ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

PROCEEDINGS OF THE KABARDINO-BALKARIAN STATE UNIVERSITY

TOM IX, № 3, 2019

Учредитель: Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова (КБГУ)

Главный редактор Б.С. КАРАМУРЗОВ Первый зам. главного редактора А.П. САВИНЦЕВ Зам. главного редактора Х.Б. ХОКОНОВ Зам. главного редактора А.А. ШЕБЗУХОВ Зам. главного редактора Г.Б. ШУСТОВ Зам. главного редактора М.Х. ШХАНУКОВ-ЛАФИШЕВ Ответственный секретарь И.В. ДОЛБИН

Редакционная коллегия

Берлин А.А., Гуфан Ю.М., Заиков Г.Е., Киреев В.В., Кушхов Х.Б., Лучинин В.В., Мазуров В.Д., Махнев А.А., Радченко В.П., Рубаков В.А., Тешев Р.Ш., Фортов В.Е., Хохлов А.Р.

Свидетельство Роскомнадзора о регистрации СМИ *ПИ* № *ФС* 77-76623 от 15.08.2019 г. Подписной индекс в Каталоге «Пресса России» ф 43720.

Журнал включен в Перечень рецензируемых научных журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций.

Доступ к рефератам статей журнала осуществляется на сайте научной электронной библиотеки «eLIBRARY.RU» (<u>http://elibrary.ru</u>).

ISSN 2221-7789

Адрес редакции: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова.

Телефоны: (88662) 722313 E-mail: <u>rio@kbsu.ru</u>, http://izvestia.kbsu.ru

© Авторы, 2019

© Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, 2019

Founder: Kabardino-Balkarian State University (KBSU)

Editor in chief **B.S. KARAMURZOV** The 1st Deputy Editor **A.P. SAVINTSEV** Deputy Editor **H.B. KHOKONOV** Deputy Editor **A.A. SHEBZUHOV** Deputy Editor **G.B. SHUSTOV** Deputy Editor **M. H. SHKHANUKOV-LAFISHEV** Executive sekretary **I.V. DOLBIN**

Editorial board

Berlin A.A., Gufan Yu.M., Zaikov G.E., Kireev V.V., Kushkhov H.B., Luchinin V.V., Mazurov V.D., Makhnev A.A., Radchenko V.P., Rubakov V.A., Teshev R.Sh., Fortov V.E., Khokhlov A.R.

Registration certificate Roskomnadzora *PI* № *FS* 77-76623 from 15.08.2019 Subscription index in the catalog «Russian Press» F 43720 Access to abstracts of articles of the magazine is carried out on the Scientific Electronic Library Online «eLIBRARY.RU» (<u>http://elibrary.ru</u>).

ISSN 2221-7789

Editorial address: Kabardino-Balkarian State University, Chernyshevsky st., 173, Nalchik, 360004

Phone number: (88662)722313 E-mail: <u>rio@kbsu.ru</u>, http://izvestia.kbsu.ru

© Authors, 2019

© Kabardino-Balkarian State University, 2019

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИКА

МАТЕРИАЛЫ

9-го Международного междисциплинарного симпозиума «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы»

Алчагиров Б.Б., Дадашев Р.Х., Хоконов Х.Б., Савинцев А.П., Таова Т.М. Внедре-	
ние в научные исследования и учебную практику новых изобретений и патентов.	
Часть 1. Приборы и методы для измерения плотности жидкометаллических расплавов	5
Ахматов З.А., Сергеев И.Н., Хоконов А.Х., Тленкопачев М.Р. Смачивание мик-	
рокаплями галлия высокоориентированного графита, интеркалированного атома-	
ми калия	19
Калажоков З.Х., Шериева Э.Х., Барагунова К.В., Реуцкая Н.С., Калажоков	
Х.Х., Мусова Л.С., Жанимова Д.А., Таова Т.М., Хоконов Х.Л. Аналитическое	
описание экспериментальных изотерм поверхностного натяжения бинарных сис-	
тем с широким минимумом	24
Дадашев Р.Х., Кутуев Р.А., Дадашева З.И., Талхигова Х.С., Дадашев М.Н.	
Особенности применения методов математического планирования эксперимента	
при изучении концентрационной зависимости поверхностного натяжения четы-	
рехкомпонентных систем	29
Шебзухова И.Г., Арефьева Л.П. Анизотропия поверхностной энергии и работы	
выхода электрона IB-металлов	36
Таэр М.С., Гангапшев А.М., Хоконов А.Х., Ахматов З.А. Исследование поверхно-	
сти Ферми металлов и углеродных материалов методом спектроскопии доплеров-	
ского уширения аннигиляционного пика в низкофоновых условиях	43
Ахкубеков А.А., Ахкубекова С.Н., Лайпанов М.З., Созаев В.А. Влияние давле-	
ния на температуру контактного плавления разрыхленных пленок и наночастиц	50
Новосадов В.С. Самосогласованная модель строения жидкости в объеме и погра-	
ничном слое. Почему жидкость не выдавливается из капиллярного зазора	55
Шебзухова М.А., Афашагов А.А., Хоконов Х.Л., Шебзухов А.А. Межфазное	
натяжение на границе раздела двух несмешивающихся жидких растворов	62
Алчагиров Б.Б., Дадашев Р.Х., Хоконов Х.Б., Дышекова Ф.Ф., Кясова О.Х.,	
Лесев В.Н., Таова Т.М. Внедрение в научные исследования и учебную практику	
новых изобретений и патентов. Часть 2. Приборы и методы для измерения по-	
верхностного натяжения жидкометаллических расплавов	66
Требования к оформлению научной статьи, представляемой в журнал «Из-	
вестия Кабардино-Балкарского государственного университета»	77

CONTENTS

5

19

24

29

36

43

50

55

62

66

77

PHYSICS

MATERIALS 9th International Interdisciplinary Symposium «Physics of surface phenomena, interphase boundaries and phase transitions» Alchagirov B.B., Dadashev R.Kh., Khokonov Kh.B., Savintsev A.P., Taova T.M. Integration of the new inventions and patents to science and educational practice. Part 1. Devices and methods for measurements of the liquid metallic melts densities Akhmatov Z.A., Sergeev I.N., Khokonov A.Kh., Tlenkopachev M.R. Wetting by gallium microdroplets of highly oriented graphite intercalated by potassium atoms Kalazhokov Z.Kh., Sherieva E.Kh., Baragunova K.V., Reutskava N.S., Kalazhokov Kh.Kh., Musova L.S., Zhanimova D.A., Taova T.M., Khokonov Kh.L. Analytical description of experimental surface tension isotherms of binary systems with a wide minimum Dadashev R.Kh., Kutuev R.A., Dadasheva Z.I., Talkhigova H.S., Dadashev M.N. Features of application of methods of mathematical planning of an experiment in studying the concentration dependence of surface tension of four-component systems Shebzukhova I.G., Aref eva L.P. Anisotropy of surface energy and work function of the IB-metal Taer M.S., Gangapshev A.M., Khokonov A.Kh., Akhmatov Z.A. investigation of the fermi surface of metals and carbon materials by doppler broadening positron annihilation spectroscopy under low-background conditions Ahkubekov A.A., Ahkubekova S.N., Laipanov M.Z., Sozaev V.A. Influence of pressure on the temperature of contact melting of nanofilms and nanoparticles Novosadov V.S. Self-consistent model of liquid structure in volume and boundary layer. Why the liquid is not extended from capillary gap?..... Shebzukhova M.A., Afashagov A.A., Khokonov Kh.L., Shebzukhov A.A. Interface tension on a flat boundary of two notmixing liquid solutions Alchagirov B.B., Dadashev R.Kh., Khokonov Kh.B., Dyshekova F.F., Kyasova O.Kh., Lesev V.N., Taova T.M. Integration to educational practice of new inventions and patents. Part 2. Instruments and methods for measurement of surface tension of liquid-metallic melts The demand to the design of the scientific article, represented in the journal «Procee-

dings of the Kabardino-Balkarian State University»

ФИЗИКА

УДК 531.754.3; 531.754.4

ВНЕДРЕНИЕ В НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И УЧЕБНУЮ ПРАКТИКУ НОВЫХ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ПАТЕНТОВ. ЧАСТЬ 1. ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ПЛОТНОСТИ ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

*Алчагиров Б.Б.¹, Дадашев Р.Х.², Хоконов Х.Б.¹, Савинцев А.П.¹, Таова Т.М.¹

¹Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова ²Чеченский государственный университет

*alchg@kbsu.ru

В работе авторы делятся опытом внедрения в научные исследования и учебную практику около двух десятков своих изобретений и патентов на примере создания специального физического практикума «Физикохимия жидкометаллических расплавов».

Задачи внедрения разработанных методов и приборов в учебную практику составляют самостоятельные части, посвященные изучению таких свойств расплавов металлических систем, как плотность, поверхностное натяжение, работа выхода электрона и электронная эмиссия, адсорбция компонентов бинарных и тройных сплавов, адгезия контактов фаз и смачивание поверхностей различных форм, капиллярные явления и уравнения равновесия фаз и межфазных границ.

Первая часть работы посвящена описанию разработанных авторами и внедренных в учебный процесс новых методов и приборов для изучения плотности жидких металлов, их бинарных и многокомпонентных систем, успешно используемых студентами физических специальностей КБГУ и ЧГУ.

Ключевые слова: патенты, изобретения, физический практикум, высшие учебные заведения, плотность, внедрение в учебный процесс, научные исследования.

INTEGRATION OF THE NEW INVENTIONS AND PATENTS TO SCIENCE AND EDUCATIONAL PRACTICE. PART 1. DEVICES AND METHODS FOR MEASUREMENTS OF THE LIQUID METALLIC MELTS DENSITIES

Alchagirov B.B.¹, Dadashev R.Kh.², Khokonov Kh.B¹., Savintsev A.P.¹, Taova T.M.¹

¹Kabardino-Balkarian State University ²Chechen State University

In this work the authors share one's experiences on integration to science and educational practice of more than twenty one's inventions and patents by way of creation of the special practical work «Phisicochemistry of the liquid metallic melts». The problems of integration of elaborated methods and devices to educational practice consist of the independent parts devoted to studing the following properties of the liquid metallic melts: density, surface tension, electron function and emission properties, adsorption of components of binary and ternary alloys, interphase adhesion and wetting the surfaces of different shapes, capillary phenomena and phase and interphase boundaries.

The first part of this work is devoted to description of the created and integrated by the authors new methods and devices to educational practice for study of density of liquid metals and their binary and multicomponent systems. These methods and devices are successfully used by students and post-graduate students of physical specialties in Kabardino-Balkarian State University and Chechen State University.

Keywords: patents, inventions, methods, devices, physical workshop, higher education institutions, density, implementation in the educational process, science.

Важнейшим этапом и составной частью научных исследований в высших учебных заведениях является совершенствование существующих и создание новых перспективных методов и приборов для их реализации. Это направление работ в вузах было заложено профессорами МГУ В.К. Семенченко, П.П. Пугачевичем и др. [1, 2] и получило всеобщее признание в научном мире. Оно было продолжено и развито в КБГУ, г. Нальчик (профессор Х.Б. Хоконов, профессор Б.Б. Алчагиров с сотр.), в ЧГУ, г. Грозный (профессор Х.И. Ибрагимов, профессор Р.Х. Дадашев с сотр.), а также в Киеве, Екатеринбурге, Новосибирске и других вузах СССР и России [3–5].

По нашему мнению, данное направление работ приобретает особую актуальность в вузах, которые являются площадкой для тесного сотрудничества науки (развиваемой учеными-педагогами) и образования (в лице студенческой молодежи), поэтому трудно переоценить значимость работы по внедрению в учебный процесс элементов исследовательской практики и науки. В данной работе авторы делятся опытом внедрения в учебную практику бакалавров и магистрантов направления «Физика» своих изобретений и патентов на примере создания и оснащения специального физического практикума «Физикохимия жидкометаллических расплавов».

Вначале отметим научную и материальную базы, которые послужили фундаментом и источником для успешного внедрения элементов науки, образования и научно-исследовательской практики в учебный процесс.

Видный ученый и замечательный педагог профессор С.Н. Задумкин – основатель широко известной в России и за рубежом нальчикской школы физиков, будучи теоретиком, разработал электронно-статистическую и термодинамические теории поверхностной энергии и натяжения металлов и сплавов. Он всегда уделял огромное внимание также экспериментальным исследованиям, в том числе разработке новых методов и приборов. Каждый раз после очередного освоения нового метода или успешного испытания разработанного сотрудниками университета прибора или устройства он требовал постановки новой лабораторной работы в студенческой лаборатории. С тех пор доброй традицией в КБГУ и ЧГУ стало не только создание и оснащение студенческих физических практикумов новыми оригинальными экспериментальными установками и приборами, но и внедрение в исследовательскую практику студентов идей и методов, содержащихся в авторских изобретениях и патентах преподавателей и сотрудников физического факультета (ныне Института физики и математики КБГУ).

Благодаря широте взглядов и умению предвидеть главные направления развития науки, а также настойчивости профессоров С.Н. Задумкина, Х.Б. Хоконова, Б.Б. Алчагирова, Х.И. Ибрагимова, Р.Х. Дадашева и усилиям их коллег и сотрудников на физических факультетах КБГУ и ЧГУ опережающими темпами развивалась физика межфазных явлений в конденсированных системах (ФМЯ) [4].

На Северном Кавказе (в Кабардино-Балкарском государственном университете) впервые были созданы условия, необходимые для экспериментального изучения поверхностных свойств различных типов материалов. В частности:

1) впервые запущены сверхвысоковакуумные безмасляные установки и средства откачки измерительных ячеек;

2) начаты теоретические и экспериментальные исследования работы выхода электрона и эмиссионных свойств материалов; разработаны, созданы и доведены до совершенства методы определения поверхностной энергии металлов и их сплавов в твердом состоянии, в частности компенсационный метод «нулевой» ползучести и др.; разработаны электронно-спектроскопические методы оценки поверхностной энергии и ее температурного коэффициента и, более того, методы и приборы для прямого определения температурного коэффициента жидкостей [6,7];

4) в КБГУ и ЧГУ получено большое количество высоконадежных уникальных экспериментальных данных о плотности, ПН и ПЭ, РВЭ металлов, их бинарных и тройных сплавов как в жидком, так и в твердом состоянии;

5) осуществлен перевод классической методики и аппаратуры для определения поверхностных свойств металлов и сплавов на современную цифровую технику и технологию эксперимента, что позволило создать автоматизированные экспериментальные установки, способствующие изучению кинетики быстропротекающих адсорбционных процессов и обнаружению критических температур смачивания жидкометаллическими теплоносителями ряда реакторных сталей и т.п. [8,9];

6) начато применение электронно-спектроскопических методов контроля состояния и составов исследуемых поверхностей, а также сегрегационных явлений (ОЖЭ, ДЭНЭ, ВИМС, СХП и РФЭС и др.) в области физики поверхностных явлений и в целом в ФМЯ, что было трудной проблемой для такого «периферийного» вуза, как КБГУ;

7) в КБГУ и ЧГУ разрабатываются современные теоретические и экспериментальные методы изучения процессов адсорбции и сегрегации, протекающих на поверхностях металлических сплавов в жидком и в твердом состояниях [10,11];

8) составлены обзорные статьи и обобщающие таблицы рекомендуемых данных о ПЭ металлов в твердом и жидком состояниях, опубликованные в США, Японии и др. странах [7,12];

9) задолго до начала бума, связанного с появлением нанофизики и нанотехнологий, профессором С.Н. Задумкиным и его аспирантом Х.Б. Хоконовым в КБГУ были начаты теоретические и экспериментальные исследования размерных эффектов различных физических свойств наноматериалов: электропроводности, теплоемкости, поверхностного натяжения, работы выхода электрона, температуры плавления малых частиц, растворимости и смачиваемости и др.

Следует особо подчеркнуть, что ученые и научные сотрудники КБГУ щедро и безвозмездно делились своими достижениями с другими вузами Северо-Кавказского региона. Примером является сотрудничество КБГУ с Чеченским госуниверситетом, который также стал одним из ведущих научных центров страны по исследованиям в области физики поверхности, межфазных явлений и адсорбционных процессов в жидкометаллических многокомпонентных расплавах [4].

КБГУ им. Х.М. Бербекова стал признанным научным учреждением по исследованиям поверхностных и теплофизических свойств щелочных металлов и двойных и тройных систем с их участием, которые благодаря своим уникальным свойствам считаются перспективными материалами 21-го века [13–14].

1. Плотность. Методы и приборы для определения плотности металлов и сплавов

Понятие плотности вещества известно учащимся со школьной скамьи и, в связи с кажущейся его простотой, у студентов вузов часто наблюдается малоскрываемое пренебрежительное отношение к плотности и заблуждение о якобы ее малой значимости в современном мире, в частности, в физике. В связи с этим, предлагая студентам бакалавриата и магистратуры выполнение данного цикла экспериментальных работ по измерению плотности, авторы настоящей статьи настоятельно рекомендуют еще раз обратить внимание студентов на исключительную важность проблемы исследования плотности. Плотность вещества относится к фундаментальным физическим величинам, характеризующим одно из важнейших свойств вещества, и имеет важное научное и прикладное значение.

Плотность является интегральной структурно-чувствительной характеристикой металлов и сплавов. Ее изменения при плавлении и затвердевании металлов и полиморфных превращениях в них связаны с изменениями в структуре ближнего порядка, координационного числа и межатомных расстояний, а также характера химической связи [15, 16]. Плотностные характеристики материалов играют особую роль в технике, так как они в значительной степени определяют эксплуатационные свойства материалов. Например, увеличение на 1 % коэффициента уплотнения бетона приводит к увеличению его механической прочности на 10 %, что исключительно важно для строительства и обеспечения долговечности дорожных покрытий и т.п.

1.1. Ареометрический метод определения плотности жидкометаллических расплавов

Ряд методов определения плотности вещества основан на нахождении выталкивающей силы, действующей на тело, погруженное в жидкость. К ним относятся метод ареометра, метод гидростатического взвешивания и др. Ареометрический метод определения плотности является наиболее распространенным и простым. Ареометр представляет собой запаянное полое цилиндрическое тело, соединенное с трубчатым стержнем малого диаметра. При погружении в жидкость ареометр испытывает действие выталкивающей силы (по закону Архимеда). По мере погружения в жидкость нижней толстой части ареометра выталкивающая сила возрастает, пока она не станет равной весу ареометра.

При постоянной массе ареометра глубина погружения, при которой ареометр приходит в равновесное состояние, определяется плотностью исследуемой жидкости. Обычно массу ареометра рассчитывают таким образом, чтобы в состоянии равновесия нижняя часть ареометра оказалась полностью погруженной в исследуемую жидкость, а тонкая верхняя трубчатая часть выступала из нее: чем тоньше диаметр верхней трубчатой части ареометра, тем чувствительней он к изменениям плотности и тем точнее результат измерения. Следует отметить, что при постоянстве диаметра узкой верхней капиллярной части ареометра шкала ареометра будет равномерной, т.е. деления на шкале плотности (расстояние между двумя смежными отметками), наносимые на капилляр при градуировке ареометра, будут иметь одинаковый масштаб.

До начала выполнения студентами данного цикла работ их следует ознакомить с основными особенностями конструкции каждого из ареометров и пикнометров по отдельности, с принципом работы и эксплуатации, научить их уверенному манипулированию плотномерами, желательно вплоть до достижения автоматизма действий. Манипулирование ареометром или пикнометром заключается в совершении серии строго последовательных вращательных поворотов их не только на определенные углы вокруг трех декартовых осей координат в пространстве, но и часто в сочетании с наклонами на определенные углы и фиксацией в пространстве, что необходимо для переводов компонентов сплавов из одних отсеков прибора в другие, например, в смесительную камеру для получения и гомогенизации сплавов или в измерительные отсеки и т.п. Это тем более важно, поскольку плотномеры в реальных экспериментах будут заключены внутрь термостата только с двумя окошками, через которые трудно будет потом, во время измерений, рассмотреть в деталях прибор.

Кроме этого, студентов необходимо информировать и дать им список работ и технические описания оптических и электрофизических приборов, в нашем случае – это катетометры, фото- или видеокамеры, универсальные измерительные микроскопы УИМ-21 или другие его модификации, электронные вольтметры высокой чувствительности и датчики температуры, автоматические потенциометры, электронные весы для определения исходных масс компонентов для изготовления сплавов и др.

Наконец, внимание студентов следует акцентировать на то, что наиболее важной проблемой ареометрического метода определения плотности является правильный учет капиллярных явлений, оказывающих значительное влияние на точность измерения плотности. В зависимости от степени смачиваемости исследуемой жидкостью материала, из которого изготовлена верхняя откалиброванная трубчатая часть ареометра, т.е. его «хвостик» (чаще всего – это стекло, графит и т.п.), возникающий вокруг трубочки мениск жидкости может образовать угол смачивания $\theta < 90^\circ$ или $\theta > 90^\circ$, как бы увеличивая или уменьшая эффективную массу ареометра.

Оценим массу m_0 мениска, представляющего собой некоторое количество жидкости, поднявшейся вдоль тонкой выступающей из исследуемой жидкости части ареометра ($\theta < 90^\circ$) и удерживаемой силами поверхностного натяжения σ , действующими на линии соприкосновения фаз, по формуле:

 $m_0 g = \pi d\sigma \cos\theta$,

где *g* – ускорение свободного падения; *d* – диаметр стержня ареометра.

Для дистиллированной воды (с капиллярной постоянной $a^2 = 7,43 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$) масса мениска, образующаяся вокруг стержня ареометра с наружным диаметром d = 0,5 см, равна ~117 $\cdot 10^{-6}$ кг = 0,117 г, а объем мениска $V_{_{MeH}} = \pi da^2 = \pi d^2 h/2$. Несмотря на кажущуюся малость полученного значения m_0 , расчет дополнительного погружения h_{don} ареометра под действием веса жидкости в мениске составляет $h_{don} = \frac{4m_0}{\pi d^2 \rho}$, что дает 6 $\cdot 10^{-3}$ м или 6 мм, т.е. ареометр под дополнительным действием мениска

значительно погружается в исследуемую жидкость, и этим нельзя пренебречь.

Важно также обратить внимание студентов на наличие у прибора Б.Б. Алчагирова и Х.Б. Хоконова, показанного на *рис.* 16, специальной отводной калиброванной трубочки 3, позволяющей автоматически оценить и учесть угол смачивания стекла исследуемой жидкостью, т.е. $\cos \theta$. Отметим также, что профессор Р.Х. Дадашев получил соотношение, позволяющее учесть поправку на температурный коэффициент расширения стекла, из которого изготовлены цельнопаянные приборы 1 и 2, показанные на *рис.* 1, что важно при измерениях температурной зависимости плотности металлов и сплавов.



Рис. 1. Схема прибора для измерения концентрационной зависимости плотности жидких металлов и сплавов усовершенствованным ареометрическим методом [17]: а – общий вид; б – камера ареометра: 1 – ареометрическая камера; 2 – ареометр; 3 – специальный капиллярный отвод; 4, 5 – резервуары для металла А и металла-добавки В; 6 – U-образная трубка (дозатор); 7 – коммуникационная трубка

Действительно, чаще всего ареометры изготовляются из стекла марки C50-1 с линейным коэффициентом термического расширения $\beta = (50\pm1)\cdot10^{-7}$ град⁻¹ в области температур 20–400 °C, а измерения плотности жидких металлов и их растворов осуществляются при температурах до 500 °C. Поэтому, с учетом теплового расширения материала ареометра, плотность следует рассчитывать по соотношению:

$$\rho = \frac{P_0}{g} \left[\left(V_0 + \pi r^2 h \right) (1 + 3\beta t) - \pi r R \Delta H \right]^{-1}, \tag{1}$$

где ρ – плотность жидкости; g – ускорение свободного падения; R – радиус капилляра 3; t – температура в °C; ΔH – разность уровней расплава в камере 1 и капиллярном отводе 3.

1.2. Ареометрический прибор с капиллярным отводом

Как было отмечено выше, главное преимущество вакуумного ареометра – возможность измерять плотность жидких металлов и/или сплавов в широкой области температур без его разгерметизации. Однако его же недостатком является необходимость учета влияния степени смачиваемости поверхности ареометра исследуемыми расплавами на результаты измерения плотности. Более того, смачиваемость может изменяться от сплава к сплаву, от температуры к температуре. Отсутствие в литературе данных по смачиваемости по подавляющему числу всевозможных расплавов делает практически неразрешимой эту проблему, а неучет необходимых поправок на влияние капиллярных сил может привести к погрешности измерения плотности до 5–7 %, что недопустимо на практике. Поэтому авторами работы [17] был разработан прибор (*рис. 1*), позволивший избавиться от этого недостатка. Это оказалось возможным, если ареометрическую камеру 1 дополнить специальным приспособлением в виде откалиброванного по внутреннему диаметру капиллярным отводом 3 (*рис. 16*).

Расчетная формула для плотности, определяемой прибором, изображенным на рис. 1, имеет вид:

$$\rho = \frac{P_0}{g(V_0 + \pi r^2 h - \pi r R \Delta H)},$$
(2)

в которой P_0 – вес ареометра в вакууме; V_0 – объем ареометра до заданной метки; h – расстояние между меткой, указывающей уровень V_0 , и уровнем жидкости в измерительной камере; ΔH – разность уровней металла в ареометрической камере и капиллярном отводе; R – радиус капилляра 3.



Рис. 2. Двухареометрический прибор для определения плотности жидких металлов [18]: 1 и 2 – трубки, по которым из бункеров (не показаны на *рисунке*) заливается жидкий металл в резервуар 5;

3 и 7 – стержни («хвостики» ареометров с метками); 4 и 6 – ареометры;

8 и 9 – юстировочные (направляющие) трубки с отсчетными штрихами

Из расчетной формулы следует, что для определения плотности жидкости достаточно наряду с глубиной погружения ареометра h измерить разность уровней металла в ареометрической камере и капиллярном отводе Δ H.

