на себя внимание близость состава фазы ( $\beta$ ) (т.е. жидкости) и межфазного слоя ( $\sigma$ ) и возможность перемещения фигуративной точки из области 3 в область 1 при определенных при внешних условиях.

#### 5.8.4. Распределение малой добавки в системе, содержащей наноразмерные выделения второй фазы

Рассмотрим теперь систему, содержащую дисперсную частицу (фаза  $\alpha$ ) и массивную матрицу (фаза  $\beta$ ) в изотермических условиях. В начале будем полагать, что во всех фазах  $\mu_i \sim \ln x_i$ .

Межфазное натяжение  $\sigma(r)$ , составы фаз ( $\alpha$ ), ( $\beta$ ) и ( $\sigma$ ) и степень дисперсности  $r$  в такой системе связаны соотношением (5.3.5), которое запишем в виде

$$\frac{x_1^{(\beta)}(r)}{(1-x_1^{(\beta)}(r))^{\rho_{0\beta}}} = \xi_1(r) \frac{x_1^{(\alpha)}(r)}{(1-x_1^{(\alpha)}(r))^{\rho_{0\alpha}}}, \quad (5.8.27)$$

где

$$\xi_1(r) = \xi_{1\infty} \exp\left[\frac{2\sigma(r)v_{01\infty}^{(\alpha)}}{rRTm_{0\infty}}\right], \quad (5.8.28)$$

$$\xi_{1\infty} = \frac{x_{1\infty}^{(\beta)}}{x_{1\infty}^{(\alpha)}} \left(\frac{1-x_{1\infty}^{(\alpha)}}{1-x_{1\infty}^{(\beta)}}\right)^{\rho_{0\infty}}. \quad (5.8.29)$$

В этих соотношениях устремим концентрацию первого компонента (добавки) к нулю и будем иметь

$$\xi_{01}(r) = \lim_{x_1^{(\alpha)} \rightarrow 0} \frac{x_1^{(\beta)}(r)}{x_1^{(\alpha)}(r)} = \xi_{01\infty} \exp\left[\frac{2\sigma_{02}(r)v_{01\infty}^{(\alpha)}}{rRTm_{0\infty}}\right], \quad (5.8.30)$$

где в соответствии с (5.3.10) и (2.1.15)

$$\xi_{01\infty} = \exp\left[\frac{(P_{01\infty} - P_{02\infty})(v_{01\infty}^{(\beta)} - v_{01\infty}^{(\alpha)})}{2RT}\right], \quad (5.8.31)$$

$$\sigma_{02}(r) = A\sigma_{02\infty}r \frac{\exp\left[1,6439\text{arctg}\left(\frac{1,2166r}{\delta_{02}} + 0,8775\right)\right]}{(r+0,5575)^{0,4424} (r^2 + 1,4425\delta_{02}r + 1,1958\delta_{02}^2)^{0,2788}}, \quad (5.8.32)$$

где  $A = 0,0756$ ,  $P_{01\infty}$  и  $P_{02\infty}$  – давления, необходимые для обеспечения равновесия  $(\alpha)$  и  $(\beta)$  фаз чистых компонентов в макроскопическом случае, которые могут быть найдены с использованием уравнения Клайперона-Клаузиуса.

Из (5.8.30) и (5.8.31), получаем

$$\xi_{01}(r) = \lim_{x_1^{(\alpha)} \rightarrow 0} \frac{x_1^{(\beta)}(r)}{x_1^{(\alpha)}(r)} = \exp\left\{\frac{1}{RT}\left[(P_{01\infty} - P_{02\infty})(v_{01\infty}^{(\beta)} - v_{01\infty}^{(\alpha)})/2 + \frac{2\sigma_{02}(r)v_{01\infty}^{(\alpha)}}{rm_{0\infty}}\right]\right\}, \quad (5.8.33)$$

где  $m_{0\infty} = \left(1 - v_{02\infty}^{(\alpha)}/v_{02\infty}^{(\beta)}\right) / \left(1 - \frac{v_{01\infty}^{(\beta)}v_{02\infty}^{(\alpha)}}{v_{01\infty}^{(\alpha)}v_{02\infty}^{(\beta)}}\right)$ .

Теперь обратимся к соотношению (5.5.13), откуда при устремлении к нулю концентрации первого компонента (добавки) получаем с учетом (5.8.32)

$$K_{01}(r) = \lim_{x_1^{(\alpha)} \rightarrow 0} \frac{x_1^{(\sigma)}(r)}{x_1^{(\alpha)}(r)} = \exp\left\{\frac{1}{RT}\left[(\sigma_{02}(r) - \sigma_{01}(r))\tilde{\omega}_{01} + 0,5(P_{01\infty} - P_{02\infty})(v_{01\infty}^{(\beta)} - v_{01\infty}^{(\alpha)}) + \frac{2\sigma_{02}(r)v_{01\infty}^{(\alpha)}}{rm_{0\infty}}\right]\right\}, \quad (5.8.34)$$

где  $\tilde{\omega}_{01}(r) = \omega_{01}(r) \left[1 + \frac{2\delta_{01}}{r} \left(1 + \frac{\delta_{01}}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta_{01}^2}{r^2}\right)\right]$ .

Теперь, имея выражения для коэффициентов  $\xi_{01}(r)$  и  $K_{01}(r)$ , можно про-

вести рассмотрение задачи о распределении малой добавки (примеси) между наночастицей, матрицей и поверхностным слоем между ними, также, как это проводилось для макроскопических фаз. Так, концентрация малой добавки в межфазном слое ( $x_i^{(\sigma)}$ ), матрице ( $x_i^{(\beta)}$ ) и наночастице ( $x_i^{(\alpha)}$ ) будет соответствовать неравенству  $x_i^{(\sigma)} > x_i^{(\beta)} > x_i^{(\alpha)}$  при выполнении условия

$$\sigma_{01}(r) < \sigma_{02}(r) - \Delta\sigma(r), \quad (5.8.35)$$

где

$$\Delta\sigma(r) = \frac{(P_{01\infty} - P_{02\infty})(v_{01\infty}^{(\beta)} - v_{02\infty}^{(\alpha)})}{2\tilde{\omega}_{01}(r)} + \frac{\sigma_{02}(r)v_{01\infty}^{(\alpha)}}{rm_{0\infty}\tilde{\omega}_{01}(r)}.$$

В случае, когда имеют место неравенства  $x_i^{(\sigma)} > x_i^{(\alpha)} > x_i^{(\beta)}$  (т.е. иное распределение малой добавки между наночастицей и средой, где она находится), выполняется условие  $\sigma_{01}(r) < \sigma_{02}(r) + \Delta\sigma(r)$ , но при этом  $\Delta\sigma(r) < 0$ . Следовательно, преимущественная концентрация добавки в межфазном слое, при любом соотношении концентрации в сосуществующих фазах будет наблюдаться при условии

$$\sigma_{01}(r) < \sigma_{02}(r) - |\Delta\sigma(r)|. \quad (5.8.36)$$

Если малая добавка имеет тенденцию уходить от межфазного слоя в сосуществующие фазы  $x_i^{(\alpha)} > x_i^{(\sigma)} < x_i^{(\beta)}$  будет выполняться неравенство

$$\sigma_{01}(r) > \sigma_{02}(r) + |\Delta\sigma(r)|. \quad (5.8.37)$$

Распределение малой добавки в соответствии с неравенствами  $x_i^{(\alpha)} < x_i^{(\sigma)} < x_i^{(\beta)}$  или  $x_i^{(\beta)} < x_i^{(\sigma)} < x_i^{(\alpha)}$  будет наблюдаться при выполнении условия

$$\sigma_{02}(r) - \Delta\sigma(r) < \sigma_{01}(r) < \sigma_{02}(r) + \Delta\sigma(r). \quad (5.8.38)$$

Все рассмотренные выше случаи распределения малой добавки в системе показаны на рисунке 5.3. По сравнению с макроскопическим случаем начало координат по горизонтальной оси смещается в сторону меньших значений в зависимости от размера дисперсной частицы (уменьшение  $\sigma_{02}$  с уменьшением  $r$ ) и имеет место увеличение абсолютных значений  $\Delta\sigma(r)$  по сравнению с  $\Delta\sigma_{\infty}$ . При этом диспергирование приводит к сближению состава сосуществующих фаз (уменьшение их разности) и возрастанию коэффициента распределения добавки между фазами по сравнению с

макроскопическим случаем. Так, при  $T = 2800$  К в бинарной системе  $Ti-Mo$  разность и отношение ликвидусной ( $L$ ) и солидусной ( $S$ ) концентраций титана составляют  $\Delta x_{Ti\infty} = x_{Ti\infty}^{(L)} - x_{Ti\infty}^{(S)} = 3,42\%$  и  $x_{Ti\infty}^{(L)}/x_{Ti\infty}^{(S)} = 1,324$  при  $r = \infty$ , а при  $r = 15$  нм соответственно  $\Delta x_{Ti} = x_{Ti}^{(L)} - x_{Ti}^{(S)} = 1,12\%$  и  $x_{Ti}^{(L)}/x_{Ti}^{(S)} = 1,326$ . Аналогичные данные для разности и отношения концентраций титана в межфазном слое и в твердой фазе ( $S$ ) составляют  $\Delta x_{Ti\infty} = x_{Ti\infty}^{(\sigma)} - x_{Ti\infty}^{(S)} = 3,34\%$ ,  $x_{Ti\infty}^{(\sigma)}/x_{Ti\infty}^{(S)} = 1,316$ , а при  $r = 15$  нм соответственно  $\Delta x_{Ti} = x_{Ti}^{(\sigma)} - x_{Ti}^{(S)} = 1,29\%$  и  $x_{Ti}^{(\sigma)}/x_{Ti}^{(S)} = 1,375$ .

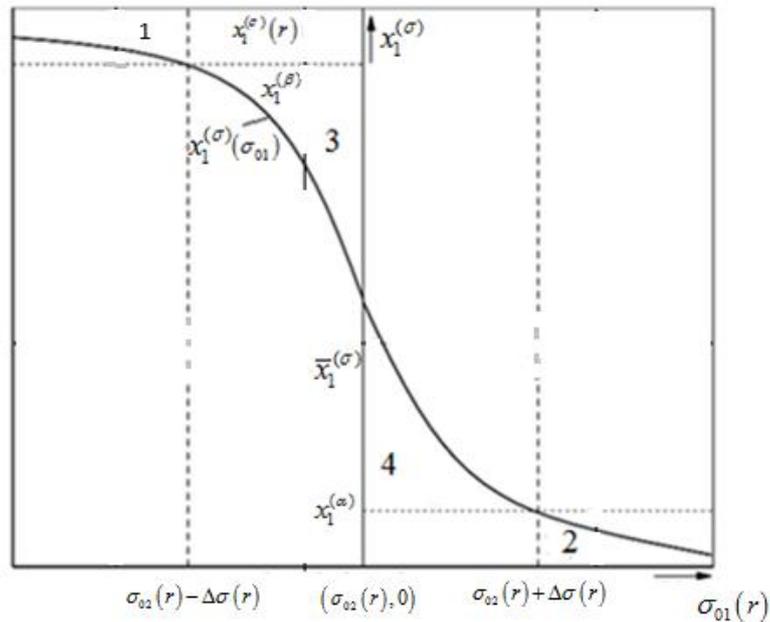


Рисунок 5.3 – Схематическое представление критериев межфазной сегрегации и межфазного натяжения в их взаимосвязи с учетом наноразмерных эффектов

Отметим, что приведенные выше результаты позволяют прогнозировать влияние размерного фактора на характер распределения малой добавки в гетерогенной системе, содержащей дисперсную фазу.

При учете межчастичных взаимодействий имеет место изменение значений  $\xi_{0i}(r)$  и  $K_{0i}(r)$ , что приводит к появлению дополнительных членов в (5.8.32) и (5.8.33), которые зависят от размера дисперсной фазы. В приближении регуля-

ных растворов учет параметра квазихимического взаимодействия в фазах в зависимости от размера  $r$ , что можно сделать с использованием (5.4.9).

### 5.8.5. Критерии поверхностной активности с учетом наноразмерных эффектов

Рассмотрим влияние малой добавки на поверхностное натяжение наночастицы, находящейся в матрице. При этом сохраним первоначальное определение поверхностной активности компонента как изменение поверхностного натяжения растворителя в результате добавки в малом количестве этого компонента [308].

Обратимся к уравнению изотермы поверхностного натяжения (5.5.13) и запишем его через величины, относящиеся к растворителю (компонент  $j$ ).

$$\sigma = \sigma_{0j}(r) + \frac{RT}{\tilde{\omega}_{0j}(r)} \ln \left[ \frac{x_j^{(\sigma)} \left( \frac{x_j^{(\alpha)}}{x_j^{(\beta)}} \right)^{\rho_{0j}}}{x_j^{(\alpha)} \left( \frac{x_j^{(\beta)}}{x_j^{(\alpha)}} \right)^{\rho_{0j}}} \right], \quad (5.8.39)$$

где

$$\tilde{\omega}_{0j}(r) = \omega_{0j}(r) \left[ 1 + \frac{2\delta_{0j}}{r} \left( 1 + \frac{\delta_{0j}}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta_{0j}^2}{r^2} \right) \right], \quad (5.8.40)$$

$$\sigma_{0j}(r) = A_0 \sigma_{0j\infty} r \frac{\exp \left[ 1,6439 \operatorname{arctg} \left( \frac{1,2166r}{\delta_{0j}} + 0,8775 \right) \right]}{\left( r + 0,5575\delta_{0j} \right)^{0,4424} \left( r^2 + 1,4425\delta_{0j}r + 1,1958\delta_{0j}^2 \right)^{0,2788}}, \quad (5.8.41)$$

где  $A_0 = 0,0756$ .

С использованием (5.8.39) можно получить

$$\left( \frac{d\sigma}{dx_i^{(\alpha)}} \right)_{T, x_i^{(\alpha)} \rightarrow 0} = \frac{RT}{\tilde{\omega}_{0j}(r)} \left\{ [1 - K_{0i}(r)] - \rho_{0j\infty} [1 - \xi_{0i}(r)] \right\}. \quad (5.8.42)$$

Для облегчения анализа этого соотношения, примем без ограничения общности рассмотрения, что  $\nu_{0j\infty}^{(\sigma)} \approx (\nu_{0j\infty}^{(\alpha)} + \nu_{0j\infty}^{(\beta)})/2$  и  $\rho_{0j\infty} \approx 1/2$ . Из анализа этого соотношения следует, что малая добавка будет понижать поверхностное натяжение

$\left( \left( \frac{d\sigma}{dx_i^{(\alpha)}} \right)_{T, x_i^{(\alpha)} \rightarrow 0} < 0 \right)$  независимо от соотношения концентрации добавки между фаза-

ми ( $\alpha$ ) и ( $\beta$ ) при выполнении условия

$$1 < K_{0i}(r) < \xi_{0i}(r) \quad (5.8.43)$$

или

$$x_i^{(\alpha)} < x_i^{(\sigma)} > x_i^{(\beta)}. \quad (5.8.44)$$

Такое соотношение концентраций будет иметь место, как было показано выше (пункт 5.8.4), при условии

$$\sigma_{0i}(r) < \sigma_{0j}(r) - \Delta\sigma(r), \quad (5.8.45)$$

где

$$\Delta\sigma(r) = \Delta\sigma_\infty \frac{\omega_{0i\infty}}{\tilde{\omega}_{0i}(r)} + \frac{\sigma_{0j}(r) \nu_{0i\infty}^{(\alpha)}}{r \cdot m_{0\infty} \tilde{\omega}_{0i}(r)}, \quad (5.8.46)$$

$$\Delta\sigma_\infty = \frac{\left| (P_{0i\infty} - P_{0j\infty}) (\nu_{0i\infty}^{(\beta)} - \nu_{0i\infty}^{(\alpha)}) \right|}{2\omega_{0i\infty}}. \quad (5.8.47)$$

Таким образом, можно сделать заключение, что компонент  $i$  будет поверхностно-активным веществом (ПАВ) по отношению к компоненту  $j$  при выполнении условия (5.8.45).

Из соотношения (5.8.42) следует, что  $\left( \frac{d\sigma}{dx_i^{(\alpha)}} \right)_{T, x_i^{(\alpha)} \rightarrow 0} > 0$  при выполнении усло-

вия

$$1 > K_{0i}(r) < \xi_{0i}(r) \quad (5.8.48)$$

или

$$x_i^{(\alpha)} > x_i^{(\sigma)} < x_i^{(\beta)}. \quad (5.8.49)$$

Последнее неравенство, как было показано выше (пункт 5.8.4), будет иметь место в случае, когда

$$\sigma_{0i}(r) > \sigma_{0j}(r) + \Delta\sigma(r), \quad (5.8.50)$$

где  $\Delta\sigma_j$  выражается в виде (5.8.46).

Неравенства  $\left( \frac{d\sigma}{dx_i^{(\alpha)}} \right)_{T, x_i^{(\alpha)} \rightarrow 0} > 0$  и  $\left( \frac{d\sigma}{dx_i^{(\alpha)}} \right)_{T, x_i^{(\alpha)} \rightarrow 0} < 0$ , как следует из (5.8.42) могут

иметь место для случая

$$\sigma_{0j}(r) - \Delta\sigma(r) < \sigma_{0i}(r) < \sigma_{0j}(r) + \Delta\sigma(r). \quad (5.8.51)$$

При этом производная  $\left(\frac{d\sigma}{dx_i^{(\alpha)}}\right)_{T, x_i^{(\alpha)} \rightarrow 0} < 0$ , если межфазное натяжение на границе фаз  $(\alpha)$  и  $(\beta)$  находится в интервале от  $\sigma_{0j}(r) - \Delta\sigma(r)$  до  $\sigma_{0j}(r)$ . Производная  $\left(\frac{d\sigma}{dx_i^{(\alpha)}}\right)_{T, x_i^{(\alpha)} \rightarrow 0}$  будет положительной величиной при условии, если  $\sigma_{0i}(r)$  находится в интервале от  $\sigma_{0j}(r)$  до  $\sigma_{0j}(r) + \Delta\sigma(r)$ .

Следовательно, можно утверждать, что  $\left(\frac{d\sigma}{dx_i^{(\alpha)}}\right)_{T, x_i^{(\alpha)} \rightarrow 0} < 0$  при условии  $\sigma_{0i}(r) < \sigma_{0j}(r)$  и  $\left(\frac{d\sigma}{dx_i^{(\alpha)}}\right)_{T, x_i^{(\alpha)} \rightarrow 0} > 0$  при  $\sigma_{0i}(r) > \sigma_{0j}(r)$ . Все эти случаи показаны на рисунке 5.3.

При учете межчастичных взаимодействий для предельных значений коэффициентов распределения  $i$ -го компонента будем иметь

$$\tilde{\xi}_{0i}(r) = \lim_{x_i^{(\alpha)} \rightarrow 0} \frac{x_i^{(\beta)}(r)}{x_i^{(\alpha)}(r)} = F_{\alpha\beta}^{(r)} \xi_{0i}(r), \quad (5.8.52)$$

$$\tilde{K}_{0i}(r) = \lim_{x_i^{(\alpha)} \rightarrow 0} \frac{x_i^{(\sigma)}(r)}{x_i^{(\alpha)}(r)} = F_{\alpha\sigma}^{(r)} K_{0i}(r), \quad (5.8.53)$$

где  $F_{\alpha\beta}(r) = \lim_{x_i^{(\alpha)} \rightarrow 0} \left[ \frac{f_i^{(\alpha)}(r)}{f_i^{(\beta)}(r)} \left( \frac{f_j^{(\beta)}(r)}{f_j^{(\alpha)}(r)} \right)^{\rho_{0\infty}} \right],$

$$F_{\alpha\sigma}(r) = \lim_{x_i^{(\alpha)} \rightarrow 0} \left[ \frac{f_i^{(\alpha)}(r)}{f_i^{(\sigma)}(r)} \left( \frac{f_j^{(\sigma)}(r)}{f_j^{(\alpha)}(r)} \right)^\gamma \left( \frac{f_j^{(\beta)}(r)}{f_j^{(\alpha)}(r)} \right)^\theta \right].$$

В рамках теории регулярных растворов  $\tilde{\xi}_{0i}(r) = \xi_{0i}(r) \exp \left[ \frac{Q^{(\alpha)}(r) - Q^{(\beta)}(r)}{RT} \right],$

$\tilde{K}_{0i}(r) = K_{0i}(r) \exp \left[ \frac{Q^{(\alpha)}(r) - Q^{(\sigma)}(r)}{RT} \right],$  где  $\xi_{0i}(r)$  и  $K_{0i}(r)$  выражаются в виде (5.8.33) и

(5.8.34) соответственно. Характер распределения добавки в гетерогенной системе, содержащей дисперсные частицы, как следует из этих соотношений, будет зависеть от знака и численных значений параметра квазихимического взаимодействия во всех фазах системы.

## 5.9. Адсорбция и поверхностное натяжение на границе двухкомпонентных нанокapель жидких металлов с паром

Изучение адсорбции является традиционным направлением исследований в области поверхностных явлений (см. например [9, 89]). Представляет интерес проведение подобных исследований для жидких нанокapель и установление зависимостей адсорбции  $\Gamma_i$  и поверхностного натяжения  $\sigma$  от размера [27]. В рамках модели, использованной в пункте 5.5.3 ( $v_i \approx v_{0i}$ ,  $\omega_i \approx \omega_{0i}$ ,  $f_i \neq 1$ ), имеем

$$\sigma = \sigma_{0i}(r) + \frac{RT}{\omega_{0i}(r) \left[ 1 + \frac{2\delta_{0i}}{r} \left( 1 + \frac{\delta_{0i}}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta_{0i}^2}{r^2} \right) \right]} \ln \left[ \frac{a_i^{(\sigma)} \left( \frac{a_i^{(\alpha)}}{a_i^{(\beta)}} \right)^{\rho_{0i}}}{a_i^{(\alpha)} \left( \frac{a_i^{(\beta)}}{a_i^{(\sigma)}} \right)} \right]. \quad (5.9.1)$$

В рассматриваемом случае жидкость ( $\alpha$ )-пар ( $\beta$ )  $v_{0i}^{(\alpha)} \ll v_{0i}^{(\beta)} \gg v_{0i}^{(\sigma)}$  и  $\rho_{0i} = (v_{0i}^{(\sigma)} - v_{0i}^{(\alpha)}) / (v_{0i}^{(\beta)} - v_{0i}^{(\alpha)}) \rightarrow 0$ . Для поверхностного натяжения сферической нанокapели на границе с паром с учетом соотношения, полученного в [206], будем иметь

$$\sigma = A_0 \sigma_{0i\infty} r \frac{\exp \left[ 1,6439 \operatorname{arctg} \left( \frac{1,2166r}{\delta_{0i}} + 0,8775 \right) \right]}{(r + 0,5575\delta_{0i})^{0,4424} (r^2 + 1,4425\delta_{0i}r + 1,1958\delta_{0i}^2)^{0,2788}} + \frac{RT \ln \left[ \frac{a_i^{(\sigma)}(r)}{a_i(r)} \right]}{\omega_{0i}(r) \left[ 1 + \frac{2\delta_{0i}}{r} \left( 1 + \frac{\delta_{0i}}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta_{0i}^2}{r^2} \right) \right]}, \quad (5.9.2)$$

где  $A_0 = 0,0756$ .

Для многих бинарных растворов жидких металлов вдали от критических условий учет межчастичных взаимодействий осуществляется в рамках теории регулярных растворов [307]. При этом для коэффициента термодинамической активности компонентов используется выражение  $f_i = \exp \left[ (1-x_i)^2 Q/RT \right]$ , где  $Q$  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 потенциала атомов.

Размерную зависимость энергии смешения можно приближенно учесть, ис-

пользуя ее выражение через молярные объемы и теплоты испарения компонентов, полученное в [304]. Для зависимости молярного объема от размера можно использовать разложение в ряд по кривизне [292, 293]

$$v_{0i}(r) \approx \frac{v_{0i\infty}}{1 + \frac{2\sigma_{0i\infty}\chi_{0i\infty}}{r}}, \quad (5.9.3)$$

где  $\chi_{0i\infty}$  – макроскопическое значение изотермической сжимаемости для чистого  $i$ -го компонента. При проведении численных расчетов можно учесть, что  $2\sigma_{0i\infty}\chi_{0i\infty} \approx \alpha_{0i\infty}T_{0i\infty}v_{0i\infty}^{1/3}/N_0^{1/3}$ , где  $\alpha_{0i\infty}$  и  $T_{0i\infty}$  – термический коэффициент линейного расширения и температура плавления для  $i$ -го компонента в макроскопическом случае. Для приближенного учета размерной зависимости теплоты испарения можно использовать условие равновесия, откуда следует

$$(S_j^{(\beta)} - S_j^{(\alpha)})dT - v_j^{(\beta)}dP^{(\beta)} + v_j^{(\alpha)}dP^{(\alpha)} = x_i^{(\alpha)}g_{ii}^{(\alpha)}dx_i^{(\alpha)} - x_i^{(\beta)}g_{ii}^{(\beta)}dx_i^{(\beta)}, \quad (5.9.4)$$

где  $S_j$  – парциальная молярная энтропия компонента  $j$ .

Если использовать формулу Кельвина для давления пара над искривленной поверхностью  $P_{0i}(r)$  и в небольшом температурном интервале вблизи температуры плавления полагать  $(dP_{0i}/dT)_r \approx (dP_{0i}/dT)_{\infty}$ , можно получить для молярной энтропии испарения

$$S_{0i}^{(\beta)}(r) - S_{0i}^{(\alpha)}(r) \approx (S_{0i\infty}^{(\beta)} - S_{0i\infty}^{(\alpha)}) \exp\left(-\frac{2\sigma_{0i\infty}v_{0i\infty}}{rRT}\right) - \frac{2v_{0i\infty}}{r} \frac{d\sigma_{0i\infty}/dT}{\left(1 + \frac{\alpha_{0i\infty}T_{0i\infty}v_{0i\infty}^{1/3}}{N_0^{1/3}}\right) \left[1 + \frac{2\delta_{0i}}{r} \left(1 + \frac{\delta_{0i}}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta_{0i}^2}{r^2}\right)\right]}. \quad (5.9.5)$$

При выводе (5.9.5) учтена размерная зависимость температурного коэффициента поверхностного натяжения, полученная в работе [316]. По значениям скачка энтропии и зависимости  $T(r)$  [300, 316] можно затем найти теплоту испарения.

Найденные таким образом значения энергии смешения в жидком состоянии для систем  $Pb-Sn$  приведены на рисунке 5.4. При этом значение энергии смешения в макроскопическом состоянии, рассчитанные нами, составляют  $Q = 7107,18 \cdot 10^7$  эрг/моль, что с точностью до 4,5 % совпадает со значением, найденным опытным путем [307]. Нетрудно видеть, что с уменьшением размера наночастицы энергия смешения монотонно уменьшается. Для относительного числа недостающих соседей на плоской поверхности принято  $\Delta z/z \approx 0,204$ , которое

найденно из статистических соображений [317]. Параметр Толмена рассчитывался по методике [85] и при  $T = 623$  К имеет значения  $\delta_{Pb} \approx 0,291$  нм и  $\delta_{Sn} \approx 0,280$  нм. Отметим, что размерная зависимость энергии смешения может быть учтена также по зависимости координационного числа от размера [298].

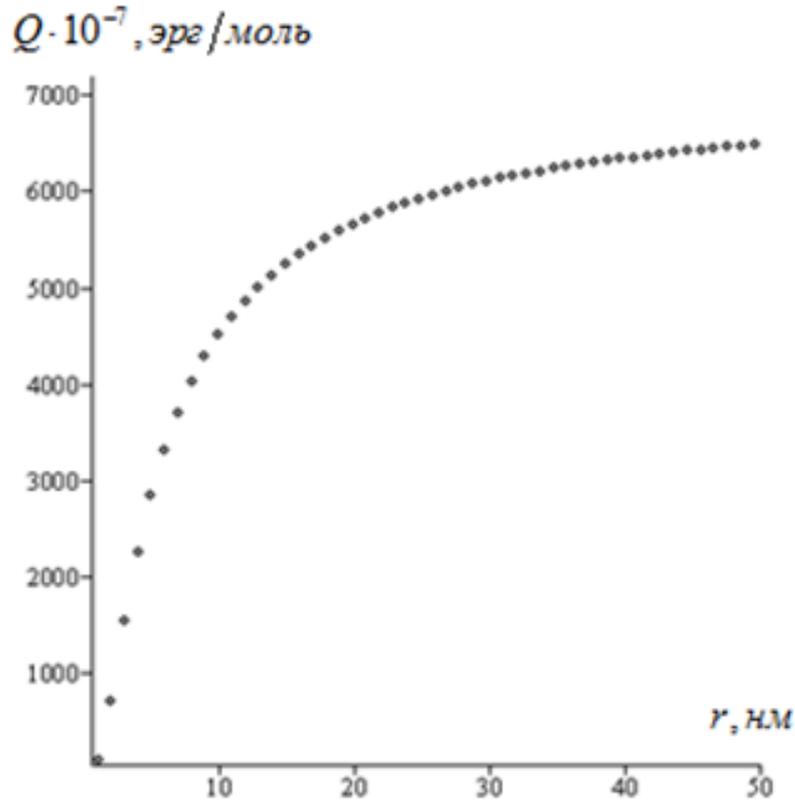


Рисунок 5.4 – Размерная зависимость энергии смешения в системе Pb-Sn

Определим адсорбцию  $i$ -го компонента как разность числа частиц этого типа в поверхностном слое  $N_i^{(\sigma)}$  и в объеме  $N_i$  среди одинакового числа частиц  $N$ , отнесенная к занимаемой ими поверхности ( $N$ -вариант определения адсорбции  $\Gamma_i \equiv \Gamma_i^{(N)}$ ). В рамках модели жесткого поверхностного слоя [1], для адсорбции будем иметь

$$\Gamma_{Pb}^{(N)}(r) = \frac{N_0}{\omega_{Sn\infty}} \left( 1 + \frac{\alpha_{Pb\infty} T \cdot v_{Pb\infty}^{1/3}}{N_0^{1/3} r} \right)^{2/3} \frac{x_{Pb}^{(\sigma)} - x_{Pb}}{1 + [\gamma(r) - 1] x_{Pb}^{(\sigma)}(r)}, \quad (5.9.6)$$

где  $\gamma(r) = \omega_{Pb}(r)/\omega_{Sn}(r) \approx \omega_{0Pb\infty}/\omega_{0Sn\infty}$ ,  $\omega_{0i\infty} = f_{0i\infty} N_0^{1/3} v_{0i\infty}^{2/3}$ ,  $f_{0Sn\infty} = 1,12$ ,  $f_{0Pb\infty} = 1,09$ .

Таблица 5.4 – Размерная и концентрационная зависимости состава поверхности и поверхностного натяжения в системе *Pb-Sn* в жидком состоянии при  $T = 623$  К

$x_{Pb}$	$r = \infty$		$r = 10$ нм		$r = 1$ нм	
	$x_{Pb}^{(\sigma)}$	$\sigma, \frac{мДж}{м^2}$	$x_{Pb}^{(\sigma)}$	$\sigma, \frac{мДж}{м^2}$	$x_{Pb}^{(\sigma)}$	$\sigma, \frac{мДж}{м^2}$
0	0	533,98	0	505,26	0	327,91
0,1	0,530	504,64	0,357	484,16	0,195	318,72
0,2	0,757	482,85	0,589	467,46	0,352	310,62
0,3	0,823	471,45	0,707	455,81	0,481	303,39
0,4	0,854	464,99	0,775	447,51	0,590	296,858
0,5	0,875	460,72	0,822	441,17	0,682	290,90
0,6	0,892	457,31	0,859	435,92	0,762	285,43
0,7	0,910	454,06	0,892	431,22	0,832	280,35
0,8	0,932	450,60	0,926	426,76	0,894	275,53
0,9	0,962	446,78	0,961	422,32	0,950	271,20
1	1	442,56	1	417,81	1	267,02

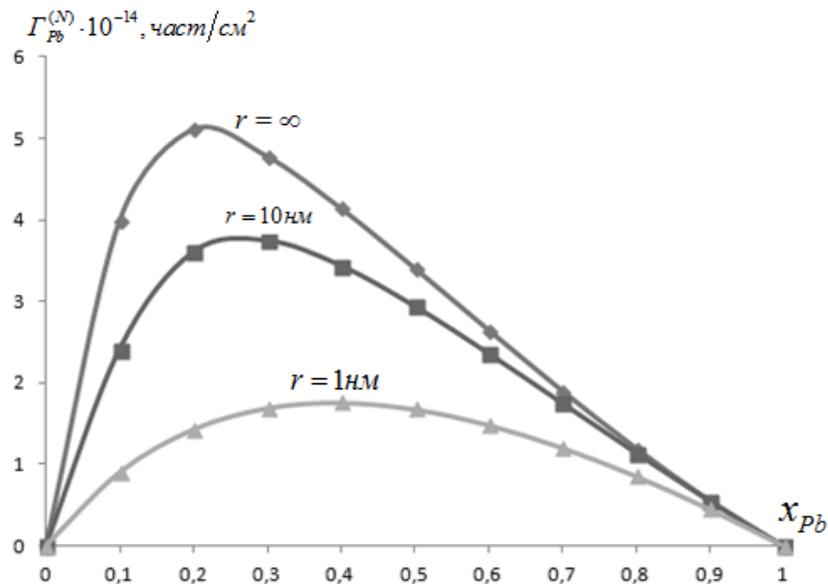


Рисунок 5.5 – Размерная и концентрационная зависимости адсорбции свинца (*N*-вариант) в системе *Pb-Sn* при  $T = 623$  К

Из этих данных следует (рисунок 5.5), что с уменьшением размера наночастицы максимальное значение адсорбции свинца смещается в сторону больших концентраций свинца в растворе.

## 5.10. Адгезия, смачивание и растекание в двухкомпонентных макро- и наносистемах

### 5.10.1. Работа адгезии, краевой угол смачивания и коэффициент растекания в бинарной макроскопической системе. Результаты расчетов

Работа адгезии на единицу поверхности на границе двух растворов, как и в однокомпонентной системе, выражается формулой Дюпре [31]

$$W = \sigma^{(\alpha\beta)} - \sigma^{(\alpha\gamma)} - \sigma^{(\beta\gamma)}, \quad (5.10.1)$$

где  $\sigma^{(\alpha\beta)}$ ,  $\sigma^{(\alpha\gamma)}$  и  $\sigma^{(\beta\gamma)}$  – поверхностное натяжение на границах  $(\alpha)$ - $(\beta)$ ,  $(\alpha)$ - $(\gamma)$  и  $(\beta)$ - $(\gamma)$ . Отметим, что в (5.10.1) фигурирует термодинамическое поверхностное натяжение на соответствующих плоских границах (в отличие от механического поверхностного натяжения) [31]. Укажем также, что наиболее часто, уравнение Дюпре записывается в виде

$$W = \sigma^{(\alpha\gamma)} - \sigma^{(\beta\gamma)} - \sigma^{(\alpha\beta)}. \quad (5.10.2)$$

В таком виде величина  $W$  положительна ( $W > 0$ ) и она характеризует работу обратимого разъединения  $(\alpha)$  и  $(\beta)$  фаз в изотермических условиях и дает важную для практики информацию о прочности связи поверхностей контактирующих тел. В дальнейшем нами для работы адгезии используется (5.10.2).

В случае, когда рассматривается трехфазная система, состоящая из твердой подложки с плоской поверхностью (фаза  $(\alpha)$ ), жидкой капли (фаза  $(\beta)$ ) и пара (фаза  $(\gamma)$ ), имеет место классическое уравнение Юнга

$$\sigma^{(\alpha\gamma)} = \sigma^{(\alpha\beta)} + \sigma^{(\beta\gamma)} \cos \theta, \quad (5.10.3)$$

где  $\theta$  – краевой угол смачивания. Это уравнение справедливо для случая, когда отсутствует деформация подложки. В общем случае имеют место следующие соотношения, связывающие величины  $\sigma^{(\alpha\beta)}$ ,  $\sigma^{(\alpha\gamma)}$  и  $\sigma^{(\beta\gamma)}$  и двухгранные углы  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  в соответствии с теоремой косинусов [67]

$$\sigma^{(\beta\gamma)} + \sigma^{(\alpha\beta)} \cos \beta + \sigma^{(\alpha\gamma)} \cos \alpha = 0, \quad (5.10.4)$$

$$\sigma^{(\beta\gamma)} \cos \beta + \sigma^{(\alpha\beta)} + \sigma^{(\alpha\gamma)} \cos \gamma = 0, \quad (5.10.5)$$

$$\sigma^{(\beta\gamma)} \cos \alpha + \sigma^{(\alpha\beta)} \cos \gamma + \sigma^{(\alpha\gamma)} = 0. \quad (5.10.6)$$

Уравнение Юнга (5.10.3) имеет место, когда твердая фаза не деформируема ( $\gamma = \pi$ ,  $\alpha + \beta = \pi$ ). Значения поверхностного натяжения и краевых углов позволяют построить треугольник Неймана.

Другая комбинация трех величин  $\sigma^{(\alpha\beta)}$ ,  $\sigma^{(\alpha\gamma)}$  и  $\sigma^{(\beta\gamma)}$  позволяет получить выражение для коэффициента растекания (по Гаркинсу)

$$K_p = \sigma^{(\alpha\gamma)} - \sigma^{(\alpha\beta)} - \sigma^{(\beta\gamma)}. \quad (5.10.7)$$

В системах, где химические потенциалы компонентов пропорциональны логарифмам концентрации ( $\mu_i \sim \ln x_i$ ), поверхностное натяжение на трех плоских границах выражается в виде

$$\sigma^{(\alpha\beta)} = \sigma_{0i}^{(\alpha\beta)} + \frac{RT}{\omega_{0i}^{(\alpha\beta)}} \ln \left( \frac{x_i^{(\sigma)}}{x_i^{(\alpha)}} \right) - \frac{RT}{\omega_{0i}^{(\alpha\beta)}} \rho_{0i} \ln \left( \frac{x_i^{(\beta)}}{x_i^{(\alpha)}} \right), \quad (5.10.8)$$

$$\sigma^{(\alpha\gamma)} = \sigma_{0i}^{(\alpha\gamma)} + \frac{RT}{\omega_{0i}^{(\alpha\gamma)}} \ln \left( \frac{x_i^{(\sigma)(\alpha)}}{x_i^{(\alpha)}} \right), \quad (5.10.9)$$

$$\sigma^{(\beta\gamma)} = \sigma_{0i}^{(\beta\gamma)} + \frac{RT}{\omega_{0i}^{(\beta\gamma)}} \ln \left( \frac{x_i^{(\sigma)(\beta)}}{x_i^{(\beta)}} \right). \quad (5.10.10)$$

Если сосуществующие фазы ( $\alpha$ ), ( $\beta$ ) и межфазный слой ( $\sigma$ ) являются регулярными растворами, в правой части (5.10.8), (5.10.9) и (5.10.10) появляются соответственно слагаемые

$$\Delta\sigma^{(\alpha\beta)} = \frac{RT}{\omega_{0i}^{(\alpha\beta)}} \left[ (1-x_i^{(\sigma)})^2 \eta^{(\sigma)} + (\rho_{0i}-1)(1-x_i^{(\alpha)})^2 \eta^{(\alpha)} - \rho_{0i}(1-x_i^{(\beta)})^2 \eta^{(\beta)} \right], \quad (5.10.11)$$

$$\Delta\sigma^{(\alpha\gamma)} = \frac{RT}{\omega_{0i}^{(\alpha\gamma)}} \left[ (1-x_i^{(\sigma)(\alpha)})^2 \eta^{(\sigma)(\alpha)} - (1-x_i^{(\alpha)})^2 \eta^{(\alpha)} \right], \quad (5.10.12)$$

$$\Delta\sigma^{(\beta\gamma)} = \frac{RT}{\omega_{0i}^{(\beta\gamma)}} \left[ (1-x_i^{(\sigma)(\beta)})^2 \eta^{(\sigma)(\beta)} - (1-x_i^{(\beta)})^2 \eta^{(\beta)} \right], \quad (5.10.13)$$

где  $\eta = Q/RT$ .

В рамках модели жесткой системы, которая уже достаточно долго используется на практике [1, 12], будем иметь соотношения

$$\sigma^{(\alpha\beta)} = \sigma_{0i}^{(\alpha\beta)} + \frac{RT}{\omega_{0i}^{(\alpha\beta)}} \ln \left[ \frac{a_i^{(\sigma)}}{(a_i^{(\alpha)})^{(1-\rho_{0i})} (a_i^{(\beta)})^{\rho_{0i}}} \right], \quad (5.10.14)$$

$$\sigma^{(\alpha\gamma)} = \sigma_{0i}^{(\alpha\gamma)} + \frac{RT}{\omega_{0i}^{(\alpha\gamma)}} \ln \left( \frac{a_i^{(\sigma)(\alpha)}}{a_i^{(\alpha)}} \right), \quad (5.10.15)$$

$$\sigma^{(\beta\gamma)} = \sigma_{0i}^{(\beta\gamma)} + \frac{RT}{\omega_{0i}^{(\beta\gamma)}} \ln \left( \frac{a_i^{(\sigma)(\beta)}}{a_i^{(\alpha)}} \right), \quad (5.10.16)$$

где  $a_i$  – термодинамическая активность  $i$ -го компонента.

