

**ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО  
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

**PROCEEDINGS OF THE  
KABARDINO-BALKARIAN  
STATE UNIVERSITY**

**ТОМ IX, № 2, 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., Фортон В.Е., Хохлов А.Р.

Свидетельство Роскомнадзора о регистрации СМИ *ПИ № ФС 77-44485 от 31.03.2011 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» (<http://elibrary.ru>).

ISSN 2221-7789

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

**Телефоны:** (88662) 722313  
**E-mail:** [rio@kbsu.ru](mailto:rio@kbsu.ru), <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 1<sup>st</sup> 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 77-44485* from 31.03.2011  
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» (<http://elibrary.ru>).

ISSN 2221-7789

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

**Phone number:** (88662)722313  
**E-mail:** [rio@kbsu.ru](mailto:rio@kbsu.ru), <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»

<b>Хоконов Х.Б., Таова Т.М., Алчагиров Б.Б.</b> Поверхностная энергия и поверхностное натяжение металлов и их бинарных сплавов в твердом состоянии .....	5
<b>Шебзухова И.Г., Апеков А.М., Хоконов Х.Б.</b> Зависимость межфазной энергии металлов на границе с органическими жидкостями от атомного номера .....	20
<b>Фокин Л.Р., Кулямина Е.Ю., Зицерман В.Ю.</b> Энтропийный парадокс в условиях экстремального сжатия твердого тела .....	27
<b>Ахкубеков А.А., Ахкубекова С.Н., Гуфан Ю.М., Лайпанов М.З.</b> Влияние структурно-фазового состояния поверхности подложки переменного состава на растекание расплава и их связь с диаграммой состояния .....	32
<b>Борлаков Х.Ш., Эдиев Д.М., Борлакова А.Х.</b> О возможности существования орбитального ферромагнетизма в ян-теллеровских кристаллах, содержащих $T_{2g}$ -ионы .....	39
<b>Осипов А.А., Асхадуллин Р.Ш., Иванов К.Д.</b> К вопросу о составе плюмбоферритных фаз в расплаве свинца .....	44
<b>Джамбулатов Р.С., Дадашев Р.Х., Дадашева З.И., Талхигова Х.С.</b> Влияние некоторых факторов на изотермы поверхностного натяжения водных суспензий бентонита .....	48
<b>Хасанов А.И., Хоконов Х.Л., Шхануков М.Х., Гуфан Ю.М.</b> Политермы углов смачивания конструкционных реакторных сталей жидкими свинцом и висмутом при высоких температурах .....	53
<b>Магкоев Т.Т., Блиев А.П., Хубежов С.А., Тваури И.В., Силаев И.В., Такаев А.А.</b> Фотохимия молекул на поверхности металлических и металлооксидных систем .....	58
<b>Муртазаев А.К., Кассан-Оглы Ф.А., Ибаев Ж.Г.</b> Исследование декорированных систем на квадратной решетке методами Монте-Карло .....	61
<b>Требования к оформлению научной статьи, представляемой в журнал «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета» .....</b>	<b>66</b>

## CONTENTS

### PHYSICS

#### MATERIALS

##### 9th International Interdisciplinary Symposium

###### «Physics of surface phenomena, interphase boundaries and phase transitions»

<b>Khokonov Kh.B., Taova T.M., Alchagirov B.B.</b> Surface energy and surface tension of metals and their binary metal alloys in a solid state .....	5
<b>Shebzukhova I.G., Apekov A.M., Khokonov Kh.B.</b> The dependence of interfacial energy of metals at the interface with organic liquids on the atomic number .....	20
<b>Fokin L.R., Kulyamina E.Yu., Zitserman V.Y.</b> Entropic Paradox under Conditions of Extreme Compression of a Solid .....	27
<b>Ahkubekov A.A., Ahkubekova S.N., Gufan Yu.M., Laipanov M.Z.</b> Influence of the structural-phase state of the substrate surface of variable composition on the melt spreading and their relationship with the state diagram .....	32
<b>Borlakov Kh. Sh., Ediev D.M., Borlakova A.Kh.</b> On the possibility of the existence of orbital ferromagnetism in jahn-teller crystals containing T <sub>2g</sub> -ions .....	39
<b>Osipov A.A., Askhadullin R.Sh., Ivanov K.D.</b> To the question of the composition of plumboferrite phases in liquid lead .....	44
<b>Dzhambulatov R.S., Dadashev R.Kh., Dadasheva Z.I., Talhigova Kh.S.</b> Influence of certain factors on isotherms of surface tension of water suspensions of bentonitis .....	48
<b>Khasanov A.I., Khokonov Kh.L., Shkhanukov M.H., Gufan Yu.M.</b> Water angle polythermes for design reactor steels with liquid lead and bismuto at high temperatures .....	53
<b>Magkoev T.T., Bliiev A.P., Khubezhov S.A., Tvauri I.V., Silaev I.V., Takaev A.A.</b> Molecular photochemistry on the surface of metals and metaloxides .....	58
<b>Murtazaev A.K., Kassan-Ogly F.A., Ibaev Zh.G.</b> Study of the decorated systems on the square lattice by the Monte-Carlo methods .....	61
<b>The demand to the design of the scientific article, represented in the journal «Proceedings of the Kabardino-Balkarian State University» .....</b>	66

---

---

# ФИЗИКА

---

---

УДК 531.756(075): 546.3

## ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ И ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ МЕТАЛЛОВ И ИХ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

**\*Хоконов Х.Б., Таова Т.М., Алчагиров Б.Б.**

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

**\*khb180532@mail.ru**

*Представлены экспериментальные данные по поверхностному натяжению и удельной свободной поверхностной энергии твёрдых тел, полученные компенсационным методом «нулевой» ползучести; определены поверхностное натяжение и поверхностная энергия для 26 металлов и 4-х бинарных металлических систем в твердом состоянии.*

**Ключевые слова:** металлы, поверхностная энергия, поверхностное натяжение, твердое тело, метод «нулевой ползучести», температурный коэффициент.

## SURFACE ENERGY AND SURFACE TENSION OF METALS AND THEIR BINARY ALLOYS IN A SOLID STATE

**Khokonov Kh.B., Taova T.M., Alchagirov B.B.**

*Kabardino-Balkarian State University*

*In this paper, the main experimental methods for determining the surface tension and the specific free surface energy of solids are presented. Sufficiently promising for measuring these surface properties of metals and their binary alloys in a solid state was the compensation method of «zero creep». With the help of this method, surface tension and their temperature coefficients for 26 metals and for the first time for 4 binary metal systems are determined in the solid state. The error of the obtained results was estimated 1–3 % with a confidence of 98 %.*

**Keywords:** metals, surface energy, surface tension, solids, method of «zero creep», temperature coefficient.

## 1. Поверхностное напряжение, поверхностное натяжение и удельная свободная поверхностная энергия

Поверхностное напряжение  $\vec{\gamma}_n$ , поверхностное натяжение  $\sigma$  и удельная свободная поверхностная энергия  $f_\omega$  являются важными свойствами переходного слоя между фазами. Межфазная граница состоит из связанных между собой атомных слоев. При переходе атомов от одной фазы к фазе другого слоя в направлении  $z$  локальные свойства (плотность вещества, состав, энергия, энтропия и т.д.) меняются от слоя к слою на межмолекулярных расстояниях. Поэтому поверхностная зона существенно неоднородна в направлении нормали  $z$ , а в тангенциальных направлениях  $x$  и  $y$  слои остаются однородными. В каждой точке внутри поверхностного слоя возникает избыточное тангенциальное напряжение  $\vec{\gamma}_n$ , которое приводит к появлению избыточной поверхностной силы во всем поверхностном слое. Избыточная тангенциальная сила для всего переходного слоя, взятая с обратным знаком и рассчитанная на единицу длины межфазного слоя, называется **поверхностным напряжением**  $\vec{\gamma}_n$ .

Поверхностное напряжение  $\vec{\gamma}_n$  и силы вдоль слоя в направлениях осей  $x$  и  $y$  совершают работу растяжения поверхности слоя. Поверхностное натяжение  $\sigma$  является силовой характеристикой, а удельная свободная поверхностная энергия  $f_\omega$  – энергетической характеристикой переходного слоя между фазами.

Изотермическая работа, совершаемая поверхностным напряжением  $\gamma_{im}$  при малой деформации поверхности, равна:

$$dA_\omega = \int_\omega \gamma_{im} du_{im} d\omega', \quad (1)$$

где  $d\omega'$  – элемент площади поверхности раздела фаз;  $\gamma_{im}$  – компоненты тензора натяжения;  $u_{im}$  – компоненты тензора деформации поверхности;  $x_m$  и  $x_i$  – компоненты координат, определяющих положение точки на площади поверхности  $\omega$  до и после ее деформации;  $i, m=1, 2$  обозначают индексы. В случае однородной деформации, когда  $\gamma_{im}$  и  $u_{im}$  не зависят от положения точки на поверхности, соотношение (1) принимает вид:

$$dA_\omega = \omega \gamma_{im} du_{im}, \quad (2)$$

где  $\omega$  – площадь новой поверхности.

С другой стороны, поверхностное натяжение  $\sigma$  определяется как изохорно-изотермическая работа образования единицы новой поверхности:

$$\sigma = \frac{dA_\omega}{d\omega} = \omega \gamma_{im} \frac{du_{im}}{d\omega}. \quad (3)$$

При однородной деформации поверхности  $d\omega/\omega = du_{ii}$ . Тогда соотношение (3) примет вид:

$$\sigma = \gamma_{im} \frac{du_{im}}{d\omega/\omega} = \gamma_{im} \frac{du_{im}}{du_{ii}}. \quad (4)$$

Соотношение (4) выражает связь между поверхностным натяжением  $\sigma$  и компонентами тензора поверхностного напряжения  $\gamma_{im}$ .

Если кристаллические грани обладают ротационной симметрией не ниже 3-го порядка, и деформация тела является изотропной, то в первом случае  $\gamma_{11} = \gamma_{22}$  и  $\gamma_{12} = \gamma_{21} = 0$ , а во втором случае  $du_{11} = du_{22}$  и  $du_{12} = du_{21} = 0$ . Тогда в обоих случаях из (4) получаем:

$$\sigma = \frac{\gamma_{ii}}{2} = \frac{\gamma_{11} + \gamma_{22}}{2}. \quad (5)$$

Соотношение (5) определяет связь между  $\sigma$  и  $\gamma_{im}$ : поверхностное натяжение является полусуммой диагональных компонентов тензора поверхностного напряжения. Связь между  $\sigma$  и  $f_\omega$  можно установить, используя фундаментальное уравнение Гиббса для свободной поверхностной энергии Гельмгольца  $F_\omega = f_\omega \cdot \omega$ :

$$dF_\omega = d(f_\omega \omega) = -S_\omega dT - p dV + \sum_i \frac{\gamma_{ii}}{2} d\omega + \sum_j \mu_j dN_{j\omega}. \quad (6)$$

При  $T = \text{const}$  и  $V = \text{const}$ , подставляя (5) в (6) и сделав преобразование  $d(f_\omega \omega) = f_\omega \cdot d\omega + \omega df_\omega$ , получим:

$$\sigma = \frac{\gamma_{ii}}{2} = f_\omega + \omega \frac{df_\omega}{d\omega} - \sum_j \mu_j \Gamma_j, \quad (7)$$

где  $\mu_j$  – химпотенциал  $j$ -го компонента;  $\Gamma_j = \frac{dN_{j\omega}}{d\omega}$  – избыточное число частиц  $j$ -го компонента на единицу площади поверхности [1, 2].

При определении ПН следует различать два способа образования новой поверхности:

- 1) путем разделения тела на две части с образованием идентичной исходной поверхности;
- 2) путем растяжения исходной поверхности, когда образующаяся новая поверхность деформируется изотропно.

В первом случае  $\partial f_\omega / \partial \omega = 0$ , и из (7) получаем:

$$\sigma = f_\omega - \sum_j \mu_j \Gamma_j. \quad (8)$$

Соотношение (8) выполняется для жидкой фазы, т.к. благодаря высокой подвижности частиц образующаяся поверхность всегда идентична исходной. Для Гиббсовой эквимолярной поверхности раздела, на которой автоадсорбция  $\Gamma_j = 0$ , из (8) получаем:

$$\sigma = f_\omega. \quad (9)$$

В этом случае поверхностное натяжение  $\sigma$ , названное Гиббсом первым поверхностным натяжением, численно равно удельной свободной поверхностной энергии  $f_\omega$ .

Во втором случае  $\partial f_\omega / \partial \omega \neq 0$  и  $\sigma \neq f_\omega$ . Для однокомпонентной системы в отсутствие автоадсорбции выражение (7) принимает вид:

$$\sigma = f_\omega + \omega \frac{\partial f_\omega}{\partial \omega}. \quad (10)$$

Соотношение (10), названное Гиббсом вторым поверхностным натяжением, может значительно отличаться от  $f_\omega$ . Для ионных кристаллов, например,  $\sigma$  в 5–10 раз больше  $f_\omega$ . В случае многокомпонентной системы  $\sigma$  всегда отличается от  $f_\omega$  из-за адсорбции компонентов.

## 2. Компенсационные методы определения поверхностного натяжения и удельной свободной поверхностной энергии твердых тел

Проблема разработки методов и создания экспериментальных установок для измерения ПН твердых тел является сложной задачей [1–3]. Предложено большое число методов измерения  $\sigma$  твердых тел. Однако получаемые этими методами результаты являются всего лишь оценочными – погрешность измерения ПН составляет более 10–20 % (методы скола, термического травления, колебания струны, многофазных равновесий, автоэлектронного микроскопа и других). В дальнейшем основное внимание стали уделять методам «нулевой» ползучести [4, 5], которые успешно начали развивать и использовать. Разработано и опубликовано более 8 изобретений по компенсационным методам «нулевой» ползучести.

Достоверные результаты поверхностного натяжения металлов в твердом состоянии получены новым компенсационным методом «нулевой» ползучести [6, 7, 13]. В настоящее время наиболее разработанным и часто применяемым для определения ПН твердых тел является метод «нулевой» ползучести (МНП). В основе метода лежит известное явление, состоящее в том, что под действием сил поверхностного натяжения площадь поверхности образца в виде фольги или проволоки в твердом состоянии будет сокращаться, так как при этом будет уменьшаться удельная свободная поверхностная энергия изучаемого образца. При температурах, близких к температуре плавления, силы ПН могут вызывать заметные сокращения площади поверхности металлического образца, т.е. будет наблюдаться ползучесть материала с малой скоростью.

Если в условиях ползучести материала к нему приложить внешние силы, компенсирующие действие сил ПН, то не будет наблюдаться явление ползучести, т.е. скорость ползучести обращается в нуль. Это и есть явление «нулевой» ползучести. В методе «нулевой» ползучести определяется величина компенсирующей силы поверхностного натяжения, т.е. численное значение ПН поверхности [13, 14]. Образцы изготавливают только в виде тонкой проволоки. Опыты проводят при температурах, близких к температуре плавления металла, в условиях высокого вакуума или инертной среды, исключающих загрязнение поверхности исследуемого материала [8–12].

В методе «нулевой» ползучести используется явление высокотемпературной ползучести в установившейся стадии процесса, когда *ползучесть протекает в диффузионном режиме* [17]. Она обусловлена потоком вакансий или встречным потоком атомов. Обычно высокотемпературная ползучесть металлов при медленных деформациях протекает при постоянстве объема образца. Образец изотропен и ведет себя как сплошная среда [15–17]. В этих условиях *численные значения ПН и удельной свободной ПЭ совпадают*.

Сложности метода нулевой ползучести: изготовление большого числа одинаковых образцов в виде тонких проволок длиной 25–30 мм; нанесение метки на поверхности образцов любым способом может приводить к повреждению поверхности образца (*рис. 2*) и влиять на результаты; определение истинной нагрузки на образец для его растяжения сложно, ибо положение узкого участка образца, где имеет место «нулевая» ползучесть, меняется от образца к образцу в зависимости от величины добавочной нагрузки  $f$ . Это будет влиять на результаты измерения ПН в зависимости от величины деформации образцов, и при этом может измениться механизм ползучести и т.д.

## 3. Новый компенсационный метод «нулевой» ползучести для измерения поверхностного натяжения металлов и сплавов в твердом состоянии

Под руководством профессора Задумкина С.Н. Хоконовым Х.Б., Шебзуховой И.Г. и Таовой Т.М. разработаны новые *компенсационные методы «нулевой» ползучести* для измерения поверхностного натяжения  $\sigma$  металлов в твердом состоянии, созданы экспериментальные установки и разработаны соответствующие методики [6–11].

Образец 17 в виде тонкой металлической проволоки подвешивается внутри градиентной трубчатой печи 16 (*рис. 1*).

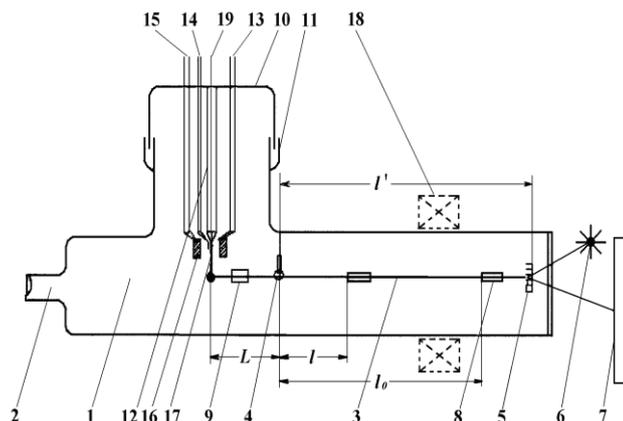


Рис. 1. Схема прибора для измерения поверхностного натяжения металлов и сплавов в твердом состоянии

Градиент температуры в печи такой, что максимальная температура приходится около середины образца (рис. 2).

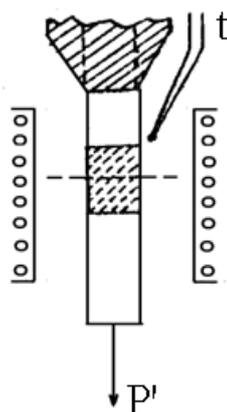


Рис. 2. Образец 17 в цилиндрической печи;  $t$  – стационарная термопара

При температуре, близкой к точке плавления, этот участок образца будет испытывать ползучесть с заметной скоростью.  $P_0$  – нагрузка, которая компенсирует действие сил ПН, когда скорость ползучести обращается в ноль. Если вес нижней части образца  $P' > P_0$ , то образец будет растягиваться, а при  $P' < P_0$  образец будет сжиматься. Можно добиться компенсации сил ПН, прибавляя к  $P'$  (или вычитая) некоторую силу  $f$  так, чтобы

$$P' + f = P_0. \quad (11)$$

При выполнении указанных условий будет наблюдаться явление «нулевой» ползучести на рассматриваемом участке образца. Следовательно, величину ПН можно рассчитать по уравнению:

$$\sigma = \frac{1}{\pi r} (P' + f). \quad (12)$$

В работах [6, 9] приведены приборы, позволяющие создавать и измерять добавочную силу  $f$ . Приборы состоят из стеклянной камеры 1 (рис. 1), в которой можно создавать вакуум или инертную атмосферу через отвод 2. С помощью держателя 12 на стеклянной панели 19 укрепляют образец 17 из исследуемого материала. Трубчатая печь 16 питается переменным током от стабилизатора через вводы 13. Стержень 3 на упоре 4 вместе с компенсационным грузом 8 образуют механический рычаг. Один конец стержня 3 касается образца 17 через кольцо, а на другом его конце укреплено зеркальце 5, которое

вместе с осветителем 6 и шкалой 7 составляет оптический рычаг прибора. Груз 8 перемещают вдоль стержня 3 с помощью электромагнита 18, а его положение отмечают шкалами на стенках камеры 1.

Конструкция печи 16 позволяет создавать внутри нее определенный профиль поля, температура которого достигает максимального значения на расстоянии около 10–12 мм от нижнего края печи. Эта максимальная температура принята за рабочую.

Заметная ползучесть образца прежде всего будет иметь место на узком участке в 1–2 мм в области максимума температуры (рис. 2). Образец нагревают до температуры, которая на 5–10 % ниже температуры плавления металла. При этой температуре перемещением компенсационного груза 8 рычаг 3 устанавливается в равновесии так, чтобы его конец только касался колечка образца 17. Показание «зайчика» на шкале принимается за нулевую точку. Пусть груз 8 при этом находится на расстоянии  $l_0$  от опоры 4.

Условие равновесия рычага запишется в виде:

$$\frac{P_1 L}{2} = P l_0 + \frac{P_2 l'}{2} + P_3 l', \quad (13)$$

где  $P_1$  – вес части стержня 3, составляющей плечо  $L$  (рис. 1);  $P_2$  – вес второй части того же стержня, составляющей плечо  $l'$ ;  $P$  – вес компенсационного груза 8;  $P_3$  – вес зеркальца 5.

По истечении некоторого времени образец испытывает ползучесть, начало которой отмечается смещением «зайчика» от нулевого положения. Перемещением компенсационного груза 8 можно удержать зайчик около нулевого положения и добиться равновесия всех сил, действующих на образец. Новое положение груза 8 будет  $l$ . Тогда условие равновесия (13) запишется в виде:

$$\frac{P_1 L}{2} + fL = P l + \frac{P_2 l'}{2} + P_3 l', \quad (14)$$

где  $f$  – сила, которую необходимо добавить к весу нижней части образца или отнять от веса  $P'$ , чтобы уравновесить действие сил ПН. Эта сила создается перемещением груза  $P$  из положения  $l_0$  в положение  $l$ . Вычитая (13) из (14), будем иметь:

$$f = \frac{\Delta l}{L} P, \quad (\Delta l = l - l_0). \quad (15)$$

Подстановка (15) в (12) дает расчетную формулу:

$$\sigma = \frac{2}{\pi d} \left( P' + \frac{\Delta l}{L} P \right), \quad (16)$$

где  $d$  – диаметр образца при рабочей температуре.

В процессе опыта измеряется перемещение компенсационного груза  $\Delta l$  и вес нижней части образца  $P'$ . После измерения  $\Delta l$  путем перемещения груза 8 создается некоторая растягивающая образец сила, и участок «нулевой» ползучести немного растягивается, образуя «шейку». Отключается питание печи, и образец охлаждается. После вскрытия прибора отрезается нижняя часть образца (рис. 2) по середине этой «шейки» и взвешивается для определения веса  $P'$ . В опытах  $P'$  составлял 0,02–0,03 г.

Образцы для исследования  $\sigma$  металлов и сплавов готовятся тремя способами. Метод вытягивания стеклянной трубочки, внутри которой находится расплавленный металл, применялся для получения нитевидных образцов Sn, In, Pb, Bi, Tl и др. Стеклянная оболочка затем растворялась в плавиковой кислоте. Другой способ получения образцов связан с применением фильер. Фильеры изготавливались из закаленной нержавеющей стали диаметрами 0,02, 0,03 и 0,35 см. Продавливанием расплавленного металла или сплава через фильеры получали проволочки из легкоплавких металлов и сплавов, за исключением галлия и кадмия.

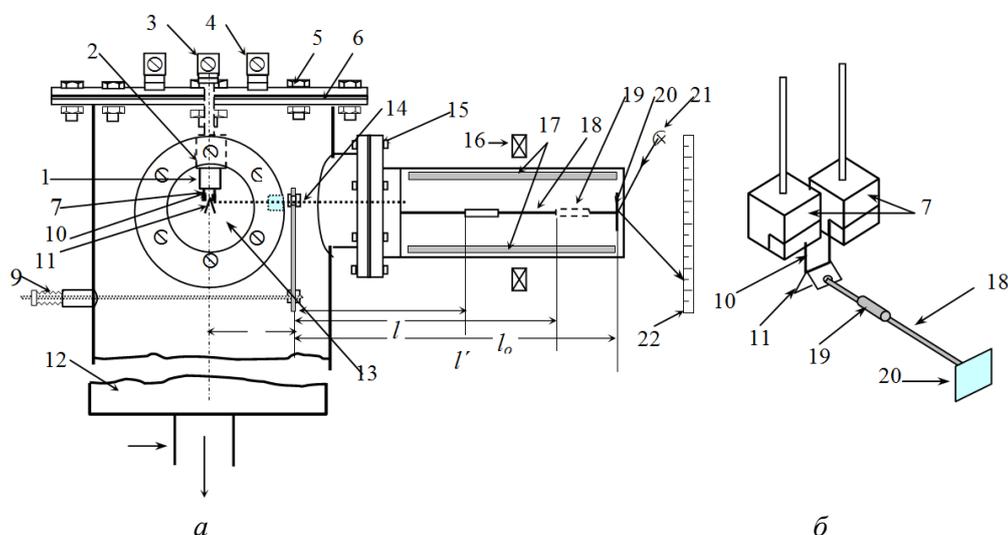
Проволочки в подвешенном состоянии помещают в термостат и подвергают отжигу в вакууме, обеспечивая снятие напряжений и стабилизацию по размерам и форме зерен в образцах.

С помощью этой методики измерено поверхностное натяжение 8 легкоплавких металлов – Sn, In, Pb, Tl, Bi, Cd, Zn, Ga [13, 15, 16] и четырех двойных систем In–Pb, Tl–In, Sn–Pb и Tl–Pb [17–19]. Погрешность измерений около 1 % при доверительной вероятности 99,5 %.

