ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, 2023, том 124, № 10, с. 939–948

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 533.77

НАНОРАЗМЕРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВЗАИМНОЙ РАСТВОРИМОСТИ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ В МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ Mo–Ru

© 2023 г. А. А. Афашагов[a], *, М. А. Шебзухова[a], К. Ч. Бжихатлов[a], А. Х. Ципинова[a]

[a]ФГБОУ "Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова", ул. Чернышевского, 173, Нальчик, 360004 Россия

**e-mail: sh-madina@mail.ru*

Поступила в редакцию 05.05.2023 г.
После доработки 22.07.2023 г.
Принята к публикации 10.08.2023 г.

Работа посвящена построению методики расчета кривых растворимости молибдена и рутения в твердом состоянии в бинарной системе Mo–Ru с учетом наноразмерных эффектов. Подход базируется на термодинамике фазовых равновесий с учетом поверхностных явлений в рамках термодинамического метода разделяющих поверхностей Гиббса. В качестве такой разделяющей поверхности выбрана поверхность натяжения. Расчеты растворимости проводились с учетом размерных зависимостей индивидуальных характеристик металлов и параметров межчастичного взаимодействия в фазах. Наблюдается хорошее согласие полученных результатов с имеющимися экспериментальными данными для макроскопического случая.

Ключевые слова: растворимость, размерная зависимость, наночастица, бинарная система

DOI: 10.31857/S0015323023600740, **EDN:** RGHTPA

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы одной из важнейших задач физического материаловедения является создание нанокомпозитных материалов, которые благодаря своим уникальным свойствам, обладают широкими перспективами применения в самых различных областях науки и техники. Сегодня такие материалы жизненно необходимы для развития современной авиации, приборостроения, атомной промышленности и т.д.

Под термином "нанокомпозиты" понимают материалы, полученные при введении наноразмерных частиц в структурообразующую твердую фазу, так называемую матрицу. Особый интерес представляют дисперсно-упрочненные композиты. К ним, в основном, относятся материалы на основе металлических наночастиц. При этом физические свойства таких материалов могут очень сильно меняться в зависимости от формы и размера частиц. Так, например, в случае использования нанодисперсных частиц сферической формы, анизотропии в получаемых материалах практически не возникает. Если же наночастицы интенсивно взаимодействуют с материалом матрицы, то в расплаве возникает большое количество зародышей кристаллизации, что приводит к формированию материала с более высокой кристалличностью (для полимеров) или же к образованию металла, имеющего более мелкокристаллическую структуру. А это способствует увеличению механической прочности материала [1].

Проблема размерных эффектов охватывает практически все разновидности материалов (консолидированные объекты, нанопорошки и наночастицы, нанополупроводники, катализаторы, нанополимеры, нанопористые структуры и другие) [2]. В последние годы также появилось достаточно много исследований, посвященных изучению размерных зависимостей физических свойств бинарных металлических систем. Так, например, в работе [3] был сделан вывод о существовании общих закономерностей в формировании свойств наночастиц, внедренных в металлическую матрицу. Авторы синтезировали путем закалки из жидкого состояния образцы нанокомпозитов из несмешиваемых в твердом состоянии элементов Cu и Pb. Анализ данных выявил снижение температуры сверхпроводящего перехода, температуры Дебая и теплоемкости нановключений частиц свинца в композитах. Наблюдалось возрастание теплоемкости Pb при переходе от кристаллического состояния к нанокристаллическому, что объяснялось вкладом поверхностных колебательных мод в теплоемкость, которая изменяется обратно пропорционально размеру частиц.

Одним из важных физических свойств металлов является электропроводность. Изучению размерных зависимостей данной величины посвя-

щено достаточно много работ. Так, в работе [4] проводилось исследование электропроводности тонких пленок ряда оксидов в зависимости от температуры и толщины пленки. Для нанокристаллических образцов наблюдалось значительное повышение электропроводности и снижение энергии ее активации. Расчеты показали, что проводимость таких тонких пленок более чем на три порядка превышала проводимость, связанную с решеткой, что ярко демонстрирует огромный потенциал наноразмерных материалов.

Влияние величины зерен на гальванические и электрические характеристики наноструктурных пленок TiN изучалось в работе [5]. Уменьшение величины зерна в три раза приводит к уменьшению проводимости почти в десять раз, но не сказывается на величине коэффициента Холла. Это свидетельствует о том, что концентрация носителей заряда в пленках с различной величиной кристаллитов практически одинакова, а различие в подвижности обусловлено рассеянием носителей на межкристаллитных границах.

В работах [6, 7] изучалось влияние размерного фактора на ряд магнитных характеристик нанопленок и влияние температуры осаждения на величину зерна, текстуру, остаточные напряжения и решеточную деформацию. Данная проблематика интересна в практическом плане для создания новых материалов с высоким уровнем эксплуатационных характеристик.

Однако размерный эффект наблюдается не только при изучении свойств материалов, но и термодинамических параметров равновесия в гетерогенных системах. В частности, поверхностная энергия помимо фундаментального значения, важна для многих материаловедческих и технологических приложений (расчет диаграмм состояния, оценки разрушения, размола, растворения, смачивания и др.). Поэтому выявлению характера изменения поверхностной энергии в наноразмерном интервале объектов посвящено достаточно много работ (см., например, [8, 9]). Имеются также многочисленные исследования влияния размерных эффектов на температуру плавления, энтропию и теплоту плавления, поверхностное натяжение, смачивание (см., напр., [10–15]) и другие термодинамические параметры.

Но особый интерес в рамках представленной работы имеют исследования по изучению влияния наноразмерных выделений на состав сосуществующих фаз в бинарных и многокомпонентных системах. В настоящее время получено достаточно много теоретических и экспериментальных данных по размерной зависимости растворимости (см., напр. [16–21]).

В работах [19, 20] изучалась возможность легирования наночастиц примесями. Путем минимизации свободной энергии системы, состоящей из твердой частицы B, находящейся в ограниченной среде A (расплав), было получено выражение для равновесной концентрации C_d в частице B в виде [19]:

$$C_d = C_0 \exp\left[-\frac{\beta V_m}{RT}\frac{S}{V}\right], \tag{1}$$

где C_0 – равновесная концентрация A в массивном кристалле B; V_m – объем одного моля B; V и S – объем и площадь поверхности частицы; R – газовая постоянная; T – температура; $\beta = \sigma(x) - \sigma_{SL}/x$ – параметр, который выражается через поверхностную энергию $\sigma(x)$ на границе расплава и дисперсной частицы и аналогичную величину σ_{SL} на той же границе, но без учета взаимной растворимости; x – концентрация компонентов расплава в частице B.