Используя два ареометра разной массы и объема, авторы [18] разработали прибор *(рис. 2)*, позволивший автоматически учитывать влияние капиллярных сил на результаты измерения плотности расплава. Расчетная формула для плотности ρ, определяемой прибором, изображенным на *рис. 2*, имеет вид:

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{(V_2 - V_1) - (h_2 - h_1)S},\tag{3}$$

где m_1 и m_2 – массы ареометров; V_1 и V_2 – объемы погруженных в исследуемый расплав нижних частей ареометров; S – площадь сечения стержней ареометров; h_1 и h_2 – расстояния от уровня расплава до соответствующих меток на стержнях ареометров. Обозначив постоянные прибора $m_2 - m_1 = \Delta m = A$; $V_2 - V_1 = \Delta V = B$; S = C, получим: $\rho = \frac{A}{B - C\Delta h}$, где Δh – разность уровней меток ареометров – единственная величина, измеряемая в экспериментах с

2. Пикнометрические методы и приборы

использованием двухареометрического прибора.

Пикнометрический метод для определения плотности жидких металлов получил широкое распространение, что обусловлено его практической простотой и возможностью достижения высокой точности измерений (порядка 0,03 %) [19]. Существует много разновидностей пикнометров (в частности одно- и двухкапиллярные вакуумные плотномеры и т.д.), предназначенных для решения конкретных задач в зависимости от требуемой точности, температурного интервала измерений, рода исследуемых веществ и т.д.



- *Рис. 3.* Вакуумный двухкапиллярный пикнометр [21]: 1 трубка для напайки бункера (не показан на *рисунке*) для загрузки металла; 2 сужение для отпайки бункера; 3, 6 и 7 емкости (резервуары);
 - 4, 5 и 9 коммуникационные и капиллярные трубки; 8 капилляр для слива избыточного металла; 10 отсчетные метки для контроля уровней жидкостей в капиллярах



Рис. 4. Вакуумный двухкапиллярный пикнометр [22]: 1 – заправочный бункер; 2 – цилиндрический стакан; 3 – ампула с исследуемым металлом; 4 – полусферическая перегородка; 5 – боек в вакуумированной стеклянной оболочке; 6 и 7 – емкости; 8 – переливочная трубка; 9 – откалиброванные капиллярные мерные трубки; 10 и 11 – отсчетные метки; 12 – рабочая камера пикнометра; 13 – фильтрующий капилляр В обсуждаемом студенческом физическом практикуме мы отказались от использования однокапиллярных пикнометров по следующим соображениям:

во-первых, в связи с таким общим серьезным недостатком у однокапиллярных пикнометров, как трудности, возникающие при их заполнении исследуемыми жидкими металлами, а также из-за большой вероятности возникновения пристеночных и, особенно, трудно контролируемых объемных газовых пузырьков [20]. Поэтому в этом разделе представлены внедренные в учебный процесс и успешно используемые студентами бакалавриата и магистратуры при выполнении дипломных проектов и магистерских диссертаций, а также сотрудниками научно-исследовательских лабораторий высокоточные двухкапиллярные вакуумные пикнометры, свободные от отмеченных у однокапиллярных пикнометров недостатков (схематически показаны на *рис. 3–6*).

Памятуя о том, что в вузах работы по физическому практикуму выполняются студентами в условиях постоянного дефицита времени и материальных средств, отметим несколько моментов, учет которых позволяет сократить время выполнения самих работ, существенно сэкономить дорогостоящие металлы и др. материалы, а также снизить расходы на изготовление плотномеров и их заправок исследуемыми образцами.

Во-первых, заправку ареометров и пикнометров, выполненных в виде стеклянных цельнопаянных ячеек, желательно производить легкоплавким металлом, не разрушающим корпус пикнометра при неизбежной кристаллизации образца после окончания выполнения работы и выключения термостата. В качестве такого металла мы рекомендуем индий. При бережном обращении с пикнометром и строгом выполнении плана эксперимента одного ареометра или пикнометра обычно хватает на много лет работы.

Во-вторых, экспериментальная установка с пикнометром, изображенным на *рис. 3* или 4, с целью экономии времени предоставляется студентам к началу занятий полностью готовой для измерений. Но один из важнейших этапов выполнения каждой из описываемых здесь работ – градуировка рабочих капилляров плотномеров – производится самостоятельно студентами, но с обязательным участием и под руководством преподавателя.

Для этого отдельно изготавливаются нижние части пикнометров – емкости 6 и 12 с калиброванными по внутреннему диаметру рабочими капиллярами (4, 5 и 9 на *puc. 3 и 4*), на которые студенты наносят метки. Определение расстояний между метками производится на большом измерительном микроскопе УИМ-21. Градуировка капилляров пикнометра обычно производится с использованием чистой ртути. Такая методика обеспечивает прямое участие студентов в планировании экспериментов и подготовке приборов к опытам, что способствует пониманию студентами сложности осуществления, казалось бы, несложных экспериментальных исследований.

Авторами работы [23] создан вакуумный цельнопаянный пикнометр (*puc. 5*). Основными частями прибора являются резервуар 7, калиброванный капилляр 8 и клапан 5. В верхней расширенной части клапана находится железный стерженек 6, позволяющий с помощью электромагнита управлять клапаном 5: открыв клапан, можно соединить полость трубки 4 с резервуаром 7.

Главное достоинство пикнометра состоит в независимости полного диапазона температурных исследований плотности от длины рабочего капилляра, что дает возможность повышать точность определения плотности $\rho(T)$ за счет уменьшения диаметра капилляра 8 (*puc. 5*). Недостатком пикнометра является наличие пришлифованного к сужению (на уровне линии B–B) затворного клапана 5, с помощью которого производится «отсечка» объема «рабочего» резервуара 7 с исследуемой жидкостью от широкой трубки 4 с штоком клапана-затвора.

Объем камеры-резервуара 7 должен оставаться строго неизменным до окончания опытов. Но данный пикнометр будет надежно работать только в случаях, когда исследуемые жидкости не смачивают материал, из которого выполнен пикнометр. В противном случае постоянства «отсеченного» объема нельзя гарантировать, поскольку через такой шлиф-затвор при хорошей смачиваемости будут просачиваться низкоэнергетичные жидкости, например, цезий и его сплавы с другими щелочными металлами, вода, органические жидкости и их смеси. Тем более что пикнометр во время измерений необходимо поворачивать и наклонять, что также способствует ослаблению функции шлифа как клапана-затвора.



Рис. 5. Вакуумный однокапиллярный пикнометр для измерения температурной зависимости плотности жидкости [23]: 1, 3, 10 – коммуникационные трубки; 2 – резервуар; 4 – широкая трубка; 5 – клапан; 6 – железный стерженек; 7 – резервуар; 8 – капилляр; 9 – перетяжки; 11 – боковой резервуар

На *рис.* 6 изображен пикнометр [24], позволяющий измерять температурные зависимости плотности как в условиях высокого вакуума, так и в газовых средах, давление которых может превышать атмосферное. Последнее возможно, поскольку резервуар 9 с исходным исследуемым металлом сообщается сразу двумя трубками 12 и 20 с измерительным отсеком 2. Следует подчеркнуть, что заправка данного типа пикнометра осуществляется при его исходном «перевернутом» положении, т.е. при таком положении пикнометра, чтобы фильтрующие жидкометаллический образец капиллярные кончики заправочных бункеров 5 и 6 оказались ориентированными вдоль вертикали вниз.



Рис. 6. Прибор для определения плотности жидких металлов и сплавов [24]: 1 – загрузочный узел;
2 – измерительная камера и лифтовой узел; 3 – подъемный механизм для штока; 4 – крышка тигля;
5 и 6 – стаканы; 7 – полый цилиндр, нижние концы которых переходят в тонкие капилляры; 8 – затворный шток; 9 – камера; 10 – тигель; 11 – исследуемая капля; 12 – рабочий капилляр; 13 – коммуникационная трубка;
14 и 15 – емкости для разгрузки прибора; 16 и 17 – метки; 18 и 19 – смотровые окна

Для определения плотности пикнометром (*puc. 6*) необходимо зафиксировать объем и «рабочую» массу образца при определенной, строго фиксированной температуре. Для этого «отсекают» выступающую над верхней кромкой тигля 10 часть большой капли жидкого образца 11, опустив с помощью подвижного штока 3, управляемого магнитом, вольфрамовую крышку тигля 4 на верхнюю кромку тигля. Затем с помощью катетометра точно фиксируют положение уровня жидкого металла в мерном капилляре 12 относительно меток 16 или 17.

Поскольку в процессе изготовления прибор предварительно отградуирован с помощью ртути, и объем системы «тигель–рабочий капилляр» определен с высокой точностью при различных фиксированных температурах относительно меток 16 или 17, то «рабочий» объем расплава оказывается однозначно известным. Вес же «лишней» сброшенной части капли, попавшей в стаканчики 14 и 15, после опытов определяется взвешиванием, и по разности между ним и весом поступившего в камеру 9 пикнометра исходного металла определяется искомый вес металла, «принявшего» участие в измерениях.

Для изучения температурной зависимости плотности в термостате с пикнометром устанавливают необходимые температурные режимы и, выдерживая температуру неизменной не менее 30 мин перед каждым измерением (для завершения возможных структурных перестроек в металле [25, 26]), катетометром фиксируют соответствующие положения уровня жидкого металла относительно меток 16 или 17 на мерном капилляре 12.

По полученным данным рассчитываются температурные изменения объема жидкого металла известной массы, по которым и определяются политермы плотности. Пикнометр обладает тем преимуществом, что он позволяет вести подачу и заполнение металлическими расплавами рабочий объем тигля в ламинарном режиме, без разбрызгивания и образования в образце пристеночных и объемных пустот, а главное, отслеживать возможные структурные изменения и гистерезисные явления в исследуемых металлах или сплавах.



Рис. 7. Вакуумный двухкапиллярный пикнометр для определения концентрационной зависимости плотности двойных жидкометаллических растворов [26]: 1–5 – емкости; 6 – U-образный дозатор; 7 – баллон; 8 и 9 – капилляры; 10 и 11 – коммуникационные трубки



Рис. 8. Вакуумный двухкапиллярный пикнометр для прецизионных измерений плотности жидкостей в широкой области температур [27, 28]:

а) 1–заправочный бункер; 2 и 3 – верхний и нижний отсеки; 4 – соединительный капилляр;
5 – сферическая емкость; 6 и 7 – мерные трубки; 8 и 9 – ограничительные метки; 10 – крестообразная тонкостенная трубочка для термопар; 11–14 – расположение рабочих спаев четырех термопар внутри образца;
15 – исследуемый образец; 16 – трубка для присоединения прибора к сверхвысоковакуумной установке;
17 – трубка для заправки; б) термостат для размещения пикнометра: 18 – длинная труба; 19 – хомутик– держатель; 20 – труба; 21 – термостатированная жидкость; 22 и 23 – патрубки; 24 – медная труба для «сглаживания» температурного поля; 25 – теплоизолирующая труба; 26 – печь; 27 – платформа; 28 – шток

На *рис.* 7 и 8 показаны пикнометры, позволяющие измерять при одной заправке не только температурные, но и концентрационные зависимости плотности двойных жидкометаллических систем.

Сверху сужений А-А и В-В на цельнопаянный пикнометр (*puc.* 7) напаиваются два бункера (не показаны на рисунке), соответственно, с компонентами А и В известных масс. После термовакуумной обработки металлы А и В переправляются соответственно в рабочую камеру 7 и боковую емкость 3 пикнометра, и плотномер отпаивается от откачного вакуумного поста и помещается в воздушный термостат. Перед началом измерений проверяют положения уровней металла А в капиллярах 8 и 9.

Если заправленного металла оказалось больше необходимого, то, вращая прибор вокруг оси Y-Y' против хода стрелки часов на угол ~ 90°, избыток металла по коммуникационной трубке 10 из пикнометрической камеры можно перевести в емкость 4. Затем отлитую часть металла по трубке 11 переливают в баллон 5, наклонив прибор вокруг оси X-X'. Возвратив прибор в исходное состояние, приступают к измерению плотности, т.е. катетометром через смотровое окошко термостата фиксируют положение (высоту) уровней жидкого металла A в обоих капиллярах пикнометра в зависимости от температуры, что позволяет определить его объем, массу и температурный коэффициент теплового расширения.

Для приготовления сплава поворотом прибора (*puc. 7*) вокруг оси X-X' против хода часовой стрелки на угол ~90° переливают часть металла В из емкости 3 в U-образный дозатор 6. При этом в дозатор переводится такой объем металла-добавки В, который не должен превышать свободную от металла А часть капилляров пикнометра. Возвратив прибор в исходное положение, катетометром определяют объем и, следовательно, массу отлитой части металла В.

Далее поворотом прибора (*puc. 7*) вокруг оси Y-Y' против хода стрелки часов металл из U-образной трубки переливают в пикнометрическую камеру 7, и прибор возвращают в исходное положение. Так как масса полученного сплава равна сумме масс компонентов, для определения плотности достаточно измерить объем, занимаемый сплавом в пикнометре. Измеряя температуру и определяя плотность, получают температурную зависимость плотности сплава. Приготовление остальных сплавов производится аналогичным образом.

Погрешность измерения плотности расплава данным плотномером зависит от точности определения веса и объема расплава, находящегося в рабочем объеме пикнометра 7 и капиллярах 8 и 9, заполненных расплавом. Поскольку вес определяется взвешиванием с высокой точностью, то погрешность измерения плотности расплава зависит главным образом от точности, с которой будут определены внутренние объемы пикнометрической камеры 7 и капилляров 8 и 9. При температуре *t* этот объем будет равен $V_t = (V_0 + S_{cp}h)(1 + \beta t)$, где V_0 – объем камеры 7 при t = 0 °C; S_{cp} – средняя площадь сечения капилляров; h – уровень расплава в капиллярах; β – коэффициент объемного расширения материала пикнометра.

Обычно геометрические параметры двухкапиллярных пикнометров составляют $V_0=10-20$ см³; $S_{cp} = 6 \cdot 10^{-9}$ см², поэтому погрешность определения объема составляет порядка $\Delta V=10^{-4}$ см³. Но погрешность определения площади сечения капилляров (из-за неидеальности их кругового сечения) достигает около $\Delta S \sim 10^{-4}$ см². Таким образом, относительная погрешность определения объема составляет около 10^{-5} , а площади сечения капилляра $\sim 10^{-3}$. Поэтому последней величиной и определяется погрешность измерений плотности двухкапиллярным пикнометром. По этой причине первостепенное внимание уделяется качеству и количеству обмеров внутренних диаметров рабочих капилляров, которые производятся в нескольких местах как вдоль оси, так и поперек сечений капилляров, используя для этого высокоразрешающие измерительные микроскопы типа УИМ-21. Как отмечено выше, процедура калибровки рабочих капилляров отнимает много времени у студентов, поэтому она производится на отдельном занятии.

Недостатками рассмотренных выше пикнометров являются ограниченные температурные интервалы при высокоточных измерениях политерм плотности жидкостей, сложность конструкции приборов, а главное – необходимость периодического извлечения пикнометра из воздушного термостата.

В работах [27, 28] создан пикнометр (*puc. 8*), позволяющий при одной заправке исследуемым образцом практически снять ограничение на широту температурного диапазона измерений плотности при полном сохранении точности и повышении надежности получаемых результатов. На *puc. 8a* и *8б* изображены пикнометр для прецизионных измерений плотности жидкостей в широкой области температур и термостат с пикнометром. Пикнометр включает заправочный бункер 1 и рабочую камеру, состоящую из двух отсеков 2 и 3. Бункер 1 напаян на отсек 2 перпендикулярно к его корпусу.

К нижнему конусообразному дну верхнего отсека 2 пикнометра припаяна система из нескольких последовательно соединенных капиллярами 4 малых емкостей 5 (~1 см³), расположенных вертикально, а также две одинаковые, тщательно откалиброванные по внутреннему диаметру мерные капиллярные трубки 6 и 7 с соответствующими ограничительными метками 8 и 9, указывающими рабочую (т.е. мерную) часть их. Отградуированный по стандартной методике пикнометр через трубку 16 несколько выше сечения А-А присоединяется к высоковакуумному откачному посту. При этом заправочный бункер 1 ориентируется вдоль вертикали, а пикнометр в целом – обязательно вдоль горизонтальной плоскости, т.е. пикнометр напаивается для заправки исследуемой жидкостью в положении «лежа». Пикнометр заправляется исследуемой жидкостью через трубку 17 и подвергается непрерывной многочасовой термовакуумной обработке при температуре, превышающей на 50 °C ожидаемый (по плану эксперимента) верхний температурный интервал измерений плотности.

После завершения термовакуумной обработки образцов бункер 1 отпаивают от пикнометра по сужению В-В, а пикнометр в целом – от откачного поста (по сужению А-А). После указанных операций жидкий образец переливается из верхнего отсека 2 через правую капиллярную трубку 17 в нижний отсек 3 пикнометра медленным переводом его в вертикальное рабочее положение. Так как все отсеки и емкости пикнометра являются сообщающимися сосудами, заполнение прибора, в том числе и капиллярных трубок 6 и 7, происходит без затруднений. Но при этом следует отметить, что в процессе заправки нижнего отсека 3 и до его полного заполнения образцом 15 не допускается попадание исследуемой жидкости в капиллярную трубку 4 с малыми емкостями 5. Поскольку количество заправляемой первоначально в пикнометр исследуемой жидкости (производимой при самой низкой температуре ожидаемого по плану эксперимента температурного диапазона измерений) предварительно определяется с большой точностью и заведомо берется с некоторым избытком для полного заполнения нижнего отсека 3 и двух мерных капиллярных трубок 6 и 7, оставшаяся часть (избыток) жидкости автоматически стекает в воронкообразное дно верхнего отсека и по капиллярной трубке 4 поступает в самый нижний из малых емкостей.

Отпаяв нижнюю емкость с поступившим в нее избытком исследуемой жидкости и взвесив ее до и после удаления жидкости на аналитических весах, с высокой точностью определяют вес оставшейся в пикнометре «рабочей» жидкости, т.е. начальный вес и объем (V₀) исследуемой жидкости, температурную зависимость плотности которой необходимо определить согласно описанию лабораторной работы.

Выводы

1. Проблема внедрения элементов научно-исследовательской работы в учебный процесс в вузах остается актуальной задачей для научно-педагогических работников высшей школы.

2. Одним из наиболее возможных методов решения обозначенной проблемы является внедрение в учебную практику разработанных учеными-педагогами методов и приборов, а также результатов их интеллектуальной деятельности – патентов и авторских изобретений.

3. Рассмотрены необходимость и возможные пути повышения активности студентов вузов к участию в планировании и подготовке экспериментов.

4. В пояснениях к каждой группе приборов и работ физического практикума необходимо обращать внимание студентов на главные источники погрешностей измерений.

5. Представлены методические указания и рекомендации по более рациональному и оптимальному использованию приборов, материальных средств и рабочего времени студентов.

Библиография

1. Семенченко В.К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. М.: Гостехтеориздат, 1957. 491 с.

2. Алчагиров Б.Б., Карамурзов Б.С., Хоконов Х.Б. Методы и приборы для определения плотности металлов и сплавов. Нальчик: КБГУ, 2000. 92 с.

3. Алчагиров Б.Б., Хоконов Х.Б., Архестов Р.Х., Таова Т.М. Новые приборы для комплексных исследований поверхностных и теплофизических свойств многокомпонентных систем щелочных металлов // Материалы XIV Рос. конф. по теплофизическим свойствам веществ. Казань: Отечество, 2014.

T. 1. C. 44-48.

4. Карамурзов Б.С., Хоконов Х.Б., Алчагиров Б.Б., Дадашев Р.Х. Итоги и перспективы развития сотрудничества между Кабардино-Балкарским и Чеченским государственными университетами в области физической науки и подготовки научно-педагогических кадров // Вопросы истории науки и техники. 2012. № 7. С. 14–16.

5. Дадашев Р.Х. Термодинамика поверхностных явлений / под ред. проф. Х.Б. Хоконова. М.: Физматлит, 2007. 280 с.

6. Таова Т.М., Унежев Б.Х. Методы измерения поверхностной энергии и поверхностного натяжения металлов и сплавов в твердом состоянии: учебное пособие. Нальчик: КБГУ, 2007. 53 с.

7. Kumikov V.K., Khokonov Kh.B. On the measurement of surface free energy and surface tension of solid metals // Journ. Appl. Phys. 1983. V. 54, No 3. P. 1346–1355.

8. Алчагиров Б.Б., Дышекова Ф.Ф., Коков З.А. Автоматизированная экспериментальная установка для определения быстрых изменений поверхностного натяжения жидкометаллических расплавов и краевых углов смачиваемости ими поверхностей твердых тел // Приборы. 2017. № 2. С. 18–28. 9. Алчагиров Б.Б., Дышекова Ф.Ф., Коков З.А., Кясова О.Х., Таова Т.М., Бесланеева З.О., Хоконов Х.Б. Экспериментальная установка для изучения смачиваемости жидкометаллическими расплавами поверхностей твердых тел // Известия РАН. Сер. физическая, 2017. Т. 81, № 5. С. 703–708.

10. Задумкин С.Н., Хоконов Х.Б., Карамурзов Б.С., Алчагиров Б.Б., Таова Т.М. Физика межфазных явлений в конденсированных средах. Нальчик: КБГУ, 2014. 246 с.

11. Патент на изобретение № 2142618 от 10.12.1999.Прибор для исследования кинетики адсорбции поверхностно-активного компонента на поверхности жидких бинарных сплавов / Алчагиров Б.Б., Дулуб О.В., Хоконов Х.Б.

12. Alchagirov A.B., Alchagirov B.B., Taova T.M., Khokonov Kh.B. Surface energy and surface tension of solid and liquid metals. Recommended values // Transactions of JWRI (Joining and Welding Research Institute), Osaka University. Osaka, Japan. 2001. V. 30. Special Issue. P. 287–291.

13. Алчагиров Б.Б., Хоконов Х.Б. Щелочные металлы и сплавы с их участием – перспективные материалы современной техники и энергетики // Физика и химия перспективных материалов. Нальчик: КБГУ, 1998. С. 40–44.

14. Алчагиров А.Б., Архестов Р.Х., Дышекова Ф.Ф., Таова Т.М. Поверхностное натяжение сплавов с участием щелочных металлов // ТВТ. 2013. Т. 51, № 2. С. 210–223.

15. Филиппов Е.С., Тимошин А.С., Фурманов Г.П. Эффект последовательного чередования структур в чистых жидких металлах // Изв. Вузов: Черная металлургия. 1973. № 11. С. 141–146.

16. Кивилис С.С. Плотномеры. М.: Энергия, 1980. 280 с.

17. Хоконов Х.Б., Алчагиров Б.Б., Задумкин С.Н. К измерению плотности жидких металлов и сплавов ареометрическим методом // Заводская лаборатория. 1974. Т. 40, № 1. С. 42–43.

18. Ибрагимов Х.И., Саввин В.С., Дадашев Р.Х. Прибор для определения плотности жидких металлических растворов // ЖФХ. 1976. Т. 50, № 8. С. 2158–2159.

19. Campbell J.A critical review of the densities of liquid metals determined by pycnometric methods // Европейский физический журнал: Приборы для научных исследований. 1980. № 6. С. 627–631.

20. Шпильрайн Э.Э., Якимович К.А., Сковородько С.Н., Мозговой А.Г. Плотность и тепловое расширение жидких щелочных металлов: Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. М.: ТФЦ ИВТАН, 1983. № 6. 94 с.

21. Ибрагимов Х.И., Покровский Н.Л., Пугачевич П.П. Вакуумный двухкапиллярный пикнометр для измерения плотности металлических расплавов // ЖФХ. 1966. Т. 40, № 4. С. 957–959.

22. Патент на изобретение № 2304275. 2007. Бюлл. № 22. Прибор для определения плотности жидких металлов и сплавов / Алчагиров Б.Б., Дулуб О.В., Таова Т.М., Хоконов Х.Б.

23. Арсамиков У.В., Ибрагимов Х.И. Прибор для измерения плотности и поверхностного натяжения металлических расплавов // Физика и химия поверхности: сб. научных трудов. Грозный: АНЧР, 1994. Вып. 1. С. 138–143.

24. Алчагиров Б.Б., Таова Т.М. Прибор для определения плотности жидких металлов и сплавов // Приборы и техника эксперимента. 2007. № 6. С. 123–127.

25. Алчагиров Б.Б., Чочаева А.М. Температурная зависимость плотности жидкого олова // ТВТ. 2000. Т. 38, № 1. С. 48–52.

26. Баум Б.А., Тягунов Г.В., Барышев Е.Е., Цепелев В.С. Равновесные и неравновесные состояния металлических расплавов // Фундаментальные исследования физикохимии металлических расплавов. М., 2002. С. 214–228.

27. Патент 2567187. 2013. Термостат и пикнометр для прецизионных измерений плотности жидкостей / Алчагиров Б.Б., Альбердиева Д.Х. Архестов Р.Х., Фокин Л.Р.

28. Алчагиров Б.Б., Дышекова Ф.Ф., Коков З.А. Автоматизированная экспериментальная установка для определения быстрых изменений поверхностного натяжения жидкометаллических расплавов и краевых углов смачивания ими поверхностей твердых тел // Приборы. 2017. № 2. С. 18–28.

СМАЧИВАНИЕ МИКРОКАПЛЯМИ ГАЛЛИЯ ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННОГО ГРАФИТА, ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО АТОМАМИ КАЛИЯ

Ахматов З.А.¹, Сергеев И.Н.¹, *Хоконов А.Х.^{1,2,3}, Тленкопачев М.Р.¹

¹Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова ²Кабардино-Балкарский научный центр РАН ³Институт ядерных исследований РАН

*azkh@mail.ru

Изучено влияние интеркаляции атомами калия высокоориентированного графита на краевой угол смачивания его микрокаплями галлия. Показано, что интеркаляция графита калием приводит к эффекту смачивания первоначально несмачиваемой базальной плоскости графита.

Ключевые слова: высокоориентированный графит, интеркаляция атомами металлов, сканирующая электронная микроскопия, капиллярные явления, краевой угол смачивания.

WETTING BY GALLIUM MICRODROPLETS OF HIGHLY ORIENTED GRAPHITE INTERCALATED BY POTASSIUM ATOMS

Akhmatov Z.A.¹, Sergeev I.N.¹, Khokonov A.Kh.^{1,2,3}, Tlenkopachev M.R.¹

¹Kabardino-Balkarian State University ²Kabardino-Balkarian Scientific Center of the Russian Academy of Sciences ³Institute of Nuclear Research RAS

The influence of graphite intercalation by potassium atoms on the contact angle with gallium microdroplets have been studied. It has been shown that intercalation of graphite with potassium leads to the effect of wetting the initially non-wettable basal plane of graphite.