#### 4. Специальный компенсационный метод «нулевой» ползучести для измерения ПН тугоплавких металлов

Наиболее удачным для проведения высокотемпературных измерений  $\sigma$  оказался прибор, показанный на *рис. 3*. (Вариант прибора для измерения  $\sigma$  тугоплавких металлов приводится в [7, 10]). В этом приборе по-новому осуществляется нагрев образца. Создание температурного поля на узком участке металлического образца с максимумом около 1000 °С с помощью цилиндрической микроэлектродпечи оказалось весьма сложной задачей. Трудно подобрать материал нагревателя и способ нагрева его с высокой термической прочностью и низкой упругостью паров при температурах 2000÷2500 °С, малой активностью к средам N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, Ar и др.

Особенность высокотемпературного прибора – разогрев электротокком проволочного образца 10 (*рис. 3б*), выполненного в виде перевернутой буквы «П». Градиент температуры в образце обеспечивается теплоотводом сверху массивными зажимами 7 и снизу легким радиатором 11 из исследуемого металла в виде изогнутой пластинки (*рис. 3б*), навешиваемой на горизонтально расположенную часть образца. Подогреваемый экран из исследуемого металла обеспечивает предварительный нагрев образца.



*Рис. 3.* Высокотемпературный прибор для измерения поверхностного натяжения металлов в твердой фазе компенсационным методом «нулевой» ползучести

Съемные части прибора – крышка 6, окна для наблюдения и прозрачный объем для коромысла механического рычага 13. Держатель термопары и зажимы образца монтируются в крышке прибора. В ней же монтируются вводы: 3 для термопары 7 и 4 для электротокowego питания образца 10. Рычаг 18 с компенсационным грузом 19 устанавливается на опоре 14, которая может перемещаться с помощью сильфона 9 при установке образца в прибор.

Груз 19 перемещается вдоль стержня коромысла с помощью кольцеобразного электромагнита 16. Далее он будет перемещаться с помощью сильфона 9 при установке образца в прибор.

Стержень 18 изготавливается из неферромагнитного материала (в данном случае из молибдена), который сохраняет свою механическую упругость при рабочей температуре в камере. Груз 19 изготавливается из неферромагнитного материала (никеля).

Точное положение груза 19 визуально фиксируется с помощью двух шкал 17. Один конец стержня 18 касается образца 10 через радиатор 11, а на другом его конце укреплено зеркальце 20, которое вместе с осветителем 21 и шкалой 22 составляет оптический рычаг. Последний позволяет обнаружить сжатие и растяжение образца по длине.

Перед установкой образца и радиатора камера тщательно очищалась, с образца и радиатора удалялась защитная пленка. Методика измерений на высокотемпературном приборе аналогична методике, применяемой при работе на стеклянном приборе (рис. 2) с той разницей, что в расчетной формуле для  $\sigma$  учитывается, что ползучесть образца наступает одновременно в обоих коленах образца 10.

К числу систематических ошибок в данном эксперименте следует отнести влияние магнитного давления на линии образца 10, обусловленного прохождением электрического тока.

При прохождении тока по проводнику азимутальное магнитное поле имеет такое направление силовых линий, что проводник с током испытывает действие радиальных сил, стремящихся сжать его.

Поправка на «пинч-эффект» учитывается в данном методе введением дополнительного члена в расчетную формулу 17. В конечном виде она записывается так:

$$\sigma = \frac{1}{\pi d} (P + \frac{\Delta l}{L} p + I^2), \quad (17)$$

где  $d$  – диаметр образца;  $L$  – плечо рычага от точки опоры до образца;  $p$  – вес компенсационного грузика;  $I$  – сила тока;  $P$  – суммарный вес нижней части образца и радиатора.

С помощью высокотемпературного прибора были проведены измерения ПН для ряда тугоплавких металлов на поликристаллических образцах нитевидной формы чистотой не ниже 99,95 %.

Измерения ПН для каждого металла проводились по 7–10 раз, после чего их результаты подвергались статистической обработке при надежности 0,95.

Выше отмечено, что исследование ПЭ и ПН твердых тел представляет трудную задачу. До настоящего времени отсутствуют экспериментальные методы, позволяющие измерять ПЭ и ПН различных классов твердых тел в широкой области температур.

Определенный прогресс достигнут в области измерений поверхностного натяжения твердых металлов благодаря разработке новых вариантов метода «нулевой» ползучести [1, 6–10]. Особенно удачными оказались приборы, разработанные на базе *компенсационного метода «нулевой» ползучести* в КБГУ под руководством Хоконова Х.Б. [3, 6, 9–12], позволяющие измерять ПН металлов и сплавов в твердом состоянии с высокой точностью. К настоящему времени определено поверхностное натяжение 26 металлов в твердом состоянии компенсационным методом «нулевой» ползучести.

Можно отметить, что в одной из последних работ [20] приведено обширное описание способов измерений поверхностного натяжения металлов (например, медь) в твердом состоянии компенсационным методом «нулевой» ползучести. Общий обзор разработанных способов определения численных значений основных характеристик многофазных границ (поверхностного напряжения  $\bar{\gamma}_n$ , поверхностного натяжения  $\bar{\sigma}$  и удельной свободной поверхностной энергии  $f_\omega$ ) изложен в работах [3, 7, 13].

В *таблице* приводятся наиболее достоверные значения ПН твердых металлов.

Поверхностное натяжение 26 металлов в твердом состоянии определено компенсационным методом «нулевой» ползучести. Приведенные в *таблице* численные значения ПН металлов в твердом состоянии составлены с учетом результатов серьезных обсуждений на ежегодных конференциях и содержания работ известных специалистов по физике поверхностных явлений и анализа литературных данных, опубликованных за последние почти четыре десятилетия в России, США, Японии, Украине и других странах.

Поверхностная энергия и поверхностное натяжение металлов  
в твердом и жидком состояниях и их температурные коэффициенты

	Металл	$\sigma_{ж}, \frac{мН}{м}$	$-\beta_{ж}, \frac{мН}{м \cdot К}$	Лит.	$\sigma_{т}, \frac{мН}{м}$	$-\beta_{т}, \frac{мН}{м \cdot К}$	Лит.	$\frac{\sigma_{т}}{\sigma_{ж}}$
1	Ag	920	0,125	[21]	1205	0,40	[13]	1,26
2	Al	914	0,142	[21]	1140	–	[18]	1,25
3	Au	1170	0,1	[22]	1410	0,5	[13]	1,20
4	Bi	390	0,077	[22]	504	0,05	[12]	1,29
5	Ce	707	0,080	[22]	–	–	–	–
6	Cs	75	0,050	[20]	–	–	–	–
7	Cd	627	0,080	[21]	675	0,10	[16]	1,08
8	$\beta$ -Co	1830	0,340	[22]	2424	0,17	[10]	1,32
9	Cr	1640	–	[21]	2090	0,14	[13]	1,27
10	Cu	1350	0,240	[21]	1520	0,50	[20]	1,26
11	Dy	648	0,130	[22]	–	–	–	–
12	Er	637	0,120	[22]	–	–	–	–
13	Eu	264	0,050	[22]	–	–	–	–
14	$\delta$ -Fe	1856	0,230	[22]	1910	–	[7]	1,03
15	$\gamma$ -Fe	1856	0,230	[22]	2170	–	[18]	1,17
16	Ga	714	0,088	[21]	767	0,08	[16]	1,07
17	Gd	664	0,060	[22]	820	–	[7]	1,23
18	Ge	605	0,105	[22]	–	–	–	–
19	Hg	497	0,280	[21]	–	–	–	–
20	Ho	650	0,120	[22]	–	–	–	–
21	In	565	0,090	[21]	633	0,12	[21]	1,12
22	K	116	0,060	[20]	–	–	–	–
23	La	729	0,100	[22]	–	–	–	–
24	Li	419	0,150	[20]	–	–	–	–
25	Lu	940	0,070	[22]	–	–	–	–
26	Mg	588	0,180	[22]	–	–	–	–
27	Mo	2225	–	[22]	2630	0,18	[7]	1,18
28	Na	205	0,090	[20]	–	–	–	–
29	Nb	2010	–	[22]	2210	0,17	[7]	1,10
30	Nd	685	0,090	[22]	–	–	–	–
31	Ni	1770	0,390	[22]	1940	0,50	[10]	1,10
32	Pb	470	0,080	[22]	560	0,21	[7]	1,19
33	Pd	1475	0,280	[21]	1520	–	[13]	1,03
34	Pr	690	0,070	[22]	–	–	–	–
35	Pt	1746	0,370	[21]	1950	0,13	[13]	1,12
36	Rb	96	0,050	[20]	–	–	–	–
37	Sb	380	0,070	[22]	–	–	–	–
38	Sc	939	0,120	[22]	–	–	–	–
39	Si	746	0,150	[21]	–	–	–	–
40	Sn	544	0,080	[21]	673	0,13	[7]	1,24
41	Ta	2140	0,250	[22]	2480	0,17	[13]	1,20
42	Tb	669	0,060	[22]	–	–	–	–
43	Ti	1650	0,300	[22]	1938	–	[13]	1,17
44	Tl	458	0,110	[21]	562	0,22	[7]	1,22
45	V	1857	–	[21]	1950	0,12	[13]	1,05
46	W	2316	–	[21]	2690	0,17	[13]	1,16
47	Y	872	0,090	[22]	–	–	–	–
48	Yb	319	0,100	[22]	–	–	–	–
49	Zn	821	0,260	[21]	868	0,21	[22]	1,05

## 5. Поверхностное натяжение и удельная свободная поверхностная энергия бинарных металлических систем в твердом состоянии

До настоящего времени в литературе отсутствуют систематические исследования ПН бинарных металлических систем в твердом состоянии во всем интервале концентраций. Мы использовали компенсационный метод НП для измерения  $\sigma_{ms}$  бинарных систем индий–свинец, олово–свинец, индий–таллий и таллий–свинец [16, 17, 19] во всем концентрационном интервале. Эти исследования являются первой попыткой экспериментального построения изотерм ПН бинарных металлических систем на границе твердое тело–вакуум или неактивная газовая среда.

Подобные исследования встречаются с трудностями, связанными с тем, что в бинарных сплавах в твердом состоянии часто имеются двухфазные области ниже линии солидуса [17], а измерения  $\sigma$  в области между линиями ликвидуса и солидуса невозможно осуществить. Затруднения есть и в интерпретации полученных данных.

Было предпринято много попыток экспериментально определить величины ПЭ и ПН бинарных металлических растворов в твердом состоянии в зависимости от концентраций компонентов легирующих добавок. Однако в полном интервале составов удалось измерить поверхностное натяжение только одной системы медь–золото. В дальнейшем попытались изучить 15 систем, но измерить поверхностное натяжение удалось в весьма узкой области концентраций, достигающей до 0,01–5,00 % добавки. Такое состояние исследований ПЭ твердых металлических растворов объясняется трудностью решения подобной задачи с помощью существующих методов.

Специфические трудности экспериментального изучения  $\sigma_{ms}$  растворов состоят в следующем. В бинарных сплавах ниже линии солидуса часто встречаются двухфазные области, для которых найденные на опыте значения  $\sigma_{ms}$  становятся неоднозначными. Измерения ПН сплавов, составы и температуры которых лежат между линиями солидуса и ликвидуса, вообще невозможно осуществить. Воспроизводимые в пределах 2–3 % результаты можно получить только в гомогенной области твердых растворов. Кроме того, влияние границ зерен на измеряемую величину  $\sigma_{ms}$  в случае многокомпонентных сплавов бывает значительным.

Все это предъявляет к диаграмме состояния изучаемой системы требования, основными из которых являются: а) диаграмма состояния должна иметь широкие области непрерывных твердых растворов вблизи солидусной линии; б) разность между температурами ликвидуса и солидуса в широком интервале составов не должна превышать 5–8 % солидусных температур. Эти требования выполняются удовлетворительно в случае двойных систем медь–золото, индий–свинец, индий–таллий, таллий–свинец и олово–свинец, которые изучены в работах [16, 17, 19].

Диаграммы состояния 4-х изученных систем приведены на *рис. 4–7*. Диаграммы двойных систем индий–свинец, олово–свинец, индий–таллий и таллий–свинец характеризуются наличием больших областей твердых растворов и довольно узких областей двухфазных состояний. В частности, температурный интервал между линиями ликвидуса и солидуса не превышает 15°. Эти особенности диаграмм состояния благоприятствуют проведению измерений  $\sigma_{ms}$  для этих систем.

Диаграмма состояния системы таллий–свинец характеризуется наличием большого поля твердых растворов на основе свинца, а двухфазные состояния занимают весьма узкие области. На кривой плавкости имеется максимум, соответствующий соединению  $Tl_2Pb$ , хотя существование этого соединения подвергается сомнению. Последнее обстоятельство делает исследование ПН системы  $Tl-Pb$  в твердом состоянии весьма трудным, но вместе с тем интересным.

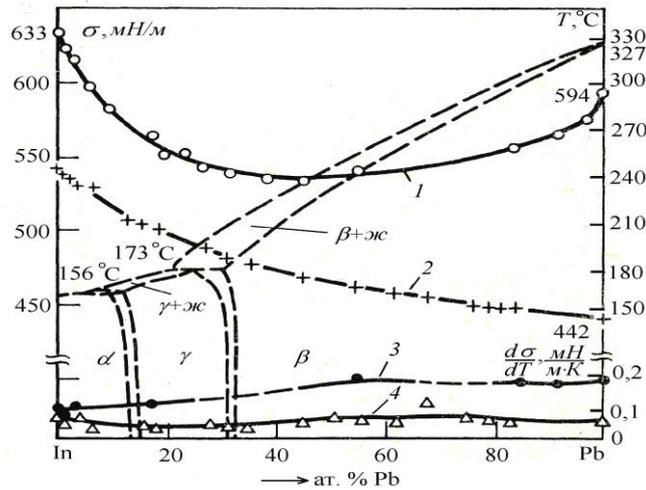


Рис. 4. Диаграмма состояния и ПН системы индий–свинец: 1 – изотерма  $\sigma_{mz}$  при 146 °С; 2 – изотерма  $\sigma_{жс}$  при 400 °С; 3 и 4 – температурные коэффициенты  $\sigma_{mz}$  и  $\sigma_{жс}$

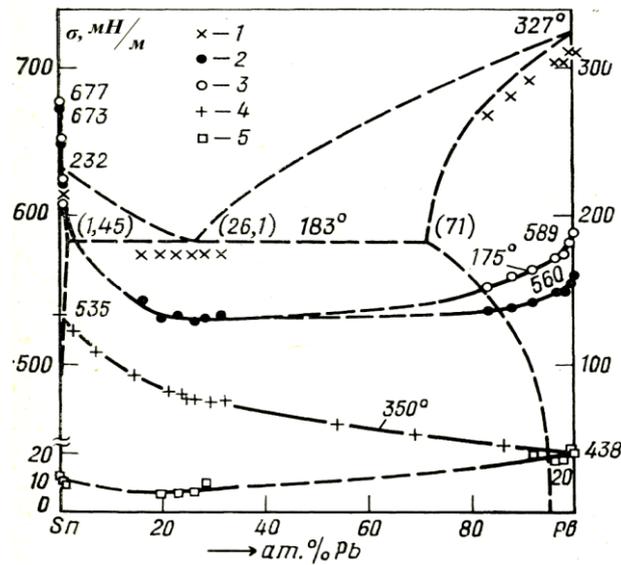


Рис. 5. Диаграмма состояния и ПН системы олово–свинец:

1 – составы сплавов и температуры измерения; 2 –  $\sigma_{mz}$  и температуры измерения; 3 – изотерма  $\sigma_{mz}$  при 175 °С; 4 – изотерма  $\sigma_{жс}$  при 350 °С; 5 – температурный коэффициент  $\sigma_{mz}$

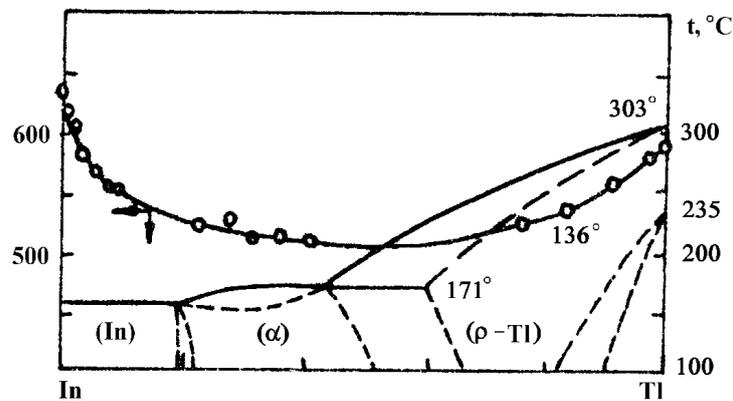


Рис. 6. Диаграмма состояния и ПН системы In–Tl в твердом состоянии:

o –  $\sigma_{mz}$  сплавов при температурах, одинаково отличающихся от солидусных температур

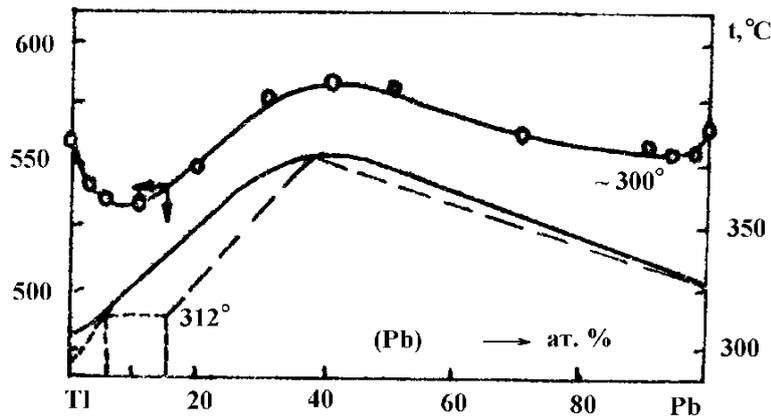


Рис. 7. Диаграмма состояния и ПН системы Tl–Pb в твердом состоянии:

о –  $\sigma_{mz}$  сплавов при температурах, одинаково отличающихся от солидусных температур

Составы сплавов и температуры, при которых проводились измерения  $\sigma_{me}$ , лежат в гомогенных областях твердых растворов изученных систем. Сплавы для исследования готовились из индия ИН-00, олова ОЛ-00, свинца С-000 и таллия Тл-П, общее содержание примесей в которых не превышало  $10^{-3}$  вес. %. Навески металлов сплавляли либо в атмосфере чистого аргона, либо в очищенном глицерине.

Нитевидные образцы диаметром от 120 до 360 мкм изготавливались из чистых металлов и сплавов с помощью фильер. Они отжигались в специальной камере при температуре на  $10\text{--}20$  °С ниже температуры измерения в течение 2,5–3 часа в условиях вакуума ( $\sim 10^{-3}$  Па) или в инертной среде (аргон). Такой режим отжига обеспечивает стабильное состояние зерен в образцах.

Относительная погрешность измерений  $\sigma_{me}$  для бинарных сплавов составляет около 2 %. Для доверительного интервала в 0,01 Н/м надежность результатов оценивается в 95 %. Результаты измерений ПН изученных двойных систем приведены на рис. 4–7.

С целью построения изотерм ПН определены температурные коэффициенты  $\beta_{me} = -(\partial\sigma_{me} / \partial T)_x$  ряда сплавов: для семи сплавов системы индий–свинец, девяти сплавов системы индий–таллий и 11 сплавов системы Sn–Pb. Измерения  $\sigma_{me}$  проводились при двух температурах, отличающихся друг от друга на  $30\text{--}40^\circ$ ; по отношению разности  $\overline{\Delta\sigma_{me}}$  к величине  $\Delta T$  определялся  $\beta_{me}$  сплава данного состава.

Основная трудность при этом связана с тем, что дополнительные измерения  $\sigma_{me}$  при более низких температурах компенсационным методом требуют в полтора-два раза больше времени. Погрешность измерения  $\beta_{me}$  определена нами в 40–50 %. Температурные коэффициенты  $\sigma_{me}$  сплавов, для которых не проводились непосредственные измерения, определялись как интерполяционные по кривым концентрационной зависимости  $\beta_{me}(x)$ .

В случае системы таллий–свинец не проводилось измерений  $\beta_{me}$  отдельных сплавов, так как, приняв непосредственно полученную из первичных измерений кривую концентрационной зависимости  $\sigma_{me}$  (рис. 7) за изотерму ПН при 300 °С, мы допускаем ошибку около 2,5 %, что находится в пределах общей погрешности измерений  $\sigma_{me}$  сплавов.

На рис. 4–7 представлены диаграммы состояний систем In–Pb, In–Tl, Sn–Pb, Tl–Pb, составы изученных сплавов и температуры измерения, а также графики зависимости  $\sigma_{mz}$  от состава при температурах, одинаково отличающихся от солидусных температур в области твердых фаз.

Кривая концентрационной зависимости  $\sigma_{mz}$  имеет пологий минимум в области составов 30–50 ат. % свинца и не отражает особенностей диаграммы состояния. Для построения изотермы ПН проводили измерения  $\sigma_{mz}$  для чистых компонентов и пяти сплавов в температурном интервале  $25\text{--}30$  °С, и по

полученным данным оценили  $d\sigma/dT$ . Оказалось, что температурный коэффициент  $\sigma_{me}$  металлов и сплавов в твердом состоянии в 2–3 раза больше (рис. 4, линии 3 и 4), чем в жидком состоянии.

На рис. 4 приведена изотерма поверхностного натяжения системы индий–свинец, построенная при температуре 146 °С. Для сравнения на этом же рисунке представлена изотерма  $\sigma$  в жидком состоянии при температуре 400 °С, полученная Покровским и др. [25].

Изотерма ПН сплавов в твердом состоянии отличается от таковых для жидкого состояния тем, что она имеет пологий минимум, а компоненты сплава In и Pb обнаруживают взаимную поверхностную активность: малые добавки Pb значительно снижают ПН In, а добавки In в Pb снижают ПН свинца.

Изотерма ПН системы таллий–свинец имеет более сложный вид (рис. 7): дважды (в областях 10 и 90 ат. % свинца) проходит через минимумы и через один максимум примерно при 40 ат. % свинца. Наличие максимума на изотерме  $\sigma(x)$  естественно связать с наличием химического соединения  $Tl_2Pb$  в этой системе. Поверхностное натяжение этого соединения в твердом состоянии больше ПН чистых таллия и свинца. Однако группировки  $Tl_2Pb$ , образующиеся в системе при малых концентрациях компонентов, очевидно, являются поверхностно-активными по отношению к таллию и свинцу.

Тогда в областях малых концентраций компонентов должно наблюдаться уменьшение  $\sigma_{me}$  растворов по сравнению с ПН чистых металлов. Затем по мере увеличения концентрации соединения  $Tl_2Pb$   $\sigma_{me}$  раствора растет, достигая максимального значения вблизи состава 40 ат. % свинца.

В жидком растворе соединение  $Tl_2Pb$  диссоциирует, образуются группировки типа  $Tl-Pb-Tl$ , которые, являясь поверхностно-активными, снижают  $\sigma_{жс}$  чистых компонентов. Поэтому изотерма ПН жидкого раствора системы таллий–свинец должна проходить через минимумы примерно в средних областях составов, что и наблюдается в экспериментах [17].

Таким образом, полученные нами изотермы ПН для систем In–Pb, Sn–Pb, In–Tl, Tl–Pb позволяют сделать следующие выводы:

- 1) компоненты бинарных металлических растворов в твердом состоянии обнаруживают взаимную поверхностную активность;
- 2) предельная поверхностная активность компонентов в твердых растворах заметно выше по сравнению с таковой для жидких растворов, что связано с большей величиной адсорбции компонентов в поверхностном слое твердых растворов;
- 3) изотермы ПН бинарных растворов в твердом состоянии более тесно, чем изотермы ПН жидких растворов, связаны с типами диаграмм состояния изученных систем (рис. 5).

Существование такого эффекта взаимной поверхностной активности компонентов отмечалось в литературе для Sn и Zn. Заметим, что изотермы ПН с наличием пологого минимума получены для некоторых металлических систем в жидком состоянии, например, для бинарных систем таллий–свинец, индий–олово и др. Оказалось, что на изотермах ПН подобных систем глубина минимума уменьшается с повышением температуры.

Можно предположить, что при некотором составе сплавов образуются устойчивые группировки атомов (кластеры), поверхностное натяжение которых меньше, чем  $\sigma$  чистых компонентов. Сплав такого состава является, очевидно, поверхностно-активным по отношению к компонентам.

### **Заключение**

В данной статье представлены новые экспериментальные методы определения поверхностной энергии и поверхностного натяжения твёрдых тел. Особенно подробно изложены методы измерения поверхностного натяжения металлов и металлических сплавов. Достаточно перспективным для измерения ПН металлов и сплавов в твёрдом состоянии оказался метод «нулевой» ползучести в новом варианте компенсационного метода, с помощью которого определены поверхностное натяжение и его температурный коэффициент для 20 металлов из 26 изученных. Впервые удалось измерить ПН бинарных металлических сплавов указанным методом во всем концентрационном интервале составов.

Отметим, что достоверные значения ПН металлов и сплавов в твердом состоянии получены предложенными Х.Б. Хоконовым методами на основе компенсационных методов «нулевой» ползучести, разработанными в КБГУ.

Для дальнейшего развития перспективными являются методы «нулевой» ползучести, колебаний струны, автоэлектронного микроскопа и многофазных равновесий и другие. Последние методы расширяют температурный интервал определения ПН и упрощают методику измерений, позволяя при этом получать достаточно достоверные результаты.