Значения поверхностных концентраций, фигурирующих в выражениях (5.10.8), (5.10.9) и (5.10.10), находятся из соотношений

$$\frac{x_i^{(\sigma)}}{(1-x_i^{(\sigma)})^{\gamma^{(\alpha\beta)}}} = K_{0i}^{(\alpha\beta)} \frac{x_i^{(\alpha)}}{(1-x_i^{(\alpha)})^{\gamma^{(\alpha\beta)}}} \left( \frac{1-x_i^{(\beta)}}{1-x_i^{(\alpha)}} \right)^\theta, \quad (5.10.17)$$

$$\frac{x_i^{(\sigma)(\alpha)}}{(1-x_i^{(\sigma)(\alpha)})^{\gamma^{(\alpha\gamma)}}} = K_{0i}^{(\alpha\gamma)} \frac{x_i^{(\alpha)}}{(1-x_i^{(\alpha)})^{\gamma^{(\alpha\gamma)}}}, \quad (5.10.18)$$

$$\frac{x_i^{(\sigma)(\beta)}}{(1-x_i^{(\sigma)(\beta)})^{\gamma^{(\beta\gamma)}}} = K_{0i}^{(\beta\gamma)} \frac{x_i^{(\beta)}}{(1-x_i^{(\beta)})^{\gamma^{(\beta\gamma)}}}, \quad (5.10.19)$$

где

$$K_{0i}^{(\alpha\beta)} = \exp \left[ \frac{(\sigma_{0j}^{(\alpha\beta)} - \sigma_{0i}^{(\alpha\beta)}) \omega_{0i}^{(\alpha\beta)} + (p_{01} - p_{02})(\nu_{01}^{(\sigma)} - \nu_{01}^{(\alpha)})}{RT} \right], \quad (5.10.20)$$

$$K_{0i}^{(\alpha\gamma)} = \exp \left[ \frac{(\sigma_{0j}^{(\alpha\gamma)} - \sigma_{0i}^{(\alpha\gamma)}) \omega_{0i}^{(\alpha\gamma)}}{RT} \right], \quad (5.10.21)$$

$$K_{0i}^{(\beta\gamma)} = \exp \left[ \frac{(\sigma_{0j}^{(\beta\gamma)} - \sigma_{0i}^{(\beta\gamma)}) \omega_{0i}^{(\beta\gamma)}}{RT} \right], \quad (5.10.22)$$

$$\theta = \frac{\nu_{0j}^{(\sigma)} - \nu_{0j}^{(\alpha)}}{\nu_{0j}^{(\beta)} - \nu_{0j}^{(\alpha)}} \left( \frac{\nu_{0i}^{(\sigma)} - \nu_{0i}^{(\alpha)}}{\nu_{0j}^{(\sigma)} - \nu_{0j}^{(\alpha)}} - \frac{\omega_{0i}^{(\alpha\beta)}}{\omega_{0j}^{(\alpha\beta)}} \right), \quad (5.10.23)$$

$$\gamma = \frac{\omega_{0i}^{(mn)}}{\omega_{0j}^{(mn)}}.$$

Значения активностей компонентов в поверхностном слое в выражениях (5.10.14), (5.10.15) и (5.10.16) можно также приближенно оценить по известной методике [12].

В рамках модели регулярных растворов можно получить уравнение изотермы межфазного натяжения для бинарной системы, в котором не фигурирует в явном виде параметр межатомного взаимодействия в поверхностном слое. Для этого можно воспользоваться соотношением, связывающим коэффициенты активности компонентов для этого типа растворов в виде

$$\ln f_2^{(\sigma)} / \ln f_1^{(\sigma)} = \left( x_1^{(\sigma)} / x_2^{(\sigma)} \right)^2. \quad (5.10.24)$$

Можно показать, что в этом случае для коэффициента активности первого компонента имеет место выражение

$$f_1^{(\sigma)} = \exp \left\{ \frac{(\bar{\sigma}_2 - \bar{\sigma}_1) \omega_{01}}{RT \left[ 1 - \gamma \left( \frac{x_1^{(\sigma)}}{1 - x_1^{(\sigma)}} \right)^2 \right]} \right\}, \quad (5.10.25)$$

где

$$\bar{\sigma}_i = \sigma_{0i} + \frac{RT}{\omega_{0i}} \ln \frac{x_i^{(\sigma)}}{\left( a_i^{(\alpha)} \right)^{(1-\rho_{0i})} \left( a_i^{(\beta)} \right)^{\rho_{0i}}}, \quad (5.10.26)$$

$$\gamma = \omega_{01} / \omega_{02}, \quad i = 1, 2.$$

Для межфазного натяжения на плоской границе двух растворов, с использованием (5.10.14) и (5.10.24) получаем

$$\sigma = \bar{\sigma}_2 \left[ 1 - \frac{\bar{\sigma}_1 \omega_{01}}{\bar{\sigma}_2 \omega_{02}} \left( \frac{x_1^{(\sigma)}}{1 - x_1^{(\sigma)}} \right)^2 \right] / \left[ 1 - \frac{\omega_{01}}{\omega_{02}} \left( \frac{x_1^{(\sigma)}}{1 - x_1^{(\sigma)}} \right)^2 \right]. \quad (5.10.27)$$

Аналогичное выражение для бинарного раствора на границе с паром имеет вид

$$\sigma = \left[ 1 - \gamma \left( \frac{x_1^{(\sigma)}}{1 - x_1^{(\sigma)}} \right)^2 \right]^{-1} \left\{ \left[ \sigma_2^{(id)} - \gamma \left( \frac{x_1^{(\sigma)}}{1 - x_1^{(\sigma)}} \right)^2 \sigma_1^{(id)} \right] + \frac{RT}{\omega_{02}} \left[ \left( \frac{x_1^{(\sigma)}}{1 - x_1^{(\sigma)}} \right)^2 \right] - \left( \frac{x_1}{1 - x_1} \right)^2 \ln f_1 \right\}, \quad (5.10.28)$$

где

$$\sigma_i^{(id)} = \sigma_{0i} + \frac{RT}{\omega_{0i}} \ln \left( x_i^{(\sigma)} / x_i \right), \quad (5.10.29)$$

Из приведенных выше соотношений следует для работы адгезии

$$W = W_{0i} - \Delta W_{0i}^{(\sigma)} + \Delta W_{0i}^{(b)}, \quad (5.10.30)$$

где  $W_{0i} = \sigma_{0i}^{(\alpha\gamma)} + \sigma_{0i}^{(\beta\gamma)} - \sigma_{0i}^{(\alpha\beta)}$ ,  $\Delta W_{0i}^{(\sigma)}$  и  $\Delta W_{0i}^{(b)}$  – слагаемые, зависящие от концентрации в поверхностных слоях и объемных фазах, которые выражаются в виде

$$\Delta W_i^{(\sigma)} = \frac{RT}{\omega_{0i}^{(\alpha\beta)}} \ln \left[ \frac{\left( x_i^{(\sigma)(\alpha)} \right)^{m_{0i}^{(\alpha)}} \left( x_i^{(\sigma)(\beta)} \right)^{m_{0i}^{(\beta)}}}{x_i^{(\sigma)}} \right], \quad (5.10.31)$$

$$\Delta W_i^{(b)} = \frac{RT}{\omega_{0i}^{(\alpha\beta)}} \ln \left[ \frac{\left( x_i^{(\beta)} \right)^{n_{0i}}}{\left( x_i^{(\alpha)} \right)^{v_{0i}}} \right], \quad (5.10.32)$$

где  $m_{0i}^{(\alpha)} = \omega_{0i}^{(\alpha\beta)} / \omega_{0i}^{(\alpha\gamma)}$ ,

$$m_{0i}^{(\beta)} = \omega_{0i}^{(\alpha\beta)} / \omega_{0i}^{(\beta\gamma)},$$

$$n_{0i} = \rho_{0i} - \omega_{0i}^{(\alpha\beta)} / \omega_{0i}^{(\beta\gamma)},$$

$$v_{0i} = \rho_{0i} - \left( \omega_{0i}^{(\alpha\beta)} - \omega_{0i}^{(\alpha\gamma)} \right) / \omega_{0i}^{(\alpha\gamma)}.$$

Аналогичные соотношения можно получить для краевых углов смачивания и коэффициента растекания.

С использованием соотношений (5.10.14), (5.10.15) и (5.10.16) проведены расчеты для двух систем с участием золота (*Ag-Au*, *Au-Cu*) и трех систем с участием индия (*In-Pb*, *In-Tl* и *In-Sn*) при разных температурах [315, 316]. Результаты этих расчетов приведены в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Составы фаз и характеристики границ раздела (поверхностное натяжение, работа адгезии, краевой угол смачивания, коэффициент растекания) твердых и жидких растворов при разных температурах в бинарных металлических системах

№	система	T, К	$x_1^{(\alpha)}$	$x_1^{(\beta)}$	$x_1^{(\beta)}/x_1^{(\alpha)}$	$\sigma^{(\alpha)}, \frac{мДж}{м^2}$	$\sigma^{(\beta)}, \frac{мДж}{м^2}$	$\sigma^{(\alpha\beta)}, \frac{мДж}{м^2}$	$W_1, \frac{мДж}{м^2}$	$K_{p1}, \frac{мДж}{м^2}$	$\theta_1, град$
1	Ag-Au	1323	0,160	0,280	1,750	1130,6	963,7	169,0	1925,4	-2,1	4
		1298	0,430	0,550	1,280	1137,7	990,6	166,9	1961,4	-19,8	11
		1273	0,670	0,770	1,150	1151,4	1005,8	165,3	1991,9	-19,7	12
2	Au-Cu	1323	0,070	0,100	1,430	1341,5	1172,3	232,4	2277,5	-63,2	19
		1323	0,975	0,969	0,990	1323,8	1141,5	184,3	2281,1	-2,0	2
		1273	0,913	0,887	0,970	1327,8	1152,3	227,1	2279,9	-24,8	12
		1273	0,150	0,200	1,330	1353,7	1188,2	200,3	2314,8	-61,7	18
		1223	0,812	0,762	0,940	1330,4	1154,7	210,8	2274,2	-35,1	14
		1183	0,550	0,550	1,000	1362,6	1162,1	178,4	2346,3	22,0	0
3	In-Pb	523	0,400	0,460	1,150	532,8	516,8	52,1	997,5	-36,1	21
		473	0,600	0,700	1,170	541,1	515,8	55,9	1001,0	-30,6	22
4	In-Tl	523	0,190	0,260	1,370	539,9	508,4	45,6	1002,7	-14,1	13
		444	0,440	0,600	1,360	546,9	524,9	38,7	1033,1	-16,7	15
5	In-Sn	498	0,040	0,050	1,250	643,5	596,6	69,3	1170,8	-22,4	16
		453	0,120	0,280	2,330	597,7	557,6	73,0	1082,3	-32,9	19
		403	0,130	0,490	3,770	594,7	560,4	75,2	1079,9	-40,9	22
		390	0,125	0,528	4,224	594,3	554,5	81,3	1067,5	-41,5	23

### 5.10.2. Критерии влияния малых добавок на адгезию, смачивание и растекание

Представляет интерес формулировка критериев, позволяющих прогнозировать характер влияния малых добавок на адгезию контактирующих тел, а также смачивание подложки и растекание жидкости по поверхности. Для этого обратимся к соотношениям (5.10.2), (5.10.3) и (5.10.7) [310]. Найдем производную от работы адгезии по концентрации добавки с использованием соотношений (5.10.8), (5.10.9) и (5.10.10), записанными через характеристики  $j$ -го компонента. После перехода к пределу  $x_i^{(\alpha)}$ , будем иметь

$$\left( \frac{dW}{dx_i^{(\alpha)}} \right)_{T, x_i^{(\alpha)}} = \frac{RT}{\omega_{0j}^{(\alpha\beta)}} \left[ \frac{\omega_{0j}^{(\alpha\beta)}}{\omega_{0j}^{(\alpha\gamma)}} (1 - K_{0i}^{(\alpha\gamma)}) + \frac{\omega_{0j}^{(\alpha\beta)}}{\omega_{0j}^{(\beta\gamma)}} (1 - K_{0i}^{(\beta\gamma)}) - (1 - K_{0i}^{(\alpha\beta)}) + \rho_{0j} (1 - \xi_{0i}) \right], \quad (5.10.33)$$

где  $K_{0i}^{(\alpha\gamma)}$ ,  $K_{0i}^{(\beta\gamma)}$ ,  $K_{0i}^{(\alpha\beta)}$  определяются выражениями (5.10.21), (5.10.22) и (5.10.23) соответственно,  $\xi_{0i} = \exp \left[ (P_{0i} - P_{0j}) (v_{0i}^{(\beta)} - v_{0i}^{(\alpha)}) / RT \right]$ .

Вычисляя непосредственно значение правой части этого соотношения, можно определить знак производной  $\left( \frac{dW}{dx_i^{(\alpha)}} \right)_{T, x_i^{(\alpha)}}$  и сделать вывод о характере влияния малой добавки на адгезию сосуществующих тел (прочность контакта).

Выражение (5.10.33) упрощается, если для чистых компонентов допустить  $v_{0i}^{(\sigma)} \approx (v_{0i}^{(\alpha)} + v_{0i}^{(\beta)}) / 2$ , что приводит к соотношению  $\rho_{0i} \approx \rho_{0j} \approx 1/2$ . Молярная поверхность, состоящая из  $n$  слоев, связана с молярным объемом  $v^{(\sigma)}$  соотношением  $\omega_{0i} = \frac{N_0^{1/3}}{n_{0i}} (v_{0i}^{(\sigma)})^{2/3}$  [1].

Для случая, когда капля находится на недеформируемой подложке, имеем

$$\left( \frac{d \cos \theta}{dx_i^{(\alpha)}} \right)_{T, x_i^{(\alpha)} \rightarrow 0} = \frac{RT}{\sigma_{0j}^{(\beta\gamma)} \omega_{0j}^{(\alpha\beta)}} \left[ \frac{\omega_{0j}^{(\alpha\beta)}}{\omega_{0j}^{(\alpha\gamma)}} (1 - K_{0i}^{(\alpha\gamma)}) - (1 - K_{0i}^{(\alpha\beta)}) + \rho_{0j} (1 - \xi_{0i}) - \cos \theta_{0j} \frac{\omega_{0j}^{(\alpha\beta)}}{\omega_{0j}^{(\beta\gamma)}} (1 - K_{0i}^{(\beta\gamma)}) \right], \quad (5.10.34)$$

где  $\theta_{0j}$  – краевой угол смачивания подложки собственным расплавом компонента  $j$ .

Аналогичным образом получим для коэффициента растекания

$$\left( \frac{dK_p}{dx_i^{(\alpha)}} \right)_{T, x_i^{(\alpha)} \rightarrow 0} = \frac{RT}{\omega_{0j}^{(\alpha\beta)}} \left[ \frac{\omega_{0j}^{(\alpha\beta)}}{\omega_{0j}^{(\alpha\gamma)}} (1 - K_{0i}^{(\alpha\gamma)}) - (1 - K_{0i}^{(\alpha\beta)}) + \rho_{0j} (1 - \xi_{0i}) - \frac{\omega_{0j}^{(\alpha\beta)}}{\omega_{0j}^{(\beta\gamma)}} (1 - K_{0i}^{(\beta\gamma)}) \right], (5.10.35)$$

Соотношения (5.10.34) и (5.10.35) упрощаются при принятии выражений для  $v_{0i}^{(\sigma)}$  и  $n_{0i}$ , указанных выше в случае рассмотрения влияния малой добавки на работу адгезии.

Учет межчастичных взаимодействий в фазах приводит к появлению дополнительных слагаемых в выражениях для  $K_{0i}$  и  $\xi_{0i}$  соответственно к изменению производных, рассмотренных выше.

Результаты расчетов по приведенным выше соотношениям приведены в таблице 5.6. Они показывают влияние малых добавок на адгезию сосуществующих фаз, а также на смачивание подложки и растекание жидкости по твердой поверхности.

Таблица 5.6 – Влияние малых добавок на поверхностные и межфазные характеристики  
в бинарных системах ( $\alpha$ -твёрдое,  $\beta$ -жидкость,  $\gamma$ -пар).

№	Компоненты		T, К	мДж/м <sup>2</sup>							$\left(\frac{d(\cos\theta)}{dx_1^{(\alpha)}}\right)_{x_1^{(\alpha)} \rightarrow 0}$
	1 добавка	2 матрица		$\left(\frac{d\sigma^{(\beta\gamma)}}{dx_1^{(\beta)}}\right)_{x_1^{(\beta)} \rightarrow 0}$	$\left(\frac{d\sigma^{(\alpha\gamma)}}{dx_1^{(\alpha)}}\right)_{x_1^{(\alpha)} \rightarrow 0}$	$\left(\frac{d\sigma}{dx_1^{(\alpha)}}\right)_{x_1^{(\alpha)} \rightarrow 0}$	$\left(\frac{dx_1^{(\beta)}}{dx_1^{(\alpha)}}\right)_{x_1^{(\alpha)} \rightarrow 0}$	$\left(\frac{d\sigma}{dx_1^{(\alpha)}}\right)_{x_1^{(\alpha)} \rightarrow 0}$	$\left(\frac{dW}{dx_1^{(\alpha)}}\right)_{x_1^{(\alpha)} \rightarrow 0}$	$\left(\frac{dK_p}{dx_1^{(\alpha)}}\right)_{x_1^{(\alpha)} \rightarrow 0}$	
1	Ni	Co	1765	-125,4	-113,3	9,5	1,0	-128,7	-251,6	5,9	$1,0 \cdot 10^3$
2	Co	Ni	1728	98,9	93,9	-9,4	1,0	96,7	199,9	6,6	-2,0
3	Al	Au	1336	-498,3	-49,4	16,6	1,5	-758,1	-824,1	692,1	0,7
4	Zn	Mo	2893	$-8,1 \cdot 10^3$	$-11,4 \cdot 10^3$	101,8	2,6	$-21,2 \cdot 10^3$	$-32,7 \cdot 10^3$	9,8	6,2
5	Pb	Pt	2042	$-75,6 \cdot 10^3$	$-182,4 \cdot 10^3$	-228,8	1,2	$-148,3 \cdot 10^3$	$-101,9 \cdot 10^3$	-33,9	-11,7
6	Si	W	3673	$-6,2 \cdot 10^3$	$-15,0 \cdot 10^3$	933,7	6,7	$-41,9 \cdot 10^3$	$-57,8 \cdot 10^3$	25,9	13,4
7	Cu	Fe	1812	-1037	1715	-1,1	1,3	-1387,0	-3100	-326,9	-0,1
8	Sn	Ni	1728	$-60,3 \cdot 10^3$	$-193,2 \cdot 10^3$	-38,9	3,4	$-202,3 \cdot 10^3$	$-395,4 \cdot 10^3$	9,1	11,7
9	Al	Ag	1235	-62,7	$-64,1 \cdot 10^3$	28,4	1,4	-88,0	-164,2	-4,5	$0,8 \cdot 10^3$

## Выводы к главе 5

1. Получено дифференциальное уравнение для поверхностного натяжения на границе дисперсной фазы сферической формы и дисперсионной среды при постоянной температуре в бинарной системе, которое может быть проинтегрировано с использованием различных моделей растворов.

2. Выведено уравнение, которое связывает поверхностное натяжение с составом дисперсной частицы сферической формы произвольного (в том числе нанометрового) размера, дисперсионной среды и размера дисперсионной частицы в изотермических условиях. Это уравнение не имеет аналога в теории плоских поверхностей и при переходе к макроскопическому случаю, переходит в уравнение, связывающее температуру и составы сосуществующих фаз.

3. Получено уравнение, связывающие поверхностное натяжение дисперсной частицы, находящейся в матрице, с составом межфазного слоя и сосуществующих фаз, а также размером дисперсной частицы. Это уравнение переходит в известное уравнение изотермы поверхностного натяжения на границе двух растворов для бинарных систем при переходе к макроскопическим размерам.

4. Получено уравнение изотермы поверхностной сегрегации в бинарной системе, позволяющее учесть влияние размера дисперсной фазы, находящейся в матрице, на состав межфазного слоя между сосуществующими фазами.

5. Рассчитаны межфазное натяжение и состав на границе нановыделений и матрицы в зависимости от радиуса наночастиц в системе  $Fe-Cr$  и  $Zr-Nb$ . Установлено уменьшение межфазного натяжения и концентрации хрома и циркония соответственно в системах  $Fe-Cr$  и  $Zr-Nb$ , а также циркония в межфазном слое в системе  $Zr-Nb$  при переходе к малым размерам.

6. Рассчитаны значения поверхностного натяжения, поверхностной концентрации и адсорбции свинца в  $N$ -варианте для жидких наночастиц в зависимости от размера и состава наночастиц в системе  $Pb-Sn$  при  $T = 623$  К. Показано, что с уменьшением размера капли уменьшаются поверхностное натяжение, а также поверхностная концентрация и адсорбция свинца.

7. Новые уравнения изотерм межфазного натяжения для бинарных наносистем, предложенные в работе, позволяют согласованным образом рассчитывать ряд важнейших термодинамических характеристик сферических наночастиц, находящихся в матрице в равновесных условиях, в том числе адсорбцию компонента, работу адгезии, краевой угол смачивания и коэффициент растекания с последовательным учетом наноразмерных эффектов.

8. Предложены и обоснованы новые критерии, позволяющие прогнозировать (предсказывать) характер распределения малой добавки между объемными фазами и межфазным слоем между ними и качественное влияние (повышение, понижение) на межфазное натяжение, адгезию, смачивание и растекание в макроскопическом случае и с учетом наноразмерных эффектов.

## ГЛАВА 6. РАЗМЕРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СОСТАВА ДИСПЕРСНОЙ ЧАСТИЦЫ СФЕРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ, МАТРИЦЫ, МЕЖФАЗНОГО СЛОЯ И МЕЖФАЗНОГО НАТЯЖЕНИЯ ПРИ РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ В БИНАРНОЙ СИСТЕМЕ

### 6.1. Основные соотношения, связывающие состав сосуществующих фаз, температуру и степень дисперсности в бинарной системе

Рассмотрим бинарную систему, состоящую из двух фаз ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) и искривленного межфазного слоя, находящегося между ними в равновесном состоянии. Выберем в качестве переменных молярные доли компонентов в фазах  $x_i^{(\alpha)}$ ,  $x_i^{(\beta)}$ , в межфазном слое  $x_i^{(\sigma)}$ , температуру  $T$ , давления  $P^{(\alpha)}$  и  $P^{(\beta)}$ , а также радиус  $r$ , который является характеристикой степени дисперсности. В качестве разделяющей поверхности выберем поверхность натяжения Гиббса [1]. В соотношениях, которые будут приводиться в дальнейшем, одинарные верхние индексы будут относиться к фазам ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) и межфазному слою ( $\sigma$ ), а одинарные нижние индексы к компонентам ( $i$ ,  $j$ ). Параметр Толмена, который также будет фигурировать во многих соотношениях, определяется в виде  $\delta = r_e - r$ , где  $r$  и  $r_e$  – радиусы поверхности натяжения и эквимолекулярной разделяющей поверхности соответственно.

Для двухфазной системы в равновесном состоянии выполняются условия

$$\Delta g + x_i^{(\alpha)} \frac{\partial g^{(\alpha)}}{\partial x_i^{(\alpha)}} - x_i^{(\beta)} \frac{\partial g^{(\beta)}}{\partial x_i^{(\beta)}} = 0, \quad (6.1.1)$$

$$\Delta g - x_j^{(\alpha)} \frac{\partial g^{(\alpha)}}{\partial x_j^{(\alpha)}} + x_j^{(\beta)} \frac{\partial g^{(\beta)}}{\partial x_j^{(\beta)}} = 0, \quad (6.1.2)$$

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

$g^{(\xi)}$  – молярный термодинамический потенциал фазы  $\xi$  ( $\xi = \alpha, \beta$ ),

$x_i^{(\xi)}$  – концентрация (молярная доля)  $i$ -го компонента в фазе  $\xi$ .

Из (6.1.1) и (6.1.2) с учетом выражения  $\sum_{k=i,j} x_k^{(\xi)} = 1$  получаем

$$\frac{\partial g^{(\alpha)}}{\partial x_i^{(\alpha)}} = \frac{\partial g^{(\beta)}}{\partial x_i^{(\beta)}}, \quad (6.1.3)$$

$$\frac{\partial g^{(\beta)}}{\partial x_i^{(\alpha)}} = \frac{g^{(\beta)} - g^{(\alpha)}}{x_i^{(\beta)} - x_i^{(\alpha)}}. \quad (6.1.4)$$

Эти соотношения показывают, что составы фаз, находящихся в равновесии, лежат на общей касательной к кривым  $g^{(\alpha)}(x_i^{(\alpha)})$  и  $g^{(\beta)}(x_i^{(\beta)})$  (рисунок 6.1).

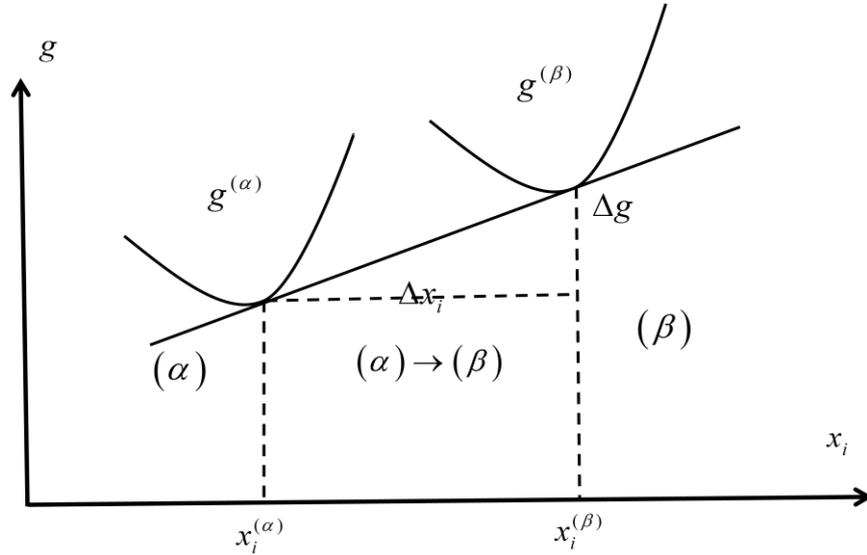


Рисунок 6.1 – Определение состава фаз, находящихся в равновесии

Из условий равновесия двухкомпонентной системы, содержащей две фазы, разделенные искривленной поверхностью, можно получить следующие соотношения [298]

$$\omega_i d\sigma + (s_i^{(\sigma)} - s_i^{(\alpha)}) dT - (v_{i\alpha}^{(\sigma)} - v_i^{(\alpha)}) dP^{(\alpha)} - v_{i\beta}^{(\sigma)} dP^{(\beta)} + x_j^{(\sigma)} g_{jj}^{(\sigma)} dx_j^{(\sigma)} - x_j^{(\alpha)} g_{jj}^{(\alpha)} dx_j^{(\alpha)} = 0, \quad (6.1.5)$$

$$(s_i^{(\beta)} - s_i^{(\alpha)}) dT + v_i^{(\alpha)} dP^{(\alpha)} - v_i^{(\beta)} dP^{(\beta)} = x_j^{(\alpha)} g_{jj}^{(\alpha)} dx_j^{(\alpha)} - x_j^{(\beta)} g_{jj}^{(\beta)} dx_j^{(\beta)}, \quad (6.1.6)$$

$$d(P^{(\alpha)} - P^{(\beta)}) = d\left(\frac{2\sigma}{r}\right), \quad (6.1.7)$$

где фигурируют парциальные значения энтропии ( $s_i$ ), объема ( $v_i$ ), поверхности ( $\omega_i$ ) и частей объема поверхностного слоя ( $v_{i\alpha}^{(\sigma)}$ ,  $v_{i\beta}^{(\sigma)}$ ) на моль для  $i$ -го компонента.

В исходных уравнениях (6.1.5) и (6.1.6) фигурируют вторые производные  $g_{ii}$ , которые сами являются функциями параметров состояния двухкомпонентной

системы. В связи с известными трудностями нахождения статистической суммы раствора часто ограничиваются учетом взаимодействия только ближайших соседей. Воспользуемся этим приближением для рассматриваемых нами фаз  $\alpha$  и  $\beta$  в гетерогенной системе и введем в рассмотрение, как это делается в теории растворов, параметр взаимодействия (или энергия смешения), определяемый через энергии парного взаимодействия частиц  $\varepsilon_{ij}$ ,  $\varepsilon_{ii}$ ,  $\varepsilon_{jj}$  и координационное число  $z$  в виде  $Q = zN_0(2\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{ii} - \varepsilon_{jj})/2$ .

Для поэтапного описания термодинамических свойств фаз обратимся к разложению логарифмов коэффициентов активности компонентов в ряд по степеням  $\xi = Q/RT$  [296].

$$\ln f_i = (\ln f_i)_{\xi=0} + \left( \frac{\partial \ln f_i}{\partial \xi} \right)_{\xi=0} \xi + \dots \quad (6.1.8)$$

Если ограничиться первым членом разложения в (6.1.8) (идеальный раствор), будем иметь для второй производной термодинамического потенциала по молярной доле в бинарной системе  $g_{ij} = RT/(x_i x_j)$ . При удержании в этом разложении члена с первой степенью  $\xi$  (нулевое приближение теории регулярных растворов) получаем  $g_{ij} = RT \left[ (x_i x_j)^{-1} - 2Q/RT \right]$ .

Соотношения (6.1.5) и (6.1.6) можно использовать при различных физических условиях (например, постоянство температуры, состава одной из фаз и т.д.). Для установления влияния размерного фактора на состав дисперсной частицы (фаза  $\alpha$ ) и матрицы (фаза  $\beta$ ) воспользуемся условиями постоянства давления в массивной (внешней) фазе ( $P^{(\beta)} = const$ ) и радиуса поверхности натяжения ( $r_0 = const$ ). Отметим, что условие постоянства давления широко используются в теории бинарных систем, состоящих только из конденсированных фаз макроскопического размера. На состояние таких систем давление практически не оказывает влияние (за исключением области высоких давлений) [318]. Обратим также внимание на частое использование в термодинамике дисперсных систем условия, соответствующего постоянным, но конечным значениям радиуса кривизны [1].

В случае перехода к однокомпонентным системам из (6.1.5), (6.1.6) и (6.1.7)

следуют выражения для  $\sigma(r)$  и  $T(r)$  [206, 208, 299]. В рамках модели раствора, соответствующего учету второго слагаемого в (6.1.8), которое наиболее часто используется при рассмотрении твердых растворов, содержащих наноразмерные выделения второй фазы [147], будем иметь

$$(s_{0i}^{(\beta)} - s_{0i}^{(\alpha)})dT + \frac{2v_{0i}^{(\alpha)}}{r}d\sigma = D(RT \ln x_i^{(\beta)} / x_i^{(\alpha)}) + 2Q^{(\alpha)}(1 - x_i^{(\alpha)})dx_i^{(\alpha)} - 2Q^{(\beta)}(1 - x_i^{(\beta)})dx_i^{(\beta)}, \quad (6.1.9)$$

$$(s_{0j}^{(\beta)} - s_{0j}^{(\alpha)})dT + \frac{2v_{0j}^{(\alpha)}}{r}d\sigma = D(RT \ln x_j^{(\beta)} / x_j^{(\alpha)}) + 2Q^{(\alpha)}(1 - x_j^{(\alpha)})dx_j^{(\alpha)} - 2Q^{(\beta)}(1 - x_j^{(\beta)})dx_j^{(\beta)}, \quad (6.1.10)$$

где буква « $D$ » использована (следуя Гиббсу) для обозначения постоянства температуры при дифференцировании первых слагаемых [299]. При получении (6.1.9) и (6.1.10) использовано условие независимости от давления параметра  $Q$ , что принимается также часто при описании фазовых равновесиях (в том числе в рамках подхода GALPHAD) [191,304].

Следующую систему из двух уравнений можно получить с использованием исходных соотношений (6.1.5), (6.1.6) и (6.1.7). Для этого предварительно преобразуем первые множители в правой части соотношения (6.1.5). В случае, когда поверхность имеет сферическую форму, можно получить для однокомпонентной системы [206]

$$v_{0i}^{(\sigma)} / v_{0i}^{(\beta)} = \rho_{0i(v)} + \xi_{0i} g_{0i}, \quad (6.1.11)$$

$$\rho_{0i(s)} = \rho_{0i(v)} + \xi_{0i} v_{0i}^{(\beta)} g_{0i} - \frac{\omega_{0i}}{s_{0i}^{(\beta)} - s_{0i}^{(\alpha)}} \left( \frac{d\sigma_{0i}}{dT} \right)_{P^{(\beta)}}, \quad (6.1.12)$$

где  $\rho_{0i(v)} = (v_{0i}^{(\sigma)} - v_{0i}^{(\alpha)}) / (v_{0i}^{(\beta)} - v_{0i}^{(\alpha)})$ ,

$$\rho_{0i(s)} = (s_{0i}^{(\sigma)} - s_{0i}^{(\alpha)}) / (s_{0i}^{(\beta)} - s_{0i}^{(\alpha)}),$$

$$\xi_{0i} = \delta_{0i} \omega_{0i} / v_{0i}^{(\beta)}, \quad g_{0i} = 1 + \frac{\delta_{0i}}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta_{0i}^2}{r^2}.$$

В макроскопической системе, как показано в [1], учет условий равновесия плоского поверхностного слоя с прилегающими фазами равносильен выбору эквивалентной молекулярной разделяющей поверхности ( $r = r_e$ ). В таком случае  $\delta = r_e - r = r_e - r_e = 0$  и из (6.1.12) следует

$$\omega_{0i\infty} \frac{d\sigma_{0i\infty}}{dT} = (s_{0i\infty}^{(\beta)} - s_{0i\infty}^{(\alpha)}) \frac{v_{0i\infty}^{(\sigma)} - v_{0i\infty}^{(\alpha)}}{v_{0i\infty}^{(\beta)} - v_{0i\infty}^{(\alpha)}} - (s_{0i\infty}^{(\sigma)} - s_{0i\infty}^{(\alpha)}), \quad (6.1.13)$$

которое было получено в [1] (индекс « $\infty$ » указывает на условие  $r = \infty$ ).

Соотношения (6.1.11), (6.1.12) и (6.1.13) могут быть записаны аналогичным образом через характеристики, относящиеся к  $j$ -му компоненту.

С учетом изложенного выше в случае разложения  $\ln f_i$  до члена с первой степенью  $\xi = Q/RT$  (т.е. для регулярных растворов), будем иметь

$$\begin{aligned} \omega_{0i} d\sigma = D \left\{ RT \left[ \ln \left( x_i^{(\sigma)} / x_i^{(\alpha)} \right) - \tilde{\rho}_{0i}(r) \ln \left( x_i^{(\beta)} / x_i^{(\alpha)} \right) \right] \right\} + \\ + 2 \left[ Q^{(\sigma)}(r) x_j^{(\sigma)} dx_j^{(\sigma)} - [1 - \tilde{\rho}_{0i}(r)] Q^{(\alpha)} x_j^{(\alpha)} dx_j^{(\alpha)} - Q^{(\beta)}(r) x_j^{(\beta)} dx_j^{(\beta)} \right], \end{aligned} \quad (6.1.14)$$

$$\begin{aligned} \omega_{0j} d\sigma = D \left\{ RT \left[ \ln \left( x_j^{(\sigma)} / x_j^{(\alpha)} \right) - \tilde{\rho}_{0j}(r) \ln \left( x_j^{(\beta)} / x_j^{(\alpha)} \right) \right] \right\} + \\ + 2 \left[ Q^{(\sigma)}(r) x_i^{(\sigma)} dx_i^{(\sigma)} - [1 - \tilde{\rho}_{0j}(r)] Q^{(\alpha)} x_i^{(\alpha)} dx_i^{(\alpha)} - Q^{(\beta)}(r) x_i^{(\beta)} dx_i^{(\beta)} \right], \end{aligned} \quad (6.1.15)$$

где

$$\tilde{\rho}_{0i}(r) = \rho_{0i(v)} + \xi_{0i} v_{0i}^{(\beta)} g_{0i}, \quad (6.1.16)$$

$$\tilde{\rho}_{0j}(r) = \rho_{0j(v)} + \xi_{0j} v_{0j}^{(\beta)} g_{0j}, \quad (6.1.17)$$

Соотношения (6.1.9), (6.1.10), (6.1.14), (6.1.15) являются основными уравнениями в дифференциальной форме, связывающими составы сосуществующих фаз  $x_i^{(\alpha)}$ ,  $x_i^{(\beta)}$ , поверхностного слоя  $x_i^{(\sigma)}$  и межфазное натяжение  $\sigma$  для бинарной системы с заданной степенью дисперсности при температуре  $T$  и условии  $P^{(\beta)} = const$  в равновесных условиях. Отметим, что при  $Q^{(\alpha)} = Q^{(\beta)} = Q^{(\sigma)} = 0$  эти уравнения описывают соотношения между указанными величинами в приближении идеальных растворов.

В термодинамических расчетах поверхностного натяжения и адсорбции компонентов на плоской поверхности в макроскопических системах достаточно широко пользуются моделью жесткого поверхностного слоя [1,8,12]. В рамках такой модели предполагается поверхностный слой абсолютно жестким и обладающим бесконечно условным модулем упругости  $\left( E \equiv \omega \left( \frac{\partial \sigma}{\partial \omega} \right)_{T,P,x_1,\dots,x_{n-1}} = \infty \right)$  [1].

В таком случае  $\omega_i \approx \omega_{0i}$  и можно предполагать также, что  $v_i^{(\sigma)} \approx v_{0i}^{(\sigma)}$ .

В литературе имеются многочисленные свидетельства о том, что использование уравнения для поверхностного натяжения бинарных растворов, которое вы-

водится в рамках такой модели, дает хорошее согласие с экспериментальными данными [8, 12].

## 6.2. Размерная зависимость состава дисперсной частицы и матрицы в бинарной системе

Соотношения (6.1.9), (6.1.10), (6.1.14), (6.1.15) составлены в форме, которая удобна для их интегрирования. Предварительного обсуждения требует зависимость скачка энтропии чистых компонентов от температуры при фазовом переходе  $\Delta s_{0i}^{(\alpha \rightarrow \beta)} = s_{0i}^{(\beta)} - s_{0i}^{(\alpha)}$  и  $\Delta s_{0j}^{(\alpha \rightarrow \beta)} = s_{0j}^{(\beta)} - s_{0j}^{(\alpha)}$  в (6.1.9) и (6.1.10). При расчете параметров фазового равновесия, в том числе расчете диаграмм состояния по методике GALPHAD [191, 291, 304], для температур выше температуре Дебая, допускается независимость скачка энтропии от температуры. После интегрирования (6.1.9) и (6.1.10), будем иметь следующую систему уравнений из четырех уравнений

$$\frac{2\nu_{0i}^{(\alpha)}(r)}{r} [\sigma - \bar{\sigma}_{0i}(r)] = [\bar{s}_{0i}^{(\beta)}(r) - \bar{s}_{0i}^{(\alpha)}(r)] [\bar{T}_{0i}(r) - T] + RT \ln \frac{x_i^{(\beta)}}{x_i^{(\alpha)}} + Q^{(\beta)}(r)(1 - x_i^{(\beta)})^2 - Q^{(\alpha)}(r)(1 - x_i^{(\alpha)})^2, \quad (6.2.1)$$

$$\frac{2\nu_{0j}^{(\alpha)}(r)}{r} [\sigma - \bar{\sigma}_{0j}(r)] = [\bar{s}_{0j}^{(\beta)}(r) - \bar{s}_{0j}^{(\alpha)}(r)] [\bar{T}_{0j}(r) - T] + RT \ln \frac{1 - x_i^{(\beta)}}{1 - x_i^{(\alpha)}} + Q^{(\beta)}(r)(x_i^{(\beta)})^2 - Q^{(\alpha)}(r)(x_i^{(\alpha)})^2, \quad (6.2.2)$$

$$\bar{\omega}_{0i}(r) [\sigma - \sigma_{0i}(T, r)] = RT \left[ \ln \frac{x_i^{(\sigma)}}{x_i^{(\alpha)}} - \tilde{\rho}_{0i}(r) \ln \frac{x_i^{(\beta)}}{x_i^{(\alpha)}} \right] + Q^{(\sigma)}(r)(1 - x_i^{(\sigma)})^2 - [1 - \tilde{\rho}_{0i}(r)] Q^{(\alpha)}(r)(1 - x_i^{(\alpha)})^2 - \tilde{\rho}_{0i}(r) Q^{(\beta)}(r)(1 - x_i^{(\beta)})^2, \quad (6.2.3)$$

$$\bar{\omega}_{0j}(r) [\sigma - \sigma_{0j}(T, r)] = RT \left[ \ln \frac{1 - x_i^{(\sigma)}}{1 - x_i^{(\alpha)}} - \tilde{\rho}_{0j}(r) \ln \frac{1 - x_i^{(\beta)}}{1 - x_i^{(\alpha)}} \right] + Q^{(\sigma)}(r)(x_i^{(\sigma)})^2 - [1 - \tilde{\rho}_{0j}(r)] Q^{(\alpha)}(r)(x_i^{(\alpha)})^2 - \tilde{\rho}_{0j}(r) Q^{(\beta)}(r)(x_i^{(\beta)})^2, \quad (6.2.4)$$

где

$$\sigma_{0i}(T, r) = \bar{\sigma}_{0i}(r) + \left( \frac{d\sigma_{0i}(r)}{dT} \right)_{P^{(\beta)}} \cdot [T - \bar{T}_{0i}(r)], \quad (6.2.5)$$

$$\sigma_{0j}(T, r) = \bar{\sigma}_{0j}(r) + \left( \frac{d\sigma_{0j}(r)}{dT} \right)_{P^{(\beta)}} \cdot [T - \bar{T}_{0j}(r)]. \quad (6.2.6)$$

Величины, отмеченные верхней чертой в этих соотношениях, относятся к соответствующим температурам равновесия.