Keywords: highly oriented graphite, intercalation by metal atoms, scanning electron microscopy, capillary phenomena, contact angle.

Смачивание твердых подложек жидкими легкоплавкими металлами является важной проблемой при соединении разнородных материалов в микро- и наноэлектронике [1]. Для характеристики этого явления используют краевой угол смачивания θ , формирующийся на межфазной границе твердое тело-жидкость-газ. Экспериментальные и теоретические исследования последнего десятилетия показали, что при переходе к микро- и наномасштабам краевой угол смачивания проявляет размерную зависимость [2, 3], обусловленную изменением физических свойств жидкого металла, линейным натяжением на периметре смачивания, а также ростом влияния на θ микроструктуры и гетерогенности поверхности подложки. Как известно, графит плохо смачивается легкоплавкими металлами и их сплавами, что ограничивает возможности его применения в микроэлектронике. Нами проведено исследование возможности модификации графита с целью улучшения его капиллярных свойств за счет интеркаляции атомами щелочных металлов. Для этого была создана установка с реактором для реализации двухзонного метода интеркаляции. Принципиальная схема установки показана на *рис. 1*.



Puc. 1. Схема экспериментальной установки для двухзонной интеркаляции графита атомами металлов:
1 – образец графита; 2 – интеркалируемый металл; 3 – вакуумно-плотная ампула из термостойкого стекла;
4 – огнеупорная кварцевая труба; 5 и 6 – резистивные нагревательные элементы для создания двух зон нагрева;
7 – силовой блок для раздельного питания нагревательных элементов напряжениями U₁ и U₂;
8 – термоизоляция зоны нагрева; 9 – термопары для контроля температуры двух зон нагрева

Фотография ампулы реактора для двухзонной интеркаляции после 40-часового экспонирования приведена на *puc. 2*.



Рис. 2. Фотографии с результатом двухзонной интеркаляции высокоориентированного графита: а – реактор для интеркаляции, в левой части которого размещен образец графита, а в правой – навеска калия; б – поверхность графита после интеркаляции

Двухзонная методика позволяет управлять степенью интеркаляции за счет создания температурного градиента между металлом и интеркалируемым образцом. В результате интеркаляции атомы металла проникают в межслоевые промежутки графита, образуя упорядоченную атомную структуру (*puc. 3*).



Рис. 3. Фрагмент графита, интеркалированного атомами калия (темные шары соответствуют атомам калия, серые – атомам углерода)

На *рис.* 4 показана рентгеновская дифрактограмма интеркалированного графита с использованием линий K_{α} – меди.



Рис. 4. Дифрактограмма образца интеркалированного графита, снятая с использованием K_{α} характеристического излучения меди $\lambda = 1.54$ Å

Методом сканирующей электронной микроскопии исследована структура поверхности и элементный состав высокоориентированного пиролитического графита до и после интеркаляции калием. Предварительно на поверхность интеркалированного графита были высажены микрокапли галлия. Согласно данным электронного микроанализа в приповерхностном слое интеркалированного графита содержится в среднем 4.2 вес. % калия (*puc. 5*).



Рис. 5. Состав поверхности интеркалированного графита по результатам электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа. На врезках: суммарный спектр карты в вес.% (сверху), фрагмент области сканирования (снизу)

На *рис.* 6 показана электронная фотография боковой поверхности интеркалированного графита, иллюстрирующая расслоение вдоль плоскостей (0001).



Рис. 6. Боковая поверхность графита, интеркалированного атомами калия

На электронных микрофотографиях видно, что краевой угол смачивания поверхности интеркалированного графита субмикронными каплями галлия проявляет размерную зависимость – с уменьшением размера капель краевой угол падает (*puc. 7*).



Рис. 7. Микрокапля галлия, смачивающая поверхность графита, интеркалированного атомами калия

Интеркаляция графита приводит к улучшению смачивания его поверхности жидкими металлами за счет уменьшения поверхностной энергии в результате перераспределения электронной плотности от калия к базальной плоскости графита. Так, для капли с диаметром основания d=5.4 мкм краевой угол составляет 85° , а при d=1.43 мкм контактный угол уменьшается до 45° , в то время как для системы чистый графит–галлий наблюдается почти полное несмачивание (контактный угол порядка 140°). Уменьшение поверхностной энергии внешней базальной плоскости происходит в результате перехода части внешних электронов от калия к атомным плоскостям (0001) графита.

Проведено исследование температурной зависимости краевых углов смачивания микролитровыми каплями эвтектического сплава Ga–Sn поверхности высокоориентированного пиролитического графита до и после интеркаляции калием в температурном интервале от комнатной до 350 °C (*puc. 8*).



Рис. 8. Температурная зависимость краевого угла смачивания галлием интеркарилованного графита (кружки) и чистого графита (квадраты)

Обнаружено, что в области температур до T = 300 - 400 K интеркаляция графита калием приводит к уменьшению краевого угла смачивания до 12°. С ростом температуры различие в значениях контактных углов на исследованных подложках уменьшается, и при T > 400 K становится меньше ошибки измерения.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 18-02-01042 а, № 16-29-13011 ofi_m и гранта Фонда содействия инновациям (№ 0038507).

Библиография

1. Zhao Xi., Shuo Xu, Jing Liu. Surface tension of liquid metal: role, mechanism and application // Front. Energy. 2017. V.11. P. 535–567.

2. Гладких Н.Т., Дукаров С.В., Крышталь А.П., Ларин В.И., Сухов В.Н. Капиллярные свойства островковых пленок и малых частиц. Харьков: ХНУ имени В.Н. Каразина, 2015. 212 с.

3. Dukarov S.V., Kryshal O.P., Sukhov V.N. Surface energy and wetting in island films // Wetting and Wettability. Rijeka: InTech. 2015. P. 169–206.

УДК 532.614

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИЗОТЕРМ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ БИНАРНЫХ СИСТЕМ С ШИРОКИМ МИНИМУМОМ

Калажоков З.Х., *Шериева Э.Х., Барагунова К.В., Реуцкая Н.С., Калажоков Х.Х., Мусова Л.С., Жанимова Д.А., Таова Т.М., Хоконов Х.Л.

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

*teuva.ella@mail.ru

Предложена методика аналитического описания экспериментальных изотерм поверхностного натяжения с ишроким минимумом. Показано, что одной из причин появления минимумов на кривых изотерм ПН бинарных систем Tl–Pb и In–Sn является адсорбция атомных группировок Tl₂Pb₃ и In₂Sn₃.

Ключевые слова: изотерма поверхностного натяжения, аддитивный закон, широкий минимум, ассоциаты атомов, адсорбция, молярная поверхность расплава.

ANALYTICAL DESCRIPTION OF EXPERIMENTAL SURFACE TENSION ISOTHERMS OF BINARY SYSTEMS WITH A WIDE MINIMUM

Kalazhokov Z.Kh., Sherieva E.Kh., Baragunova K.V., Reutskaya N.S., Kalazhokov Kh.Kh., Musova L.S., Zhanimova D.A., Taova T.M., Khokonov Kh.L.

Kabardino-Balkarian State University

The method of analytical description of experimental isotherms of surface tension with a wide minimum is proposed. It is shown that adsorption of Tl_2Pb_3 and In_2Sn_3 atomic groups is one of the reasons for the appearance of minima on the isotherm curves of the PN binary systems Tl-Pb and In-Sn.

Keywords: surface tension isotherm, additive law, wide minimum, atom associates, adsorption, molar surface of melt.

Введение

Среди экспериментальных изотерм поверхностного натяжения (ПН) бинарных металлических систем встречаются изотермы ПН с широким минимумом [1]. К ним можно отнести изотермы ПН бинарных систем Tl-Pb и In-Sn [2, 3] (*puc.* 1 и 2).



Рис. 1. К аналитическому описанию изотермы ПН бинарной системы *Tl*−*Pb*: 1 – аддитивная прямая; • – эксперимент [3]; • – расчет по методике [4, 5]





Из *рис. 1* видно, что при T= 673 К на изотерме ПН системе Tl-Pb наблюдается минимум в области $x_c=0,65$ *Pb*. До x_c с увеличением содержания свинца ПН монотонно падает, а при $x > x_c$ ПН возрастает.

На *рис. 2а* представлена экспериментальная изотерма ПН системы *In–Sn* при T = 573 К, ПН которой изменяется примерно так же, как и для системы Tl-Pb. Однако есть отличие: до x_c ПН системы *In–Sn* уменьшается монотонно так же, как и для системы Tl-Pb, образуя минимум на кривой изотермы ПН [2, 3]. После x_c ПН возрастает по аддитивному закону.

Таким образом, обе системы являются сложными. ПН изменяется с составом, образуя широкий минимум. Изменение ПН в этих системах авторы работ [2, 3] связывают с адсорбцией добавляемых (вторых) компонентов. Однако они не рассматривают причину и возможность образования минимумов, которые наблюдаются на изотермах ПН бинарных систем. Как показано в [6] одной из причин появления минимума на кривой изотермы ПН может быть склонность компонентов бинарной системы A-B образовать группировки (ассоциаций) атомов (A_iB_j , i, j=1, 2, 3 и т.д.) типа AB, A_2B , AB_2 и т.п. [6] и влияние их на ПН расплавов системы. Эти образования A_iB_j не являются химическими соединениями. Энергии связи атомов в таких образованиях не такие высокие, как в молекулах химических соединений типа A_nB_m . Тем не менее они могут, хотя и не очень сильно, повлиять на ПН расплавов бинарных систем. В [6] такой вопрос был рассмотрен теоретически. Представляет определенный интерес практическое определение поведения ассоциатов типа A_iB_j в расплавах и степени влияния их на ПН расплавов.

Методика решения задачи

Для определения поведения ассоциатов A_iB_j в расплавах и степени их влияния на ПН расплавов будем полагать, что A_iB_j являются такими же структурными единицами в расплавах, что и основные компоненты A и B [5]. Также будем считать, что они ведут себя в расплавах, как и молекулы химических соединений A_nB_m . Тогда можем воспользоваться методикой, предложенной в [5]. Однако здесь возникает некоторая трудность, связанная с определением атомного состава A_iB_j , то есть с определением значений *i* и *j*. Нам кажется, что здесь можно предложить способ определения состава A_iB_j , который заключается в определении координаты точки M, соответствующей минимуму на кривой изотермы ПН (*puc. 1a*), то есть значений σ_c и x_c .

Методика определения значений σ_c и x_c

Как видно из *рис.* 1*a*, определение значения σ_c – минимального значения ПН – на изотерме ПН не представляет труда, и оно находится *(рис. 1a)* достаточно легко и точно – путем проведения горизонтальной касательной *MN* к нижней части кривой изотермы ПН. Однако для систем типа *Tl*–*Pb* по минимуму ПН на кривой изотермы ПН значение x_c удается определить только приближенно,

грубо. Тем не менее, определив x_c в первом приближении по минимуму, как описано выше, на графике изотермы ПН наносили точку M с координатами σ_c и x_c , то есть точку $M(\sigma_c, x_c)$.

Определение положения точки M дает возможность разделить рассматриваемую систему A-B на составляющие вторичные [5]: $A-A_{1-x}B_x$ и $A_{1-x}B_x-B$. К вторичным системам применили методики, предложенные в [4, 5], и строили прямые [4]:

$$y(x) = \frac{(1-x)x}{\Delta\sigma(x)} = \frac{1}{\beta(F-1)} + \frac{1}{\beta}x$$
(2)

для каждой вторичной системы. Здесь

$$\Delta \sigma(x) = \sigma(x) - \sigma_A (1 - x) - \sigma_B x .$$
(3)

По пересечению прямых (2) вторичных систем находили значение x_c . При получении удовлетворительного соответствия данных экспериментов [2, 3] по y(x) с прямой (2), с использованием последних по методике [4], находили значения параметров β и F для вторичных систем (*таблица*). В противном случае (при недостаточно точном соответствии экспериментальных точек y(x) прямой (2)), варьируя значение x_c около первоначального его значения, добивались наилучшего соответствия экспериментальных значений y(x), найденных по методикам [4, 5, 7], прямым (2). Найденные по такой методике значения x_c позволяли определить значения β и F (*таблица*), которые использовались для дальнейших расчетов поверхностных характеристик бинарных систем *In–Sn* и *Tl–Pb*.

Таблица

Значения β и *F* для вторичных систем бинарных систем *Tl*–*Pb* при T = 673 К и *In*–*Sn* при T = 773 К

Система	β	F
$Tl-Tl_iPb_j$	-41,0	2.32
Tl_iPb_j-Pb	26,7	0,58
In–In _i Sn _j	-	1,0
In_iSn_j -Sn	-500,0	0,98

Все расчеты характеристик систем нами проводились в приведенной системе концентраций x', а затем результаты были пересчитаны в нормальную систему координат по формулам:

$$x' = \frac{x}{x_c} \quad ; \tag{4}$$

$$x' = \frac{x - x_c}{1 - x_c}.$$
(5)

Расчет ПН расплавов бинарных систем In-Sn и Tl-Pb

Имея значения σ_A , σ_B , а также β и F вторичных систем бинарных систем *In–Sn* и *Tl–Pb*, нами были рассчитаны значения ПН для некоторых составов расплавов систем *In–Sn* и *Tl–Pb*. Результаты представлены на графиках *puc. 1* и 2 (светлые точки). Как видно из *puc. 1* и 2, согласие расчетных ПН с экспериментальными вполне удовлетворительное, что говорит о правомочности сделанных нами предположений.

Расчет адсорбции ассоциатов атомов A_iB_j в бинарных системах In-Sn и Tl-Pb

Для расчетов адсорбций образующихся группировок (ассоциатов или кластеров A_iB_j) частиц во вторичных системах бинарных систем *In–Sn* и *Tl–Pb* нами использовано известное выражение [7]:

$$\Gamma_B^N(x) = \frac{1}{\omega(x)} \frac{(F-1)(1-x)x}{1+(F-1)x}.$$
(6)

Здесь $\omega(x)$ – определяемая из эксперимента молярная поверхность расплава в зависимости от состава. При расчетах $\Gamma(x)$ нами использованы значения *F*, приведенные в *таблице*.

Результаты наших расчетов адсорбций $\Gamma(x)$ ассоциатов A_iB_i атомов представлены на *рис. 3*.



Рис. 3. Адсорбция группировок частиц A_iB_j на поверхности расплавов: *а)* система *Tl*–*Pb* при T = 673 K; *б)* система *In*–*Sn* при T = 773 K

Левая часть кривой изотермы адсорбции 1 показывает адсорбцию группировок атомов A_iB_j на поверхности расплавов, а правая часть кривой 1 – адсорбцию свинца или олова. В последнем случае (кривые 2) на поверхности расплавов адсорбируются опять ассоциаты A_iB_i .

Итак, как видно из *рис.* 3, образующиеся в системах In—Sn и Tl—Pb ассоциаты атомов типа A_jB_k адсорбируются на поверхностях расплавов положительно, что и приводит к дополнительному уменьшению ПН расплавов, а следовательно, основное уменьшение ПН расплавов систем связаны с адсорбцией свинца или олова на поверхности расплава.

По найденным значениям точек x_c нами установлены составы образующихся группировок атомов: для системы Tl-Pb ассоциат A_iB_i состоит из двух атомов талия и трех атомов свинца Tl_2Pb_3 , а для системы In-Sn ассоциат состоит из двух атомов индия и трех атомов олова In_2Sn_3 .

Заключение

Для аналитического описания экспериментальных изотерм ПН бинарных систем с пологим минимумом можно применить уравнение (1). При этом рассматриваемую систему следует разбить на составляющие вторичные, и к каждой вторичной системе можно применить уравнение (1) по методикам [4, 5].

Одной из причин появления минимумов на изотермах ПН In-Sn и Tl-Pb является положительная адсорбция группировок атомов Tl_2Pb_3 и In_2Sn_3 , образующихся в системах In-Sn и Tl-Pb.

Библиография

1. Попель С.И. Поверхностные явления в расплавах. М.: Металлургия, 1994. 432 с.

2. Ковальчук В.Ф., Кузнецов В.А. Поверхностное натяжение сплавов индий–олово и талий–свинец // Поверхностные явления в расплавах. Киев: Наукова думка, 1968. С. 187–191.

3. Дадашев Р.К. Термодинамика поверхностных явлений. М: ФИЗМАТЛИТ, 2007. 280 с.

4. Калажоков З.Х., Калажоков З.Х., Калажоков Х.Х., Карамурзов Б.С., Хоконов Х.Б. Уравнение изотермы поверхностного натяжения бинарных сплавов металлических систем // Вестник Казанского технологического университета. 2014. № 21. С. 104–107.

5. Шериева Э.Х., Калажоков З.Х. Калажоков Х.Х., Хоконов Х.Б. Адсорбция молекул Mn₅Si₃ и MnSi на поверхности бинарной системы Mn–Si // Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы: тр. 7 Межд. симп. 2017. С. 65–67.

6. Хоконов Х.Б., Задумкин С.Н., Карамурзов Б.С. Влияние ближней упорядоченности на поверхностное натяжение бинарных металлических систем // Физическая химия поверхности расплавов. Тбилиси: МЕЦНИЕРЕБА, 1977. С. 38–44.

7. Калажоков З.Х., Зихова К.В., Калажоков Заур Х., Калажоков Х.Х., Таова Т.М. Расчет поверхностного натяжения расплавов многокомпонентных металлических систем // ТВТ. 2012. № 3. С. 469–472.

УДК 744.72

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДОВ МАТЕМАТИЧЕСКОГО ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА ПРИ ИЗУЧЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Дадашев Р.Х.^{1,2}, *Кутуев Р.А.¹, Дадашева З.И.^{1,2}, Талхигова Х.С.^{1,2}, Дадашев М.Н.²

¹Чеченский государственный университет ²Академия наук Чеченской Республики

*kra-07@mail.ru

В работе методами математического планирования эксперимента исследована концентрационная зависимость поверхностного натяжения (ПН) четырехкомпонентных систем индий-оловосвинец-висмут и индий-свинец-висмут-галлий. Основной акцент при этом сделан на изучение целесообразности использования методов планирования эксперимента при исследовании концентрационной зависимости ПН многокомпонентных систем. Для определения коэффициентов полинома, а также для проверки выбранной модели на адекватность использованы экспериментальные данные по ПН двойных, тройных и четырехкомпонентных расплавов, полученные авторами ранее. На основании анализа изотерм ПН боковых двойных систем в работе показано, что для описания зависимости ПН от состава в четверной системе индий-олово-свинец-висмут достаточна модель третьего порядка, в то время как для описания, изотермической поверхности ПН четверной системы индий-свинец-висмут-галлий необходима модель четвертого порядка. В работе в виде таблицы представлены вычисленные значения коэффициентов полинома, которые позволяют найти значение ПН четырехкомпонентных расплавов любого состава.

Ключевые слова: концентрационная зависимость поверхностного натяжения четырехкомпонентных систем; полином; метод симплекс-решеточных планов.

FEATURES OF APPLICATION OF METHODS OF MATHEMATICAL PLANNING OF AN EXPERIMENT IN STUDYING THE CONCENTRATION DEPENDENCE OF SURFACE TENSION OF FOUR-COMPONENT SYSTEMS

Dadashev R.Kh.^{1,2}, Kutuev R.A.¹, Dadasheva Z.I.^{1,2}, Talkhigova H.S.^{1,2}, Dadashev M.N.²

¹Chechen State University ²Academy of Sciences of the Chechen Republic

In the work, the concentration dependence of the surface tension (PN) of the four-component systems indium-tin-lead-bismuth and indium-lead-bismuth-gallium is studied by the methods of mathematical planning of the experiment. The main emphasis was placed on the study of the appropriateness of using the experimental design methods when studying the concentration dependence of PN of multicomponent systems. To determine the coefficients of the polynomial, as well as to verify the selected model for adequacy, we used the experimental data on the ST of double, triple, and four-component melts obtained by the authors earlier. Based on the analysis of the PN isotherms of the lateral binary systems, it was shown that a third-order model is sufficient to describe the dependence of PN on the composition in the indium-tin-lead-bismuth quaternary system, while the description of the isothermal surface of the PN of the indium-lead quaternary system is sufficient bismuth-gallium requires a fourth-order model. In the work in the form of a table the calculated values of the polynomial coefficients are presented, which allow finding the PN value of fourcomponent melts of any composition. **Keywords:** concentration dependence of the surface tension of four-component systems; polynomial; method of simplex–lattice plans.

Экспериментальное изучение концентрационной зависимости поверхностного натяжения (ПН) многокомпонентных металлических расплавов сопряжено с затратами в большом объеме высококвалифицированного труда. Поэтому в последние годы уделяется большое внимание разработке теоретических и полуэмпирических уравнений изотерм поверхностного натяжения двойных и многокомпонентных систем [1–3]. Однако, несмотря на определенные успехи, разработка теории поверхностных явлений в многокомпонентных системах находится в начальной стадии. В связи с этим экспериментальное изучение ПН, а следовательно, разработка эффективных методов исследования поверхностных свойств многокомпонентных систем представляет большой научный и практический интерес.

Необходимо отметить, что для изучения ПН многокомпонентных систем были разработаны новые приборы и высокоэффективные методики [4–6], которые позволяют многократно повысить эффективность и производительность экспериментальных измерений, то есть сократить время проведения эксперимента при сохранении достигнутой точности. Однако, как показали дальнейшие исследования, с увеличением числа компонентов по геометрической прогрессии возрастает объем экспериментальных измерений, что диктует необходимость использования новых, нестандартных походов.

В связи с этим в работе с использованием методов математического планирования эксперимента, в частности симплекс-решеточных планов, исследована концентрационная зависимость ПН четырехкомпонентных систем индий–олово–свинец–висмут и индий–свинец–висмут–галлий.

Следует отметить, что выбор именно этих четверных систем в качестве объектов исследования связан с тем, что изотермы ПН боковых двойных систем In–Sn, Ga–Bi, Ga–Pb имели сложный характер. Поэтому и концентрационные зависимости ПН исследуемых систем должны были характеризоваться сложными кривыми. С другой стороны, эти системы существенно отличаются друг от друга по степени сложности функциональной зависимости ПН от состава. Если в системе индий–олово– свинец–висмут изотермы ПН близки к идеальным, то вторая система характеризуется сложной изотермической поверхностью ПН. Эти отличительные особенности диктуют необходимость использования в этих системах моделей разного порядка. При выборе этих систем в качестве объектов исследования мы исходили из того, что сравнительный анализ полученных результатов позволит сделать обобщающие выводы относительно эффективности использования методов планирования эксперимента при изучении четырехкомпонентных систем.

Как будет показано далее, для вычисления коэффициентов полинома необходимы значения ПН четырехкомпонентных расплавов строго определенного состава. Для этих целей нами использованы полученные ранее [6–8] экспериментальные данные по ПН как четырехкомпонентных, так и боковых двойных и тройных систем. При этом в работе основной акцент мы делали на определении эффективности, а следовательно, целесообразности использования методов планирования эксперимента при изучении концентрационной зависимости ПН четырехкомпонентных систем.

Для определения концентрационной зависимости ПН многокомпонентных систем в основном применяется метод симплексных решеток [9, 10], который основан на использовании функциональной зависимости изучаемого свойства (ПН в нашем случае) от состава расплава.

В общем случае при построении математической модели «состав – свойство» используется каноническая форма полинома степени n [9, 10]:

$$y = \sum_{i=1}^{g} \beta_{i} x_{i} + \sum_{m=2}^{n} \left\{ \sum_{i,j=1}^{g} \beta_{ij}^{m} x_{i} x_{j} (x_{i} - x_{j})^{m-2} \right\} + \sum_{m=3}^{n} \left\{ \sum_{1 \le i \le i_{2} \dots i_{m} \le g}^{g} \beta_{s} x_{i1}^{s_{1}} x_{i2}^{s_{2}} \dots x_{im}^{s_{m}} \right\},$$
(1)

где β_{ij} – коэффициенты полинома, значения которых определяются из экспериментальных данных; x_i – молярные доли компонентов, g – число компонентов.

Модели различных порядков, а также уравнения для вычисления коэффициентов полинома приведены в работе [11]. При этом открытым остается вопрос о точности предсказания предложенной моделью концентрационной зависимости ПН в изучаемых системах. Для решения этой проблемы

полученную модель проверяют на адекватность. Для этого необходимо измерить ПН нескольких расплавов, в которых предполагаются максимальные отклонения предсказанных значений ПН от истинных. Если предложенный полином недостаточно точно описывает истинную зависимость ПН от состава, то необходимо перейти к модели более высокого порядка.

По результатам исследований ПН многокомпонентных систем автором [12] показано, что оптимальным полиномом для описания концентрационной зависимости ПН многокомпонентной системы является тот, который с необходимой точностью описывает изотермы ПН боковых двойных расплавов. Следует отметить, что этот вывод подтверждается результатом теоретического прогноза ПН многокомпонентных систем по свойствам боковых двойных расплавов. В работе [7] нами на основании проведенных расчетов было показано, что концентрационная зависимость ПН многокомпонентных систем, к которым относятся и исследуемые четырехкомпонентные, не содержит качественно новых особенностей, не предсказуемых изотермами ПН боковых двойных расплавов.

Сделанный вывод имеет большое практическое значение, так как позволяет по свойствам боковых двойных систем, без трудоёмких экспериментов, выбрать оптимальную модель для описания концентрационной зависимости ПН многокомпонентной системы.

В системе индий–олово–свинец–висмут боковая двойная система индий–олово характеризуется наличием пологого минимума в области средних составов на изотерме поверхностного натяжения. Для остальных боковых двойных систем данной четверной системы характерны гладкие изотермы поверхностного натяжения [13]. Минимумом на изотерме ПН системы индий–олово обусловлено наличие «впадины» и на изотермических поверхностях ПН тройных систем In–Sn–Bi и In–Sn–Pb [6, 14]. Однако по мере увеличения содержания третьего компонента (свинца или висмута) этот минимум сглаживается. Гладкими поверхностями передается зависимость ПН от состава в тройных системах Sn–Pb–Bi [15], In–Pl–Bi [16]. Расчеты показали, что зависимость ПН от состава в бинарных и тройных системах, составляющих четверную, с достаточной точностью описывается полиномом третьей степени. Поэтому эта модель выбрана нами для исследуемой четверной системы.