Анализируя (1), авторами был сделан вывод о том, что равновесная растворимость примесей в дисперсных частицах нанометрового размера превышает равновесную растворимость в массивных образцах. Также было показано, что одновременный учет изменения поверхностной и объемной энергии при растворении примесей приводит к стабилизации дисперсной системы. Отметим, что при получении соотношения (1) и его использовании (авторы оценивают $C_d/C_0 \approx 200$ для металлических наночастиц размером 2 нм) принят ряд допущений, в том числе по концентрационной и размерной зависимости поверхностной энергии. Кроме того, соотношения типа (1) могут быть обоснованы при сравнительно больших размерах частиц $r \gg \tau$, где τ – толщина поверхностного слоя.

Научные исследования авторов [20–22] посвящены изучению фазового равновесия в бинарных сплавах с учетом фазовых выделений. Так, в работе [21] были получены соотношения для зависимости концентрации компонентов в дисперсной частице x_A^β и матрице x_B^α от радиуса преципитата R:

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

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

где $X_A^\beta(T)$ и $X_B^\beta(T)$ – концентрации компонентов A и B в соответствующих фазах при $R \to \infty$; g_{AA}, g_{BB}, g_{AB} – энергии парного взаимодействия; $\Omega\left(x_A^\beta\right)$, $\Omega\left(x_B^\beta\right)$ – параметры квазихимического взаимодействия в матрице и дисперсной частице;

z_S – число связей поверхностного атома с атомами матрицы; z – число связей атома, находящегося в малой частице; α – параметр, определяемый типом кристаллической решетки; k – постоянная Больцмана.

Рассчитанные значения концентраций по формулам (2) и (3) дают хорошее согласие с экспериментом [23]. Несмотря на такое согласие, отметим, что при получении этих выражений были приняты определенные предположения, 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 и дисперсной частице. Требует обсуждения вопрос о специфике идентификации размера частицы (локализации частицы), т.е. о выборе разделяющей поверхности (поверхности натяжения, эквимолекулярной поверхности и др.), которая используется при записи фундаментальных соотношений в термодинамике дисперсных систем.

В последующих работах этих авторов (см., например, [22]), 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).

На сегодняшний день исследования, посвященные изучению размерных зависимостей физических свойств и термодинамических параметров дисперсных систем, активно продолжаются.

В настоящей работе ставилась задача построения методики расчета размерной зависимости взаимной растворимости компонентов в бинарной системе с наночастицами в рамках термодинамики фазовых равновесий на примере бинарной системы Mo–Ru. Данный подход основан на классическом методе описания фазовых равновесий с использованием представления о разделяющей поверхности. Полученные 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 удается установить обоснованные соотношения между основными параметрами состояния системы в области размеров, соответствующих макроскопическому состоянию. Настоящая работа является продолжением наших исследований в области поверхностных явлений и фазовых равновесий в двухкомпонентных нано- и макросистемах [24–28].

СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ СОСТАВОВ СОСУЩЕСТВУЮЩИХ ФАЗ, ПОЛУЧЕННЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ПОДХОДА

Рассмотрим бинарную систему, состоящую из монодисперсных частиц (1-й_компонент), имеющих сферическую форму, и матрицы (2-й_компонент). Таким образом, рассматриваемая система состоит из двух сосуществующих α и β-фаз и искривленного межфазного слоя σ между ними в равновесном состоянии. В рамках термодинамики поверхностных явлений мы можем получить достаточно строгие соотношения для составов α и β-фаз в двухкомпонентной наносистеме с искривленной границей раздела.

Для этого воспользуемся термодинамическим методом разделяющих поверхностей Гиббса [29] и выберем в качестве такой разделяющей поверхности – поверхность натяжения r. Также введем в рассмотрение параметр Толмена δ, который определяется как $\delta = r_e - r$, где r_e – радиус эквимолекулярной разделяющей поверхности.

Обозначим через $x_1^{(\alpha)}$, $x_1^{(\beta)}$ и $x_1^{(\sigma)}$ – молярные доли первого компонента в α, β-фазах и межфазном слое σ. Тогда из условия минимума термодинамического потенциала Гиббса в двухфазной системе, состоящей из двух компонентов, и условий равновесия фаз можно получить следующие соотношения [26]:

$$\omega_1 d\sigma + \left(s_1^{(\sigma)} - s_1^{(\alpha)}\right)dT - \left(\upsilon_{1\alpha}^{(\sigma)} - \upsilon_1^{(\alpha)}\right)dP^{(\alpha)} - \\ - \upsilon_{1\beta}^{(\sigma)} dP^{(\beta)} + x_2^{(\sigma)} g_{22}^{(\sigma)} dx_2^{(\sigma)} - x_2^{(\alpha)} g_{22}^{(\alpha)} dx_2^{(\alpha)} = 0; \quad (4)$$

$$\left(s_1^{(\beta)} - s_1^{(\alpha)}\right)dT + \upsilon_1^{(\alpha)} dP^{(\alpha)} - \upsilon_1^{(\beta)} dP^{(\beta)} = \\ = x_2^{(\alpha)} g_{22}^{(\alpha)} dx_2^{(\alpha)} - x_2^{(\beta)} g_{22}^{(\beta)} dx_2^{(\beta)}; \quad (5)$$

$$d\left(P^{(\alpha)} - P^{(\beta)}\right) = d\left(2\sigma/r\right), \quad (6)$$

где σ – межфазное натяжение на границе α и β-фаз; T – температура, $P^{(\alpha)}$ и $P^{(\beta)}$ – давления в сосуществующих фазах. В выражениях (4)–(6) фигурируют парциальные значения энтропии $s_1^{(\alpha)}$, $s_1^{(\beta)}$, $s_1^{(\sigma)}$, объема $\upsilon_1^{(\alpha)}$ и $\upsilon_1^{(\beta)}$, поверхности ω_1, частей объема поверхностного слоя $\upsilon_{1\alpha}^{(\sigma)}$ и $\upsilon_{1\beta}^{(\sigma)}$ на моль для 1-го компонента. При этом $\upsilon_{1\alpha}^{(\sigma)} + \upsilon_{1\beta}^{(\sigma)} = \upsilon_1^{(\sigma)}$, где $\upsilon_1^{(\sigma)}$ – парциальный молярный объем 1-го компонента в поверхностном слое, g – молярный термодинамический потенциал Гиббса, $g_{22} \equiv \partial^2 g / \partial x_2^2$.