Соотношения (6.2.1) и (6.2.2) при  $r \rightarrow \infty$  переходят в уравнения, которые связывают составы двух сосуществующих фаз в бинарной системе в макроскопическом случае в зависимости от температуры. Справедливо также утверждение о том, что при  $r \rightarrow \infty$  при заданных составах объемных фаз, эти уравнения определяют соответствующие температуры равновесия.

При  $r \rightarrow \infty$  из (6.2.3) и (6.2.4) следуют

$$\begin{aligned} [\sigma_{\infty} - \sigma_{0i\infty}(T)] \bar{\omega}_{0i\infty} = RT \left[ \ln \frac{x_{i\infty}^{(\sigma)} \left( \frac{x_{i\infty}^{(\alpha)}}{x_{i\infty}^{(\beta)}} \right)^{\rho_{0i\infty}}}{x_{i\infty}^{(\alpha)} \left( \frac{x_{i\infty}^{(\beta)}}{x_{i\infty}^{(\alpha)}} \right)^{\rho_{0i\infty}}} \right] + Q_{\infty}^{(\sigma)} (1 - x_{i\infty}^{(\sigma)})^2 - \\ - [1 - \rho_{0i}] Q_{\infty}^{(\alpha)} (1 - x_{i\infty}^{(\alpha)})^2 - \rho_{0i} Q_{\infty}^{(\beta)} (1 - x_{i\infty}^{(\beta)})^2, \end{aligned} \quad (6.2.7)$$

$$\begin{aligned} [\sigma_{\infty} - \sigma_{0j\infty}(T)] \bar{\omega}_{0j\infty} = RT \left[ \ln \frac{1 - x_{i\infty}^{(\sigma)} \left( \frac{1 - x_{i\infty}^{(\alpha)}}{1 - x_{i\infty}^{(\beta)}} \right)^{\rho_{0i\infty}}}{1 - x_{i\infty}^{(\alpha)} \left( \frac{1 - x_{i\infty}^{(\beta)}}{1 - x_{i\infty}^{(\alpha)}} \right)^{\rho_{0i\infty}}} \right] + Q_{\infty}^{(\sigma)} (x_{i\infty}^{(\sigma)})^2 - \\ - [1 - \rho_{0i\infty}] Q_{\infty}^{(\alpha)} (x_{i\infty}^{(\alpha)})^2 - \rho_{0i} Q_{\infty}^{(\beta)} (x_{i\infty}^{(\beta)})^2, \end{aligned} \quad (6.2.8)$$

где

$$\sigma_{0i\infty}(T) = \bar{\sigma}_{0i\infty} + \frac{d\sigma_{0i\infty}}{dT} \cdot (T - T_{0i\infty}), \quad (6.2.9)$$

$$\sigma_{0j\infty}(T) = \bar{\sigma}_{0j\infty} + \frac{d\sigma_{0j\infty}}{dT} \cdot (T - T_{0j\infty}), \quad (6.2.10)$$

$$\rho_{0i\infty} = (v_{0i\infty}^{(\sigma)} - v_{0i\infty}^{(\alpha)}) / (v_{0i\infty}^{(\beta)} - v_{0i\infty}^{(\alpha)}), \quad (6.2.11)$$

$$\rho_{0j\infty} = (v_{0j\infty}^{(\sigma)} - v_{0j\infty}^{(\alpha)}) / (v_{0j\infty}^{(\beta)} - v_{0j\infty}^{(\alpha)}). \quad (6.2.12)$$

Для системы жидкость ( $\alpha$ )-пар ( $\beta$ ), состоящей из двух компонентов,  $v_{0i\infty}^{(\alpha)} \ll v_{0i\infty}^{(\beta)} \gg v_{0i\infty}^{(\sigma)}$ ,  $v_{0j\infty}^{(\alpha)} \ll v_{0j\infty}^{(\beta)} \gg v_{0j\infty}^{(\sigma)}$ ,  $\rho_{0i\infty} = \rho_{0j\infty} \approx 0$ , и (6.2.7) и (6.2.8) переходят соответственно в известные уравнения [8]

$$\sigma_{\infty} = \sigma_{0i\infty} + \frac{RT}{\omega_{0i\infty}} \ln \left[ \frac{x_{i\infty}^{(\sigma)}}{x_{i\infty}^{(\alpha)}} + \beta^{(\sigma)} (1 - x_{i\infty}^{(\sigma)})^2 - \beta^{(\alpha)} (1 - x_{i\infty}^{(\alpha)})^2 \right], \quad (6.2.13)$$

$$\sigma_{\infty} = \sigma_{0j\infty} + \frac{RT}{\omega_{0j\infty}} \ln \left[ \frac{x_{j\infty}^{(\sigma)}}{x_{j\infty}^{(\alpha)}} + \beta^{(\sigma)} (1 - x_{j\infty}^{(\sigma)})^2 - \beta^{(\alpha)} (1 - x_{j\infty}^{(\alpha)})^2 \right], \quad (6.2.14)$$

где  $\beta^{(\sigma)} = Q^{(\sigma)}/RT$ ,  $\beta^{(\alpha)} = Q^{(\alpha)}/RT$ .

Из исходных соотношений (6.1.5), (6.1.6) и (6.1.7), можно получить также следующую систему уравнений

$$\sigma = \sigma_{0i}(T, r) + \frac{RT}{\bar{\omega}_{0i}(r)} \left[ 1 + \frac{2\bar{v}_{0i}^{(\alpha)}(r)}{r\bar{\omega}_{0i}(r)} \tilde{\rho}_{0i}(r) \right]^{-1} \left[ \ln \frac{x_i^{(\sigma)}}{x_i^{(\alpha)}} + \beta^{(\sigma)}(1-x_i^{(\sigma)})^2 - \beta^{(\alpha)}(1-x_i^{(\alpha)})^2 \right], \quad (6.2.15)$$

$$\sigma = \sigma_{0j}(T, r) + \frac{RT}{\bar{\omega}_{0j}(r)} \left[ 1 + \frac{2\bar{v}_{0j}^{(\alpha)}(r)}{r\bar{\omega}_{0j}(r)} \tilde{\rho}_{0j}(r) \right]^{-1} \left[ \ln \frac{1-x_i^{(\sigma)}}{1-x_i^{(\alpha)}} + \beta^{(\sigma)}(x_i^{(\sigma)})^2 - \beta^{(\alpha)}(x_i^{(\alpha)})^2 \right]. \quad (6.2.16)$$

Еще одну систему из двух уравнений, связывающих параметры состояния сосуществующих фаз, можно получить после интегрирования дифференциальных уравнений (6.1.18-6.1.21). В результате будем иметь соотношения

$$\bar{\omega}_{0i}(r) [\sigma - \sigma_{0i}(T, r)] = RT \left\{ \left[ \ln \frac{x_i^{(\sigma)}(r)}{(x_i^{(\alpha)})^{\tilde{\rho}_{0i}(r)} (x_i^{(\beta)})^{\tilde{\rho}_{0i}(r)}} \right] + \ln \left[ \frac{f_i^{(\sigma)}(r)}{f_i^{(\alpha)}(r)} \right] - \tilde{\rho}_{0i}(r) \ln \left[ \frac{f_i^{(\beta)}(r)}{f_i^{(\alpha)}(r)} \right] \right\}, \quad (6.2.17)$$

$$\bar{\omega}_{0j}(r) [\sigma - \sigma_{0j}(T, r)] = RT \left\{ \left[ \ln \frac{x_j^{(\sigma)}(r)}{(x_j^{(\alpha)})^{\tilde{\rho}_{0j}(r)} (x_j^{(\beta)})^{\tilde{\rho}_{0j}(r)}} \right] + \ln \left[ \frac{f_j^{(\sigma)}(r)}{f_j^{(\alpha)}(r)} \right] - \tilde{\rho}_{0j}(r) \ln \left[ \frac{f_j^{(\beta)}(r)}{f_j^{(\alpha)}(r)} \right] \right\}, \quad (6.2.18)$$

где  $\tilde{\rho}_{0i}(r) = 1 - \tilde{\rho}_{0i}(r)$ ,

$\tilde{\rho}_{0j}(r) = 1 - \tilde{\rho}_{0j}(r)$ .

Эти же уравнения можно записать через активности компонентов в соответствующих фазах  $(a_k^{(\xi)} = a_k^{(\xi)} x_k^{(\xi)}, \xi = \alpha, \beta, \sigma, k = i, j)$ . Таким же образом можно получить еще два соотношения после интегрирования (6.1.18) и (6.1.19).

### 6.3. Размерная зависимость состава твердой наночастицы сферической формы и жидкой матрицы при разных температурах в бинарной системе *Mo-Ru*

#### 6.3.1. Индивидуальные характеристики компонентов и параметра квазихимического взаимодействия в фазах

Проведем расчеты по влиянию размерных эффектов на состав сосуществующих в равновесных условиях объемных фаз и поверхностного слоя между ними, а также межфазное натяжение в бинарных системах. Для проведения таких

расчетов обратимся к сплавам бинарной системы  $Mo-Ru$ , где имеются твердые растворы с ОЦК структурой на основе  $Mo$  (фаза  $\beta$ ) и с ГПУ структурой на основе  $Ru$  (фаза  $\varepsilon$ ) [319]. При низких температурах (ниже 2268 K, 2218 K по данным [319] и [320] соответственно) в равновесии находятся твердые фазы  $\beta$  и  $\varepsilon$ . При более высоких температурах в равновесии находятся соответственно фаза  $\beta$  и жидкость, а также  $\varepsilon$  и жидкость.

Индивидуальные характеристики компонентов и параметра квазихимического взаимодействия в фазах в случаях равновесия в макроскопическом случае для системы  $Mo-Ru$  приведены в таблице 6.1. При этом параметры равновесия для чистых компонентов ( $Mo$ ,  $Ru$ ) в стабильных и нестабильных модификациях брались из работы [304]. К ним относятся данные по температурам и энтропиям (теплотам) плавления чистых компонентов.

Использование таких данных (называемых параметрами устойчивости решеток элементов) совместно с данными об энергии смещения (параметры квазихимического взаимодействия) компонентов, позволило успешно определить всю фазовую диаграмму и термодинамические свойства многих двух- и трехкомпонентных систем, содержащих тугоплавкие металлы [304]. Для определения молярных объемов компонентов в нестабильных модификациях  $\bar{v}_{0i\infty}^{(\varepsilon)}$  и  $\bar{v}_{0j\infty}^{(\beta)}$  использовались аналогичные данные в случаях стабильной модификации и коэффициентов упаковок ( $\eta = 0,68$  для  $Mo$ ,  $\eta = 0,74$  для  $Ru$ ).

Для межфазного натяжения твердых металлов на плоской границе со своим расплавом при температуре плавления можно использовать соотношения, полученные в ряде работ [8, 235, 247, 249, 281, 321]. Данные для  $Mo$  и  $Ru$ , приведенные в таблице 6.1, взяты из [321]. Для нахождения значений температурного коэффициента межфазного натяжения  $\frac{d\sigma^{(\beta ж)}}{dT}$  использовано соотношение из [235].

Молярные площади рассчитывались с использованием соотношения, связывающего их с молярным объемом в межфазном слое [1], которые в свою очередь, рассчитывались по значениям молярных объемов чистых компонентов [1].

Параметр Толмена для плоской поверхности твердое тело – жидкость рас-

считывался, следуя [218, 235]. Значения  $r_{0\infty}^{(\varepsilon)}$ ,  $r_{0\infty}^{(\beta)}$  и  $r_{0\infty}^{(\text{ж})}$  находились с использованием соотношения для расчета координаты минимума потенциала парного взаимодействия через молярный объем [322]. Величины  $\Delta\delta_{0i\infty}^{(\beta\text{ж})}$  и  $\Delta\delta_{0i\infty}^{(\varepsilon\text{ж})}$  рассчитывались, пользуясь соотношениями, полученными в работах [217, 298].

Таблица 6.1 – Входные данные для расчета состава сосуществующих фаз ( $\beta$ -ж), поверхностного слоя между ними и межфазного натяжения в макроскопическом случае и с учетом наноразмерных эффектов в бинарной системе *Mo-Ru*

№	Компоненты	
	<i>Mo</i> (индекс <i>i</i> )	<i>Ru</i> (индекс <i>j</i> )
1	$\bar{T}_{0i\infty}^{(\beta)} = 2900\text{K}$ [304]	$\bar{T}_{0j\infty}^{(\beta)} = 1420\text{K}$ [304]
2	$\bar{S}_{0i\infty}^{(\text{ж})} - \bar{S}_{0i\infty}^{(\beta)} = 8,3682 \cdot 10^7 \frac{\text{эрг}}{\text{моль} \cdot \text{K}}$ [304]	$\bar{S}_{0j\infty}^{(\text{ж})} - \bar{S}_{0j\infty}^{(\beta)} = 11,715 \cdot 10^7 \frac{\text{эрг}}{\text{моль} \cdot \text{K}}$ [304]
3	$\bar{V}_{0i\infty}^{(\beta)} = 9,40 \text{ см}^3 / \text{моль}$ [321]	$\bar{V}_{0j\infty}^{(\beta)} = 9,03 \text{ см}^3 / \text{моль}$ [321]
4	$\bar{\sigma}_{0i\infty}^{(\beta\text{ж})} = 464,5 \text{ мДж} / \text{м}^2$ [321]	$\bar{\sigma}_{0j\infty}^{(\beta\text{ж})} = 289,4 \text{ мДж} / \text{м}^2$ [321]
5	$\left( \frac{d\sigma_{0i\infty}^{(\beta\text{ж})}}{dT} \right)_{P^{(\beta)}} = 0,0303 \frac{\text{мДж}}{\text{м}^2 \text{K}}$ [235]	$\left( \frac{d\sigma_{0j\infty}^{(\beta\text{ж})}}{dT} \right)_{P^{(\beta)}} = 0,0476 \frac{\text{мДж}}{\text{м}^2 \text{K}}$ [235]
6	$\bar{v}_{0i\infty}^{(\text{ж})} = 10,30 \text{ см}^3 / \text{моль}$ [321]	$\bar{v}_{0j\infty}^{(\text{ж})} = 9,71 \text{ см}^3 / \text{моль}$ [321]
7	$\bar{\omega}_{0i\infty}^{(\beta\text{ж})} = 19,62 \text{ см}^2 / \text{моль}$	$\bar{\omega}_{0j\infty}^{(\beta\text{ж})} = 19,89 \text{ см}^2 / \text{моль}$
8	$\alpha_{0i\infty} = \frac{50}{3} \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [322]	$\alpha_{0j\infty} = \frac{55}{3} \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [281]
9	$\delta_{0i\infty}^{(\beta\text{ж})} = 0,0276 \cdot 10^{-7} \text{ см}$	$\delta_{0j\infty}^{(\beta\text{ж})} = 0,0274 \cdot 10^{-7} \text{ см}$
10	$\Delta\delta_{0i\infty}^{(\beta\text{ж})} = 0,0340 \cdot 10^{-7} \text{ см}$	$\Delta\delta_{0j\infty}^{(\beta\text{ж})} = 0,0364 \cdot 10^{-7} \text{ см}$
11	$\tilde{\delta}_{0i\infty}^{(\beta\text{ж})} = 0,0616 \cdot 10^{-7} \text{ см}$	$\tilde{\delta}_{0j\infty}^{(\beta\text{ж})} = 0,06396 \cdot 10^{-7} \text{ см}$
12	$r_{0\infty}^{(\beta)} = 0,2706 \cdot 10^{-7} \text{ см}$ , $r_{0\infty}^{(\text{ж})} = 0,2757 \cdot 10^{-7} \text{ см}$	
13	$Q_{\infty}^{(\beta)} = -23937 \cdot 10^7 \text{ эрг} / \text{моль}$ , [304], $Q_{\infty}^{(\text{ж})} = -23690 \cdot 10^7 \text{ эрг} / \text{моль}$ [304]	

Отметим, что приведенные выше положительные значения коэффициентов  $\frac{d\sigma_{oi\infty}}{dT}$  и  $\frac{d\sigma_{oj\infty}}{dT}$  на плоских границах твердое тело – жидкость ( $\beta$ -ж,  $\varepsilon$ -ж) не противоречат термодинамике поверхности. В соответствии с формулой (6.1.13) они могут иметь любой знак. Аналогичные результаты (т.е.  $\frac{d\sigma_{oi}^{(тж)}}{dT} > 0$ ) получены в рамках термодинамического подобия при описании фазовых равновесий кристалл – жидкость [220]. При высоких температурах эта производная, как и на границе жидкость – пар [1], отрицательна вследствие возрастания амплитуды атомных колебаний с ростом температуры.

Значения параметра квазихимического взаимодействия в межфазном слое  $Q_\infty$  можно рассчитывать по методике [8]. Наши расчеты показали, что этот параметр близок к среднему значению такой величины для сосуществующих растворов.

Размерные зависимости индивидуальных характеристик чистых компонентов, фигурирующих в расчетных формулах (6.1), находились с использованием соотношений, полученных нами, которые приведены в главах 3 и 4. Размерные зависимости параметра квазихимического взаимодействия в фазах, рассчитывались с использованием соотношения (5.4.9). В качестве примера на рисунке 6.1 приведены результаты расчетов размерной зависимости параметра для твердого раствора с ОЦК решеткой  $Q^{(\beta)}(r)$ .

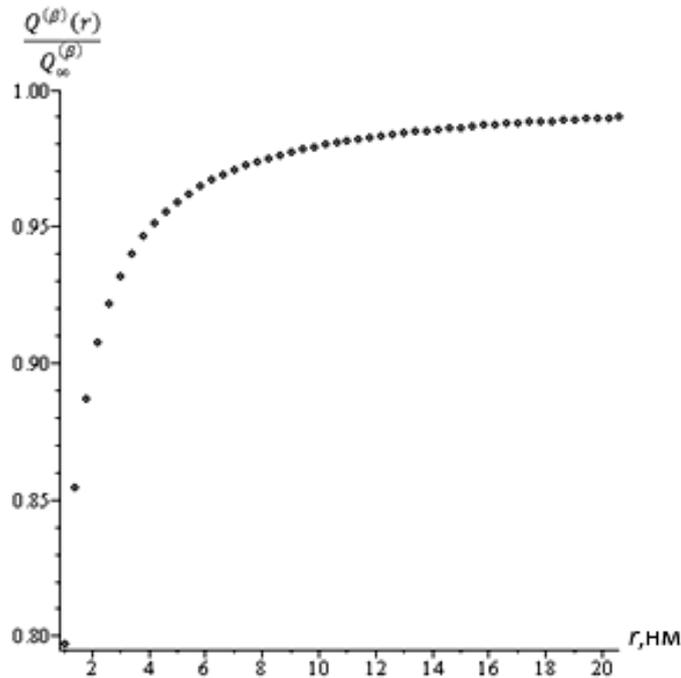


Рисунок 6.1 – Размерная зависимость безразмерного параметра квазихимического взаимодействия в твердом растворе с ОЦК структурой в системе *Mo-Ru*

### 6.3.2. Размерная зависимость состава сферической наночастицы с ОЦК структурой и жидкой матрицы при разных температурах в бинарной системе *Mo-Ru*

Проведем расчет состава сосуществующих фаз в бинарной системе *Mo-Ru* с использованием соотношений, приведенных в пункте 6.2 и входных данных из таблицы 6.1. В начале рассмотрим случай, когда твердый раствор с ОЦК структурой (фаза  $\beta$ ) сосуществует по плоской поверхности ( $r = \infty$ ) с жидким раствором (фаза  $\beta$ ) в равновесном состоянии при разных температурах. При этом в качестве первого этапа, ограничимся первым членом в соотношении (6.1.8) (приближение идеальных растворов). После выполнения таких расчетов перейдем к учету размерных эффектов ( $r \neq \infty$ ).

В таблице 6.2 приведены результаты таких расчетов для макроскопического случая ( $r = \infty$ ) и при радиусах поверхности натяжения наночастицы 15 нм, 10 нм, 5 нм и 2 нм. Там же указаны вычисленные значения температуры равновесия в за-

висимости от радиуса частицы. При уменьшении температуры от температуры плавления молибдена концентрация рутения возрастает в жидкой фазе и твердом растворе с ОЦК структурой (фаза  $\beta$ ), которые разделены плоским межфазным слоем.

При всех температурах концентрация рутения в жидкости больше по сравнению с концентрацией в твердой фазе ( $x_{Ru\infty}^{(ж)} > x_{Ru\infty}^{(\beta)}$ ). Такое соотношение концентраций согласуется с имеющимися экспериментальными данными в той области температур, где могут сосуществовать эти растворы в равновесии. В этой области имеет место достаточно хорошее количественное согласие с опытными данными. Так, при температуре  $T = 2400$  К, вычисленные значения концентрации рутения в твердой и жидкой фазах составляют соответственно  $x_{Ru\infty}^{(\beta)(p)} = 0,196$ ,  $x_{Ru\infty}^{(ж)(p)} = 0,348$  и они близки к экспериментальным данным  $x_{Ru\infty}^{(\beta)(э)} = 0,200$  и  $x_{Ru\infty}^{(ж)(э)} = 0,310$ . Аналогичные данные при  $T = 2300$  К, полученные расчетным путем, составляют  $x_{Ru\infty}^{(\beta)(p)} = 0,244$ ,  $x_{Ru\infty}^{(ж)(p)} = 0,419$ , и они также достаточно близки к опытным значениям  $x_{Ru\infty}^{(\beta)(э)} = 0,260$ ,  $x_{Ru\infty}^{(ж)(э)} = 0,384$ .

При диспергировании твердого раствора с ОЦК структурой в жидкой фазе на монодисперсные частицы сферической формы изменяются составы сосуществующих фаз и температура равновесия (таблица 6.3). Если поддерживать температуру постоянной ( $T = const$ ), то с уменьшением радиуса поверхности натяжения твердой наночастицы концентрация рутения в дисперсной частице и матрице понижается по сравнению с макроскопическим случаем. С увеличением степени диспергирования сохраняется тенденция уменьшения концентрации рутения. Таким образом можно утверждать, что при  $x_i^{(\beta)} < x_i^{(ж)}$  выполняются неравенства  $\left(\frac{dx_i^{(\beta)}}{dr}\right)_{T,P^{(ж)}} > 0$ ,  $\left(\frac{dx_i^{(ж)}}{dr}\right)_{T,P^{(ж)}} > 0$  или  $\left(\frac{dx_j^{(\beta)}}{dr}\right)_{T,P^{(ж)}} < 0$ ,  $\left(\frac{dx_j^{(ж)}}{dr}\right)_{T,P^{(\beta)}} < 0$  (напомним, что  $x_i^{(\xi)} + x_j^{(\xi)} = 1$ ,  $\xi = \beta, ж$ ).

Такой вывод следует также из приведенных выше расчетных формул и согласуется с правилом, сформулированным в [1] на основе качественного анализа

фундаментальных уравнений термодинамики дисперсных систем.

Из расчетов в принятом приближении ( $Q = 0$ ) 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. При переходе к более малым размерам в изотермических условиях наблюдается сближение состава наночастицы и матрицы.

Результаты расчетов температуры равновесия и состава сосуществующих фаз в макроскопическом случае, приведенные в таблице 6.9, получены с использованием значений параметра  $Q_{\infty}$ , которые достаточно успешно позволяют теоретически строить фазовые диаграммы состояния бинарных металлических систем [304]. Согласно этим данным для твердых растворов с ОЦК решеткой и жидких растворов в системе *Mo-Ru* имеют место значения  $Q_{\infty}^{(\beta)} = -23,937$  кДж/моль,  $Q_{\infty}^{(\text{ж})} = -23,690$  кДж/моль. Для жидкого состояния этот параметр определяется электронной составляющей (теплотой образования сплава для переходных металлов) которая является отрицательной величиной ( $Q_{\infty(\text{эл})}^{(\text{ж})} = -25,104$  кДж/моль), и составляющей, связанной с внутренним давлением (параметр растворимости,  $Q_{\infty(\text{р})}^{(\text{ж})} = 1,414$  кДж/моль).

Таблица 6.2 – Размерная зависимость состава твердой наночастицы сферической формы с ОЦК структурой ( $x_{Ru}^{(nano)}$ ) и жидкой матрицы макроскопического размера ( $x_{Ru}^{(matr)}$ ) и температуры их равновесия ( $T$ ) в системе *Mo-Ru*

$T, K$	$x_2^{(\beta)} = x_{Ru}^{(nano)}, \text{ ат. \%}$					$x_2^{(ж)} = x_{Ru}^{(matr)}, \text{ ат. \%}$				
	$r, \text{ нм}$									
	$\infty$	15	10	5	2	$\infty$	15	10	5	2
2900	0		-	-	-	0	-	-	-	-
2830,43	-	0	-	-	-	-	0	-	-	-
2800	3,40	1,04	-	-	-	6,81	2,11	-	-	-
2795,65	-	-	0	-	-	-	-	0	-	-
2700	7,03	4,07	3,39	-	-	13,71	9,11	6,74	-	-
2691,24	-	-	-	0	-	-	-	-	0	-
2600	10,91	8,42	7,17	3,37	-	20,68	16,19	13,88	6,67	-
2500	15,07	12,52	11,23	7,32	-	27,71	23,36	21,11	14,08	-
2400	19,56	16,93	15,60	11,58	-	34,78	30,58	28,41	21,59	-
2378,23	-	-	-	-	0	-	-	-	-	0
2300	24,42	21,71	20,34	16,19	3,33	41,88	37,85	35,76	29,19	6,46
2200	29,71	26,91	25,49	21,21	7,91	48,98	45,14	43,15	36,85	14,86
2100	35,51	32,60	31,14	26,69	12,91	56,06	52,43	50,54	44,55	23,42
2000	41,91	38,88	37,36	32,74	18,42	63,08	59,68	57,90	52,25	32,11
1900	49,02	45,87	44,26	39,44	24,51	69,99	66,84	65,20	59,94	40,90
1800	57,00	53,68	52,01	46,95	31,32	76,76	73,90	72,39	67,54	49,75
1700	66,06	62,55	60,79	55,45	39,01	83,33	80,77	79,41	75,03	58,63
1600	76,48	72,74	70,86	65,19	47,77	89,62	87,39	86,20	82,32	67,48
1500	88,64	84,62	82,60	76,52	57,91	95,56	93,68	92,67	89,33	76,20
1420	100,0	95,70	93,55	87,06	67,29	100,0	98,41	97,55	94,68	83,05
1391,91	-	100,0	-	-	-	-	100,0	-	-	-
1377,86	-	-	100,0	-	-	-	-	100,0	-	-
1335,72	-	-	-	100,0	-	-	-	-	100,0	-
1209,3	-	-	-	-	100,0	-	-	-	-	100,0

Таблица 6.3 – Размерная зависимость состава твердой наночастицы сферической формы с ОЦК структурой ( $x_{Ru}^{(nano)}$ ) и жидкой матрицы макроскопического размера ( $x_{Ru}^{(matr)}$ ) и температуры их равновесия ( $T$ ) в системе *Mo-Ru* ( $Q_{\infty}^{(\beta)} = -23,937$  кДж/моль,  $Q_{\infty}^{(\alpha)} = -23,690$  кДж/моль)

$T, K$	$x_2^{(\alpha)} = x_{Ru}^{(matr)}, \text{ ат. \%}$					$x_2^{(\beta)} = x_{Ru}^{(nano)}, \text{ ат. \%}$				
	$r, \text{ нм}$									
	2	5	10	15	$\infty$	2	5	10	15	$\infty$
1890	39,4	-	-	-	-	28,8	-	-	-	-
2000	36,4	-	-	-	-	21,0	-	-	-	-
2097	22,6	41,9	-	-	-	14,7	30,5	-	-	-
2100	22,4	41,6	-	-	-	14,5	30,3	-	-	-
2165	17,2	36,7	42,5	-	-	10,7	26,2	31,0	-	-
2189	15,3	35,3	40,9	42,8	-	9,3	24,7	29,5	31,1	-
2200	14,4	34,4	40,2	42,0	-	8,7	24,0	28,8	30,4	-
2230	12,0	32,4	38,1	40,0	43,2	7,1	22,2	27,0	28,6	28,1
2300	6,4	27,4	33,1	35,2	38,9	3,5	18,2	22,9	24,5	27,5
2378	0	22,0	28,1	30,1	33,8	0	14,0	18,6	20,1	23,2
2400	-	20,5	26,6	28,6	32,4	-	12,8	17,4	19,0	22,0
2500	-	13,6	20,0	22,0	25,9	-	8,0	12,4	13,8	16,8
2600	-	6,6	13,3	15,5	19,6	-	3,6	7,8	9,2	12,0
2691	-	0	7,2	9,5	13,7	-	0	3,9	5,3	8,0
2700	-	-	6,6	8,9	13,2	-	-	3,6	4,9	7,6
2796	-	-	0	2,4	6,9	-	-	0	1,2	3,7
2800	-	-	-	2,1	6,7	-	-	-	1,1	3,6
2830	-	-	-	0	4,7	-	-	-	0	2,5
2900	-	-	-	-	0	-	-	-	-	0

В твердом растворе с ОЦК решеткой к этим двум составляющим добавляется член, связанный с искажением решетки из-за разницы атомных размеров компонентов ( $Q_{\infty(\text{иск})}^{(\beta)} = 3,100$  кДж/моль) и возрастает вклад электронной состав-

ляющей ( $Q_{\infty(\text{эл})}^{(\beta)} = -28,450$  кДж/моль).

При учете межчастичных взаимодействий концентрация рутения возрастает в твердой фазе ( $\beta$ ) и уменьшается в жидкости по сравнению со случаем идеальности. Такой же характер влияния взаимодействия частицы на состав сосуществующих фаз имеет место при равновесии дисперсной частицы и матрицы. На рисунке 6.2 в качестве примера, представлены результаты расчетов состава твердой наночастицы с ОЦК структурой и жидкой матрицы при температурах 2200К и 2300К. Из этих данных следует вывод о симбатном характере изменения состава наночастицы и матрицы с изменением размера дисперсной частицы ( $\frac{dx_{Ru}^{(nano)}}{dr} > 0, \frac{dx_{Ru}^{(matr)}}{dr} > 0$ ). Результаты расчетов по размерной зависимости температуры равновесия наночастицы и матрицы при фиксированных значениях концентрации рутения (0; 2; 5; 10; 15ат.% Ru) приведены на рисунке 6.3.

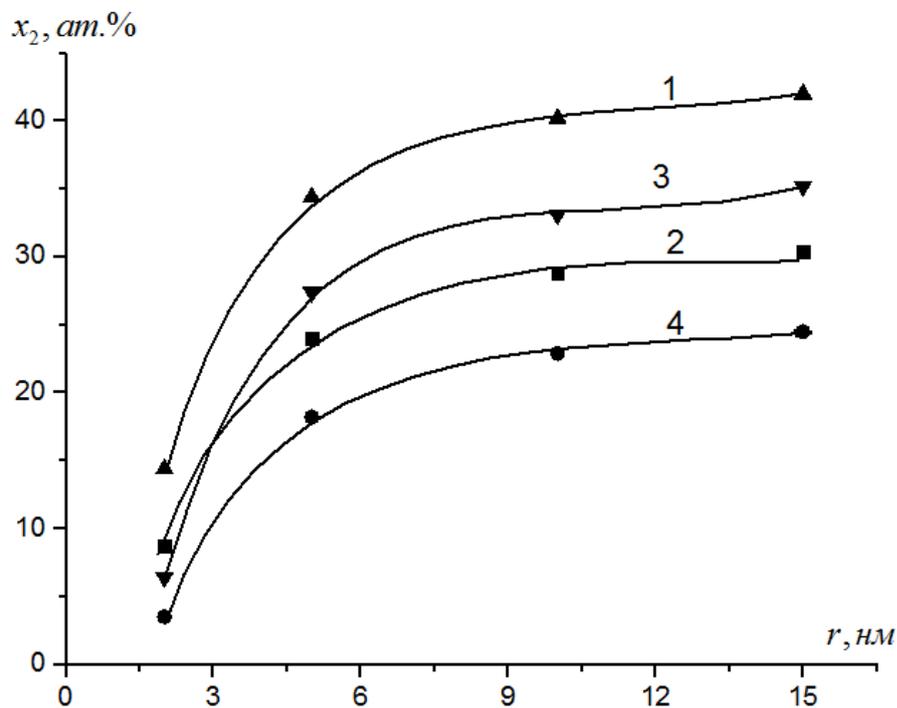


Рисунок 6.2 – Зависимость от размера состава наночастицы с ОЦК структурой (2,4) и жидкой матрицы (1,3) при температурах 2200К (1,2) и 2300К (3,4) в системе *Mo-Ru*

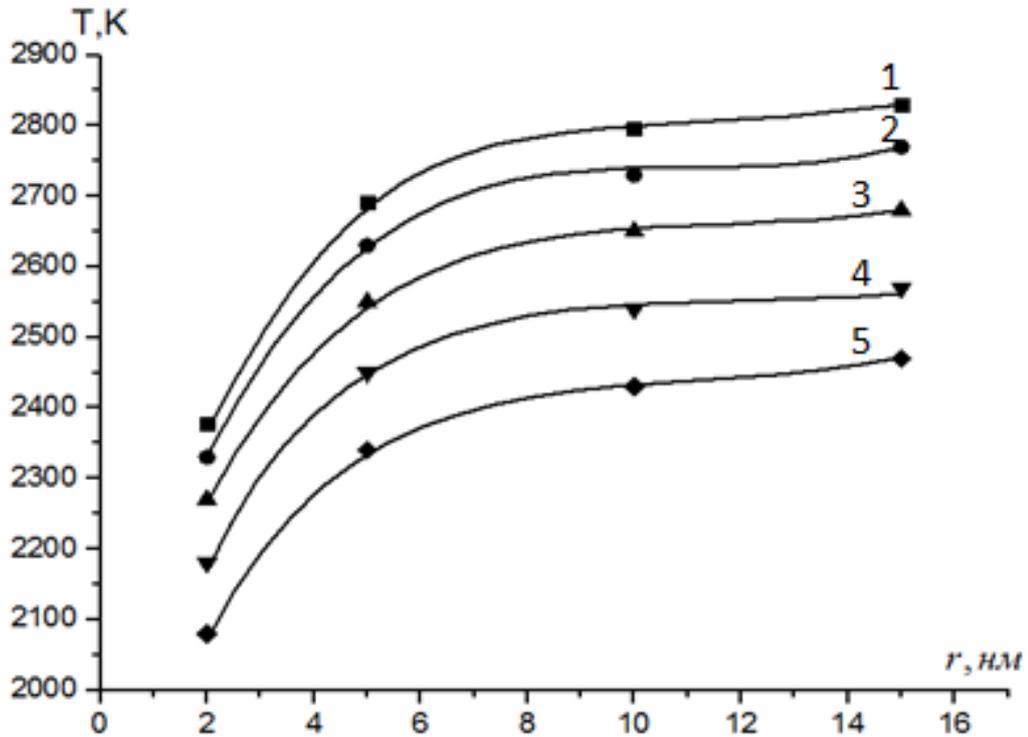


Рисунок 6.3 – Размерная зависимость температуры равновесия твердой наночастицы сферической формы с ОЦК структурой с жидким раствором в системе *Mo-Ru* при значениях состава наночастицы 0, 2, 5, 10, 15 ат. % (кривые 1,2,3,4,5 соответственно)

### 6.3.3. Состав дисперсной частицы сферической формы в твердом состоянии с ГПУ решеткой и жидкой матрицы в системе *Mo-Ru* (равновесие $\epsilon$ -ж)

Рассмотрим теперь случай диспергирования на монодисперсные частицы сферической формы твердой фазы, имеющей гексагональную плотноупакованную решетку (ГПУ, фаза  $\epsilon$ ), в жидком растворе в бинарной системе *Mo-Ru*. На первом этапе проведем расчет температуры равновесия и состава сосуществующих фаз в макроскопическом случае, когда фазы разделена плоским межфазным слоем. На этом этапе можно проверить пригодность выбранных моделей растворов по совпадению результатов расчетов с имеющимися опытными данными по температурам равновесия и составам фаз в равновесных условиях. Такими экспериментальными данными могут быть солидусные и ликвидусные концентрации соответст-

венно в твердом и жидком растворах в зависимости от температуры, а также данные по взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии при разных температурах. Достижение такого совпадения дает определенную уверенность в том, что термодинамическая модель рассматриваемых растворов и входные данные в макроскопическом случае выбраны корректно. В таблице 6.4 приведены входные данные, использованные в работе для расчета сопряженных значений температуры равновесия и составов сосуществующих фаз в случае равновесия твердого раствора с ГЦК решеткой (фаза  $\varepsilon$ ) и жидкой фазы в системе *Mo-Ru*. Расчеты проведены в приближениях, когда в выражении (6.1.8) сначала учитывается только первый член (идеальные растворы), а затем первые два члена (регулярные растворы) с использованием соотношений из пункта 6.2. Таким требованиям отвечают результаты расчетов для макроскопических фаз, приведенные в таблицах 6.5 и 6.6. Так, при  $T = 2300$  К, расчетные значения концентрации рутения в твердом и жидком растворах в системе *Mo-Ru* составляют соответственно  $x_{Ru}^{(\varepsilon)} = 57,7$  ат. % и  $x_{Ru\infty}^{(ж)} = 53,5$  ат. % и они достаточно близки к опытным данным  $x_{Ru\infty}^{(\varepsilon)(\varepsilon)} = 56,0$  ат. % и  $x_{Ru\infty}^{(ж)(\varepsilon)} = 52,0$  ат. % [320]. При проведении расчетов с учетом межчастичных взаимодействий в рамках теории регулярных растворов для параметра квазихимического взаимодействия (энергии смешения) в твердом растворе с ГПУ структурой было принято значение  $Q_{\infty}^{(\varepsilon)} = -25,00$  кДж/моль, вычисленное нами с использованием данных по разности энтальпий ОЦК и ГПУ фаз для переходных металлов [304]. Отметим, что сами авторы [304] пользовались значением для этого параметра, которое составляет  $Q_{\infty}^{(\varepsilon)} = -30,97$  кДж/моль.

В таблицах 6.5 и 6.6 приведены значения концентраций в фазах от нуля до единицы и соответствующие им температуры равновесия. При этом используются входные данные для рутения с ГПУ структурой в стабильной и нестабильной модификациях молибдена.