Рис. 1. Изотермы ПН в системе индий–олово–свинец–висмут: сплошная линия – экспериментальные данные; штрихованная линия – значения ПН, полученные из полинома

Как отмечено выше, для анализа и проверки адекватности уравнения регрессий необходимы экспериментальные данные о ПН четырехкомпонентных сплавов. С этой целью нами использованы полученные в [8] экспериментальные данные по температурной зависимости ПН девяти четырехкомпонентных расплавов, составы которых лежат на лучевом сечении, выходящем из вершины тетраэдра, соответствующей висмуту. Полученные экспериментальные изотермы и вычисленные по полученному полиному значения ПН приведены на *рис. 1.* Необходимые для расчетов значения коэффициентов уравнения регрессии при 623 К и 773 К, а также экспериментальные данные по ПН чистых металлов и сплавов, использованные для определения этих коэффициентов, представлены в *табл. 1.*

Таблица 1

	Состав в і	иол. доля	ĸ		$\sigma_{_{ijk}}$		eta_{ijk}			
X _{In}	X_{Sn}	X_{Pb}	X_{Bi}		623 K	773 K		623 K	773 K	
1	0	0	0	σ_1	545	531	β_1	545	531	
0	1	0	0	$\sigma_{_2}$	535	524	β_2	535	524	
0	0	1	0	$\sigma_{_3}$	438	426	β_3	438	426	
0	0	0	1	$\sigma_{_4}$	374	365	β_4	374	365	
0,66	0,33	0	0	$\sigma_{\scriptscriptstyle 112}$	532	525	β_{12}	-41	-23	
0,33	0,66	0	0	$\sigma_{\scriptscriptstyle 122}$ 530		520	γ_{12}	-9	-23	
0,66	0	0,33	0	$\sigma_{\scriptscriptstyle 113}$	$\sigma_{_{113}}$ 476		β_{13}	-115	-88	
0,33	0	0,66	0	$\sigma_{_{133}}$	456	448	γ_{13}	-106	-88	
0,66	0	0	0,33	$\sigma_{_{144}}$	428	418	$eta_{_{14}}$	-227	-221	
0,33	0	0	0,66	$\sigma_{\scriptscriptstyle 144}$	390	380	${\gamma}_{14}$	-128	-117	
0	0,66	0,33	0	$\sigma_{\scriptscriptstyle 223}$	σ ₂₂₃ 475		β_{23}	-104	-83	
0	0,33	0,66	0	$\sigma_{_{233}}$	σ ₂₃₃ 452		γ_{23}	-63	-38	
0	0,66	0	0,33	$\sigma_{_{234}}$	418	413	$eta_{_{24}}$	-227	-216	
0	0,33	0	0,66	$\sigma_{_{244}}$	390	380	γ_{24}	-173	-135	
0	0	0,66	0,33	$\sigma_{_{334}}$	410	395	β_{34}	-32	-45	
0	0	0,33	0,66	$\sigma_{_{344}}$	388	376	γ_{34}	5	-9	
0,33	0,33	0,33	0	$\sigma_{_{123}}$	478	470	β_{123}	20	-59	
0,33	0	0,33	0,33	$\sigma_{_{134}}$	420	408	$eta_{_{134}}$	247	-828	
0,33	0,33	0	0,33	$\sigma_{_{124}}$	430	420	$eta_{ ext{124}}$	9	943	
0	0,33	0,33	0,33	σ ₂₃₄ 416		404	eta_{234} 195		106	

Коэффициенты полинома третьего порядка для описания концентрационной зависимости ПН (*мДж* / *м*²) расплавов четырехкомпонентной системы In–Sn–Pb–Bi

Наличие особенности на изотермах ПН двойной системы индий–олово предполагает повышение требования к проверке полученного уравнения на адекватность. В связи с этим наряду с соответствующими данными по боковым двойным и тройным расплавам нами были использованы экспериментальные данные по ПН расплавов, составы которых лежат по лучевому сечению (In : Sn : Pb = 1:1:1). Сравнение экспериментальных и вычисленных по полученным полиномам изотерм ПН (*puc. 1*) показало, что в пределах погрешности измерений экспериментально определенные и определенные из полинома значения концентрационной зависимости ПН в четырехкомпонентной системе индий–олово–свинец–висмут совпадают. Таким образом, модель третьего порядка с достаточной точностью и надежностью отражает реальную концентрационную зависимость ПН в обсуждаемой четверной системе.

В системе индий–свинец–висмут–галлий изотермы ПН боковой двойной системы свинец–галлий характеризуются наличием экстремума в виде пологого минимума в области средних составов [5]. Сложными были представлены, согласно литературным данным, и изотермы ПН двойной системы галлий– висмут. Однако, как показали наши исследования, концентрационная зависимость ПН этой системы передается гладкой кривой [17]. Изотермы ПН остальных двойных систем (In–Pb, In–Bi, Pb–Bi, In–Ga), составляющие исследуемую четырехкомпонентную систему, характеризуются гладкими кривыми [13].

Минимум на изотермах двойной системы Ga–Pb существенно усложняет рельеф изотермических поверхностей ПН тройных систем Ga–Pb–In, Ga–Pb–Bi, составляющих четырехкомпонентную систему. Вычисления коэффициентов полинома и анализ уравнения регрессии для боковых систем показал, что оптимальной для описания концентрационной зависимости ПН боковых систем является модель четвертого порядка. Поэтому для исследования концентрационной зависимости ПН четверной системы выбрана эта модель. Для построения модели четвертого порядка необходимы экспериментальные данные по ПН расплавов 35 различных составов [11]. Экспериментальные данные по ПН этих расплавов при различных температурах, а также значения коэффициентов полинома приведены в *табл. 2*.

Таблица 2

X_{ijkl}				$\sigma_{_{ijkl}}$				β_{ijkl}				
X _{Ga}	X _{Bi}	X_{Pb}	X_{In}	973 K	1023 K	1073 K	1123 K		973 K	1023 <i>K</i>	1073 K	1123 <i>K</i>
1	0	0	0	639	627	613	605	β_1	639	627	613	605
0	1	0	0	340	320	312	308	β_2	340	320	312	308
0	0	1	0	400	401	396	394	β_3	400	401	396	394
0	0	0	0	520	520	504	500	β_4	520	520	504	500
0,5	0,5	0	0	348	339	330	320	β_{12}	-566	-538	-530	-546
0,5	0	0	0,5	577	569	560	548	β_{14}	-10	-18	6	-18
0,5	0	0,5	0	368	327	282	270	β_{13}	-606	-748	-890	-918
0	0,5	0,5	0	370	365	364	353	β_{23}	0	18	40	8
0	0,5	0	0,5	371	370	352	352	β_{24}	-36	-200	-224	-208
0	0	0,5	0,5	450	447	440	438	β_{34}	-40	-54	-40	-36
0,75	0,25	0	0	367	356	353	344	β_{12}	-620	-637	-610	-616
0,75	0	0	0,25	595	584	590	587	β_{14}	-8	56	40	82
0,75	0	0,25	0	346	311	283	274	β_{13}	-840	-688	-1154	-1122
0,25	0,75	0	0	335	322	317	311	δ_{12}	-690	-717	-600	-568
0,25	0	0	0,75	537	530	528	519	$\delta_{_{14}}$	-248	-173	-13	82
0,25	0	0,75	0	384	327	391	379	δ_{13}	-872	-1168	-13	-18
0	0,75	0	0,25	340	339	331	328	Y 24	-26,6	69,3	37	16
0	0,25	0	0,75	435	426	420	421	δ_{24}	37,3	0	202	202
0	0	0,25	0,75	479	474	470	463	δ_{34}	-32	-274	-160	-186
0	0	0,75	0,25	423	401	400	400	γ_{34}	21,3	-72	-85	-53,3
0	0,25	0,75	0	383	381	376	371	$\delta_{_{23}}$	-42	34,6	-42	32
0	0,75	0,25	0	357	350	343	337	γ_{23}	21,3	50,6	48	48
0,5	0,25	0	0,25	498	475	452	443	β_{1124}	5114,6	3498	1802	1797
0,5	0	0,25	0,25	506	479	458	425	β_{1134}	5568	4349	5583	3530
0,5	0,25	0,25	0	438	421	403	382	β_{1123}	11792	11997	13674	12864
0,25	0,5	0	0,25	407	396	387	379	β_{1224}	-381,3	-658	-136	-152
0,25	0,25	0	0,5	476	471	468	459	β_{1244}	61,3	1165	2114	1991
0,25	0	0,25	0,5	500	487	471	452	β_{1324}	-98,6	-240	-557	-584
0,25	0	0,5	0,25	441	423	416	407	$\beta_{_{1334}}$	-1917,3	-89	-1096	-45,3
0,25	0,25	0,5	0	362	338	315	301	β_{1233}	-4648	-4445	-7250	-7037
0,25	0,5	0,25	0	372	361	352	340	β_{1223}	-1266,6	-1242	-328	-77
0	0,5	0,25	0,25	392	386	379	372	β_{2234}	1834,6	1213	1322	1269
0	0,25	0,25	0	420	416	411	407	β_{2344}	-32	7,9	181	282
0	0,25	0,5	0,25	400	395	389	382	β_{2334}	-581,3	-149	-320	-528
0,25	0,25	0,25	0,25	433	413	400	398	β_{1234}	-2805,3	-4490	-3210	416

Коэффициенты полинома четвертого порядка для описания концентрационной зависимости ПН (*мДж/м*²) расплавов In–Pb–Bi–Ga

Для анализа полученного уравнения на адекватность измерено поверхностное натяжение пяти сплавов четверной системы индий–свинец–висмут–галлий. С учетом сложности концентрационной зависимости ПН в исследуемой системе проверочные сплавы выбирались так, чтобы их составы были распределены равномерно по всему тетраэдру концентраций. Сравнение экспериментальных значений ПН и вычисленных в этих точках показывает, что выбранная модель адекватно (расхождения не превышают 1%) описывает зависимость ПН от состава в исследуемой четверной системе.

Изотермы поверхностного натяжения двойной системы свинец–галлий характеризуются пологим минимумом в области средних составов. Так же как и в четверной системе In–Sn–Pb–Bi, на изотермических поверхностях ПН этот минимум проявляется в виде «впадины». С увеличением содержания третьего или четвертого компонента глубина «впадины» уменьшается, и при определенной суммарной концентрации этих компонентов изотермическая поверхность ПН сглаживается.

Не останавливаясь подробно на особенностях концентрационной зависимости ПН исследуемой четверной системы, отметим, что модель четвертого порядка с достаточной точностью и надежностью описывает особенности изотермической поверхности ПН в обсуждаемой четверной системе.

Заключение

Таким образом, на основании проведенных исследований и полученных результатов можно сделать следующие выводы:

 использование симплекс-решеточных планов при исследовании концентрационной зависимости ПН позволяет значительно сократить число экспериментальных измерений при сохранении достигнутой точности;

 – эффективность использования этих методов значительно повышается с увеличением числа компонентов;

 при изучении концентрационной зависимости ПН многокомпонентных систем (когда число компонентов более трех) эффективность использования симплекс-решёточных планов возрастает многократно.

Библиография

1. Калажоков З.Х., Зихова К.В., Калажоков З.Х., Калажоков Х.Х., Таова Т.М. Расчет изотерм поверхностного натяжения расплавов многокомпонентных металлических систем // Теплофизика высоких температур. 2012. Т. 50, № 3. С. 469–472.

2. Дадашев Р.Х. Прогнозирование физико-химических свойств многокомпонентных металлических расплавов // Расплавы. 1994. № 6. С. 72–84.

3. Dadashev R. Kutuev R., Elimkhanov Dj. Analytical description of concentration dependence of surface tension multicomponent systems // Journal of Physics: Conference Series. 2008. V. 98. P. 062029.

4. Хоконов Х.Б., Алчагиров Б.Б., Задумкин С.Н. Комбинированный прибор для измерения поверхностного натяжения, работы выхода электрона и плотности жидких металлов и сплавов // К изучению поверхностных явлений в металлических расплавах. Орджоникидзе: СОГУ, С. 31–37.

5. Алчагиров Б.Б., Дадашев Р.Х. Метод большой капли для определения плотности и поверхностного натяжения металлов и сплавов. Нальчик: КБГУ, 2000. 260 с.

6. Dadacshev R. Thermodynamics of surface phenomena. Cambridge international science publishing, 2008. 281 p.

7. Дадашев Р.Х., Кутуев Р.А. Термодинамические параметры поверхностного слоя четырехкомпонентных систем: индий–олово–свинец–висмут и индий–свинец–висмут–галлий // Материалы Всерос. конф. Грозный: ЧАН, 2003. С. 96–105.

8. Dadashev R., Kutuev R., Elimkhanov Dj. Concentration dependence of surface properties and molar volume of multicomponent systems indium-tin-lead-bismuth // Материалы межд. конф. ЛАМ 13. Екатеринбург: УФУ, 2007. С. 56–59.

9. Чемлева Т.А., Микешина Н.Г. Применение симплекс-решетчатого планирования при исследовании диаграмм состав – свойство // Новые идеи в планировании эксперимента. М.: Наука, 1969. С. 194–206. 10. Зедгенидзе И.Г., Новик Ф.С., Чемлева Т.А. Планирование многокомпонентных систем // Применение математических методов для исследования многокомпонентных систем. М.: Металлургия, 1974. С. 3–11.

11. Зедгенидзе И.Г. Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем. М.: Наука, 1976. 270 с.

12. Гойтемиров Р.У. Исследование поверхностных свойств многокомпонентных систем с применением математического планирования эксперимента: дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Грозный: ЧИГУ, 1987. 180 с.

13. Ниженко В.И., Флока Л.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1981. 208 с.

14. Dadashev R, Ibragimov K, Kutuev R, Shapiev S. Surface tension and adsorption in indium–tin–lead and indium–tin–gallium metals // 4 Int. Conf. High temperature Capillarity HTC-2004. Sanremo, Italy. 2004. P. 15–17.

15. Офицеров А.А. Поверхностное натяжение тройных металлических растворов: дис. ... канд. техн. наук. М., 1967. 174 с.

16. Ибрагимов Х.И., Сагов Б.Б. Исследование поверхностного натяжения и мольных объемов жидких сплавов Pb–Bi–In //Физика межфазных явлений. Нальчик: КБГУ, 1976. С. 41–47.

17. Дадашев Р.Х., Кутуев Р.А., Ибрагимов Х.И., Жансаев А.А. Поверхностные свойства расплавов индий–таллий, олово–таллий и галлий–висмут // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: тез. докл. IX Всероссийской конференции. Екатеринбург: УГУ, 1998. Т. 2. С. 47.

АНИЗОТРОПИЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ И РАБОТЫ ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНА ІВ-МЕТАЛЛОВ

*Шебзухова И.Г¹., Арефьева Л.П.²

¹Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова ²Донской государственный технический университет

*irina.shebzukhova@mail.ru

На базе модифицированной электронно-статистической теории Френкеля – Гамбоша – Задумкина получены выражения для поляризационного и дисперсионного вкладов в поверхностную энергию. Проведена оценка анизотропии поверхностной энергии IB-металлов с учетом указанных вкладов. На основе полученных значений поверхностной энергии рассчитана работа выхода электрона плотноупакованных граней меди, серебра и золота. Построены зависимости поверхностной энергии и работы выхода электрона от ретикулярной плотности граней.

Ключевые слова: поверхностная энергия, работа выхода электрона, медь, серебро, золото.

ANISOTROPY OF SURFACE ENERGY AND WORK FUNCTION OF THE IB-METAL

Shebzukhova I.G.¹, Aref'eva L.P.²

¹Kabardino-Balkarian State University ²Don State Technical University

Based on the modified electronic-statistical theory of Frenkel – Gambosh – Zadumkin, expressions for the polarization and dispersion contributions to surface energy are obtained. The anisotropy of the surface energy of IB-metals was estimated taking into account the indicated contributions. Using the obtained surface energy values, the electron work function of the close-packed faces of copper, silver and gold is calculated. The dependences of surface energy and electron work function on the reticular density of faces are constructed.

Keywords: surface energy, electron work function, copper, silver, gold.

Введение

Одной из важнейших характеристик, определяющих качество, надежность и долговечность материалов, является поверхностная энергия. Поверхностная энергия играет ведущую роль в таких процессах, как зарождение и рост новой фазы, адсорбция, сегрегация, адгезия, коррозия и других. Однако экспериментальное исследование поверхностной энергии твердых металлов является сложным и трудоемким процессом. Методы измерения поверхностной энергии твердых тел имеют ряд серьезных ограничений как по интервалу рабочих температур, так и по свойствам материалов [1]. Работа выхода электрона определяет эмиссионные и адсорбционные свойства металла. Ее связь с другими характеристиками поверхности металлов является центральным вопросом нескольких отраслей науки, в частности электрохимии, эмиссионной электроники и физики межфазных явлений [2–4]. На сегодняшний день существуют достаточно точные методы определения работы выхода либо контактной раз-
ницы потенциалов, которые применяются при определении качества поверхности на этапах производства детали или после эксплуатации [3–7].

Первым эмпирическую связь между величинами работы выхода электрона и поверхностной энергией граней обнаружил Г.Н. Шуппе [8]. В дальнейшем также развивались методы расчета работы выхода электрона и поверхностной энергии металлов и сплавов, влияния на них температуры, внешней среды, адсорбции, состава сплава [9–12].

В данной работе ставилась цель – оценить анизотропию поверхностной энергии и работы выхода электрона с учетом поляризации поверхностных ионов в поле полубесконечного кристалла и дисперсионного взаимодействия s-сфер при заданной температуре.

Поверхностная энергия граней кристаллов ІВ-металлов

Известно, что металл состоит из положительно заряженных ионов, находящихся в узлах решетки и погруженных в электронную жидкость. Физическая поверхность проводится так, чтобы ионы металла полностью принадлежали внутренней области кристаллической решетки. Поверхностную энергию кристаллической грани при заданной температуре с учетом дисперсионного и поляризационного взаимодействия атомов в поверхностном слое записываем в виде:

$$f_{\omega}^{(T)}(hkl) = f_{\omega}^{(T=0)}(hkl) + f_{\omega}^{g}(hkl) + f_{\omega}^{p}(hkl) + \Delta f_{\omega}^{(T)}(hkl).$$
(1)

Здесь поверхностная энергия грани при 0 К [11]:

$$f_{\omega}^{(T=0)}(hkl) \approx \frac{1}{5} \left| W(r_0) | n(hkl) \sum_{j=0} \left[1 + \frac{\delta(hkl)(2j+1)}{2bs\lambda} \right]^{-6};$$
⁽²⁾

температурный вклад в поверхностную энергию грани:

$$\Delta f_{\omega}^{(T)}(hkl) = T \, \frac{df_{\omega}(hkl)}{dT},\tag{3}$$

где $|W(r_0)|$ – энергия связи кристаллической решетки в равновесии рассчитывается как сумма теплоты сублимации металла и энергии ионизации атома (на один атом); n(hkl) – плотность частиц на грани (hkl); $\delta(hkl)$ – межплоскостное расстояние; λ – параметр, учитывающий обменное взаимодействие; $s = 0.824(3.21/V_F)^{\frac{1}{4}}$ – линейный параметр, приводящий уравнение Томаса – Ферми к безразмерному виду; $V_F = 2,607 \cdot 10^3 (zD/A)^{\frac{2}{3}}$ – энергия Ферми; A – атомный вес элемента; j – номер атомного слоя; z – число свободных электронов на атом; D – плотность металла.

Дисперсионная и поляризационная поправки к поверхностной энергии граней кристаллов IB-металлов получены нами в виде:

$$f_{\omega}^{g}(hkl) \cong 12.115 \frac{\hbar (z/\gamma)^{1/2}}{R^{7/2}} \left(1 - \frac{r + x_{r}}{R}\right)^{-2} f\left(\frac{A}{Nd}\right)^{2/3} n(hkl);$$
(4)

$$f_{\omega}^{p}(hkl) = -18\alpha \left(\frac{V_{F}(1-\chi(0))}{sb\lambda}\right)^{2} n(hkl) \sum_{j=0}^{\infty} \left(1-\frac{\beta_{j}}{b}\right)^{-14}.$$
(5)

Здесь $\gamma = m^* / m$ (m^* – эффективная масса электрона); R – радиус s-сферы; x_{Γ} – координата граница Гиббса; r – радиус иона; α – поляризуемость атома металла, $\chi(0) = 3/5$; β_j – безразмерная координата плоскости.

Учитывая зависимость всех величин в (1) от температуры, получим формулу [11]:

$$\frac{df_{\omega}(hkl)}{dT} = -f_{\omega}^{(0)}(hkl) \left\{ 2\alpha_{l} + \frac{c_{V}^{T} - c_{V}^{\Pi}}{|W(r_{0})|} + \frac{3\delta(hkl)\alpha_{l}\sum_{j=0}^{\infty} \left\{ (2j+1) \left[1 + \frac{\delta(hkl)}{2bs\lambda} (2j+1) \right]^{-7} \right\} \right\} \right\}.$$
(6)

Здесь c_V^T и c_V^{Π} – теплоемкости твердого металла при постоянном объеме и давлении; α_l – термический коэффициент линейного расширения.

Для сравнения с экспериментальными данными поверхностной энергии металлов в жидком состоянии рассчитывались среднестатистические значения поверхностной энергии:

$$\overline{f}_{\omega meop} = \frac{\sum_{i=1}^{\nu} g_i f_{\omega i}}{\sum_{i=1}^{\nu} g_i} , \qquad (7)$$

где g_i – статистический вес граней; V – количество граней; $f_{\omega i} \equiv f_{\omega}(hkl)$.

По выражениям (1)–(7) была рассчитана энергия связи кристаллической решетки (Дж) IB-металлов, дисперсионная и поляризационная поправки к поверхностной энергии (мДж/м²), температурный коэффициент (мДж/м² К) и температурный вклад (мДж/м²) в поверхностную энергию граней, среднестатистические значения поверхностных энергий (мДж/м²) (*табл. 1*). Также в *табл. 1* приведены справочные данные по поверхностному натяжению расплавов (мН/м) и температурному коэффициенту поверхностного натяжения (мН/м К).

Анализ результатов вычислений, приведенных в табл. 1, показывает, что:

– дисперсионная поправка вносит положительный вклад в поверхностную энергию, составляет для разных граней 15–29 % от $f_{\omega}^{(T=0)}(hkl)$, и ее величины соотносятся как $f_{\omega}^{s}(110) < f_{\omega}^{s}(100) < f_{\omega}^{s}(111)$ для меди, серебра и золота соответственно;

– поляризационная поправка вносит отрицательный вклад в поверхностную энергию и составляет для разных граней меди 5–9 %, серебра 3–4 %, золота 1–2 % от $f_{\omega}^{(T=0)}(hkl)$, и ее величины соотносятся как $f_{\omega}^{p}(110) < f_{\omega}^{p}(100) < f_{\omega}^{p}(111)$ для всех трех металлов соответственно;

– температурный коэффициент поверхностной энергии отрицателен и по величине согласуется с экспериментальными данными для жидких металлов.

Таблица 1

Металл	Си		Ag			Аи			
	(100)	(110)	(111)	(100)	(110)	(111)	(100)	(110)	(111)
<i>W</i> (<i>r</i> ₀) 10 ¹⁹ , Дж		17.979			16.869			20.841	
$f^{s}_{\omega}(hkl),$	390	276	451	354	250	408	349	247	403
мДж/м ²									
$f_{\omega}^{p}(hkl),$	-128	-92	-147	-52	-37	-59	-28	-19	-32
мДж/м ² К									
$df_{\omega}(hkl)$	0.1016	0.1012	0.1014	0.0886	0.0847	0.0895	0.0783	0.0758	0.0794
$-\frac{dT}{dT}$,									
мДж/м ²									

Поверхностная энергия граней ІВ-металлов

$\Delta f_{\omega}^{(T)}(hkl),$	-138	-137	-138	-109	-105	-110	-105	-101	-107
мДж/м ²									
$\overline{f}_{\omega}^{(0)}$, MH/M		1752			1300			1567	
$\overline{f}_{\omega}^{(T)}$, MH/M		1614			1193			1464	
$f_{\omega}^{(m)}$, мН/м [15]		1360			926			1139	
$\left(df \right)^{3\kappa cn}$		0,095			0,12			0,101	
$-\left(\frac{dg_{\omega}}{dT}\right) ,$		0,16			0,15				
мН/м К									
[15], [16]									



Рис. 1. Поверхностная энергия граней IВ-металлов: 1 – Си, с учетом (4) и (5);
2 – Си, с учетом (4) и (5) при *T*_{nn}; 3 – Си, при 0 К; 4 – Аи, с учетом (4) и (5); 5 – Аи, с учетом (4) и (5) при *T*_{nn}; 6 – Аg, с учетом (4) и (5); 7 – Ag, с учетом (4) и (5) при *T*_{nn};
8 – Аu, при 0 К; 9 – Ag, при 0 К; 10, 11, 12 – справочные данные для меди, серебра и золота [17]

На *рис. 1* показана зависимость поверхностной энергии от ретикулярной плотности грани при 0 К при последовательном учете дисперсионной и поляризационной поправок и температурного вклада в поверхностную энергию. Видно, что: 1) с увеличением ретикулярной плотности величина поверхностной энергии убывает линейно; 2) при учете поправок происходит увеличение значений поверхностной энергии граней, так как $f_{\omega}^{g}(hkl) > \left| f_{\omega}^{p}(hkl) \right|$; 3) рост температуры приводит к уменьшению поверхностной энергии.

Поверхностная энергия любой грани металлических монокристаллов пропорциональна полной энергии кристаллической решетки и тем больше по величине, чем меньше ретикулярная плотность грани. Для ІВ-металлов имеют место следующее соотношения поверхностных энергий граней: $f_{\omega}^{(0)}(110)/f_{\omega}^{(0)}(100) \approx 1,02 \div 1,07$; $f_{\omega}^{(0)}(111)/f_{\omega}^{(0)}(100) \approx 0,98 \div 0,99$; $f_{\omega}^{(0)}(110)/f_{\omega}^{(0)}(100) \approx 0,92 \div 0,97$.

Среднестатистические значения поверхностных энергий IB-металлов близки к наиболее плотноупакованной плоскости и удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными поверхностных энергий для жидких металлов.