Необходимо заметить, что величина g_{22} является функцией параметров состояния двухком-

понентной системы. Ее нахождение возможно в рамках рассмотрения различных моделей. При этом энергию смешения Q можно определить через энергии парного взаимодействия частиц ε_{12}, ε_{11}, ε_{22} и координационное число z в виде $Q = zN_A(2\varepsilon_{12} - \varepsilon_{11} - \varepsilon_{22})/2$, где N_A – число Авогадро. Тогда в приближении идеальных растворов $g_{22} = RT/(x_1x_2)$, а в нулевом приближении теории регулярных растворов получается выражение $g_{22} = (RT/x_1x_2) - 2Q$.

Выражения (4) и (5) можно использовать при различных физических условиях, например, при условии постоянства давления во внешней фазе и при заданной степени дисперсности системы. Условие постоянства давления $P^{(\beta)} = \text{const}$ широко применяется, когда бинарная система состоит из макроскопических конденсированных фаз [30]. Также в термодинамике дисперсных систем довольно часто используется условие, соответствующего постоянным, но конечным значениям радиуса кривизны $r = \text{const}$ [29].

В рамках модели регулярных растворов, которая наиболее часто используется при рассмотрении твердых растворов, содержащих выделения второй фазы нанометрового размера [21], а также с использованием исходных соотношений (4)–(6) можно получить уравнения, которые удобны для интегрирования:

$$\frac{2\upsilon_{01}^{(\alpha)}}{r}d\sigma + \left(s_{01}^{(\beta)} - s_{01}^{(\alpha)}\right)dT = D\left(RT\ln\frac{x_1^{(\beta)}}{x_1^{(\alpha)}}\right) + \\ + 2Q^{(\alpha)}\left(1 - x_1^{(\alpha)}\right)dx_1^{(\alpha)} - 2Q^{(\beta)}\left(1 - x_1^{(\beta)}\right)dx_1^{(\beta)}; \quad (7)$$

$$\omega_{01}d\sigma = D\left(RT\left[\ln\frac{x_1^{(\sigma)}}{x_1^{(\alpha)}} - \tilde{\rho}_{01}(r)\ln\frac{x_1^{(\beta)}}{x_1^{(\alpha)}}\right]\right) + \\ + 2Q^{(\sigma)}x_2^{(\sigma)}dx_2^{(\sigma)} - 2(1 - \tilde{\rho}_{01}(r))Q^{(\alpha)}x_2^{(\alpha)}dx_2^{(\alpha)} - \\ - 2Q^{(\beta)}x_2^{(\beta)}dx_2^{(\beta)}; \quad (8)$$

$$\tilde{\rho}_{01}(r) = \frac{\upsilon_{01}^{(\sigma)} - \upsilon_{01}^{(\alpha)}}{\upsilon_{01}^{(\beta)} - \upsilon_{01}^{(\alpha)}} + \frac{\omega_{01}}{\upsilon_{01}^{(\alpha)}}\delta_{01}\left(1 + \frac{\delta_{01}}{r} + \frac{1}{3}\frac{\delta_{01}^2}{r^2}\right), \quad (9)$$

где, следуя Гиббсу, буква "D" используется для обозначения постоянства температуры при дифференцировании первых слагаемых [31], нижний индекс "0" указывает на принадлежность соответствующих величин к чистым компонентам, δ_{01} – параметр Толмена для первого компонента.

Прежде чем интегрировать соотношения (7) и (8) необходимо отметить, что при расчете параметров фазового равновесия для температур выше температуры Дебая допускается независимость скачка энтропии от температуры [32–34]. Тогда после интегрирования имеем следующие соотношения:

$$\frac{2\upsilon_{01}^{(\alpha)}(r)}{r}(\sigma - \sigma_{01}(r)) = \\ = \left(s_{01}^{(\beta)}(r) - s_{01}^{(\alpha)}(r)\right)(T_{01}(r) - T) + RT\ln\frac{x_1^{(\beta)}}{x_1^{(\alpha)}} + \\ + Q^{(\beta)}(r)\left(1 - x_1^{(\beta)}\right)^2 - Q^{(\alpha)}(r)\left(1 - x_1^{(\alpha)}\right)^2; \quad (10)$$

$$\omega_{01}(r)(\sigma - \sigma_{01}(T,r)) = \\ = RT\left(\ln\frac{x_1^{(\sigma)}}{x_1^{(\alpha)}} - \tilde{\rho}_{01}(r)\ln\frac{x_1^{(\beta)}}{x_1^{(\alpha)}}\right) + \\ + Q^{(\sigma)}(r)\left(1 - x_1^{(\sigma)}\right)^2 - (1 - \tilde{\rho}_{01}(r))Q^{(\alpha)}(r)\times \\ \times\left(1 - x_1^{(\alpha)}\right)^2 - \tilde{\rho}_{01}(r)Q^{(\beta)}(r)\left(1 - x_1^{(\beta)}\right)^2, \quad (11)$$

где $T_{01}(r)$ – температура равновесия α и β-фаз для 1-го компонента, $\sigma_{01}(T,r)$ – межфазное натяжение 1-го компонента при данной температуре.

Уравнение (10) для межфазного натяжения не имеет аналога для плоской поверхности и при $r \to \infty$ переходит в уравнение, которое связывает составы двух сосуществующих фаз в бинарной системе в макроскопическом случае в зависимости от температуры, полученное в приближении регулярности [33, 34]. Если зафиксировать температуру и принять условие независимости межфазного натяжения и молярного объема от размера, то в приближении идеальности из данных соотношений можно получить формулу Оствальда–Фройндлихта [25] по растворимости малых кристаллов.

Интегрирование (11) проводится при изменении концентраций от единицы до текущих значений. Тогда для систем с заданной степенью дисперсности можно получить уравнение:

$$\sigma = \sigma_{01}(T,r) + \frac{RT}{\omega_{01}}\left(\ln\frac{x_1^{(\sigma)}}{x_1^{(\alpha)}} - \tilde{\rho}_{01}(r)\ln\frac{x_1^{(\beta)}}{x_1^{(\alpha)}} + \right. \\ + \frac{Q^{(\sigma)}}{RT}\left(1 - x_1^{(\sigma)}\right)^2 - (1 - \tilde{\rho}_{01}(r))\frac{Q^{(\alpha)}}{RT}\left(1 - x_1^{(\alpha)}\right)^2 - \\ \left. - \tilde{\rho}_{01}(r)\frac{Q^{(\beta)}}{RT}\left(1 - x_1^{(\beta)}\right)^2\right), \quad (12)$$