Таблица 6.4 – Входные данные для расчета состава сосуществующих фаз ( $\varepsilon$ -ж), поверхностного слоя между ними и межфазного слоя в макроскопическом случае и с учетом наноразмерных эффектов в бинарной системе *Mo-Ru*

№	Компоненты	
	<i>Mo</i> (индекс <i>i</i> )	<i>Ru</i> (индекс <i>j</i> )
1	$\bar{T}_{0i\infty}^{(\varepsilon)} = 1900K$ [321]	$\bar{T}_{0j\infty}^{(\varepsilon)} = 2550K$ [321]
2	$\bar{S}_{0i\infty}^{(ж)} - \bar{S}_{0i\infty}^{(\varepsilon)} = 8,368 \cdot 10^7 \frac{\text{эрг}}{\text{моль} \cdot K}$ [321]	$\bar{S}_{0j\infty}^{(ж)} - \bar{S}_{0j\infty}^{(\varepsilon)} = 8,368 \cdot 10^7 \frac{\text{эрг}}{\text{моль} \cdot K}$ [321]
3	$\bar{v}_{0i\infty}^{(\varepsilon)} = 8,64 \text{ см}^3/\text{моль}$ [321]	$\bar{v}_{0j\infty}^{(\varepsilon)} = 8,30 \text{ см}^3/\text{моль}$ [321]
4	$\bar{\omega}_{0i\infty}^{(\varepsilon,ж)} = 18,33 \text{ см}^2/\text{моль}$ [321]	$\bar{\omega}_{0j\infty}^{(\varepsilon,ж)} = 18,20 \text{ см}^2/\text{моль}$ [321]
5	$\bar{\sigma}_{0i\infty}^{(\varepsilon,ж)} = 324 \text{ мДж}/\text{м}^2$ [235]	$\bar{\sigma}_{0j\infty}^{(\varepsilon,ж)} = 389 \text{ мДж}/\text{м}^2$ [321]
6	$\left( \frac{d\sigma_{0i\infty}^{(\varepsilon,ж)}}{dT} \right)_{P^{(\beta)}} = 0,0378 \frac{\text{мДж}}{\text{м}^2 K}$ [235]	$\left( \frac{d\sigma_{0j\infty}^{(\varepsilon,ж)}}{dT} \right)_{P^{(\beta)}} = 0,0293 \frac{\text{мДж}}{\text{м}^2 K}$ [235]
7	$\bar{v}_{0i\infty}^{(ж)} = 9,00 \text{ см}^3/\text{моль}$ [321]	$\bar{v}_{0j\infty}^{(ж)} = 10,9 \text{ см}^3/\text{моль}$ [321]
8	$\alpha_{0i\infty} = \frac{50}{3} \cdot 10^{-6} K^{-1}$ [322]	$\alpha_{0j\infty} = \frac{55}{3} \cdot 10^{-6} K^{-1}$ [322]
9	$\delta_{0i\infty}^{(\varepsilon,ж)} = 0,0875 \cdot 10^{-7} \text{ см}$	$\delta_{0j\infty}^{(\varepsilon,ж)} = 0,0847 \cdot 10^{-7} \text{ см}$
10	$\Delta\delta_{0i\infty}^{(\varepsilon,ж)} = 0,0390 \cdot 10^{-7} \text{ см}$	$\Delta\delta_{0j\infty}^{(\varepsilon,ж)} = 0,0294 \cdot 10^{-7} \text{ см}$
11	$\tilde{\delta}_{0i\infty}^{(\varepsilon,ж)} = \delta_{0i\infty}^{(\varepsilon,ж)} + \Delta\delta_{0i\infty}^{(\varepsilon,ж)} = 0,1265 \cdot 10^{-7} \text{ см}$	$\tilde{\delta}_{0j\infty}^{(\varepsilon,ж)} = \delta_{0j\infty}^{(\varepsilon,ж)} + \Delta\delta_{0j\infty}^{(\varepsilon,ж)} = 0,1141 \cdot 10^{-7} \text{ см}$
12	$r_{0\infty}^{(\varepsilon)} = 0,4070 \cdot 10^{-7} \text{ см}$ , $r_{0\infty}^{(ж)} = 0,4109 \cdot 10^{-7} \text{ см}$	
13	$Q_{\infty}^{(\varepsilon)} = -25000 \cdot 10^7 \text{ эрг}/\text{моль}$ , [304], $Q_{\infty}^{(ж)} = -23690 \cdot 10^7 \text{ эрг}/\text{моль}$ [304]	

Результаты расчетов при всех значениях радиуса поверхности натяжения ( $\infty$ , 15, 10, 5 и 2 нм) свидетельствуют о том, что концентрация рутения в твердом состоянии больше по сравнению с концентрацией в жидкой фазе (т.е.  $x_{Ru}^{(\varepsilon)} > x_{Ru}^{(ж)}$ ). Это приводит к тому, что с повышением степени дисперсности (уменьшением размера наночастиц) при одной и той же температуре имеет место повышение концентрации рутения (следовательно, понижение концентрации молибдена).

Так, при уменьшении радиуса поверхности натяжения от  $\infty$  до 15, 10 и 5 нм при  $T = 2300$  К, концентрация рутения становится соответственно равной в твердом состоянии 57,7; 64,6; 68,3; 80,4 ат. % и в жидком состоянии 53,5; 60,8; 64,7 и 77,8 ат. % . Наночастица с ГПУ структурой с радиусом кривизны  $r = 2$  нм при этой температуре находится в жидком состоянии ( $\bar{T}_{Ru} = 2164,2$ К). Аналогичные данные для случая  $\beta$ -ж равновесия при той же температуре имеют значения соответственно для твердой фазы 27,5; 24,5; 22,9; 18,2 и жидкой фазы 38,9; 35,2; 33,1 и 27,4 ат. % . При радиусе поверхности натяжения  $r = 2$  нм наночастица с ОЦК структурой еще находится в твердом состоянии. Концентрация рутения в твердой наночастице и жидкой матрице составляет 3,5 и 6,4 ат. % соответственно.

В изобарно-изотермических условиях с уменьшением размера наночастицы концентрация рутения возрастает в жидкой матрице и наночастице (рисунок 6.4). Такое симбатное возрастание концентрации одного из компонентов в зародыше критического размера и матрице, с уменьшением радиуса критического зародыша, следует из решения стационарного уравнения Кана-Хилларда [323]. Для размерных коэффициентов состава твердой наночастицы с ГПУ структурой и сопряженной жидкой фазы в системе *Mo-Ru* по результатам наших расчетов (рисунок 6.5), имеют место неравенства  $\left(\frac{dx_{Ru}^{(\varepsilon)}}{dr}\right)_{T,P^{(ж)}} < 0$ ,  $\left(\frac{dx_{Ru}^{(ж)}}{dr}\right)_{T,P^{(ж)}} < 0$  или  $\left(\frac{dx_{Mo}^{(\varepsilon)}}{dr}\right)_{T,P^{(ж)}} > 0$ ,  $\left(\frac{dx_{Mo}^{(ж)}}{dr}\right)_{T,P^{(ж)}} > 0$ . В случае равновесия твердой наночастицы с ОЦК структурой и жидкой матрицы (рисунок 6.5) размерные коэффициенты состава дисперсной частицы и дисперсионной среды имеют другие знаки  $\left(\left(\frac{dx_{Ru}^{(\beta)}}{dr}\right)_{T,P^{(ж)}} > 0, \left(\frac{dx_{Ru}^{(ж)}}{dr}\right)_{T,P^{(ж)}} > 0\right)$  или  $\left(\left(\frac{dx_{Mo}^{(\beta)}}{dr}\right)_{T,P^{(ж)}} < 0, \left(\frac{dx_{Mo}^{(ж)}}{dr}\right)_{T,P^{(ж)}} < 0\right)$ .

Таблица 6.5 – Размерная зависимость состава твердой наночастицы сферической формы с ГПУ структурой ( $x_{Ru}^{(nano)}$ ), жидкой матрицы ( $x_{Ru}^{(matr)}$ ) и температуры их равновесия в системе *Mo-Ru* ( $Q=0$ )

<i>T</i> , К	$x_2^{(ε)} = x_{Ru}^{(nano)}$ , ат. %					$x_2^{(ж)} = x_{Ru}^{(matr)}$ , ат. %				
	<i>r</i> , нм									
	∞	15	10	5	2	∞	15	10	5	2
1564,33	-	-	-	-	0	-	-	-	-	0
1600	-	-	-	-	7,06	-	-	-	-	5,05
1650	-	-	-	-	16,61	-	-	-	-	12,35
1700	-	-	-	-	25,58	-	-	-	-	19,90
1750	-	-	-	-	34,70	-	-	-	-	27,70
1765,73	-	-	-	0	-	-	-	-	0	-
1800	-	-	-	6,39	43,31	-	-	-	4,61	35,71
1832,87	-	-	0	-	-	-	-	0	-	-
1850	-	-	3,15	15,44	51,67	-	-	2,26	11,55	43,95
1855,24	-	0	-	-	-	-	0	-	-	-
1900	0	8,11	12,15	24,19	59,81	0	5,92	9,00	18,71	52,39
1950	8,94	16,89	20,85	32,67	67,76	5,56	12,75	15,57	26,09	61,02
2000	17,59	25,40	29,29	40,92	75,53	13,34	19,80	23,15	33,68	69,84
2050	25,99	33,67	37,50	48,95	83,14	20,33	27,05	30,53	41,46	78,83
2100	34,15	41,71	45,49	56,79	90,61	27,52	34,50	38,11	49,43	88,00
2150	42,10	49,56	53,28	64,44	97,94	34,91	42,14	45,88	57,58	97,33
2164,17	-	-	-	-	100,0	-	-	-	-	100,0
2200	49,86	57,22	60,09	71,94	-	42,25	49,97	53,83	65,91	-
2250	57,44	64,72	68,37	79,30	-	50,22	57,96	61,94	74,40	-
2300	64,86	72,07	75,68	86,52	-	58,14	66,12	70,32	83,04	-
2350	72,14	79,29	82,86	93,61	-	66,21	74,43	78,66	91,84	-
2395,67	-	-	-	100,0	-	-	-	-	100,0	-
2400	79,28	86,37	89,92	-	-	74,45	82,90	87,24	-	-
2450	86,30	93,34	96,86	-	-	82,82	91,51	95,97	-	-
2472,83	-	-	100,0	-	-	-	-	100,0	-	-
2498,56	-	100,0	-	-	-	-	100,0	-	-	-
2500	93,20	-	-	-	-	91,34	-	-	-	-
2550	100,0	-	-	-	-	100,0	-	-	-	-

Таблица 6.6 – Размерная зависимость состава твердой наночастицы сферической формы с ГПУ структурой ( $x_{Ru}^{(nano)}$ ), жидкой матрицы ( $x_{Ru}^{(matr)}$ ) и температуры их равновесия в системе *Mo-Ru*

$$(Q_{\infty}^{(ж)} = -23,69 \text{ кДж/моль}, Q_{\infty}^{(\varepsilon)} = -25,0 \text{ кДж/моль})$$

Т,К	$x_2^{(\varepsilon)} = x_{Ru}^{(nano)}$ , ат. %					$x_2^{(ж)} = x_{Ru}^{(matr)}$ , ат. %				
	<i>r</i> , нм									
	$\infty$	15	10	5	2	$\infty$	15	10	5	2
2550	100					100				
2500	90,9					89,4				
2499	90,8	100				89,4	100			
2473	86,2	95,1	100			84,2	94,2	100		
2450	82,2	90,7	95,5			79,6	89,2	94,7		
2400	73,7	81,6	85,9			70,4	79,1	83,8		
2396	73,0	80,9	85,2	100		69,7	78,3	83,0	100	
2380	65,6	72,9	76,9	90,2		61,7	69,6	73,9	88,8	
2300	57,7	64,6	68,3	80,4		53,5	60,8	64,7	77,8	
2250	50,0	56,7	60,1	71,2		45,6	52,4	56,1	67,9	
2230	47,0	53,6	56,9	67,7		43,2	49,2	52,7	64,7	
2200		49,0	52,3	62,7			44,5	47,9	58,8	
2189		47,4	50,6	60,8			42,8	46,2	56,8	
2165			47,0	56,9	100			42,5	52,7	100
2150				54,6	95,5				50,3	94,9
2100				46,9	82,2				42,3	80,1
2097				46,4	81,5				41,9	79,3
2050					71,3					68,2
2000					61,8					58,0
1950					53,3					48,9
1900					45,4					40,7
1890					43,9					39,4

Температура равновесия наночастицы с ГПУ структурой и жидкой матрицы, как следует из наших расчетов, уменьшается при переходе к более малым значениям радиуса поверхности натяжения (рисунок 6.6).

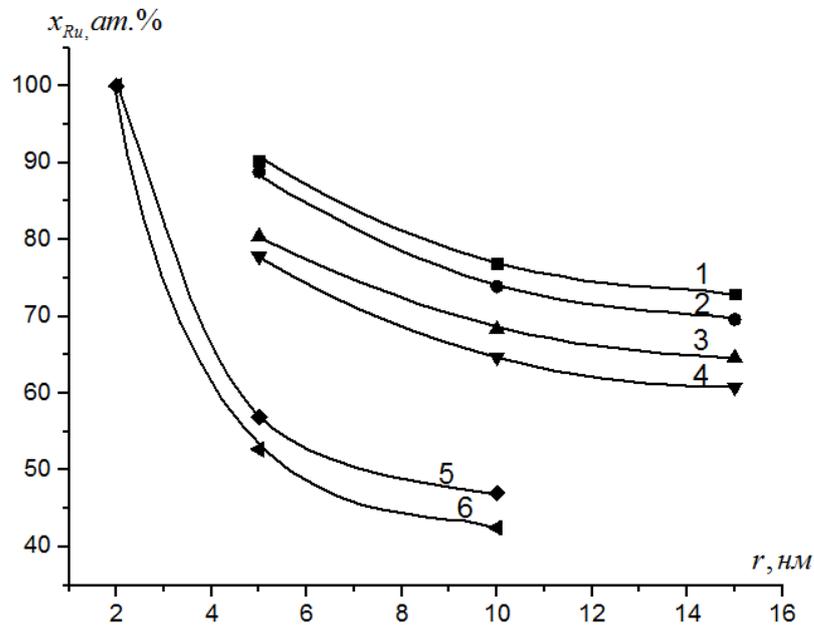


Рисунок 6.4 – Размерная зависимость состава твердой наночастицы с ГПУ решеткой (1,3,5) и жидкой матрицы (2,4,6) при температурах 2380К (1,2), 2300К (3,4), 2165К (5,6) в системе *Mo-Ru*

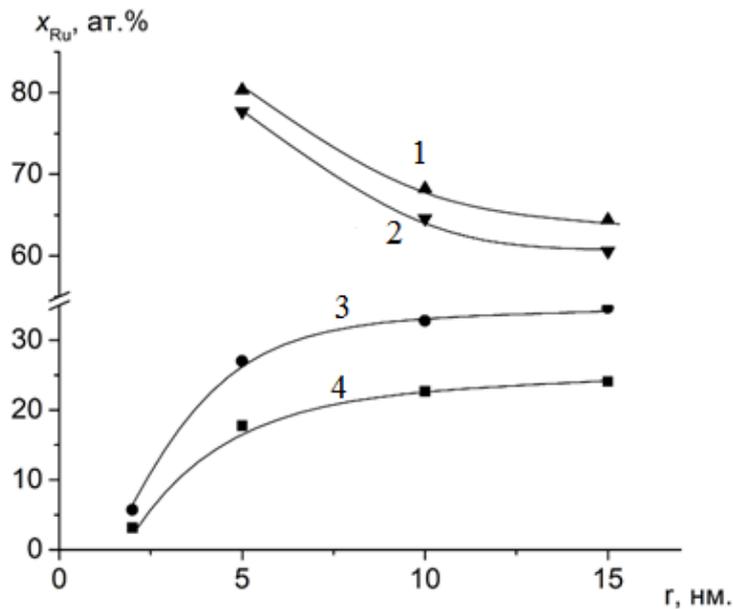


Рисунок 6.5 – Размерная зависимость состава твердой наночастицы с ГПУ структурой (1) и жидкой матрицы (2) и твердой наночастицы с ОЦК структурой (3) и жидкой матрицы (4) при  $T=2300\text{K}$  в системе *Mo-Ru*

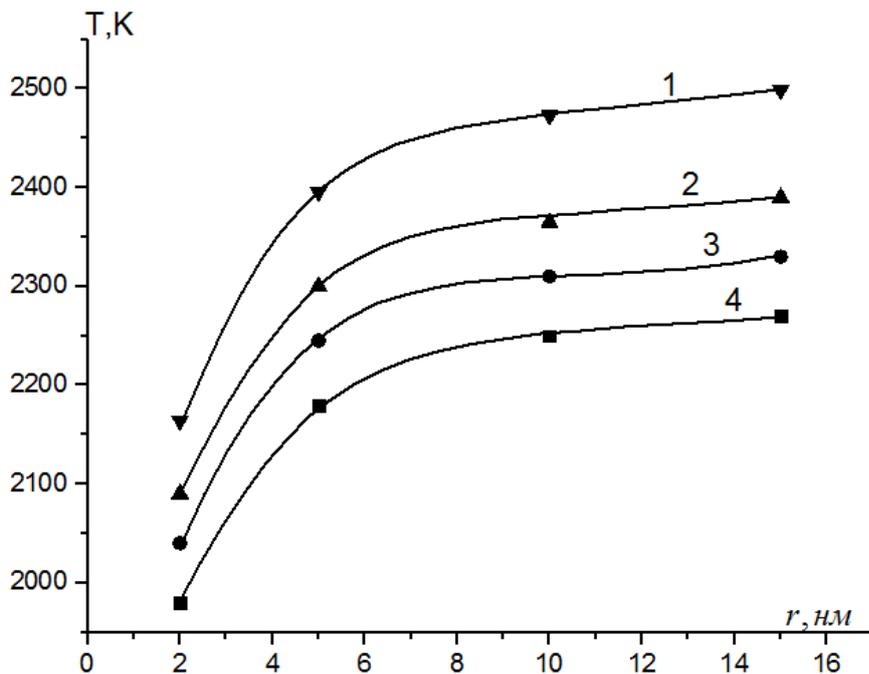


Рисунок 6.6 – Зависимость температуры равновесия твердой наночастицы с ГПУ структурой и жидкой матрицы в системе  $Mo-Ru$  при различных значениях состава наночастицы (1 – 0ат.%  $Mo$ , 2 – 20ат.%  $Mo$ , 3 – 30ат.%  $Mo$ , 4 – 40ат.%  $Mo$ )

Отметим, что подход, использованный при получении результатов, показанных на рисунке 6.3 и 6.6, можно, видимо, применить для описания случаев уменьшения и возрастания температуры фазового перехода в бинарных системах, содержащих дисперсные фазы нанометрового размера [324].

#### 6.3.4. Фазовое равновесие наночастицы и матрицы, имеющих разные кристаллические решетки, в бинарной системе

Удобным объектом для изучения влияния диспергирования твердого раствора в другом твердом растворе с иной кристаллической решеткой на основные параметры равновесия являются бинарные системы, образованные молибденом и рутением. Эти металлы имеют разные решетки, и они образуют твердые растворы с ОЦК структурой (фаза  $\beta$ ) на основе молибдена и ГПУ структурой (фаза  $\epsilon$ ) на основе рутения. Согласованным образом рассмотрим вопросы влияния размера нановыделений на сопряженные значения температуры равновесия и состава сосу-

ществующих фаз.

Опытные данные по растворимости рутения в молибдене  $x_{Ru\infty}^{(\beta)}$  и молибдена в рутении  $x_{Mo\infty}^{(\varepsilon)}$  в твердом состоянии в макроскопическом случае свидетельствует о том, что с повышением температуры возрастает взаимная растворимость компонентов на всем температурном интервале [319, 320]. Следовательно, имеют место неравенства  $\left(\frac{dx_{Ru}^{(\beta)}}{dT}\right)_{r=\infty} > 0$  и  $\left(\frac{dx_{Mo}^{(\varepsilon)}}{dT}\right)_{r=\infty} > 0$  (или  $\left(\frac{dx_{Ru}^{(\varepsilon)}}{dT}\right)_{r=\infty} < 0$ ).

Результаты расчетов взаимной растворимости компонентов в [304] в приближениях идеальных и регулярных растворов для макроскопического случая ( $r = \infty$ ) показывают уменьшение концентрации молибдена в фазе  $\varepsilon$  с понижением температуры  $\left(\left(\frac{dx_{Mo}^{(\varepsilon)}}{dT}\right)_{P^{(\beta)}, r=\infty} > 0\right)$  и возрастание концентрации рутения в фазе  $\beta$  при уменьшении температуры  $\left(\left(\frac{dx_{Ru}^{(\beta)}}{dT}\right)_{P^{(\beta)}, r=\infty} < 0\right)$ . Последнее (повышение растворимости  $Ru$  при охлаждении) противоречит указанным выше экспериментальным данным. Расчеты на основе уравнений (6.2.1)-(6.2.4) показывают повышение растворимости рутения в молибдене с ростом температуры при  $T < 1400K$  и изменение знака производной  $\left(\frac{dx_{Ru}^{(\beta)}}{dT}\right)_{P^{(\beta)}, r=\infty}$  при  $T > 1400K$  (таблица 6.7). Можно предположить, что это связано с существованием в температурном интервале от эвтектической температуры до  $1416K$  промежуточной фазы  $Mo_5Ru_3$  ( $\sigma$ -фаза) [14, 15, 26]. При температурах, ниже  $1416K$ , непосредственно сосуществуют фазы  $\beta$  и  $\varepsilon$ .

Таблица 6.7 – Зависимость сопряженных значений температуры равновесия и состава наночастицы с ГПУ структурой и матрицы с ОЦК структурой от размера наночастицы в системе  $Mo-Ru$  ( $Q_{\infty}^{(\beta)} = Q_{\infty}^{(\varepsilon)} = 0$ )

Т, К	Матрица – ОЦК решетка, nano – ГПУ решетка									
	$x_{Ru}^{(matr)}$ , ат. %					$x_{Ru}^{(nano)}$ , ат. %				
	$r$ , нм									
	$\infty$	15	10	5	2	$\infty$	15	10	5	2
600	11,6	12,8	13,5	15,5	21,9	66,4	68,2	68,8	70,9	76,5
700	13,8	15,0	15,7	17,6	23,6	63,8	65,4	65,9	67,8	72,9
800	15,7	16,8	17,5	19,3	24,8	62,8	63,3	63,7	65,4	69,8
900	17,3	18,3	19,0	20,7	25,7	60,2	61,6	61,9	63,4	67,2
1000	18,7	19,7	20,3	21,9	26,3	59,0	60,3	60,5	61,8	64,9
1100	20,0	20,9	21,4	22,9	26,7	58,0	59,2	59,4	60,5	62,9
1200	21,1	21,9	22,4	23,7	27,0	57,2	58,3	58,4	59,3	61,1
1300	22,1	22,8	23,3	24,4	27,2	56,6	57,6	57,6	58,3	59,6
1400	23,0	23,6	24,1	25,1	27,4	56,1	56,9	56,9	57,5	58,5
1500	23,9	24,4	24,8	25,6	27,4	55,7	56,4	56,5	56,8	56,8
1600	24,6	25,0	25,4	26,1	-	55,3	56,0	56,0	56,1	-
1700	25,3	25,6	26,0	-	-	55,0	55,6	55,7	-	-
1800	25,9	26,2	-	-	-	54,8	55,2	-	-	-
1900	26,5	26,7	-	-	-	54,6	55,0	-	-	-
2000	27,1	27,2	-	-	-	54,4	54,7	-	-	-
2228	28,2	-	-	-	-	54,1	-	-	-	-

Нами реализован [298] также другой вариант согласованного описания температурной и размерной зависимости состава сосуществующих в равновесии твердых фаз, имеющие разные кристаллические структуры в макроскопическом случае ( $r = \infty$ ) и с учетом размерных эффектов (дисперсная частица в дисперсионной среде) в бинарной системе, для которой характерна диаграмма состояния

эвтектического типа с твердыми растворами. Подход основан на использовании значений состава твердых растворов при эвтектической температуре  $x_{2\varepsilon}^{(\beta)}$  и  $x_{2\varepsilon}^{(\varepsilon)}$ , рассчитанных при рассмотрении равновесия твердых фаз с жидким раствором ( $\beta$ -ж,  $\varepsilon$ -ж). В этом случае интегрирование уравнений (6.1.9), (6.1.10), (6.1.14) и (6.1.15) можно проводить от данных по составу фаз и температуре, относящихся к эвтектической точке. В результате будем иметь при  $r=\infty$

$$\begin{aligned} (S_{01\infty}^{(\beta)} - S_{01\infty}^{(\varepsilon)})(T - T_{e\infty}) = RT \ln \frac{1 - x_2^{(\beta)}}{1 - x_2^{(\varepsilon)}} - RT \ln \frac{1 - x_{2e}^{(\beta)}}{1 - x_{2e}^{(\varepsilon)}} + \\ + Q_{\infty}^{(\beta)} \left[ (x_2^{(\beta)})^2 - (x_{2e}^{(\beta)})^2 \right] - Q_{\infty}^{(\varepsilon)} \left[ (x_2^{(\varepsilon)})^2 - (x_{2e}^{(\varepsilon)})^2 \right], \end{aligned} \quad (6.3.1)$$

$$\begin{aligned} (S_{02\infty}^{(\beta)} - S_{02\infty}^{(\varepsilon)})(T - T_{e\infty}) = RT \ln \frac{1 - x_2^{(\beta)}}{1 - x_2^{(\varepsilon)}} - RT \ln \frac{1 - x_{2e}^{(\beta)}}{1 - x_{2e}^{(\varepsilon)}} + \\ + Q_{\infty}^{(\beta)} \left[ (1 - x_2^{(\beta)})^2 - (1 - x_{2e}^{(\beta)})^2 \right] - Q_{\infty}^{(\varepsilon)} \left[ (1 - x_2^{(\varepsilon)})^2 - (1 - x_{2e}^{(\varepsilon)})^2 \right], \end{aligned} \quad (6.3.2)$$

где  $x_{2e}^{(\beta)}$  и  $x_{2e}^{(\varepsilon)}$  – концентрации второго компонента в твердых фазах  $\beta$  и  $\varepsilon$  при температуре  $T_{e\infty}$  (для упрощения знак « $\infty$ » опущен для концентраций).

Данные, полученные таким образом для случая  $r = \infty$ , использовались в дальнейшем в качестве входных данных. Результаты расчетов размерной зависимости сопряженных значений состава наночастицы сферической формы с ГПУ структурой и матрицы с ОЦК структурой, а также температуры их равновесия для системы *Mo-Ru*, представлены в таблице 6.7. Эти данные, несмотря на принятые значения параметра квазихимического взаимодействия в фазах ( $Q_{\infty}^{(\beta)} = Q_{\infty}^{(\varepsilon)} = 0$ ), достаточно хорошо согласуются с результатами экспериментальных исследований. Так, при температуре 2228 К (температура равновесия трех фаз:  $\alpha$ ,  $\beta$  и жидкости) из расчета получаем  $x_{Ru\infty}^{(\beta)} = 28,2$  ат. % и  $x_{Ru\infty}^{(\varepsilon)} = 54,1$  ат. %, а экспериментальные данные [320] составляют соответственно  $x_{Ru\infty}^{(\beta)(\text{э})} = 32$  ат. % (разница  $\sim 12\%$ ) и  $x_{Ru\infty}^{(\varepsilon)(\text{э})} = 47$  ат. % (разница  $\sim 15\%$ ). По данным из [319]  $x_{Ru\infty}^{(\varepsilon)(\text{э})} = 49$  ат. %, что отличается от расчетного на 4 %.

Из таблицы 6.7 следует монотонное возрастание концентрации рутения в наночастице и матрице при условии постоянства температуры. При этом содержание рутения при всех размерах ( $\infty$ , 15, 10, 5, 2 нм) возрастает в матрице и

уменьшается в дисперсной частице с повышением температуры. Размерная зависимость температуры равновесия наночастицы и матрицы при фиксированных значениях состава наночастицы ( $x_{Ru}^{(nano)} = const$ ) представлена на рисунке 6.7.

Расчеты в случае, когда сосуществующие фазы являются регулярными растворами, приводят к таким же качественным выводам, но при этом изменяются численные значения концентрации в фазах и температуры равновесия (рисунки 6.8 и 6.9).

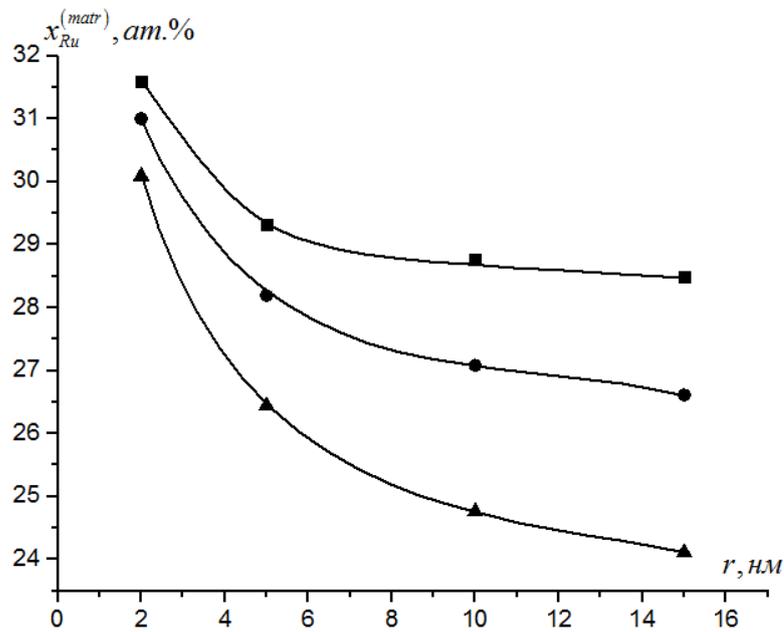


Рисунок 6.7 – Зависимость состава матрицы с ОЦК структурой ( $x_{Ru}^{(matr)}$ ), содержащей наночастицы с ГПУ структурой от радиуса поверхности натяжения наночастицы при разных температурах в системе  $Mo-Ru$  ( $Q_{\infty}^{(\beta)} = -23,94$  кДж/моль,  $Q_{\infty}^{(\varepsilon)} = -25,00$  кДж/моль 1 –  $T = 1400$  К,  $x_{Ru\infty}^{(\varepsilon)} = 47,5$  ат. %; 2 –  $T = 1000$  К,  $x_{Ru\infty}^{(\varepsilon)} = 48,24$  ат. %; 3 –  $T = 600$  К,  $x_{Ru\infty}^{(\varepsilon)} = 49,57$  ат. %)

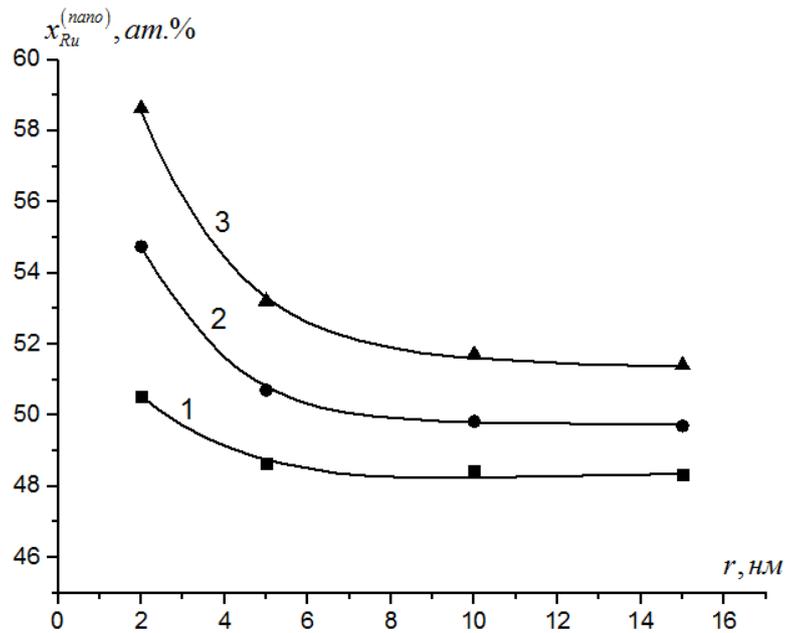


Рисунок 6.8 – Зависимость состава наночастицы с ГПУ структурой ( $x_{Ru}^{(nano)}$ ), находящейся в матрице с ОЦК структурой и температуры равновесия от радиуса поверхности натяжения при разных температурах в системе *Mo-Ru* (1 –  $T=1400\text{K}$ ,  $x_{Ru\infty}^{(matr)} = 47,51$  ат. %; 2 –  $T = 1000\text{ K}$ ,  $x_{Ru\infty}^{(matr)} = 48,24$  ат. %; 3 –  $T = 600\text{ K}$ ,  $x_{Ru\infty}^{(matr)} = 49,57$  ат. %,  $Q_{\infty}^{(\beta)} = -23,94$  кДж/моль,  $Q_{\infty}^{(\varepsilon)} = -25,00$  кДж/моль )

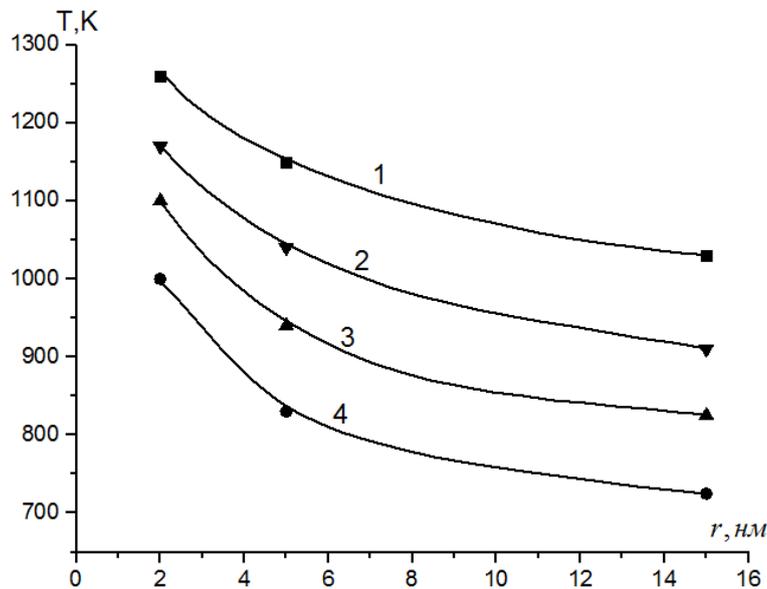


Рисунок 6.9 – Размерная зависимость температуры равновесия твердой наночастицы с ГПУ структурой и матрицы с ОЦК структурой в системе *Mo-Ru* (1 –  $x_{Ru}^{(nano)} = 60$  ат. %; 2 –  $x_{Ru}^{(nano)} = 61,5$  ат. %; 3 –  $x_{Ru}^{(nano)} = 63,0$  ат. %; 4 –  $x_{Ru}^{(nano)} = 65,0$  ат. %;  $Q_{\infty}^{(\beta)} = Q_{\infty}^{(\varepsilon)} = 0$ )

### 6.3.5. Межфазное натяжение и межфазная сегрегация на границах наночастицы и матрицы в бинарной системе ( $\beta$ -ж, $\varepsilon$ -ж, $\beta$ - $\varepsilon$ )

Результаты расчетов сопряженных значений состава сосуществующих фаз и температуры равновесия наночастицы и матрицы, приведенные выше, могут быть использованы для расчета состава межфазного слоя и межфазного натяжения с учетом наноразмерных эффектов в этих системах. В рамках такого же подхода и с использованием тех же входных данных вычислены согласованные с ними значения состава поверхностного слоя и межфазное натяжение на границах  $\beta$ -ж,  $\varepsilon$ -ж и  $\varepsilon$ - $\beta$  в системе *Mo-Ru* [286, 288, 289, 298, 300, 325, 326].

Результаты расчетов по размерной зависимости межфазного натяжения и концентрации рутения в межфазном слое приведены в таблицах 6.8 и 6.9. При постоянстве давления в матрице ( $P^{(matr)} = const$ ) и размера наночастицы сферической формы ( $r = const$ ), как следует из этих данных, с уменьшением температуры равновесия уменьшаются значения межфазного натяжения на всех трех границах (наночастица с ОЦК структурой – жидкость, наночастица с ГПУ структурой – жидкость, твердая наночастица с ГПУ структурой – матрица с ОЦК структурой). При этом межфазное натяжение практически линейно меняется с температурой. Температурный коэффициент при всех размерах дисперсной частицы имеет положительное значение и уменьшается по абсолютной величине в случаях равновесия  $\beta$ -ж,  $\varepsilon$ -ж и  $\beta$ - $\varepsilon$ . С уменьшением размера наночастицы с ОЦК и ГПУ структурами, находящихся в жидком растворе в равновесном состоянии, возрастает значение температурного коэффициента межфазного натяжения. Об этом свидетельствуют данные, приведенные в таблице 6.10. При этом обращает на себя внимание малое влияние размера дисперсной частицы на температурный коэффициент межфазного натяжения. В изобарно-изотермических условиях ( $P^{(matr)} = const, T = const$ ) с увеличением степени диспергирования имеет место уменьшение межфазного натяжения на границе наночастицы и матрицы (т.е.  $\left(\frac{d\sigma}{dr}\right)_{P^{(matr)}, T} > 0$ ).

С понижением температуры равновесия содержание рутения на границе наночастицы с ОЦК структурой (фаза  $\beta$ ) с жидким раствором возрастает при всех размерах наночастиц  $\left( \left( \frac{dx_{Ru}^{(\sigma)}}{dT} \right)_{P^{(matr)}, r} < 0 \right)$  (таблицы 6.9, 6.10).

В случае, когда в жидком растворе находятся монодисперсные частицы сферической формы в твердом состоянии с ГПУ структурой имеет место другая закономерность. С уменьшением температуры равновесия уменьшается содержание рутения на межфазной границе  $\left( \left( \frac{dx_{Ru}^{(\sigma)}}{dT} \right)_{P^{(matr)}} > 0 \right)$  (таблицы 6.9, 6.10). Аналогичное имеет место и для случая, когда твердая фаза с ГПУ структурой (фаза  $\varepsilon$ ) диспергирована в твердой матрице с ОЦК структурой. В условиях постоянства давления в матрице ( $P^{(matr)} = const$ ) и температуры ( $T = const$ ) с уменьшением радиуса поверхности натяжения наночастицы концентрация рутения в межфазном слое уменьшается на границах фаз  $\beta$ -ж и  $\beta$ - $\varepsilon$  и возрастает на границе наночастицы с ГПУ структурой и жидкой матрицы. При этом, во всех трех случаях концентрация рутения в межфазном слое является промежуточной по сравнению с концентрациями в сосуществующих фазах  $(x_{Ru}^{(\beta)} < x_{Ru}^{(\sigma)} < x_{Ru}^{(ж)}, \quad x_{Ru}^{(ж)} < x_{Ru}^{(\sigma)} < x_{Ru}^{(\varepsilon)}, \quad x_{Ru}^{(\beta)} < x_{Ru}^{(\sigma)} < x_{Ru}^{(\varepsilon)})$ .

Аналогичные характеристики межфазного слоя рассчитывались также в приближении идеальных растворов во всех сосуществующих фазах в системе *Mo-Ru* ( $Q^{(\beta)} = Q^{(\varepsilon)} = Q^{(\sigma)} = 0$ ). Установлено, что в этом случае численные значения межфазного натяжения на всех границах больше аналогичных данных, полученных в приближении регулярных растворов.