Актуальной задачей физики межфазных явлений является разработка новых, более совершенных методов измерения поверхностной энергии и поверхностного натяжения на межфазных границах с участием твёрдых фаз.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-02-01042 А.*

### **Библиография**

1. Хоконов Х.Б. Методы измерения поверхностной энергии и натяжения металлов и сплавов в твёрдом состоянии // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твёрдых фазах. Кишинев: Изд. Штиинца, 1974. С. 190–261.
2. Задумкин С.Н., Хоконов Х.Б., Карамурзов Б.С., Алчагиров Б.Б., Таова Т.М. Физика межфазных явлений в конденсированных средах. Нальчик: Изд-во КБГУ, 2014. 247 с.
3. Таова Т.М., Унежев Б.Х. Методы измерения поверхностного натяжения металлов и сплавов в твердом состоянии. Нальчик: Изд-во КБГУ, 2007. 53 с.
4. Udin H., Shaller A.J., Wulf J. Zero-creep method for measurement of the solid metals surface tension // Trans AJME. 1949. V. 185. P. 186–191.
5. Андреева И.А., Брюханова Л.С., Щукин Е.Д. Об измерения ПН твердых металлов в присутствии металлических расплавов методом нулевой ползучести // Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. Киев: Наукова думка, 1971. С. 124–128.
6. А.с. 408198. Компенсационный метод «нулевой» ползучести для измерения поверхностного натяжения металлов в твёрдом состоянии / Хоконов Х.Б., Задумкин С.Н., Шебзухова И.Г. // Бюллетень изобретений. 1973. № 47. С. 149.
7. Komykov V.K., Khokonov Kh.B. On the measurement of surface free energy and surface tension of solid metals // J. Appl. Phys. 1983. V. 54, N 3. P. 1346–1350.
8. Кумыков В.К., Коков Х.Н., Таова Т.М. Экспериментальная установка для измерения поверхностного натяжения тугоплавких металлов в твёрдом состоянии // Межвузовская научная конференция по физике межфазных явлений (научные сообщения). Нальчик: КБГУ, 1972. С. 36–39.
9. А.с. № 1356696. Способ измерения ПН твёрдых тел / Хоконов Х.Б., Шебзухова И.Г., Таова Т.М. // Бюллетень изобретений. 1984. № 28.
10. Дигилов Р.М., Задумкин С.Н., Кумыков В.Х., Хоконов Х.Б. Поверхностное натяжение некоторых тугоплавких металлов в твёрдом состоянии // ФММ. 1976. Т. 41, № 5. С. 523–525.
11. А.с. № 1323930. Способ измерения поверхностного натяжения хрупких металлов / Таова Т.М., Хоконов Х.Б., Шебзухова И.Г. // Бюллетень изобретений. 1987. № 26.
12. Шебзухова И.Г., Хоконов Х.Б. Влияние газовых сред на ПН металлов в твердом состоянии // Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы. Труды Международного междисциплинарного симпозиума. Нальчик–Лоо, 2012. С. 162–165.
13. Кумыков В.К., Гукетлов Х.М., Гедгагова М.В. Измерение поверхностного натяжения металлов электронной техники // Известия РАН. Серия физическая. 2006. Т. 70, № 4. С. 588–590.
14. Патент РФ № 2200313. Устройство для измерения поверхностного натяжения твёрдого тела / Таова Т.М., Унежев Б.Х., Хоконов Х.Б. // Бюллетень изобретений. 2003. № 7.
15. Шебзухова И.Г., Хоконов Х.Б., Задумкин С.Н. Поверхностное натяжение некоторых легкоплавких металлов в твердом состоянии // ФММ. 1972. Т. 33. С. 1112–1113.

16. Кокова А.Х., Хоконов Х.Б. Поверхностное натяжение галлия, цинка и кадмия в твердом состоянии // Межвузовская научная конференция по физике межфазных явлений (научные сообщения).- Нальчик: Изд-во КБГУ, 1972. С. 34–35.
17. Хоконов Х.Б., Коков Х.Н., Таова Т.М. Исследования поверхностного натяжения двойных металлических растворов в твёрдом состоянии // Вопросы физики формообразования и фазовых превращений. Калинин. 1977. С. 68–74.
18. Alchagirov B.V., Taova T.M., Khokonov Kh.B. Surface energy and surface tension of solid and liquid metals/ Recommended values // Trans. JWRI. Special Issue (Japan). 2001. V. 30. P. 287–291.
19. Таова Т.М., Алчагиров Б.Б., Куршев О.И., Хоконов Х.Б. Поверхностное натяжение системы индий–свинец в жидком и твердом состояниях // ЖФХ. 2007. Т. 21, № 4. С. 695–698.
20. Кумыков В.К., Сергеев И.Н., Созаев В.А., Гедгагова М.В. Поверхностное натяжение меди в твердой фазе // Известия РАН. Серия физическая. 2017. Т. 81, № 3. С. 386–388.
21. Ниженко В.И., Флока Л.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов: справочник. М.: Металлургия, 1981. 208 с.
22. Попель С.И. Поверхностные явления в расплавах. М.: Металлургия, 1994. 440 с.
23. Алчагиров Б.Б. Поверхностное натяжение щелочных металлов и сплавов с их участием: обзоры по теплофизическим свойствам веществ. М.: ИВТАН, 1991. № 3 (89); 4 (90). 178 с.
24. Задумкин С.Н. Кумыков В.К., Хоконов Х.Б. Поверхностное натяжение некоторых тугоплавких металлов в твердом состоянии // Физическая химия поверхности расплавов. Тбилиси: Институт металлургии. 1977. С. 194–200.
25. Ибрагимов Х.И., Покровский Н.Л., Пугачевич П.П., Семенченко В.К. Исследование ПН системы Sn–Bi и Sn–Pb // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Нальчик: Изд-во КБГУ, 1965. С. 269–276.

## ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖФАЗНОЙ ЭНЕРГИИ МЕТАЛЛОВ НА ГРАНИЦЕ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЖИДКОСТЯМИ ОТ АТОМНОГО НОМЕРА

\*Шебзухова И.Г.<sup>1</sup>, Апеков А.М.<sup>2</sup>, Хоконов Х.Б.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*

<sup>2</sup>*Институт прикладной математики и автоматизации ФНЦ КБНЦ РАН*

\*irina.shebzukhova@mail.ru

*В рамках модифицированного электронно-статистического метода развита теория расчета межфазной энергии металлических кристаллов на границе с органическими жидкостями; установлено влияние дисперсионной, поляризационной поправок и температурного вклада с учетом макроскопической диэлектрической проницаемости органической жидкости, особенностей кристаллической структуры металла и ориентационной зависимости; рассмотрен случай контакта кристаллов щелочных и щелочноземельных металлов с неполярными органическими жидкостями; показана зависимость межфазной энергии от атомного номера.*

**Ключевые слова:** межфазная энергия, поляризационная поправка, дисперсионная поправка, электронно-статистический метод, неполярная органическая жидкость, щелочной металл, щелочноземельный металл.

## THE DEPENDENCE OF INTERFACIAL ENERGY OF METALS AT THE INTERFACE WITH ORGANIC LIQUIDS ON THE ATOMIC NUMBER

Shebzukhova I.G.<sup>1</sup>, Apekov A.M.<sup>2</sup>, Khokonov Kh.B.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Kabardino-Balkarian State University*

<sup>2</sup>*Institute of Applied Mathematics and Automation KBSC RAS*

*Within the framework of the modified electronic-statistical method, the theory of calculating the interfacial energy of metal crystals at the interface with organic liquids is developed; the influence of dispersion, polarization corrections and the temperature contribution is established taking into account the macroscopic dielectric constant of the organic liquid, the characteristics of the crystal structure of the metal and the orientation dependence; the case of contact of alkaline and alkaline earth metal crystals with nonpolar organic liquids is considered; the dependence of interfacial energy on the atomic number is shown.*

**Keywords:** interfacial energy, polarization correction, dispersion correction, electron-statistical method, nonpolar organic liquid, alkaline metal, alkaline earth metal.

### Введение

Металлоорганические материалы находят широкое применение в различных областях на практике [1]. Межфазные энергии (МЭ) металлических кристаллов на границе с органическими веществами играют доминирующую роль при создании наноматериалов [2–5], материалов, используемых в катализе, электронике, хранении и разделении газов и т.д. [6–11]. В связи с этим весьма актуальным

является вопрос о влиянии органических веществ на поверхностные свойства металлических кристаллов.

Целью данной работы является расчет МЭ плотноупакованных граней металлических кристаллов на границе с неполярными органическими жидкостями, установление влияния внешней диэлектрической среды на анизотропию МЭ и зависимости МЭ от атомного номера элемента. В этой связи для достижения поставленной цели разработана теория расчета МЭ в рамках модифицированного электронно-статистического метода [12, 13], получены выражения внутреннего и внешнего вкладов в МЭ и уточнены расчетные формулы дисперсионной и поляризационной поправок к МЭ и температурного вклада с учетом макроскопической диэлектрической проницаемости органической жидкости, особенностей кристаллической структуры металлов и ориентационной зависимости.

### Методика вычислений

Модель металла и физическая граница раздела сред выбирается как в работах [12, 13]. Ход электронной плотности  $\rho(x)$  и потенциала  $V(x)$  вблизи границы грань металлического кристалла–органическая жидкость определяются из уравнения Томаса – Ферми (ТФ) для внутренней и внешней областей:

$$\frac{d^2V}{dx^2} = 4\pi e[\rho(x) - v_+(x)] = 4\pi e\kappa(V^{3/2}(x) - V_F^{3/2}) \quad \text{при } x \leq 0; \quad (1)$$

$$\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{4\pi e}{\varepsilon} \rho(x) = \frac{4\pi e\kappa}{\varepsilon} V^{3/2}(x) \quad \text{при } x \geq 0, \quad (2)$$

где  $v_+(x)$  – плотность распределения положительного заряда ионов металла;  $\rho(x)$  – плотность электронного газа;  $\varepsilon$  – макроскопическая диэлектрическая проницаемость органической жидкости;  $e$  – заряд электрона;  $\kappa = 2^{3/2}/3\pi^2 e^2 a_0$ ;  $a_0$  – радиус первой боровской орбиты атома водорода.

Условиями непрерывности  $V(x)$  и  $V'(x)$  уравнения (1) и (2) сшиваются на поверхности  $x=0$ . Кроме того,  $V(\infty) = 0$ ,  $V(-\infty) = V_F$  ( $eV_F = \frac{5}{3} k_k \rho^{2/3}(\infty)$  – пограничная энергия Ферми),  $V'(\pm\infty) = 0$ .

При переходе к безразмерным координате  $\beta = \frac{x}{s}$  ( $s$  – параметр, приводящий уравнение ТФ к безразмерному виду) и потенциалу  $\chi(\beta, \varepsilon) = \frac{V(x)}{V_F}$  решения уравнений (1) и (2) с указанными граничными условиями для внутренней и внешней областей можно представить в виде:

$$\chi_i(\beta, \varepsilon) = 1 - \frac{1 - \chi(0, \varepsilon)}{(1 - \beta/b)^n} \quad \text{при } \beta \leq 0, \quad (3)$$

$$\chi_e(\beta, \varepsilon) = \frac{\chi(0, \varepsilon)}{(1 + \beta/b)^4} \quad \text{при } \beta \geq 0. \quad (4)$$

Здесь  $b = \frac{2\sqrt{5\varepsilon}}{\chi^{1/4}(0, \varepsilon)}$ ,  $n = \frac{4\chi(0, \varepsilon)}{1 - \chi(0, \varepsilon)}$  и  $\chi(0, \varepsilon)$  получены из условий непрерывности  $\chi'(\beta, \varepsilon)$  на физической поверхности раздела и граничных условий. Причем в пределе при  $\varepsilon = 1$  отсюда получаем соответствующие параметры для границы металл–вакуум.

Координата границы Гиббса  $\beta_T(\varepsilon)$  для системы металлический кристалл–органическая жидкость находится из условия электронейтральности на этой границе в виде:

$$\beta_r(\varepsilon) = \frac{b\chi^{2/3}(0, \varepsilon)}{5} - \frac{3(1 - \chi(0, \varepsilon))}{2} \left[ \frac{1}{(n-1)} - \frac{(1 - \chi(0, \varepsilon))}{4(2n-1)} - \frac{(1 - \chi(0, \varepsilon))^2}{24(3n-1)} \right]. \quad (5)$$

Межфазная энергия грани металлического кристалла на границе с неполярной органической жидкостью рассчитана относительно эквимольной поверхности раздела по формуле:

$$f_{\omega 12}(hkl) = f_{\omega 12}^{(0i)}(hkl) + \frac{n(hkl)}{\bar{n}_s} f_{\omega 12}^{(0e)} + f_{\omega 12}^g(hkl) + f_{\omega 12}^p(hkl) + f_{\omega 12}^{ocu} + \Delta f_{\omega 12}^{(T)}(hkl), \quad (6)$$

где  $n(hkl)$  – число частиц, приходящихся на единицу площади грани  $(hkl)$ ;  $\bar{n}_s$  – среднее число частиц на единице поверхности раздела. Внутренний вклад  $f_{\omega 12}^{(0i)}(hkl)$  в МЭ грани металлического кристалла на границе с органической жидкостью при  $T=0$  К формально совпадает с выражением этого вклада в МЭ на границе металл–вакуум [14]. Мы получили расчетные формулы для внешнего вклада  $f_{\omega 12}^{(0e)}$  в МЭ при  $T=0$  К [13], дисперсионной [15], поляризационной [16] поправок и температурного вклада  $\Delta f_{\omega 12}^{(T)}(hkl)$  [17] с учетом макроскопической диэлектрической проницаемости органической жидкости, особенностей кристаллической структуры металла и ориентационной зависимости. Осцилляционный вклад рассчитан как в [12].

При оценке МЭ учтены изменения всех вкладов в энергию металлической связи в переходном слое металл–органическая жидкость (собственной энергии электронного газа: кинетической с квантовой поправкой, кулоновской и обменно-корреляционной; энергии взаимодействия электронного газа с ионами).

Дисперсионная поправка к МЭ граней металлического кристалла на границе с органической жидкостью получена с учетом флуктуационной теории Лифшица в виде [15]:

$$f_{\omega 12}^g(hkl) \approx 12,115 f \left( \frac{A}{ND} \right)^{2/3} \frac{\hbar(z/\gamma)^{1/2}}{R^{7/2} \left( 1 - \frac{r + x_r(\varepsilon)}{R} \right)^2} n(hkl), \quad (7)$$

где  $h$  – постоянная Планка;  $z$  – число свободных электронов на атом,  $\gamma = m^*/m$ ,  $m^*$  – эффективная масса электрона;  $m$  – масса свободного электрона;  $f$  – множитель, зависящий от координационного числа металлического кристалла;  $A$  и  $D$  – атомный вес и плотность металла;  $N$  – число Авогадро;  $r$  и  $R$  – радиусы металлического иона и  $s$ -сферы.

Поляризационная поправка к МЭ металла на границе с неполярной органической жидкостью определяется суммой двух слагаемых [16]:

$$f_{\omega 12}^p(hkl) = f_{\omega 12}^{(pi)}(hkl) + f_{\omega 12}^{(pe)}(hkl). \quad (8)$$

Здесь внутренний вклад

$$f_{\omega 12}^{pi}(hkl) = -\frac{\alpha V_F^2 n^2}{2s^2 b^2 \lambda^2} (1 - \chi(0, \varepsilon))^2 \left[ \left( 1 - \frac{r + x_r(\varepsilon)}{bs\lambda} \right)^{-2(n+1)} + \left( 1 - \frac{r + x_r(\varepsilon) + \delta(hkl)}{bs\lambda} \right)^{-2(n+1)} \right] n(hkl) \quad (9)$$

учитывает поляризацию металлических ионов переходного слоя;

внешний вклад

$$f_{\omega 12}^{pe}(hkl) = -\frac{2V_F^2}{3\pi} \frac{\chi^2(0, \varepsilon)}{sb\lambda^9} \left( 1 - \frac{r + x_r(\varepsilon)}{b\lambda s} \right)^{-9} \frac{S^\mu}{N} \left[ 1 - \frac{18\chi^2(0, \varepsilon)}{15\pi b^2 \lambda^{10}} \left( \frac{V_F}{s} \right)^2 \left( 1 - \frac{r + x_r(\varepsilon)}{b\lambda s} \right)^{-10} U \right] \times \frac{\mu(\varepsilon-1)}{d(\varepsilon+2)} n(hkl) \quad (10)$$

связан с поляризацией органической жидкости в поле полубесконечного металла, где  $\alpha$  – поляризуемость металла;  $\lambda$  – вариационный параметр, минимизирующий МЭ при учете обменной поправки;

$\delta(hkl)$  – межплоскостное расстояние;  $S^{(m)} = fN^{1/3} \left( \frac{A}{D} \right)^{2/3}$ ;  $U$  – учитывает электрострикционный эффект;  $\mu$  и  $d$  – молярная масса и плотность органической жидкости.

### Результаты вычислений

Нами проведены расчеты МЭ граней кристаллов щелочных ( $\alpha$ -Li,  $\alpha$ -Na, K, Rb, Cs с ОЦК-структурой) и щелочноземельных ( $\alpha$ -Be, Mg со структурой ГПУ;  $\alpha$ -Ca,  $\alpha$ -Sr – с ГЦК и Ba – с ОЦК) металлов на границах с неполярными органическими жидкостями с  $\varepsilon = 1,8 \div 2,5$ . Вычисления проведены для граней (100), (110), (111) металлов с кубическими и (0001), (10 $\bar{1}$ 0), (11 $\bar{2}$ 0), (11 $\bar{2}$ 1) – с ГПУ-структурами по формуле (6).

Координата гиббсовой поверхности относительно физической границы металл–органическая жидкость с увеличением диэлектрической проницаемости жидкости принимает положительные значения (происходит вытягивание «хвоста» электронной плотности из металла во внешнюю среду). С ростом  $\varepsilon$  гиббсова координата увеличивается, а при  $\varepsilon \rightarrow 1$  становится отрицательной и приближается к значению, соответствующему границе металл–вакуум.

Дисперсионная поправка к МЭ граней кристаллов щелочных и щелочноземельных металлов вносит положительный вклад, существенно зависит от ориентации грани, и с увеличением диэлектрической проницаемости органической жидкости она уменьшается. Для разных граней этих металлов и органических жидкостей ( $\varepsilon = 1,8 \div 2,5$ ) дисперсионная поправка составляет: для щелочных металлов 2 ÷ 5 %,  $\alpha$ -Ca ( $\alpha$ -Sr и Mg) 3 ÷ 8 %,  $\alpha$ -Be 11 ÷ 16 %.

Как видно из *рис. 1*, ориентационная зависимость дисперсионной поправки к МЭ магния на границе с органическими жидкостями показывает  $f_{\omega 12}^g(0001) > f_{\omega 12}^g(11\bar{2}0) > f_{\omega 12}^g(10\bar{1}0) > f_{\omega 12}^g(11\bar{2}1)$ , что имеет место и для других металлов с ГПУ-структурой.

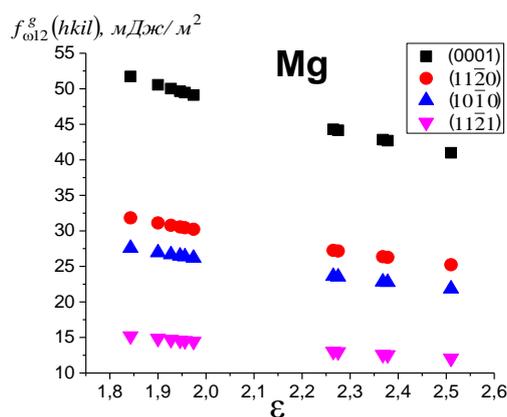


Рис. 1. Зависимость дисперсионной поправки к межфазной энергии граней кристалла магния от диэлектрической проницаемости органической жидкости

Поляризационная поправка к МЭ граней металлических кристаллов отрицательна, и с увеличением диэлектрической проницаемости органической жидкости она увеличивается по модулю. Внешняя часть поправки  $f_{\omega 12}^{(pe)}(hkl)$  слабо зависит от  $\varepsilon$ , линейно изменяется и доходит до ~ 20 % от внутреннего вклада  $f_{\omega 12}^{(pi)}(hkl)$ . Поляризационная поправка снижает МЭ разных граней щелочных и щелочноземельных металлов на границе с органическими жидкостями ( $\varepsilon = 1,8 \div 2,5$ ) на 1 ÷ 23 %.

Вклад осцилляционной поправки  $f_{\omega 12}^{osc}$  в МЭ рассмотренных металлов незначителен. Температурный коэффициент МЭ граней металлических кристаллов на границе с органическими жидкостями отрицательный, и температурный вклад в МЭ разных граней рассмотренных металлов на границе с неполярными органическими жидкостями ( $\varepsilon = 1,8 \div 2,5$ ) при  $T=293$  К составляет  $\sim 3 \div 17$  % от МЭ.

С увеличением диэлектрической проницаемости органической жидкости МЭ щелочных и щелочноземельных металлов линейно уменьшается, что показано на примере МЭ грани (100) щелочных металлов (рис. 2).

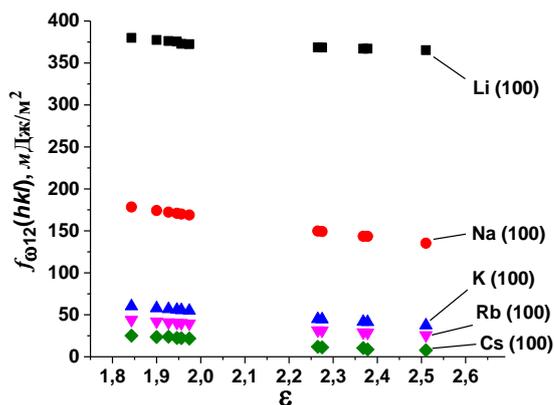


Рис. 2. Межфазные энергии грани (100) кристаллов щелочных металлов

Органическая жидкость влияет на ориентационную зависимость МЭ щелочных и щелочноземельных металлов. С увеличением  $\varepsilon$  разность МЭ граней убывает. Наблюдаются следующие закономерности ориентационной зависимости МЭ этих металлов на границе с неполярными органическими жидкостями: для ОЦК-структур  $f_{\omega 12}(110) > f_{\omega 12}(100) > f_{\omega 12}(111)$ ; для ГЦК –  $f_{\omega 12}(111) > f_{\omega 12}(100) > f_{\omega 12}(110)$ ; для ГПУ –  $f_{\omega 12}(0001) > f_{\omega 12}(10\bar{1}0) > f_{\omega 12}(11\bar{2}0) > f_{\omega 12}(11\bar{2}1)$ .

С увеличением концентрации частиц на грани кристалла МЭ возрастает, что показано на примере  $\alpha$ -Ве (рис. 3).

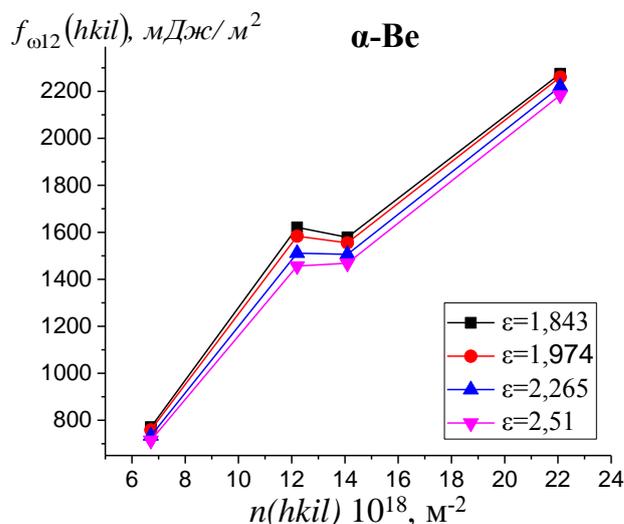


Рис. 3. Зависимость МЭ бериллия на границе с органическими жидкостями от концентрации частиц на грани

На рис. 4 представлена зависимость МЭ базисных граней щелочных и щелочноземельных металлов на границе с толуолом ( $\varepsilon = 2,378$ ) от атомного номера элемента. С увеличением атомного номера значения МЭ граней металлического кристалла уменьшаются, и тем значительнее, чем больше атомный номер элемента в группе (рис. 1, 2, 4).