где

$$\sigma_{01}(T,r) = \sigma_{01}(T_{01},r) + \frac{(T - T_{01}(r))\left(\frac{d\sigma_{01}}{dT}\right)_{P^{(\beta)}}}{1 + \frac{2}{r}\frac{\upsilon_{01}^{(\alpha)}(r)}{\omega_{0i}}\tilde{\rho}_{01}(r)}. \quad (13)$$

Для нахождения составов сосуществующих фаз $x_1^{(\alpha)}$, $x_1^{(\beta)}$ и межфазного слоя $x_1^{(\sigma)}$, необходимо к уравнениям (10) и (12) добавить еще два анало-

гичных уравнения, только записанные через характеристики второго компонента. В итоге мы имеем систему, состоящую из четырех уравнений, из которых мы и находим составы в сосуществующих фазах и межфазном слое. При расчете составов в α и β фазах нам приходилось на промежуточном этапе рассчитывать состав в межфазном слое $x_1^{(\sigma)}$ и межфазное натяжение σ.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ РАСЧЕТОВ ДЛЯ КРИВЫХ РАСТВОРИМОСТИ В СИСТЕМЕ Mo–Ru

В настоящей работе была предложена методика расчета кривых растворимости в твердом состоянии для бинарной системы Mo–Ru. Кривые растворимости рутения в молибдене и молибдена в рутении показаны на рис. 1 линиями *1* и *2* соответственно. Данная система интересна благодаря своему применению в ядерной энергетике. Молибден также имеет широкое применение. Его вместе с рядом других элементов добавляют в состав стали. Он делает сплавы железа и углерода более прочными, повышает их сопротивляемость износу. Молибден и его сплавы отличаются высоким модулем упругости, малым температурным коэффициентом расширения, хорошей термостойкостью, малым сечением захвата тепловых нейтронов. Также система Mo–Ru интересна тем, что в ней существует тенденция к упорядочиванию.

Диаграмма состояния системы Mo–Ru [35] относится к диаграммам эвтектического типа, где имеются твердые растворы с ОЦК-структурой на основе Mo (фаза β) и с ГПУ-структурой на основе Ru (фаза γ). При низких температурах (ниже 2268, 2218 K по данным [36] и [35] соответственно) в равновесии находятся твердые фазы β и γ. При более высоких температурах в равновесии находятся соответственно фаза β и жидкость, а также γ и жидкость.

Таким образом, на диаграмме состояния для бинарной системы Mo–Ru отражены следующие фазовые равновесия:

– твердый раствор с ОЦК-структурой и жидкость (β–ж);

– твердый раствор с ГПУ-структурой и жидкость (γ–ж);

– твердый раствор с ОЦК-структурой и твердый раствор с ГПУ-структурой (β–γ).

Для решения поставленной задачи о нахождении размерной зависимости взаимной растворимости в твердом состоянии в системе Mo-Ru мы должны рассмотреть фазовое равновесие β–γ. Подход основан на использовании значений состава твердых фаз, находящихся в равновесии с жидким раствором (β–ж и γ–ж), которые были получены нами в работе [26]. В этом случае интегрирование соотношений (10) и (11) необходимо

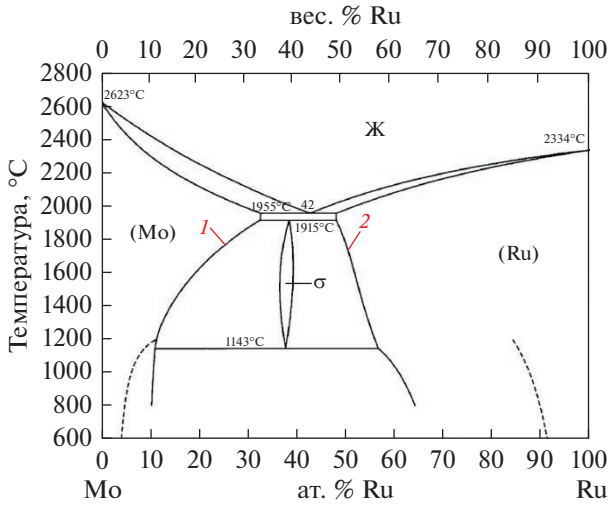

Рис. 1. Фазовая диаграмма состояния системы Mo–Ru [35].

проводить от данных по составу фаз и температуре, относящихся к эвтектической точке. Для макроскопического случая будем иметь следующие соотношения:

$$\left(s_{01}^{(\beta)} - s_{01}^{(\gamma)}\right)(T - T_э) = RT\ln\frac{x_1^{(\beta)}}{x_1^{(\gamma)}} - RT\ln\frac{x_{1э}^{(\beta)}}{x_{1э}^{(\gamma)}} + \\ + Q^{(\beta)}\left(\left(x_2^{(\beta)}\right)^2 - \left(x_{2э}^{(\beta)}\right)^2\right) - Q^{(\gamma)}\left(\left(x_2^{(\gamma)}\right)^2 - \left(x_{2э}^{(\gamma)}\right)^2\right); \quad (14)$$

$$\left(s_{02}^{(\beta)} - s_{02}^{(\gamma)}\right)(T - T_э) = RT\ln\frac{x_2^{(\beta)}}{x_2^{(\gamma)}} - RT\ln\frac{x_{2э}^{(\beta)}}{x_{2э}^{(\gamma)}} + \\ + Q^{(\beta)}\left(\left(x_1^{(\beta)}\right)^2 - \left(x_{1э}^{(\beta)}\right)^2\right) - Q^{(\gamma)}\left(\left(x_1^{(\gamma)}\right)^2 - \left(x_{1э}^{(\gamma)}\right)^2\right), \quad (15)$$

где $x_{1э}^{(\beta)}$, $x_{1э}^{(\gamma)}$, $x_{2э}^{(\beta)}$, $x_{2э}^{(\gamma)}$ – концентрации первого и второго компонентов в твердых фазах β и γ при эвтектической температуре $T_э$.

Эти данные, полученные для макроскопического случая, использовались в дальнейшем в качестве входных данных. Известна также температура эвтектики, которая является точкой пересечения линий ликвидус для случаев равновесия β–ж и γ–ж.