Работа выхода электрона граней кристалла в ІВ-металлов

Аналитическая связь между величинами поверхностной энергии и работы выхода электрона граней была получена в работах [12–14] в рамках модифицированной электронно-статистической теории в виде:

$$\varphi(hkl) = \varphi_0 \left(1 - \frac{f_{\omega}(hkl)}{f_0} \right), \tag{8}$$

где $\varphi_0 = \overline{\varphi} + \frac{B}{z} a^2 \overline{f_{\omega}}; \ \overline{\varphi}$ – ричардсоновская работа выхода электрона металлического поликристал-

ла; $\overline{f_{\omega}}$ – поверхностное натяжение расплава при T_{nn} ; $f_0 = \varphi_0 z / Ba^2$; a – параметр решетки; B – константа, зависящая от типа кристаллической решетки металла и ориентации грани.

$$B = \frac{a\psi}{Rf_V} \left[2 - \left(1 + \frac{\delta(hkl)}{2b\lambda s} \right)^{-1} \cdot \frac{\delta(hkl)}{2b\lambda s} \right].$$
(9)

Здесь ψ – коэффициент, показывающий отклонение объема решетки от кубической; f_V – плотность упаковки кристаллической ячейки.

Ранее выражения (8) и (9) применялись для расчета работы выхода электрона IIB и d-металлов с ОЦК, ГЦК, ГПУ и ромбоэдрической структурами при заданной температуре. Однако в указанных работах не учитывались вклады дисперсионного и поляризационного взаимодействия.

Таблица 2

Ме- талл	(hkl)	$\overline{arphi}^{(0)},$ 9B	$\overline{\varphi}^{(T)}_{,\mathfrak{B}}$	$\varphi_{_{\mathfrak{s}\kappa cn}}(hkl)$, $\mathfrak{s}\mathrm{B}$ [15, 16]	$\stackrel{-nonu}{\varphi}_{_{_{\mathfrak{SKCN}}}},$ эВ	$\varphi^{\scriptscriptstyle{\scriptscriptstyle{\!\!\mathcal H\!\!}}}_{\scriptscriptstyle{\scriptscriptstyle{\!\!\mathcal S\!K\!C\!n}}}, {\scriptscriptstyle{\!\!\mathcal S\!B}}$
Cu	(110)	5 146	5 260	5.64	4.4	5.5
Cu –	(111)	5.140	5.209	4.81	4.4	4.51
Δα	(100)	2 951	2 074	4.81	1 2	4 21
Ag	(111)	5.651	3.974	4.75	4.5	4.51
Au		3.709	3.833		4.25	4.3

Усредненные значения работы выхода электрона и экспериментальные данные для моно- и поликристаллов и расплавов IB-металлов

Для сравнения наших результатов с экспериментальными данными для поликристаллов мы провели усреднение величины работы выхода электронов по граням по формуле, аналогичной (7) (*табл. 2*).

Из *рис. 2* видно, что работа выхода электрона граней кристаллов IB-металлов растет по мере увеличения ретикулярной плотности граней, т.е. грани с меньшей поверхностной энергией обладают большей работой выхода. Проведенный нами анализ показал, что учет поляризационной и дисперсионной поправок при расчете поверхностной энергии позволяет улучшить согласие рассчитанных по (8) величин работы выхода электрона с экспериментальными данными для моно- и поликристаллов в случае серебра и золота и для грани (110) в случае меди.

С ростом температуры работа выхода электрона IB-металлов увеличивается, то есть ее температурный коэффициент положителен, что согласуется с литературными данными для жидких металлов [15, 16]. Полученные величины работы выхода электрона хорошо согласуются с литературными экспериментальными и теоретическими данными.



Рис. 2. Работа выхода электрона граней IB-металлов: 1 – Си при T_{nn} ; 2 – Си при 0 К; 3 – Ад при T_{nn} ; 4 – Ад при 0 К; 5 – Аи при T_{nn} ; 6 – Аи при 0 К.

Заключение

В рамках электронно-статистической теории получены выражения для дисперсионной и поляризационной поправок к поверхностной энергии граней. Рассчитаны поверхностные энергии граней с малыми индексами Миллера кристаллов IB-металлов с ГЦК структурой с учетом дисперсионной и поляризационной поправок и температурной зависимости. Показано, что поверхностная энергия плотноупакованных граней минимальна, и анизотропия поверхностной энергии с повышением температуры сглаживается. Дисперсионная поправка к поверхностной энергии граней кристаллов меди, серебра и золота вносит положительный вклад и составляет (15–29) % от поверхностной энергии разных граней этих металлов. Поправка, связанная с поляризацией поверхностных ионов в поле полубесконечного кристалла меди (серебра, золота), отрицательна и составляет от 2 до 4 % от величины поверхностной энергии без учета поправок.

По выражению, связывающему величины поверхностной энергии и работы выхода электрона граней, проведены расчеты для граней (100), (110), (111) кристаллов меди, серебра и золота и показано, что работа выхода электрона больше у граней с меньшей поверхностной энергией и пропорциональна ретикулярной плотности граней. С повышением температуры работа выхода электрона граней металлов группы IB увеличивается, что согласуется с литературными данными, полученными экспериментально для жидких металлов.

Библиография

1. Хоконов Х.Б. Методы измерения поверхностной энергии и натяжения металлов и сплавов в твердом состоянии // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Кишинев: Штиинца, 1974. С. 4–46.

2. Бокарев В.П., Горнев Е.С., Красников Г.Я., Тодуа П.А. Анизотропия работы выхода электронов и поверхностная энергия металлов // Электронная техника. Серия 3. Микроэлектроника. 2014. № 1 (156). С. 18–20.

3. Петрий О.А. Потенциалы нулевого заряда платиновых металлов и работа выхода электрона // Электрохимия. 2013. Т. 49, № 5. С. 451–474.

4. Назаров К.С., Юмагузин Ю.М., Мулюков Р.Р. Установка для определения работы выхода электрона // Перспективные материалы. 2011. Т. 12. С. 371–374.

5. Патент № 177 659 МПК H01L 21/00 (2006/01). Опубликовано: 05.03.2018 Бюл. № 7. Стенд для измерения работы выхода электрона с поверхности металлических тел / Сукиязов А.Г., Зеленцов В.Б., Айзикович С.М., Митрин Б. И.

6. Жарин А.Л., Гусев О.К., Свистун А.И., Тявловский А.К. Контроль трущейся поверхности методами контактной разности потенциалов // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. 2011. № 5-2. С. 286–295.

7. Зуев Л.Б., Данилов В.И., Коновалов С.В., Филипьев Р.А., Громов В.Е. О влиянии контактной разности потенциалов и электрического потенциала на микротвердость металлов // ФТТ 2009. Т. 51, № 6. С. 1077–1080.

8. Шуппе Г.Н. Электронная эмиссия металлических кристаллов. Ташкент: САГУ, 1959. 234 с.

9. Мамонова М.В., Кожахметов С.З., Фомин П.А. Расчет работы выхода электрона с поверхности меди и вольфрама при адсорбции монослойных ферромагнитных пленок // Вестник Омского университета. 2017. № 2 (84). С. 51–55.

10. Калажоков З.Х., Калажоков З.Х., Кумышева З.А., Карданова З.В., Хоконов Х.Л. К вопросу о связи между поверхностным натяжением и работой выхода электрона бинарных сплавов // Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы: труды международного междисциплинарного симпозиума. Нальчик: КБГУ, 2013. С. 97–99.

11. Созаев В.А., Чернышова Р.А. Влияние диэлектрической среды на межфазную энергию и работу выхода электрона металлических микро- и наноструктур // Тонкие пленки и слоистые структуры: труды Международной научно-технической конференции. М.: МГИРЭА, 2002. С. 120–123.

12. Арефьева Л.П., Шебзухова И.Г. Анизотропия работы выхода электрона ОЦК-модификаций 4d- и 5d-металлов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов / под ред. В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. 2015. Вып. 7. С. 52–58.

13. Арефьева Л.П., Шебзухова И.Г. Работа выхода электрона и поверхностная энергия ОЦК- и ГЦК-модификаций 4d- и 5d-металлов // ФТТ. 2016. Т. 58, Вып.7. С. 1249–1253.

14. Шебзухова И.Г., Арефьева Л.П. Анизотропия поверхностной энергии и работы выхода электрона IIВ-металлов // ЖТФ. 2019. Т. 89, Вып. 2. С. 306-309.

15. Ниженко В.И., Флока Л.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1981. 208 с.

16. Свойства элементов: справочник /под. ред. Г.В. Самсонова Ч.1. Физические свойства. М.: Металлургия, 1976. 600 с.

17. Свойства элементов: справочник / под общей ред. проф. М.Е. Дрица. М.: Металлургия, 1985. 672 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ФЕРМИ МЕТАЛЛОВ И УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ДОПЛЕРОВСКОГО УШИРЕНИЯ АННИГИЛЯЦИОННОГО ПИКА В НИЗКОФОНОВЫХ УСЛОВИЯХ

Таэр М.С.¹, Гангапшев А.М.^{1,3}, *Хоконов А.Х.^{1,2,3}, Ахматов З.А.¹

¹Кабардино-Балкарский государственный университет ²Кабардино-Балкарский научный центр РАН ³Институт ядерных исследований РАН

*azkh@mail.ru

Обсуждаются первые результаты экспериментов по спектроскопии доплеровского уширения аннигиляционного пика образцов металлов и углеродных материалов, включая графит, интеркалированный атомами калия.

Ключевые слова: позитрон, аннигиляция, интеркалированный графит, спектроскопия доплеровского уширения, низкофоновые условия, металлы.

INVESTIGATION OF THE FERMI SURFACE OF METALS AND CARBON MATERIALS BY DOPPLER BROADENING POSITRON ANNIHILATION SPECTROSCOPY UNDER LOW-BACKGROUND CONDITIONS

Taer M.S.¹, Gangapshev A.M.^{1,2}, Khokonov A.Kh.^{1,2,3}, Akhmatov Z.A.¹

¹Kabardino-Balkarian State University ²Kabardino-Balkarian Scientific Center of the Russian Academy of Sciences ³Institute of Nuclear Research RAS

The first results of experiments on Doppler broadening positron annihilation spectroscopy of metal and carbon materials, including graphite intercalated by potassium atoms, are discussed.

Keywords: positron, intercalated graphite, Dopler broadening positron annihilation spectroscopy, low-background conditions, metals.

В настоящее время для решения задач восстановления электронной структуры вещества все более широкое применения находят методы позитронно-аннигиляционной спектроскопии [1]. Нами использована спектроскопия доплеровского уширения аннигиляционного пика (АП) для определения электронной структуры металлов и углеродных материалов, включая графит, интеркалированный атомами калия. Эксперименты проводились в низкофоновых условиях Баксанской нейтринной обсерватории ИЯИ РАН. Это позволило избежать радиационной модификации исследуемых образцов, существенно, на несколько порядков снизив лучевую нагрузку. Ранее в лаборатории НИКА БНО нами был проведен эксперимент по измерению гамма-активности линии $\omega = 1460$ кэВ изотопа К-40 после интеркаляции пиролитического графита атомами калия [2]. Для интеркаляции графита удалось использовать калий с природной концентрацией изотопа К-40, составляющей 0,018 %. При этом активность образца на четыре-пять порядков была ниже активности, требуемой для проведения подобного эксперимента в наземных лабораториях. В качестве источника позитронов нами использован изотоп Na-22 активностью $3 \cdot 10^4$ Бк; *β*-распад Na-22 имеет вид:

$${}^{22}_{11}Na \to {}^{22}_{10}Ne + e^+ + \nu_e, \tag{1}$$

где e^+ – позитрон, v_e – электронное нейтрино. Схема распада Na-22 приведена на *рис. 1*.



Рис. 1. Схема распада позитронного источника Na-22

При этом энергия распада, равная $\Delta E = 2.6$ МэВ, распределялась между позитроном и нейтрино. Для того, чтобы термализовать позитроны за счет ионизационных потерь, достаточно прохождение позитронами в меди толщины 100 мкм, а в графите – 1 мм.

Одной из целей настоящей работы являлось выяснение возможности определения радиуса поверхности Ферми для слоистых структур, интеркалированных атомами металлов. В качестве такой структуры нами использовался графит, интеркалированный атомами калия по методике, описанной в работе [2]. Для измерения энергии гамма-квантов использован полупроводниковый детектор из германия высокой очистки (HPGe) с кристаллом толщиной 7 см. Низкофоновая защита детектора подробно описана в работе [2]. На *рис. 2* рассмотрена кинематика процесса аннигиляции термализовавшегося позитрона на электроне проводимости с импульсом *p*, лежащим на поверхности Ферми.



Рис. 2. Импульсная диаграмма двухфотонной аннигиляции позитронов на электроне с импульсом, лежащим на поверхности Ферми (ось z направлена вдоль импульса фотона k₁; D – детектор)

Для энергии фотона, вылетающего в направлении детектора, имеем:

$$\hbar\omega_{1} = \frac{E_{0}^{2} - (cp)^{2}}{2(E_{0} - cpcos\theta)},$$
(2)

где $E_0 = 2mc^2 + E_F$; *m* — масса электрона, **с** —скорость света, E_F — энергия Ферми, θ — угол между импульсом электрона и направлением вылета фотона. Полный гамма-спектр от источника Na-22 и

медной мишени приведен на рис. 3.



Рис. 3. Гамма-спектр, полученный при облучении источником Na-22 медной мишени

Спектр имеет два выраженных узких пика, соответствующих энергиям фотонов $E_1 = 511$ кэВ и $E_2 = 1274.5$ кэВ. Первый пик соответствует аннигиляционным фотонам. Его ширина составляет $\Gamma_1 = 4.7$ кэВ. Ширина второго пика составляет $\Gamma_2 = 3.9$ кэВ. Как известно, при ионизационных методах детектирования увеличение энергии гамма-квантов приводит к уширению пика как \sqrt{E} . Это обстоятельство позволяет оценить величину доплеровского уширения АП как:

$$\Delta \Gamma = \Gamma_1 - \Gamma_2 \sqrt{\frac{E_1}{E_2}} \tag{(}$$

Таким образом, для АП на медной мишени $\Delta\Gamma = 1.7$ кэВ. Для более точного выяснения величины уширения АП по данной методике было выполнено измерение гамма-спектра источника Ba-133. Результат приведен на *рис.* 4.



Рис. 4. Гамма-спектр изотопа Ва-133

На *рис.* 5 приводится зависимость ширин гамма-пиков источников Ва-133 и Na-22 от корня из энергии. Там же указаны ширины аннигиляционных пиков для вольфрама, свинца, меди и полиэтилена.



Рис. 5. Зависимость ширин гамма-линий источников Ва-133 и Na-22 от корня из энергии фотонов (сплошные кружки соответствуют линиям Ва-133; залитый треугольник соответствует гамма-линии Na-22 с энергией 1270 кэВ; для ширин аннигиляционных пиков на различных мишенях использованы символы: кружок – медь, ромб – вольфрам, треугольник – свинец и квадрат – полиэтилен)

Для приведенных на *рис. 5* мишеней ширина АП меняется в интервале от 4,5 до 5 кэВ (*таблица*).

Таблица

Элемент	$\mathbf{R}_{\mathrm{E},}$ кэ \mathbf{B}
Na22–Cu	4.86
Na22–Pb	4.61
Na22–W	4.63
Na22–Pol	4.48

Ширина аннигиляционных пиков для различных мишеней

При моделировании методом Монте-Карло вероятность того, что термализовавшийся позитрон аннигилирует с электронами мишени, имеющими импульс от p до p + dp, равна

$$dW(p) = |f(p)|^2 p^2 dp,$$
(4)

где f(p) – волновая функция электрона в импульсном пространстве. Для электронов проводимости предположим, что импульсное распределение является изотропным и равномерно заполняет сферу Ферми радиусом p_F , определяемым концентрацией электронов мишени n_c :

$$p_F = (3\pi^2 n_c)^{1/3}.$$

В этом приближении функция распределения электронов проводимости по импульсам имеет вид

$$f(p) = \begin{cases} \frac{3}{p_F^3}, & p \le p_F \\ 0, & p > p_F \end{cases}$$
(6)

Концентрация электронов проводимости в металлах равна:

$$n_c = \frac{Z_c \rho N_A}{\mu},\tag{7}$$

где Z_c – количество электронов проводимости, приходящихся на один атом, ρ – плотность, μ – мо-

лярный вес, N_A — число Авогадро. Для валентных электронов нами используются решения уравнения Шредингера для водородоподобных ионов в импульсном представлении [3]. Так, волновая функция электронов 3*d* оболочки в импульсном представлении имеет вид:

$$F_{3d}(p) = 1728 \sqrt{\frac{3}{5\pi} \frac{p^2}{(1+9p^2)^4}}.$$
(8)

Коэффициент в формуле (8) выбран так, чтобы выполнялось условие нормировки

$$\int_0^\infty dW(p) = 1$$

Ширина аннигиляционного пика формируется за счет аннигиляции позитронов на валентных электронах глубоких оболочек. Скорости этих электронов для металлов порядка $v \approx Z\alpha c$, что для меди составляет $v \approx 0.2c$, в то же время скорость электронов на поверхности Ферми равна:

$$v_F = \frac{\hbar}{m} (3\pi^2 n_c)^{1/3} = 5 \cdot 10^{-3} c \tag{10}$$

Соответствующее этим скоростям смещения аннигиляционного пика составляют $\Delta \omega_{1s} = 53$ кэВ и $\Delta \omega_c = 1.35$ кэВ. На *рис.* 6 приведен результат моделирования распределения фотонов, образуемых при аннигиляции позитронов с электронами оболочки **1***s* меди.



Рис. 6. Результат моделирования методом МК-спектра фотонов, образуемых при аннигиляции позитронов на валентных электронах 1*s* оболочки меди

На *рис.* 7 отдельно показаны вклады в доплеровское уширение АП внутренних оболочек меди и электронов проводимости.



(

Рис. 7. Моделирование доплеровского уширения АП меди для электронов проводимости (пунктир) и суммарного вклада для валентных электронов по оболочкам: квадраты – 3-я оболочка; круги – 2-я оболочка Срариония электронов по оболочка с теоротическим расшетом без името ком

Сравнение экспериментальной формы АП для меди с теоретическим расчетом без учета комптоновского рассеяния аннигиляционных фотонов в образце и детекторе приведено на *рис.* 8.



Рис. 8. Экспериментальная форма АП для меди (треугольники) (сплошная линия – теория)

На *рис.* 9 проводится сравнение между собой форм АП различных металлических мишеней, в качестве которых были выбраны Cu, Ag, Pb.



Рис. 9. Формы аннигиляционных пиков для металлов: Си – пунктирная линия; Pb – тонкая сплошная линия; Ag – жирная линия

На той же установке проводились измерения формы АП для мишеней из углеродных материалов. Для измерений были использованы чистый и интеркалированный графит, а также полиэтилен. Результаты приведены на *рис. 10*.



Рис. 10. Формы аннигиляционных пиков для углеродных материалов (полиэтилен – пунктирная линия, графит – тонкая сплошная линия; графит, интеркалированный атомами калия – жирная линия)

Проведенные измерения доплеровского уширения аннигиляционного пика, возникающего при взаимодействии позитронов от источника Na-22 с металлами и углеродными материалами, и компьютерное моделирование методом Монте-Карло показали, что аннигиляционный пик формируется за счет доплеровского уширения, комптоновского смещения энергии фотонов при рассеянии на электронах образца и детектора, а также за счет ограниченной разрешающей способности ППДдетектора.

Основной вклад в доплеровское уширение АП, равный 4.6–4.8 кэВ, вносят валентные электроны. Для используемого нами ППД-детектора, как следует из его разрешения линий источника Ba-133, ширина гамма-линий при энергии 511 кэВ без доплеровского уширения составляла бы 3 кэВ. Это разрешение недостаточно для достоверного отделения вклада в АП от электронов проводимости, и требуется использование двухдетекторных схем. В то же время использование низкофоновых условий БНО позволяет существенно снизить активность позитронного источника Na-22 в экспериментах за счет подавления гамма-фона на 3–4 порядка.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 18-02-01042 а, № 16-29-13011 ofi_m и гранта Фонда содействия инновациям (№ 0038507).

Библиография

1. Графутин В.И., Прокопьев Е.П. Применение позитронной аннигиляционной спектроскопии для изучения строения вещества // УФН. 2002. Т. 172. С. 67–83.

2. Akhmatov Z.A., Gangapshev A.M., Romanenko V.S., Khokonov A.Kh., Kuzminov V.V. Low-background method of isotope markers for measuring the efficiency of intercalation of graphite by potassium atoms // Phys. Part. and Nucl. 2018. V. 49. P. 787–792.

3. Podolanski B., Pauling L. The momentum distribution in hydrogen-like atoms // Phys. Rev. 1929. V. 34. P. 109.

4. Бете Г., Солпитер Э. Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами. М.: Физматгиз, 1960. 562 с.

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ТЕМПЕРАТУРУ КОНТАКТНОГО ПЛАВЛЕНИЯ РАЗРЫХЛЕННЫХ ПЛЕНОК И НАНОЧАСТИЦ

*Ахкубеков А.А.¹, Ахкубекова С.Н.², Лайпанов М.З.³, Созаев В.А.⁴

¹Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова ²Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова ³Карачаево-Черкесский государственный университет ⁴Северо-Кавказский горно-металлургический институт (Государственный технологический университет)

*dis1@kbsu.ru

В работе получены соотношения, позволяющие оценить влияние давления на температуру жидкофазного перехода между разрыхленными наночастицами, степенью их разрыхленности и нанопленками. Показано, что внешние воздействия приводят к росту температуры фазового перехода, что необходимо учитывать при контактно-реактивной пайке в электронике.

Ключевые слова: контактное плавление, давление, наночастицы, нанопленки, фазовый переход.

INFLUENCE OF PRESSURE ON THE TEMPERATURE OF CONTACT MELTING OF NANOFILMS AND NANOPARTICLES

Ahkubekov A.A.¹, Ahkubekova S.N.², Laipanov M.Z.³, Sozaev V.A.⁴

¹Kabardino-Balkarian State University ²Kabardino-Balkarian State Agrarian University ³Karachay-Cherkessia State University ⁴North-Caucasian Institute of Mining and Metallurgy (State Technological University)

In this work, relations have been obtained that allow one to estimate the effect of pressure on the temperature of the liquid phase transition between dissimilar nanofilms and nanoparticles. It is shown that the impact should be carried out with contact-reactive soldering in electronics.

Keywords: contact melting, pressure, nanoparticles, nanofilms, phase transition.

Введение

В работах [1–11] экспериментально показано, что на начальной стадии КП зависимость протяженности контактной прослойки близка к линейной. Поэтому можно допустить, что начальная стадия КП – это результат плавления низкоразмерных структур соприкасающихся поверхностей. В связи с этим представляет научный и практические интерес исследование влияния внешних факторов, например давления, на указанные выше процессы.

Контактное плавление различных металлических систем, находящихся под воздействием высокого всестороннего давления, изучалось Малкандуевым И.К. и соавторами в работах [12, 13]. В этих работах для систем Bi–Pb и In–Cd экспериментально показано, что температура КП увеличивается при повышении давления P от 0 до 1.5 ГПа. Надо отметить, что эксперименты, проведенные в работах [12, 13], осуществлялись на макрообъектах. В то же время пока еще недостаточно изучено влияние давления P на температуру КП $T_{K\Pi}$ в микро- и нанообъектах. И лишь в работе [14] было показано, что температура КП наночастиц и нанопленок зависит как от размера, так и от степени разрыхленности поверхности.

Результаты исследования

Вывод размерной зависимости температуры контактного плавления был проведен сначала на примере контакта микрочастиц. Было предложено нанести оболочку металла *B* на разрыхленную наночастицу *A*, между которыми в тонком пограничном слое происходит взаимодиффузия (диффузионный механизм КП) [14].

Воспользуемся условием равновесия химических потенциалов между кристаллической крупинкой радиуса *r*, представляющей собой твердый раствор *A* в *B*, окруженный собственным расплавом с учетом поверхностного давления [6, 15]. Равенство химических потенциалов имеет вид:

$$\mu^{(S)} + \left(\frac{2\sigma}{r} + \frac{\partial\sigma}{\partial r} - P^*\right)\Omega = \mu^{(L)}.$$
(1)

Используя (1) для температуры КП наночастиц, можно получить:

$$T_{KII}(r)/T(\infty) = \exp\left\{-\frac{2\sigma_{12}(\infty)\Omega}{\lambda r}\left(1-\frac{\delta_T}{r}\right)\right\} \exp\left\{\frac{\Omega P^*}{\lambda}\right\},\qquad(2)$$

а для на нанопленок:

$$T_{KII}(h)/T(\infty) = \exp\left\{\frac{\Omega}{\lambda} \left[P^* - \frac{2\sigma_{12}(\infty)}{h} \left(1 - \frac{\delta_T}{h}\right)\right]\right\},$$
(3)

где μ – химпотенциал; σ – межфазная энергия; Ω – атомный объем, λ – теплота КП. Индексы характеризуют фазы (*S* – твердое; *L* – жидкое); $\delta_{\rm T}$ – аналог постоянной Толмена для разрыхленных наночастиц [6].

Степень разрыхленности δ , входящая в δ_T , зависит от типа металла и способа приготовления пленки. Например, до процесса КП поверхность двухслойной пленки Sn/Cu имеет размеры неровностей d = 14 - 15 нм. Такого же порядка степень разрыхленности и в металлических пленках отдельных металлов.

Известно, что при увеличении толщины пленки фактор разрыхления пленки ($\delta \sim 1/h$) уменьшается, что, как следует из (3), должно приводить к росту температуры контактного плавления $T_{K\Pi}$.

При уменьшении толщины пленок (h< 50 нм) фактор разрыхления необходимо учитывать при оценке температуры КП.

Как видно из формул (2, 3), давление приводит к увеличению температуры контактного плавления разрыхленных нанопленок. На качественном уровне такое поведение $T_{K\Pi}(P)$, видимо, объясняется тем, что сжатие способствует образованию более плотного состояния твердого вещества, что мешает плавлению, т.е. температура плавления растет.

Приведенные соотношения (2, 3) имеют границу применения [14]. Предельные толщины пленок при термодинамическом подходе ограничиваются приближением тонких пленок (толщиной 5–10 нм), которое необходимо учитывать при взаимодействии поверхностей друг с другом (так называемое расклинивающее давление).