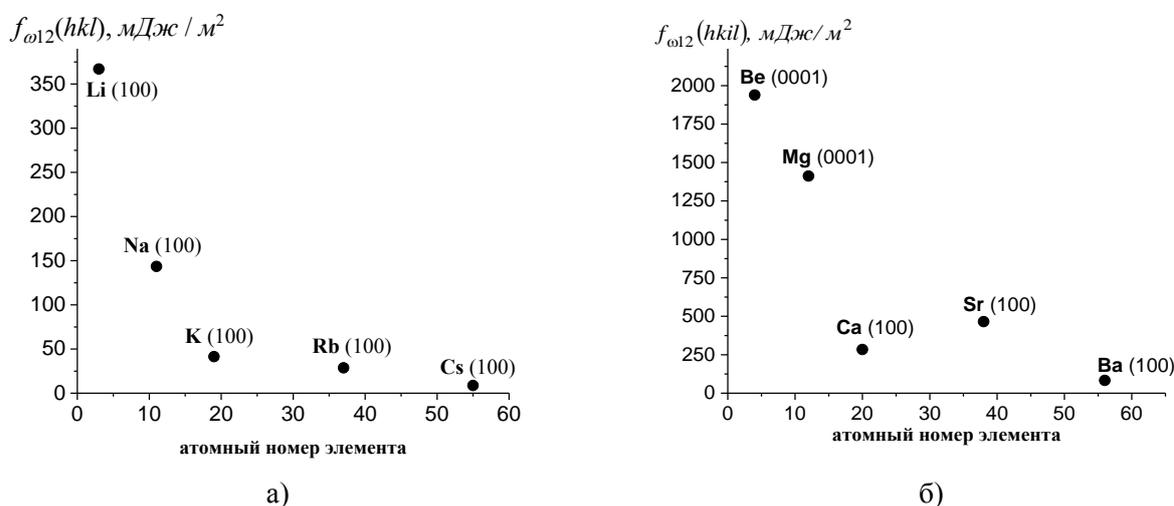


Рис. 4. Зависимость межфазной энергии щелочных (а) и щелочноземельных (б) металлов от атомного номера элемента

### Заключение

В рамках модифицированного электронно-статистического метода получены выражения для основных вкладов в МЭ металлических кристаллов на границе с неполярными органическими жидкостями; уточнены расчетные формулы для дисперсионной, поляризационной поправок к МЭ и температурного вклада с учетом макроскопической диэлектрической проницаемости органической жидкости, особенностей кристаллической структуры металла и ориентационной зависимости. Проведены вычисления МЭ граней щелочных и щелочноземельных металлов на границе с неполярными органическими жидкостями. Наличие органической жидкости на границе с металлическим кристаллом приводит к изменению положения гиббсовой поверхности по сравнению с границей металл–вакуум.

С увеличением диэлектрической проницаемости величина дисперсионной поправки уменьшается, а с увеличением поляризационной – увеличивается по модулю, и поправки существенно зависят от ориентации грани кристалла. Вклад осцилляционной поправки незначителен. Температурный коэффициент МЭ отрицательный, и температурный вклад для разных граней рассматриваемых металлов и органических жидкостей при  $T=293\text{ K}$  составляет  $3 \div 17\%$ . Межфазная энергия граней щелочных и щелочноземельных металлов уменьшается с увеличением диэлектрической проницаемости органической жидкости, и тем значительнее, чем больше атомный номер элемента в группе. Результаты вычислений МЭ щелочных и щелочноземельных металлов на границе с неполярными органическими жидкостями согласуются с периодическим ходом других свойств от атомного номера этих элементов.

### Библиография

1. Czaja A.U., Trukhan N., Müller U. Industrial applications of metal–organic frameworks // Chemical Society Reviews. 2009. V. 38 (5). P. 1284–1293.
2. Арефьева Л.П., Шебзухова И.Г. Межфазная энергия металлических наночастиц на границе с многоатомными спиртами // Наноматериалы и наноструктуры XXI век. 2019. Т. 10, № 2. С. 5–12.

3. Гладких Н.Т., Дукаров С.В., Крышталь А.П., Ларин В.Н., Сухов В.Н., Богатыренко С.И. Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках. Харьков: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2004. 276 с.
4. Карькина Л.Е., Карькин И.Н., Горностырев Ю.Н. Механизм фасетирования наночастиц ГЦК-металлов // *Материаловедение*. 2012. № 3. С. 15–18.
5. Шоркин В.С., Фроленкова Л.Ю., Азаров А.С. Учет влияния тройного взаимодействия частиц среды на поверхностные и адгезионные свойства твердых тел // *Материаловедение*. 2011. № 2. С. 2–8.
6. Seo J.S., Whang D., Lee H., Jun S.I., Oh J., Jeon Y.J., Kim K. A homochiral metal-organic porous material for enantioselective separation and catalysis // *Nature*. 2000. 404. P. 982–986.
7. Liu Z., Kobayashi M., Paul B.C., Bao Z., Nishi Y. Contact engineering for organic semiconductor devices via Fermi level depinning at the metal-organic interface // *Physical Review*. B. 2010. V. 82, I. 3. P. 035311–6.
8. Mendoza-Cortes J.L., Han S.S., Goddard W.A. High H<sub>2</sub> uptake in Li-, Na-, K-metalated covalent organic frameworks and metal organic frameworks at 298 K // *Journal of Physical Chemistry A*. 2012. 116(6). P. 1621–1631.
9. Furukawa H., Ko N., Go Y.B., Aratani N., Choi S.B., Choi E., Yazaydin A.O., Snurr R.Q., O’Keeffe M., Kim J., Yaghi O.M. Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks // *Science*. 2010. V. 329(5990). P. 424–428.
10. Бутова В.В., Солдатов М.А., Гуда А.А., Ломаченко К.А., Lamberti C. Металл-органические каркасные структуры: строение, свойства, методы синтеза и анализа // *Успехи химии*. 2016. Т. 85, № 3. С. 280–307.
11. Lepeshkin N., Schweinsberg A., Piredda G., Bennink R.S., Boyd R.W. Enhanced nonlinear optical response of one-dimensional metal-dielectric photonic crystals // *Physical Review Letters*. 2004. V. 93(12). P. 123902-1-123902-4.
12. Шебзухова И.Г., Апеков А.М., Хоконов Х.Б. Межфазная энергия граней кристаллов марганца и ванадия на границе с органическими жидкостями // *Известия РАН. Серия физическая*. 2015. Т. 79, № 6. С. 826–828.
13. Шебзухова И.Г., Апеков А.М., Хоконов Х.Б. Межфазная энергия кристаллов хрома и  $\alpha$ -железа на границе с неполярными органическими жидкостями // *Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы: труды Межд. междисциплин. симпозиума*. 2016. Вып. 6, Т. 1. С. 21–24.
14. Задумкин С.Н. Новый вариант статистической электронной теории поверхностного натяжения металлов // *Физика металлов и материаловедение*. 1961. Т. 11, №3. С. 331–346.
15. Шебзухова И.Г., Апеков А.М. Вклад дисперсионного взаимодействия s-сфер в межфазную энергию кристаллов  $\alpha$ -Li и  $\alpha$ -Na на границе с неполярными органическими жидкостями // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. 2017. № 9. С. 518–521.
16. Апеков А.М., Шебзухова И.Г. Поляризационная поправка к межфазной энергии граней кристаллов щелочных металлов на границе с неполярной органической жидкостью // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. 2018. Т. 82, № 7. С. 881–884.
17. Апеков А.М., Шебзухова И.Г. Температурный вклад в межфазную энергию граней кристаллов Sc,  $\alpha$ -Ti и  $\alpha$ -Co на границе с органическими жидкостями // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. 2016. № 8. С. 19–25.

## ЭНТРОПИЙНЫЙ ПАРАДОКС В УСЛОВИЯХ ЭКСТРЕМАЛЬНОГО СЖАТИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Фокин Л.Р., Кулямина Е.Ю., \*Зицерман В.Ю.

*Объединенный институт высоких температур РАН*

\*vz1941@makl.ru

*Рассмотрена в общем виде проблема о поведении энтропии при экстремальном сжатии твердого тела; показано, что неправильный учет асимптотики коэффициента теплового расширения является причиной энтропийной аномалии в виде бесконечно больших отрицательных значений; предложена процедура согласования асимптотики теплового расширения с опытными данными при нормальных условиях и/или слабом сжатии, разрешающая указанный парадокс.*

**Ключевые слова:** твердое тело, экстремальное сжатие, термодинамика, энтропия, тепловое расширение.

## ENTROPIC PARADOX UNDER CONDITIONS OF EXTREME COMPRESSION OF A SOLID

Fokin L.R., Kulyamina E.Yu., Zitserman V.Y.

*Joint Institute for High Temperatures RAS*

*The problem of the entropy behavior under extreme compression of a solid is considered in general. It is shown that the incorrect account of the asymptotic values of the thermal expansion coefficient is the cause of the entropic anomaly in the form of infinitely large negative values. In the framework of the proposed procedure, the asymptotics of thermal expansion should be consistent with the experimental data under normal conditions and / or weak compression, which resolves this paradox.*

**Keywords:** solid, extreme compression, thermodynamics, entropy, thermal expansion.

Аномалии коэффициента теплового расширения твердого тела в виде его отрицательных или нулевых значений связаны со спецификой низкочастотного участка фононного спектра [1]. Однако при экстремальном сжатии нулевое значение коэффициента теплового расширения (КТР)  $\alpha$  оказалось универсальным феноменом, вытекающим из вида уравнения состояния. Как показал Стэси [2], вне зависимости от природы твердого тела, следствием уравнения состояния при объеме  $V \rightarrow 0$  является тождество  $\alpha\gamma T = 0$ , где  $\gamma$  – параметр Грюнайзена,  $T$  – температура. Так как параметр  $\gamma$  остается конечным по мере сжатия вещества [3], то отсюда следует асимптотика  $\alpha(V \rightarrow 0) \rightarrow 0$  на любой изотерме. Термодинамика позволяет связать этот вывод с поведением энтропии [4], поскольку снижение энтропии вдоль изотермы от  $S(T, V_0)$  ( $V_0$  – объем при нулевом давлении)

$$\Delta S(T) = \int_{V_0}^0 \alpha K_T dV \rightarrow -\infty, \quad (1)$$

если  $\alpha \neq 0$ , при том, что модуль сжимаемости в асимптотическом режиме ( $V \rightarrow 0$ , давление  $P \rightarrow \infty$ ) неограниченно нарастает по мере сжатия вещества. Однако само наличие асимптотики  $\alpha(V \rightarrow 0) \rightarrow 0$  не исключает возможной расходимости интеграла (1), который зависит от произведения КТР и модуля сжимаемости  $K_T$ . Более того, и при конечном значении интеграла, в отсутствие явной связи между энтропией  $S(T, V_0)$  и упругими характеристиками, абсолютная энтропия

$$S(T, V) = S(T, V_0) + \int_{V_0}^V \alpha K_T dV \quad (2)$$

может принимать произвольное, в том числе и отрицательное значение, явным образом нарушая III начало термодинамики в формулировке Льюиса (неотрицательность энтропии при произвольных параметрах состояния) [5]. На энтропийную аномалию, обусловленную ходом КТР при сжатии вещества, обратил внимание Бриджмен еще в 1935 г. [6], высказав радикальное предположение о возможном нарушении III начала.

Цель данного сообщения – снять указанный парадокс, опираясь на доступные данные о сжимаемости и коэффициенте теплового расширения вещества при высоких давлениях [7, 8]. Для этого предстоит выявить характер асимптотики КТР при экстремальном сжатии, и согласуя асимптотику с данными при умеренном сжатии, восстановить зависимость  $\alpha(V)$  во всем интервале, так чтобы гарантировать требуемый баланс энтропии (2).

В отличие от уравнений состояния, для КТР не известно универсальной модели, и для ее отыскания с опорой на опытные данные принято использовать параметр Андерсона – Грюнайзена (АГ) [7]:

$$\delta_T = -\frac{1}{\alpha K_T} \left( \frac{dK_T}{dT} \right)_P. \quad (3)$$

Последний строгим образом связывает зависимости  $\alpha(V)$  и  $\delta_T(V)$ :

$$\alpha(V) = \alpha_0 \exp \left[ \int_{V_0}^V \delta_T(V') \frac{dV'}{V'} \right]. \quad (4)$$

Здесь  $\alpha_0 = \alpha(V_0)$ , а функцию  $\delta_T(V)$  можно отыскать, используя данные при  $V < V_0$ . При этом опытные данные имеются лишь при умеренной степени сжатия, и они должны быть дополнены информацией об асимптотике  $\alpha(V \rightarrow 0)$ . Для этого можно использовать строгое термодинамическое тождество [2, 7]:

$$\delta_T = K_T' - 1 + q + \left( \frac{\partial \ln C_V}{\partial \ln V} \right)_T, \quad (5)$$

которое связывает параметр АГ с барической производной объемного модуля (безразмерный параметр  $K_T'$ ), вторым параметром Грюнайзена  $q$  (логарифмическая производная по объему от  $\gamma$ ) и логарифмической производной от изохорной теплоемкости. В пределе  $V \rightarrow 0$  из теории Стэси [2] следует, что  $K_T' \rightarrow K_\infty' = \lim(P/K_T) = \text{const}$ , а за счет того, что  $\gamma_\infty = \gamma(V \rightarrow 0) = \text{const}$ ,  $q \rightarrow q_\infty = 0$ .

Что касается последнего слагаемого в (5), то общепринятая точка зрения [10, 11] состоит в том, что при  $V \rightarrow 0$  изменение теплоемкости пренебрежимо, так что  $\delta_T^\infty = K_\infty' - 1$ . Из этого равенства вытекают два важных результата. Во-первых, следующая из (4) асимптотика  $\alpha \propto V^{\delta_T^\infty}$  подтверждает

сходимость КТР к нулю, так как  $K'_\infty > 1$  [2]. Во вторых, удается найти асимптотику произведения  $\alpha K_T$ , которая определяет сходимость интеграла в (2) и поведение энтропии. Поскольку следствием уравнения состояния является расходимость модуля сжимаемости  $K_T \propto V^{-K'_\infty}$ , то полученная выше связь  $\delta_T^\infty$  и  $K'_\infty$  означает, что  $\alpha K_T \propto V^{-1}$ , откуда сразу же следует логарифмическая расходимость энтропии  $S(T, V \rightarrow 0) \propto \ln V \rightarrow -\infty$ .

Таким образом, теорема Стэси не обеспечивает разрешение указанного парадокса с энтропией, хотя само по себе условие  $\alpha \rightarrow 0$  является, конечно, необходимым, но недостаточным условием соблюдения законов термодинамики. Интересно заметить, что к выводу о зависимости  $\alpha K_T \propto V^{-1}$  приходили многие авторы (см. например, [9, 10]), игнорируя, однако, следующий из него парадокс с энтропией.

Первый шаг к его разрешению состоит в отказе от условия  $C_V^\infty = \text{const}$ , определившего асимптотику фактора  $\alpha K_T \propto V^{-1}$  и логарифмическую расходимость энтропии. Достаточно принять, что при  $V \rightarrow 0$  теплоемкость спадает по закону  $C_V \propto V^\xi$  с параметром  $\xi > 0$ , когда из (5) будет следовать соотношение  $\delta_T^\infty = K'_\infty - 1 + \xi$  и зависимость  $\alpha K_T \propto V^{-1+\xi}$ , которая гарантирует(!) сходимость интеграла в соотношениях (1) и (2). Само произведение  $\alpha K_T$  может при этом расходиться (пока  $\xi < 1$ ), что не мешает сходимости интеграла.

После исключения расходимости второй шаг должен исключить возможность отрицательных значений абсолютной энтропии  $S(T, V_0) + \Delta S$ , что противоречило бы основам термодинамики. Для этого запишем изменение энтропии (1) в виде:

$$\Delta S = \int_{V_0}^{V_1} \alpha K_T dV - \frac{(\alpha K_T)_1 V_1}{\xi}, \quad (6)$$

приняв, что при  $V < V_1$  справедлива асимптотика  $\alpha K_T \propto V^{-1+\xi}$ , и  $(\alpha K_T)_1 = \alpha(V_1) \times K_T(V_1)$ . Поскольку  $C_V \propto V^\xi$ , то в пределе  $V \rightarrow 0$  суммарная энтропия остается такой же, как на нулевой изо-терме, то есть  $S(T, V \rightarrow 0) \rightarrow 0$ . Поэтому должен выполняться баланс энтропии:

$$S(T, V_0) = \int_{V_1}^{V_0} \alpha K_T dV + \frac{(\alpha K_T)_1 V_1}{\xi}. \quad (7)$$

Здесь  $S(T, V_0)$  определяется с учетом III начала теплоемкостью в интервале  $0-T$  (в отсутствие фазовых переходов), а правая часть – значениями  $K_T(V)$  и  $\alpha(V)$ . Параметр  $\xi$  подбирается так, чтобы обеспечить в (7) равенство выражений, имеющих разное «происхождение».

Для окончательного решения задачи требуется уравнение состояния и некоторое количество опытных данных по КТР при умеренной степени сжатия. На этой основе определяется фактор  $\alpha K_T$  вплоть до  $V_1$ , а его согласование с асимптотикой при  $V < V_1$  определяет параметр  $\xi$ . Конкретная реализация процедуры зависит от объема опытных данных и требует статистических методов обработки.

Принцип согласования можно выявить на примере NaCl, задавая для изотермы 300К только начальное значение  $\alpha_0$ . Это вынуждает использовать вплоть до  $V_1$  распространенное приближение  $\alpha K_T = \text{const}$  [11, 12], получив из уравнения (7) значение параметра:

$$\xi = \left( 1 + \frac{S(V_0, T) - \alpha_0 K_0 V_0}{\alpha_0 K_0 V_1} \right)^{-1}. \quad (8)$$

Энтродия  $S(V_0, T) = 72.462 \text{ J}/(\text{mole} \cdot \text{K})$ , согласно базе данных ИВТАНТЕРМО ([www.chem.msu.su/rus/handbook/ivtan/](http://www.chem.msu.su/rus/handbook/ivtan/)), а фактор  $\alpha_0 K_0 V_0 = 76.464 \text{ J}/(\text{mole} \cdot \text{K})$ , если основываться на значениях  $\alpha_0 = 11.8 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , модуля сжимаемости  $K_0 = 24 \text{ GPa}$  и начального объема  $V_0 = 27 \text{ m}^3/\text{Mmole}$ , приведенных в работе [13]. Если принять в качестве границы  $V_1 = 0.1V_0$ , параметр  $\xi = 2.1$  и в асимптотической области  $\alpha K_T \propto V^{1.1}$ , тогда  $\alpha_0 K_0$  спадает от исходной величины до нуля. Помимо баланса (7), «разрешающего» парадокс с энтропией сжимаемого вещества, по фактору  $\alpha K_T$  можно восстановить зависимость  $\alpha(V)$  во всем интервале. В частности, из упрощенной оценки  $\alpha K_T = \text{const}$  следует, что  $\alpha = \alpha_0 (K_T/K_0)^{-1}$ ; при  $V < V_1$  эта оценка корректируется путем умножения на фактор  $(V/V_1)^{-1+\xi}$ . Общие выражения, определяющие зависимость  $K_T/K_0$  от объема и давления, следуют из уравнения состояния Стэси при известных значениях параметров  $K_0, K'_0, K'_\infty$ .

Заметим в заключение, что проведенный анализ в условиях предельного сжатия, вообще говоря, требует привлечения квантовой статистики, и прежде всего метода Томаса – Ферми. Этот момент хорошо понимали авторы работы [2], которые в последующих работах [14] достаточно подробно анализировали переход от классического уравнения состояния к квантовому пределу. Хотя полной картины перехода ими не получено, некоторые простые соображения иллюстрируют применимость наших выводов и в квантовом пределе. Прежде всего, приближение Ферми газа при экстремальном сжатии дает для параметра  $K'_\infty$  значение  $5/3$ , то есть примерно то же, что и в классическом уравнении состояния Stacey [2, 14]. С другой стороны, в том же приближении энтропия и изохорная теплоемкость спадают с ростом плотности электронного газа по закону  $S \approx C_V \propto n^{-2/3}$ , где  $n \propto V^{-1}$ . В пределе обе функции стремятся к нулю, как и принято в нашей работе. Поэтому даже в отсутствие строгой теории можно быть уверенным в одинаковом асимптотическом поведении сжимаемости и энтропии вне зависимости от проявления квантовых эффектов.

*Работа подготовлена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 17-08-00736.*

### Библиография

1. Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 293 с.
2. Stacey F.D., Davis P.M. High pressure equations of state with applications to the lower mantle and core // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. 2004. V. 142, N (3–4). P. 137–184.
3. Альтшулер Л.В., Брусникин С.Е., Кузьменков Е.А. Изотермы и функции Грюнейзена 25 металлов // *Прикладная механика и теоретическая физика*. 1987. Т. 161, вып. 1. С. 134–146.
4. Фокин Л.Р. Особенности поведения коэффициента термического расширения веществ // *ЖФХ*. 2018. Т. 92, вып. 10. С. 1540–1543.
5. Linder B. *Thermodynamics and introductory statistical mechanics* // John Wiley & Sons, Inc. 2004. P. 209.

6. Bridgman P.W. Theoretically interesting aspects of high pressure phenomena // *Rev. Mod. Phys.* 1935. V. 7, N 1. P. 1.
7. Anderson O.L. Equations of state of solids for geophysics and ceramic science: Oxford monographs on geology and geophysics No 31. New York, Oxford: Oxford University Press, 1995. P. 405.
8. Ponkratz U., Holzapfel W.B. Equations of state for wide ranges in pressure and temperature // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2004. V. 16, N 14. P. 963–972.
9. Shanker J., Singh B.P., Jitendra K. Analysis of thermal expansivity of solids at extreme compression // *Condens. Matter Phys.* 2008. V. 11, N 4(56). P. 681–686.
10. Srivastava S.K., Sinha P., Kushwah B.S. A model for compression dependence of thermal expansivity // *J. Phys. and Chem. Solids.* 2009. V. 70, N. 2. P. 356–359.
11. Kuchhal P., Kumar R., Dass N. Temperature-dependent equation of state of condensed matter // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1997. V. 9, N 14. P. 2987–2998.
12. Kuchhal P., Kumar R., Dass N. Pressure and temperature dependence of heat capacity and entropy in condensed matter // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1998. V. 10, N 35. P. 603–606.
13. Srivastava S.K., Sharma S.K., Sinha P. Compression dependence of  $\alpha K_T$  for ionic solids // *J. Phys. and Chem. Solids.* 2009. V. 70, N 2. P. 255–260.
14. Stacey F.D., Hodgkinson J.H. Thermodynamics with the Grüneisen parameter: Fundamentals and applications to high pressure physics and geophysics // *Physics of the Earth and Planetary Interiors.* 2019. V. 286. P. 42–68.

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОДЛОЖКИ  
ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА НА РАСТЕКАНИЕ РАСПЛАВА  
И ИХ СВЯЗЬ С ДИАГРАММОЙ СОСТОЯНИЯ**

\*Ахкубеков А.А.<sup>1</sup>, Ахкубекова С.Н.<sup>2</sup>, Гуфан Ю.М.<sup>3</sup>, Лайпанов М.З.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*

<sup>2</sup>*Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова*

<sup>3</sup>*Южный федеральный университет*

<sup>4</sup>*Карачаево-Черкесский государственный университет*

\*dis1@kbsu.ru

*Предложен метод формирования и нанесения дозированных капель на поверхность твердой подложки, в том числе переменного состава; с целью получения таких подложек и капель различных концентраций использован метод контактного плавления (КП), тесно связанный с диаграммой состояния. Указанная связь позволяет изучить концентрационную и температурную зависимость поверхностных характеристик в одинаковых условиях, что повышает точность их определения. Показано, что микроструктура подложки переменного состава влияет на процесс растекания капли по ее поверхности.*

**Ключевые слова:** контактное плавление, диаграмма состояния, структурно-фазовое состояние, подложка переменного состава, смачивание, растекание.

**INFLUENCE OF THE STRUCTURAL-PHASE STATE OF THE SUBSTRATE  
SURFACE OF VARIABLE COMPOSITION ON THE MELT SPREADING  
AND THEIR RELATIONSHIP WITH THE STATE DIAGRAM**

Ahkubekov A.A.<sup>1</sup>, Ahkubekova S.N.<sup>2</sup>, Gufan Yu.M.<sup>3</sup>, Laipanov M.Z.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>*Kabardino-Balkarian State University*

<sup>2</sup>*Kabardino-Balkarian State Agrarian University*

<sup>3</sup>*Southern Federal University*

<sup>4</sup>*Karachay-Cherkessian State University*

*The method of formation and application of dosed drops on the surface of a solid substrate, including variable composition, is proposed. In order to obtain substrates of variable composition and droplets of different concentrations, the contact melting method (CP), closely related to the state diagrams, was used. This connection allows us to study the concentration and temperature dependence of surface characteristics under the same conditions, which increases the accuracy of the studied characteristics. It is shown that the microstructure of the substrate of variable composition affects the process of spreading the droplet on its surface.*

**Keywords:** contact melting, state diagram, structural-phase state, substrate of variable composition, wetting, spreading.

### **Введение**

Исследования в области кинетики растекания жидких металлов по твердой поверхности в определенных концентрационных и температурных интервалах показывают, что образование различных фаз, например интерметаллидов, ухудшают физико-химические свойства зон соединений при сварке оплавлением. Этот вопрос становится еще более актуальным, когда объектами практического использования являются материалы с поверхностью переменного состава – композиционные материалы, многофазные сплавы, пористые тела и т.д.

Решение данной задачи также тесно связано с формированием и нанесением капель одинакового размера на соответствующие точки поверхности подложки переменного состава.

На наш взгляд, удачной моделью исследования указанной проблемы являются переходные зоны, полученные методом КП, осуществленного в нестационарно-диффузионном режиме (НДР) [1].

В научной литературе практически отсутствует обсуждение данной проблематики, хотя решение подобных задач имеет научную и практическую ценность.

Цель исследования – разработка более точного способа получения и нанесения капель металлических жидкостей одинакового размера, в одинаковых условиях, в нужном количестве в одном эксперименте (как из чистых металлов, так и из сплавов различных концентраций). Показать взаимосвязь между фазовой диаграммой состояния и поверхностными характеристиками, а именно: формой и диаметром пятна растекания.