При учете размерных эффектов (дисперсная частица в дисперсионной среде) для нахождения размерных зависимостей $\sigma(r)$ и $\sigma_э(r)$ будем использовать уравнения (12). В результате имеем:

$$\sigma(r) = \sigma_{01}(T,r) + \frac{RT}{\omega_{01}}\left(\ln\frac{x_1^{(\sigma)}}{x_1^{(\gamma)}} - \tilde{\rho}_{01}(r)\ln\frac{x_1^{(\beta)}}{x_1^{(\gamma)}} + \right. \\ + \frac{Q^{(\sigma)}}{RT}\left(1 - x_1^{(\sigma)}\right)^2 - \left(1 - \tilde{\rho}_{01}(r)\right)\frac{Q^{(\gamma)}}{RT}\left(1 - x_1^{(\gamma)}\right)^2 - \quad (16) \\ \left. - \tilde{\rho}_{01}(r)\frac{Q^{(\beta)}}{RT}\left(1 - x_1^{(\beta)}\right)^2\right);$$

$$\sigma_э(r) = \sigma_{01}(T_э, r) + \frac{RT}{\omega_{01}}\left(\ln\frac{x_{1э}^{(\sigma)}}{x_1^{(\gamma)}} - \tilde{\rho}_{01}(r)\ln\frac{x_{1э}^{(\beta)}}{x_{1э}^{(\gamma)}} + \right.$$
$$+ \frac{Q^{(\sigma)}}{RT}\left(1 - x_{1э}^{(\sigma)}\right)^2 - (1 - \tilde{\rho}_{01}(r))\frac{Q^{(\alpha)}}{RT}\left(1 - x_{1э}^{(\gamma)}\right)^2 - \quad (17)$$
$$\left. - \tilde{\rho}_{01}(r)\frac{Q^{(\beta)}}{RT}\left(1 - x_{1э}^{(\gamma)}\right)^2 \right).$$

Добавив к уравнениям (16) и (17) аналогичные выражения, записанные через характеристики второго компонента, мы будем иметь систему, состоящую из четырех уравнений для нахождения состава межфазного слоя $x_{1э}^{(\sigma)}$ при $T_э$, что позволит нам найти размерные зависимости $x_1^{(\beta)}$ и $x_1^{(\gamma)}$.

НАХОЖДЕНИЕ ПАРАМЕТРА ТОЛМЕНА И РАЗМЕРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОНЕНТОВ

Для проведения численных расчетов по полученным соотношениям, необходимы выражения для размерных зависимостей межфазного натяжения σ_{01} и температуры равновесия сосуществующих фаз T_{01}. Также необходимо рассчитать параметр Толмена δ_{01} и учесть размерный фактор для параметра квазихимического взаимодействия Q. Необходимо отметить, что во всех исходных соотношениях индивидуальные характеристики компонентов, такие как υ_{01}, ω_{01}, Δs_{01} тоже зависят от r.

В работе [13] было предложено уравнение для нахождения размерной зависимости σ от безразмерного параметра $x\,(x = r/\delta)$ в виде:

$$\sigma(x) = A\sigma_\infty x\frac{\exp\left[A_0\operatorname{arctg}\left(\frac{2x+b}{\sqrt{4c-b^2}}\right)\right]}{(x+a)^{n_0}\left(x^3 + 2dx^2 + 2fx + 2/3\right)^n}, \quad (18)$$

где $A_0 = \dfrac{2ac + bc - ab^2}{\left(a^2 - ab + c\right)\sqrt{4c - b^2}}$, $A = \exp\left[-A_0\operatorname{arctg}(\infty)\right]$, $n_0 = m - n$, $m = a^2\Big/\left(a^2 - ab + c\right)$, $n = (c - ab)\Big/(2a^2 - 2ab + 2c)$.

Значения параметров a, b и c находятся из совместного решения системы уравнений:

$$\begin{cases} a + b = 2d, \\ ab + c = 2f, \\ ac = 2/3 \end{cases}$$

где $d = 1 + \Delta\delta/\delta$, $f = 1 - \dfrac{1}{3}\dfrac{\Delta\delta}{\delta}\dfrac{\alpha_V}{\delta}$, α_V – термический коэффициент объемного расширения, $\Delta\delta = \dfrac{\upsilon_{01}^{(\alpha)}}{\left(s_{01}^{(\beta)} - s_{01}^{(\alpha)}\right)}\dfrac{d\sigma_{01}}{dT}$.

Для размерной зависимости температуры фазового равновесия использовалось выражение [10]:

$$T(r) = T_{01}\left(1 - \frac{2\upsilon_{01}^{(\alpha)}}{\Delta H_{пл} r}\right)\left(\sigma^{(\alpha)}(r) - \frac{\upsilon_{01}^{(\beta)}}{\upsilon_{01}^{(\alpha)}}\sigma^{(\beta)}(r)\right), \quad (19)$$

где $\sigma^{(\alpha)}$ и $\sigma^{(\beta)}$ – поверхностные натяжения твердой наночастицы и матрицы на границе со своими насыщенными парами, $\Delta H_{пл}$ – теплота плавления фазового ($\alpha \to \beta$) перехода. Результаты расчетов по данной формуле достаточно хорошо совпадают с экспериментальными данными [10].

Что касается нахождения энергии смешения Q, то, как уже было замечено выше, ее можно определить через энергии парного взаимодействия частиц и координационное число. Аналогичный прием достаточно часто используется для нахождения энергии смешения в поверхностном слое в термодинамических расчетах поверхностного натяжения бинарных растворов [36]. Воспользуемся выражением для размерной зависимости координационного числа [38] и получим выражением для $Q(r)$:

$$Q(r) \approx Q_0\left[1 - \frac{3}{4}\left(\frac{r_0}{r}\right) + \frac{1}{16}\left(\frac{r_0}{r}\right)^3\right], \quad (20)$$

где r_0 – кратчайшее расстояние между частицами, которое рассчитывалось нами по известным значениям объема и числа частиц в элементарной ячейке, Q_0 – энергия смешения для $r = \infty$.

В работе [39] был предложен метод расчета значения параметра Толмена на разных границах в локально-координационном приближении. При расчете данного параметра для однокомпонентной системы поверхностное натяжение численно совпадает с удельной поверхностной энергией [40], а положение поверхности натяжения совпадает с эквимолекулярной разделяющей поверхностью. Следуя [39], выражение для параметра Толмена имеет вид:

$$\delta^{(\alpha\beta)} = \delta^{(\alpha)} + \delta^{(\beta)}, \quad (21)$$

где $\delta^{(\alpha)}$ и $\delta^{(\beta)}$ – параметры Толмена для твердой частицы и матрицы на границе с паром. Данные параметры находились нами в соответствии с методикой, предложенной в работе [40] для основных кристаллических структур.