Таблица 6.8 – Размерная зависимость межфазного натяжения и температуры равновесия наночастицы с ОЦК и ГПУ структурами и жидкой матрицы ( $\beta$ -ж,  $\varepsilon$ -ж), наночастицы с ГПУ структурой и твердой матрицы с ОЦК структурой в системе *Mo-Ru*

$\sigma, \text{мДж/м}^2$																	
$r, \text{нм}$																	
$\beta\text{-ж}$						$\varepsilon\text{-ж}$						$\varepsilon\text{-}\beta$					
T, K	$\infty$	15	10	5	2	T, K	$\infty$	15	10	5	2	T, K	$\infty$	15	10	5	2
2900	464	-	-	-	-	2550	389	-	-	-	-	2230	890	-	-	-	-
2830	466	458	-	-	-	2499	385	384	-	-	-	2200	889	-	-	-	-
2800	457	455	-	-	-	2473	383	381	381	-	-	2100	883	847	846	-	-
2796	457	455	454	-	-	2450	381	379	379	-	-	2000	877	842	840	838	-
2700	450	447	446	-	-	2396	378	374	374	373	-	1900	872	836	835	832	-
2691	449	446	446	444	-	2350	374	370	369	368	-	1800	866	831	830	827	818
2600	441	438	438	436	-	2300	371	366	365	363	-	1700	861	826	824	822	812
2500	431	428	428	426	-	2250	367	363	362	359	-	1600	855	820	819	816	807
2400	421	418	417	416	-	2230	366	-	-	-	-	1500	850	815	814	811	802
2378	419	415	415	414	413	2200	-	359	358	355	-	1400	844	810	809	806	796
2300	410	407	406	406	405	2189	-	358	-	-	-	1300	839	805	803	801	791
2230	402	-	-	-	-	2165	-	-	357	-	-	1200	834	800	798	795	786
2200	-	395	395	394	394	2164	-	-	-	352	350	1100	829	795	793	790	781
2189	-	394	-	-	-	2150	-	-	-	351	348	1000	824	790	788	785	776
2165	-	-	391	-	-	2100	-	-	-	348	341	900	819	785	783	780	771
2100	-	-	-	383	383	2097	-	-	-	344	-	800	814	780	778	776	766
2097	-	-	-	381	-	2000	-	-	-	-	331	700	809	775	774	771	761
2000	-	-	-	-	371	1950	-	-	-	-	327	600	808	770	769	766	756
1900	-	-	-	-	351	1900	-	-	-	-	323						
1890	-	-	-	-	-	1890	-	-	-	-	323						

Таблица 6.9 – Размерная зависимость состава поверхностного слоя и температуры равновесия наночастицы с ОЦК и ГПУ структурами и жидкой матрицы ( $\beta$ -ж,  $\varepsilon$ -ж), наночастицы с ГПУ структурой и твердой матрицы с ОЦК структурой ( $\varepsilon$ - $\beta$ ) в системе *Mo-Ru*

$x_{Ru}^{(\sigma)}$ , ат. %																
$r$ , нм																
$\beta$ -ж						$\varepsilon$ -ж						$\beta$ - $\varepsilon$				
T, K	$\infty$	15	10	5	2	T, K	$\infty$	15	10	5	2	T, K	$\infty$	15	10	5
2900	0	-	-	-		2550	100,0	-	-	-	-	2230	42,8	-	-	-
2830	3,8	0	-	-		2499	90,0	100,0	-	-	-	2200	42,8	-	-	-
2800	5,4	1,8	-	-		2473	84,9	99,4	100,0	-	-	2100	42,7	39,8	39,6	-
2796	5,6	2,0	0	-		2450	80,6	89,4	94,9	-	-	2000	42,6	39,6	39,4	39,0
2700	11,0	7,7	5,7	-		2396	71,1	79,0	83,6	100,0	-	1900	42,5	39,5	39,3	38,9
2691	11,5	8,3	6,3	-		2350	63,3	70,6	74,8	89,1	-	1800	42,4	39,3	39,2	38,7
2600	16,7	12,5	11,8	-		2300	55,2	62,0	65,8	78,5	-	1700	42,4	39,2	39,0	38,6
2500	22,6	19,8	17,9	-		2250	47,5	53,8	57,3	68,9	-	1600	42,3	39,1	38,9	38,4
2400	28,6	26,1	24,2	-		2230	44,5	-	-	-	-	1500	42,2	38,9	38,8	38,3
2378	30,0	27,5	25,6	0		2200	-	46,0	49,3	60,0	-	1400	42,1	38,8	38,6	38,2
2300	34,8	32,4	30,6	5,6		2189	-	44,3	-	-	-	1300	42,1	38,6	38,5	38,1
2230	39,3	-	-	-		2165	-	-	44,0	-	-	1200	42,0	38,5	38,3	38,0
2200	-	39,0	37,2	12,9		2164	-	-	-	54,1	100,0	1100	41,9	38,4	38,2	37,8
2189	-	39,8	-	-		2150	-	-	-	51,6	95,0	1000	41,8	38,2	38,1	37,7
2165	-	-	39,6	-		2100	-	-	-	43,8	80,6	900	41,8	38,1	38,0	37,6
2100	-	-	-	20,3		2097	-	-	-	43,3	-	800	41,7	38,0	37,9	37,5
2097	-	-	-	-		2000	-	-	-	-	59,2	700	41,7	37,9	37,7	37,4
2000	-	-	-	28,0		1950	-	-	-	-	50,3	600	41,4	37,8	37,6	37,3
1900	-	-	-	-		1900	-	-	-	-	42,3					
1890	-	-	-	36,8		1890	-	-	-	-	40,8					

Таблица 6.10 – Размерные зависимости температурного коэффициента межфазного натяжения  $\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_{P^{(matr)},r}$  и температурного коэффициента состава межфазного

слоя на границе наночастицы и матрицы  $\left(\frac{dx_{Ru}^{(\sigma)}}{dT}\right)_{P^{(matr)},r}$  в случаях равновесия

$\beta$ -ж,  $\varepsilon$ -ж,  $\beta$ - $\varepsilon$  в системе *Mo-Ru*

$r$ , нм	$\beta$ -ж		$\varepsilon$ -ж		$\beta$ - $\varepsilon$	
	$\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_{P^{(matr)},r}$ , мДж/(м <sup>2</sup> К)	$\left(\frac{dx_{Ru}^{(\sigma)}}{dT}\right)_{P^{(matr)},r}$ , К <sup>-1</sup>	$\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_{P^{(matr)},r}$ , мДж/(м <sup>2</sup> К)	$\left(\frac{dx_{Ru}^{(\sigma)}}{dT}\right)_{P^{(matr)},r}$ , К <sup>-1</sup>	$\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_{P^{(matr)},r}$ , мДж/(м <sup>2</sup> К)	$\left(\frac{dx_{Ru}^{(\sigma)}}{dT}\right)_{P^{(matr)},r}$ , К <sup>-1</sup>
2	0,114	$-7,544 \cdot 10^{-4}$	0,100	$2,161 \cdot 10^{-3}$	0,05	$0,800 \cdot 10^{-5}$
5	0,105	$-6,582 \cdot 10^{-4}$	0,094	$1,896 \cdot 10^{-3}$	0,051	$1,227 \cdot 10^{-5}$
10	0,100	$-6,276 \cdot 10^{-4}$	0,082	$1,818 \cdot 10^{-3}$	0,051	$1,350 \cdot 10^{-5}$
15	0,099	$-6,209 \cdot 10^{-4}$	0,081	$1,797 \cdot 10^{-3}$	0,051	$1,350 \cdot 10^{-5}$
$\infty$	0,092	$-5,866 \cdot 10^{-4}$	0,070	$1,734 \cdot 10^{-3}$	0,050	$0,928 \cdot 10^{-5}$

### 6.3.6. Влияние наноразмерных эффектов на поверхностные характеристики и основные параметры равновесия в бинарной системе *Ti-Mo*

Представляет интерес рассмотрение влияния размерного фактора на температуру равновесия, а также на состав сосуществующих фаз и межфазного слоя между ними в системах с различным типом фазовых диаграмм состояния. С этой целью обратимся к бинарной системе *Ti-Mo*, которая характеризуется наличием непрерывной растворимости компонентов в твердом и жидком состояниях [327]. Твердые растворы в этой системе имеют объемноцентрированную структуру (равновесие  $\beta$ -ж).

Входные данные, использованные при проведении расчетов с указанием источников или расчетные формулы, и результаты расчетов представлены в таблицах 6.11, 6.12 и 6.13 [328]. Результаты расчетов представлены в таблицах 6.12 и 6.13. При  $r = \infty$  (макроскопическая система) результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными [327].

Таблица 6.11 – Индивидуальные характеристики компонентов и параметры квазихимического взаимодействия в фазах в системе *Ti-Mo*

№	Компоненты	
	<i>Ti</i> (индекс 1)	<i>Mo</i> (индекс 2)
1	$\bar{T}_{01\infty} = 1940K$ [320]	$\bar{T}_{02\infty} = 2900K$ [320]
2	$\bar{S}_{01\infty}^{(\text{жс})} - \bar{S}_{01\infty}^{(\beta)} = 8,3682 \cdot 10^7 \frac{\text{эрг}}{\text{моль} \cdot K}$ [320]	$\bar{S}_{02\infty}^{(\text{жс})} - \bar{S}_{02\infty}^{(\beta)} = 8,3682 \cdot 10^7 \frac{\text{эрг}}{\text{моль} \cdot K}$ [320]
3	$\bar{\sigma}_{01\infty} = 269K$ [321]	$\bar{\sigma}_{02\infty} = 464K$ [321]
4	$\bar{v}_{01\infty}^{(\beta)} = 10,72 \text{ см}^3/\text{моль}$ [320]	$\bar{v}_{02\infty}^{(\beta)} = 9,40 \text{ см}^3/\text{моль}$ [321]
5	$\bar{v}_{01\infty}^{(\text{жс})} = 10,9950 \text{ см}^3/\text{моль}$ [320, 322]	$\bar{v}_{02\infty}^{(\text{жс})} = 9,80 \text{ см}^3/\text{моль}$ [320, 322]
6	$\bar{\omega}_{01\infty} = 20,7035 \cdot 10^7 \text{ см}^2$ [304]	$\bar{\omega}_{02\infty} = 19,0674 \cdot 10^7 \text{ см}^2$ [304]
7	$\left( \frac{d\sigma_{01\infty}}{dT} \right)_{p^{(\beta)}} = 0,0305 \frac{\text{мДж}}{\text{м}^2 K}$ [321]	$\left( \frac{d\sigma_{02\infty}}{dT} \right)_{p^{(\beta)}} = 0,0457 \frac{\text{мДж}}{\text{м}^2 K}$ [321]
8	$\alpha_{01\infty} = \frac{126}{3} \cdot 10^{-6} K^{-1}$ [281]	$\alpha_{02\infty} = \frac{50}{3} \cdot 10^{-6} K^{-1}$ [281]
9	$\delta_{01} = 0,0567 \cdot 10^{-7} \text{ см}$	$\delta_{02} = 0,0544 \cdot 10^{-7} \text{ см}$
10	$\Delta\delta_{01} = 0,0387 \cdot 10^{-7} \text{ см}$	$\Delta\delta_{02} = 0,0513 \cdot 10^{-7} \text{ см}$
11	$\bar{\delta}_{01} = \delta_{01} + \Delta\delta_{01} = 0,0954 \cdot 10^{-7} \text{ см}$	$\bar{\delta}_{02} = \delta_{02} + \Delta\delta_{02} = 0,1057 \cdot 10^{-7} \text{ см}$
12	$r_0^{(\beta)} = 0,2550 \cdot 10^{-7} \text{ см}, r_0^{(\text{жс})} = 0,2579 \cdot 10^{-7} \text{ см}$	
13	$Q_\infty^{(\beta)} = 5192,47 \cdot 10^7 \text{ эрг/моль}, [320] \quad Q_\infty^{(\text{жс})} = 6527,20 \cdot 10^7 \text{ эрг/моль} [320]$	

Таблица 6.12 – Размерная зависимость сопряженных значений состава сосуществующих фаз и температуры равновесия в бинарной системе *Ti-Mo*  
 $(Q^{(\beta)} \neq 0, Q^{(ж)} \neq 0)$

T, К	$x_{Mo}^{(\beta)}, \%$					$x_{Mo}^{(ж)}, \%$				
	r, нм									
	$\infty$	15	10	5	2	$\infty$	15	10	5	2
1595					0					0
1700					11,72					6,71
1800					24,95					15,50
1802				0					0	
1871			0					0		
1894		0					0			
1900		0,68	3,42	11,76	37,52		0,38	1,93	6,91	25,45
1940	0	5,45	8,21	16,58	42,40	0	3,12	4,76	10,02	29,80
2000	7,00	12,46	15,25	23,65	49,59	4,06	7,44	9,22	14,25	36,76
2100	18,31	23,83	26,61	35,04	61,38	11,34	15,21	17,26	23,89	49,61
2200	29,18	34,71	37,50	45,99	73,22	19,36	23,81	26,18	33,87	64,12
2300	39,62	45,19	48,01	56,65	85,52	28,21	33,33	36,06	44,97	80,33
2379					100					100
2400	49,72	55,38	58,27	67,20		37,96	43,83	46,96	57,22	
2500	59,60	65,44	68,44	77,80		48,64	55,34	58,91	70,63	
2600	69,40	75,53	78,71	88,87		60,25	67,83	71,87	85,13	
2691				100					100	
2700	79,30	85,84	89,28			72,74	81,22	85,75		
2796			100					100		
2800	89,44	96,56				86,02	95,44			
2830		100					100			
2900	100					100				

Таблица 6.13 – Размерные зависимости состава межфазного слоя, межфазного натяжения на границе твердое тело (ОЦК структура) – жидкость и температура равновесия в системе  $Ti-Mo$  ( $Q^{(B)} \neq 0, Q^{(ж)} \neq 0, Q^{(\sigma)} \neq 0$ )

T, К	$x_{Mo}^{(\sigma)}, \%$					$\sigma, мДж/м^2$				
	r, нм									
	$\infty$	15	10	5	2	$\infty$	15	10	5	2
1595					0					243,0
1700					7,26					243,7
1800					16,43					260,6
1802				0					252,4	
1871			0					260,6		
1894		0					263,4			
1900		0,41	2,08	7,38	26,47		264,3	265,1	267,9	278,2
1940	0	3,35	5,09	10,63	30,77	269,0	270,7	271,5	274,4	285,5
2000	4,57	7,89	9,75	15,68	37,60	279,3	280,3	281,3	284,5	296,8
2100	12,50	15,89	17,98	24,68	50,06	296,6	296,8	298,0	301,7	316,9
2200	20,91	24,51	26,69	34,50	64,13	304,3	314,0	315,3	319,8	339,1
2300	29,90	33,87	36,55	45,28	80,09	332,5	331,9	333,6	339,1	364,3
2379					100					419,3
2400	39,54	44,08	47,14	57,18		351,2	351,0	353,0	359,9	
2500	49,92	55,25	58,75	70,30		370,8	371,5	374,0	382,8	
2600	61,11	67,46	71,46	84,77		391,6	393,7	396,9	408,3	
2691		-	-	100		-			435,5	
2700	73,15	80,79	85,37			413,8	418,2	422,3		
2796		-	100			-		449,6		
2800	86,10	95,27				413,8	445,3			
2830		100					454,4			
2900	100					464,0				

Таблица 6.14 – Размерные зависимости сопряженных значений состава сосуществующих фаз и температуры равновесия в бинарной системе *Ti-Mo*

$$(Q^{(\beta)} = Q^{(\alpha)} = 0)$$

<i>T</i> , К	$x_{Mo}^{(\beta)}$ , %					$x_{Mo}^{(\alpha)}$ , %				
	<i>r</i> , нм									
	$\infty$	15	10	5	2	$\infty$	15	10	5	2
1595,4	-	-	-	-	0	-	-	-	-	0
1700	-	-	-	-	13,20	-	-	-	-	8,39
1800	-	-	-	-	27,60	-	-	-	-	19,09
1802	-	-	-	0	-	-	-	-	0	-
1871	-	-	0	-	-	-	-	0	-	-
1894	-	0	-	-	-	-	0	-	-	-
1900	-	0,76	3,83	13,07	41,03	-	0,46	2,37	8,48	30,60
1940	0	6,09	9,13	18,31	46,17	0	0,38	5,82	12,24	35,42
2000	7,76	13,78	16,81	25,92	53,68	4,94	9,04	11,20	18,08	42,87
2100	20,02	25,97	28,96	38,00	65,70	13,64	18,24	20,64	28,31	55,84
2200	31,55	37,46	40,44	49,45	77,22	22,90	27,99	30,66	39,13	69,49
2300	42,50	48,39	51,36	60,38	88,31	32,68	38,27	41,19	50,48	83,75
2350	-	-	-	-	93,71	-	-	-	-	91,11
2379	-	-	-	-	100	-	-	-	-	100
2400	52,94	58,84	61,82	70,88	-	42,92	49,02	52,21	62,33	-
2500	62,97	68,90	71,89	81,01	-	53,60	60,21	63,67	74,65	-
2600	72,64	78,61	81,63	90,83	-	64,67	71,81	75,54	87,39	-
2691	-	-	-	100	-	-	-	-	100	-
2700	82,01	88,03	91,08	-	-	76,12	83,79	87,79	-	-
2796	-	-	100	-	-	-	-	100	-	-
2800	91,12	97,20	-	-	-	87,90	96,11	-	-	-
2830	-	100	-	-	-	-	100	-	-	-
2900	100	-	-	-	-	100	-	-	-	-

Таблица 6.15 – Зависимость от размера состава межфазного слоя, межфазного натяжения и температуры равновесия в системе *Ti-Mo*

$$(Q^{(\beta)} = Q^{(ж)} = Q^{(\sigma)} = 0)$$

<i>T</i> , К	$x_{Mo}^{(\sigma)}$ , %					$\sigma$ , мДж/м <sup>2</sup>				
	<i>r</i> , нм									
	$\infty$	15	10	5	2	$\infty$	15	10	5	2
1595	-	-	-	-	0	-	-	-	-	243,07
1700	-	-	-	-	8,73	-	-	-	-	245,45
1800	-	-	-	-	19,63	-	-	-	-	264,48
1802	-	-	-	0	-	-	-	-	252,44	-
1871	-	-	0	-	-	-	-	260,63	-	-
1894	-	0	-	-	-	-	263,40	-	-	-
1900	-	0,48	2,45	8,73	31,18	-	264,41	265,68	269,73	284,09
1940	0	3,94	6,00	12,55	35,98	269,00	271,53	272,85	277,08	292,11
2000	5,34	9,27	11,46	18,45	43,37	280,07	282,33	283,74	288,26	304,37
2100	14,52	18,54	20,97	28,68	56,20	298,71	300,69	302,27	307,33	325,43
2200	24,05	28,28	30,95	39,42	69,69	317,67	319,58	321,34	327,00	347,34
2300	32,68	38,48	41,39	50,66	83,82	337,01	339,04	341,02	347,35	370,18
2350	-	-	-	-	91,14	-	-	-	-	381,97
2379	-	-	-	-	100	-	-	-	-	419,26
2400	42,92	49,12	52,29	62,39	-	356,80	359,15	361,36	368,44	-
2500	53,60	60,20	63,65	74,61	-	377,07	379,96	382,42	390,32	-
2600	65,51	71,72	75,45	87,33	-	397,89	401,50	404,24	413,05	-
2691	-	-	-	100	-	-	-	-	435,49	-
2700	76,69	83,68	87,701	-	-	419,28	423,84	426,89	-	-
2796	-	-	100	-	-	-	-	449,59	-	-
2800	88,19	96,07	-	-	-	441,31-	447,02	-	-	-
2830	-	100	-	-	-	-	454,36	-	-	-
2900	100	-	-	-	-	464,00	-	-	-	-

Из этих данных следует симбатное изменение концентраций  $x_{Mo}^{(\beta)}$ ,  $x_{Mo}^{(ж)}$ ,  $x_{Mo}^{(\sigma)}$  и температуры равновесия при всех размерах наночастицы (2, 5, 10, 15 нм) и в макроскопическом случае ( $r = \infty$ ). С увеличением температуры равновесия растет и межфазное натяжение. При переходе к более малым размерам твердых наночастиц, находящихся в жидкой матрице в изобарно-изотермических условиях имеет место возрастание концентрации молибдена в фазах и в межфазном слое  $\left(\left(\frac{dx_{Mo}^{(\beta)}}{dr}\right)_{T,P^{(ж)}} < 0, \left(\frac{dx_{Mo}^{(ж)}}{dr}\right)_{T,P^{(ж)}} < 0, \left(\frac{dx_{Mo}^{(\sigma)}}{dr}\right)_{T,P^{(ж)}} < 0\right)$ , а также межфазное натяжение  $\left(\left(\frac{d\sigma}{dr}\right)_{T,P^{(ж)}} < 0\right)$ .

В случае, когда сосуществующие фазы и межфазный слой между ними являются идеальными растворами ( $Q^{(\beta)} = Q^{(ж)} = Q^{(\sigma)} = 0$ ) все вычисленные значения концентраций  $x_{Mo}^{(\beta)}$ ,  $x_{Mo}^{(ж)}$ ,  $x_{Mo}^{(\sigma)}$  и межфазного натяжения  $\sigma$  больше аналогичных данных, полученных в приближении регулярных растворов (таблицы 6.14 и 6.15).

### 6.3.7. Наноразмерные эффекты в бинарной системе *Cr-Ti*

В системе *Cr-Ti*, в отличие от системы *Ti-Mo*, рассмотренной выше, равновесие твердых и жидких растворов имеет место при температурах, ниже температуры плавления чистых компонентов (*Ti* и *Cr*). В отличие от системы *Mo-Ru*, где проявление наноразмерных эффектов были подробно описаны в пунктах 6.3.1-6.3.5, в бинарной *Cr-Ti* имеется возможность сосуществования твердых и жидких растворов с одинаковыми составами (диаграмма с точкой равных концентраций с минимумом) [327].

Для изучения влияния диспергирования твердых растворов на монодисперсные частицы в жидкой фазе в системе *Cr-Ti* воспользуемся соотношениями (6.2.1)-(6.2.4) и входными данными, приведенными в таблице 6.16. Учет межчастичных взаимодействий в твердых и жидких растворах проведем в рамках теории регулярных растворов [327].

Таблица 6.16 – Индивидуальные характеристики компонентов и параметра квазихимического взаимодействия в фазах в системе  $Cr-Ti$

№	Компоненты	
	$Cr$ (индекс 1)	$Ti$ (индекс 2)
1.	$\bar{T}_{01\infty} = 2175K$	$T_{02\infty} = 1940K$
2.	$\bar{S}_{01\infty}^{(ж)} - \bar{S}_{01\infty}^{(\beta)} = 8,3682 \cdot 10^7 \frac{эрг}{моль \cdot K}$	$S_{02\infty}^{(ж)} - S_{02\infty}^{(\beta)} = 8,3682 \cdot 10^7 \frac{эрг}{моль \cdot K}$
3.	$\bar{\sigma}_{01\infty} = 293K$	$\bar{\sigma}_{02\infty} = 207K$
4.	$\bar{v}_{01\infty}^{(\beta)} = 7,23 см^3 / моль$	$v_{02\infty}^{(\beta)} = 10,6 см^3 / моль$
5.	$\bar{v}_{01\infty}^{(ж)} = 7,7038 см^3 / моль$	$v_{02\infty}^{(ж)} = 10,8718 см^3 / моль$
6.	$\bar{\omega}_{01\infty} = 16,1311 \cdot 10^7 см^2$	$\omega_{02\infty} = 20,7035 \cdot 10^7 см^2$
7.	$\left( \frac{d\sigma_{01\infty}}{dT} \right)_{p^{(\beta)}} = 0,0385 \frac{мДж}{м^2 K}$	$\left( \frac{d\sigma_{02\infty}}{dT} \right)_{p^{(\beta)}} = 0,0305 \frac{мДж}{м^2 K}$
8.	$\alpha_{01\infty} = 44,2 \cdot 10^{-6} K^{-1}$	$\alpha_{02\infty} = 42 \cdot 10^{-6} K^{-1}$
9.	$\bar{\delta}_{01} = 0,0500 \cdot 10^{-7} см$	$\bar{\delta}_{02} = 0,0567 \cdot 10^{-7} см$
10.	$\Delta\delta_{01} = 0,0333 \cdot 10^{-7} см$	$\Delta\delta_{02} = 0,0387 \cdot 10^{-7} см$
11.	$\bar{\delta}_{01} = 0,0833 \cdot 10^{-7} см$	$\bar{\delta}_{02} = 0,0954 \cdot 10^{-7} см$
12.	$r_0^{(\beta)} = 0,2450 \cdot 10^{-7} см, r_0^{(ж)} = 0,2489 \cdot 10^{-7} см$	
13.	$Q_{\infty}^{(\beta)} = 28853,5565 \cdot 10^7 эрг / моль, Q_{\infty}^{(ж)} = 6251,0460 \cdot 10^7 эрг / моль$	

В макроскопическом случае ( $r = \infty$ ) вычисленные значения (таблицы 6.17, 6.18) достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными. Так, сопряженные значения температуры и концентрации хрома для точки минимума на кривых  $x_{Cr\infty}^{(ТВ)}(T)$  и  $x_{Cr\infty}^{(ж)}(T)$  (точка их пересечения), согласно [327], составляет соответственно 1663 К и 45 ат.%  $Cr$ . Расчетные данные, приведенные в таблице 6.17 для этой же точки составляют 1656 К и 43,8 ат.%  $Cr$ , которые отличаются от опытных данных на  $\Delta T/T = 0,42\%$  и  $\Delta x_{Cr}/x_{Cr} = 2,22\%$ . Сравнение рассчитанных значений для случая равновесия твердой наночастицы и жидкой матрицы с экспериментальными данными невозможно ввиду отсутствия последних.



Таблица 6.18 – Размерные зависимости межфазного натяжения ( $\sigma$ ), состава межфазного слоя ( $x_{Ti}^{(\sigma)}$ ) и температуры равновесия ( $T$ ) твердой наночастицы сферической формы и жидкой матрицы в системе  $Cr-Ti$

T, К	$\sigma$ , мДж/м <sup>2</sup>					$x_{Ti}^{(\sigma)}$ , ат.%				
	$r$ , нм									
	$\infty$	15	10	5	2	$\infty$	15	10	5	2
2175	293,0	-	-	-	-	0	-	-	-	-
2141	-	288,5	-	-	-	-	0	-	-	-
2124	-	-	286,3	-	-	-	-	0	-	-
2100	289,0	288,5	286,2	-	-	4,83	2,59	1,51	-	-
2074	-	-	-	279,7	-	-	-	-	0	-
2050	285,8	287,9	286,0	-	-	8,34	5,94	4,75	-	-
2000	281,9	286,8	285,1	279,4	-	12,19	9,57	8,25	4,66	-
1950	277,3	285,0	283,5	278,5	-	16,40	13,53	12,07	8,08	-
1922	-	-	-	-	260,6	-	-	-	-	0
1900	271,9	282,4	281,2	277,1	260,5	21,08	17,91	16,27	11,81	1,61
1850	265,3	278,6	277,9	274,9	260,4	26,38	22,82	20,95	15,92	4,61
1800	257,4	273,6	273,5	271,8	259,6	32,50	28,42	26,26	20,50	7,85
1750	247,6	266,9	267,5	267,5	258,3	39,79-	34,94	32,40	25,71	11,39
1700	-	257,9	259,5	261,8	256,3	-	42,81	39,70	31,75	15,30
1650	-	244,9	248,4	254,0	253,5	-	51,25	48,98	38,93	19,68
1600	-	-	-	-	249,7	-	-	-	-	24,69
1550	-	-	-	-	244,5	-	-	-	-	30,56
1500	-	-	-	-	237,3	-	-	-	-	37,64
1450	-	-	-	-	227,1	-	-	-	-	46,61
1421	-	-	-	-	202,0	-	-	-	-	71,54
1450	-	-	-	-	198,4	-	-	-	-	78,53
1500	-	-	-	-	194,5	-	-	-	-	84,95
1550	-	-	-	-	191,0	-	-	-	-	89,84
1560	-	-	-	225,4	-	-	-	-	64,55	-
1600	-	-	232,5	-	187,5	-	-	62,99	-	93,92
1611	-	234,6	-	-	-	-	62,67	-	-	-
1650	-	229,1	224,2	212,4	184,0	62,48	71,51	75,79	83,98	97,48
1656	236,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1678	-	-	-	-	180,8	73,73	-	-	-	100,0
1700	217,2	222,8	218,9	208,0	-	82,12	80,84	83,32	89,26	-
1750	215,0	218,0	214,3	203,7	-	88,04	86,93	88,83	93,64	-
1800	213,1	213,3	209,7	199,4	-	-	91,79	93,36	97,45	-
1835	-	-	-	196,2	-	92,86	-	-	100,0	-
1850	211,0	208,6	-	-	-	-	95,95	-	-	-
1888	-	-	201,5	-	-	97,01	-	100,0	-	-
1900	208,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1965	-	203,4	-	-	-	100,0	100,0	-	-	-
1940	207,0	-	-	--	-	-	-	-	-	-

Обсуждение данных в таблицах 6.17 и 6.18 удобно провести, разделив их на две части (до и после точки минимума). В первой области (до точки минимума) концентрация титана в матрице больше по сравнению с концентрацией этого компонента в дисперсной частице ( $x_{Ti}^{(matr)} > x_{Ti}^{(nano)}$ ) при всех значениях радиуса поверхности натяжения ( $\infty, 15, 10, 5, 2$  нм). При всех размерах наночастицы в области, где  $0 < x_{Ti} < x_{Ti(min)}$  (область I), концентрация титана в матрице больше по сравнению с концентрацией в наночастице ( $x_{Ti}^{(matr)} > x_{Ti}^{(nano)}$ ) и производные  $\left(\frac{dx_{Ti}^{(nano)}}{dT}\right)_{P(matr),r}$ ,  $\left(\frac{dx_{Ti}^{(matr)}}{dT}\right)_{P(matr),r}$  имеют отрицательные знаки. В этой же области концентраций размерные коэффициенты состава наночастицы и матрицы в изобарно-изотермических условиях ( $dP^{(matr)} = const, T = const$ ) положительны по знаку ( $\left(\frac{dx_{Ti}^{(nano)}}{dr}\right)_{P(matr),T} > 0, \left(\frac{dx_{Ti}^{(matr)}}{dr}\right)_{P(matr),T} > 0$ ) (таблица 6.19). В области концентраций, где  $x_{Ti(min)} < x_{Ti} < 1$  (область II), концентрация титана в матрице меньше по сравнению с концентрацией в наночастице ( $x_{Ti}^{(matr)} < x_{Ti}^{(nano)}$ ). Производные  $\left(\frac{dx_{Ti}^{(nano)}}{dT}\right)_{P(matr),r}$  и  $\left(\frac{dx_{Ti}^{(matr)}}{dT}\right)_{P(matr),r}$  меняют знак и становятся положительными величинами. Размерные коэффициенты состава наночастицы и матрицы при постоянстве  $P^{(matr)}$  и  $T$  в этой области имеют отрицательные значения ( $\left(\frac{dx_{Ti}^{(nano)}}{dr}\right)_{P(matr),T} < 0, \left(\frac{dx_{Ti}^{(matr)}}{dr}\right)_{P(matr),T} < 0$ ) (таблица 6.19). Из этих рассуждений следует вывод о симбатном изменении состава наночастицы и матрицы в изобарно-изотермических условиях независимо.

Расчеты показывают, что концентрация титана при всех значениях радиуса поверхности натяжения наночастицы является промежуточной по сравнению с концентрацией этого компонента в дисперсной частице и матрице (таблица 6.18). При этом в областях I и II (до и после точки равных концентраций) температурные коэффициенты состава межфазного слоя имеют разные знаки при условиях  $P^{(matr)} = const$  и  $T = const$ . Аналогичное имеет место и для размерных коэффи-

циентов поверхностной концентрации титана в изобарно-изотермических условиях. Температурный коэффициент межфазного натяжения на границе наночастицы и матрицы, по результатам расчетов (таблица 6.19), имеют положительные значения при фиксированных значениях давления в матрице ( $P^{(matr)} = const$ ) и радиуса наночастицы ( $r = const$ ). В области, где  $x_{Ti(min)} < x_{Ti} < 1$ , при уменьшении размера наночастицы от 15 нм до 5 нм в изобарно-изотермических условиях межфазное натяжение уменьшается. В другой области концентраций ( $0 < x_{Ti} < x_{Ti(min)}$ ) значения  $\sigma$  тоже уменьшаются при переходе к малым размерам. Координаты точки равных концентраций зависят от размера наночастицы (на кривых  $T(x_i)$  область минимума носит пологий характер).

Таблица 6.19 – Размерные зависимости концентрации  $Cr$  в матрице, наночастице, межфазном слое, межфазного натяжения и размерных коэффициентов в системе  $Cr-Ti$

№	$r$ , нм	Мольные доли			$\sigma$ , эрг/см <sup>2</sup>	$\left(\frac{dx_{Ti}^{(matr)}}{dr}\right)_{T,P^{(matr)}} \cdot 10^{-3}$ , см <sup>-1</sup>	$\left(\frac{dx_{Ti}^{(nano)}}{dr}\right)_{T,P^{(matr)}} \cdot 10^{-3}$ , см <sup>-1</sup>	$\left(\frac{d\sigma}{dr}\right)_{T,P^{(matr)}} \cdot 10^{-4}$ , эрг/см <sup>3</sup>
		$x_{Cr}^{(matr)}$	$x_{Ti}^{(nano)}$	$x_{Ti}^{(\sigma)}$				
$T = 2900K, 0 < x_{Ti} < x_{Ti(min)}$								
1	15	0,122	0,057	0,096	286,8	10,9	20,9	13,2
2	10	0,107	0,049	0,082	285,1	23,4	47,1	61,4
3	5	0,062	0,028	0,047	279,4	81,6	189,2	660,0
$T = 1800K, x_{Ti(min)} < x_{Ti} < 1$								
4	15	0,881	0,933	0,918	213,3	-18,2	-30,0	304,8
5	10	0,903	0,946	0,934	209,7	-37,6	-66,7	671,0
6	5	0,962	0,980	0,974	199,4	-122,2	-260,1	2490,6

### 6.3.8. Расчет адсорбции на плоской границе двух растворов

Межфазные границы раздела двух растворов, находящихся в конденсированном состоянии, к настоящему времени изучены недостаточно [8, 9, 328]. Подавляющее число теоретических и экспериментальных исследований относится к поверхности растворов на границе с насыщенным паром (вакуумом) [9, 328]. В сравнительно немногочисленных работах, относящихся к межфазной границе между двумя растворами, адсорбция компонентов рассчитывается, как правило, через отдельные вклады от сосуществующих фаз, определяемые с отдельными оговорками по формулам, аналогичным тем, которые используются для границы с паром [8], что требует специального анализа.

Для проведения расчетов адсорбции компонентов, определяемую как избыточную плотность соответствующих частиц, используются различные варианты по Гуггенгейму, в том числе варианты  $N$ ,  $V$ ,  $M$ , а также  $\Gamma_i^{(j)}$ , где  $N$  – число частиц,  $V$  – объем,  $M$  – масса,  $\Gamma_i^{(j)}$  – адсорбция  $i$ -го компонента при условии  $\Gamma_j = 0$ . Все они соответствуют различным выборам положения разделяющей поверхности в рамках гиббсовской термодинамики поверхностных явлений. В случае варианта  $N$ , которое соответствует условию равенства нулю суммарной адсорбции компонента  $\sum_i \Gamma_i = 0$ , имеем

$$d\sigma = -\Gamma_1^{(N)} \left( \frac{\partial v^{(\alpha)}}{\partial x_1^{(\alpha)}} dP + g_{11}^{(\alpha)} dx_1^{(\alpha)} \right), \quad (6.3.3)$$

где  $\Gamma_1^{(N)}$  – адсорбция компонента 1 в  $N$  – варианте.

Исключим из (6.3.3)  $dP$ , пользуясь обобщенным уравнением Ван-дер-Ваальса для бинарной системы при  $T = const$

$$dP = \frac{x_1^{(\beta)} - x_1^{(\alpha)}}{v^{(\beta)} - v^{(\alpha)} - (x_1^{(\beta)} - x_1^{(\alpha)}) \frac{\partial v^{(\alpha)}}{\partial x_1^{(\alpha)}}} g_{11}^{(\alpha)} dx_1^{(\alpha)}, \quad (6.3.4)$$

где  $x_1^{(\xi)}$  – концентрация первого компонента в фазе  $\xi$  ( $\xi = \alpha, \beta$ ).

Из (6.3.3) и (6.3.4) будем иметь

$$\Gamma_i^{(N)} = (g_{11}^{(\alpha)})^{-1} \left[ 1 - (x_1^{(\beta)} - x_1^{(\alpha)}) \frac{\partial v^{(\alpha)} / \partial x_1^{(\alpha)}}{v^{(\beta)} - v^{(\alpha)}} \right] \left( \frac{d\sigma}{dx_1^{(\alpha)}} \right)_T. \quad (6.3.5)$$

Для производной от межфазного натяжения по концентрации первого компонента в фазе  $\alpha$  имеем

$$\left( \frac{d\sigma}{dx_1^{(\alpha)}} \right)_T = \frac{x_1^{(\beta)} - x_1^{(\alpha)}}{\omega} \left[ \rho_2 \frac{1 + (\rho_{\alpha\sigma} - 1)x_1^{(\sigma)}}{1 + (\rho_{\alpha\beta} - 1)x_1^{(\beta)}} - \frac{x_1^{(\sigma)} - x_1^{(\alpha)}}{x_1^{(\beta)} - x_1^{(\alpha)}} \right] g_{11}^{(\alpha)}, \quad (6.3.6)$$

где  $\rho_2 = (v_2^{(\sigma)} - v_2^{(\alpha)}) / (v_2^{(\beta)} - v_2^{(\alpha)})$ ,

$$\rho_{\alpha\sigma} = (v_1^{(\sigma)} - v_1^{(\alpha)}) / (v_2^{(\sigma)} - v_2^{(\alpha)}),$$

$$\rho_{\alpha\beta} = (v_1^{(\beta)} - v_1^{(\alpha)}) / (v_2^{(\beta)} - v_2^{(\alpha)}),$$

$\omega$  – молярная площадь,

$v_i$  – парциальный молярный объем  $i$ -го компонента.

Для адсорбции первого компонента в  $N$ -варианте с использованием (6.3.5) и (6.3.6) получаем

$$\Gamma_1^{(N)} = \frac{x_1^{(\sigma)} - x_1^{(\alpha)}}{\omega_2 [1 + (\gamma - 1)x_1^{(\sigma)}]} \frac{1 - \rho_2 \left( \frac{x_1^{(\beta)} - x_1^{(\alpha)}}{x_1^{(\sigma)} - x_1^{(\alpha)}} \right) \left( \frac{1 + (\rho_{\alpha\sigma} - 1)x_1^{(\sigma)}}{1 + (\rho_{\alpha\beta} - 1)x_1^{(\beta)}} \right)}{1 + m \left( \frac{x_1^{(\beta)} - x_1^{(\alpha)}}{1 + (\rho_{\alpha\beta} - 1)x_1^{(\beta)}} \right)}, \quad (6.3.7)$$

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

$$\gamma = \omega_1 / \omega_2,$$

$\omega_i$  – парциальный молярный объем  $i$ -го компонента.

В случае, когда рассматривается система жидкость ( $\alpha$ )-пар ( $\beta$ ), в виду того, что  $v_i^{(\sigma)} \ll v_i^{(\beta)} \gg v_i^{(\alpha)}$ ,  $m = 0$ ,  $\rho_2 = 0$  из (6.3.5) следует известное выражение

$$\Gamma_1^{(N)} = \frac{x_1^{(\sigma)} - x_1^{(\alpha)}}{\omega}. \quad (6.3.8)$$

Для проведения численных расчетов с использованием (6.3.5) необходимо располагать данными по значениям парциальных молярных объемов  $v_i^{(\xi)}$  ( $\xi = \alpha, \beta, \sigma$ ) и молярной поверхности  $\omega_i$ , а также по составу межфазного слоя  $x_1^{(\sigma)}$  и сосуществующих фаз  $x_i^{(\alpha)}$ ,  $x_i^{(\beta)}$ . Для последних  $(x_i^{(\alpha)}, x_i^{(\beta)})$  можно использовать экспериментальные данные или рассчитать их, пользуясь условиями рав-

новесия фаз.

Результаты расчетов адсорбции  $\Gamma_{Ti}^{(N)}$  на плоской поверхности раздела двух растворов при разных температурах с использованием (6.3.7) представлены на рисунке 6.10. Составы сосуществующих фаз и межфазного слоя, а также температуры равновесия, найденные расчетным путем, приведены в таблице 6.20. Межфазное натяжение рассчитывалось по методике, изложенной в пункте 6.3.6. Входные данные брались из таблицы 6.11. Из этих данных с экспериментом можно сравнить результаты по температурной зависимости концентрации в твердом растворе с ОЦК структурой и в жидкой фазе (таблица 6.20). Здесь имеет место достаточно хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных [33]. При изменении температуры плавления титана до температуры плавления молибдена наблюдается непрерывное увеличение концентрации молибдена в межфазном слое  $x_{Mo}^{(\alpha)}$  и межфазного натяжения  $\sigma$ . Адсорбция в  $N$  – варианте титана  $\Gamma_{Ti}^{(N)}$  проходит через максимум, что является общей закономерностью такого способа определения адсорбции  $\left(\sum_i \Gamma_i = 0\right)$ .

Таблица 6.20 – Температура равновесия состава твердых и жидких растворов и межфазного слоя в системе *Ti-Mo*

Температура, $K$	Состав, ат.% (расчет)		
	$x_{Ti}^{(\alpha)}$	$x_{Ti}^{(\beta)}$	$x_{Ti}^{(\sigma)}$
1940	100	100	100
2100	81,69	88,66	87,50
2300	60,38	71,79	70,10
2400	50,28	62,04	60,46
2500	40,40	51,36	50,08
2700	20,70	27,26	26,85
2900	0	0	0

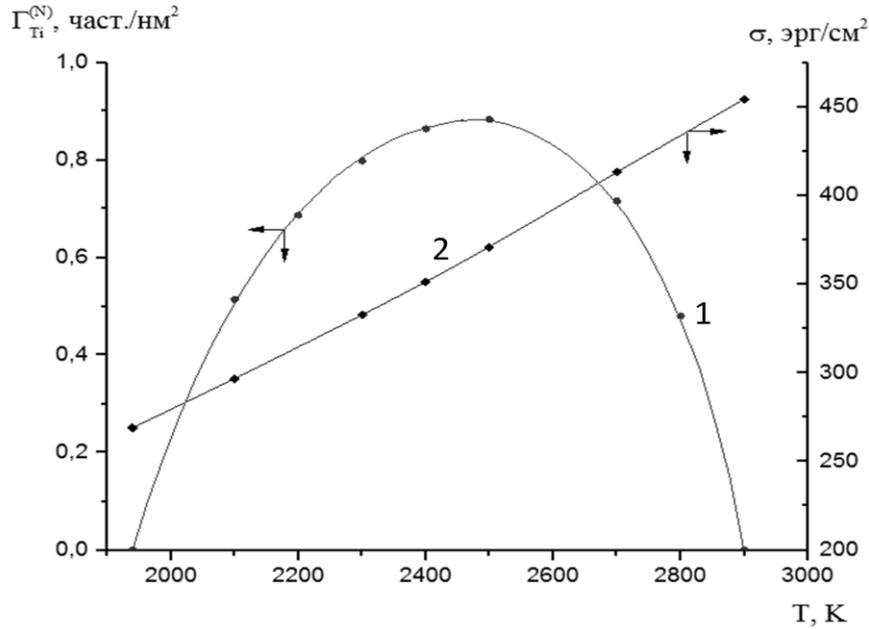


Рисунок 6.10 – Адсорбции в  $N$ -варианте титана (кривая 1) и межфазное натяжение (кривая 2) при разных температурах на плоской границе раздела двух растворов в твердом и жидком состоянии в системе  $Ti-Mo$

### 6.3.9. Размерная зависимость адсорбции на границе наночастицы и матрицы в бинарной системе

Расчет адсорбции компонентов на границе твердой наночастицы сферической формы и жидкой матрицы в бинарной системе проведем на разделяющей поверхности, отвечающей условию равенства нулю суммарной адсорбции компонентов, называемой эквимолекулярной разделяющей поверхностью ( $N$  – вариант), в изобарно-изотермических условиях ( $P^{(matr)} = const$  и  $T = const$ ) [330]. В таком случае вместо (6.3.3) будет иметь место соотношение [1]

$$\Gamma_1^{(N)} = - \frac{(d\sigma/dx_1^{(\alpha)})_{T,P^{(\beta)}}}{\frac{2}{r}(\nu_{01}^{(\alpha)} - \nu_{02}^{(\alpha)}) \left( \frac{d\sigma}{dx_1^{(\alpha)}} \right)_{T,P^{(\beta)}} - \frac{2\sigma}{r^2}(\nu_{01}^{(\alpha)} - \nu_{02}^{(\alpha)}) \left( \frac{dx_1^{(\alpha)}}{dr} \right)_{T,P^{(\beta)}}^{-1} + g_{11}^{(\alpha)}}, \quad (6.3.20)$$

где

$$g_{11}^{(\alpha)} = \frac{RT}{x_1^{(\alpha)}(1-x_1^{(\alpha)})} \left\{ 1 - 2\eta_{\infty}^{(\alpha)} \left[ 1 - \frac{3}{4} \frac{r_0^{(\alpha)}}{r} + \frac{1}{16} \left( \frac{r_0^{(\alpha)}}{r} \right)^3 \right] x_1^{(\alpha)} (1-x_1^{(\alpha)}) \right\}, \quad (6.3.21)$$

$\eta_{\infty}^{(\alpha)}(r) = Q_{\infty}^{(\alpha)} / RT$ ,  $r_0$  – расстояние между соседними частицами. В этих соотношениях индексы « $\alpha$ » и « $\beta$ » относятся соответственно к наночастице и матрице.