Данное сообщение является продолжением исследований, приведенных в работе [2], где экспериментально показана зависимость конфигурации и размера пятна растекания от местоположения жидкой капли металла на поверхности подложки переменного состава.

### **Метод получения капель одинакового размера**

Решение проблемы формирования и нанесения дозированных капель на поверхность твердых тел началось с работ М. Симона.

Дальнейшее развитие методов и приборов для исследования в области физики межфазных явлений продолжены в работах [3–7 и др.], в том числе при высоких температурах.

С учетом идей, изложенных в [8], нами предлагается метод получения дозированных капель как из чистых металлов, так и из сплавов на их основе, а также изготовление подложек переменного состава. Для применения этого метода на прослойках, полученных контактным плавлением, используется специальный держатель, собранный на основе микрометра.

Основным узлом держателя является набор пластин одинаковой толщины и одинаковых отверстий, обеспечивающих разделение жидкой диффузионной зоны на отдельные части (диски, таблетки, навески). Набор пластин (ячейка), собранных в определенном порядке, образует полый цилиндр, в котором проводится контактное плавление, либо он заполняется чистым металлом. Ячейка помещается в соответствующую среду с температурой, достаточной для проведения КП или плавления чистого металла в полой цилиндре, после чего производят «срез» жидкой консистенции, ведущий к образованию дисков (таблеток) (рис. 1).

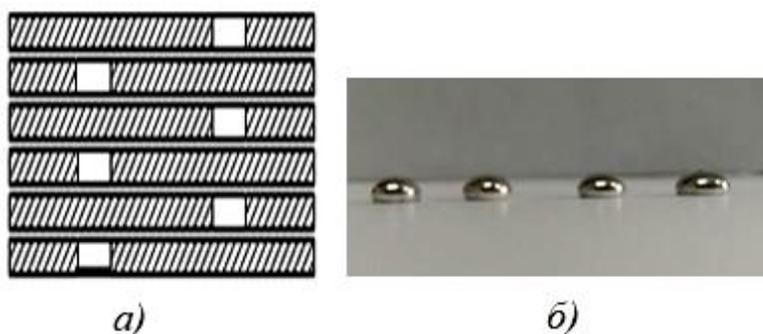


Рис. 1: а) схема расположения пластин после «среза»;  
б) капли галлия дозированного размера, полученные методом «среза»

Полученные таким образом жидкие диски кристаллизуются (иногда в жидком азоте). С целью подтверждения одинаковой дозированной капли каждая навеска взвешивалась на аналитических весах.

Концентрация каждой отдельной навески определялась контактированием с одним из чистых компонентов (А или В) (рис. 2) и помещалась в термостат.

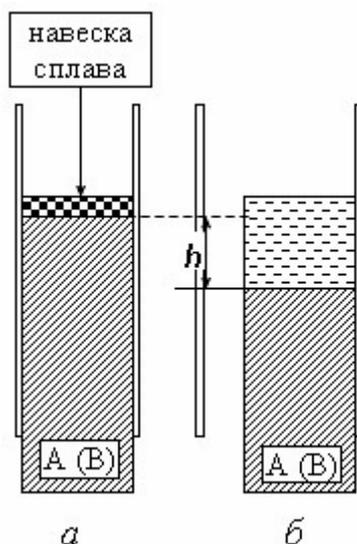


Рис. 2. К определению  $C(x)$  методом снятия жидких проб (нахождение концентрации навесок): а) твердофазное контактирование; б) термодинамическое равновесие – твердое–жидкое, при  $T=const$

Термостат должен иметь температуру ниже температуры плавления чистого компонента, но выше ликвидусной температуры анализируемого сплава  $A+B$ . Таким образом, в начальный момент времени чистый компонент находится в твердом состоянии, а анализируемая навеска – в жидком.

Так как температура термостата превышает ликвидусную температуру навески, то чистый компонент будет растворяться в жидкой навеске, и граница жидкость–твердая фаза начинает двигаться. Движение границы продолжается до тех пор, пока концентрация жидкости не достигнет значения, соответствующего ликвидусной по диаграмме плавкости при температуре термостата. По достижении термодинамического равновесия смещение границы жидкость–твердая фаза прекращается.

Для уменьшения времени достижения равновесия в качестве подложки выбирается менее плотное вещество (развивается конвекция).

Зная массу  $m$  анализируемой навески, концентрацию жидкости, соответствующую ликвидусной по диаграмме состояния при заданной температуре термостата, высоту  $h$  расплавленной части чистого компонента, можно определить искомую концентрацию по формуле:

$$C_A = \frac{C_L \left( \rho h \frac{\pi d^2}{4} + m \right)}{m},$$

где  $C_A$  – искомая концентрация в весовых долях;  $C_L$  – весовая доля А, соответствующая ликвидусу на диаграмме плавкости при температуре опыта;  $\rho$ ,  $d$ ,  $h$  – соответственно плотность, диаметр и высота выплавившейся части чистого образца.

Согласно строению диаграмм состояния, изменение концентрации данного компонента лежит между двумя ликвидусами, поэтому концентрацию таблеток можно найти и другим способом: таблетку помещают в тигель с раскисляющей жидкостью (глицерин), поднимают температуру и фикси-

руют момент плавления (температуру) таблетки (диска), что позволяет из диаграммы плавкости определить концентрацию ( $C$ ).

Соответствие концентрации дисков (капель), полученных описанными выше методами, избирательно контролируется современными рентгенофазными, рентгеноструктурными методами.

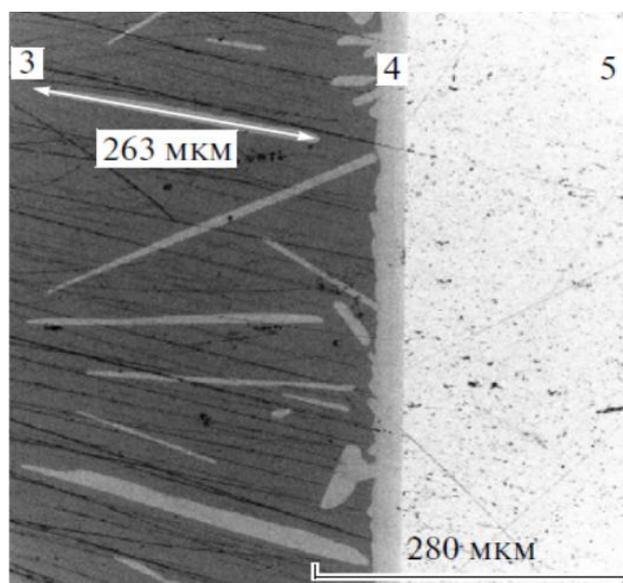
Возможно два варианта контакта таблеток с подложками переменного состава, а именно: 1) полученные таблетки контактируют с подложкой в различных точках и поднимают температуру системы до перехода таблеток в жидкую фазу – каплю; 2) закристаллизованные капли на инертной поверхности (стекле) переносят на исследуемую подложку. Затем следят за их смачиванием и растеканием, что позволяет изучить временную и концентрационную зависимости формы и диаметра пятна растекания.

### **Результаты исследования**

В работах [1, 8] представлены основы связи диаграммы состояния с концентрационным распределением компонентов ( $C(x_i)$ ) в контактных прослойках, которые затем используются нами для изучения зависимости смачивания и растекания от концентрации (структурно-фазового состояния поверхности).

Как известно, концентрация на границе кристалл–жидкость (К–Ж) в контактной прослойке практически совпадает с ликвидусными концентрациями, указанными на диаграмме состояния исследуемых двухкомпонентных систем как со стороны компонента  $A$ , так и со стороны компонента  $B$  [9–12].

Кроме того, как теоретически, так и экспериментально показано, что в плоскости первоначального контакта концентрация расплава всегда совпадает с эвтектической, указанной на диаграмме состояния. Для контактных прослоек, полученных в нестационарно-диффузионном режиме (НДР), также характерно образование в них новых фаз, например, интерметаллидов (*рис. 3*) [13, 14], концентрации которых указываются на диаграмме состояния и проявляются в структуре контактных прослоек с химическим взаимодействием компонентов.



*Рис. 3.* Микрофотография интерметаллидов в контактной прослойке системы медь–алюминий,  $\times 480$  [13]

На *рис. 4* показана связь между диаграммой состояния и концентрационным распределением компонентов  $A(B)$  вдоль переходной зоны.

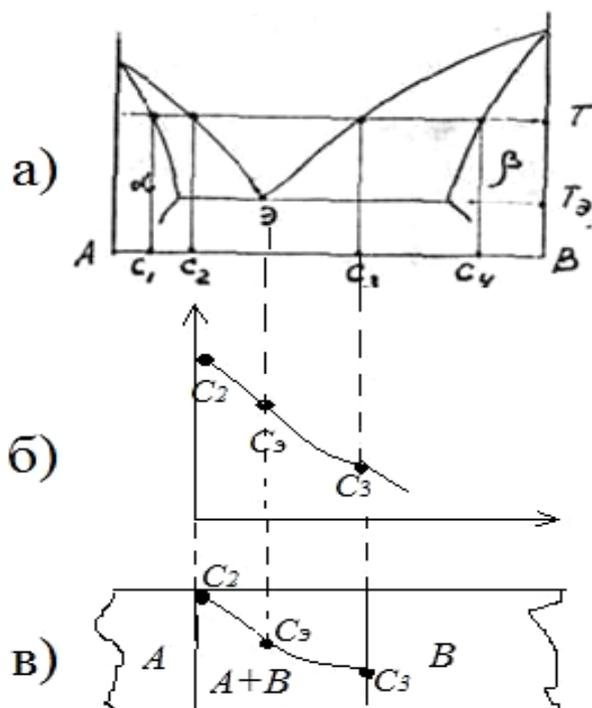


Рис. 4. Связь распределения концентрации вдоль контактной прослойки с диаграммой состояния:  
 а) диаграмма состояния двухкомпонентной системы; б) концентрационное распределение в контактной прослойке; в) контактная прослойка в двухкомпонентной системе

Указанная корреляция между изменением концентрации  $C(x_i)$  вдоль жидкой контактной прослойки протяженностью  $\delta$  и диаграммой состояния  $(C, T)$  дает возможность расширить круг исследований зависимости  $\delta=f(C, T)$ , в частности, при изучении смачивания и растекания расплавов по поверхности твердых подложек переменного состава.

Суть предлагаемого подхода заключается в том, что смачивание и растекание дозированных капель будет зависеть от их местоположения вдоль подложки, т.е. от концентрации (структурно-фазового состояния) площадки соприкосновения (контакта) капель и поверхности подложки. Так как  $C(x_i)$  в переходной зоне связана с диаграммой состояния, то опосредованно с ней будут связаны и параметры растекания.

Таким образом, можно заключить, что существует связь между поверхностными характеристиками, диаграммой состояния и распределением компонентов в подложках переменного состава.

На рис. 5 приведены форма и размер пятен на подложке в процессе смачивания и растекания. Видно, что на различных участках как форма, так и размер пятен существенно отличаются друг от друга (1 – 83; 2 – 85; 3 – 80; 4 – 90; 5 – 70) в относительных единицах, т.е. наблюдается тенденция к увеличению общего диаметра пятна по мере приближения к чистому висмуту. Ширина «белой» части пятна также увеличивается в направлении висмута, в то время как размер «черной» части пятна в сторону висмута уменьшается. Анализ микроструктуры зоны взаимодействия капель галлия одинакового размера показывает, что глубина растворения подложек зависит от их местоположения. Установлено, что увеличение концентрации висмута в подложке ведет к перестройке дендритного роста за счет изменения характера диффузии на межфазной границе – структура измельчается.

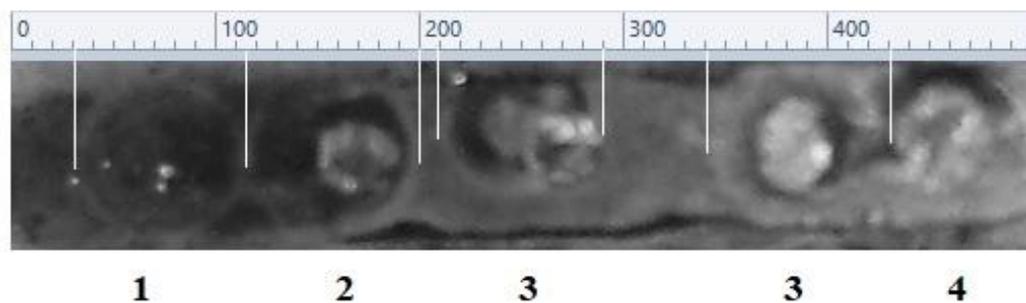


Рис. 5. Изменение диаметра пятна растекания вдоль переходной зоны:

1 – на поверхности чистого свинца; 2 – на границе Pb – переходная зона; 3 – внутри переходной зоны; 4 – на границе переходная зона – Bi; 5 – на висмуте [2]

Таким образом, знание концентрационного распределения изменения структуры в контактных прослойках (подложках переменного состава), а также разработанные нами способы формирования и нанесения дозированных капель позволяют установить связь между диаграммой состояния, т.е. изучить температурную и концентрационную зависимости поверхностных характеристик расплавов при смачивании и растекании. Диаграмма состояния позволяет конкретизировать концентрации компонентов минимум в 4 точках контактной прослойки: у двух границ жидкое–твердое (2 ликвидусные концентрации данного компонента); в месте первоначального контакта, которая совпадает с эвтектической, а также в зависимости от количества интерметаллидов в данной системе, их местоположения и концентрации.

### **Выводы**

1. Предложен способ получения дозированных капель методом «среза» как чистых металлов, так и сплавов на их основе.
2. В основу получения подложек переменного состава и капель различных концентраций положено явление контактного плавления, тесно связанное с диаграммой состояния, что, в свою очередь, позволяет изучить концентрационные (структурные) зависимости поверхностных характеристик взаимодействующих металлов, т.е. предложена связь между диаграммой состояния и поверхностными характеристиками, например, конфигурацией и размером диаметра пятна растекания.
3. Характер диффузии подложка-капля меняется в зависимости от местоположения капли (концентрации подложки) – по мере увеличения концентрации висмута структура на межфазной границе измельчается.

### **Библиография**

1. Ахкубеков А.А., Орквасов Т.А., Созаев В.В. Контактное плавление металлов и наноструктур на их основе. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 152 с.
2. Ахкубеков А.А., Ахкубекова С.Н., Багов А.М. и др. Растекание галлия по поверхности контактной прослойки переменного состава системы Pb–Bi // Известия РАН. Серия физическая. 2016. Т. 80, № 6. С. 701–704.
3. Алчагиров Б.Б., Хоконов Х.Б. Методы и приборы для исследования в области физики межфазных явлений (Специальный физический практикум). Нальчик: Изд-во Каб.-Балк. ун-та, 2017. 152 с.
4. Алчагиров Б.Б., Хоконов Х.Б. Смачиваемость поверхностей твердых тел расплавами щелочных металлов и сплавов с их участием. Теория и методы исследования // ТВТ. Т. 32, № 4. 1994. С. 590–626.

5. Еременко В.Н., Лесник Н.Д., Пестун Т.С. и др. О кинетике растекания алюмокремниевых расплавов по железу // Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел. Киев: Наукова думка, 1972. С. 39–41.
6. Еременко В.Н., Лесник Н.Д., Пестун Т.С. и др. Растекание алюминия по интерметаллидам системы железо–алюминий // Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел. Киев: Наукова думка, 1972. С. 38–39.
7. Витюнин М.А. Растекание расплавов на основе алюминия по поверхности твердых тел и особенности микроструктуры закристаллизованных материалов. Челябинск, 2009. 124 с.
8. Ахкубеков А.А. Диффузия и электроперенос в низкотемпературных металлических системах при контактном плавлении. Нальчик: Изд-во КБГУ, 2001. –312 с.
9. Рогов В.И. Исследование контактного плавления металлических систем в диффузионном режиме: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Нальчик: Изд-во КБГУ, 1969. 13 с.
10. Багов А.М. Влияние электропереноса на взаимную диффузию и макроскопическое течение расплава, образующегося при контактном плавлении: дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Нальчик: Изд-во КБГУ, 2016. 156 с.
11. Нилова Н.Н., Бартепов Г.М., Борисов В.Т., Матвеев Ю.Е. Исследование контактного плавления в системе висмут–свинец // Сб. материалов конференции по физике металлов. 1972. С. 13–21.
12. Нилова Н.Н., Бартепов Г.М., Борисов В.Т., Матвеев Ю.Е. Исследование контактного плавления в системе галлий–цинк // ДАН СССР. 1968. Т. 180, № 2. С. 394–397.
13. Ахкубеков А.А., Ахкубекова С.Н., Багов А.М., Зубхаджиев М.-А.В., Коротков П.К., Лайпанов М.З., Понежев М.Х., Созаев В.А. Влияние геометрии образцов на кинетику и структуру контактных прослоек // Известия РАН. Серия физическая. 2015. Т. 79, № 11. С. 1548–1552.
14. Шморгунов В.Г., Кулевич В.П., Савченко В.В. Механизм контактного плавления в системе Al–Cu // Известия ВолГТУ. 2016. № 1. С. 21–24.

**О ВОЗМОЖНОСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ ОРБИТАЛЬНОГО ФЕРРОМАГНЕТИЗМА  
В ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКИХ КРИСТАЛЛАХ, СОДЕРЖАЩИХ  $T_{2g}$ -ИОНЫ**

**\*Борлаков Х.Ш., Эдиев Д.М., Борлакова А.Х.**

*Северо-Кавказская государственная академия*

**\*borlakov@mail.ru**

*Показано, что одним из наиболее перспективных направлений поиска орбитального магнетизма является изучение магнитных аномалий, сопутствующих переходу в орбитально упорядоченную фазу в ян-теллеровских кристаллах, содержащих  $T_{2g}$ -ионы; показано, что явление орбитального упорядочения тождественно появлению стационарных атомных токов и соответствующих им магнитных моментов на узлах, занятых ЯТ-ионами.*

**Ключевые слова:** матрица плотности, орбитальный магнетизм, орбитальное упорядочение, теория Ландау фазовых переходов, хромит меди.

**ON THE POSSIBILITY OF THE EXISTENCE OF ORBITAL FERROMAGNETISM  
IN JAHN-TELLER CRYSTALS CONTAINING  $T_{2g}$ -IONS**

**Borlakov Kh. Sh., Ediev D.M., Borlakova A.Kh.**

*North Caucasian State Academy*

*It is shown that one of the most promising directions for the search for orbital magnetism is the study of magnetic anomalies accompanying the transition to the orbital-ordered phase in Jahn-Teller crystals containing  $T_{2g}$ -ions; it is shown that the phenomenon of orbital ordering is identical to the appearance of stationary atomic currents and the corresponding magnetic moments at the sites occupied by JT-ions.*

**Keywords:** density matrix, orbital magnetism, orbital ordering, Landau theory of phase transitions, chromite copper.

Отметим один существенный эмпирический факт, касающийся орбитального упорядочения вырожденных электронных состояний в ян-теллеровских кристаллах. Для ряда ян-теллеровских кристаллов магнитное упорядочение спинов предшествует упорядочению орбиталей, то есть температура Кюри выше температуры ян-теллеровского перехода. Это такие кристаллы, как  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$  и некоторые другие. Например, в медном хромите  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  температура ян-теллеровского перехода выше температуры спинового упорядочения. В работе [1] для кристаллов первого типа, в которых орбитальное упорядочение происходит на фоне установившегося спинового порядка, была построена феноменологическая теория орбитального магнетизма и установлена зависимость констант магнитной анизотропии от орбитального магнитного момента. Однако в этой теории сами орбитальные степени не фигурировали явно. Позже в работе [2] была установлена связь между феноменологическими

параметрами теории и квантовыми операторами и состояниями, описывающими вырожденные орбитальные состояния ЯТ-ионов. В данной работе мы намерены применить схему описания магнитоструктурных превращений, использованную нами в [2] к описанию структурных и магнитных превращений в кристаллах типа хромита меди.

Долгое время главной трудностью при описании орбитального упорядочения в рамках феноменологических фазовых переходов являлось отсутствие адекватного способа включения квантомеханических операторов и состояний в схему термодинамической теории Ландау. Но в 1989 г. была опубликована работа [3], в которой был предложен весьма универсальный метод решения этой задачи, позволяющий обосновать существование орбитального магнетизма в ЯТ-кристаллах.

Рассмотрим возникновение орбитального магнетизма на конкретном примере кристалла шпинели медного хромита  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ . Катионы хрома предпочитают октаэдрическую позицию, и катионное распределение можно записать в виде  $\text{Cu}^{2+}[\text{Cr}_2^{3+}] \text{O}_4^{2-}$ . Трехкратно вырожденным орбитальным состоянием обладает двухвалентная медь в тетраэдрической позиции, и именно катионы меди порождают орбитальный ферромагнетизм. Катионы хрома  $\text{Cr}_2^{3+}$  тоже имеют орбитальное вырождение, но двукратное, и оно не дает вклада в орбитальный ферромагнетизм. Фактически, сказанное выше является утверждением, которое мы намерены ниже доказать.

Следуя [3], будем описывать состояние ЯТ-иона на узле с помощью локальной матрицы плотности, имеющей в собственном базисе следующий вид:

$$\hat{\rho} = \begin{pmatrix} w_1 & 0 & 0 \\ 0 & w_2 & 0 \\ 0 & 0 & w_3 \end{pmatrix}, \quad w_1 + w_2 + w_3 = 1. \quad (1)$$

Диагональные элементы – это вероятности пребывания ЯТ-иона в одном из трех возможных орбитальных состояний. В орбитально-неупорядоченной фазе все три вероятности одинаковы и равны одной трети. При переходе в орбитально-упорядоченную фазу появляется неравенство вероятностей, и матрица плотности удовлетворяет уравнению:

$$3\hat{\rho} = (\hat{E} + 3\Delta\hat{\rho}), \quad (2)$$

где  $\hat{E}$  – единичная матрица, а второе слагаемое  $\Delta\hat{\rho}$  – часть оператора  $\hat{\rho}$ , возникающая ниже точки ФП, причем  $\text{Sp} \Delta\hat{\rho} = 0$ . Величина  $\Delta\hat{\rho}$ , согласно (2), описывает появление новых свойств в орбитально-упорядоченной фазе. Для любой бесследной эрмитовой матрицы существует линейно-независимый набор бесследных эрмитовых матриц  $\hat{\sigma}_\alpha$ , по которым ее можно разложить [3, 4]:

$$\Delta\hat{\rho} = \sum_{\alpha=1}^8 \eta_\alpha \hat{\sigma}_\alpha, \quad \text{где } \eta_\alpha = \langle \hat{\sigma}_\alpha \rangle = \text{Sp}(\hat{\rho} \hat{\sigma}_\alpha), \quad (3)$$

где  $\alpha$  – номер НП, входящего в тензорное (Я-Т) представление, реализующиеся на  $\Delta\rho_{ik}$ . В случае трехмерной матрицы плотности базисный набор состоит из восьми матриц  $\hat{\sigma}_\alpha$ , что мы и указали явным образом в формуле (3). В качестве  $\hat{\sigma}_\alpha$  можно выбрать матрицы Гелл-Манна [3,4]. Чтобы не загромождать описание, мы не будем выписывать явный вид матриц  $\hat{\sigma}_\alpha$ , а отошлем читателя к легкодоступным источникам [3, 4, 2], где это описание и дополнительные сведения имеются в полном объеме.

Для выяснения трансформационных свойств 8-мерного параметра порядка орбитального упорядочения ПП  $\eta$  надо выбрать базис для представления матрицы плотности  $\hat{\rho}$ . В качестве базиса

удобно воспользоваться набором вещественных волновых функций  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ , определяемых соотношениями:

$$r^2 \varphi_1 = yz, \quad r^2 \varphi_2 = xz, \quad r^2 \varphi_3 = xy. \quad (4)$$

На этом наборе реализуется неприводимое представление (НП)  $F_{2g}$  точечной группы  $O_h$ . При каждой из операций симметрии матрица плотности преобразуется по формуле  $\hat{\rho}' = U \hat{\rho} U^+$ , где  $U(g)$  – унитарная матрица, соответствующая элементу  $g$  из группы  $O_h$ , т.е.,  $\hat{\rho}$  преобразуется по квадрату НП  $F_{2g}$ . Это представление восьмимерно и разлагается в сумму по НП группы  $O_h$  так:  $[F_{2g}^2] = E_g + F_{1g} + F_{2g}$ . В [3, 4, 2] проведен анализ трансформационных свойств 8-мерного ПП  $\eta = (\eta_1, \dots, \eta_8)$ . Анализ показал, что  $(\eta_6, \eta_7, \eta_8)$  преобразуется по НП  $F_{1g}$ , набор  $(\eta_3, \eta_4, \eta_5)$  – по НП  $F_{2g}$ , набор  $(\eta_1, \eta_2)$  – по НП  $E_g$ .