Для получения размерной зависимости молярного объема $\upsilon_{01}^{(\alpha)}(r)$ воспользуемся разложением в ряд молярной плотности от кривизны. Для малой

Таблица 1. Входные данные для расчета размерной зависимости растворимости в системе Mo–Ru

Параметр	Mo	Ru
Молярный объем υ, см^3/моль	9.4 [43]	8.4 [43]
Молярная площадь, см^2	23.628×10^7	21.729×10^7
Коэффициент теплового объемного расширения α_V, K^{-1}	50×10^{-6} [44]	55×10^{-6} [45]
Межфазное натяжение σ, мДж/м^2	464	289
Температурный коэффициент межфазного натяжения $d\sigma/dT$, мДж/$\left(\text{м}^2\,\text{K}\right)$	0.0303 [46]	0.0476 [46]

кривизны поверхности ограничимся первым членом разложения [41, 42] и получим соотношение:

$$\upsilon_{01}^{(\alpha)}(r)\approx\frac{\upsilon_{01}}{1+\dfrac{2\sigma_{01}\chi_{01}}{r}}, \tag{22}$$

где σ_{01} и χ_{01} – поверхностное натяжение и изотермическая сжимаемость 1-го компонента в α- фазе для макроскопического случая. При численных расчетах можно воспользоваться приближенным соотношением для произведения данных величин $\sigma_{01}\chi_{01}\approx\dfrac{3}{2}\dfrac{\alpha_{01}T_{01}\left(\upsilon_{01}\right)^{1/3}}{N_A}$ [41], где α_{01} – изобарный коэффициент теплового линейного расширения первого компонента в α-фазе.

Размерная зависимость молярной поверхности находится по формуле:

$$\omega_{01}(r)=\frac{\left(N_A\right)^{1/3}\left(\upsilon_{01}^{(\sigma)}(r)\right)^{2/3}}{n}, \tag{23}$$

где n – число монослоев в межфазном слое.

Из уравнений (5) и (6) можно найти соотношения для размерной зависимости скачка молярной энтропии при фазовом переходе $\Delta s_{01}(r)=\Delta s_{01}^{(\beta)}(r)-\Delta s_{01}^{(\alpha)}(r)$. Для упрощения расчетов при нахождении $\sigma_{01}(r)$ и $T_{01}(r)$ можно использовать формулу Толмена и Томсона соответственно:

$$\Delta s_{01}(r)\approx\frac{\left(s_{01}^{(\beta)}-s_{01}^{(\alpha)}\right)\left(1-\dfrac{2\Delta\delta}{r}\right)}{\left(1+\dfrac{2\delta}{r}\right)\left(1+\dfrac{2\sigma_{01}\chi_{01}}{r}\right)}. \tag{24}$$

Для нахождения размерных зависимостей $\sigma_{01}(r)$ и $T_{01}(r)$ также можно использовать более общие соотношения (18) и (19).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННЫХ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С помощью выражений для определения составов фаз были рассчитаны кривые растворимости для бинарной системы Mo–Ru в макроскопическом случае и с учетом наноразмерных эффектов. В табл. 1 приведены входные данные, которые были использованы для расчетов.

Объемы в случаях нестабильных модификаций определялись с использованием коэффициентов упаковок для ОЦК-структуры (молибден) $\eta = 0.68$ и для ГПУ-структуры (рутения) $\eta = 0.74$ [47].

Молярные площади рассчитывались с использованием соотношения, связывающего их с молярным объемом в межфазном слое [29]. Их рассчитанные значения также представлены в табл. 1.

Для вычисления межфазного натяжения на плоской границе мы использовали соотношения, предложенные в работе [43]. Рассчитанные значения σ для молибдена и рутения приведены в табл. 1. При их нахождении использовались температурные коэффициенты межфазного натяжения на границе твердое тело-жидкость, которые являлись положительными величинами (0.0303 для Mo и 0.0476 для Ru). Аналогичные положительные результаты были получены в работе [48] в рамках теории термодинамического подобия при фазовых переходах кристалл–жидкость. При высоких температурах знак коэффициента межфазного натяжения меняется на отрицательный, так как с ростом температуры возрастает амплитуда колебаний атомов.

Параметр Толмена для плоской поверхности твердое тело-жидкость рассчитывался, следуя [39]. Так, для молибдена было получено значение $\delta_{01}=0.0347\times10^{-7}$ см, $\delta_{01}^{(\beta\gamma)}=0.0344\times10^{-7}$ см.

Для проведения расчетов нам были необходимы данные по размерной зависимости эвтектической температуры и значения координат эвтектической точки. Эти расчеты представлены в нашей работе [26].

На рис. 2 и 3 представлены трехмерные графики зависимости концентрации рутения ($x_2^{(\beta)}$ и $x_2^{(\gamma)}$) от температуры и радиуса частицы для β и γ-фаз. Из этих графиков следует, что содержание рутения при всех размерах возрастает в матрице и

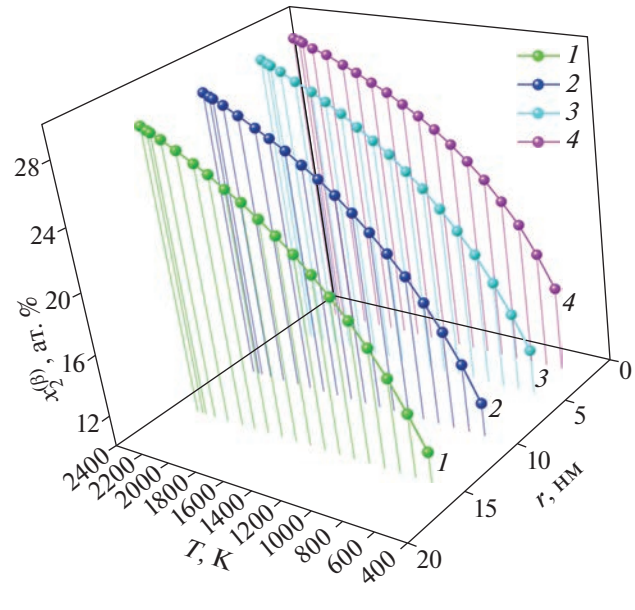

Рис. 2. Растворимость рутения в твердой β-фазе (ОЦК) в системе Mo–Ru при различных температурах и размерах частицы (*1* – 15, *2* – 10, *3* – 5, *4* – 2 нм).