Следует отметить, что в ряде работ [16–20] изучалось влияние давления на фазовые переходы в нанообъектах, погруженных в матрицу второй фазы. Процесс, близкий к контактному плавлению, поэтому интересными являются установленные закономерности. При наличии когерентной границы между фазами возможно как понижение, так и повышение температуры плавления. Если амплитуда колебаний атомов матрицы больше, чем амплитуда колебаний атомов нанообъекта, то наблюдается увеличение его температуры плавления. В противоположном случае температура плавления уменьшается.

Если нанобъект имеет некогерентную границу с матрицей, также возможно как повышение, так и понижение температуры плавления нанообъекта. Одна из причин – наличие или отсутствие давления, которое возникает из-за различия в коэффициентах термического расширения матрицы и нанообъектов [19]. В работе [13] показано, что с увеличением давления температура плавления висмута уменьшается, а температура плавления свинца увеличивается.

Также показано, что с уменьшением размеров наночастиц уменьшается зависимость температуры плавления от давления. Сплав, близкий по составу к эвтектике, при плавлении не изменяет объем, и поэтому его температура плавления не зависит от давления.

Интересно проследить эмпирическую связь скорости КП с радиусом ячейки Вигнера – Зейтца. В этом случае можно записать уравнение в виде:

$$\langle v(R) \rangle = \langle v(\infty) \rangle + Ar_s^{3\beta}n^{-3\beta}$$
.

В литературе известны соотношения, связывающие скорость КП с остаточным сопротивлением ТР [20], предельной растворимостью примесей в ТР [21], с разностью поверхностных энергий (ПЭ) и работ выхода электрона (РВЭ) компонентов ТР [21]. Известна связь ПЭ и РВЭ металлов с радиусом r_s ячеек Вигнера – Зейтца [22, 23]. Например, для РВЭ Φ установлено, что $\Phi = 7,3 \cdot r_s^{3/4}$ (eV), поэтому следует ожидать корреляции между скоростью КП и радиусом ячеек Вигнера – Зейтца r_s .

Ячейки ВЗ получают путем проведения плоскостей в кристаллической решетке металлов посредине отрезков, соединяющих данный атом с его ближайшими соседями. Полученные многогранники затем аппроксимируют сферой (*S*-сферой), эквивалентной по объему ячейке ВЗ. Поэтому радиус *S*-сфер r_s можно связать с периодом *a* кристаллической решетки: для ОЦК-решеток $r_s = 0.492 \cdot a$; для ГЦК-решеток $r_s = 0.391 \cdot a$; для ГПУ – структур $r_s = 0.550 \cdot a$ (в последнем случае учитывается, что c/a = 1.63).

Так как с радиусом ВЗ связаны многие физические свойства, например, поверхностное натяжение, РВЭ, статистические обобщенные моменты, растворимость и т.д., то должна наблюдаться корреляция между скоростью КП и разностью поверхностных свойств компонентов твердых растворов, вступающих в КП с металлами.

На рисунке приведена зависимость средней скорости КП от разности работ выхода компонентов.



Рисунок. Зависимость средней скорости КП от разности работ выхода компонентов

Из *рисунка* видно, что зависимости $\langle v_{\kappa n} \rangle$ от $\Delta \varphi$ близки к линейным. Это указывает на важную роль поверхностных энергетических характеристик компонентов твердых растворов (TP) в процессах контактного плавления.

Библиография

1. Савицкая Л.К., Савинцев П.А. К вопросу о природе контактного плавления // Известия вузов. Физика. 1961. Вып. 6. С. 126–134.

2. Залкин В.М. Природа эвтектических сплавов и эффект контактного плавления. М.: Металлургия, 1987. 152 с.

3. Выродов И.П. О физической сущности контактного плавления и формирования межфазного слоя // ЖФХ, Деп. ВИНИТИ. 1978. №1102-78 10 с.

4. Ахкубеков А.А., Гуфан А.Ю., Зубхаджиев М.-А.В., Кумыков З.М. Адгезионая теория контактного плавления // Известия РАН. Серия физическая. 2005. Т. 69, № 4. С. 553–558.

5. Ахкубеков А.А., Байсултанов М.М., Ахкубекова С.Н. Начальная стадия контактного плавления как низкоразмерный эффект // Изв. вузов. Северо-Кавказский регион. Серия естественные науки. 2005. № 9. С. 56–64.

6. Ахкубеков А.А., Орквасов Т.А., Созаев В.А. Контактное плавление металлов и наноструктур на их основе. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 147 с.

7. Ахкубеков А.А. О кинетике роста жидкой фазы при контактном плавлении // Металлы. 2000. № 5. С. 51–53.

8. Ширинян А.С. Зародышеобразование и распад в наносплавах // Тонкие пленки в оптике и электронике: сб. докладов 15 Международного симпозиума. Харьков. 2003. 97 с.

9. Чернышев А.П. Термоактивируемые физические процессы с размерными эффектами в твердом теле: дисс. ... док-ра физ.-мат. наук. Новосибирск. 2014.

10. Ахкубеков А.А., Карамурзов Б.С., Созаев В.А. Фазовые переходы в наноматериалах. Нальчик: Каб-Бал. ун-т, 2006. 208 с.

11. Добровольский И.П., Карташкин Б.А., Поляков А.И., Шоршоров М.Х. О природе и механизме контактного плавления // Физика и химия обработки материалов. 1972. № 2. С. 36–39.

12. Савинцев П.А., Малкандуев И. К., Рогов И. М., Темукуев В. И. Влияние высокого всестороннего давления на кинетику контактного плавления в системе висмут–олово // ФММ. 1974. Т. 37. В. 2. С. 438–440.

13. Малкандуев И.К., Савинцев С.П. О влиянии высокого давления на диффузию в расплаве Bi–Sn // Изв. АНСССР. Металлы. 1975. № 4. С. 72–75.

14. Гладких Н.Т., Крышталь А.П., Сухов Р.В. Контактное плавление в слоистых пленочных системах эвтектического типа // ФТТ. 2010. Т. 52. Вып. 3. С. 585–592.

15. Щербаков Л.М. Общая теория капилярных эффектов второго рода. М.: Изд-во АН СССР. 1961. С. 28–37.

16. Rosner H., Wilde G. The impact of altered interface structures on the melting behavior of embedded nanoparticles // Scripta mater. 2006. V. 55. P. 119–122.

17. Mei Q.S., Wang S.C., Cong H.T., Jin Z.H., Lu K. Pressure-iduced superheating at Al nanoparticles encapsulated in Al2O3 shells without epitaxial interface // Alta-Mater, 2005. V. 53. P. 1059–1066.

18. Hou M., Azzaoi M. El., Pattyn H., Verheyden J., Koops G., Zhang G. Growth and lattice dynamics of Co nanoparticles embedded in Ag: A combined molecular-dynamics simulation and krossbaner study // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. P. 5117–5127.

19. Yang C.C., Li S. Quasi-Isochoric superheating of nanoparticles embedded in rigid matrixes // J. Phys. Chem.13. 2007. V. 111. P. 7318–7320.

20. Chernyshev A.P. Effect of pressure on melting and solidification of metal nanoparticles // Phys. Lett. 2009. V. 373. P. 1070–1073.

21. Ахкубеков А.А., Далакова Н.В., Еналдиева О.Л, Орквасов Т.А., Созаев В.А. О связи между скоростью контактного плавления металлов с твердыми растворами и их остаточным электросопротивлением // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32, № 7. С. 1–5.

22. Еналдиева О.Л., Орквасов Т.А., Понежев М.Х., Созаев В.А. Контактное плавление твёрдых растворов на основе свинца с металлами // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31, № 18. С. 1–3.

23. Lang N.D. Solid state physics / ed. F. Seitz, D. Turnbul, H. Ehrenreich. New York: Academic Press, 1973. 225 p.

САМОСОГЛАСОВАННАЯ МОДЕЛЬ СТРОЕНИЯ ЖИДКОСТИ В ОБЪЕМЕ И ПОГРАНИЧНОМ СЛОЕ. ПОЧЕМУ ЖИДКОСТЬ НЕ ВЫДАВЛИВАЕТСЯ ИЗ КАПИЛЛЯРНОГО ЗАЗОРА?

Новосадов В.С.

Московский государственный университет пищевых производств

novosadov@list.ru

Предложена самосогласованная теория, которая объединяет активационную модель, модель свободных объемов, а также кластерную модель. Теория позволяет объяснить, почему для течения жидкости в условиях проскальзывания необходимы предельно минимальные касательные напряжения, и описывает реальное строение жидкости в пограничном слое, а также объясняет, почему жидкость практически не выдавливается из капиллярного зазора.

Ключевые слова: жидкость, модель строения, пограничный слой, капиллярный зазор.

SELF-CONSISTENT MODEL OF LIQUID STRUCTURE IN VOLUME AND BOUNDARY LAYER. WHY THE LIQUID IS NOT EXTENDED FROM CAPILLARY GAP?

Novosadov V.S.

Moscow State University of Food Production

A self-consistent theory is proposed that combines an activation model, a free volume model, and a cluster model. The theory makes it possible to explain why extremely minimal shear stresses are necessary for fluid flow under conditions of slippage and describes the real structure of the fluid in the boundary layer, and also explains why the fluid is not squeezed out practically of the capillary gap.

Keywords: fluid, structure model, boundary layer, capillary gap.

Для понимания и описания процессов смачивания, растекания и капиллярного течения жидкости, пропитки пористых материалов рассмотрим строение и диффузионную проницаемость жидкости с использованием модели микрогруппировок (кластеров) [1–5]. В общем случае существующие модели жидкости делятся на две группы: в одной из них за структурную единицу принимается моноатом, а в другой – микрогруппировки. Из анализа структуры жидкости и способов ее стабилизации (гомогенизации) следует возможность существенного улучшения качества и свойств жидкости, в частности металлических расплавов и припоев.

Самосогласованная теория жидкости должна объединить в себе активационную модель, модель свободных объемов, а также кластерную модель. Она должна ответить на следующие вопросы: почему для течения жидкости в условиях проскальзывания необходимые предельно малые касательные напряжения ф сдвига не превышают 10⁻⁶ H/м², сравнимые с погрешностью измерений; как изменяется структура жидкости по толщине пограничного слоя, и почему жидкость практически нельзя выдавить из зазора?

Касательные напряжения для движения частицы жидкости при скорости свободного потока U уменьшаются от стенки вглубь жидкости по закону изменения толщины пограничного слоя. Очевид-

но, что это обусловлено особой структурой жидкости в пограничном слое, которая препятствует ее выдавливанию из зазора. На основании анализа основных моделей жидкости [1–14] можно сделать следующие выводы о ее структуре. Численное моделирование [6] в рамках одноатомной модели показывает, что среднеквадратичное смещение d диффундирующей частицы составляет ~ 1,5 Å т.е. менее чем 0,5 среднего расстояния между атомами жидкости. В других моделях [14] величина d при самодиффузии в жидких металлах составляет 0,4...1,1 Å, т.е. 10...40 % от межатомного расстояния.

К сожалению, на основании анализа рентгенограмм радиального распределения одноатомной жидкости нельзя сделать никаких определенных выводов относительно структуры (в особенности для многоатомных жидкостей). Дырочные модели [7–10] (Френкель Я.И., Глесстон С.) являются достаточно грубым приближением реальной картины движения молекулы жидкости.

Пренебрегая особенностями взаимодействия между молекулами, уравнение Стокса – Эйнштейна позволяет установить связь между коэффициентом диффузии D и вязкостью η . Модель оказывается справедливой для жидких металлов в случае использования в качестве радиуса частицы (ионного радиуса) одновалентного иона. Независимо от принятой модели жидкости, температурная зависимость D(T) и η (T) определяется экспоненциальной зависимостью с соответствующими значениями энергиями активации Q_D и $Q\eta$, что в реальности подтверждается в ограниченном интервале температур.

В рамках дырочной теории жидкости (Френкель Я.И., Эйринг Д. и др.) полагается, что в жидкости в результате флуктуации в различных местах возникают и захлопываются полости («дырки»), которые имеют определенную равновесную концентрацию. Радиус дырок Френкель оценивает менее ~10нм, что по порядку величины соответствует размеру кластера. Эти расчеты можно рассматривать лишь как оценочные, т.к. применение в расчете макроскопических понятий типа поверхностного натяжения, строго говоря, незаконно. Как уже отмечалось, численное моделирование траекторий движения частиц показывает, что скачкообразность движения частиц отсутствует и, таким образом, исчезает основание для введения понятия активированного состояния. Активированное и основное состояние становятся неразличимыми.

Коэн и Тарнбалл [11] в рамках безактивационных моделей применили для вычисления коэффициента диффузии «модель свободного объема» (разность между объемом жидкости и собственным объемом молекул), которые непрерывно перераспределяются между различными областями раствора. Перемещение частицы происходит, когда возле нее образуется полость некоторого более критического объема V_{кр}, и перераспределение свободного объема не требует затраты работы.

Однако и здесь диффузионное движение частиц, по существу, остается скачкообразным, так что эта модель не вполне последовательна. Наилучшее соответствие теории с экспериментом во всех моделях получается при использовании в качестве единиц диффузии ионных радиусов. Для описания температурной зависимости вязкости чаще всего используют простую экспоненциальную зависимость. Для моделирования вязкости также используют теорию свободного объема и активационную теорию. Несмотря на достаточно хорошее совпадение теории с экспериментом для простых многоатомных жидкостей, существующие модели могут служить лишь первым приближением для описания вязкости и коэффициентов диффузии в растворах.

В соответствии с данными, приведёнными в работах [1–3], кластерная модель достаточно хорошо описывает коэффициенты самодиффузии и динамической вязкости. Модели, предложенные в работе [1–3], позволяют определить размеры радиусов кластеров: r = 0,46 (Pb)...2,3 (Fe)...6,2 (Li) нм. Межкластерные разрывы при температуре плавления занимают небольшой объем и колеблются в пределах 1...6 %. Межкластерные разрывы приводят к образованию большого числа активированных атомов, имеющих хотя бы одну разорванную связь на «поверхности» кластера, и служат мерой разупорядоченности жидкости. Концентрация C_a -активированных атомов для разных металлов при T_{nn} находится в пределах 10...40 %, что свидетельствует о том, что значительная часть атомов активированных за период времени, больший периода его тепловых колебаний t_Q^{am} около некоторого положения равновесия ($t_Q^{am} \sim 10^{-11}...10^{-10}$ с). В соответствии с кластерной моделью [1...3] в элементарном акте диф-

фузии в жидкости будут принимать участие как отдельные атомные группировки (кластеры), так и активированные атомы в межкластерных разрывах. Таким образом, результирующий коэффициент массопереноса D_0 складывается из членов: $D_{\kappa n}$ -кластерного коэффициента диффузии и D_a – коэффициента диффузии по межкластерному механизму в зоне межкластерных разрывов:

$$D_0 = \mathbf{D}_{\mathrm{K}\mathrm{J}} + \mathbf{D}_{\mathrm{a}} \mathbf{C}_{\mathrm{a}} \,. \tag{1}$$

Однако возникает вопрос обоснования формы кластеров. Авторы используют простую кубическую форму или сферу, вписанную в куб, причем межкластерные разрывы создают свободный объем 1...6 %. Следует отметить, что при укладке сферических частиц различают наименее плотную кубическую укладку и более плотную гексагональную укладку. Пористость такой среды не зависит от радиуса сфер и составляет: при кубической укладке 47,64 %, а при гексагональной – 25,94 %, что почти на порядок больше свободного объема в жидкости 1...6 % (в среднем принимаем 3 %). Величина перемещения кластера *d* больше 2 $r_{\kappa\pi}$, что вступает в противоречие с основными моделями жидкости. Кроме того, в теории не рассматривается возможность наличия вакансии в кластере, хотя постулируется, что размер кластера определяется сферой напряжений в области вакансий. Отсутствие вакансий в кластере жидкостей исключает возможность активационного механизма диффузий «по телу кластера», а значит и в объеме жидкостей.

О роли напряжения в области межфазной границы

Поверхность твердой фазы как макродефект является мощным стимулирующим фактором, изменяющим структуру жидкости у межфазной границы. При смачивании в процессе образования структурированного слоя кластеров в области межфазной границы [4] возникают напряжения [5] :

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2(\frac{\Delta a}{\bar{a}}, MXC) + \sigma_3^D, \qquad (2)$$

где σ_1 – напряжение в поверхностном слое твердой фазы (поверхностное натяжение), обусловленное перестройкой поверхностного слоя; σ_2 – учитывает вклад дилатаций вследствие кристаллографического несоответствия параметров кристаллических решеток $\frac{\Delta a}{\bar{a}}$ атомов кластера и твердой подложки.

Этот вклад может достигать примерно $5^{*}10^{4}$ МПа [15]. Очевидно, что эта величина завышена и будет снижена за счет релаксации напряжений при перестройке дислокационной структуры поверхностного слоя. Экспериментально установлено, что дилатационный эффект не позволяет из диаграммы состояния объяснить влияние покрытий на твердой подложке на уровне напряжения в зоне контакта. Эти напряжения будут также определяться различием металлохимических свойств (МХС), которые определяются особенностями электронного строения контактирующих фаз. σ_{3}^{D} определяет диффузионные и концентрационные напряжения, возникающие в процессе массопереноса, которые обусловлены разной подвижностью атомов, пересекающих межфазную границу твердой и жидкой фаз (диффузионные), и появлением в твердой фазе атомов иного сорта (концентрационные). Протяженность поля напряжений в области межфазной границы в металлических системах превышает десятки мкм. Эффект контактного упрочнения паяных соединений в зависимости от зазора является подтверждением правильности оценок. При толщине мягкой прослойки припоя менее 50...70 мкм возможно получение равнопрочных соединений. Для органических соединений протяженность этого поля уменьшается на порядок.

Особенности кластерной структуры жидкости в объеме и пограничном слое [5]

Рассмотрим поле скоростей при ламинарном движении жидкости по капилляру размером d=h<1,5 мм, в котором конвективными потоками можно пренебречь. Распределение скоростей (линий тока) по сечению вблизи входа получается практически равномерным *(рис. 1)*. Затем под действием сил вязкости происходит перераспределение скоростей по сечению. Слои жидкости у стенки тормозятся, и формируется пограничный слой, а центральная часть потока (ядро), где еще сохраняется равномерное распределение скоростей, движется ускоренно, что обусловлено необходимостью прохождения через сечение капилляра определенного расхода жидкости. За пределами определенного на-

чального участка ($l_{\text{нач}}$) два пограничных слоя смыкаются, и затем на некотором расстоянии, большем, чем $l_{\text{нач}}$, устанавливается равномерное течение. Таким образом, равномерный поток в плоском капилляре состоит из 2-х «равномерных» пограничных слоев.



Рис. 1. Формирование профиля скоростей на начальном участке в капилляре

Вязкость представляет собой свойство жидкости (противоположной текучести) сопротивляться сдвигу (скольжению ее слоев), благодаря которому в жидкости возникают касательные напряжения. Торможение жидкости у стенки обусловлено вязкостью, и при слоистом течении оно изменяется прямо пропорционально градиенту скоростей U: τ=ηdu/dy.

Схема профилей скоростей (*puc. 1*) напоминает колоду карт при скашивании. Разумно предположить, что линии тока состоят из слоя кластеров (сама карта), а промежуток между слоями – межкластерные разрывы, большая часть из которых располагается параллельно течению. Эндрейд [12] при расчете вязкости простых одноатомных жидкостей использует понятие среднего расстояния между слоями, но не определяет его абсолютное значение. По данным [16], между лиофобными стенками кварцевых капилляров при течении между ртутью и стенками остается зазор 0,15 нм (1,5 Å), что обеспечивает эффект проскальзывания. Как уже отмечалось, численным моделированием определено, что смещение частиц в жидкости происходит на расстоянии, меньшем 0,5 межатомного расстояния примерно на 1,5 Å. Очевидно, что в случае межкластерного взаимодействия это расстояние h должно быть меньше и соизмеримо с величиной межкластерных разрывов. В кластерных моделях [1–3] это расстояние не определено.

Наблюдаемое в экспериментах изменение объема при плавлении (ΔV) можно представить суммой трех факторов: $\Delta V = \Delta Vr - \Delta Vc + \Delta Vg$, где $\Delta Vr - увеличение объема за счет возрастания рас$ стояния между кластерами; ΔVc – уменьшение объема за счет их перегруппировки. Величина $\Delta Vc = (n^{2}/2n)K_{v}$, где K_{v} – коэффициент уплотнения, который изменяется в зависимости от типа кристаллической решетки в твердом состоянии: n` - число атомов на поверхности кластера; n - общее число атомов в кластере. Следовательно, К_v у стенки капилляра будет существенно выше, чем в объеме. И третий фактор ΔVg – увеличение объема за счет возникновения и захлопывания пустот в результате флуктуации. В соответствии с расчетами Я.И. Френкеля, размеры этих полостей менее 10 нм, что соизмеримо с размерами кластеров. Переупаковка кластеров становится возможной в процессе завершения формирования межкластерных разрывов после расплавления. Очевидно, что под влиянием поля напряжений реализация этого фактора должна приводить к плотной гексагональной упаковке кластеров независимо от типа упаковки атомов внутри кластеров. Влияние перегруппировки равно нулю для металлов с плотной упаковкой и становится более заметной, чем более «рыхлой» структурой обладает металл в твердом состоянии, что приводит к уменьшению объема расплава. В работе [3] приводится уравнение для оценки ΔVr И ΔVc для металлов с различным типом упаковки (ОЦК, ГЦК). Для металлов с плотной упаковкой Ky=0 и $\Delta Vc = 0$.

Расчетные модели находятся в достаточно хорошем соответствии с экспериментом. Таким образом, наиболее энергетически выгодной формой кластеров в области, прилегающей к поверхности, должна быть гексагональная форма. По мере удаления от поверхности и приближения к «нормальной» жидкости на краю пограничного слоя форма кластеров может меняться. Более предпочтительной является простая кубическая форма, соответствующая модели [3] для жидкости в объеме. Количество дырок и их размеры также будут возрастать при удалении от поверхности.

Невакансионный механизм диффузии в жидкости

По аналогии с невакансионным механизмом диффузии в твердых растворах замещения [15] рассмотрим возможные механизмы перемещения кластеров в объеме жидкости. Рассматриваем два варианта теории активированной диффузии кластеров: 1) не предполагается наличие пустого пространства («дырки») и 2) обосновывается ее наличие (*puc. 2*).



Рис. 2. Возможные невакансионные модели механизма диффузии кластеров
 (модель свободного объема): 1) простой обменный; 2) циклический обменный или кольцевой;
 3) перемещение при наличии полости дырки; 4) простой междукластерный;
 5) межкластерный механизм вытеснения; 6) краудионный

Смещение кластера может происходить либо вследствие простого обмена местами с соседями (рис. 2-1), либо вследствие коллективного поворота группы атомов (рис. 2-2), находящихся по соседству. При наличии полости возможно перемещение кластера аналогично его перемещению в вакансию (рис. 2-3) и т.д. По краудионному механизму (краудион – одномерное сгущение атомов на отдельных участках ряда) перемещение кластера является следствием последовательности малых перемещений краудиона в направлении его ориентации. Этот механизм обеспечивает значительную скорость перемещения при малой энергии активации. В соответствии с моделью, схема которой представлена на рис. 3, для обеспечения формы изменения профиля скоростей разумно представить пограничный слой, состоящий из слоев кластеров переменной толщины и вязкости. Толщина этих слоев и концентрация пустот будут закономерно увеличиваться при приближении к границе пограничного слоя. В твердом теле поры могут иметь различную форму [17]: сферическая, кубическая или полиэдрическая (которая ограничена восемью плоскостями типа (111) и шестью типа (100)) и др. Весьма вероятно, что по мере изменения формы кластера будет изменяться и равновесная форма дырки. Рассмотрим механизм передачи импульса в жидкости вне пограничного слоя. На рис. 3 линии тока изображены пунктиром. Выделим произвольно любой слой и рассмотрим взаимодействие кластеров, расположенных в центральном слое с близлежащими слоями.

Объединяя модели Эндрейда [12] и Г.М Панчинкова [13], можно представить следующую картину передачи импульса от одного кластерного слоя к другому. Передача импульса совершается теми кластерами, энергия которых достигает некоторого оптимального значения и когда кластер находится на расстоянии, большем равновесного расстояния. Процесс переноса импульса будет связан с временной ассоциацией двух кластеров из соседних слоев.

Предельная энергия Е составляет определенную долю теплоты испарения жидкости, а именно:

 $\mathcal{E} = 2E_{\text{исп}/z}$, где z – координационное число. Допустим, что кластер среднего слоя передал импульс большей энергии слою, расположенному выше. В зависимости от энергии импульса ассоциированный кластер будет перемещаться в направлении суммарного импульса. На следующем этапе будет происходить его диссоциация за счет возникновения межкластерного разрыва для достижения равно-

весного размера и формы. Дальнейшая миграция диссоциированных кластеров будет определяться невакансионным механизмом, представленным на *puc. 3*, который характерен для всех слоев.



Рис. 3. Формирование пограничного слоя и его кластерная структура

Для объяснения сверхмалых касательных напряжений при течении жидкости в свободном объеме разумно предположить, что вероятность направления большей части межкластерных разрывов между слоями будет ориентировано планарно, т.е. параллельно действию приложенных сил. Такое расположение энергетически более выгодно и обеспечивает легкое скольжение слоев. В пограничном слое поле напряжений в области межфазной границы будет ориентировать межкластерные разрывы ортотропно, т.е. в направлении по нормали к поверхности. По мере удаления от поверхности и уменьшения воздействия поля напряжений ориентация межкластерных разрывов постепенно будет приближаться (на периферии пограничного слоя) к их расположению в объеме жидкости, обеспечивая легкое скольжение слоев.

Аномально большие значения вязкости у твердой поверхности обусловлены ассоциацией кластеров в жидкости в скопления. На *рис. 3* представлена схема многослойного распределения ассоциированных кластеров в направлении уменьшения интенсивности процесса ассоциации. Такая модель позволяет объяснить характер изменения поля скоростей у стенки. На *рис. 3* также представлена схема увеличения пустот и их размеров по направлению к границе пограничного слоя.