Для выяснения физического смысла компонент  $\eta$  следует найти средние значения двух операторов – оператора плотности тока и оператора плотности электронного заряда на ЯТ-узле. Из общей квантовомеханической формулы  $\langle A \rangle = \text{Sp}(A\rho)$ , примененной к матрице оператора тока:

$$2\vec{J}_{ik} = 2\langle \varphi_i | \hat{J} | \varphi_k \rangle = (\varphi_i \nabla \varphi_k^* - \varphi_k \nabla \varphi_i^*), \quad (5)$$

имеем следующее выражение для плотности среднего узельного тока [8]:

$$\langle \vec{J} \rangle = \eta_6 \vec{J}_1 + \eta_7 \vec{J}_2 + \eta_8 \vec{J}_3, \quad (7)$$

где базисные токи имеют вид:

$$\vec{J}_1 = (\varphi_3 \nabla \varphi_2 - \varphi_2 \nabla \varphi_3), \quad \vec{J}_2 = (\varphi_3 \nabla \varphi_1 - \varphi_1 \nabla \varphi_3), \quad \vec{J}_3 = (\varphi_2 \nabla \varphi_1 - \varphi_1 \nabla \varphi_2). \quad (8)$$

Среднее значение плотности электронного получается путем усреднения матрицы оператора плотности заряда с элементами  $d_{ik} = \varphi_i \varphi_k$ . Соответствующее выражение линейно по оставшимся 6 компонентам ПП  $\eta$  и имеет довольно громоздкий вид. В случае действительных волновых функций (4), слагаемые с  $\eta_6, \eta_7, \eta_8$  выпадают из плотности заряда  $\langle \mathbf{d} \rangle$ . Конкретная пространственная конфигурация электронного тока на узле определяется координатной зависимостью электронных волновых функций. Так, при  $\eta_6 = \eta_7 = 0, \eta_8 = 1$  для тока  $\langle \mathbf{J} \rangle$  легко получить:

$$\langle j_r \rangle = \langle j_\theta \rangle = 0, \quad \langle j_\varphi \rangle = 3 \sin \theta \cos^2 \theta. \quad (10)$$

Вычисляя проекцию орбитального магнитного момента  $\mathbf{m}_z$  по формулам квантовой механики, получим:  $\mathbf{m}_z = \frac{e\hbar}{2m} \eta_8$ . В общем случае имеем:  $m = \frac{e\hbar}{2m} (\eta_6, \eta_7, \eta_8)$ . Таким образом, на ЯТ-ионе при переходе в орбитально-упорядоченную фазу возникает магнитный момент, обусловленный стационарным атомным током. То есть переход в орбитально-упорядоченную фазу есть магнитный фазовый переход в полном соответствии с тем, что сказано Ландау и Лифшицем в § 37 книги [6].

Легко найти группы симметрии орбитально-упорядоченных фаз. Ясно, что исходить нужно из НП шубниковских, а не пространственных групп. Для кубического кристалла магнитного класса  $O_h 1'$

переход в ферромагнитную фазу индуцируется НП  $F_{1g}^{(-)}$ , нечетным относительно инверсии времени. Проведенный нами анализ резюмирован в *таблице*. Для рассматриваемого здесь кристалла хромита меди переход в орбитально-упорядоченную фазу происходит при  $T_{JT} = 860 \text{ K}$ . Орбитально упорядоченная фаза является тетрагональной и имеет магнитную симметрию с точечной магнитной группой  $D_4(C_4)$ . Символы магнитных групп приведены нами по [6] в виде двучленных символов точечных групп. В таблице приведены сведения, касающиеся критического параметра порядка  $m$ . Что касается сопутствующих явлений, связанных с не критическими степенями свободы, то их легко получить по канонической схеме, изложенной в [7].

Таблица

Низкосимметричные орбитально-ферромагнитные фазы,  
индуцированные НП  $F_{1g}^{(-)}$  шубниковской группы  $O_h^7 1'$

$m$	mmm	0mm	m00	$m_1 m_2 m_2$	$m_1 m_2 m_2$	$m_1 m_2 m_3$
$M_D$	$D_3(C_3)$	$D_2(C_2)$	$D_4(C_4)$	$C_2(C_1)$	$C_2(C_1)$	$C_1$

Сами авторы пионерской работы [3] вполне ясно осознавали, что при переходе в орбитально-упорядоченную фазу на ЯТ-узле возникает магнитный момент, но о возможности наблюдения написано следующее: «Эти фазы в случае ЯТ-переходов будут характеризоваться появлением среднего тока на атоме. Прямое наблюдение таких переходов очень сложно» (см. с. 138 в [8]). С нашей точки зрения, действительно, измерения орбитального магнитного момента – весьма прецизионная задача. Но наблюдение магнитных аномалий в точке перехода в орбитально-упорядоченную фазу – вполне осуществимое дело.

Интересно отметить, что поиск орбитального магнетизма идет вполне осознанно и по широкому фронту [9], но наиболее перспективное направление поиска – его наблюдение в ЯТ-кристаллах – не фигурирует у ведущих специалистов по орбитальному магнетизму.

Коснемся перехода, происходящего в хромите меди при  $T_c = 152 \text{ K}$ , из орбитально-упорядоченной фазы в спин-упорядоченную фазу. Этот переход легко описать в рамках единой модели вместе с переходом в орбитально-упорядоченную фазу. Критическим НП группы  $O_h^7 1'$ , индуцирующим переходы в орбитально-упорядоченные состояния, является  $F_{1g}^{(-)}$ . Следуя той же идеологии [1, 2], с помощью которой мы описывали спин-орбитальный фазовый переход, надо перейти к ограничению этого НП на черно-белую подгруппу  $D_4(C_4)$ , наблюдаемую экспериментально. Это критическое НП оказывается одномерным, и спин-упорядоченная фаза имеет ту же самую магнитную симметрию, что и орбитальный ферромагнетизм при более высоких температурах.

### Библиография

1. Борлаков Х.Ш. Об одном следствии из гипотезы о существовании спин-орбитальных фазовых переходов // Физика металлов и металловедение. 1999. Т. 88, № 1. С. 19–27.
2. Борлаков Х.Ш., Борлакова А.Х., Биджиев А.А., Китова К.С. Теория спин-орбитального фазового перехода в ферромагнитных кристаллах, содержащих  $T_{2g}$ -ионы // Фундаментальные исследования. 2015. № 7. Вып. 4. С. 664–668.
3. Гурин О.В., Будрина Г.Л., Сыромятников В.Н. Термодинамическое описание фазовых переходов в кристаллах с вырожденными локализованными уровнями // ЖЭТФ. 1989. Т. 95, № 4. С. 770–775.

4. Румер Ю.Б., Фет А.И. Теория унитарной симметрии. М.: Наука, 1970. 400 с.
5. Jirak Z. Group-theoretical approach to orbital ordering in crystals with  $E_g$  and  $T_{2g}$  ions // *Phys. Rev. B*. 1992. V. 46, N 14. P. 8725–8732.
6. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. 622 с.
7. Сахненко В.П., Таланов В.М., Чечин Г.М. Теоретико-групповой анализ полного конденсата, возникающего при структурных фазовых переходах // *Физика металлов и металловедение*. 1986. Т. 62, № 5. С. 847–856.
8. Сыромятников В.Н. Симметрия нормальных мод и их использование в теории фазовых переходов в кристаллах: дисс. ... д-ра физ.-мат. наук. Екатеринбург, 1993. 272 с.
9. CECAM Workshop. Orbital Magnetization in Condensed Matter // CECAM-HQ-EPFL. Lausanne. Switzerland. 22 p.

## К ВОПРОСУ О СОСТАВЕ ПЛЮМБОФЕРРИТНЫХ ФАЗ В РАСПЛАВЕ СВИНЦА

\*Осипов А.А., Асхадуллин Р.Ш., Иванов К.Д.

*Физико-энергетический институт имени А.И. Лейпунского*

\*osipov177@yandex.ru

*В работе рассматриваются возможности образования в жидком свинце плюмбоферритных фаз, их состав и термодинамические свойства; рассмотрен подход к расчету стандартной энергии образования плюмбоферритной фазы в системе Pb–Fe–O как функции её состава и температуры.*

**Ключевые слова:** термодинамические свойства, расплав, свинец, энергия образования фазы.

## TO THE QUESTION OF THE COMPOSITION OF PLUMBOFERRITE PHASES IN LIQUID LEAD

Osipov A.A., Askhadullin R.Sh., Ivanov K.D.

*Joint Institute of Physics and Power Engineering*

*This paper discusses the possibility of formation of plumbar-ferritic phases in liquid lead, their composition and thermodynamic properties. The approach to the calculation of the standard energy of formation of the plum-ferrite phase in the Pb–Fe–O system as a function of its composition and temperature is considered.*

**Keywords:** thermodynamic properties, melt, plumbum, phase formation energy

### Введение

В настоящее время в качестве перспективных ядерных энергетических установок рассматриваются установки с тяжелыми жидкометаллическими теплоносителями (ТЖМТ) на основе расплавов свинца, т.к. данные теплоносители обладают рядом преимуществ [1–4] по сравнению со щелочными металлами и другими теплоносителями. Особенностью тяжелых жидких металлов является их достаточно высокая коррозионная активность по отношению к конструкционным материалам, однако в настоящее время эта проблема частично решена за счет формирования на поверхностях сталей защитных оксидных покрытий на основе оксидов железа. Это определяет основные задачи современной технологии ТЖМТ, заключающиеся в обеспечении условий формирования и поддержания оксидных слоев с оптимальными защитными свойствами на поверхностях конструкционных сталей.

Успешность решения данных задач в общем случае зависит от адекватного представления и количественного описания свойств системы «жидкометаллический расплав–оксидная фаза». В данной работе рассматриваются возможности образования в жидком свинце плюмбоферритных фаз, их состав и термодинамические свойства. Исследования ферритных соединений  $Me_nFe_mO_k$  [1] показывают, что их равновесный состав является функцией парциального давления кислорода. Например, для оксидных нестехиометрических соединений  $Me_nO_k$  наблюдается линейная зависимость логарифма парциального давления кислорода от параметра состава  $\beta = k / n$  :

$$\ln P_{O_2} = A + (B + C\beta) / T. \quad (1)$$

С другой стороны, расчет показывает, что стандартная энергия Гиббса образования нестехиометрического соединения  $Me_nO_k$  может быть описана квадратичной функцией его состава (рис. 1).

$$\Delta G_{MeO_\beta}^\circ(\beta) = G_0 + G_1\beta + G_2\beta^2. \quad (2)$$

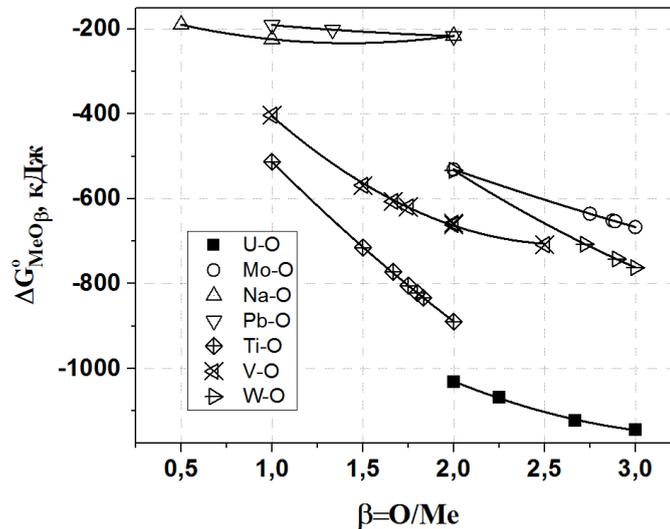


Рис. 1. Стандартная энергия Гиббса образования оксидов как функции их состава

На основе уравнения равновесия и уравнения Гиббса – Дюгема можно показать, что

$$RT \ln P_{O_2} = \partial \Delta G_{MeO_\beta}^\circ / \partial \beta. \quad (3)$$

Следовательно, из (3) с учетом (2) следует (1).

Таким образом, если известна функция  $\Delta G_{MeO_\beta}^\circ(\beta)$ , то можно найти значение равновесного давления кислорода, отвечающее данному составу  $\beta$  нестехиометрического соединения.

### Стандартная энергия Гиббса образования плюмбоферритного соединения как функция его состава

В зависимости от содержания компонентов Fe, O и Pb в системе возможно образование следующих плюмбоферритных соединений:  $PbFe_4O_7$ ,  $PbFe_{10}O_{16}$ ,  $Pb_2Fe_2O_5$ , стандартные потенциалы образования которых известны [2]. Будем рассматривать данные соединения в качестве реперных точек обобщенной фазы  $Pb_kFe_nO_m$ , термодинамические свойства которой определяются функцией стандартной энергии Гиббса  $\Delta G_{Pb_kFe_nO_m}^\circ = \Delta G^\circ$ . Т.о. возникает вопрос о виде функции  $\Delta G^\circ(k, n, m)$ .

Рассмотрим равновесие разбавленного раствора свинца ( $a_{Pb} \approx 1$ ) с фазой  $Pb_kFe_nO_m$ . Определим интенсивные параметры системы  $\alpha$  и  $\beta$  как

$$\alpha = n / (n + k), \beta = m / (n + k). \quad (4)$$

Тогда на основе уравнения Гиббса–Дюгема и уравнения равновесия реакции образования плюмбоферритной фазы можно показать [3], что

$$\ln a_{Pb} + \alpha \Delta g_\alpha^\circ + \beta \Delta g_\beta^\circ = \Delta g^\circ, \quad (5)$$

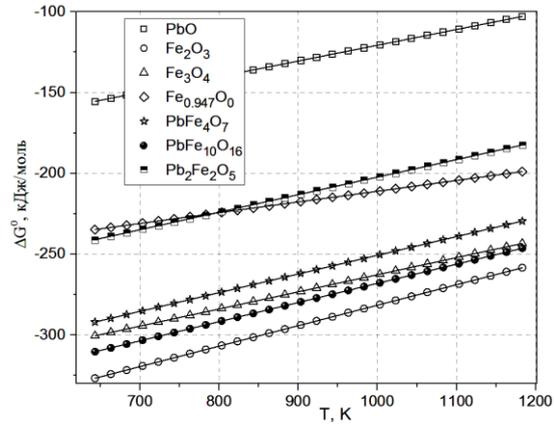
где

$$\Delta g^\circ = \Delta G_{Pb_kFe_nO_m}^\circ / ((n+k)RT). \quad (6)$$

Конкретные значения функции  $\Delta G^\circ = \Delta g^\circ RT$  для фаз PbO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>0.947</sub>O, PbFe<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, PbFe<sub>10</sub>O<sub>16</sub>, Pb<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> приведены на *рис. 2*.

$Pb_kFe_nO_m$	$\alpha = \frac{n}{n+k}$	$\beta = \frac{m}{n+k}$	$-\Delta G^\circ(T)^*$ , кДж/моль	
			643K	1184K
PbO	0	1	155	102
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1	4/3	295	239
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	3/2	328	261
Fe <sub>0.947</sub> O	1	1.056	237	200
PbFe <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	4/5	7/5	293	229
PbFe <sub>10</sub> O <sub>16</sub>	10/11	16/11	312	246
Pb <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1/2	5/4	240	182

\* <http://www.factsage.com/>,  $\Delta G^\circ = \Delta G_{Pb_kFe_nO_m}^\circ / (n+k)$



*Рис. 2.* Стандартные потенциалы образования Гиббса оксидных и плумбоферритных фаз

Т.к.  $a_{Pb} \approx 1$ , то

$$\alpha \Delta g_\alpha^\circ + \beta \Delta g_\beta^\circ \approx \Delta g^\circ. \quad (7)$$

Решением уравнения (7) является произвольная функция вида:

$$\Delta g^\circ(\alpha, \beta) = (C_1\alpha + C_2\beta)f(\beta/\alpha), \quad (8)$$

где величины  $C_i$  не зависят от  $\alpha$  и  $\beta$ , а  $f$  – произвольная функция.

Так как свинец и железо не образуют соединений, то  $\Delta g^\circ(\alpha, 0) = 0$ , и следовательно,  $C_1 = 0$ . Не теряя общности, можно положить:

$$\Delta g^\circ(\alpha, \beta) = \beta f(\beta/\alpha). \quad (9)$$

Выберем в качестве  $\Delta g^\circ$  рациональную функцию вида:

$$\Delta g^\circ = \beta(G_1\alpha / (\alpha - \beta(G_3\alpha / (\alpha - \beta))) + G_2). \quad (10)$$

Рациональная функция (10) может рассматриваться как аппроксимация Паде истинной функции, а величины  $G_i$  определяются из условий:

$$\Delta G^\circ(10/11, 16/11) = \Delta G_{PbFe_{10}O_{16}}^\circ; \Delta G^\circ(4/5, 7/5) = \Delta G_{PbFe_4O_7}^\circ; \Delta G^\circ(1/2, 5/4) = \Delta G_{Pb_2Fe_2O_5}^\circ. \quad (11)$$

Тогда

$$G1 = -0,029t - \frac{5,0 + 4,1 \cdot 10^{-3}t}{2,9 \cdot 10^{-3} + 1,2 \cdot 10^{-5}t}; \quad G2 = -272,1 + 0,075t - \frac{3,2}{2,1 + 7,3 \cdot 10^{-4}t};$$

$$G3 = -2,1 - \frac{8,4}{4,2 \cdot 10^{-1} + 1,6 \cdot 10^{-3}t}. \quad (12)$$

Результаты расчетов и экспериментальные значения (полученные в результате выдержки свинца в контакте со сталью) равновесного давления кислорода (показаний датчика ТДА кислорода с электродом сравнения  $Bi-Bi_2O_3$ ) для плумбоферритных фаз в расплаве свинца представлены на *рис. 3*.

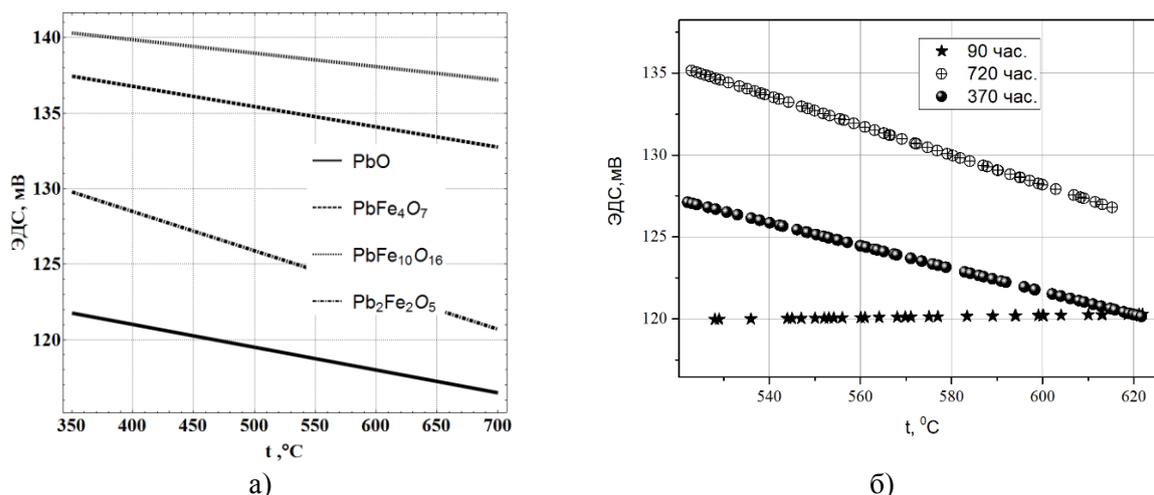


Рис. 3. Потенциалы плюмбоферритных фаз а) и соответствующая им равновесная активность железа б)

### Заключение

Рассмотрен подход к расчету стандартной энергии образования плюмбоферритной фазы в системе Pb–Fe–O как функции её состава и температуры. В рамках данного подхода для нахождения стандартной энергии образования фазы используются известные термодинамические потенциалы соединений, образование которых возможно из компонентов системы («реперные» соединения).

Показано, что в определенных случаях этого недостаточно. Например, для решения задачи о составе сосуществующих фаз в тройной, двухфазной системе необходимы данные по значениям первых и вторых производных от стандартной энергии образования фазы по параметрам состава.

В рамках данной работы проведен расчет стандартной энергии образования плюмбоферритной фазы в системе Pb–Fe–O с учетом известных соединений и данных о первых производных. Предполагается, что найденная функция может быть использована при решении задачи о составе сосуществующих фаз в расплавах свинца и их термодинамических свойствах.

### Библиография

1. Третьяков Ю.Д. Термодинамика ферритов. Л.: Химия, 1967. 305 с.
2. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.factsage.com>.
3. Осипов А.А., Иванов К.Д., Асхадуллин Р.Ш. Равновесная модель диссоциации соединений // Вопросы атомной науки и техники. Серия Ядерно-реакторные константы. 2018. Вып. 5. С. 5–12.

## ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ФАКТОРОВ НА ИЗОТЕРМЫ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ БЕНТОНИТА

\*Джамбулатов Р.С.,<sup>1,2</sup> Дадашев Р.Х.,<sup>3,4</sup> Дадашева З.И.,<sup>4</sup> Талхигова Х.С.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>*Чеченский государственный педагогический университет*

<sup>2</sup>*Комплексный НИИ им. Х.И. Ибрагимова*

<sup>3</sup>*Академия наук Чеченской Республики*

<sup>4</sup>*Чеченский государственный университет*

\*asldzam@mail.ru

*Работа посвящена исследованию влияния концентрации твердой фазы, обменных ионов и размеров частиц на поверхностные свойства водных суспензий бентонитов. Обобщены результаты различных исследований поверхностных свойств водных суспензий бентонита.*

**Ключевые слова:** изотерма, поверхностное натяжение, суспензия, дисперсность, бентонит.

## INFLUENCE OF CERTAIN FACTORS ON ISOTHERMS OF SURFACE TENSION OF WATER SUSPENSIONS OF BENTONITES

Dzhambulatov R.S.<sup>1,2</sup>, Dadashev R.Kh.<sup>3,4</sup>, Dadasheva Z.I.<sup>4</sup>, Talhigova Kh.S.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>*Chechen State Pedagogical University*

<sup>2</sup>*Complex Research Institute. H.I. Ibragimova, RAS*

<sup>3</sup>*Academy of Sciences of the Chechen Republic*

<sup>4</sup>*Chechen State University*

*The work is devoted to the study of the effect of solid phase concentration, exchange ions and particle size on the surface properties of aqueous suspensions of bentonites. The results of various studies of the surface properties of aqueous suspensions of bentonite are summarized.*

**Keywords:** isotherm, surface tension, suspension, dispersion, bentonite.

Известно, что отличительной особенностью бентонитовых глин как гидрофильного вещества является способность к самопроизвольному диспергированию в водной дисперсионной среде с образованием полидисперсных частиц [1–4]. Эти частицы могут достигать размеров от нескольких десятков до нескольких сотен Нм шириной и длиной и от 1 до 1,5 Нм толщиной. Присутствие в суспензии бентонита, кроме частиц коллоидных размеров и грубодисперсных частиц, обуславливает протекание процесса седиментации, что значительно усложняет процесс корректного измерения поверхностного натяжения (ПН).

В частности, по этой причине при изучении концентрационной зависимости ПН водных суспензий бентонитов разными авторами были получены противоречивые результаты, свидетельствующие об отсутствии единого методологического подхода к самому процессу измерения ПН и ясного представления о степени влияния того или фактора на свойства межфазных слоев [5, 6]. В связи с этим изучение влияния различных факторов на ПН суспензии бентонитов представляет определенный научный и практический интерес.

Известно, что увеличение концентрации частиц твердой фазы в суспензии бентонита может сопровождаться следующими процессами:

- изменение концентрации ионов, переходящих в дисперсионную среду;
- самопроизвольное диспергирование, т.е. изменение степени дисперсности частиц твердой фазы;
- изменение характера взаимодействия между частицами дисперсной фазы;
- седиментация частиц, которая приводит к уменьшению их доли в суспензии.

Наличием большого числа факторов, способных влиять на свойства поверхности, и отсутствием единой обоснованной методики измерения ПН обусловлена, на наш взгляд, имеющаяся в литературе неоднозначность в определении концентрационной зависимости ПН суспензий бентонита.

Анализ литературных данных и собственные экспериментальные результаты измерения ПН суспензий бентонита различными методами показал наличие количественных и качественных расхождений при оценке величины ПН суспензии бентонита [5–7]. Обусловлено это, на наш взгляд, тем, что при измерении ПН не учитывались особенности строения и свойств водных суспензий, что приводит к значительным погрешностям измерения ПН. Действительно, как показали наши исследования, при использовании метода максимального давления в капле или в пузырьке, метода отрыва кольца или пластины для измерения ПН водной суспензии бентонита появляются трудности, связанные прежде всего тем, что эти методы не позволяют исключить влияние седиментации на измеряемую величину ПН. Кроме того, при измерении ПН указанными методами на поверхностный слой оказывается воздействие, приводящее в случае суспензии бентонита к нарушению целостности образующихся структур.

Поэтому для измерения ПН суспензий бентонита нами использовались методы висящей и лежащей капли, которые на высоком методическом уровне реализованы в тензиометре DSA-100 [8].

В работе [9] нами представлена методика, в которой конечная величина ПН является суперпозицией результатов измерения ПН двумя методами (методы висящей и лежащей капли). Как показали исследования, данная методика позволяет практически исключить влияние седиментации на величину ПН суспензии, поэтому на основе этого метода нами изучено влияние обменных катионов и концентрации твердой фазы на ПН суспензии бентонита.

Для изучения влияния ионов на величину ПН нами проведены экспериментальные измерения ПН электролитов, результаты которых представлены на *рис. 1*.

Как видно из этого рисунка, изотермы ПН представляют собой гладкие кривые без экстремума. С увеличением концентрации ионов ПН монотонно повышается. На изотермах ПН водных растворов хлорида натрия и калия во всем диапазоне изученных концентраций не наблюдаются какие-либо особенности, характерные для изотерм ПН суспензий бентонитов.