С использованием (6.3.20) и (6.3.21) проведем численные расчеты для бинарной системы *Ti-Mo*. Данные, полученные в [298], можно представить в виде

$$\left( \frac{dx_{Ti}^{(nano)}}{dr} \right)_{T,P(matr)} = \frac{a_x}{r^2} + \frac{b_x}{r^3}, \quad (6.3.22)$$

где  $a_x = 0,814 \cdot 10^{-7}$  см,  $b_x = 0,264 \cdot 10^{-14}$  см<sup>2</sup>. Изменения межфазного натяжения в зависимости от мольной доли титана в наночастице в изобарно-изотермических условиях, описывающие результаты, полученные в [298], имеют вид

$$\left( \frac{d\sigma}{dx_{Ti}^{(nano)}} \right)_{T,P(matr)} = - \frac{a_{\sigma} r + b_{\sigma}}{a_x r + b_x}, \quad (6.3.23)$$

где  $a_{\sigma} = 30,66 \cdot 10^{-7}$  эрг·см<sup>-1</sup>,  $b_{\sigma} = 96,20 \cdot 10^{-14}$  эрг.

Отметим, что соотношения (6.3.22) и (6.3.23) относятся к искривленной границе ( $r \neq \infty$ ). В случае перехода к плоской поверхности ( $r = \infty$ ) при условиях  $P = const$  и  $T = const$  рассматриваемая система становится неинвариантной.

В таблице 6.21 приведены рассчитанные значения состава наночастицы ( $x_{Ti}^{(nano)}$ ) и матрицы ( $x_{Ti}^{(matr)}$ ), межфазного натяжения ( $\sigma$ ), производных  $\left( \frac{dx_{Ti}^{(nano)}}{dr} \right)_{T,P(matr)}$ ,  $\left( \frac{d\sigma}{dx_{Ti}^{(nano)}} \right)_{T,P(matr)}$  и второй производной молярного потенциала по концентрации титана в наночастице  $g_{11}^{(nano)}$ , фигурирующие в соотношении (6.3.20).

Таблица 6.21 – Зависимость адсорбции титана  $\Gamma_{Ti}^{(N)}$  на эквимолекулярной поверхности между твердой наночастицей и жидкой матрицей при  $T = 2200$  К в системе  $Ti-Mo$  (указаны значения величин, входящих в соотношение (6.3.20))

$r$ , нм	15	10	5	2
$x_{Ti}^{(nano)}$ , мольн.доли	0,653	0,625	0,540	0,268
$x_{Ti}^{(matr)}$ , мольн.доли	0,762	0,738	0,661	0,359
$\sigma$ , эрг·см <sup>-1</sup>	314,0	315,3	319,8	339,1
$-\left(\frac{d\sigma}{dx_{Ti}^{(nano)}}\right)_{T,P^{(matr)}}$ , эрг·см <sup>-2</sup>	44,58	47,93	57,57	83,26
$\left(\frac{dx_{Ti}^{(nano)}}{dr}\right)_{T,P^{(matr)}} \cdot 10^{-4}$ , см <sup>-1</sup>	3,70	8,40	34,67	236,50
$g_{11}^{(nano)} \cdot 10^{-10}$ , эрг·моль <sup>-1</sup>	70,42	67,82	63,61	83,84
$\Gamma_{Ti}^{(N)}$ , част./нм <sup>2</sup>	0,387	0,432	0,554	0,605

Адсорбция титана на эквимолекулярной разделяющей поверхности  $\Gamma_{Ti}^{(N)}$ , как следует из этой таблицы, возрастает при переходе к малым размерам наночастицы (т.е.  $\left(\frac{d\Gamma_{Ti}^{(N)}}{dr}\right)_{T,P^{(matr)}} < 0$ ).

## Выводы по главе 6

1. В рамках классического метода с разделяющими поверхностями получены новые соотношения, описывающие влияние размерных эффектов на состав наночастицы, матрицы и межфазного слоя между ними, а также межфазное натяжение и температуры равновесия в бинарной системе.

2. С использованием найденных соотношений согласованным образом рассчитаны сопряженные значения температуры и состава сосуществующих фаз, а также межфазное натяжение и состав межфазного слоя в случаях, когда твердая фаза с ОЦК, ГЦК и ГПУ структурами диспергирована на монодисперсные наночастицы в жидкой матрице макроскопического размера в бинарных системах *Mo-Ru*, *Ti-Mo* и *Ti-Cr*. Аналогичные расчеты проведены также в случае диспергирования твердой фазы с ОЦК структурой в твердой матрице с ГПУ структурой в системе *Mo-Ru*.

3. В бинарной системе *Ti-Mo* уменьшение размера наночастицы в изобарно-изотермических условиях сопровождается понижением концентрации титана в сосуществующих в равновесии фазах. С повышением степени дисперсности при неизменном давлении в макроскопической (внешней) фазе уменьшается температура равновесия твердой частицы и жидкой матрицы

4. В жидких растворах *Ti-Cr* и *Mo-Ru*, содержащих наноразмерные частицы сферической формы в твердом состоянии, с уменьшением размера наночастиц в изобарно-изотермических условиях может иметь место как возрастание, так и понижение концентрации *Cr* и *Mo* соответственно в зависимости от соотношения равновесных концентраций этих компонентов в сосуществующих в равновесии фазах.

При этом  $\left(\frac{dx_{Cr}^{(nano)}}{dr}\right)_{T,P(L)} > 0$ ,  $\left(\frac{dx_{Cr}^{(L)}}{dr}\right)_{T,P(L)} > 0$  и  $\left(\frac{dx_{Mo}^{(nano)}}{dr}\right)_{T,P(L)} > 0$ ,  $\left(\frac{dx_{Mo}^{(L)}}{dr}\right)_{T,P(L)} > 0$ , если имеют место соответственно неравенства,  $x_{Cr}^{(L)} > x_{Cr}^{(nano)}$ ,  $x_{Mo}^{(L)} > x_{Mo}^{(nano)}$ .

5. Непосредственные расчеты размерных коэффициентов состава дисперс-

ной фазы и дисперсионной среды в системах *Ti-Mo*, *Ti-Cr* и *Mo-Ru* в изобарно-изотермических условиях подтверждают выводы, приведенные в пунктах 2 и 3, о симбатном изменении концентрации в сосуществующих фазах с изменением размера дисперсной частицы и корреляции знака этих производных с соотношением концентраций в дисперсной частице и матрице  $\left(\frac{dx_i^{(nano)}}{dr}\right)_{T,P^{(ж)}} \geq 0$  при условии  $x_i^{(nano)} \leq x_i^{(mat)}$ , где  $x_i^{(mat)}$  – концентрация *i*-го компонента в матрице).

6. Знак размерного коэффициента мольной доли компонента в межфазном слое на границе дисперсной частицы и дисперсионной среды в бинарных системах *Ti-Mo*, *Ti-Cr* и *Mo-Ru* в изобарно-изотермических условиях совпадает со знаком аналогичных коэффициентов для сосуществующих в равновесии фаз.

7. Межфазное натяжение на границе наночастицы и матрицы, находящихся в равновесии в изобарно-изотермических условиях, с уменьшением радиуса наночастицы возрастает в сплавах *Ti-Mo* и убывает в сплавах *Mo-Ru*. В бинарной системе *Ti-Cr*, по результатам расчетов, межфазное натяжение с уменьшением размера наночастицы слабо возрастает при больших радиусах, и уменьшается в области малых значений радиуса наночастицы.

8. При росте степени диспергирования твердой фазы с ГПУ структурой в твердой фазе с ОЦК структурой в сплавах *Mo-Ru* при температурах, ниже температуры образования  $\sigma$ -фазы ( $T < 1416$  К), имеет место понижение значений межфазного натяжения и возрастание содержания рутения в матрице, дисперсной частице и межфазном слое между ними.

9. Расчет адсорбции титана на эквимолекулярной разделяющей поверхности в  $\Gamma_{Ti}^{(N)}(r)$  в зависимости от размера твердой частицы сферической формы, находящейся в равновесном состоянии в жидкой фазе, в системе *Ti-Mo* показал положительную адсорбцию титана ( $\Gamma_{Ti}^{(N)}(r) > 0$ ) и ее возрастание с уменьшением размера частицы в изобарно-изотермических условиях. В макроскопическом случае ( $r = \infty$ ) имеет место немонотонная зависимость адсорбции титана в *N*-варианте на плоской поверхности от температуры с прохождением через максимум вблизи температуры  $T = 2500$  К.

## ГЛАВА 7. РАЗМЕРНОЗАВИСИМЫЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ В БИНАРНЫХ НАНОСИСТЕМАХ

### 7.1. О некоторых особенностях построения размернозависимых диаграмм состояния

Изучение зависимости свойств от состава в бинарных и многокомпонентных системах, состоящих из макроскопических фаз, является традиционным направлением экспериментальных и теоретических исследований (см. например [299]). Отметим, что проведение экспериментов в системах, содержащих малые объекты (в особенности в нанодиапазоне) сопряжено с большими трудностями, которые приводят к уменьшению точности результатов. Серьезные трудности возникают и при теоретическом рассмотрении такой проблемы, связанной с необходимостью корректного учета размерной зависимости достаточно большого числа характеристик компонентов и параметров межчастичных взаимодействий во всех сосуществующих фазах. По этой причине во многих случаях используются различные допущения [191].

Результаты, приведенные выше по температурной, концентрационной и размерной зависимости основных параметров равновесия в бинарной системе, содержащей фазы в твердом и жидком состояниях, позволяют строить размернозависимые диаграммы состояния для бинарных систем. Отметим, что такие диаграммы состояния будут относиться к случаю диспергирования одной фазы внутри другой (например, фазы  $\alpha$  внутри фазы  $\beta$ ). Так, данные, приведенные выше для системы *Ti-Mo* в 6.12 относятся к случаю, когда твердая фаза диспергирована в жидкости в бинарной системе. Если произвести диспергирование жидкой фазы внутри твердой фазы параметры равновесия будут иными.

Для получения наиболее точных результатов по параметрам равновесия в дисперсной системе целесообразно убедиться в правильности входных данных, относящихся к термодинамическим свойствам сосуществующих растворов, в частности, параметров квазихимического взаимодействия и (или) коэффициентов

активности компонентов. При правильном выборе характеристик чистых компонентов и параметров взаимодействия частиц в макроскопическом случае расчеты должны привести к диаграммам состояния, которые согласуются с экспериментально построенными диаграммами состояния [327]. В литературе стали появляться экспериментальные и теоретические данные по размерной зависимости координат ряда фигуративных точек на фазовых диаграммах состояния (эвтектической точки, предельной растворимости, перитектической температуры и др.). Имеются также некоторые данные по изменению отдельных фрагментов фазовых диаграмм и самих диаграмм в бинарных системах, содержащих дисперсные частицы или тонкие пленки (см. например [181, 191, 198, 331]).

## 7.2. Диаграммы состояния эвтектического типа с твердыми растворами в бинарной системе *Mo-Ru*

Результаты, приведенные выше в главе 6, позволяют строить размернозависимые фазовые диаграммы состояния, относящиеся к различным типам диаграмм состояния в бинарных системах [298, 328, 332].

Построим график зависимости состава твердой фазы с ОЦК структурой  $x_{Ru}^{(\beta)}$  и жидкости  $x_{Ru}^{(ж)}$  в зависимости от температуры равновесия с помощью данных из таблицы 6.2 для случая макроскопических фаз ( $r = \infty$ ) в системе *Mo-Ru*. В результате получим две кривые  $x_{Ru}^{(\beta)}(T)$  и  $x_{Ru}^{(ж)}(T)$ , которые начинаются и заканчиваются при значениях концентрации рутения 0 и 1 соответственно.

Построим такие же кривые  $x_{Ru}^{(\varepsilon)}(T)$  и  $x_{Ru}^{(ж)}(T)$  для случая равновесия твердой фазы с ГПУ структурой и жидкости ( $\varepsilon$ -ж) с использованием расчетных данных, приведенных в таблице 6.5 при  $r = \infty$ . Эти две кривые будут давать зависимость концентрации рутения в фазах от температуры на всем концентрационном интервале. Нетрудно видеть, что концентрация рутения в жидкой фазе для случая  $\beta$ -ж равновесия  $x_{Ru}^{(ж)}$  растет с уменьшением температуры от температуры плавления молибдена. Для случая  $\varepsilon$ -ж равновесия с уменьшением температуры от температуры плавления рутения, концентрация рутения в жидкой фазе  $x_{Ru}^{(ж)}$  непрерывно

уменьшается. Эти две кривые, относящиеся к составу жидкой фазы в зависимости от температуры, пересекаются между собой (рисунок 7.1). Точка пересечения определяет положение эвтектической точки и ее координаты соответствуют эвтектической температуре  $T_e$  и эвтектической концентрации  $x_{Ru\varepsilon}^{(ж)}$  для данной системы при  $r = \infty$ .

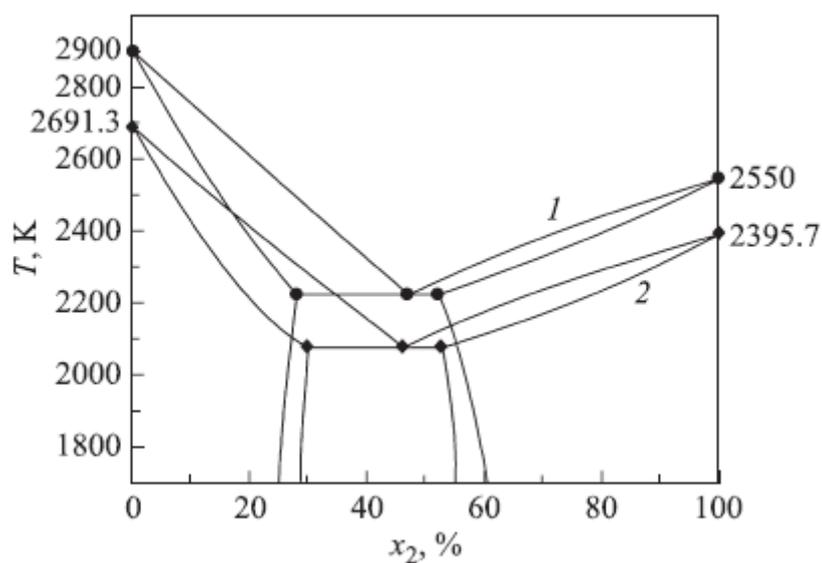


Рисунок 7.1 – Фазовые диаграммы состояния для бинарной системы Mo-Ru  
1 –  $\infty$ , 2 –  $r = 5$  нм (расчет)

Теперь проведем линию через эвтектическую точку параллельно оси концентрации до пересечения с кривыми  $x_{Ru}^{(\beta)}(T)$  и  $x_{Ru}^{(\varepsilon)}(T)$ . Эти точки определяют состав твердых фаз с  $\beta$  и  $\varepsilon$  структурой, которые находятся в равновесии с эвтектической жидкостью.

На заключительном этапе нанесем данные, приведенные в таблице 6.7 по составу сосуществующих фаз в твердом состоянии с  $\beta$  и  $\varepsilon$  структурами в зависимости от температуры в области температур, меньших эвтектической температуры ( $T < T_e$ ). Таким образом, построена полная диаграмма состояния для бинарной системы Mo-Ru, содержащей макроскопические фазы, которая приведена на рисунке 7.1. На ней имеются однофазные области  $\beta$  и  $\varepsilon$ , а также области двухфазного равновесия. Она достаточно хорошо совпадает с экспериментальной диаграммой состояния в части равновесия твердых и жидких растворов (линии ликвидуса

и солидуса). Согласие с опытом несколько хуже при расчете взаимной растворимости в твердом состоянии, что видимо, связано в основном с входными данными по параметрам квазихимического взаимодействия в ОЦК и ГПУ структурах в этой системе. Источником погрешности может быть также разность энтропий в стабильном и нестабильном состояниях для чистых компонентов  $\Delta S_{0i}^{\varepsilon \rightarrow \beta}$ . При этом производные  $\left(\frac{dT}{dx_2^{(\beta)}}\right)_{P^{(\beta)}}$  и  $\left(\frac{dT}{dx_2^{(\varepsilon)}}\right)_{P^{(\beta)}}$  имеют знаки, соответствующие экспериментальным данным.

Повторим все операции, описанные выше, по построению диаграмм состояния, когда твердая фаза диспергирована внутри жидкого раствора с образованием монодисперсных частиц сферической формы для случаев, когда радиус поверхности натяжения находится в нанометровом диапазоне (15, 10, 5, 2 нм). Можно также построить линии растворимости для случая, когда твердая фаза с ГПУ структурой диспергирована внутри твердого раствора с ОЦК структурой (в матрице с ГПУ структурой имеются частицы с ОЦК структурой). На рисунке 7.1 приведены основные линии для случая, когда  $r = 5$  нм. Таким же образом можно построить диаграммы состояния для других значений радиуса наночастиц (15, 10 и 2 нм) с использованием расчетных данных, приведенных в указанных выше таблицах.

Нетрудно видеть изменения бинарной диаграммы состояния, которые имеют место при переходе к малым размерам в сосуществующих фазах. Размерная зависимость температуры плавления чистых компонентов приводит к смещению вниз по температурной оси начальных точек на диаграмме состояния ( $x_{Mo} = x_{Ru} = 1$ ). Соответствующим образом смещаются в сторону меньших температур и линии ликвидуса, солидуса и кривые растворимости в твердом состоянии. При этом, в случае, когда концентрация рутения в матрице меньше по сравнению с концентрацией этого компонента в твердом растворе, которые диспергируются в этой матрице при определенных температурах ( $x_{Ru}^{(matr)} < x_{Ru}^{(nano)}$ ) наблюдается возрастание  $\left(\left(\frac{dx_{Ru}^{(nano)}}{dr}\right)_{P^{(matr)},T} < 0, \left(\frac{dx_{Ru}^{(matr)}}{dr}\right)_{P^{(matr)},T} < 0\right)$  содержания рутения с увеличением степени диспергирования (левая часть от эвтектической

точки на рисунке 7.1). В другом случае, когда концентрация рутения в матрице больше по сравнению с концентрацией этого компонента, которое диспергируется на монодисперсные частицы в изотермических условиях ( $x_{Ru}^{(matr)} > x_{Ru}^{(nano)}$ ), имеет место понижение концентрации этого компонента с уменьшением размера дисперсной частицы (т.е.  $\left(\frac{dx_{Ru}^{(nano)}}{dr}\right)_{P(matr),T} > 0, \left(\frac{dx_{Ru}^{(matr)}}{dr}\right)_{P(matr),T} > 0$ ). По результатам расчетов эвтектическая температура  $T_e$  и концентрация рутения в эвтектическом растворе монотонно уменьшаются с повышением степени диспергирования твердого раствора на монодисперсные наночастицы.

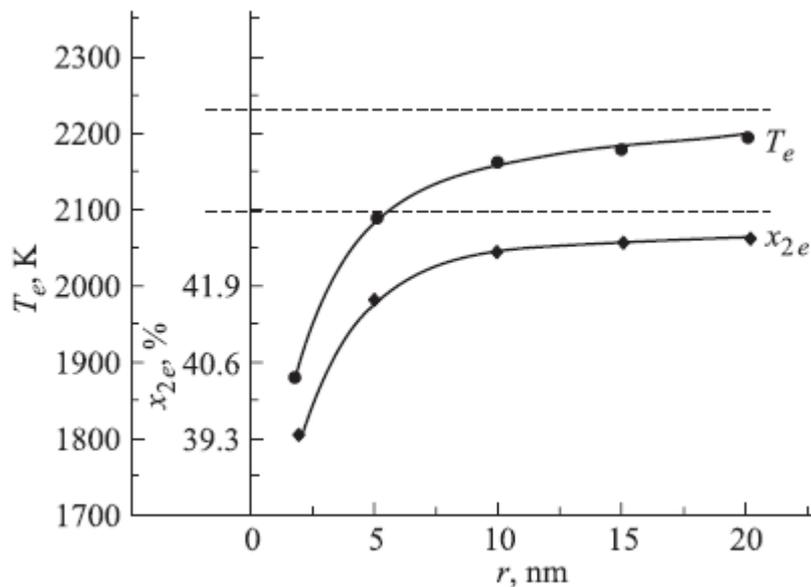


Рисунок 7.2 – Размерная зависимость эвтектической температуры и состава эвтектического раствора в системе *Mo-Ru*

### 7.3. Расчет диаграммы состояния с неограниченной растворимостью в твердом и жидком состояниях в макроскопическом случае и с учетом наноразмерных эффектов в бинарной системе *Ti-Mo*

Диаграмма состояния *Ti-Mo* в макроскопическом случае, построенная экспериментально, приведена на рисунке 7.3. Используя расчетные данные из таблицы 6.12 по составам сосуществующих фаз в зависимости от температуры при

$r = \infty$ , можно построить такую диаграмму состояния для этой системы. Она приведена на рисунке 7.3 (кривые 1). Нетрудно видеть, что она относится к диаграммам с неограниченной растворимостью в твердом и жидком состояниях и согласуется с экспериментальной диаграммой состояния (кривые 4 [327]).

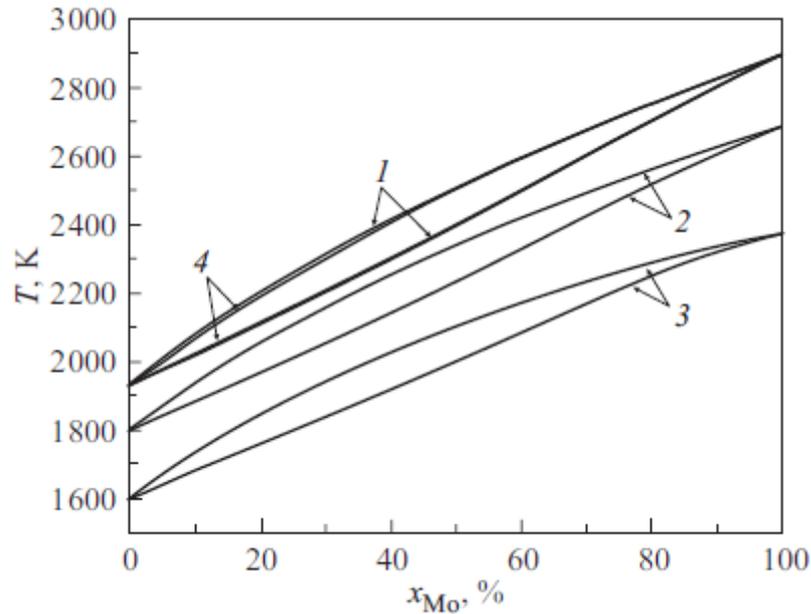


Рисунок 7.3 – Размернозависимые диаграммы состояния бинарной системы *Ti-Mo* ( $2 - r = 5$  нм,  $3 - r = 2$  нм), кривые 1 (расчет) и 4 (эксперимент [3]) относятся к макроскопической системе ( $r = \infty$ )

По описанной выше схеме можно построить размернозависимые диаграммы состояния для случая, когда твердая фаза с ОЦК решеткой диспергирована в жидком растворе на монодисперсные частицы с радиусом кривизны в нанометровом диапазоне. Для этого можно использовать расчетные данные для случаев, когда  $r \neq \infty$ . На рисунке 7.3 приведены сопряженные значения  $x_{Mo}^{(\beta)} = x_{Mo}^{(nano)}$  и  $x_{Mo}^{(\alpha)} = x_{Mo}^{(matr)}$  в зависимости от температуры для случаев  $r = 5$  нм и  $r = 2$  нм, полученные в работе [328]. Нетрудно видеть, что линии ликвидуса и солидуса при учете наноразмерных эффектов располагаются ниже по температурной оси по сравнению с макроскопическим случаем. Снижается также температура, при которой длина коноды ( $\Delta x_{Mo} = x_{Mo}^{(\beta)} - x_{Mo}^{(\alpha)}$ ) достигает максимальное значение. При этом уменьшается длина коноды с уменьшением размера наночастицы (рис.7.4).

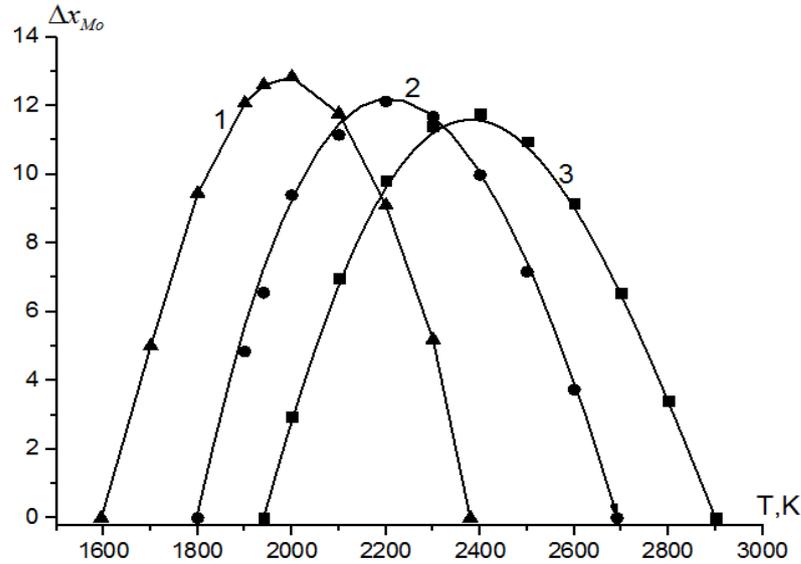


Рисунок 7.4 – Температурная зависимость длины коноды

$(\Delta x_{Mo} = x_{Mo}^{(\beta)} - x_{Mo}^{(\alpha)})$  при разных значениях радиуса поверхности натяжения твердой наночастицы сферической формы, находящейся в жидкой матрице в системе *Mo-Ru* (1 –  $r = 2$  нм, 2 –  $r = 5$  нм, 3 –  $r = \infty$ )

#### 7.4. Расчет диаграммы состояния с точкой равных концентраций с минимумом в макроскопическом случае и с учетом наноразмерных эффектов в бинарной системе *Ti-Cr*

Диаграмма состояния бинарной системы *Ti-Cr* в макроскопическом случае ( $r = \infty$ ) относится к типу диаграмм с точкой равных концентраций с минимумом [327]. Рассчитанные нами диаграммы с использованием данных таблицы 6.17 приведены на рисунке 7.5 при  $r = \infty$ ,  $r = 5$  нм и  $r = 2$  нм [332]. В макроскопическом случае результаты расчетов близки к экспериментальным данным. Так, температура и концентрация в точке минимума отличаются от опытных значений соответственно на 0,42% и 2,67%. Из расчетов следует, что размернозависимые диаграммы состояния ( $r \neq \infty$ ) в бинарной системе *Ti-Cr* относятся к типу диаграмм состояния, которое характерно для данной системы в макроскопическом случае. Линии ликвидуса и солидуса опускаются вниз по температурной оси при переходе к более малым размерам наночастиц, находящихся в равновесии с жидким рас-

твором макроскопического размера. На рисунке 7.6 показаны размерные зависимости сопряженных значений температуры равновесия и состава в точке минимума на диаграмме состояния. При всех значениях радиуса наночастицы ( $\infty$ , 15, 10, 5, 2 нм) от температуры плавления хрома до точки минимума на диаграмме концентрация титана в наночастице меньше по сравнению с концентрацией этого компонента в матрице ( $x_{Ti}^{(nano)} < x_{Ti}^{(matr)}$ ). В интервале температур от минимальной температуры и до температуры плавления имеет место неравенство  $x_{Ti}^{(nano)} > x_{Ti}^{(matr)}$ . Это, в свою очередь, приводит к следующим неравенствам  $\left(\frac{dx_{Ti}^{(nano)}}{dr}\right)_{P(matr),T} > 0$ ,  $\left(\frac{dx_{Ti}^{(matr)}}{dr}\right)_{P(matr),T} > 0$  в области от  $T_{nl.Cr}$  до  $T_{min}$ , и  $\left(\frac{dx_{Ti}^{(nano)}}{dr}\right)_{P(matr),T} < 0$ ,  $\left(\frac{dx_{Ti}^{(matr)}}{dr}\right)_{P(matr),T} < 0$  в области от  $T_{min}$  до  $T_{nl.Ti}$ . При заданном значении радиуса наночастицы ( $r = const$ ) в первой области температур ( $T_{min} < T < T_{nl.Cr}$ ) с уменьшением температуры величина  $\Delta x_{Ti} < x_{Ti}^{(nano)} - x_{Ti}^{(matr)}$ , являясь отрицательной, возрастает по абсолютной величине, достигает максимальное значение, а затем падает до нуля (в точке минимума). При дальнейшем возрастании температуры (в области  $T_{min} < T < T_{nl.Ti}$ ) величина  $\Delta x_{Ti}$ , имея положительное значение, возрастает до максимального значения и затем падает до нулевого значения при  $T = T_{nl.Ti}$ .

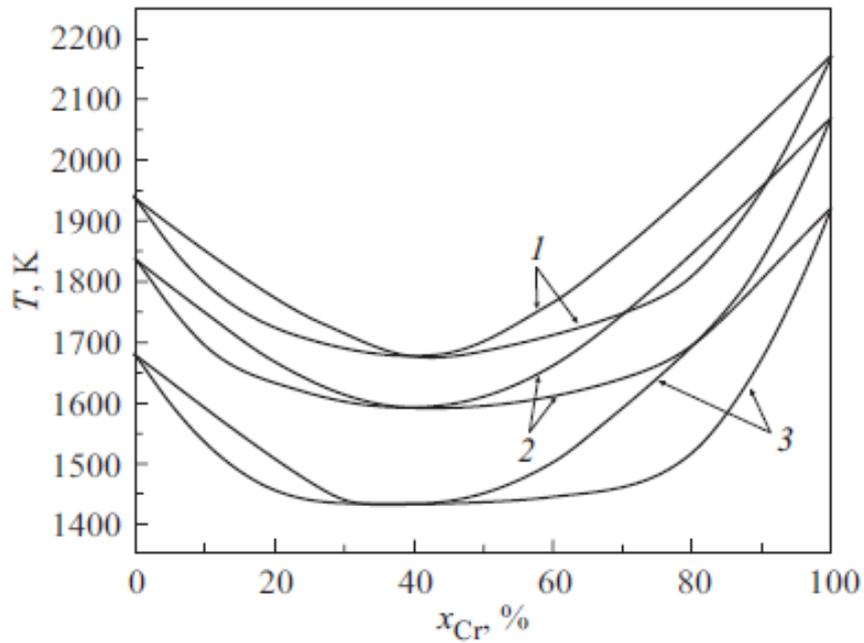


Рисунок 7.5 – Диаграммы состояния бинарной системы  $Cr-Ti$ , рассчитанные для макроскопического случая ( $1 - r = \infty$ ) и с учетом наноразмерных эффектов ( $2 - r = 5$  нм,  $3 - r = 2$  нм)

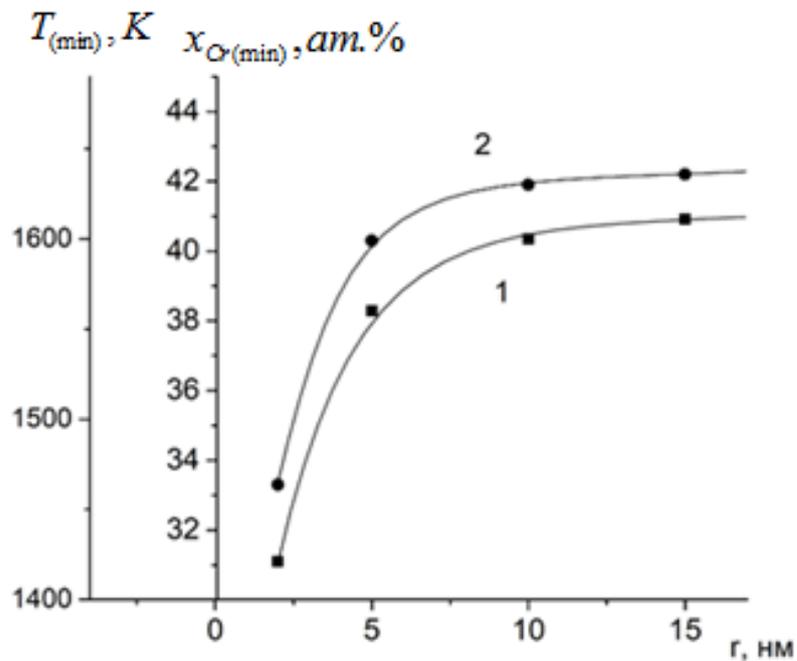


Рисунок 7.6 – Размерная зависимость сопряженных значений температуры равновесия и состава в точке минимума на диаграмме состояния в системе  $Cr-Ti$

$$(1 - T(r), 2 - x_{Cr(min)}^{(r)})$$

## 7.5. Размернозависимый фазовый переход первого рода на границе раздела твердых тел

В контакте двух разнородных твердых тел макроскопического размера возникает жидкость при температурах, которые ниже температур плавления контактирующих тел (см. например [333]). Это фазовый переход первого рода, который развивается на межфазной границе двух конденсированных фаз в системах, для которых характерно наличие точки минимума на линии ликвидуса (в системах эвтектического типа и с точкой равных концентраций с минимумом).

Контактное плавление недостаточно изучено в высокодисперсных системах, содержащих бинарные и многокомпонентные фазы, где особенно велика роль этого явления. Особый интерес представляют случаи, когда одна или обе контактирующие фазы имеют малые размеры, в том числе в нанометровом диапазоне. Одной из задач в этой области является поиск новых возможностей, позволяющих установить влияние размерного фактора на параметры контактного плавления, под которым имеется в виду температура плавления жидкости и средний состав этой жидкости.

Для поиска таких возможностей обратимся к результатам, приведенным выше (главы 5 и 6) [334]. Температура контактного плавления двух непосредственно соприкасающихся твердых тел совпадает с наименьшей температурой существования жидкости в системе (т.е. совпадает с эвтектической температурой или температурой точки равных концентраций в минимуме). С изменением размера одного из соприкасающихся твердых тел, следовательно, можно ожидать соответствующего изменения координат точки минимума на линии ликвидуса.

Для эвтектической точки на диаграмме состояния по результатам наших расчетов (рисунок 7.2), имеет место уменьшение температуры эвтектики с уменьшением размера твердой наночастицы сферической формы, находящейся в равновесии с жидкой фазой [298]. Изменяется также состав эвтектического раствора с изменением степени диспергирования твердого раствора в жидкой матрице. Аналогичные закономерности наблюдаются также для точки равных концен-

траций с минимумом в бинарной системе  $Cr-Ti$  (рисунок 7.6) [332].

Из соотношений (5.2.4), (5.2.5) и (5.2.6) при постоянстве давления в матрице ( $P^{(\beta)} = const$ ) получаем

$$v_1^{(\alpha)} dP^{(\alpha)} = (1 - x_1^{(\beta)}) g_{11}^{(\beta)} dx_1^{(\beta)} - (1 - x_1^{(\alpha)}) g_{11}^{(\alpha)} dx_1^{(\alpha)}, \quad (7.1)$$

где  $dP^{(\alpha)} = d(2\sigma/r)$ . Если отсутствует растворимость атомов матрицы в дисперсной частице ( $x_i^{(\alpha)} = 1, v_i^{(\alpha)} = v_{0i}^{(\alpha)}$ ) из этих двух соотношений имеем

$$v_{01}^{(\alpha)} \cdot d\left(\frac{2\sigma}{r}\right) = (1 - x_1^{(\beta)}) g_{11}^{(\beta)} dx_1^{(\beta)}, \quad (7.2)$$

где  $v_{01}^{(\alpha)}$  – молярный объем в дисперсной фазе. Если пренебречь размерной зависимостью молярного объема ( $v_{01}^{(\alpha)} \approx v_{01\infty}^{(\alpha)}$ ) из (7.2) следует

$$\frac{2\sigma v_{01\infty}^{(\alpha)}}{r} = \int_{x_{1\infty}^{(\beta)}}^{x_1^{(\beta)}(r)} (1 - x_1^{(\beta)}) g_{11}^{(\beta)} dx_1^{(\beta)}. \quad (7.3)$$

В случае, когда  $\sigma(r) \approx \sigma_\infty$  и атомы дисперсной частицы образуют в матрице идеальный раствор ( $\mu_i \sim \ln x_i^{(\beta)}, g_{11}^{(\beta)} = RT [x_1^{(\beta)} (1 - x_1^{(\beta)})]$ ) из (7.3) получаем формулу

$$x_1^{(\beta)}(r) = x_{1\infty}^{(\beta)} \exp\left(\frac{2\sigma_\infty v_{01\infty}^{(\alpha)}}{rRT}\right). \quad (7.4)$$

Можно рассмотреть различные варианты модификации формулы (7.4). К ним относятся, в частности, учет отклонения раствора от идеальности [335], а также концентрационной и размерной зависимости межфазного натяжения. Так, при учете межчастичного взаимодействия в растворе в рамках теории регулярных растворов будем иметь

$$x_1^{(\beta)}(r) = x_{1\infty}^{(\beta)} \exp\left\{\frac{2\sigma_\infty v_{01\infty}^{(\alpha)}}{rRT} + 2\eta [x_1^{(\beta)}(r) - x_{1\infty}^{(\beta)}] \left[1 - \frac{1}{2} x_1^{(\beta)}(r) + x_{1\infty}^{(\beta)}\right]\right\}, \quad (7.5)$$

где  $\xi = Q/RT$ ,  $Q = ZN_0 (2\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{ii} - \varepsilon_{jj})/2$ ,  $\varepsilon_{ij}$ ,  $\varepsilon_{ii}$ ,  $\varepsilon_{jj}$  – средние значения энергии парного взаимодействия атомов. Аналогичное выражение можно получить при учете асимметрии кривых зависимости термодинамических свойств от состава в приближении субрегулярных растворов [334]. В этом случае имеет место выра-

жение

$$x_1^{(\beta)}(r) = x_1^{(\beta)} \exp\left(\frac{2\sigma_\infty v_{01\infty}^{(\alpha)}}{rRT} + \Delta x\right), \quad (7.6)$$

где

$$\Delta x = [x_1^{(\beta)}(r) - x_{1\infty}^{(\beta)}] \left\{ 2(\eta + 2h) - (\eta + 5h)[x_1^{(\beta)}(r) + x_{1\infty}^{(\beta)}] + 2h \left[ (x_1^{(\beta)}(r))^2 + x_1^{(\beta)}(r)x_{1\infty}^{(\beta)} + (x_{1\infty}^{(\beta)})^2 \right] \right\}, \quad (7.7)$$

$h = g/RT$ ,  $g$  – параметр, характеризующий ближний порядок в растворе.

Для концентрационной зависимости межфазного натяжения на границе чистого первого компонента с раствором  $\sigma_\infty$  можно использовать ряд уравнений изоэнергии межфазного натяжения на границе двух конденсированных фаз в бинарной системе, в том числе полученных в [37]. При этом, однако, возникает необходимость нахождения состава межфазного слоя (что не является принципиальным затруднением). Для учета размерной зависимости межфазного натяжения  $\sigma(r)$  можно использовать соотношение (5.5.19) при условии, что дисперсная частица не содержит атомов матрицы.