При деформации жидкой прослойки до величины ~10 мкм [5] происходит сближение поверхностей с увеличивающейся плотностью и, соответственно, вязкостью жидкости. В этом случае в зазоре формируется структура квазитвердого тела с высокими значениями предела текучести. Межкластерные разрывы, расположенные по нормали к поверхности, существенно затрудняют скольжение кластеров этого слоя в направлении действия касательных напряжений, и значение предела текучести этого слоя приближается к этим значениям для твердой фазы при высоких температурах. Доказательством этого положения является близость значений давлений, необходимых для выдавливания жидкостей и обеспечения получения сварных соединений при диффузионной сварке под давлением.

Выводы

1. Выполнен анализ основных моделей строения жидкости (моноатомная, дырочная теория, активационная модель, модель свободного объема и кластерная модель), из которых особо выделена кластерная модель жидкости, объясняющая особенности структуры жидкости в объеме и пограничном слое.

2. На основании модели определены причины, которые обеспечивают легкое скольжение жид-кости в объеме и затрудняют ее движение в пограничном слое.

3. Показано, что затруднение выдавливания жидкой прослойки из зазора под давлением обусловлено особой ассоциативной структурой кластеров и расположением межкластерных разрывов по нормали к поверхности, т.е. формированием в зазоре структуры квазитвердого тела с пределом текучести, близким к твердой фазе при высоких температурах.

Библиография

1. Ершов Г.С., Черняков В.А Строение и свойства жидких металлов. М.: Металлургия, 1978. 248 с.

2. Ершов Г.С., Бычков Ю.Б. Физико-химические основы рационального легирования стали и сплавов. М.: Металлургия, 1982. 376 с.

3. Ершов Г.С., Позняк Л.А. Микронеоднородность металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1985. 214 с.

4. Новосадов В.С. Особенности строения и свойства слоя структурированной жидкости у межфазной границы // Анализ современного состояния, обсуждение, перспективы и достижения в области пайки: материалы семинара. Сборник 1. М: ЦРДЗ, 2010. С. 10–16.

5. Новосадов В.С. Кластерная модель металлических расплавов при пайке металлов // Пайка: сб. материалов межд. конф. – 2018. Тольятти: Изд-во ТГУ, 2018. С. 73–101.

6. Rahman A. Correlation in the motion of atoms in liquid argon // Phys. Rev. A. 1964. V. 136. Is. 2A. P. A405–A411.

7. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М.–Л.: АН СССР, 1945. 592 с.

8. Глесстон С.И. м др. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 584 с.

9. Белащенко Д.К. Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках. М.: Атомиздат, 1970. 397 с.

10. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей / отв. ред. Н.Н. Семенов, А.Е. Глауберман. Ленинград: Наука, 1975. 593 с.

11. Cohen M.N., Turnbull D.S. Molecular Transport in Liquids and Glasses // Chem. Phys. 1959. V. 31. P. 1164–1169.

12. Andrade E.N. da C. A Theory of the Viscosity of Liquids // Philosophical Magazine. 1934. V. 17, N 112. P. 497–514.

13. Панченков Г.М. Теория вязкости жидкостей. М.–Л.: Гостехиздат, 1947. 158 с.

14. Лепинских Б.М., Кайбичев А.В., Савельев Ю.А. Диффузия элементов в жидких металлах группы железа. М.: Наука, 1974. 191 с.

15. Гегузин Я.Е. Диффузионная зона. М.: Наука, 1979. 344 с.

16. Межфазная граница газ-твердое тело / под ред. Е. Флада. М.: Наука, 1984. 160 с.

17. Гегузин Я.Е. Физика спекания. М.: Наука, 1967. 360 с.

МЕЖФАЗНОЕ НАТЯЖЕНИЕ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ДВУХ НЕСМЕШИВАЮЩИХСЯ ЖИДКИХ РАСТВОРОВ

*Шебзухова М.А., Афашагов А.А., Хоконов Х.Л., Шебзухов А.А.

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

*sh-madina@mail.ru

Рассчитано межфазное натяжение на границе двух жидких растворов в системе алюминий– индий при разных температурах. Установлено увеличение содержания алюминия на межфазной границе и уменьшение межфазного натяжения при переходе к высоким температурам.

Ключевые слова: межфазное натяжение, расслаивающиеся жидкие растворы, система алюминий–индий.

INTERFACE TENSION ON A FLAT BOUNDARY OF TWO NOTMIXING LIQUID SOLUTIONS

Shebzukhova M.A., Afashagov A.A., Khokonov Kh.L., Shebzukhov A.A.

Kabardino-Balkarian State University

Interface tension was calculated between two liquid solutions in aluminum-indium system at different temperatures. An increase in aluminum at the interface boundary and a decrease in interface tension during transition to high temperatures have been established.

Keywords: interface tension, exfoliating liquid solutions, aluminum-indium system.

В последние годы резко возрос интерес к бинарным системам с расслаиванием в жидком состоянии [1–3]. В таких системах имеют место процессы, которые называются монотектическими [4]. При эвтектической температуре, как известно, в равновесии могут находиться две твердые фазы и одна жидкая фаза. В монотектической системе при определенной температуре, называемой монотектической, могут находиться в равновесии три фазы, но при этом только одна фаза находится в твердом состоянии. В подобных системах при определенных условиях удается получить раствор, который содержит дисперсные частицы нанометрового размера, находящиеся в равновесии с матрицей (дисперсионной средой).

При этом в ряде случаев имеет место наноразмерный эффект, называемый «superheating», который трактуется как повышение температуры плавления твердой наночастицы, находящейся в матрице другого материала [1]. В случаях, когда на границе наночастицы и матрицы нет когерентности, межфазное натяжение имеет высокие значения, и подобный эффект отсутствует. В такой ситуации наблюдается понижение температуры плавления вещества, диспергированного до наноразмеров в матрице [1–5]. Экспериментальное исследование наноэффекта «superheating» проведено в случаях, когда в алюминиевой матрице находятся индий (Al–In) и свинец (Al–Pb) [1]. Аналогичные эксперименты проведены также для наночастиц серебра, находящихся в никелевой матрице [1–5].

По нашему мнению, корректное рассмотрение размерной зависимости температуры равновесия наночастицы и матрицы с участием двух химических индивидов может быть проведено в рамках двухкомпонентной системы (диаграмма состав-температура) [6–7]. При этом необходимы параллельные исследования зависимости от размера межфазного натяжения, состава сосуществующих фаз и температуры фазового равновесия.

Настоящая работа является начальным этапом таких исследований и посвящена зависимости межфазного натяжения на плоской границе раздела двух жидких растворов от температуры равновесия и состава сосуществующих растворов. Жидкие растворы Al–In, по имеющимся данным [8], относятся к классу субрегулярных растворов и для параметра квазихимического взаимодействия (энергии смешения), и для параметра, учитывающего асимметрию концентрационной зависимости теплоты смешения. При температуре T=973К имеют место соответственно значения $Q=27615,06\cdot10^7$ эрг/моль, $q=-5857,74\cdot10^7$ эрг/моль.

Для расчета межфазного натяжения о воспользуемся формулой, полученной в работе [10], которая имеет вид:

$$\sigma = \sigma_{0i} + \frac{RT}{\omega_{0i}} \ln \left[\frac{a_i^{(\sigma)}}{a_i^{(\alpha)}} \left(\frac{a_i^{(\alpha)}}{a_i^{(\beta)}} \right)^{\rho_i} \right],\tag{1}$$

где $a_i = x_i f_i$, a_i , f_i , x_i – активность, коэффициент активности, мольная доля (концентрация) *i*-го компонента; соответственно $\rho_i = (v_i^{(\sigma)} - v_i^{(\alpha)})/(v_i^{(\beta)} - v_i^{(\alpha)}), \sigma_{0i}, \omega_{0i}, x_{0i}$ – межфазное натяжение, молярная площадь и молярный объем *i*-го компонента соответственно; R – универсальная газовая постоянная; T – температура. Индексы (α) и (β) относятся к сосуществующим жидким растворам, индекс (σ) указывает на принадлежность соответствующей величины к межфазному слою, *i*=1,2.

В рамках модели субрегулярных растворов учитывается зависимость энергии парного взаимодействия атомов от состава в линейном приближении, и для активностей компонентов справедливы соотношения:

$$a_{1} = x_{1} \exp\left\{\frac{Q}{RT} \left(1 - x_{1}\right)^{2} \left[1 - \frac{q}{Q} \left(1 - 2x_{1}\right)\right]\right\},$$
(2)

$$a_{2} = x_{2} \exp\left\{\frac{Q}{RT} \left(1 - x_{2}\right)^{2} \left(1 + 2\frac{q}{Q}x_{2}\right)\right\}.$$
(3)

При рассмотрении расслоения жидких растворов наиболее часто используется модель регулярного раствора с одним параметром взаимодействия $Q = 2RT_{xp}$, где T_{xp} – критическая температура. В этом случае $(Q^{(\alpha)} = Q^{(\beta)} = Q = const)$, и имеет место симметричная область несмешиваемости. При этом критической температуре соответствует состав $x_1 = x_2 = 0,5$. В соотношениях (1) и (2) величина q/Q намного меньше величины Q/RT и является поправочным членом. Нахождение параметра взаимодействия в межфазном слое между двумя конденсированными фазами является сложной задачей [1], и по этой причине принимают разные приближения, в том числе типа $Q^{(\sigma)} = \sqrt{Q^{(\alpha)}Q^{(\beta)}}$ или $Q^{(\sigma)} = (Q^{(\alpha)} + Q^{(\beta)})/2$. В таком случае, учитывая специфику рассматриваемой системы (жидкий раствор), видимо, можно принимать $Q^{(\alpha)} = Q^{(\beta)} = Q^{(\sigma)}$ и $q^{(\alpha)} = q^{(\beta)} = q^{(\sigma)}$.

Исходя из таких рассуждений, из (1), (2) и (3) получаем:

$$\frac{x_{1}^{(\sigma)}}{\left(1-x_{1}^{(\sigma)}\right)^{\gamma}} = \exp\left\{\frac{\left(Q-q\right)}{RT}\left(1-x_{1}^{(\sigma)}\right)^{2} + \frac{2q}{RT}\left(1-x_{1}^{(\sigma)}\right)^{3} - \gamma\left[\frac{\left(Q+2q\right)}{RT}\left(x_{1}^{(\sigma)}\right)^{2} - \frac{2q}{RT}\left(x_{1}^{(\sigma)}\right)^{3}\right]\right\} = \frac{a_{1}^{(\alpha)}}{\left(a_{2}^{(\alpha)}\right)^{\gamma}}, \quad (4)$$

 $_{\Gamma de} \gamma = \omega_{01} / \omega_{02}.$

С помощью (4), по известным данным для объема жидких растворов, можно находить значения концентрации в межфазном слое при любой температуре.

Еще одной особенностью расслаивающегося жидкого раствора, рассматриваемого нами, является исчезновение межфазного слоя при критической температуре $T_{\kappa p}$ (переход к гомогенному состоянию), что можно рассматривать как уменьшение толщины переходного слоя (или числа монослоев *n* в выражении $\omega = N_0^{1/3} (v^{(\sigma)})^{2/3} / n$, N_0 – число Авогадро) с приближением температуры к $T_{\kappa p}$.

При проведении расчетов данные по составу сосуществующих фаз в зависимости от температуры брались из [12], и они приведены в *табл. 1*. Там же представлены результаты расчетов состава межфазного слоя и межфазного натяжения. В *табл. 2* указаны вычисленные значения активностей и коэффициентов активностей компонентов в объемных фазах и межфазном слое при разных температурах.

Таблица 1

		атом.%		мДж/м ²			
<i>Т</i> , К	$\chi_{In}^{(\alpha)}$	$x_{In}^{(\beta)}$	$x_{In}^{(\sigma)}$	σ $n=2$ $n(T)$		σ _{эксп} [12]	$\sigma = \sigma_0 (1 - T/T_c)^{1,3}$ [12]
910	4,70	89,00	60,30	33,7	28,9	27	29,57
931	4,90	86,37	61,35	31,4	24,5	25	25,02
975	5,88	81,50	65,70	20,8	12,9	16	16,24
990,6	6,06	79,00	66,39	19,4	11,0	13	13,45
1012,5	6,66	76,68	68,49	14,9	7,3	10	9,51
1034,4	7,04	73,78	69,72	12,7	5,2	7	6,00
1053	8,19	70,68	72,86	7,2	2,5	3	3,36
1075	9,35	66,83	75,49	3,9	1,0	1,2	0,8
1148	27,0	27,0	_	0	0	—	0

Межфазное натяжение на плоской границе двух жидких растворов в системе *Al–In* (приведены значения концентрации в межфазном слое)

Таблица 2

Термодинамические характеристики растворов в сосуществующих объемных фазах и межфазном слое при разных температурах в жидком состоянии в системе Al–In

<i>Т</i> , К	$f_{Al}^{(\alpha)}$	$f_{Al}^{(\sigma)}$	$a_{Al}^{(\alpha)}$	$a_{Al}^{(\sigma)}$
910	1,009	1,754	0,962	1,057
931	1,010	1,707	0,960	1,047
975	1,014	1,536	0,954	1,010
990,6	1,015	1,511	0,953	1,003
1012,5	1,018	1,441	0,950	0,987
1034,4	1,021	1,404	0,948	0,979
1053	1,027	1,318	0,943	0,960
1075	1,036	1,255	0,939	0,948

Из полученных данных следует, что с возрастанием температуры сближаются составы сосуществующих фаз, что приводит к уменьшению межфазного натяжения (*табл. 1*). Эти результаты качественно совпадают с данными экспериментальных исследований температурной зависимости межфазного натяжения в системе Al–In, приведенных в работе [13], которые описываются уравнением $\sigma = \sigma_0 (1 - T/T_c)^{1,3}$, где $\sigma_0 = 315 \pm 4 M \mathcal{AH} / M^2$, $T_c = 1086 \pm 6K$. Расхождения между ними, которые возрастают при переходе к более высоким температурам, связаны с используемыми входными данными $(T, x_i^{(\alpha)}, x_i^{(\beta)})$, моделью раствора (Q, q), а также принятием условия n=2 при всех температурах. Согласие с экспериментом значительно улучшается (табл. 1) при использовании линейной зависимости n от T в виде:

$$n = n_0 \left[1 - a \left(T - T_0 \right) \right], \tag{5}$$

где $n_0 = 2, a = (T_{\kappa p} - T_0)^{-1}, T_0 = 870K, T_{\kappa p} = 1148K$

Из расчетных данных, приведенных в *табл.* 2, следует вывод о том, что межфазный слой характеризуется положительным отклонением от идеальности и приближается к ней с повышением температуры. При этом для жидкого раствора, богатого алюминием (фаза α) характерно малое положительное отклонение от идеальности, которое слабо возрастает при приближении к критической температуре.

Библиография

1. Mei Q.S., Lu K. Melting and superheating of crystalline solids: From bulk to nanocrystals // Progress in Mater. Sci. 2007. V. 52. P. 1175–1262.

2. Qi W.H. Size- and coherence-dependent thermodynamic properties of metallic nanowires and nanofilms // Mod. Phys. Lett. 2006. V. 20. P. 1943–1951.

3. Qi W.H. Size effect on melting temperature of nanosolids // Physica B. 2005. V. 368. P. 46-51.

4. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 504 с.

5. Андриевский Р.А. Основы наноструктурного материаловедения. Возможности и проблемы. М.: Бином; Лаборатория знаний, 2017. 252 с.

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

7. Шебзухова М.А., Шебзухов А.А. Фазовые равновесия и поверхностные характеристики в бинарной системе, содержащей наноразмерные частицы // Физика твердого тела. 2018. Т. 60. Вып. 2. С. 390–395.

8. Срывалин И.Т., Есин О.А., Ватолин Н.А., Лепинских Б.М., Корпачев В.Г. К термодинамике жидких металлических сплавов // Физическая химия металлургических расплавов: труды Института металлургии АН СССР, 1969. С. 3–44.

9. Wittig F.E., Keil G. Die Mischungswärmen des flüssigen Aluminiums mit den B-Metallen Zink, Kadmium, Indium, Thallium, Zinn, Blei und Wismut // Z. Metallkunde. 1963. B. 54. S. 576–590.

10. Шебзухов А.А., Карачаев А.М. Сегрегация, избыточное напряжение и адгезия на границе многокомпонентных фаз // Поверхность. Физика, химия, механика. 1984. № 5. С. 58–67.

11. Попель С.И. Поверхностные явления в расплавах. М.: Металлургия, 1994. 432 с.

12. Kaban I., Curiotto S., Chatain D., Hoyer W. Surface interfaces and phase transitions in Al–In monotectic alloys // Acta Materialia. 2010. V. 58. P. 3406–3414.

УДК 532.612.4.'- 61.08

ВНЕДРЕНИЕ В НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И УЧЕБНУЮ ПРАКТИКУ НОВЫХ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ПАТЕНТОВ. ЧАСТЬ 2. ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

*Алчагиров Б.Б.¹, Дадашев Р.Х.², Хоконов Х.Б.¹, Дышекова Ф.Ф.¹, Кясова О.Х.¹, Лесев В.Н.¹, Таова Т.М.¹

¹Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова ²Чеченский государственный университет

*alchg@kbsu.ru

Во второй части работы описаны новые приборы и устройства для изучения поверхностного натяжения (одной из важнейших характеристик поверхностей конденсированных фаз, в частности жидких металлов и их бинарных систем), успешно используемые студентами физических специальностей КБГУ и ЧГУ.

Ключевые слова: патенты, изобретения, физический практикум, высшие учебные заведения, поверхностное натяжение, внедрение в учебный процесс, научные исследования.

INTEGRATION TO EDUCATIONAL PRACTICE OF NEW INVENTIONS AND PATENTS. PART 2. INSTRUMENTS AND METHODS FOR MEASUREMENT OF SURFACE TENSION OF LIQUID-METALLIC MELTS

Alchagirov B.B., Dadashev R.Kh., Khokonov Kh.B., Dyshekova F.F., Kyasova O.Kh., Lesev V.N.¹, Taova T.M. ¹Kabardino-Balkarian State University ²Chechen State University

The second pdrt of the work is devoted to the description of new methods and original instruments for studying surface tension (one of the most important characteristics of the condensed phases surfaces, in particular, liquid metals and their binary systems), successfully used by students of physical specialties in Kabardino-Balkarian State University and Chechen State University.

Keywords: patents, inventions, methods, devices, physical workshop, higher education institutions, surface tension, implementation in the educational process, science.

Введение

Поверхностное натяжение (ПН) является одним из центральных понятий физики межфазных явлений. Этим объясняется большое внимание, которое уделяется проблемам разработки теоретических основ и созданию новых, а также совершенствованию имеющихся расчетных и экспериментальных методов определения поверхностного натяжения чистых жидкостей и их растворов [1–3]. Приступая к выполнению данного цикла работ по изучению и практическому освоению основных методов измерения ПН, весьма важно, чтобы студенты с самого начала твердо усвоили и помнили о чрезвычайно высокой чувствительности величины ПН жидких металлов и сплавов к условиям требований измерений:

- к степени вакуумирования рабочей камеры или измерительной ячейки;

 – к наличию весьма малых примесей как в самих исследуемых образцах, так и в защитных газовых средах, в которых также часто проводятся измерения ПН; - к перепадам температуры в рабочих камерах или измерительных ячейках;

 – к степени гомогенизации исследуемых сплавов, особенно склонных к полиморфным превращениям и/или образованию в них кластеров и т.п.;

 – к степени обеспечения идентичных условий измерения ПН каждого из сплавов при изучении концентрационных зависимостей ПН бинарных и многокомпонентных систем.

В связи с этим студентам настоятельно рекомендуется изучить ряд основополагающих статей из рекомендуемого списка научной и научно-методической литературы с последующим обязательным обсуждением на семинарах и коллоквиумах [2–12], посвященной особенностям и тонкостям экспериментальных методов определения ПН, а также возможным причинам и источникам ошибок, допускаемых начинающими исследователями при измерениях ПН жидкометаллических расплавов различными методами.

Основные экспериментальные методы определения поверхностного натяжения жидкостей и их классификация

Все существующие методы определения ПН [2, 3, 6, 12] можно условно разделить на статические и динамические группы.

▲ *Статические методы определения поверхностного натяжения:*

1) метод большой лежащей (сидячей, неподвижной и т.п.) капли;

2) метод висящей капли;

3) метод максимального давления в капле или газовом пузырьке;

4) метод капиллярного поднятия жидкости: а) в капиллярной трубке, б) в кольцевом или плоском зазоре и др. варианты;

5) метод веса капель («метод сталагмометра»);

6) метод отрыва от поверхности исследуемой жидкости проволочного кольца, полого цилиндра и других тел различной формы;

7) метод вытягивания шара, цилиндра, конуса, пластинки (метод Вильгельма) и других тел различной формы из исследуемых жидкостей.

▲ Динамические методы определения поверхностного натяжения

Они основаны на том, что ПН определяются значениями величин, характеризующих некоторый процесс, например изменение длины капиллярных волн, распространяющихся по поверхности исследуемого жидкого металла или сплава [2]. К ним можно отнести:

1) метод капиллярных волн;

2) метод колеблющейся капли жидкости;

3) метод колеблющейся струи жидкости.

🔺 Методы определения поверхностного натяжения в условиях инерционной перегрузки:

1) метод выдавливания капли из капилляра полем вращения;

2) метод вращающейся капли;

3) метод вращающегося столбика жидкости и др.

В зависимости от условий и особенностей исследуемых образцов (от вязкости жидкости, режима измерений и т.п.) отдельные методы определения поверхностного натяжения могут быть отнесены и к первой, и/или ко второй группе. Поэтому подобные методы (максимального давления в капле или газовом пузырьке, метод веса капель и т.п.) иногда называют квазистатическими, поскольку в них исследуемые капли жидкостей подвижны, и их поверхности могут, хотя и с разной скоростью, обновляться. Например, метод максимального давления в капле или газовом пузырьке в зависимости от скорости формирования капли (пузырька) может быть отнесен и к первой (при очень медленных скоростях), и ко второй группе (при быстрых скоростях) методов.

При выборе метода измерения ПН, относящегося к первой или второй группам, с целью оценки его пригодности для решения конкретной задачи надо исходить из того, что с «термодинамической» точки зрения величиной ПН, имеющей строго определенное значение, является лишь то значение ПН, которое получено только в условиях термодинамического равновесия поверхности исследуемого вещества со своим собственным паром. Следует также иметь в виду, что поскольку применение динамических методов определения ПН жидкометаллических расплавов по сравнению со статическими

связано с наличием большего количества возможных источников ошибок, то лучше пользоваться статическими методами.

Приборы и устройства для определения поверхностного натяжения жидких металлов и бинарных расплавов

Приборы и устройства для определения поверхностного натяжения жидких металлов и сплавов методом максимального давления в капле (ММДК) или газовом пузырьке (ММДГП)

Метод определения поверхностного натяжения жидкости измерением максимального давления, необходимого для выдавливания капли жидкости из кончика (среза) вертикально установленного тонкостенного капилляра известного радиуса, или продавливания пузырька газа через такой же капилляр, опущенный в исследуемую жидкость, считается одним из надежных и чаще используемых [2, 6]. Он пригоден для измерения ПН не только металлов и сплавов, но и межфазного натяжения на границе раздела двух жидких фаз.

Преимуществом метода является отсутствие в конечных формулах, позволяющих вычислять поверхностное натяжение исследуемой жидкости, величины краевого угла смачивания. Необходимо акцентировать внимание студентов на то, что выбор инертного газа для использования его в методе максимального давления в пузырьке является исключительно ответственным моментом. Инертный газ, предназначенный для этих целей, должен быть совершенно свободным от кислорода и паров органических веществ, а также не содержать других газообразных примесей. Опыт показывает, что наиболее подходящими в этом отношении являются гелий и аргон, а менее подходящим – водород.

Первые работы по измерению ПН металлических растворов, выполненные в СССР Б. Берингом и Н. Покровским [13] в лаборатории В. Семенченко, были основаны на применении метода максимального давления в капле. Этот метод лежит и в основе работы гравитационных приборов П. Пугачевича [14], один из вариантов которых показан на *рис. 1*.



Рис. 1. «Гравитационный» прибор П. Пугачевича для определения поверхностного натяжения расплавов [14, 15]: 1 – манометрическая емкость; 2 – резервуар, внутри которого установлена калиброванная трубка (капилляр) 3; 4 – приемная емкость системы разгрузки прибора; 5 и 6 – резервуары, внутри последнего из которых установлен стакан 7; 8 – 13 и 17 и 20 – система коммуникационных трубок; 14 – бункер; 15 и 16 – бункеры для размещения металлов-компонентов

В приборе (измерительной ячейке) (*puc. 1*) капля исследуемого жидкого металла или сплава формируется на верхнем срезе калиброванной капиллярной трубки, являющейся одним (узким) из

колен *U*-образной трубки. Максимальное давление в капле создается в результате превышения на величину h_{max} уровня расплава в широком колене той же *U*-образной трубки над срезом рабочего капилляра в узком колене, т.е. за счет гидростатического давления ρgh исследуемой жидкости. В связи с этим данные приборы получили название «гравитационных» [14, 15].

Таким образом, в рассматриваемом случае в формуле $P_{\text{max}} = \rho g h$ в опытах определяется максимальная высота столба h_{max} жидкого металла над верхним срезом капилляра, при котором происходит «срыв» самой первой капельки с кончика вертикально установленного рабочего капилляра. Зная радиус кончика рабочего капилляра r и температурную зависимость плотности металла $\rho(T)$, можно определить $\sigma(T)$.

Расчетная формула для определения политермы ПН методом максимального давления в капле или газовом пузырьке имеет вид: $\sigma(T) = 0.5 rg \rho(T) h_{max} \left(1 - 2r / 3h_{max} - r^2 / 6h_{max}^2 \right)$, где g – ускорение свободного падения на географической широте места измерения ПН. Как и сила тяжести, оно зависит от широты φ места измерения ПН и высоты его H над уровнем моря. Приблизительно g можно рассчитать по соотношению $g = 9.78049 \left[(1 + 0.005288 \sin \varphi - 0.000006 \sin^2 2\varphi) - 0.0003086 H \right] (m/c^2)$. Заметим, что в Нальчике и Грозном g = 9.80332 м/c².