Для изучения влияния дисперсности на величину ПН суспензий бентонитов образцы были подвергнуты ультразвуковому и термическому диспергированию.

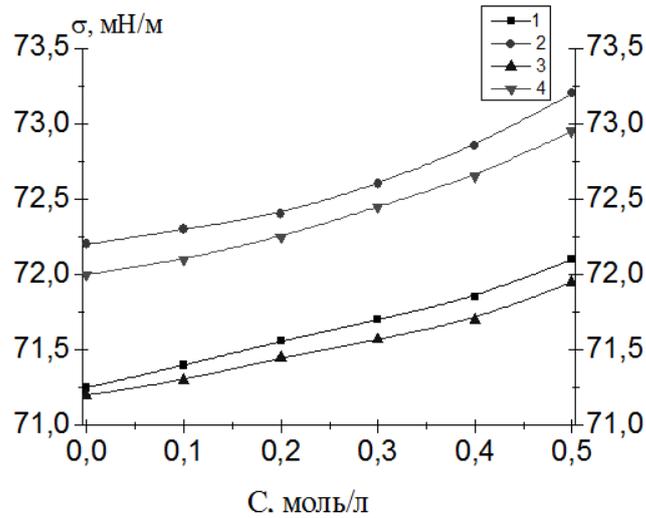


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации NaCl и KCl в воде:

1 – хлорид натрия при 298К; 3 – хлорид натрия при 303К;  
 2 – хлорид натрия при 298К; 4 – хлорид натрия при 303К

До и после воздействия ультразвуком в исследованных образцах (1–3 % по массе) было определено распределение частиц по размерам (анализатор размеров частиц «HORIBA LB 550»). Как следует из полученных данных, ультразвуковое воздействие заметно сдвигает максимум кривой распределения частиц по размерам влево, т.е. в сторону меньших размеров. При этом с увеличением концентрации твердой фазы эффект воздействия ультразвука усиливается. Так, согласно полученным данным, в суспензии бентонита, содержащего 1 % твердой фазы, средний размер частиц составил около 290 нм, тогда как для образца с 3 % твердой фазы это значение составляет порядка 177 нм. В дальнейшем в образцах, подвергнутых ультразвуковому и термическому воздействию, было измерено ПН при различных температурах. На рис. 2 представлены результаты измерения ПН образцов, подвергнутых ультразвуковому воздействию. Аналогичные результаты получены и при измерении ПН образцов бентонита после термического воздействия. Полученные данные свидетельствуют о том, что диспергирование приводит к значительному уменьшению или полному исчезновению минимума на изотермах ПН.

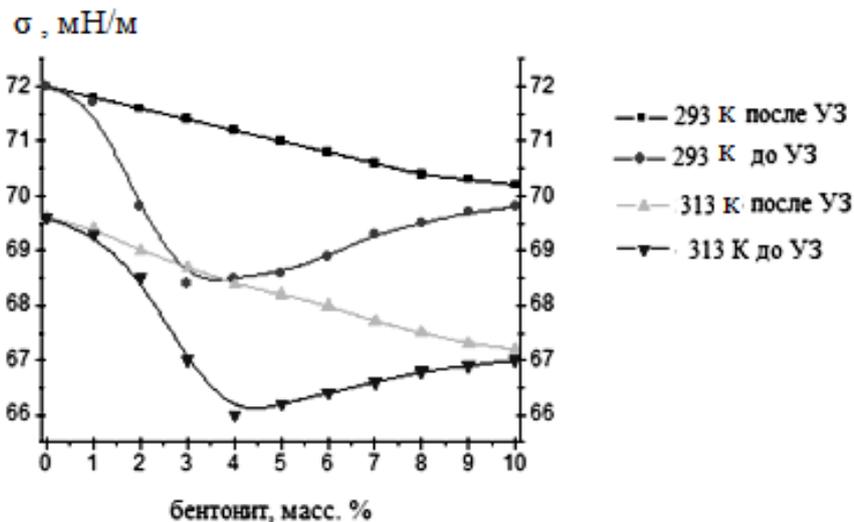


Рис. 2. Концентрационная зависимость ПН суспензий бентонитов до и после ультразвукового воздействия (10 с) при T=298К

Поскольку существующие теоретические модели не позволяют объяснить все получаемые экспериментальные данные по концентрационной зависимости ПН суспензии бентонита, нами сделана попытка объяснения особенностей на изотермах ПН суспензий с точки зрения пространственной ориентации частиц бентонита в поверхностном слое. Суть этого предположения заключается в том, что поскольку частицы коллоидных размеров могут участвовать в тепловом движении, накапливаться на границах раздела фаз и обладают кинетической устойчивостью, эти частицы могут преимущественно сосредотачиваться в поверхностном слое и уменьшать значение поверхностного натяжения.

Экспериментальным подтверждением этого процесса можно считать наблюдающееся на изотермах снижение величины ПН до концентрации 2–3 % массы твердой фазы бентонита. Дальнейший рост концентрации твердой фазы в суспензиях бентонитов приводит к максимальному увеличению доли площади, занятой частицами. При определенной концентрации этих частиц в поверхностном слое, соответствующей 3–4 % в объемной фазе, поверхность насыщается ими. Такому насыщению поверхностного слоя соответствует минимум на изотерме ПН суспензии.

При дальнейшем увеличении концентрации твердой фазы коллоидные частицы за счет слабых коагуляционных контактов начинают образовывать с более крупными частицами пространственные структуры, которые состоят из связанных через прослойку воды агрегатов. Дальнейшее увеличение числа и силы таких контактов в поверхности приводит к образованию все больших по размеру агрегатов и к их частичной коагуляции. Это приводит к потере кинетической устойчивости наиболее крупных агрегатов и к их переходу из поверхности в объем.

Таким образом, содержание частиц в поверхностном слое уменьшается, что приводит к росту значения ПН. На изотермах ПН началу процесса структурообразования соответствует увеличение поверхностного натяжения, начиная свыше 3–4 % массы твердой фазы суспензии бентонита.

Выдвинутую гипотезу подтверждают и экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что при уменьшении числа более крупных частиц в дисперсной системе в результате ультразвукового или термического диспергирования происходит снижение глубины минимума вплоть до полного исчезновения.

### **Библиография**

1. Van Olphen H. Forces between suspended bentonite particles // Shell development company, exploration and prediction research division. Huston: Texas. 2008. P. 204–224.
2. Дадашев Р.Х., Джамбулатов Р.С., Элимханов Д.З. Особенности концентрационной зависимости поверхностного натяжения водных суспензий бентонитов // Журнал физической химии. 2015. Т. 89, № 8. С. 1338–1340.
3. Дадашев Р.Х., Межидов В.Х., Джамбулатов Р.С., Элимханов Д.З. Особенности изотерм поверхностного натяжения водных суспензий природных бентонитов // Вестник академии наук ЧР. 2013. № 3(20). С. 5–10.
4. Дадашев Р.Х., Джамбулатов Р.С., Элимханов Д.З. Влияние наноразмерных частиц на поверхностные свойства водных суспензий бентонитов // Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы: труды 7-го межд. междисциплин. симпозиума. 2017. С. 204–208.
5. Шантарин В.Д., Войтенко В.С. Физико-химия дисперсных систем. М.: Недра, 1990. 315 с.
6. Витюгин В.М., Фукс О.А., Сомова Т.Н. Исследование влияния концентрации бентонитовых суспензий на поверхностное натяжение и реологические свойства // Известия Томского политехнического института. 1977. Т. 214. С. 106–108.

7. Джамбулатов Р.С., Дадашев Р.Х., Дадашев И.Н. Измерение поверхностного натяжения водных суспензий бентонитов методом максимального давления в газовом пузырьке // Известия ЧГПУ. 2018. Т. 15, №1 (18). С. 50–55.

8. Дадашев Р.Х., Элимханов Д.З., Джамбулатов Р.С., Джумаев А.М., Новрабиев Л.М. Измерение поверхностного натяжения методом висящей капли на тензиометре DSA-100 // Труды КНИИ РАН. 2012. С. 3–7.

9. Джамбулатов Р.С., Дадашев Р.Х., Элимханов Д.З., Дадашев И.Н. Методика измерения поверхностного натяжения суспензии // Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы: тр. межд. междисцип. симп. 2018. С. 241–243.

## ПОЛИТЕРМЫ УГЛОВ СМАЧИВАНИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ РЕАКТОРНЫХ СТАЛЕЙ ЖИДКИМИ СВИНЦОМ И ВИСМУТОМ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

\*Хасанов А.И.<sup>1,2</sup>, Хоконов Х.Л.<sup>3</sup>, Шхануков М.Х.<sup>3</sup>, Гуфан Ю.М.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Чеченский государственный университет

<sup>2</sup>Комплексный НИИ им. Х.И. Ибрагимова РАН

<sup>3</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

<sup>4</sup>Южный федеральный университет

\*aslan2001@rambler.ru

*В работе представлены результаты экспериментального исследования углов смачивания жидким свинцом, висмутом и свинец-висмутовой эвтектикой реакторных сталей, полученные методом лежащей капли в широком интервале температур.*

**Ключевые слова:** смачивание, эвтектика, свинец, висмут, сталь, температурный интервал.

## WATER ANGLE POLYTHERMES FOR DESIGN REACTOR STEELS WITH LIQUID LEAD AND BISMUTO AT HIGH TEMPERATURES

Khasanov A.I.<sup>1,2</sup>, Khokonov Kh.L.<sup>3</sup>, Shkhanukov M.H.<sup>3</sup>, Gufan Yu.M.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Chechen State University

<sup>2</sup>Kh. Ibragimov Complex Institute of the RAS

<sup>3</sup>Kabardino-Balkarian State University

<sup>4</sup>Southern Federal University

*The results of experimental research angles wetting liquid lead, bismuth and lead-bismuth eutectic reactor steels obtained by sessile drop over a wide temperature range.*

**Keywords:** wetting, eutectic, plumbum, bismuth, steel, temperature range.

### Введение

Тяжелые теплоносители, в том числе свинец, при взаимодействии с реакторными сталями обладают высокой коррозионной активностью [1]. Для повышения коррозионной стойкости реакторные стали легируют хромом, кремнием, никелем, алюминием и др. Добавка хрома формирует на поверхности стали оксидный слой  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , устойчивый к растворению [2–4]. Большое значение при конструировании новых коррозионно стойких сталей имеет знание закономерностей их смачивания расплавами свинца и висмутом [5].

В работе [6] изучалось влияние на процессы смачивания расплавленным свинцом железа и хромистых сталей в присутствии оксидных пленок и образующихся интерметаллидов. Установлено, что при смачивании хромистой стали марки F82H свинцом в высоком вакууме  $\sim 10^{-5}$  Па можно выделить три температурные области значений углов смачивания: первая – при температурах до 823 К значение угла смачивания составляет 145–150°; вторая – при более высоких температурах 823–873 К

углы смачивания снижаются до  $90^\circ$ , и наблюдается порог смачивания; третья область – углы смачивания снижаются до  $60^\circ$  при  $T > 1123–1173$  К. Первый порог смачивания связан с тем, что в процессе нагревания происходит разрушение менее стабильного оксида свинца  $PbO \rightarrow Pb + O_2$ . При  $T > 1173$  К снижение значения угла смачивания до  $60^\circ$  объясняется разрушением нанометровой оксидной пленки  $Cr_2O_3$  на поверхности стали.

### Методика исследований

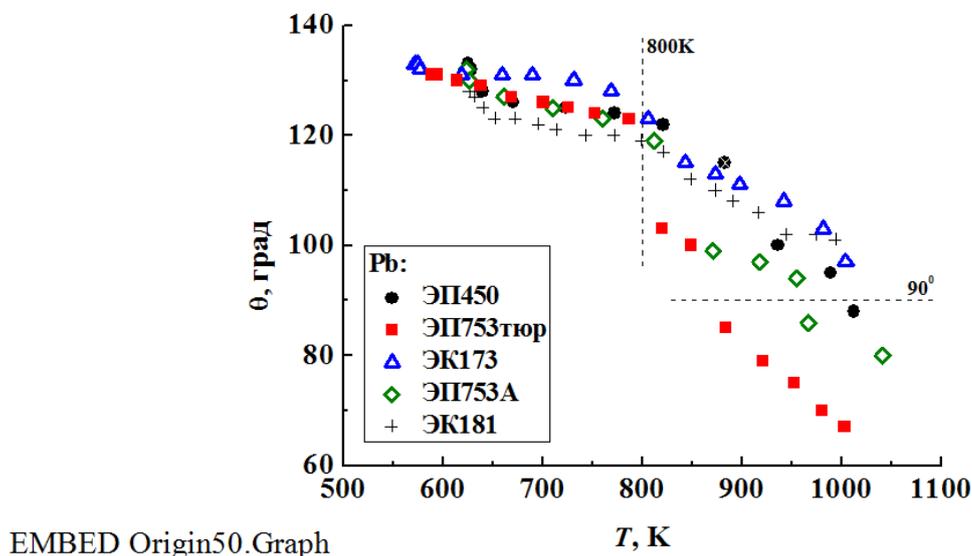
В опытах использовались Pb (марка С0000) и Bi (марка Bi00). Измерения краевого угла смачивания  $\theta$  проводились методом лежащей капли в интервале температур от точки плавления до  $\sim 1100$  К в вакууме  $\sim 10^{-2}$  Па. Перед измерениями  $\theta$  капля выдерживалась при заданной температуре 5 мин. Подложки размером  $15 \times 15$  мм, вырезанные из стали толщиной 1,5–2 мм, предварительно полировались до 12 класса чистоты и промывались в спирте и дистиллированной воде.

Капля исследуемого вещества подавалась на подложку через изогнутый кварцевый капилляр. Выдержка при данной температуре составляла 3–5 мин. Временной интервал между последовательными снимками достигал до 5 мин. Измерения угла смачивания проводились с точностью до 1 градуса, что составляло погрешность  $\pm 1,5$  %. Обмер фотографий, получаемых в эксперименте при помощи цифрового аппарата, производился в среде CorelDraw методом касательных.

### Результаты исследований

В настоящей работе исследованы зависимости углов смачивания жидкими свинцом и висмутом новых высоконикелевых (марок ЭК-173 и ЭП-753) и ферритно-мартенситных (марок ЭК-181 и ЭП-450) сталей от температуры [7, 8].

На *рис. 1* и *2* показаны температурные зависимости углов смачивания реакторных сталей жидким свинцом и висмутом.



*Рис. 1.* Политермы угла смачивания реакторных сталей жидким свинцом

Как видно на *рис. 1*, свинец смачивает ( $\theta < \pi/2$ ) отожженную сталь марки ЭП-753 (кривая 2) при температурах  $T \geq 850$  К. Эта же сталь после старения начинает смачивать жидким свинцом только при  $T > 950$  К. Стали марки ЭК-181 и ЭП-450, содержащие Si, и марки ЭК-173, содержащие Al (1,2 мас.%), не смачиваются свинцом до  $\sim 1000$  К (*рис. 1*). Также эти стали плохо смачиваются Bi до температур 923–973 К (*рис. 2*). Это связано с тем, что примеси Al и Si накапливаются на межфазных границах за счет поверхностной и зернограничной сегрегации, где образуют защитные оксидные

пленки. Таким образом, стали марок ЭП-450 и ЭК-173 более устойчивы к растворению в расплавленных Pb и Bi при высоких температурах.

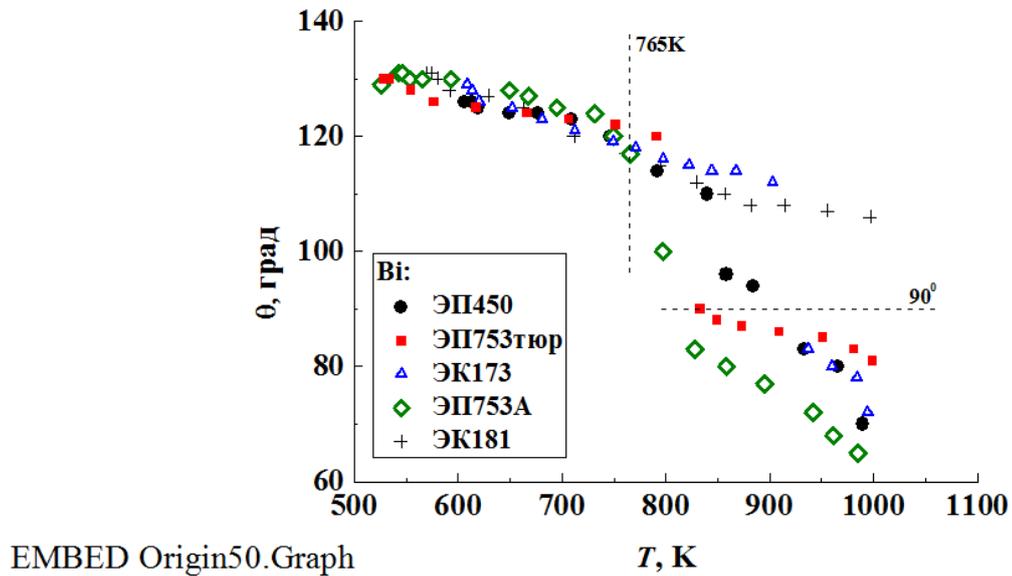


Рис. 2. Политермы угла смачивания реакторных сталей жидким висмутом

На рис. 3 представлены результаты измерения угла смачивания  $\theta$  поверхности стали 12Х18Н9Т исследованными образцами свинец-висмутовой эвтектики в широком интервале температур, полученные как при остаточном давлении паровой фазы  $\sim 0,01$  Па (вакуум, непрерывная откачка), так и в защитной атмосфере гелия (марка А) [9]. Также на рис. 3 приводятся литературные данные.

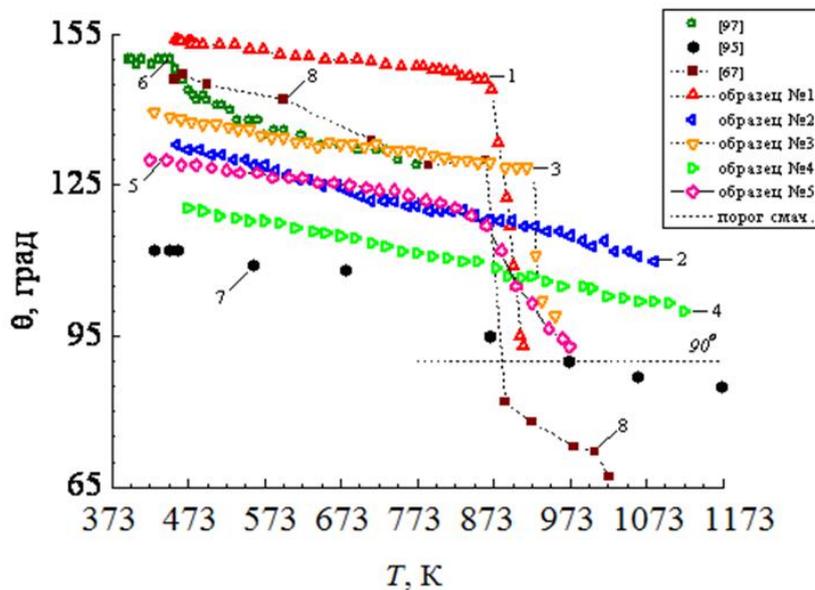


Рис. 3. Политермы угла смачивания стали 12Х18Н9Т расплавом свинец–висмут эвтектического состава: кривые 1–5 – данные настоящей работы; кривые 6–8 – литературные данные

Как видно на рис. 3, в вакууме  $\sim 0,01$  Па на политерме угла смачивания стали 12Х18Н9Т образцом № 1 в области температур свыше 873 К наблюдается падение угла смачивания от  $145^\circ$  до порога смачивания ( $92^\circ$ , кривая 1). Для выяснения влияния газовой среды мы повторили опыт, но уже в ва-

кууме, с образцом № 3 (кривая 3). Кривые 2 и 4 соответствуют исследованным в вакууме  $\sim 0,01$  Па и в гелии с эвтектикой собственного приготовления образцов № 2 и № 4. В изученном интервале температур при давлении остаточной паровой фазы в рабочей камере  $\sim 0,01$  Па (при непрерывной откачке) смачивания стали 12X18H9T образцом № 2 не наблюдается, изменение угла смачивания линейное.

Различие в ходе политерм (кривые 1 и 2), очевидно, связано с качеством свинец-висмутовой эвтектики. В защитной гелиевой атмосфере ход политерм повторился, а именно, для образца № 3 снова обнаружилось резкое падение угла смачивания (до  $96^\circ$ ), хотя и при более высокой температуре – порядка 923 К (кривая 3), в то время как для образца № 4 (идентичного образцу № 2) подобного скачка обнаружено не было. Зависимость угла смачивания от температуры снова оказалась линейной (кривая 4). Эксперимент с образцом № 5 показал, что ход политерм практически до порога смачивания линейный, но при температурах свыше 873 К характер смачивания меняется – угол смачивания плавно уменьшается от 123 до  $93^\circ$  (кривая 5) *рис. 3*.

Следует отметить, что наличие инертной атмосферы привело в наших исследованиях к понижению абсолютных значений угла смачивания в среднем на 15 градусов.

Несмотря на обнаружение резких скачков угла смачивания эвтектическим расплавом свинец-висмут поверхности стали 12X18H9T в случае с образцами № 1, № 3 и № 5, смачивание подложки не обнаружено ни в одном из случаев.

Существует разброс в политермах, полученных в разных работах (*рис. 3*), однако пороги смачивания у всех кривых наблюдаются около 873 К. Подобные особенности на политермах углов смачивания подложек эвтектикой Pb–Bi наблюдались в работе [10]. Это объясняется тем, что при температуре 873 К происходит разрушение оксида хрома, который рекомбинирует в вакууме с хромом с образованием летучего оксида по следующей реакции:  $\text{Cr} + \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{CrO}$ . Поэтому при температурах, превышающих 873 К, на поверхности хромистой стали 12X18H9T происходит разрушение оксида хрома, растекание жидкой капли Pb–Bi и резко уменьшается значение угла смачивания. В специальных исследованиях [11] хромистых сталей показано, что термическая обработка подложек приводит к утоньшению оксидной пленки: если при 293 К толщина оксидного слоя составляет  $\sim 2$  нм, то при 673 К в вакууме  $10^{-4}$  Па она составляет 1,2–1,5 нм, а при 1173 К – 0,8–0,9 нм. В работе [11] использовались образцы, в которых содержание Cr составляло 7,5 %, тогда как изученная нами сталь 12X18H9T содержит 12 % Cr, что должно привести к более сильной зависимости толщины оксидных пленок от температуры.

### Заключение

В заключение отметим, что стали марок ЭП-450 и ЭК-173 более устойчивы к растворению в расплавленных Pb и Bi при высоких температурах. В работе также представлены углы смачивания расплавом свинец-висмут эвтектического состава конструкционной реакторной нержавеющей стали 12X18H9T. Показано, что на результаты исследований влияют как условия эксперимента, так и качество исходных образцов и полученных сплавов. Смачивание подложек не обнаружено ни в одном из случаев, а наблюдаемое резкое падение угла смачивания, по-видимому, обусловлено разрушением оксидных пленок и выходом висмута на поверхность капли.

### Библиография

1. Liquid metal coolants for fast reactors cooled by sodium, lead and lead-bismuth eutectic. IAEA nuclear energy series. NG-T-1.6, STI/PUB/1567. Vienna: International Atomic Energy. 2012.
2. Ghetta V. at all. Experimental setup for steel corrosion characterization in lead bath // Journal of Nuclear Materials. 2001. V. 296. P. 295–300.
3. Benamati G. at all. Behaviour of materials for accelerator driven systems in stagnant molten lead // Journal of Nuclear Materials. 2000. V. 279. P. 308–316.

4. Muller G., Schumacher G., Zimmermann F. Investigation on oxygen controlled liquid lead corrosion of surface treated steels // *Journal of Nuclear Materials*. 2000. V. 278. P. 85–95.
5. Eustathopoulos N., Nicholas M., Drevet B. The Netherlands: Elsevier, 1999. 418 p.
6. Protsenko P., Eustathopoulos N. Surface and grain boundary wetting of Fe based solids by molten Pb and Pb–Bi eutectic // *Journal Mater. Sci*. 2005. V. 40. P. 2383–2387.
7. Кашежев А.З., Понежев М.Х., Мозговой А.Г., Созаев В.А., Хасанов А.И. Экспериментальное исследование смачивания реакторных сталей расплавленными свинцом и висмутом // *ТВТ*. 2010. Т. 48, № 5. С. 1–4.
8. Кашежев А.З., Кутуев Р.А., Понежев М.Х., Созаев В.А., Хасанов А.И., Шерметов А.Х. Смачивание стали 12Х18Н9Т свинец-висмутовой эвтектикой // *Вестник Академии наук Чеченской Республики*. 2015. № 4 (29). С. 22–25.
9. Кашежев А.З., Кутуев Р.А., Понежев М.Х., Созаев В.А., Хасанов А.И., Шерметов А.Х. Полимеры углов смачивания поверхности стали 12Х18Н9Т расплавами свинец–висмут эвтектического состава // *Актуальные проблемы современного материаловедения*. 2015. С. 115–123.
10. Protsenko P., Terline A., Eustathopoulos N. Wetting of W by liquid Pb and Pb–Li alloys and surface interactions // *Journal of Nuclear Materials*. 2007. V. 360. P. 265–271.
11. Protsenko P., Terline A., Jeymond M., Eustathopoulos N. Wetting of Fe – 7.5 % Cr steel by molten Pb and Pb–17% Li // *Journal of Nuclear Materials*. 2002. V. 307. P. 1396–1399.