На рисунке 7.7 представлены результаты расчетов размернозависимых линий ликвидуса в системе *Pb-Sn* по формуле (7.5) в случае, когда атомы дисперсной частицы при растворении в жидкой матрице образуют регулярный раствор. Зависимости температуры контактного плавления и состава жидкой фазы, образующейся при этом, представлены на рисунках 7.8 и 7.9 [334].

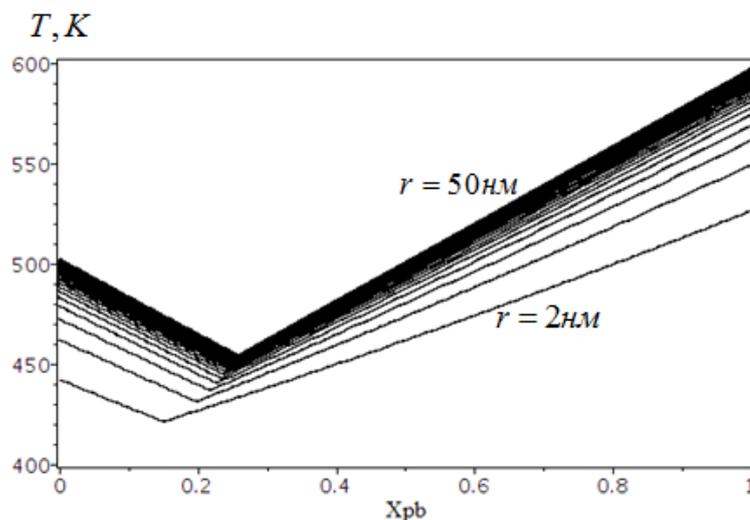


Рисунок 7.7 – Линии ликвидуса в системе *Pb-Sn* с учетом размера твердых наночастиц сферической формы, находящихся в жидкой матрице

Температура контактного плавления и состав образующейся жидкости в зависимости от радиуса наночастиц, полученные таким путем приведены на рисунках 7.8 и 7.9. Из этих данных следует, что с уменьшением размера наночастиц температура контактного плавления свинца, являющегося поверхностно-активным веществом в этой системе, монотонно уменьшается. При проведении численных расчетов по формуле (7.4) энергия смешения для жидких растворов *Pb-Sn* принималась равной  $Q_{\infty} = 6276$  Дж/моль [307]. Нетрудно видеть, что при учете межчастичных взаимодействий, вычисленное значение температуры контактного плавления и концентрации образующейся жидкости отличаются от аналогичных значений для случая идеальности.

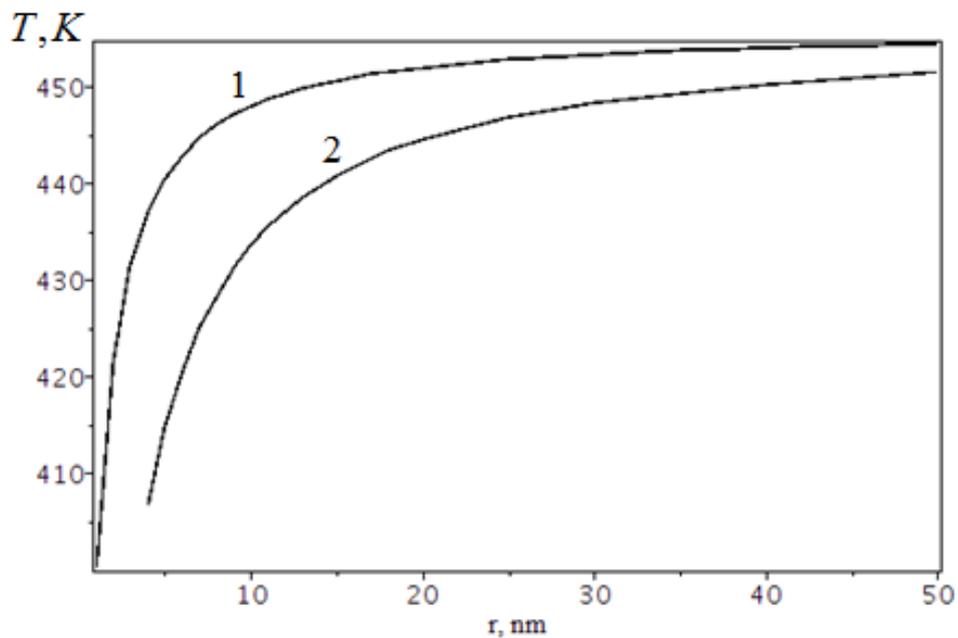


Рисунок 7.8 – Размерная зависимость температуры контактного плавления наночастиц олова и свинца; 1 – расчет по формуле (7.1), 2 – расчет в случае, когда жидкая матрица является регулярным раствором

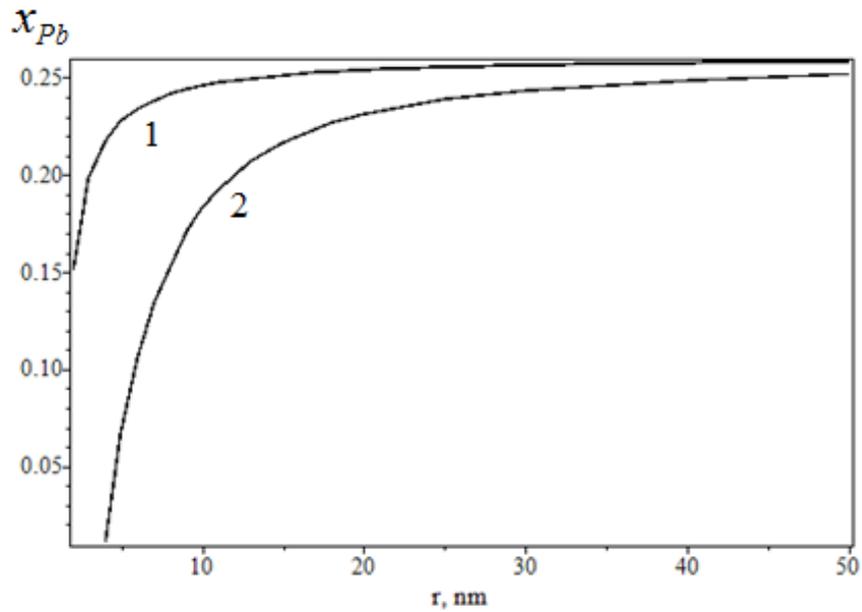


Рисунок 7.9 – Размерная зависимость концентрации свинца, образующегося при контактном плавлении наночастиц олова и свинца; 1 – расчет по формуле (7.1), 2 – расчет в случае, когда жидкая матрица является жидким раствором

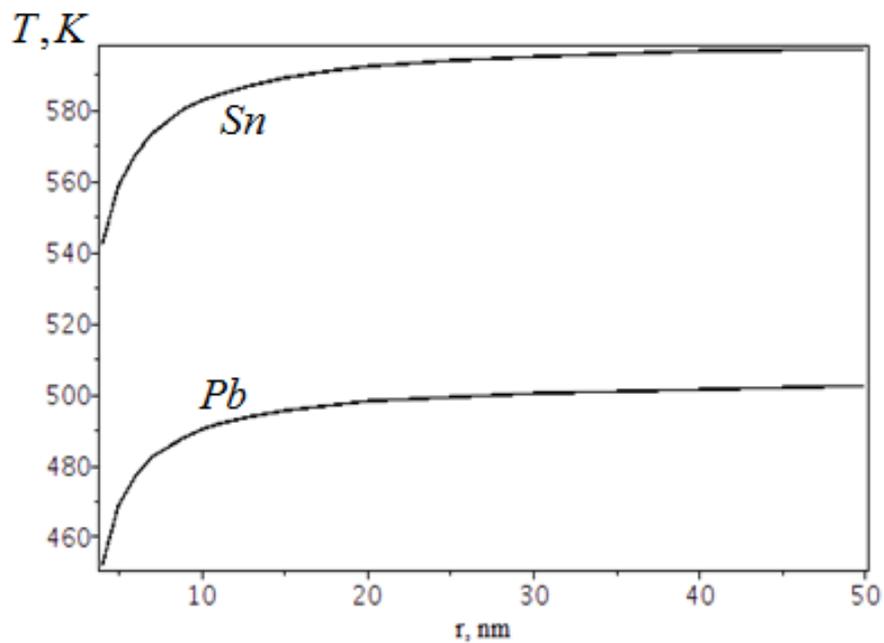


Рисунок 7.10 – Размерная зависимость температуры плавления наночастиц олова и свинца

Если продолжить размернозависимые линии ликвидуса, построенные указанным путем до пересечения с температурной осью при концентрациях свинца  $x_{Pb\infty} = 0$  и  $x_{Pb\infty} = 1$ , можно оценить температуры контактного плавления наночастиц в зависимости от радиуса поверхности натяжения. На рисунке 7.10 показаны значения температуры плавления наночастиц олова и свинца, найденные по такой методике, откуда следует их монотонное уменьшение с повышением степени дисперсности.

## Выводы к главе 7

1. Разработан и реализован метод расчета размернозависимых диаграмм состояния различного типа с учетом зависимости от размера индивидуальных характеристик компонентов, параметров межчастичного взаимодействия в сосуществующих фазах и сегрегации (адсорбции) компонентов на искривленных межфазных границах.

2. Установлено, что для системы *Mo-Ru*, состоящей из дисперсной частицы сферической формы в твердом состоянии и макроскопической фазы в жидком или твердом состоянии характерна диаграмма состояния эвтектического типа с твердыми растворами на основе *Mo* (фаза  $\beta$ ) и *Ru* (фаза  $\epsilon$ ) с линиями ликвидуса, солидуса и растворимости в твердом состоянии, смещенными относительно их положения в макроскопическом случае. При этом имеет место смещение этих линий и эвтектической температуры в сторону более низких температур в зависимости от размера дисперсной фазы. С увеличением степени дисперсности возрастает растворимость в твердом состоянии и содержание молибдена в эвтектическом растворе. При переходе к макроскопическим размерам расчетная диаграмма состояния совпадает с экспериментальной диаграммой для данной системы.

3. Для бинарной системы *Ti-Mo*, содержащей наноразмерные частицы сферической формы, получена диаграмма состояния с неограниченной растворимостью в твердом и жидком состояниях, где сопряженные значения температуры и концентрации компонентов в равновесных условиях зависят от степени дисперсности частиц и отличаются от аналогичных данных в случаях равновесия макроскопических фаз в твердом и жидком состоянии. Результаты расчетов для массивных образцов совпадают с экспериментальными данными.

4. Теоретически построены диаграмма состояния для системы *Cr-Ti*, относящаяся к типу диаграмм с точкой равных концентраций с минимумом для случаев, когда твердая фаза диспергирована на монодисперсные частицы сферической формы в жидком растворе (массивная матрица) и равновесия макроскопических фаз. В последнем случае расчетная диаграмма совпадает с экспериментальной

диаграммой. Линии ликвидуса и солидуса отличаются от аналогичных линий для макроскопических фаз и эти отличия возрастают при увеличении степени диспергирования твердой фазы. Концентрация хрома в точке равных концентраций на диаграмме состояния уменьшается при переходе к меньшим размерам дисперсных частиц.

5. В бинарных сплавах *Mo-Ru* и *Ti-Cr* в твердом состоянии, содержащих дисперсные частицы (в том числе в нанометровом диапазоне) сферической формы (нановыделения, преципитаты), наблюдается появление жидкости на межфазной границе при температурах, меньших по сравнению с температурами плавления чистых компонентов (контактное плавление). При этом температура возникновения жидкости и ее состав зависят от размера дисперсной частицы. С повышением степени дисперсности в сплавах *Mo-Ru* и *Ti-Cr* жидкая фаза обогащается соответственно молибденом и титаном в этих системах.

## Заключение

В диссертационной работе проведено комплексное исследование поверхностных свойств наночастиц, находящихся в дисперсионной среде (пар, жидкость, твердое тело) и фазовых равновесий в двухкомпонентных наносистемах при последовательном учете поверхностных явлений. Описание наноразмерных эффектов с единых позиций проведено в рамках классического метода с использованием концепции разделяющих поверхностей. Такой подход позволил провести рассмотрение влияния размерного фактора на поверхностные и объемные свойства в их взаимосвязи и взаимообусловленности в гетерогенной системе.

Достигнута поставленная цель работы по получению и апробации новых соотношений по размерной зависимости основных энергетических характеристик различных границ раздела (твердое тело – твердое тело, твердое тело – жидкость, твердое тело – пар, жидкость – пар), в одно- и двухкомпонентных системах, а также параметров равновесия (температура, концентрация) в бинарных наносистемах, включая построение размернозависимых фазовых диаграмм состояния. С использованием этих результатов сформулированы новые критерии межфазной активности малых добавок и решены задачи по влиянию наноразмерных эффектов на адгезию фаз, смачивание и растекание.

К основным результатам, которые являются новыми, можно отнести перечисленные ниже решения задач диссертационной работы.

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 нанобъекта (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 (жидкая наночастица в паре) 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 следует 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 calorические 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 поверхности 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 рав-

новесия 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  $\sigma$ -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 ЛИТЕРАТУРЫ

1. Русанов, А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления / А.И. Русанов. – Л.: Химия, 1967. – 388 с.
2. Гиббс, Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика / Дж.В. Гиббс. – М.: Наука, 1982. – 584 с.
3. Bakker, G. Kapillaritaet und Oberflaechenspannung: Wien-Harms Handbuch der Experimentalphysik / G. Bakker. – Leipzig. – 1928. – V. 6. – 458 s.
4. Русанов, А.И. Межфазная тензиометрия / А.И. Русанов, В.А. Прохоров. – СПб.: Химия, 1994. – 400с.
5. Eriksson, J. C. Thermodynamics of surface phase systems: V. Contribution to the thermodynamics of the solid-gas interface / J. C. Eriksson // Surface Science. – 1969. – V. 14. – № 1. – P. 221-246.
6. Rusanov, A.I. On the thermodynamics of deformable solid surfaces / A.I. Rusanov // Journal of Colloid and Interface Science. – 1978. – V. 63. – № 2. – P. 330-345.
7. Русанов, А.И. Термодинамические основы механохимии / А.И. Русанов. – СПб.: Наука, 2006. – 221 с.
8. Попель, С.И. Поверхностные явления в расплавах / С.И. Попель. – М.: Металлургия, 1994. – 440 с.
9. Дадашев, Р.Х. Термодинамика поверхностных явлений / Р.Х. Дадашев. – М.: Физматлит, 2007. – 280 с.
10. Шебзухов, А.А. Статистические теории межфазного натяжения и адсорбция в многокомпонентных системах / А.А. Шебзухов, Х.Б. Хоконов // Физика межфазных явлений. – Нальчик: КБГУ. – 1979. – Вып. 4. – С. 3-33.
11. Шебзухов, А.А. Статистические теории межфазного натяжения и адсорбция / А.А. Шебзухов, Х.Б. Хоконов // Физика межфазных явлений. – Нальчик: КБГУ. – 1980. – С. 3-25.
12. Жуховицкий, А.А. Поверхностное натяжение растворов / А.А. Жуховицкий // Журнал физической химии. – 1944. – Т. 18. – № 5-6. – С. 214-233.

13. Butler, J.A.V. The Thermodynamics of the surface of solutions / J.A.V. Butler // Proceedings of the Royal Society A (London). – 1932. – V. 135. – P. 348-375.
14. Жуховицкий, А.А. Поверхностное натяжение регулярного раствора / А.А. Жуховицкий // Журнал физической химии. – 1945. – Т. 19. – Вып. 7-8. – С. 337-340.
15. Guggenheim, E.A. The thermodynamics of interfaces in systems of several components / E.A. Guggenheim // Transactions of the Faraday Society. – 1940. – V. 35. – P. 397-412.
16. Hoar, T.P. The surface tension of binary liquid mixtures: Lead + Tin and Lead + Indium alloys / T.P. Hoar, D.A. Melford // Transactions of the Faraday Society. – 1957. – V. 53. – P. 315-326.
17. Попель, С.И. Термодинамический расчет поверхностного натяжения растворов / С.И. Попель, В.В. Павлов // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. – Нальчик: Кабардино-Балкарское книжное издательство. – 1965. – С. 46-60.
18. Eriksson, J.C. On the Thermodynamics of Surface Systems / J.C. Eriksson // Advances in Chemical Physics. – 1964. – V. 6. – P. 145-174.
19. Sprow, F.B. Surface tensions of simple liquid mixtures / F.B. Sprow, J.M. Prausnitz // Transactions of the Faraday Society. – 1996. – V. 62. – № 5. – P. 1105-1111.
20. Семенченко, В.К. Поверхностные явления в металлах и сплавах / В.К. Семенченко. – М.: Metallurg, 1957. – 491с.
21. Павлов, В.В. Зависимость поверхностного натяжения идеальных растворов от концентрации / В.В. Павлов, С.И. Попель // Журнал физической химии. – 1966. – №10. – Т.40. – С. 2515-2518.
22. Лазарев, В.Б. О явлении буферности поверхности натяжения в тройных системах / В.Б. Лазарев, В.К. Семенченко // Известия АН СССР. Отделение химических наук. – 1957. – № 10. – С. 1252-1255.
23. Belton, J.W. Studies in the molecular forces involved in surface formation. II. The surface free energies of simple liquid mixtures / J.W. Belton, M.G. Evans // Trans-

actions of the Faraday Society. – 1945. – V. 41. – P. 1-12.

24. Frumkin, A.N. Surface tension curves of the higher fatty acids and the equation of condition of the surface layer / A.N. Frumkin // Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 1925. – V. 116. – P. 466-484.

25. Szyszkowski, B.A. Experimental studies of the capillary properties of aqueous solutions of fatty acids / B.A. Szyszkowski // Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 1908. – T.64. – P. 385-414.

26. Семенченко, В.К. Об уравнении изотермы поверхностного натяжения двойных систем / В.К. Семенченко // Журнал физической химии. – 1973. – Т. 47. – Вып. 11. – С. 2906-2908.

27. Задумкин, С.Н. Обобщенное уравнение изотермы межфазного натяжения бинарных систем / С.Н. Задумкин, Х.И. Ибрагимов, А.А. Шебзухов // К изучению поверхностных явлений в металлических расплавах. – Орджоникидзе. – 1975. – С. 3-18.

28. Задумкин, С.Н. Аналитическое описание изотерм межфазного натяжения в многокомпонентных системах / С.Н. Задумкин, Х.Л. Хоконов, А.А. Шебзухов // Известия Северо-Кавказского научного центра высшей школы, естественных наук. – Ростов-на-Дону: РГУ. – 1976. – С. 110-111.

29. Хоконов, Х.Л. Уравнения изотермы межфазного натяжения бинарных конденсированных систем / Х.Л. Хоконов, Л.С. Задумкин // Физика межфазных явлений. – Нальчик: КБГУ. – 1981. – С. 84-99.

30. Пинес, Б.Я. Межфазное натяжение у металлов и сплавов / Б.Я. Пинес // Журнал технической физики. – 1952. – Т. 12. – Вып. 12. – С. 1985-2003.

31. Русанов, А.И. Лекции по термодинамике поверхностей / А.И. Русанов. – СПб: Лань, 2013. – 240 с.

32. Щукин, Е.Д. О связи хрупкости под действием жидких металлов с характером межатомных взаимодействий / Е.Д. Щукин, В.С. Ющенко // Поверхностные явления в расплавах. – Киев: Наукова думка. – 1968. – С. 415-420.

33. Павлов, В.В. Расчет поверхностного натяжения и адсорбции компонентов на границе раздела конденсированных фаз / В.В. Павлов, С.И. Попель, О.А. Есин

// Журнал физической химии. – 1965. – Т. 39. – № 1. – С. 214-218.

34. Павлов, В.В. Зависимость межфазного натяжения от состава температуры / В.В. Павлов, С.И. Попель, О.А. Есин // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. – Нальчик: Кабардино-Балкарское книжное издательство. – 1965. – С. 136-141.

35. Байрамов, Б.И. Уточнение расчетов межфазного натяжения / Б.И. Байрамов, С.И. Попель, А.А. Дерябин // Известия вузов. Чёрная металлургия. – 1979. – № 1. – С. 5-8.

36. Шебзухов, А.А. К расчету термодинамических свойств межфазного слоя на границе двух бинарных конденсированных фаз методом слоя конечной толщины / А.А. Шебзухов, А.М. Карачаев // Поверхностные явления на границе конденсированных фаз. – Нальчик. – 1983. – С. 23-48.

37. Шебзухов, А.А. Сегрегация, избыточное натяжение и адгезия на границе многокомпонентных конденсированных фаз / А.А. Шебзухов, А.М. Карачаев // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1984. – № 5. – С. 58-67.

38. Шебзухов, А.А. К вопросу об анализе уравнения изотермы межфазного натяжения идеальных систем/ А.А. Шебзухов, А.М. Карачаев // Физика межфазных явлений. – Нальчик: Книжное издательство. – 1978. Вып.3 – С. 66-70.

39. Глауберман, А.Е. Теория поверхностного натяжения бинарных металлических сплавов / А.Е. Глауберман // Журнал физической химии. – 1957. – Т. 28. – Вып. 9. – С. 1623-1630.

40. Глауберман, А.Е. Поверхностное натяжение бинарных металлических сплавов объемноцентрированной и гранецентрированной структуры / А.Е. Глауберман, А.М. Музычук // Журнал физической химии. – 1954. – Т. 28. – Вып. 9. – С. 1615-1623.

41. Задумкин, С.Н. К статистической электронной теории свободной поверхностной энергии бинарных металлических растворов / С.Н. Задумкин // Украинский физический журнал. – 1962. – Т. 7. – Вып. 7. – С. 715-719.

42. Задумкин, С.Н. К статистической электронной теории поверхностной энергии бинарных сплавов простых металлов / С.Н. Задумкин, А.А. Шебзухов // Фи-

зическая химия границ раздела контактирующих фаз. – Киев: Наукова думка. – 1976. – С. 3-9.

43. Шебзухов, А.А. Поверхностное натяжение жидких щелочных металлов и их сплавов / А.А. Шебзухов, Т.П. Осико, Ф.М. Кожокова, А.Г. Мозговой // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. – М.: Институт высоких температур АН СССР. – № 5(31). – С. 141.

44. Шебзухов, А.А. Расчет характеристик поверхностного слоя на границе бинарный металлический раствор-вакуум электронно-статистическим методом / А.А. Шебзухов // Физика межфазных явлений. – Нальчик: КБГУ. – 1976. – С. 26-41.

45. Шебзухов, А.А. К электронно-статистической теории поверхностной энергии бинарных металлических сплавов / А.А. Шебзухов, Т.П. Осико // Физика межфазных явлений. – Нальчик: КБГУ. – 1977. – Вып. 2. – С. 17-24.

46. Шебзухов, А.А. Расчет межфазных характеристик в двойных металлических системах электронно-статистическим методом / А.А. Шебзухов, Ф.М. Кожокова // Физика межфазных явлений. – Нальчик: КБГУ. – 1977. – Вып. 2. – С. 25-31.

47. Осико, Т.П. Поверхностные свойства бинарных растворов щелочноземельных металлов / Т.П. Осико, А.А. Шебзухов // Физика межфазных явлений. – Нальчик: КБГУ. – 1978. – Вып. 3. – С. 8-25.

48. Кожокова, Ф.М. Межфазная энергия и адгезия бинарных сплавов щелочноземельных металлов / Ф.М. Кожокова, А.А. Шебзухов // Физика межфазных явлений. – Нальчик: КБГУ. – 1978. – Вып. 3. – С. 71-77.

49. Мамонова, М.В. Физика поверхности. Теоретические модели и экспериментальные методы / М.В. Мамонова, В.В. Прудников, И.А. Прудникова. – М.: Физматлит, 2011. – 400 с.

50. Ухов, В.Ф. Электронно-статистическая теория металлов и ионных кристаллов / В.Ф. Ухов, Р.М. Кобелева, Г.В. Дедков, А.И. Темроков. – М.: Наука, 1982. – 162 с.

51. Матвеев, А.В. Моделирование поверхностей сегрегации атомов металлов в бинарных сплавах / А.В. Матвеев // Конденсированные среды и межфазные гра-

ницы. – 2012. – Т. 14. – Вып. 3. – С. 358-376.

52. Матвеев, А.В. Обобщенная модель поверхностной сегрегации с учетом диэлектрических свойств среды: щелочные металлы и сплавы / А.В. Матвеев // Вестник Омского университета. – 2013. – Вып. 4. – С. 91-101.

53. Вакилов, А.Н. Теоретические модели и методы в физике поверхности: учебное пособие / А.Н. Вакилов, М.В. Мамонова, А.В. Матвеев, В.В. Прудников. – Омск: Омский государственный университет, 2005. – 212 с.

54. Вакилов, А.Н. Расчет адгезионных характеристик системы двух различных металлов, разделенных диэлектрическим слоем / А.Н. Вакилов, В.В. Прудников // Поверхность. – 1991. – № 12. – С. 72-75.

55. Кашежев, А.З. Поверхностные свойства сплавов щелочных металлов / А.З. Кашежев, А.Х. Мамбетов, В.А. Созаев, Д.В. Яганов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2001. – № 12. – С. 53-59.

56. Bogdanov, A.N. Electronic surface properties of alkali-metal alloys / A.N. Bogdanov, K.F. Wojciechowski // Journal of Physics D: Applied Physics. – 1996. – V. 29. – P. 1310-1315.

57. Карашаев, А.А. Межфазная поверхностная энергия на границе контакта разнородных металлов / А.А. Карашаев, С.Н. Задумкин // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. – Нальчик: Кабардино-Балкарское книжное издательство. – 1965. – С. 79-84.

58. Глауберман, А.Е. Теория поверхностного натяжения металлов / А.Е. Глауберман // Журнал физической химии. – 1949. – Т. 23. – Вып. 2. – С. 115-123.

59. Задумкин, С.Н. Новый вариант статистической электронной теории поверхностного натяжения металлов / С.Н. Задумкин // Физика металлов и металловедение. – 1961. – Т. 11. – Вып. 3. – С. 331-346.

60. Hohenberg, P. Inhomogeneous electron gas / P. Hohenberg, W. Kohn // Physical Review. – 1964. – V. 136. – № 3B. – P. B864-B871.

61. Kohn, W. Self-consistent equations including exchange and correlation effects / W. Kohn, L.J. Sham // Physical Review. – 1965. – V. 140. – № 4A. – P. A1133-A1138.

62. Dreizler, R.M. Density functional theory: An approach to the quantum many-body problem / R.M. Dreizler, Eberhard K.U. Gross. – Berlin: Springer, 1990. – 302 p.
63. Пааш, Г. Поверхности твердых тел. Достижения электронной теории металлов. Т.2. / Г. Пааш, М. Хитшольд. – М.: Мир, 1987. – С. 466-540.
64. Шебзухов, А.А. Поверхностная сегрегация в разбавленных металлических растворах / А.А. Шебзухов // Поверхность. Физика, Химия, Механика. – 1983. – № 8. – С. 13-22.
65. Шебзухов, А.А. Теории поверхностной сегрегации в концентрированных растворах / А.А. Шебзухов // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1983. – №9. – С. 31-39.
66. McLean, D. Grain Boundaries in Metals / D. McLean. – London: Clarendon Press, 1957. – 346 p.
67. Левичев, С.А. Термодинамические характеристики состава поверхности многокомпонентного расплава / С.А. Левичев, В.Ф. Литвинов, А.И. Русанов // Физическая химия границ раздела контактирующих фаз. – Киев: Наукова думка, 1976. – С. 22-28.
68. Guggenheim, E.A. The thermodynamics of adsorption at the surface of solutions / E.A. Guggenheim, N.K. Adam // Proceedings of the Royal Society A. – 1933. – V.139.– P. 218-236.
69. Polak, M. The interplay of surface segregation and atomic order in alloys / M. Polak, L. Rubinovich // Surface Science Reports. – 2000. – V. 38. – № 4-5. – P. 127-194.
70. Polak, M. Modeling effects of subsurface tension on segregation: Pt<sub>25</sub>Rh<sub>75</sub> (III) oscillatory profile used as a test case / M. Polak, L. Rubinovich // Physical review B. 2007. – V. 75. – P. 045415.
71. Polak, M. The competition between surface segregation and compositional ordering in alloys: theory and experimental observations of segregation versus temperature peaked curves / M. Polak, L. Rubinovich // Colloids and Surface. A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2002. – V. 208. – № 1-3. – P. 211-218.
72. Матвеев, А.В. Моделирование поверхностной сегрегации бинарных сплавов

щелочных металлов в рамках метода функциональной плотности / А.В. Матвеев // Вестник Омского университета. – 2010. – № 4. – С.57-65.

73. Li, J. Surface segregation phenomena in extended and nanoparticle surface of Cu-Au alloys / Jonathan Li, Guofeng Wang, Guangwen Zhou // Surface Science. – 2016. – V. 649. – P. 39-45.

74. Lovvik, O.M. Surface segregation in palladium based alloys from density - functional calculations / O.M. Lovvik // Surface Science. – 2005. – V.583. – P. 100-106.

75. Castillo, D.E. Modeling of surface segregation for binary alloys in vacuum and environments: Applied to Pd-alloys / D.E. Castillo. – Delft University of Technology, 2013. – 100 p.

76. Schmalz, A. Unusual chemisorption geometry of Na on Al (III) / A. Schmalz, S. Aminpirooz, L. Becker, J. Haase, J. Neugebauer, M. Scheffler, D.R. Batchelov, D.L. Adams, E. Bogh // Physical Review Letters. – 1991. – V. 67. – № 16. – P. 2163-2166.

77. Stampft, C. Identification of stable and metastable adsorption sites of K adsorbed on Al (III) / C. Stampft, M. Scheffler, H. Over, J. Burchhardt, M. Nielsen, D.L. Adams, W. Moritz // Physical Review Letters – 1992. – V. 69. – P. 1532-1535.

78. Stampft, C. The structure of Al (III) – K- $(\sqrt{3} + \sqrt{3})$  determined by LEED: stable and metastable adsorption sites / C. Stampft, J. Burchhardt, M. Nielsen, D.L. Adams, M. Scheffler, H. Over, W. Moritz // Surface Science. – 1993. – V. 287-288. – P. 418-422.

79. Nagao, T. Vibrations of alkali-metal atoms chemisorbed on the Al (III) surface / T. Nagao, Y. Iizuka, M. Umeuchi, T. Shimazaki, C. Oshima // Surface Science. – 1995.– V. 329. – P. 269-275.

80. Scheffler, M. Theory of Adsorption on metal substrates / M. Scheffler, C. Stampft // Handbook of Surface Science. – 2000. – V. 2. – P. 286-356.

81. Shen, J. Surface alloying and pinhole formation in ultra-thin Fe/Cu(100) films / J. Shen, J. Giergiel, A.K. Schmid, J. Kirschner // Surface Science. – 1995. – V. 328. – P. 32-46.

82. Burchhardt, J. Formation and Structural Analysis of a Surface Alloy: Al(111)-

- (2×2)-Na / J. Burchhardt, M.M. Nielsen, D.L. Adams, E. Lundgren, J.N. Andersen, C. Stampf, A. Schmalz, S. Aminpirooz, J. Haase // *Physical Review Letters*. – 1995. – V. 74. – P. 1617-1620.
83. Русанов, А.И. Лекции по термодинамике поверхностей / А.И. Русанов. – СПб: Лань, 2013. – 240 с.
84. Tolman, R.C. The effect of droplet size on surface tension / R.C. Tolman // *Journal of Chemical Physics*. – 1949. – V. 17. – № 3. – P. 333-337.
85. Vogelsberger, W.J. Zur Krümmunlhangigkeit der Olerflachenspannung kleiner Tropfehen / W.J. Vogelsberger, G. Marx // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. – 1976. – 2570. – P. 580-586.
86. Рехвиашвили, С.Ш. О температуре плавления наночастиц и наноструктурных веществ / С.Ш. Рехвиашвили, Е.В. Кишტიкова // *Письма в ЖТФ*. – 2006. – Т. 32. – № 10. – С. 50-55.
87. Rasmussen, D.H. Energetics of homogeneous nucleation – Approach to a physical spinodal / D.H. Rasmussen // *Journal of Crystal Growth*. – 1985. – V. 56. – № 1. – P. 44-45.
88. Оно, С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях / С. Оно, С. Кондо. – М.: Издательство иностранной литературы, 1963. – 284 с.
89. Роулинсон, Дж. Молекулярная теория капиллярности / Дж. Роулинсон, Б. Уидон. – М.: Мир, 1986. – 376 с.
90. Ермаков, Г.В. Зависимость поверхностного натяжения от радиуса кривизны поверхности радиуса фаз в приближении постоянства толщины переходного слоя / Г.В. Ермаков, Н.М. Семенова // *Сборник научных трудов Института теплофизики УНЦ АН СССР «Фазовые превращения и неравновесные процессы»*, г. Екатеринбург, 1980. – С. 81-85.
91. Булавин, Л.А. Определение поправки Толмена с помощью уравнения состояния / Л.А. Булавин, А.А. Грехов, В.М. Сысоев // *Поверхность. Рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования*. – 1998. – № 4. – С. 74-76.
92. Nijmeijer, M.J.P. Molecular dynamics of the surface tension of a drop / M.J.P. Nijmeijer, C. Bruin, A.B. van Woerkom, A.F. Bakker // *The Journal of Chemical*

Physics. – 1992. – V. 96. – № 1. – P. 565-576.

93. Van Giessen, A.E. Mean field curvature corrections to the surface tension / A.E. Van Giessen, E.M. Blokhuis, D.J. Bukman // The Journal of Chemical Physics. – 1998. – V. 108. – № 3. – P. 1148-1156.

94. Быков, Т.В. Поверхностное натяжение, длина Толмена и эффективная константа жесткости поверхностного слоя капли с большим радиусом кривизны / Т.В. Быков, А.К. Щекин // Неорганические материалы. – 1999. – № 6. – Т. 35. – С. 759-763.

95. Жуховицкий, Д.И. Термодинамика малых кластеров / Д.И. Жуховицкий // Журнал физической химии. – 1993. – Т. 67. – № 10. – С. 1962-1965.

96. Жуховицкий, Д.И. Энергетические характеристики поверхности малых кластеров / Д.И. Жуховицкий // Журнал физической химии. – 2001. – Т. 75. – № 7. – С. 1-18.

97. Жуховицкий, Д.И. Поверхностное натяжение границы раздела пар-жидкость с конечной кривизной / Д.И. Жуховицкий // Коллоидный журнал. – 2003. – Т. 65. – № 4. – С. 480-494.

98. Русанов, А.И. Термодинамика поверхностных явлений / А.И. Русанов. – Л.: Издательство Ленинградского университета, 1960. – 179 с.

99. Самсонов, В.М. Поверхностные характеристики, структура и стабильность нанометровых микрочастиц / В.М. Самсонов, С.Д. Муравьев, А.Н. Базулев // Журнал физической химии. – 2000. – Т. 74. – № 11. – С. 1971-1976.

100. Samsonov V.M., Shcherbakov L.M., Novoselov A.R., Lebedev A.V. Colloids and Surface, Investigation of the Microdrop Surface Tension and the Linear Tension of the Wetting Perimeter on the Basis of Similarity Concepts and the thermodynamic Perturbation Theory. – 1999. – V. 160. – № 2. – P. 117-121.

101. Самсонов, В.М. Условия применимости термодинамического описания высокодисперсных и микрогетерогенных систем / В.М. Самсонов // Журнал физической химии. – 2002. – Т. 76. – № 11. – С. 2047-2051.

102. Lu, H.M. Comment on “Higher solid-vapor interface energy of free nanopracticles” / H.M. Lu, Q. Jiang // Physical Review Letters. – 2004. – V. 92. –

P. 179601.

103. Lu, H.M. Size-dependent surface tension and Tolman's length of droplets / H.M. Lu, Q. Jiang // *Langmuir*. – 2005. – V. 21. – № 2. – P. 779-781.

104. Jiang, Q. Size-dependent interface energy and related interface stress / Q. Jiang, D.S. Zhao, M. Zhao // *Acta Materialia*. – 2001. – V. 49. – P. 3143-3147.

105. Lu, H.M. Nucleus-liquid interfacial energy of elements / H.M. Lu, Z. Wen, Q. Jiang // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2006. – V. 278. – № 1-3. – P. 160-165.

106. Lu, H.M. Size-dependent surface energies of nanocrystals / H.M. Lu, Q. Jiang // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. – V. 108. – №18. – P. 5617–5619.

107. Jiang, Q. Size-dependent interface energy and applications / Q. Jiang, H.M. Lu // *Surface Science Reports*. – 2008. – № 63. – P. 427-464.

108. Щербаков, Л.М. Общая теория капиллярных эффектов второго ряда / Л.М. Щербаков // *Исследования в области поверхностных сил*. – 1961. – С. 28-37.

109. Щербаков, Л.М. Оценка избыточной свободной энергии малых объектов / Л.М. Щербаков // *Исследования в области поверхностных сил*. – 1964. – С. 17-25.

110. Щербаков, Л.М. О зависимости удельной свободной поверхностной энергии малого объекта от его размеров / Л.М. Щербаков, В.А. Терешин // *Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах*. – 1965. – С. 157-161.

111. Щербаков, Л.М. О статистической оценке избыточной свободной энергии малых объектов в термодинамике микрогетерогенных систем / Л.М. Щербаков // *Доклады АН СССР*. – 1966. – № 2. – С. 388-391.

112. Самсонов, В.М. О размерной зависимости поверхностного натяжения микрочастиц металлических расплавов / В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, Л.М. Щербаков // *Расплавы*. – 2002. – № 2. – С. 62-69.

113. Самсонов, В.М. Применение термодинамической теории возникновения и расчету межфазного натяжения малых объектов / В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, Н.Ю. Сдобняков // *Журнал физической химии*. – 2002. – Т.76. – № 11. – С. 2073-2077.

114. Samsonov, V.M. A thermodynamic approach to mechanical stability of nanosized

particles / V.M. Samsonov, A.N. Bazulev, N.Y. Sdobnyakov // Central European Journal of Physics. – 2003. – V. 1. – № 2. – P. 344-354.

115. Samsonov, V.M. On thermodynamic stability conditions for nanosized particles / V.M. Samsonov, N.Y. Sdobnyakov, A.N. Bazulev // Surface Science. – 2003. – V. 532-535. – P. 526-530.

116. Сдобняков, Н.Ю. Исследования удельной свободной поверхностной энергии нанокapель алюминия с использованием потенциала Шоммерса / Н.Ю. Сдобняков, А.Н. Базулев, В.М. Самсонов, Д.А. Кульпин, Д.Н. Соколов // Журнал структурной химии. – 2009. – Т. 50. – №6. – С. 1223-1228.

117. Соколов, Д.Н. О температурном интервале технологического использования наночастиц металлов и их энергетических поверхностных свойствах / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров // Нанотехника. – 2012. – № 2(30). – С. 11-15.

118. Соколов, Д.Н. О размерной зависимости удельной полной поверхностной энергии наночастиц металлов / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, В.М. Самсонов, И.В. Гринев // Труды международного междисциплинарного симпозиума «Физика межфазных границ и фазовые переходы». – Ростов-на-Дону, 2011. – С. 129-136.

119. Самсонов, В.М. О размерной зависимости поверхностной энергии и поверхностного натяжения металлических наночастиц / В.М. Самсонов, А.А. Чернышова, Н.Ю. Сдобняков // Известия РАН. Серия физическая. – 2016. – Т. 80. – № 6. – С. 768-771.

120. Русанов, А.И. О связи между теплотой испарения и поверхностной энергией / А.И. Русанов // Доклады АН СССР. – 1981. – Т. 261. – № 3. – С. 700-703.

121. Самсонов, В.М. Поверхностные характеристики, структура и стабильность нанометровых микрочастиц / Самсонов В.М., Муравьев С.Д., Базулев А.Н. // Журнал физической химии. – 2000. – Т.74. – №11. – С.1971-1984.

122. Родунер, Э. Размерные эффекты в наноматериалах / Э. Родунер. – М.: Техносфера, 2010. – 367 с.

123. Hill, T.L. Thermodynamics of small systems / T.L. Hill. – N.Y.-Amsterdam:

W.A. Benjamin Inc., 1963. – 210 p.

124. Hill, T.L. Perspective: Nanothermodynamics / T.L. Hill // Nano Letters. – 2001, № 1(3). – P. 111-112.

125. Hill, T.L. A different approach to nanothermodynamics / T.L. Hill // Nano Letters. – № 1(5). – P. 273-275.

126. Vakili-Nezhaad, G.R. Euler's homogeneous functions can describe non-extensive thermodynamic systems / G.R. Vakili-Nezhaad // International Journal of Pure Applied Mathematical Sciences. – 2004. – № 1. – P. 7-8.

127. Boer, A. First order phase transitions in nanoscopic systems / A. Boer, S. Dumitru // Romanian Journal of Physics. – 2008. – V.53. – № 9-10. – P. 1039-1044.