Приборы и устройства для определения поверхностного натяжения жидких металлов и сплавов методом большой лежащей капли

К наиболее надежным и употребительным из известных в настоящее время многочисленных методов определения величины ПН жидкостей относится также *метод большой лежащей капли*, основам и особенностям которого посвящена обширная литература [2, 4–9]. Отметим, что этот метод в настоящее время применяется для определения ПН различных жидкостей (металлических, солевых, полимерных и т.д.) и на его основе получены надежные и достоверные результаты ПН, имеющиеся в литературе [11, 12].

Суть метода заключается в определении ПН по размерам и форме покоящейся на горизонтальной подложке капли, поскольку форма (профиль) капли в равновесном состоянии определяется действием сил поверхностного натяжения, ускорением силы тяжести g и разностью плотностей граничащих фаз (исследуемого расплава и его насыщенного пара), а также массой капли.

Мы не будем делать различия между встречающимися в литературе терминами «большая капля», «лежащая», «сидячая» или «неподвижная» капли, отметим лишь, что они связаны со способом формирования большой капли, которая в итоге всегда должна быть строго осесимметричной и представлять собой фигуру вращения. Симметричность капли обеспечивается принудительным образованием капли расплава на специальных подложках кольцевым ребром или чашках [16], отъюстированных вдоль горизонтальной плоскости. Определение ПН жидких металлов и сплавов производится на экспериментальной установке, блок-схема которой показана на *рис. 2*.



Рис. 2. Блок-схема экспериментальной установки для измерения поверхностного натяжения жидких металлов и сплавов методом большой капли (КСП-4 – автоматический компенсационный самопишущий потенциометр)

Обмер изображения профиля капли производится на универсальном измерительном микроскопе типа УИМ-21 или автоматизированным образом – в зависимости от принятого плана эксперимента, по результатам которого вычисляется ПН жидкометаллического образца на компьютере по программе. Распечатка программы, а также пример расчета ПН жидкого олова приводятся в [5, 9]. Отметим, что метод большой капли для определения ПН проще и легче реализовать в случаях, когда исследуемые жидкости не смачивают материал подложки и имеют «максимальный» диаметр, превосходящий диаметр основания капли, т.е. когда краевой угол смачивания $\theta > 90^{\circ}$ (*puc. 3*).



Рис. 3. Измерительная ячейка для определения поверхностного натяжения жидких металлов и сплавов методом большой капли [20]: 1 и 2 – резервуары компонентов сплавов; 3 – U-образная калиброванная трубка для дозировки металла-добавки; 4 – окошки для фотографирования капли; 5 – трубка; 6 – капля расплава; 7 – чашка-подложка; 8 – узкая перетяжка; 9 – дозатор жидкого образца для подачи их в камеру 12, 10 и 11 – коммуникационные трубки; 12 – измерительная камера; 13 – емкость для отработанных сплавов

Но в исследовательской практике нередки случаи, когда у капли отсутствует максимальный диаметр, например, при смачивании исследуемой жидкостью материала подложки, т.е. когда $\theta < 90^{\circ}$. Авторами работ [17–19] удалось разработать методы, позволившие определять ПН и в случаях, когда краевой угол смачивания θ составляет $0 < \theta < 90^{\circ}$, после чего метод большой лежащей капли приобрел универсальный характер.

На *рис. 4* изображен прибор [21], позволяющий измерять температурные зависимости ПН и плотности как в условиях высокого вакуума, так и в газовых средах, давление в которых может превышать атмосферное. Отметим лишь, что заправка прибора осуществляется при его исходном «перевернутом» положении, с тем чтобы фильтрующие жидкометаллический образец капиллярные кончики заправочных бункеров 5 и 6 оказались ориентированными вниз вдоль вертикали. Главное преимущество данного прибора состоит в том, что он сочетает в себе сразу два очень важных качества – надежность метода большой лежащей капли для измерения ПН и прецизионную точность пикнометрического метода определения плотности.



Рис. 4. Прибор для определения поверхностного натяжения и плотности (однокапиллярный пикнометрический метод) жидких металлов и сплавов [23]: 1 – загрузочный узел; 2 – измерительная камера и лифтовой узел;
3 – подъемный механизм штока; 4 – крышка тигля; 5 и 6 – стаканы; 7 – полый цилиндр, нижний конец которого переходит в тонкие капилляры; 8 – затворный шток; 9 – камера; 10 – тигель;
11 – исследуемая капля; 12 – рабочий капилляр; 13 – коммуникационная трубка;
14 и 15 – емкости для разгрузки прибора; 16 и 17 – метки; 18 и 19 – смотровые окна

Методы и приборы для определения поверхностного натяжения в условиях инерционной перегрузки

Известно, что в выражение для капиллярной постоянной входит ускорение силы тяжести Земли g_0 , а в более общем случае – напряженность гравитационного и инерционного полей. Этот параметр можно варьировать от нуля (в невесомости) и до сотен и тысяч g_0 – при инерционных перегрузках. Плавно меняющееся в широких пределах (от g_0 до 100–150 g_0) инерционное поле легко создается с помощью центрифуги, а для определения ПН можно использовать метод максимального давления в капле. Такая идея измерения ПН жидких металлов реализована в лаборатории физики межфазных явлений КБГУ [22]. Для получения расчетной формулы для ПН в инерционном поле сил используется формула Лапласа для избыточного давления, обусловленного искривлением поверхности капли. Для капиллярной трубки малого диаметра капля, образующаяся на ее срезе, соответственно, тоже мала, и она имеет сферическую форму. Поэтому в формуле Лапласа можно полагать равными главные радиусы кривизны ($R_1=R_2=R$), и тогда избыточное давление ΔP запишется так: $\Delta P = 2\sigma/R$.

Для выдавливания капли из кончика капилляра необходимо преодолеть давление ΔP . В гравитационных приборах П. Пугачевича для этого используется гидростатическое давление столба самого исследуемого расплава высотой *h* относительно среза капилляра. В данном случае, поскольку измерительная ячейка испытывает действие центробежной силы, то, считая ее аналогом гравитационных сил, можно рассчитывать общую напряженность инерционного g_{uh} и гравитационного полей g_0 , т.е.

$$g_{obu} = g_{uh} + g_0$$

Пусть кончик рабочего капилляра измерительной ячейки находится на некотором расстоянии L от оси вращения ротора центрифуги в точке A (*puc. 5*). Капилляр с исследуемой жидкостью подвешен

свободно, поэтому при вращении он будет отклоняться от линии отвеса на некоторый угол φ , который зависит от скорости вращения. Каждый элемент столба жидкости высотой dh и массой $dm = \rho Sdh$ (S – площадь сечения капиллярной трубки) испытывает действие двух сил: центробежной $dF_{u} = \rho \omega (L+l)Sdh$ и гравитационной $dF_{zp} = \rho g_0 Sdh$, где ω – угловая скорость вращения трубки вокруг вертикальной оси ω (*puc. 5a*). На *puc. 5a* видно, что $dh = dl/\sin \varphi$. Решая совместно последние два уравнения, получим выражение для общей напряженности инерционного и гравитационного полей:

$$g_{o\delta u_{i}} = \omega^{2} \left[\left(L + \frac{l_{1} + l_{2}}{2} \right)^{2} + \frac{g_{zp}^{2}}{\omega^{4}} \right]^{1/2}.$$
 (1)

Наконец, подставляя последнее выражение в равенство $\frac{2\sigma}{R} = \rho g_{o\delta u_i} h$ и разрешая его относительно σ , получим формулу для расчета ПН расплавов в инерционных полях:



Рис. 5. К выводу расчетной формулы для определения поверхностного натяжения в инерционном поле [22]

На *рис. 6* изображена измерительная ячейка, изготовленная из стекла и состоящая из калиброванной трубки (капилляр) 1 с боковым сливным отверстием 2 и контактной площадкой 3, от которой отходят два электрода 4. Все эти элементы смонтированы внутри корпуса 5.

Экспериментальная установка для измерения ПН в инерционных полях схематически изображена на *рис.* 7. Она состоит из измерительной ячейки 1, термостата, включающего нагреватель 2 и теплозащитную оболочку 3. Все они расположены в массивном стакане-обойме 4, а последний свободно подвешен к кронштейну ротора центрифуги 5. На валу центрифуги смонтирована система подвижных контактов 6, через которые от различных датчиков подвижной части установки поступают сигналы к регистрирующим приборам и устройству 7 для измерения скорости вращения ротора центрифуги.


Рис. 6. Измерительная ячейка: 1 – калиброванная трубка (капилляр); 2 – боковое сливное отверстие; 3 – контактная площадка; 4 – электроды; 5 – стакан-обойма; 6 – отверстие для удаления избыточной жидкости



Рис. 7. Схематическое изображение экспериментальной установки для измерения поверхностного натяжения в инерционном поле [22]: 1 – измерительная ячейка; 2 – термостат с нагревателем; 3 – теплозащитная оболочка; 4 – стакан-обойма; 5 – ротор центрифуги; 6 – система электрических контактов;

7 - вал ротора для «снятия» сигналов от датчиков установки и передачи их регистрирующим приборам

Преимущества описанной методики определения ПН: небольшой расход металла, необходимого для измерения ПН, так как отпадает необходимость в широком манометрическом резервуаре с металлом для создания гидростатического давления, как это делается, например, в гравитационном приборе П. Пугачевича – теперь инерционное поле позволяет скомпенсировать лапласовское давление. К этому следует добавить также возможность изучения процессов расслаивания и седиментации в сплавах и т.д.

Методы измерения поверхностного натяжения жидких металлов во взвешенном состоянии (методы левитации)

Классификация бесконтактных способов левитации и плавки проводящих материалов

В подавляющем большинстве вышеперечисленных методов и приборов для определения ПН исследуемые жидкости находятся в прямом контакте с различными материалами – подложками (метод лежащей большой капли), стенками капилляров (метод капиллярного поднятия), а также с поверхностями «пробных» тел (методы вытягивания тел различной формы – пластинки, кольца, полого цилиндра) из исследуемых жидкостей. В настоящее время стали широко применяться бесконтактные методы определения ПН жидких металлов и сплавов, в которых отсутствуют какие-либо контакты исследуемых расплавов с элементами экспериментальной установки или окружающими телами. К таким методам относятся:

а) подвеска ферро- и диамагнитных тел в постоянном магнитном поле;

б) электромагнитный метод удержания образцов в вакууме во время измерения ПН;

в) удержание образца в «парящем» состоянии в восходящем потоке инертных газов;

г) лазерный метод удержания образца во взвешенном состоянии при измерениях ПН (с использованием светового давления) и т.д.

Методы измерения поверхностного натяжения жидких металлов во взвешенном состоянии (методы левитации)

Один из методов определения ПН, основанный на электромагнитном способе удержания капли расплава, предложен А. Фогелем [23], а теория другого метода основана на соотношении Релея [24]. Метод Фогеля основан на использовании связи между капиллярной постоянной и параметрами электромагнитного поля, удерживающего жидкий металл во взвешенном состоянии.

В индукторах существуют области ослабленного поля, так называемые «дыры». Через эти «дыры» жидкий металл не вытекает благодаря действию сил ПН и магнитного поля. Наличие «дыр» в поле объясняется зависимостью параметров поля, способного удерживать жидкий металл во взвешенном состоянии, от капиллярной постоянной. В основе этой зависимости лежит существование границы или критического уровня устойчивого удержания металла.

В работе авторов [5] подробно описаны теоретические основы и экспериментальная установка для измерения ПН металлов во взвешенном состоянии, поэтому ограничимся лишь краткой характеристикой блок-схемы установки, представленной на *puc. 8*.

Определение ПН жидких металлов во взвешенном состоянии имеет ряд особенностей, связанных с использованием высокочастотного генератора, вакуумной камеры, измерительных приборов и видеокамеры. Поскольку данный метод определения ПН преимущественно используется при высокотемпературных измерениях (от 1200 К и выше), то контроль температуры осуществляется оптическим пирометром типа ЛОП-72.

В КБГУ создана экспериментальная установка на основе высокочастотного генератора ЛЗ-13 мощностью 10 кВт с частотой генерации 440 кГц. В вакуумной камере для получения стабильных режимов плавки образцов расположены магнит постоянного тока и реверсионное устройство, позволяющее регулировать высоту стабилизирующей плоскости над плоскостью верхнего витка левитатора. При измерениях в защитной среде подача гелия или аргона в камеру осуществляется через редуктор [25].



Рис. 6. Блок-схема экспериментальной установки для определения поверхностного натяжения бесконтактным способом: 1 – ВЧ-генератор ЛЗ-13; 2 – регулятор напряжения на выходе генератора;
3 – водяные насосы охлаждения ИМ-8/18; 4 – вакуумная (рабочая) камера; 5 – форвакуумный насос;
6 – видеокамера; 7 – электромагнитный левитатор; 8 – стабилизирующий магнит с реверсионным двигателем; 9 – источники света; 10 – баллон с инертным газом (гелием или аргоном); 11 – пирометр ЛОП-72 для контроля температуры образцов

Выводы

1. Требуется повышение доли автоматизированных экспериментальных установок в общем парке оборудования, имеющегося в лабораториях специальных физических практикумов вузов.

2. Имеется необходимость продолжения разработки новых приборов, устройств и методов для экспериментальных исследований поверхностных и теплофизических свойств жидкометаллических расплавов.

3. Проблема внедрения элементов научно-исследовательской работы в учебный процесс в вузах продолжает оставаться актуальной задачей научно-педагогических кадров высшей школы [26–28].

Библиография

1. Алчагиров Б.Б., Архестов Р.Х., Дадашев Р.Х., Хоконов Х.Б., Таова Т.М. Внедрение в учебную практику новых изобретений и патентов. Часть 1. Приборы и методы для измерения плотности жидкометаллических расплавов // Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы: тр. Межд. междисцип. симп. 2017. Т. 1. С. 250–261.

2. Семенченко В.К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. М.: Гостехтеориздат, 1957. 491 с.

3. Задумкин С.Н., Хоконов Х.Б., Карамурзов Б.С., Алчагиров Б.Б., Таова Т.М. Физика межфазных явлений в конденсированных средах. Нальчик: КБГУ, 2014. 246 с.

4. Дадашев Р.Х. Термодинамика поверхностных явлений. М.: Физматлит, 2007. 280 с.

5. Алчагиров Б.Б., Хоконов Х.Б., Карамурзов Б.С. Методы и приборы для исследований в области физики межфазных явлений в конденсированных веществах. Нальчик: КБГУ, 2017. 152 с.

6. Русанов А.И., Прохоров В.А. Межфазная тензиометрия. СПб.: Химия, 1994. 400 с.

7. Кучирка Ю.М., Кисиль И.С., Барна О.Б. Усовершенствованный трехкапиллярный метод определения поверхностного натяжения жидкостей по максимальному давлению в газовом пузырьке // Журнал физической химии. 2014. Т. 38, № 4. Р. 157–192.

8. Иващенко Ю.Н., Еременко В.Н. Основы прецизионного измерения поверхностной энергии расплавов методом лежащей капли. Киев: Наукова думка, 1972. 234 с.

9. Алчагиров Б.Б., Дадашев Р.Х. Метод большой капли для определения плотности и поверхностного натяжения металлов и сплавов. Нальчик: КБГУ, 2000. 94 с.

10. Пугачевич П.П. Элементарная теория расчета усовершенствованных газовых приборов для измерения поверхностного натяжения // Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии. Киев: АН УССР, 1963. С. 422–432.

11. Keene B.J. Review of data for the surface tension of pure metals // International Materials Reviews. 1993. V. 38, N 4. P. 157–192.

12. Ниженко В.И., Флока Л.И. Поверхностное натяжение металлов и сплавов (одно- и двух-компонентные системы). М.: Металлургия, 1981. 208 с.

13. Семенченко В.К., Беринг Б.П., Покровский Н.Л. Свойства металлических растворов. Часть III. Поверхностное натяжение амальгам // ЖФХ. 1936. Т. 8. С. 360–364.

14. Пугачевич П.П. О некоторых методах измерения поверхностного натяжения металлических растворов // Физика и физико-химический анализ. 1957. № 30. Вып. 1. С. 73–101.

15. Пугачевич П.П., Бегляров Э.М., Лавыгин И.А. Поверхностные явления в полимерах. М.: Химия, 1982. 200 с.

16. А.С. № 700824. (СССР) (1979). Бюллетень изобретений № 44. Подложка для исследования политерм поверхностного натяжения металлических расплавов / Озниев Д.Т.

17. Еременко В.Н., Иващенко Ю.Н., Богатыренко Б.Б. Определение поверхностной энергии по размерам лежащей капли без экватора // ЖФХ. 1965. Т. 39, № 2. С. 516–519.

18. Ниженко В.И., Еременко В.Н., Скляренко Л.П. Применение метода лежащей капли для определения поверхностной энергии и плотности жидкостей, смачивающих материал подложки // Порошковая металлургия. 1965. № 6 (30). С. 36–41.

19. А.С. 1469318 (СССР). Бюллетень изобретений. 1989. № 12. С. 188. Устройство для определения поверхностного натяжения жидких металлов и сплавов / Алчагиров Б.Б.

20. Алчагиров Б.Б., Хоконов Х.Б., Архестов Р.Х., Таова Т.М. Состояние исследований поверхностных свойств сплавов тройных систем щелочных металлов // Материалы XIV Рос. конференции по теплофизическим свойствам веществ (РКТС–14). Казань: Отечество, 2014. Т. 1. С. 44–48.

21. Патент на изобретение № 2304275. Прибор для определения плотности жидких металлов и сплавов / Алчагиров А.Б., Дулуб О.В., Таова Т.М., Хоконов Х.Б., Алчагиров Б.Б., Сижажев Т.А. Выд. 10 августа 2007 г. Бюллетень № 22.

22. А.С. 989386 (СССР). 1983. Способ определения поверхностного натяжения жидкостей / Хоконов Х.Б., Коков М.Б.

23. Фогель А.А. Индукционный метод удержания жидких металлов во взвешенном состоянии. Л.: Машиностроение, 1979. 104 с.

24. Релей Д. Теория звука. М.: ГИТТЛ, 1955. Т. 2. 360 с.

25. Жежерин Р.П. Проблема «Электромагнитного тигля» // Вопросы магнитной гидродинамики и динамики плазмы. Рига: АН ЛатвССР, 1959. С. 271–294.

26. Современный физический практикум / под ред. Н.В. Калачева и М.Б. Шапочкина. М.: Издво Дом Московского физического общества, 2006. 176 с.

27. Гороховатский Ю.А. Решение XIV международной научной конференции «Физика в системе современного образования» // Физическое образование в вузах. 2018. Т. 24, № 1. С. 5–11.

28. Проскурякова Е.А. Исследовательская деятельность студентов в курсе физики // Физическое образование в вузах. 2017. Т. 23, № 4. С. 151–164.

Требования к оформлению научной статьи, представляемой в журнал «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета»

Для публикации в журнале «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета» принимаются статьи на русском или английском языках, содержащие результаты актуальных фундаментальных и прикладных исследований, передовых наукоемких технологий, научных и научно-методических работ.

1. Основные документы, необходимые для публикации

1.1. Один экземпляр статьи в бумажном виде и на электронном носителе отдельным файлом (на диске); на наклейке диска (дискеты) (обязательно!) указываются фамилия автора (авторов) и название статьи.

1.2. Полные сведения об авторе (авторах) на русском и английском языках в бумажном виде и в электронном варианте, оформленном отдельным от статьи файлом, который включает в себя следующие данные:

• фамилия, имя, отчество (полностью) каждого автора;

• место работы (наименование организации), ученая степень, ученое звание, должность каждого автора;

• контактные телефоны, почтовый индекс и адрес, адрес электронной почты (e-mail) каждого автора.

1.3. Сопроводительное письмо на бланке учреждения, где выполнена работа.

1.4. Внешняя рецензия доктора наук (по желанию).

1.5. Акт экспертизы о возможности опубликования в открытой печати – для физико-математических, химических, биологических, технических, экономических наук и науки о земле.

1.6. Справка об учебе в аспирантуре или докторантуре для аспирантов и докторантов.

1.7. «Лицензионный договор» (один на авторский коллектив) в 2-х экз. Без Договора статья не будет опубликована. Текст Договора размещен на сайте журнала «Известия КБГУ».

2. Правила оформления статьи

2.1. Объем статьи – в пределах 15 страниц формата A4, интервал – 1,5, размер шрифта Times New Roman Cyr 14 пт; поля страницы: слева – 3 см, справа – 1 см, сверху – 2,0 см, снизу – 2,5 см.

Краткие сообщения – в пределах 4 машинописных страниц, включающих не более 2 рисунков и 2 таблиц. 2.2. Статья должна включать:

• индекс УДК (универсальная десятичная классификация) в верхнем левом углу;

• название статьи (на русском и английском языках);

• фамилия, имя, отчество автора (авторов) (на русском и английском языках);

• реферат статьи (до 500 знаков) (на русском и английском языках);

• ключевые слова (5-7 слов на русском и английском языках);

• текст статьи, отражающий цель исследования, методы работы, собственно исследования, конкретные выводы;

• Литература (в библиографическом списке нумерация источников должна соответствовать очередности ссылок на них в тексте; номер источника в тексте указывается в квадратных скобках – автоматическая нумерация ссылок не допускается);

• подпись автора (авторов).

2.3. Иллюстрации к статье (рисунки, фотографии) должны быть черно-белыми, четкими (разрешение не менее 300 dpi, расширение *jpg) и вставлены в текст. Обычный размер иллюстраций – не более половины листа А4. Формулы и символы помещаются в текст с использованием редактора формул Microsoft Education. Таблицы вставляются в текст; ссылки на рисунки и таблицы обязательны; названия таблиц и подрисуночных подписей обязательны.

2.4. Нумерация страниц обязательна.

2.5. Тип файла в электронном виде – RTF.

Образцы оформления литературы:

книга

Самарский А.А., Гулин А.В. Устойчивость разностных схем. М.: Наука, 1973. 210 с.

Интегральные схемы: Принципы конструирования и производства / под ред. А.А. Колосова. М.: Сов. радио, 1989. 280 с.

статья из книги, сборника, журнала

Петренко В.И., Доготь А.Я. Пневмогидравлический кавитационный процесс // Геодинамические основы прогнозирования нефтегазоносности недр: тезисы докладов 1-й Всесоюзной конференции. М., 1988. Ч. 3.

вестия вузов. Математика. 1990. Т. 2, № 3. С. 11–15. диссертации и авторефераты диссертаций Ерков С.А. Формирование художественного восприятия произведений изобразительного искусства на уроках изобразительного искусства в 5, 6 классах средней общеобразовательной школы: дис... канд. пед. наук. М., 2006. 184 с.

Вахромов Е.Е. Психологические особенности самоактуализации подростков с отклоняющимся поведением: автореф. дис... канд. психол. наук. М., 2003. 30 с.

При несоблюдении указанных правил редакция оставляет за собой право не публиковать статью.

3. Порядок рецензирования

3.1. Рукопись направляется на рецензирование ведущим специалистам в данной области (внешнее и внутреннее рецензирование).

3.2. Результаты рецензирования редакция сообщает автору по электронной почте.

3.3. По результатам рецензирования редколлегия принимает решение о целесообразности опубликования материала, о чем дополнительно сообщается автору.

Статьи представляются в редакционно-издательский отдел ИПЦ КБГУ.

Адрес ИПЦ КБГУ: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

Контактный телефон: (8662) 72-23-13.

E-mail: <u>rio@kbsu.ru</u>, <u>izvestia_kbsu@mail.ru</u>. E-mail-адрес защищен от спам-ботов, для его просмотра у вас должен быть включен Javascript.

Ответственный секретарь редакции – Долбин Игорь Викторович.

После положительного решения редколлегии о публикации статьи в журнале «Известия КБГУ» автор (или авторы) статьи перечисляет на р. сч. КБГУ плату из расчета 350 руб. (в т.ч. НДС) за страницу рукописи.

Назначение платежа: редакционно-издательские услуги («Известия КБГУ»), код дохода 07430201010010000130, разрешение № 0732069510 от 30.03.05 г. пункт 1. В стоимость входят расходы по доставке журнала по территории России. Автор (или авторы) статьи получает 2 экземпляра журнала бесплатно.

Для выкупа дополнительных номеров журнала необходимо передать в редакцию (ИПЦ КБГУ) письмо-заявку с указанием номера и количества экземпляров журнала и перечислить на р. сч. КБГУ плату из расчета 25 руб. (в т.ч. НДС) за один экземпляр журнала с назначением платежа: редакционно-издательские услуги (за журнал «Известия КБГУ»), код дохода 07430201010010000130, разрешение № 0732069510 от 30.03.05 г. пункт 1.

Реквизиты КБГУ для платежей:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова» (КБГУ)

Почтовый и юридический адрес: 360004, Кабардино-Балкарская Республика, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173 Телефон: 42-25-60. Voice/fax: +7(495) 3379955 Телетайп: 257245 «Альфа» E-mail: bsk@kbsu.ru ОКПО 02069510 OKOHX 92110 ОГРН 1020700739234 от 22.07.11 г. ОКОГУ 13240 OKATO 83401000000 ОКЭВД 80.30.1 ОКОПФ 72 ОКФС 12 Банковские реквизиты: Получатель: ИНН 0711037537/ КПП 072501001 Отдел № 1 УФК по Кабардино-Балкарской Республике (0401 КБГУ л/с 20046Х17540) Банк получателя: ГРКЦ НБ Кабардино-Балкарск. Респ. Банка России г. Нальчика БИК 048327001 P/c 40501810100272000002 КБК 000000000000000130

Копия платежного документа передается или высылается в редакцию журнала по электронной почте.

Копия платежного документа передается или высылается в редакцию журнала по электронной почте.

ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

PROCEEDINGS OF THE KABARDINO-BALKARIAN STATE UNIVERSITY

TOM IX, № 3, 2019

Редактор **Т.П. Ханиева** Компьютерная верстка **Е.Л. Шериевой** Корректор **Л.А. Скачкова**

В печать 19.09.2019. Формат 60х84 ¹/₈. Печать трафаретная. Бумага офсетная. 9,30 усл.п.л. 9,0 уч.-изд.л. Тираж 1000 экз. Заказ № 8697. Дата выхода в свет 25.09.2019.

Адрес издателя: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, Кабардино-Балкарский государственный университет.

Адрес типографии: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, Кабардино-Балкарский государственный университет. Издательство КБГУ.