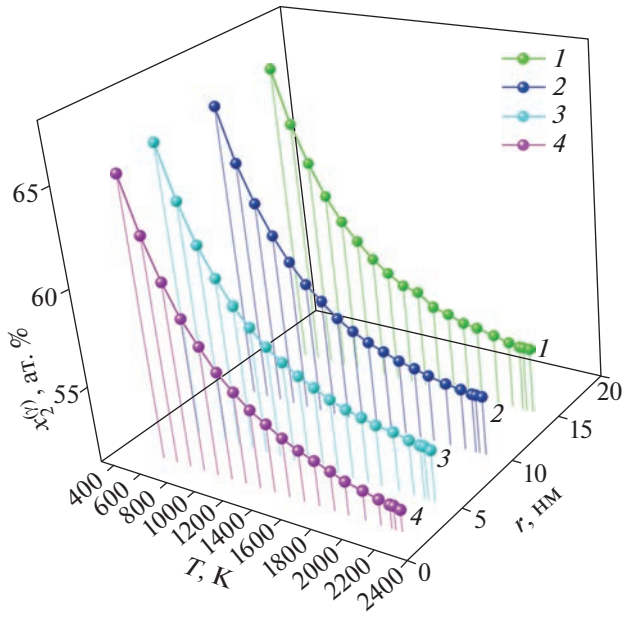

Рис. 3. Растворимость рутения в твердой γ-фазе (ГПУ) в системе Mo–Ru при различных температурах и размерах частицы (*1* – 15, *2* – 10, *3* – 5, *4* – 2 нм).

уменьшается в дисперсной частице с повышением температуры. Из этих результатов видно, что при диспергировании твердой фазы с ГПУ-структурой в матрице, имеющей ОЦК-структуру, в бинарной системе Mo–Ru в изотермо-изобарических условиях (T = const, $P^{(\beta)}$ = const), имеет место возрастание рутения в нанофазе и в матрице. При диспергировании твердой фазы с ОЦК-структурой в матрице, имеющей ГПУ-структуру, наблюдается уменьшение концентрации рутения в нанофазе и матрице.

Нами было проведено сравнение вычисленных по нашей методике значений взаимной растворимости для макроскопического случая с соответствующими данными из экспериментальной диаграммы состояния [36]. Погрешность составила ~7 и 3% для $x_2^{(\beta)}$ и $x_2^{(\gamma)}$ соответственно. Стоит отметить, что лучшее согласие с экспериментальной диаграммой состояния наблюдается в части равновесия твердых и жидких растворов (см. наши расчеты в работе [26]). Увеличение погрешности при расчетах взаимной растворимости в твердом состоянии, по нашему мнению, 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 $\Delta s_{0i}^{(\gamma\to\beta)}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью соотношений, полученных с учетом поверхностных явлений в рамках термодинамики фазового равновесия решена задача о диспергировании одной фазы (наночастицы) внутри другой (матрицы). По полученным соотношениям были рассчитаны кривые растворимости для различных случаев диспергирования в матрице для системы Mo–Ru в твердом состоянии.

Было установлено, что в случае равновесия двух твердых фаз с ОЦК- и ГПУ-структурами в системе Mo–Ru с увеличением степени дисперсности имеет место сближение состава фаз. Данный факт в соответствии с [20], рассматривается в пользу флуктуационного характера зарождения второй фазы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Родунер Э.* Размерные эффекты в наноматериалах. М.: Техносфера, 2010. 352 с.
2. *Андриевский Р.А.* Основы наноструктурного материаловедения. Возможности и проблемы. М.: Лаборатория знаний, 2020. 255 с.
3. *Землянов М.Г., Панова Г.Х., Сырых Г.Ф., Шиков А.А.* Влияние размерного эффекта на колебательные и электронные свойства нанокомпозитов Cu–Pb // ФТТ. 2006. Т. 48. № 1. С. 128–132.
4. *Kosacki I., Rouleau Ch.M., Becher P.F., Bentley J., Lowndes D.* Nanoscale effects on the ionic conductivity in highly textured YSZ thin films // Solid State Ionics. 2005. V. 176. P. 1319–1326.