## ФОТОХИМИЯ МОЛЕКУЛ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И МЕТАЛЛОКСИДНЫХ СИСТЕМ

\*Магкоев Т.Т., Блиев А.П., Хубежов С.А., Тваури И.В., Силаев И.В., Такаев А.А.

*Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л. Хетагурова*

**t\_magkoev@mail.ru**

*Методами лазерной спектроскопии и двухфотонной фотоэмиссионной спектроскопии исследованы динамические процессы, реализующиеся на поверхности Pt(111), Ni(111) и оксидов титана и хрома различной стехиометрии, с адсорбированными на них молекулами оксидов азота и углерода. Показано, что ключевую роль в реализации тех или иных фотоиндуцированных процессов играет природа адсорбента.*

**Ключевые слова:** адсорбция, поверхность, лазерная спектроскопия, фотохимия, металлические системы.

## MOLECULAR PHOTOCHEMISTRY ON THE SURFACE OF METALS AND METALOXIDES

Magkoev T.T., Bliiev A.P., Khubezhov S.A., Tvauri I.V., Silaev I.V., Takaev A.A.

*North-Ossetian State University*

*Laser spectroscopy and two-photon photoemission spectroscopy were used to study dynamic processes on the surface of Pt (111), Ni (111) and the oxides of titanium and chromium of various stoichiometries with nitric oxide and carbon monoxide adsorbed on them. It is shown that the nature of the adsorbent plays a key role in the implementation of various photo-induced processes. In the case of the oxide substrate, there is a greater variety of realizing processes, due to their high sensitivity to the details of the surface structure - stoichiometry, structure, nature and density of defects.*

**Keywords:** adsorption, surface, laser spectroscopy, photochemistry, metal systems.

С учетом разнообразия и уникальности процессов, реализующихся на поверхности конденсированных сред и адсорбционных систем под воздействием фотонов [1], в настоящей работе методами резонансной многофотонной ионизации (РМИ) и двухфотонной фотоэмиссионной спектроскопии (ДФЭС) проведено сравнительное исследование поведения молекул NO и CO, адсорбированных на поверхности металлических (Pt(111) и Ni(111)) и оксидных ( $Ti_xO_y$  и  $Cr_xO_y$ ) подложек, под воздействием фотонов с длительностью воздействия в области единиц нано- и десятков фемто-секунд.

Выбор различных типов подложек обусловлен тем, что ключевую роль в реализации фотоиндуцированных явлений на поверхности играют процессы возбуждения-релаксации носителей заряда в подложке, которые кардинально различаются в металле и оксиде [2]. В случае металлических подложек вследствие крайне малого времени жизни возбужденных состояний вероятность передачи энергии от электронной подсистемы к ионной незначительна, что нивелирует те или иные атомные и молекулярные процессы на их поверхности.

Однако в ряде случаев вследствие многократного возбуждения, реализуемого при интенсивных воздействиях фотонов в пределах фемтосекундного интервала времени, когда достигается высокая температура электронной подсистемы без существенного нагрева ионной подсистемы, могут наблюдаться поверхностные процессы, не реализующиеся в обычных условиях [1, 2]. Особенность характера фотовозбуждения продемонстрирована в настоящей работе на примере использования длительности лазерных импульсов 9 наносекунд (нс) и 80 фемтосекунд (фс), облучающих поверхность систем NO/Pt(111), CO/Pt(111), NO/Ni(111), CO/Ni(111), (CO+NO)/Pt(111), (CO+NO)/Ni(111). Показано, что на поверхности Ni(111) основным фотоиндуцированным процессом при длительности импульса 9 нс является диссоциация молекул NO и CO, а при длительности 80 фс – их десорбция в газовую фазу, причем в последнем случае, как показывает анализ распределения десорбированных молекул по вращательным и трансляционным скоростям, полученным по спектрам РМИ и ДФФЭС, их эффективная температура составляет порядка 1500–1800 К (рис. 1).

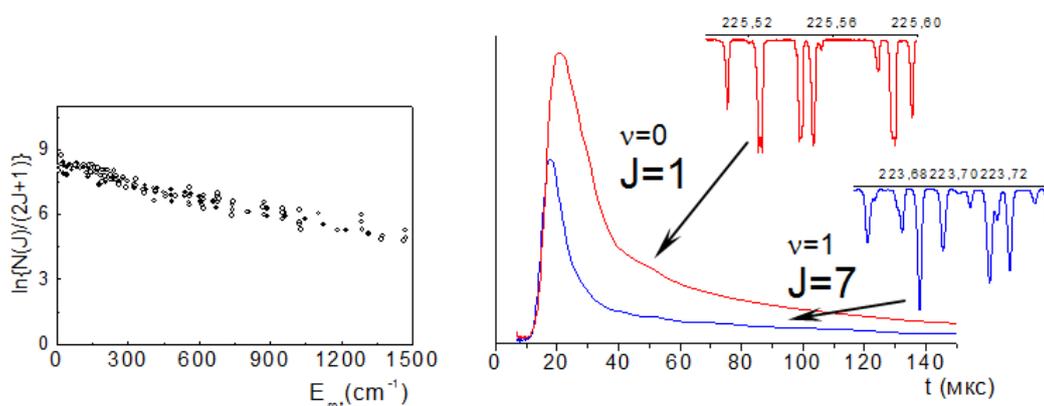


Рис. 1. Времяпролётные и вращательные спектры молекул NO, фотодесорбированных с поверхности Ni(111). Спектры соответствуют молекулам, находящимся в двух разных динамических состояниях

В случае Pt(111) единственным каналом фото процесса является десорбция молекул обоих типов в газовую фазу. Их эффективная температура при этом заметно выше, чем в случае Ni(111), и составляет порядка 2000–2200 К. Такое различие связано с разным электронным строением Pt(111) и Ni(111). Определяющим является характер строения d-зоны металла и его влияние на трансформацию электронных орбиталей молекул при адсорбции. Ключевым при этом, согласно расчетам [3], является «эффективная глубина» d-зоны металла (рис. 2).

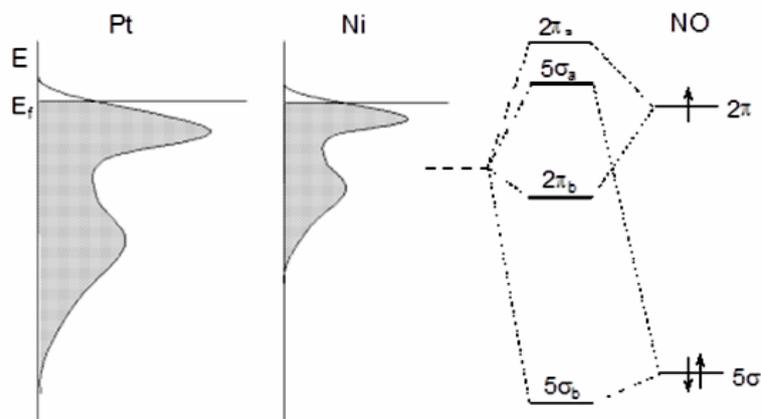


Рис. 2. Схематическое изображение уровней адсорбированной молекулы NO на поверхности Pt и Ni

Характерной особенностью фотоиндуцированных процессов на поверхности оксидов титана и хрома является то, что в случае стехиометрического оксида хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , по сравнению с  $\text{TiO}_2$ , наблюдается большая чувствительность характера процесса к длительности лазерного воздействия, что связано с особенностями электронного состояния иона Cr, определяющими эффективность релаксации фотовозбуждения. Ситуация кардинально меняется в случае нестехиометрических оксидов, когда природа и плотность дефектов, структура поверхности определяют характер фотоиндуцированного процесса. Одну из ключевых ролей при этом играет зарядовое состояние катиона и анионной вакансии.

*Работа выполнена при поддержке госзадания СОГУ (проект № 3.9281.2019) и Российского научного фонда (проект № 19-47-02010).*

#### **Библиография**

1. Zaera F. Use of molecular beams for kinetic measurements of chemical reactions on solid surfaces // Surf. Sci. Rep. 2017. V. 72, N 2. P. 59–104.
2. Zimmermann F.M., Ho. W. State resolved studies of photochemical dynamics at surfaces // Surf. Sci. Rep. 1995. V. 22. Is. 4–6. P. 127–247.
3. Lodziana Z., Norskov J.K. Adsorption of Cu and Pd on  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$  surfaces with different stoichiometries // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. Is. 24. P. 11261–11267.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕКОРИРОВАННЫХ СИСТЕМ НА КВАДРАТНОЙ РЕШЕТКЕ МЕТОДАМИ МОНТЕ-КАРЛО

Муртазаев А.К.<sup>1,3</sup>, Кассан-Оглы Ф.А.<sup>2</sup>, \*Ибаев Ж.Г.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>*Институт физики им. Х.И. Амирханова ДГНЦ РАН*

<sup>2</sup>*Институт физики металлов УРО РАН*

<sup>3</sup>*Дагестанский государственный университет*

\*[ibaev77@mail.ru](mailto:ibaev77@mail.ru)

*Проведено исследование двумерной декорированной модели Изинга на квадратной решетке с использованием высокоэффективного алгоритма Ванга – Ландау метода Монте-Карло; получены графики распределения плотности состояний, значения параметров порядка, соответствующие состояниям, реализуемым в исследуемой системе и конфигурации основных состояний; показано что основное состояние двумерной декорированной модели Изинга на квадратной решетке является многократно вырожденным разупорядоченным состоянием.*

**Ключевые слова:** метод Монте-Карло, плотность состояний, конфигурация, решетка, термодинамические и магнитные свойства.

## STUDY OF THE DECORATED SYSTEMS ON THE SQUARE LATTICE BY THE MONTE-CARLO METHODS

Murtazaev A.K.<sup>1,3</sup>, Kassan-Ogly F.A.<sup>2</sup>, Ibaev Zh.G.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Physics, Dagestan Scientific Center RAS*

<sup>2</sup>*Institute of Metal Physics, Ural Branch RAS*

<sup>3</sup>*Dagestan State University*

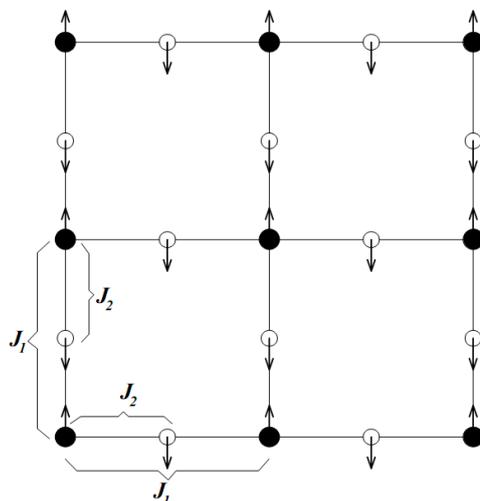
*Studies of the two-dimensional decorated Ising model on the square lattice were carried out using the highly efficient Wang – Landau algorithm of the Monte-Carlo method. The graphs of distribution of the density of states, the values of the order parameters corresponding to the states realized in the system under study and the configuration of the ground states have been obtained. It is shown that the ground state of the two-dimensional decorated Ising model on a square lattice is a continuously degenerated disordered state.*

**Keywords:** Monte-Carlo method, density of states, configuration, lattice, thermodynamic and magnetic properties.

Термодинамические магнитные и критические свойства реальных магнитных материалов сильно зависят от внутренней структуры материалов. Как известно, в природе сложно найти чистые системы с идеальными решетками. Тем самым можно констатировать то обстоятельство, что подавляющее большинство реальных систем – декорированные [1], ввиду чего исследование декорированных систем является актуальной задачей современной физики конденсированного состояния.

В связи с этим возникают задачи по определению отличительных особенностей декорированных систем от недекорированных, установлению структур основного состояния и расчету термодинамических и магнитных параметров.

В представленной работе проведено исследование модели декорированных магнитных систем на квадратной решетке. Схематическое изображение рассматриваемой решетки приведено на *рис. 1*.



*Рис. 1.* Модель декорированной системы на квадратной решетке (темными кружками обозначены основные узлы решетки, а светлыми – декорированные)

Гамильтониан системы имеет вид:

$$H = \frac{1}{2} J_1 \sum_{i,j} s_i^b s_j^b + \frac{1}{2} J_2 \sum_{i,j} s_i^d s_j^d, \quad (1)$$

где первое слагаемое определяет антиферромагнитное взаимодействие основных спинов с интенсивностью  $J_1 < 0$ ; второе слагаемое определяет антиферромагнитное взаимодействие основных спинов с декорированными с параметром  $J_2 < 0$ ;  $s_i^b, s_i^d = \pm 1$  – изинговские спины на основных и декорированных узлах соответственно. Таким образом, в рассматриваемой системе можно выделить две подрешетки: основную и декорированную.

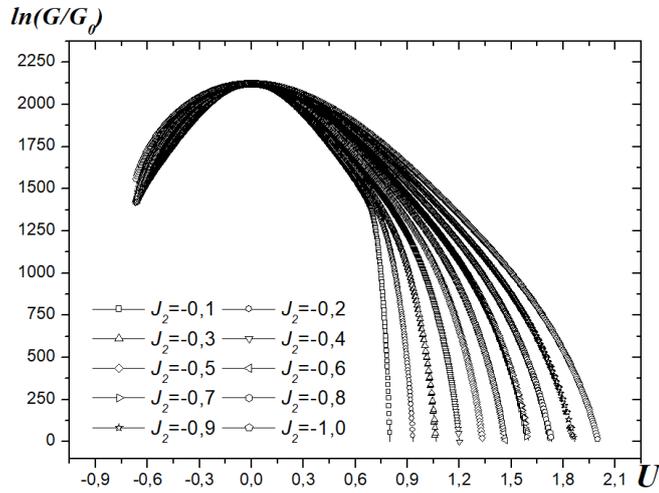
Исследование проводилось методом Монте-Карло на основе алгоритма Ванга – Ландау [2]. Для этого на компьютере моделировались системы квадратной формы с периодическими граничными условиями. Размеры исследуемых систем  $L=16, 32, 64, 128$ , и эффективное число спинов составляет  $N_{eff}=192, 768, 3072, 12288$  соответственно.

Основной цикл алгоритма состоял из  $10^4 \times N_{eff}$  Монте-Карло-шагов. Нормировка результатов проводилась до тех пор, пока элементы вспомогательной матрицы  $H(U)$  отличались не более чем на 10 %. Процесс моделирования завершался при значениях параметра алгоритма  $f$ , близких к единице, т.е.  $\ln(f)=10^{-9}$ .

Как известно, для успешного решения задач статистической физики необходимо иметь представление о структуре основного состояния (т.е. состояния с минимальной энергией) и функции плотности распределения состояний системы. Эти задачи успешно можно решить методами Монте-Карло на основе алгоритма Ванга – Ландау.

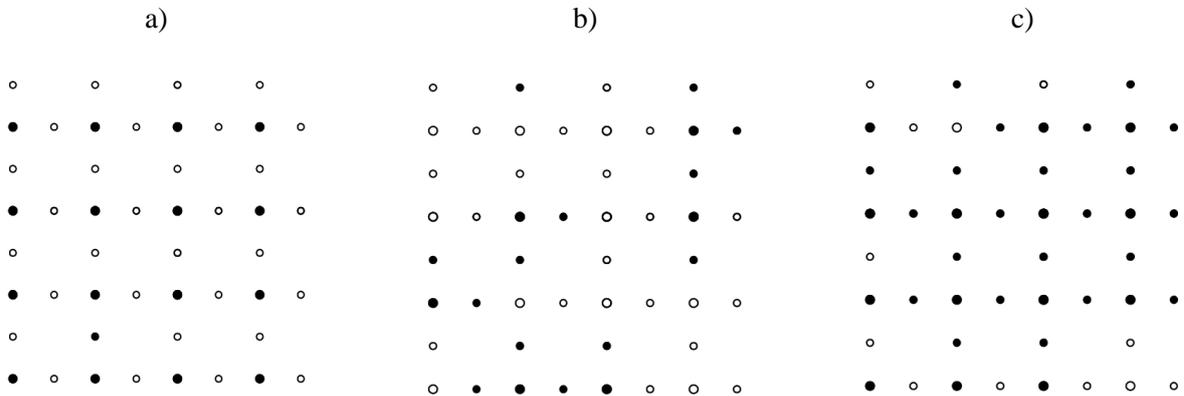
Статическая функция распределения играет важную роль при решении задач статистической физики, поскольку она позволяет простым усреднением рассчитывать все остальные термодинамические параметры системы.

На *рис. 2* приведены графики распределения натурального логарифма плотности состояний ( $\ln(G/G_0$ , где  $G_0$  – коэффициент нормировки, в нашем случае – количество посещений состояния с максимальной энергией) для системы с  $L=64$  при значениях  $J_2 = -1, 0 \div -0,1$ .



*Рис. 2.* График распределения плотности состояния двумерной декорированной системы на квадратной решетке

Получить представление о характере магнитного упорядочения можно из *рис. 3*, на котором представлены типичные структуры основного состояния двумерной декорированной модели Изинга на квадратной решетке при  $|J_2/J|=0,1$ . Как видно из этого рисунка, основное состояние является разупорядоченным для всех рассматриваемых систем независимо от значения  $|J_2/J|$ .



*Рис. 3.* Основные спиновые конфигурации двумерной декорированной модели Изинга на квадратной решетке (темные кружки показывают спины, направленные вверх, а светлые – спины, направленные вниз)

Заметим, что на *рис. 4* представлены не все структуры основного состояния двумерной декорированной модели Изинга на квадратной решетке.

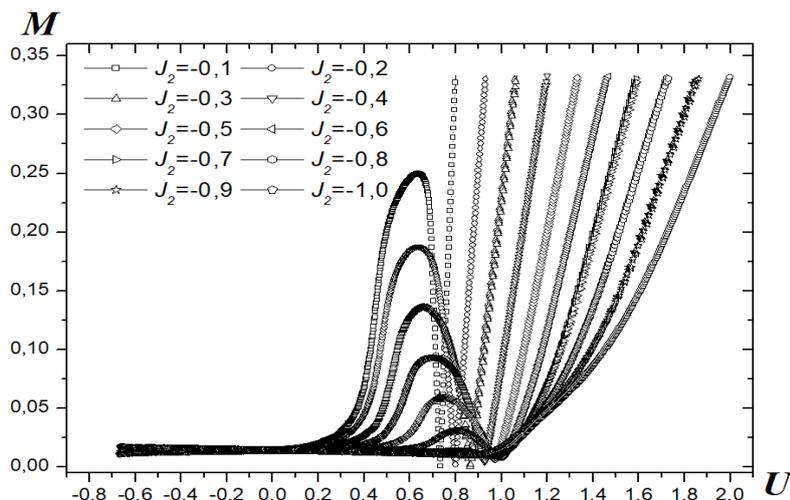


Рис. 4. График зависимости параметра порядка от энергии системы при  $L=64$

Изучая спиновые конфигурации основного состояния, можно объяснить и характер кривой плотности состояний. Как видно из рис. 3, кривая плотности состояний не берет свое начало со значений, близких к нулю, что характерно для чистой модели Изинга, в которой основным состоянием является двукратно вырожденное ферромагнитное состояние. Такое поведение объясняется тем, что при декорировании модели Изинга возникает большое количество конфигураций, энергия которых соответствует минимальному значению и, соответственно, вероятность нахождения в разупорядоченном основном состоянии резко возрастает.

Для изучения термодинамических свойств, зависящих от параметра порядка, по формуле (2) рассчитывалась величина, представляющая собой усредненную намагниченность системы для различных значений энергий  $U_i$ :

$$M(U_i) = \frac{1}{N_b + N_d} \left( \sum_{i,j}^{N_b} s_{i,j}^b - \sum_{i,j}^{N_d} s_{i,j}^d \right), \quad (2)$$

где  $N_b$  и  $N_d$  – общее количество основных и декорированных спинов соответственно.

На рис. 4 показан график зависимости параметра порядка, рассчитанной по формуле (2), от значения внутренней энергии  $M(U_i)$ . Как нетрудно видеть из рис. 4, эта зависимость подтверждает то, что в основном состоянии исследуемой системы параметр порядка близок к нулю. Таким образом, можем утверждать, что декорирование стандартной модели Изинга на квадратной решетке приводит к разрушению дальнего магнитного порядка.

Для выяснения характера упорядочения основной и декорированных подрешеток нами рассчитаны параметры порядка каждой из них по отдельности.

Для вычисления параметров порядка основной и декорированных подрешеток используется формула:

$$M_k(U_i) = \frac{1}{N_k} \sum_{i,j}^{N_b} s_{i,j}^k, \quad (3)$$

где индекс  $k$  может принимать два значения:  $b$  – для спинов основной подрешетки;  $d$  – для декорированных спинов.

На рис. 5 и 6 представлены кривые зависимости параметра порядка от энергии системы для основной и декорированной подрешеток соответственно.

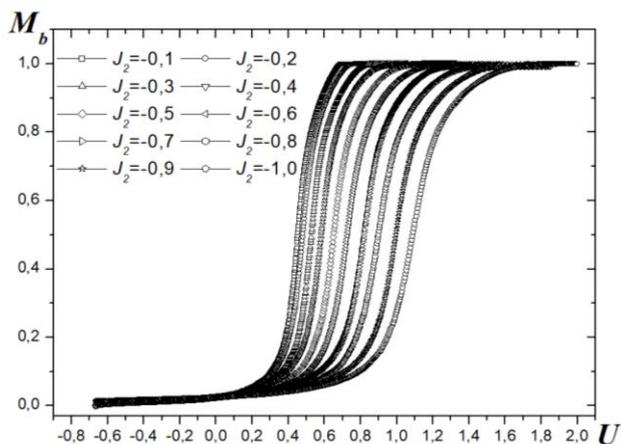


Рис. 5. График зависимости параметра порядка основной подрешетки от энергии системы при  $L=64$

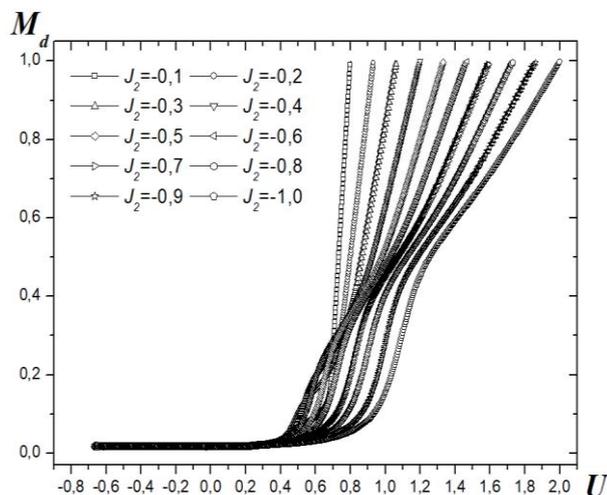


Рис. 6. График зависимости параметра порядка декорированной подрешетки от энергии системы при  $L=64$

Как видно из рис. 5 и 6, даже в отдельно выделенной подрешетке (как в основной, так и в декорированной) параметр порядка, соответствующий энергии основного состояния, практически равен нулю.

Отметим, что подобные зависимости наблюдаются и для систем с другими значениями линейных размеров  $L$ .

Таким образом, на основании полученных результатов можно утверждать, что процесс декорирования чистых систем, описываемых моделью Изинга на квадратной решетке, приводит к разрушению дальнего магнитного порядка, и этот порядок отсутствует как среди спинов основной решетки, так и среди декорированных спинов.

### Библиография

1. Кассан-Оглы Ф.А., Прошкин А.И. Фазовые переходы и фрустрации в низкоразмерных магнетиках // Тезисы докладов XXXVII Международной зимней школы физиков-теоретиков «Коуровка-XXXVII». Екатеринбург. 2018. С. 108.
2. Wang F., Landau D.P. Efficient, multiple-range random walk algorithm to calculate the density of states // Physical Review Letters. 2001. V. 86. Is. 10. P. 2050–2053.

## 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 А4, интервал – 1,5, размер шрифта Times New Roman Суг 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. С. 616–617.

Хлынов В.А. Общегосударственное планирование рыночной экономики: Опыт Японии // Экономист. 1994. № 4. С. 89–94.

Базаров А.Ж. О некоторых нелокальных краевых задачах для модельных уравнений второго порядка // Известия 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.

3.2. 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: rio@kbsu.ru, izvestia\_kbsu@mail.ru. 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

ОКОНХ 92110

ОГРН 1020700739234 от 22.07.11 г.

ОКОГУ 13240

ОКАТО 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

Р/с 40501810100272000002

КБК 00000000000000000130

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

Стоимость журнала по подписке, согласно Каталогу «Пресса России», с учетом расходов по доставке журнала по территории России, составляет 378 руб. (в т.ч. НДС).

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

**ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО  
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

**PROCEEDINGS OF THE  
KABARDINO-BALKARIAN  
STATE UNIVERSITY**

**ТОМ IX, № 2, 2019**

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

В печать 19.06.2019. Формат 60x84 <sup>1</sup>/<sub>8</sub>.  
Печать трафаретная. Бумага офсетная.  
9,30 усл.п.л. 9,0 уч.-изд.л.  
Тираж 1000 экз. Заказ № 8647.  
Дата выхода в свет 24.06.2019.

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.