128. Реза Вакили-Неджаад, Г. Нанотермодинамика / В кн.: Нанонаука и нанотехнологии. Энциклопедия систем жизнеобеспечения. – М.: ЮНЕСКО: EOLSS: Магистр-Пресс, 2010. – С.78-105

129. Rusanov, A.I. Surface thermodynamics revisited / A.I. Rusanov // Surface Science Reports. – 2005. – V. 58. – P. 111-239.

130. Быков, Т.В. Влияние неоднородности малой капли на характеристики гомогенной нумерации / Т.В. Быков, А.К. Щекин // Естественные и антропогенные аэрозоли. Под. Редакцией Ивлева Л.С. – СПб: НИИ химии, СпбГУ, 1998. – С. 93-114.

131. Быков, Т.В. Термодинамические характеристики малой капли в рамках метода функционала плотности / Т.В. Быков, А.К. Щекин // Коллоидный журнал. – 1999. – Т.61. – №2. – С.164-171.

132. Bykov, T.V. Homogeneous nucleation at high supersaturation and heterogeneous nucleation on microscopic wettable particles: A hybrid thermodynamic/density-functional theory / T.V. Bykov, X.C. Zeng // Journal of Chemical Physics, 2006. – V. 125. – №. 14. – P. 144515.

133. Rusanov, A.J. The molecular dynamics Simulation of small drop. / A.J. Rusanov, E.N. Brodskaya // Journal of Colloid and Interface Science. – 1977. – V. 62. – № 3. – P. 542-555.

134. Васеда, Й. Структура жидких переходных металлов и их сплавов / Й. Васеда

// Жидкие металлы. – М.: Metallurg, 1980. – С. 182-193.

135. Хоконов, Х.Б. Зависимость поверхностной энергии металлической капли от ее радиуса / Х.Б. Хоконов, С.Н. Задумкин // Ученые записки КБГУ. Нальчик. – 1963. – Вып. 19. – С. 505-508.

136. Задумкин, С.Н. Поверхностная энергия тонких металлических пленок / С.Н. Задумкин, Х.Б. Хоконов // Физика металлов и металловедения. – 1962. – Т. 13. – Вып. 5. – С. 658-662.

137. Задумкин, С.Н. К теории поверхностной энергии и работы выхода электрона из металла / С.Н. Задумкин, Х.Б. Хоконов // Физика металлов и металловедения. – 1967. – Т. 23. – Вып. 23. – С. 565-668.

138. Задумкин, С.Н. Зависимость межфазной энергии металлов на границе кристалл-расплавов от размера частиц / С.Н. Задумкин, Х.Б. Хоконов // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. – Нальчик: Кабардино-Балкарское книжное издательство. – 1965. – С. 75-78.

139. Хоконов, Х.Б. К электронной теории размерного эффекта поверхностей энергии и работы выхода электрона в металлических пленках / Х.Б. Хоконов, Р.М. Дигилов, Ю.А. Орквасов, Б.Г. Асадов // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1982. – №11. – С. 37-44.

140. Шебзухова, И.Г. Размерная зависимость поверхностной энергии тонких пленок кадмия / И.Г. Шебзухова, Л.П. Арефьева, Х.Б. Хоконов // Известия РАН. Серия физическая. – 2012. – Т. 76. – № 10. – С. 1262-1264.

141. Lejcek, P. Grain Boundary Segregation in Metals / P. Lejcek. – Springer Series in Materials Science, Springer, 2010. – 239 p.

142. Rubinovich, L. On the surface composition of intermetallic compounds: the case of  $MgNi_2$  / L. Rubinovich, M. Polak // Surface Science. – 1998. – V. 418. – № 2. – P. 53-57.

143. Curley, B.C. Theoretical study of structure and segregation in 38 atom Ag-Au nanoalloys / B.C. Curley, G. Rossi, R. Ferrando, R.L. Johnston // The European Physical Journal D. – 2007. – V. 43. – № 1-3. – P. 53-56.

144. Lopes, A. Ordering and surface segregation in  $Co_{1-c}Pt_c$  nanoparticle: A theoretical

study from surface alloys to nanoalloys / A. Lopes, G. Treglia, C. Motter // *Physical Review B*. – 2015. – V. 91. – P. 035407.

145. Lin, Y. Electron-induced Ti-rich surface segregation on SrTiO<sub>3</sub> nanoparticles / Y. Lin, J. Wen, L. Hu, J.A. McCarthy, S. Wang, K.R. Poeppelmeier, L.D. Marks // *Micron*. – 2015. – V. 68. – P. 152-157.

146. Слезов, В.В. Диффузионный распад твердых растворов / В.В. Слезов, В.В. Сагалович // *Успехи физических наук*. – 1987. – Т. 151. – № 10. – С. 67-104.

147. Львов, П.Е. Термодинамика фазового равновесия бинарных сплавов, содержащих наноразмерные преципитаты / П.Е. Львов, В.В. Светухин, А.В. Обухов // *Физика твердого тела*. – 2011. – Т. 53. – Вып. 2. – С. 394-399.

148. Львов П.Е., Светухин В.В. Термодинамика образования наноразмерных выделений вторых фаз с протяженной межфазной границей / П.Е. Львов, В.В. Светухин // *Физика твердого тела*. – 2014. – Т. 56. – Вып. 9. – С. 1825-1833.

149. Кукушкин, С.А. Формирование и эволюция фазового состава и связанных с ним свойств в процессе роста таких пленок / С.А. Кукушкин, А.В. Осипов // *Журнал технической физики*. – 1997. – Т. 67. – № 10. – С. 112-120.

150. Кукушкин, С.А. Процессы конденсации тонких пленок / С.А. Кукушкин, А.В. Осипов // *Успехи физических наук*. – 1998. – Т. 168. – № 10. – С. 1083-1116.

151. Кошкин, В.М. Легирование наночастиц / В.М. Кошкин, В.В. Слезов // *Журнал технической физики*. – 2004. – Т.30. – Вып. 9. – С.38-43.

152. Светухин, В.В. Влияние поверхности на растворимость примеси в кристаллах малого размера / В.В. Светухин, П.Е. Львов // *Письма в Журнал технической физики*. – 2000. – Т. 26. – Вып. 22. – С. 15-20.

153. Львов, П.Е. Влияние наноразмерных эффектов на фазовый состав / П.Е. Львов, В.В. Светухин // *Письма в Журнал технической физики*. – 2009. – Т. 35. – Вып. 22. – С. 33-39.

154. Глазов, В.М. Физико-химические основы легирования полупроводников / В.М. Глазов, В.С. Земсков. – М.: Наука, 1967. – 371 с.

155. Львов, П.Е. Термодинамика фазового равновесия бинарных сплавов, содержащих наноразмерные преципитаты / П.Е. Львов, В.В. Светухин, А.В. Обухов //

Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53. – Вып. 2. – С. 394-399.

156. Novy, S. Atomic scale analysis and phase separation understanding in a thermally aged Fe – 20% Cr alloy / S. Novy, P. Parcige, C. Parcige // *Journal of Nuclear Materials*. – 2009. – V. 384. – № 2. – P. 96-102.

157. Львов, П.Е. Термодинамика фазового равновесия многокомпонентных твердых растворов, содержащих наноразмерные выделения второй фазы / П.Е. Львов, В.В. Светухин // *Физика твердого тела*. – 2013. – Т. 55. – Вып. 11. – С. 2256-2261.

158. Львов, П.Е. Термодинамика образования наноразмерных выделений вторых фаз с протяженной межфазной границей / П.Е. Львов, В.В. Светухин // *Физика твердого тела*. – 2014. – Т. 56. – Вып. 9. – С. 1825-1833.

159. Schmelzer, J. Classical and generalized Gibbs' approaches and the work of critical cluster formation in nucleation theory / J. Schmelzer, G. Boltachev // *The Journal of Chemical Physics*. – 2006. – V. 124. – P. 194503.

160. Schmelzer J., Baidakov V., Boltachev G. Kinetics of boiling in binary liquid-gas solutions: Comparison of different approaches / J. Schmelzer, V. Baidakov, G. Boltachev // *The Journal of Chemical Physics*. – 2003. – V. 119. – P. 6166.

161. Becker, R. Die Keimbildung bei der Ausscheidung in metallischen Mischkristallen / R. Becker // *Annalen der Physik*. – 1938. – V. 32. – P. 128-140.

162. Львов, П.Е. Влияние флуктуаций состава на образование и рост кластеров в сплавах на основе систем железо-хром / П.Е. Львов, В.В. Светухин // *Физика твердого тела*. – 2012. – Т. 54. – Вып. 11. – С. 2149-2154.

163. Львов, П.Е. Моделирование ранней стадии распада бинарных сплавов на основе метода функционала плотности свободной энергии / П.Е. Львов, В.В. Светухин // *Физика твердого тела*. – 2016. – Т. 58. – Вып. 7. – С. 1382-1389.

164. Львов, П.Е. Моделирование распада бинарных сплавов на основе метода функционала плотности свободной энергии / П.Е. Львов, В.В. Светухин // *Физика твердого тела*. – 2017. – Т. 59. – Вып. 2. – С. 345-350.

165. Cahn, J.W. Free Energy of a Nonuniform System. I. Interfacial Free Energy / J.W. Cahn, J.E. Hillard // *The Journal of Chemical Physics*. – 1958. – V. 28. – P. 258-267.

166. Ширинян, А.С. Физика малых частиц / А.С. Ширинян // Сборник докладов XV Международного симпозиума "Тонкие пленки в оптике". – Харьков, 2003. – С. 59-73.
167. Shirinyan, A.S. On phase changes in nanosystems / A.S. Shirinyan, M. Wautelet // *Materials science and Engineering*. – 2006. – V. 26. – P.735-738.
168. Shirinyan, A.S. Solidification loops in the phase diagram of nanoscale alloy particles: from a specific example towards a general vision / A.S. Shirinyan, G. Wilde, Y. Bilogorodskyy // *Journal of Materials Science*. – 2018. – V. 53. – № 4. – P. 2859-2879.
169. Wautelet, M. Thermodynamics: Nano vs. macro / M. Wautelet, A.S. Shirinyan // *Pure and Applied Chemistry*. – 2009. – T. 81. – № 10. – P. 1921-1930.
170. Shirinyan, A.S. Phase diagram versus diagram of solubility: What is the difference for nanosystems? / A.S. Shirinyan, A.M. Gusak, M. Wautelet // *Acta Materialia*. – 2005. – V. 53. – № 19. – P. 5025-5032.
171. Shirinyan, A.S. Phase diagrams of decomposing nanoalloys / A.S. Shirinyan, A.M. Gusak // *Philosophical Magazine*. – 2004. – V. 84. – № 6. – P. 579-593.
172. Shirinyan, A.S. Phase separation in nanoparticle / A.S. Shirinyan, M. Wautelet // *Nanotechnology*. – 2004. – V. 15. – № 12. – P. 1720-1731.
173. Коренчук, Н.М. Классификация простейших типов диаграмм состояния бинарных объемных и пленочных систем / Н.М. Коренчук, В.В. Корнев // *Журнал физической химии*. – 1979. – Т. 53. – С. 1930-1932.
174. Гладких, Н.Т. Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках / Н.Т. Гладких, С.В. Дукаров, А.П. Крышталь, В.И. Ларин, В.Н. Суков, С.И. Богатыренко. – Харьков: ХНЦ им. В.Н. Карамзина, 2004. – 276 с.
175. Палатник, Л.С. О диаграмме состояния сплавов Al-Cu в тонких пленках / Л.С. Палатник, Б.Т. Бойко // *Физика металлов и металловедение*. – 1961. – Т. 11. – № 1. – С. 123-127.
176. Чижик, С.П. Смещение границ растворимости в высокодисперсных системах / С.П. Чижик, Н.Т. Гладких, Л.К. Григорьева и др. // *Известия АН СССР. Металлы*. – 1985. – № 2. – С. 175-178.
177. Jesser, W.A. Solid-liquid equilibria in nanoparticles of Pb-Bi alloys /

W.A. Jesser, R.Z. Shneck, W.W. Gile // *Physical Review B*. – 2004. – V. 69. – P. 144121.

178. Lee, J.G. Direct evidence for reversible diffusional phase change in nanometer-sized alloy particles / J.G. Lee, H. Mori // *Physical Review Letters*. – 2004. – V. 93. – P. 235501.

179. Lee, J.G. Solid solubility in isolated nanometer-sized alloy particles in the Sn-Pb systems / J.G. Lee, H. Mori // *The European Physical Journal D – Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*. – 2005. – V. 34. – P. 227-230.

180. Ouyang, G. Solid solubility limit in alloying nanoparticles / G. Ouyang, X. Tan, C.X. Wang, G.W. Yang // *Nanotechnology*. – 2006. – V. 17. – P. 4257-4262.

181. Миненков, А.А. Влияние характерного размера на твердофазную растворимость в пленочной системе Ag-Ge / А.А. Миненков, А.П. Крышталь // *Физическая инженерия поверхности*. – 2015. – Т. 13. – № 2. – С. 259-263.

182. Qi, W. Nanoscopic thermodynamics / W. Qi // *Accounts of Chemical Research*. – 2016. – V. 49. – № 9. – P. 1587-1595.

183. Guisbiers, G. Size and Shape effects on the phase diagrams of nickel-based bimetallic nanoalloys / G. Guisbiers, R. Mendoza-Perez, L. Bazan-Biaz, R. Mendoza-Gruz, J. Jesus Velazquez-Salazar, M. Jose-Yacamán // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2017. – V. 121. – № 12. – P. 6930-6939.

184. Shirinyan, A. Phase diagram construction of continuous Bi-Sn nanofilms dye to the model of dependence of atomic interaction energies from the size of a system / A. Shirinyan, Yu. Bilogorodskyy // *Metal physics and advanced technologies*. – 2010. – V. 32. – P. 1493-1508.

185. Wautelet, M. Phase diagrams of small particles of binary systems: a theoretical approach / M. Wautelet // *Nanotechnology*. – 2000. – V. 11. – P. 6-9.

186. Qi, W. Molecular dynamic simulation of the size- and shape-dependent lattice parameter of small Platinum nanoparticles / W.H. Qi, B.Y. Huang, M.P. Wang, Z.M. Yin, J. Li // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2009. – V. 11. – P. 575-580.

187. Calvo, F. Numerical Simulations of the shape and «phase transitions» in finite systems / F. Calvo, P. Labastie // *European Journal of Physics*. – 2005. – V. 26. – № 5.

– P. 523-530.

188. Huang, S.P. Melting of bimetallic Cu-Ni nanoclusters / S.P. Huang, P.B. Balbuena // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2002. – V. 106. – №29. – P. 7225-7236.

189. Liu, X.J. Thermodynamic calculation of phase diagram and phase stability with nano-size particles / X.J. Liu, C.P. Wang, J.Z. Jiang, J. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishiba // *International Journal of Modern Physics B*. – 2005. – V. 19. – P. 2645-2650.

190. Tanaka, T. Thermodynamic evaluation of nano-particle binary alloy phase diagrams / T. Tanaka, S. Hara // *Zeitschrift für Metallkunde*. – 2001. – V. 92. – P. 1236-1241.

191. Tanaka, T. Prediction of phase diagrams in nano-sized binary alloys / T. Tanaka // *Materials Science Forum*. – 2010. – V. 653. – P. 55-75.

192. Гладких, Н.Т. Диаграмма состояния бинарных сплавов в конденсированных пленках / Н.Т. Гладких, С.П. Чижик, В.И. Ларин и др. // *Доклады АН СССР*. – 1988. – Т. 300. – № 3. – С. 588-592.

193. Kasap S.O. Principles of electronic materials and devices / S.O. Kasap. – New York: McGraw Hill Higher Education Inc., 2002. – 740 p.

194. Jesser, W.A. Equilibrium phase diagrams of isolated nano-phases / W.A. Jesser, G.J. Shiflet, G.L. Allen, J.L. Crawford // *Material Research Innovations*. – 1999. – V. 2. – № 4. – P. 211-216.

195. Allen, G.L. The structure and melting character of sub-micron In-Sn and Bi-Sn particles / G.L. Allen, W.A. Jesser // *Journal of Crystal Growth*. – 1984. – V. 70. – № 1-2. – P. 546-551.

196. Hajra, J.P. Thermodynamics and phase equilibria involving nano phases in the Cu-Ag system / J.P. Hajra, S. Acharya // *Journal of nanoscience and nanotechnology*. – 2004. – V. 4. – P. 899-906.

197. Hosford, W.F. Materials Science: An intermediate text / W.F. Hosford. – New York: Cambridge University Press, 2007. – 253 p.

198. Миненков, А.А. Размерная зависимость эвтектической температуры в слоистой системе Ag-Ge / А.А. Миненков, С.И. Богатыренко, А.П. Крышталь // *Физи-*

- ческая инженерия поверхности. – 2015. – Т. 13. – № 3. – С. 373-389.
199. Springer handbook of Nanotechnology, with 972 figures and 71 tables / Under the editor Bhushan B. – Berlin: Springer-Verlag, 2004. – 1258 p.
200. Park, J. Phase diagram reassessment of Ag-Au system including size effect / J. Park, J. Lee // Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. – 2008. – V. 32. – P. 135-141.
201. Garzel, G. Reassessment of the Ag-Cu phase diagram for nanosystems including particle size and shape effect / G. Garzel, J. Janczak-Rusch, L. Zabdyr // Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. – 2012. – V. 36. – P. 52-56.
202. Spencer, P.J. A brief history of CALPHAD / P.J. Spencer // Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. – 2008. – V. 32. – P. 1-8.
203. Kaptay, G. Nano-Calphad: extension of the Calphad method to systems with nano-phases and complexions / G. Kaptay // Journal of Materials Science. – 2012. – V. 47. – № 24. – P. 8320-8335.
204. Lee, J. Phase diagrams of nanometer-sized particles in binary systems / J. Lee, T. Tanaka, H. Mori, K. Penttilä // The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society. – 2005. – V. 57. – № 3. – P. 56-59.
205. Chen, C.L. Quantitative analysis on size dependence of eutectic temperature of alloy nanoparticles in the Ag-Pb system / C.L. Chen, J.-G. Lee, K. Arakawa, H. Mori // Applied Physics Letters. – 2011. – V. 98. – P. 083108.
206. 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.
207. 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.
208. Шебзухов, З.А. Межфазное натяжение на границах с отрицательной кривизной в однокомпонентных системах / З.А. Шебзухов, М.А. Шебзухова, А.А. Шеб-

- зухов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2009. – № 12. – С. 94-98.
209. Гладких, М.Т. Про розмірну залежність поверхневої енергії наночастинок / М.Т. Гладких, В.І. Ларін, О.П. Кришталь // Физика і хімія твёрдого тіла. – 2001. – № 3. – С. 395-400.
210. Sonnerferld, J. The Influence of the Choice of a Suitable Dividing Surface on the Results of Surface Charge Density Calculations / J. Sonnerferld, W. Vogelsberger, G. Rudakoff // Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 1992. – Bd. 176. – S. 199-209.
211. Уингрейв, Дж.А. Экспериментальное определение зависимости поверхностного натяжения от кривизны по результатам изучения течения жидкости. Современная теория капиллярности: к 100-летию теории капиллярности Гиббса / Дж. А. Уингрейв, Р.С. Шехтер, В.Х. Уэйд // Под ред. проф. А.И. Русанова (СССР) и проф. Ф.Ч. Гудрича (США). – Л.: Химия, 1980. – С. 245-273.
212. Физические величины. Справочник. – М.: Энергия, 1991. – С. 335.
213. Самсонов, В.М. О поверхностном натяжении малых объектов / В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, Н.Ю. Сдобняков // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. Приложения к спецвыпуску. – 2002. – № 10. – С. 267-271.
214. Попель, С.И. Теория металлургических процессов / С.И. Попель. – М.: ВИНТИ, 1976. – 388 с.
215. Витоль, Э.Н. Определение зависимости поверхностного натяжения металлов от кривизны поверхности раздела / Э.Н. Витоль // Коллоидный журнал. – 1992. – Т. 54. – № 3. – С. 21-22.
216. Базулев, А.Н. Применение термодинамической теории возмущений к расчёту межфазного натяжения малых объектов / А.Н. Базулев, В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков // Журнал физической химии. – 2002. – Т. 76. – № 11. – С. 2057-2061.
217. 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.

218. Шебзухова, М.А. Параметр Толмена, автоадсорбция и поверхностное натяжение на плоских и искривленных поверхностях жидких металлов / М.А. Шебзухова, З.А. Шебзухов, А.А. Шебзухов // Известия РАН. Серия физическая. – 2010. – Т. 74. – № 5. – С. 729-736.
219. Ниженко, В.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов / В.И. Ниженко, Л.И. Флока. – М.: Металлургия, 1981. – 208 с.
220. Скрипов, В.П. Фазовые переходы кристалл-жидкость-пар и термодинамическое подобие / В.П. Скрипов, М.З. Файзулин. – М.: Физматлит, 2003. – 160 с.
221. 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.
222. Дранова, Т.И. Исследование зависимости свободной поверхностной энергии от размера микрокристаллов / Т.И. Дранова, А.М. Дьяченко, И.М. Михайловский // В кн.: Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах. – Москва: Наука, 1972. – С. 59-62.
223. Barbowr, J.P. Determination of the Surface Tension and Surface Migration Constants for Tungsten / J.P. Barbowr, F.M. Charbonnier, W.W. Dolan, W.P. Dyke, E.E. Martin, J.K. Trolan // Physical Review. – 1960. – Т. 117. – P. 1452
224. Нестеренко, Б.А. Физические свойства атомарно-чистой поверхности полупроводников / Б.А. Нестеренко, О.В. Снитко. – Киев: Наукова думка, 1983. – 263 с.
225. 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.
226. Задумкин С.Н. Приближенный расчет поверхностного натяжения металлов / С.Н. Задумкин // ДАН СССР. – 1957. – Т. 112. – № 3. – С. 453-456.
227. Щербаков, Л.М. Термодинамика микрогетерогенных систем / Л.М. Щербаков // Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии. – Киев АН УССР, 1963. – С. 38-47.

228. Волкова, Е.М. К термодинамической оценке поверхностного натяжения твердых тел / Е.М. Волкова // В кн.: Вопросы физики формообразования и фазовых превращений. – Калинин: КГУ, 1979. – С. 40-45.
229. Таова, Т.М. Уравнения равновесия фаз малых размеров и некоторые его приложения / Т.М. Таова, М.Х. Хоконов // Известия РАН. Серия физическая. – 2008. – Т. 72. – № 10. – С. 1451-1454.
230. Стребейко П.Э. Труды ВИММП. – Т. 1040. – № 8. – С. 3-19.
231. Хоконов, М.Х. Об уравнении равновесия фаз малых размеров и некоторых его применениях / М.Х. Хоконов, Х.Б. Хоконов // В кн.: Вопросы физики формообразования и фазовых превращений. – Калинин: КГУ, 1979. – С. 114-121.
232. Зайцева, Е.С. Основы численного анализа линейного натяжения двумерных капель / Е.С. Зайцева, А.Б. Рабинович, Ю.К. Товбин // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2016. – Т. 52. – № 1. – С. 3-12.
233. Русанов, А.И. Эффективное линейное натяжение и анизотропия смачивания деформируемых эластомеров / А.И. Русанов, Л.А. Акопян, Н.А. Овруцкая // Коллоидный журнал. – 1987. – Т. XLIX. – № 1. – С. 61-65.
234. Бесланеева, З.О. Уравнение размерной зависимости краевого угла смачивания поверхности подложки малой каплей и роль линейного натяжения / З.О. Бесланеева, Т.М. Таова, Б.Б. Алчагиров, Х.Б. Хоконов // Труды международного междисциплинарного симпозиума «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы». – 2016. – Т. 1. – С. 155-165.
235. 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.
236. 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.
237. Hoyt, J.J. Method for computing the anisotropy of the solid-liquid interfacial free

- energy/ J.J. Hoyt, M. Asta, A. Karma // *Physical Review Letters*. – 2001. – V. 86. – Iss.24, 5530
238. Гладких, Н.Т. Межфазная поверхностная энергия кристалл – собственный расплав для некоторых металлов / Н.Т. Гладких, С.И. Богатыренко // *Вестник Харьковского национального университета им. В.Н.Каразина. Серия Физика.* – 1998. – № 417. – С. 51-54.
239. Холломон, Д.Н. Образование зародышей при фазовых превращениях / Д.Н. Холломон, Д. Тарнбалл // *Успехи физики металлов*. – 1956. – Т. 1. – С. 304-357.
240. Hoyt, J.J. Atomistic and continuum modeling of dendritic solidification/ J.J. Hoyt, M. Asta, A. Karma // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. – 2003. – V. 41. – № 6. – P. 121-163.
241. Granasy, L. Crystal-Melt Interfacial Free Energy of Elements and Alloys / L. Granasy, M. Tegze // *Materials Science Forum*. – № 77. – 1991. – P. 243-256.
242. Glicksman, M.E. Establishment of error limits on the solid-liquid interfacial free energy of bismuth / M.E. Glicksman, C.L. Vold // *Scripta Metallurgica*. – 1971. – V. 5.– № 6. – P. 493-498.
243. Glicksman, M.E. Determination of absolute solid-liquid interfacial free energies in metals / M.E. Glicksman, C.L. Vold // *Acta Metallurgica*. – 1969. – V. 17. – P. 1-5.
244. Nash G.E. A general method for determining solid-liquid interfacial free energies / G.E. Nash, M.E. Glicksman // *Philosophical Magazine*. – 1971. – V. 24. – № 189. – P. 577-592.
245. Попель, С.И. Теория металлургических процессов.1969 / С.И. Попель // *Итоги науки и техники. Серия Металлургия* – М.: ВИНТИ, 1971. – 132 с.
246. Задумкин, С.Н. Современные теории поверхностной энергии чистых металлов // *Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах* – Нальчик: Кабардино-Балкарское книжное издательство, 1965. – С. 12-29.
247. Задумкин, С.Н. К статистической электронной теории межфазной поверхностной энергии металлов на границе кристалл-расплав / С.Н. Задумкин // *Физика металлов и металловедение*. – Т. 13. – № 1. – 1962. – С. 24-32.
248. Задумкин, С.Н. Связь между поверхностными энергиями металлов в твердой

и жидкой фазах / С.Н. Задумкин, А.А. Карашаев // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твёрдых фазах. – Нальчик: Кабардино-Балкарское книжное издательство, 1965. – С. 85-88.

249. Girifalco, L.A. A Theory for the Estimation of Surface and Interfacial Energies. I. Derivation and Application to Interfacial Tension / L.A. Girifalco, R.J. Good // Journal of Physical Chemistry. – 1957. – V. 61. – P. 904-909.

250. Good, R.J. A theory for estimation of surface and interfacial energies. III. Estimation of surface energies of solids from contact angle data / R.J. Good, L.A. Girifalco // Journal of Physical Chemistry. – 1960. – V. 64(5). – P. 561- 565.

251. Good, R.J. Theory for the estimation and interfacial. IV. Surface energies of some fluorocarbon surface from contact angle measurements / R.J. Good // Contact angle, wettability and adhesion. – Washington: American Chemical Society, 1964. № 43. – P. 74-98.

252. Good, R.J. Intermolecular and interatomic forces / R.J. Good // In: Treatise on adhesion and adhesives. – N.Y.: M. Dekker, 1967. – P. 9-68.

253. Driedger, O. An Equation of State Approach for Surface Free Energies / O. Driedger, A.W. Neumann, P.J. Sell // Kolloid-Z u Z. Polym. – 1965. – V. 201. – № 1. – S. 52-57.; V. 204. – № 1. – S. 101.

254. Lord Rayleigh (Strutt J.W.). On the Theory of Surface Forces / Lord Rayleigh (J.W. Strutt) // Phil. Mag. (Ser. 5). – 1890. – V. 30. – № 5. – P. 456-475.

255. Дохов, М.П. О поверхностной энергии на границах раздела твёрдая фаза – собственный расплав / М.П. Дохов, С.Н. Задумкин // Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твёрдых тел – Киев, Наукова думка, 1972. – С. 13-20.

256. 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.

257. Kloubek, J. Development of methods for surface free energy determination using contact angles of liquids on solids/ J. Kloubek // Advances in Colloid and Interface Science. – 1992. – № 38. – P. 99-142.

258. Ward, C.A. On the surface thermodynamics of a two-component liquid-vapor-ideal

- solid system/ C.A. Ward, A.W. Neumann // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1974. – V. 49. – № 2. – P. 286-290.
259. Neumann, A.W. An equation-of-state approach to determine surface tensions of low-energy solids from contact angles / A.W. Neumann, R.J. Good, C.J. Hope, M. Sejpal // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1974. – V. 49. – № 2. – P. 291-304.
260. Spelt, J.K. Solid surface tension: The use of thermodynamic models to verify its determination from contact angles / J.K. Spelt // *Colloids and Surfaces*. – 1990. – V. 43.– № 2. – P. 389-411.
261. Шебзухова, М.А. Размерная зависимость межфазного натяжения на границе твердое – жидкость и температура плавления металлических наночастиц / А.А. Шебзухов // *Известия РАН. Серия физическая* – 2012. – Т.76. – № 7. – С. 863-867.
262. Морохов, И.Д. Размерный вакансионный эффект / И.Д. Морохов, Чижик С.П., Гладких Н.Т. и др. // *ДАН СССР*. – 1979. – Т. 248. – № 3. – С. 603-605.
263. Sheng, H.W. Melting and freezing behavior of embedded nanoparticles in ball-milled Al-10Wt% / Lu K., Ma E. // *Acta Mater*. – 1998. – V.46. – №14. – P.5195-5205
264. Behrndt, K.H. Initially liquid islands or surface melting? / K.H. Behrndt // *Thin Solid Films*. – 1969. – V.3. – №5. – P.R30-R32
265. Жданов, Г.С. Исследование кинетики роста тонких слоев непосредственно в электронном микроскопе / Г.С. Жданов // *Известия АН СССР. Серия физическая*. – 1972. – Т. 41. – № 3. – С. 1004-1009
266. Chopra, K. L. *Thin Film phenomena* / K. L. Chopra. – N.Y.:Mc.Graw Hill, 1969. – 848 p.
267. Коверда, В.П. Влияние флуктуации и неравновесной огранки на плавление металлических кристаллов / В.П. Коверда, В.Н. Скоков, В.П. Скрипов // *ФММ*. – 1981. – Т.51. – №6. – С.1238-1244
268. Русанов, А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ / А.И. Русанов. – СПб.: Химия, 1992. – 280 с.
269. 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.

270. Григорович В.К. Жаропрочность и диаграмма состояния (электронное строение и термодинамика жаропрочных сплавов) / В.К. Григорович. – М.: Metallurgiya, 1969. – 324 с.

271. Нанонаука и нанотехнологии. Энциклопедия систем жизнеобеспечения. – М.: ЮНЕСКО: EOLSS: Магистр-Пресс, 2010. – 992 с.

272. Schmelzer, J.W.P. Reconciling Gibbs and van der Waals: A new approach to nucleation theory / J.W.P. Schmelzer, J.Jr. Schmelzer, L.S. Gutzow // The Journal of Chemical Physics. – 2000. – V. 112. – P. 3820.

273. Schmelzer, J.W.P. Nucleation versus spinodal decomposition in phase formation processes in multicomponent solutions / J.W.P. Schmelzer, A.S. Abyzov, J. Möller // The Journal of Chemical Physics. – 2004. – V. 121. – P. 6900.

274. Schmelzer J., Boltachev G., J.Chem. Phys. 124, 194503, 2006.

275. Abyzov, A. Nucleation versus spinodal decomposition in confined binary solutions / A. Abyzov, J. Schmelzer // The Journal of Chemical Physics. – 2007. – V. 127. – P. 114504.

276. Slezov, V.V. Kinetics of first-order phase transitions / V.V. Slezov. – Wiley-VCH, 2009. – 429 p.

277. Sonderegger, B. Calculation of Energies of Coherent Interfaces and Application to the Nucleation, Growth and Coarsening of Precipitates / B. Sonderegger, I. Holzer, E. Kozeschnik // Materials Science Forum. – 2010. – V. 638-642. – P. 2730-2735.

278. Svetuchin, V. Kinetics and thermodynamics of Cr nanocluster formation in Fe-Cr system / V. Svetuchin, P. L'vov, E. Gaganidze, M. Tikhonchev, C. Dethloff // Journal of Nuclear Materials. – 2011. – V. 415. – P. 205-209.

279. Becker, R. Die Keimbildung bei der Ausscheidung in Metallischen Mischkristallen / R. Becker // Annalen der Physik. – 1938. – V. 32. – P. 128-140

280. Карашаев, А.А. Межфазная поверхностная энергия на границе контакта разнородных металлов / А.А. Карашаев, С.Н. Задумкин // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах.– Нальчик, 1965. – С.79-84

281. Шебзухов, А.А. Поверхностное натяжение жидких щелочных металлов и их

- сплавов / А.А. Шебзухов, Осико Т.П., Кожокова Ф.М., Мозговой А.Г. // *Обзоры по теплофизическим свойствам веществ.* – М.: ИВТАН, 1981. – №5(31). – 142с.
282. Шебзухов, А.А. Сегрегация, избыточное напряжение и адгезия на границе многокомпонентных конденсированных фаз / А.А. Шебзухов, Карачаев А.М. // *Поверхность.* – 1984. – №5. – С.58-67
283. Удовский, А.Л. Применение физических моделей для компьютерного моделирования термодинамических свойств и фазовых равновесия ОУК-растворов системы Fe-Cr / А.Л. Удовский, Д.А. Васильев // *Вестник Новгородского государственного университета.* – 2013. – Т. 73. – № 2. – С.51-56.
284. Удовский, А.Л. Трехподрешеточная модель, учитывающая анизотропию спиновой плотности, ближний порядок и размерный фактор для двойных систем Fe-Cr (V, Mo) / А.Л. Удовский // *Металлы.* – 2011. – № 5. – С. 121-143.
285. 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.
286. 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.
287. 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.
288. 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.
289. 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.

290. Шебзухова, М.А. Адсорбция и поверхностное натяжение двухкомпонентных наночастиц 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.
291. Смирнов, А.А. Молекулярно-кинетическая теория металлов / А.А. Смирнов. – М.: Наука, 488с.
292. Русанов А.И. О растворимости и давлении пара частиц полидисперсной системы // Коллоидный журнал, 1987г., том XLIX, №5. – с.932-398.
293. Zhu, Ru-Zeng Thermodynamic theory of the Tolman's length / Ru-Zeng Zhu and Xiao-Song Wang // Chinese Physics B. – 2010. – V. 19. – № 17. – P. 076801.
294. Дуров, В.А. Термодинамическая теория растворов / В.А. Дуров, Е.П. Агеев. – М.: Едиториал УРСС, 2003. – 248 с.
295. Пригожин, И.Р. Теория растворов / И.Р. Пригожин. – М.: Металлургия, 1990. – 360 с.
296. Кожеуров, В.А. Статистическая термодинамика / В.А. Кожеуров. – М.: Металлургия, 1975. – 175 с.
297. Frenkel, A.I. Modeling the Structure and Composition of Nanoparticles by Extended X-Ray Absorption Fine-Structure Spectroscopy / A.I. Frenkel, Ch. Cooper, R. Vasic // Annual Review of Analytical Chemistry. – 2011. – V. 4. – P. 23-39.
298. 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.
299. Коган, В.Б. Гетерогенные равновесия / В.Б. Коган. – Л.: Химия, 1968. – 432с.
300. Шебзухова М.А., Шебзухов А.А. Уравнения изотермы межфазного натяжения на границе двух бинарных конденсированных фаз с учетом зависимостей парциальных явлений от термодинамических активностей компонентов // Физика межфазных явлений и процессов взаимодействия потоков частиц с твердыми телами, Нальчик, 1998г. – с. 40-44.
301. Benali, A. Density functional study of copper segregation in aluminum / A. Benali,

- C. Lacaze-Dufause, J. Mozirro // *Surface Science*. – 2011. – V.605. – P. 341-350.
302. Jonathan Li, Surface segregation phenomena in extended and nanoparticle surfaces of Cu-Al alloys / Jonathan Li, Guofeng Wang, Guangwen Zhou // *Surface Science*. – 2016– V.649. – P.39-45.
303. Novy, S. Atomic scale analysis and phase separation understanding in a thermally aged Fe–20 at % Cr alloy / Novy S., Parcige P., Parcige C. // *J. Nucl. Mater.* – 2009– V.384. – P.96-102
304. Кауфман, Л. Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ / Л. Кауфман, Х. Бернштейн. – М.: Мир, 1972. – 326с.
305. Введенский, Б.А. Физический энциклопедический словарь. Том 5. Спектр – Яркость / Б.А. Введенский. – М.: Советская энциклопедия, 1966. – 582с.
306. Введенский, Б.А. Физический энциклопедический словарь. Том 3. Литосфера– Пи-мезоны / Б.А. Введенский. – М.: Советская энциклопедия, 1963. – 624 с.
307. Срывалин, И.Т. К термодинамике жидких металлических сплавов / И.Т. Срывалин, О.А. Есин, Н.А. Ватолин, Б.М. Лепинских, В.Г. Корпачев // *Физическая химия металлургических процессов. Труды института металлургии*. – Свердловск. – 1969. – Вып.18. – С.3-44.
308. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах Физико-химическая механика. Избранные труды / П.А. Ребиндер. – М.: Наука. – 384 с.
309. Shebzukhov, A.A. Interface Activity of dopes at the boundary of two condensed phases / A.A. Shebzukhov, M.A. Shebzukhov, A.M. Karmokov // *High temperature capillarity. Reviewed Proceedings of the first International Conference*. – Bratislava. – 1994. – P. 206-211.
310. Дадашев, Р.Х. Поверхностная и предельно поверхностная активность компонента в многокомпонентных системах / Р.Х. Дадашев, И.М. Дадашев // *Труды международного междисциплинарного симпозиума «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы»*, г. Нальчик - г. Ростов-на-Дону - г. Грозный. – 2014. – Т. 1. – Вып. 4. – С. 222-228.
311. Abraham, F.F. Surface Segregation in Binary Solid Solutions: The  $\gamma^*-\sigma^*$  Representation / F.F. Abraham // *Physical Review Letters*. – 1981. – V.46. – P. 546.

312. Hamilton, I.G. Prediction of Surface Segregation in Binary Alloys Using Bulk Alloy Variables / I.G. Hamilton // *Physical Review Letters*. – 1979. – V.42. – P. 989.
313. Русанов, А.И. 100 лет теории капиллярности Гиббса / А.И. Русанов // *Современная теория капиллярности*, Л.: Химия. – 1980. – С.13-37.
314. 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.
315. 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.
316. Шебзухова, М.А. Термодинамические характеристики поверхности нанокнопель жидких металлов на границе с паром / М.А. Шебзухова // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2014. – № 2. – С. 99-107.
317. Задумкин, С.Н. Новый вариант статистической электронной теории поверхностного натяжения металлов / С.Н. Задумкин // *Физика металлов и металловедение*. – 1961. – Т. 11. – Вып. 3. – С. 331-346.
318. Шебзухова, М.А. Размерные зависимости межфазного натяжения на границе твердое тело-жидкость и температуры плавления металлических наночастиц / М.А. Шебзухова, А.А. Шебзухов // *Известия РАН. Серия физическая*. – 2012. – Т. 76. – № 7. – С. 863-867.
319. Лякишев, Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник в 3 томах: том 3, книга 1 – М.: Машиностроение, 2001. – 872с.
320. Okamoto, H. Mo-Ru (Molybdenum-Ruthenium) / H. Okamoto // *Journal of Phase Equilibria*. – 2000. – V. 21. – № 6. – P. 672.
321. Jiang, Q. Size dependent interface energy and its applications / Jiang Q., Li H.M. // *Surf. Sci. Rep.* – V.63. – №10. – P. 427-464
322. Магомедов, М.Н. Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах / М.Н. Магомедов. – М.: Физматлит, 2010.–

544с.

323. L'vov, P.E. Generalized non-classical nucleation model in binary alloys / P.E. L'vov, V.V. Svetukhin // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. – 2019. – V.27. – №2 – 025002

324. Андриевский, Р.А. Основы наноструктурного материаловедения. Возможности и проблемы / Р.А. Андриевский.– М.: Бином. Лаборатория знаний, 2012.–252с.

325. 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.

326. 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.

327. Хансен, А. Структура двойных сплавов. Том 2 / А. Хансен, К. Андерко. – М.: Metallurgizdat, 1962г. – С. 1035-1036.

328. 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.

329. 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.

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

331. Гладких, М.Т. Капиллярные свойства островковых пленок и малых частиц/ М.Т. Гладких, С.В. Дукаров, А.П. Крышталь, В.И. Ларин, В.Н. Сухов. – Харьков: ХНУ имени В.Н. Каразина, 2015г.–212с.

332. 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.
333. Шебзухов, А.А. К контактному плавлению между переходными металлами / А.А. Шебзухов, А.П. Савинцев // Известия вузов. Физика. – 1969. – № 10. – С. 99-104.
334. Этуев, А.В. Контактные плавления металлических наночастиц / А.В. Этуев, И.З. Азнаурова, М.А. Шебзухова, А.А. Шебзухов // Труды международного симпозиума «Физика низкоразмерных систем».–2014. – Т. 1.–Вып.4. – С.134-139.
335. 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