5. *Андриевский Р.А., Дашевский З.М., Калинников Г.В.* Проводимость и коэффициент Холла наноструктурных пленок нитрида титана // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. № 22. С. 1–7.
6. *Zhong W.H., Sun Ch.Q., Li S.* Size effect on the magnetism of nanocrystalline Ni films at ambient temperature // Solid State Commun. 2004. V. 130. P. 603–606.
7. *Rafaja D., Havela L., Kužel R., Wastin F., Colineau E., Gouder T.* Real structure and magnetic properties of UN thin films // J. Alloys Compounds. 2005. V. 386. P. 87–95.
8. *Русанов А.И.* Условие фазового равновесия растворимых наночастиц // Коллоидный журн. 2006. Т. 68. № 3. С. 368–374.
9. *Самсонов В.М.* О проблеме фазового состояния наночастиц // Известия РАН. Серия физическая. 2005. Т. 69. № 7. С. 1036–1038.
10. *Кузамишев А.Г., Шебзухова М.А., Шебзухов А.А.* Влияние размера на температуру плавления наночастиц // Известия РАН. Серия физическая. 2021. Т. 85. № 9. С. 1263–1266.
11. *Цюй Я.Д, Лян С.Л., Кун С.Ц., Чжан В.Ц.* Размерные зависимости энергии когезии, температуры плавления и температуры Дебая сферических металлических частиц // ФММ. 2017. Т. 118. № 6. С. 558–564.
12. *Цю Я., Лью В., Чжан В., Чжай Ч.* Теоретическое изучение влияния размерного фактора на энтропию и энтальпию плавления для наночастиц олова, серебра, меди и индия // ФММ. 2019. Т. 120. № 5. С. 451–456.
13. *Кузамишев А.Г., Шебзухова М.А., Бжихатлов К.Ч., Шебзухов А.А.* Размерные зависимости теплофизических свойств наночастиц. Поверхностное натяжение // ТВТ. 2022. Т. 60. № 3. С. 343–349.
14. *Афашагов А.А., Шебзухова М.А., Шебзухов А.А.* Термодинамические характеристики границ раздела конденсированных фаз в бинарных и металлических сплавах // ФТТ. 2022. Т. 64. № 10. С. 1585–1590.
15. *Гладких Н.Т., Дукаров С.В., Крышталь А.П., Ларин В.И., Сухов В.Н.* Капиллярные свойства островковых пленок и малых частиц. Х.: ХНУ имени В.Н. Каразина, 2015. 212 с.
16. *Чижик С.П., Гладких Н.Т., Григорьева Л.К., Куклин Р.Н., Степанова С.В., Чмель С.В.* Смещение границ растворимости в высокодисперсных системах // Изв. АН СССР. Металлы. 1985. № 2. С. 175–181.
17. *Миненков А.А., Крышталь А.П.* Влияние характерного размера на твердофазную растворимость в пленочной системе Ag–Ge // Физич. инженерия поверхности. 2015. Т.13. № 2. С. 259–263.
18. *Палатник Л.С., Бойко Б.Т.* О диаграмме состояния сплавов Al–Cu в тонких пленках // ФММ. 1961. Т. 11. № 1. С. 123–127.
19. *Кошкин В.М., Слезов В.В.* Легирование наночастиц // ЖТФ. 2004. Т. 30. № 9. С. 38–43.
20. *Львов П.Е., Светухин В.В.* Влияние наноразмерных эффектов на фазовый состав // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. № 22. С. 33–39.
21. *Львов П.Е., Светухин В.В., Обухов А.В.* Термодинамика фазового равновесия бинарных сплавов, содержащих наноразмерные преципитаты // ФТТ. 2011. Т. 53. № 2. С. 394–399.
22. *Львов П.Е., Светухин В.В.* Термодинамика фазового равновесия многокомпонентных твердых растворов, содержащих наноразмерные выделения второй фазы // ФТТ. 2013. Т. 55. № 11. С. 2256–2261.
23. *Novy S., Pareige P., Pareige C.* Atomic scale analysis and phase separation understanding in a thermally aged Fe–20% Cr alloy // J. Nuclear Mater. 2009. V. 384. № 2. P. 96–102.
24. *Шебзухова М.А., Шебзухов А.А.* Межфазная сегрегация на искривленных границах в бинарных системах // Изв. РАН. Сер. физическая. 2007. Т. 71. № 5. С. 755–757.
25. *Шебзухова М.А., Шебзухов А.А.* Межфазное натяжение на границе двух конденсированных фаз в бинарной системе с учетом наноразмерных эффектов // Известия РАН. Серия физическая. 2016. Т. 80. № 6. С. 789–792.
26. *Шебзухова М.А., Шебзухов А.А.* Влияние наноразмерных эффектов на состав сосуществующих фаз в бинарной системе с искривленными границами // ФТТ. 2017. Т. 59. № 7. С. 1368–1378.
27. *Шебзухова М.А., Шебзухов А.А.* Фазовая диаграмма состояния и межфазные характеристики в бинарной системе // ФТТ. 2018. Т. 60. № 1. С. 180–186.
28. *Шебзухова М.А., Шебзухов А.А.* Фазовое равновесие и поверхностные характеристики в бинарной системе, содержащей наноразмерные частицы // ФТТ. 2018. Т. 60. № 2. С. 390–395.
29. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
30. *Шебзухова М.А., Шебзухов А.А.* Размерные зависимости межфазного натяжения на границе твердое тело-жидкость и температуры плавления металлических наночастиц // Изв. РАН. Сер. физическая. 2012. Т. 76. № 7. С. 863–867.
31. *Коган В.Б.* Гетерогенные равновесия. Л.: Химия, 1968. 432 с.
32. *Tanaka T.* Prediction of phase diagrams in nano-sized binary alloys // Mater. Sci. Forum. 2010. V. 653. P. 55–75.
33. *Смирнов А.А.* Молекулярно-кинетическая теория металлов. М.: Наука, 1966. 488 с.
34. *Кауфман Л., Бернстейн Х.* Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ. М.: Мир, 1972. 326 с.
35. *Okamoto H.* Mo-Ru (Molybdenum-Ruthenium) // J. Phase Equilibria 2000. V. 21. № 6. P. 572.
36. *Лякишев Н.П.* Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 3. Кн. 1. М.: Машиностроение, 2001. 872 с.
37. *Попель С.И.* Поверхностные явления в расплавах. М.: Металлургия, 1994. 440 с.
38. *Frenkel A.I., Yevick A., Cooper Ch., Vasic R.* Modeling the Structure and Composition of Nanoparticles by Extended X-Ray Absorption Fine-Structure Spectroscopy // Annual Review of Analytical Chemistry. 2011. V. 4. P. 23–39.
39. *Шебзухова М.А., Шебзухов З.А., Шебзухов А.А.* Параметр Толмена, автоадсорбция и поверхностное натяжение на плоских и искривленных поверхно-

стях жидких металлов // Изв. РАН. Сер. физическая. 2010. Т. 74. № 5. С. 729–736.

40. *Русанов А.И.* Лекции по термодинамике. СПб.: Лань, 2013. 240 с.
41. *Байдов В.В., Кунин Л.Л.* К вопросу о связи скорости звука с поверхностным натяжением металлов / В кн.: Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах под ред. С.Н. Задумкина. Нальчик: Кабардино-Балкарское книжн. изд-во, 1965. С. 89–93.
42. *Шебзухов З.А., Шебзухова М.А., Шебзухов А.А.* Поверхностное натяжение и поверхностная энергия металлических наночастиц // Изв. Кабардино-Балкарского гос. ун-та. 2010. № 1. С. 17–58.
43. *Jiang Q., Lu H.M.* Size dependent interface energy and its applications // Surf. Sci. Rep. 2008. V. 63. P. 427–464.
44. *Магомедов М.Н.* Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. М.: Физматлит, 2010. 544 с.
45. *Шебзухов А.А., Осико Т.П., Кожокова Ф.М., Мозговой А.Г.* Поверхностное натяжение жидких щелочных металлов и их сплавов / В кн.: Обзоры по теплофизическим свойствам веществ № 5(31). М.: ИВТАН, 1981. 142с.
46. *Шебзухова М.А., Шебзухов З.А., Шебзухов А.А.* Межфазное натяжение кристаллической наночастицы в жидкой материнской фазе в однокомпонентной металлической системе // ФТТ. 2012. Т. 54. № 1. С. 173–181.
47. *Новикова С.И.* Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 294 с.
48. *Скрипов В.П., Файзуллин М.З.* Фазовые переходы кристалл–жидкость–пар и термодинамическое подобие. М.: Физматлит, 2003. 160 с.

Nanosize Dependence of the Mutual Solubility in the Solid State in the Mo–Ru Metal System

A. A. Afashagov[1, *], M. A. Shebzukhova[1], K. Ch. Bzhikhatlov[1], and A. Kh. Tsipinova[1]

[1]Kabardino-Balkarian State University named after Kh.M. Berbekov, Nalchik, 360004 Russia

**e-mail: sh-madina@mail.ru*

Abstract—The present work is devoted to constructing a method for calculating the solubility curves of molybdenum and ruthenium in the solid state in the binary Mo–Ru system with consideration of nanoscale effects. The approach is based on the thermodynamics of phase equilibria, taking into account the surface phenomena within the framework of the Gibbs thermodynamic method of separating surfaces. The surface tension is chosen as such a separating surface. The calculations of solubility were performed taking into account the dimensional dependences of the individual characteristics of metals and the parameters of interparticle interaction in the phases. A good agreement of the obtained results with the available experimental data for the macroscopic case is observed.

Keywords: solubility, size dependence, nanoparticle, binary system