

Том 76, Номер 13

ISSN 0367-6765

Декабрь 2012



ИЗВЕСТИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ



<http://www.naukaran.ru>
<http://www.maik.ru>

В журнале "Известия Российской академии наук. Серия физическая" печатаются научные материалы, доложенные на сессиях и совещаниях, созываемых Российской академией наук.



“НАУКА”

**ИЗВЕСТИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

**СЕРИЯ
ФИЗИЧЕСКАЯ**

Том 76 № 13

Декабрь

2012

Журнал основан в сентябре 1936 г.

Выходит 12 раз в год

ISSN 0367-6765

Журнал издается под руководством Отделения физических наук РАН

Главный редактор
академик **Ф.В. Бункин**

Редакционная коллегия:

канд. физ.-мат. наук **Т.Б. Воляк** (зам. главного редактора)
д-р физ.-мат. наук **В.В. Воронов** (зам. главного редактора)

Редакционный совет:

академик **А.В. Гапонов-Грехов**, д-р физ.-мат. наук **А.М. Глезер**,
д-р физ.-мат. наук **Н.С. Зеленская**, д-р физ.-мат. наук **М.И. Панасюк**,
академик РАН **А.С. Сигов**, д-р физ.-мат. наук **А.П. Сухоруков**,
чл.-корр. РАН **Д.Р. Хохлов**

Зав. редакцией С.Е. Румянцева

Адрес: 117997, Москва В-485, ул. Профсоюзная, д. 90

Телефон 334-86-89

* izv-phys@maik.ru

www.gpi.ru/isvestiyan-fiz

Москва
Издательство “Наука”

МАТЕРИАЛЫ МЕЖДУНАРОДНОГО СИМПОЗИУМА

“Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы” (ФПЯ и ФП)

Х. Б. Хоконов Сергей Николаевич Задумкин и Нальчикская школа физиков	6
Т. М. Таова, Б. Б. Алчагиров Поверхностные свойства сплавов тройных систем с участием натрия, калия, рубидия и цезия	9
В. З. Афашоков, А. А. Ахкубеков Влияние величины плотности электрического тока на структурообразование в жидко-твердом сплаве Bi + 50 ат. % Cd	21
И. К. Азизов, А. Х. Ципинова, З. И. Карданова Механизм ортохроматической спектральной сенсibilизации микрокристалла галогенида серебра в желатиновой матрице	23
Б. Б. Алчагиров, Т. М. Таова, Л. Х. Афаунова, Ф. Ф. Дышекова К вопросу о достоверности экспериментальных данных по поверхностному натяжению жидких металлов	26
Б. Б. Алчагиров, Р. Х. Дадашев, Ф. Ф. Дышекова, Д. З. Элимханов Поверхностное натяжение индия: измерение методами большой капли и максимального давления в капле	30
Б. Б. Алчагиров, Л. Х. Афаунова, В. Г. Горчханов, Р. Х. Дадашев, Ф. Ф. Дышекова, Т. М. Таова Прибор для совместного измерения поверхностного натяжения и работы выхода электрона жидкометаллических систем с участием компонентов с высокой упругостью пара	33
Г. М. Атаев Влияние примеси хлорида натрия на температурное поведение межфазного натяжения в системе вода – n-гексан	37
С. Н. Ахкубекова, О. В. Гудиева, П. К. Коротков, М. З. Лайпанов, В. А. Созаев, Г. М. Чигоев Фазовые превращения между микрочастицей цинка и индиевой матрицей при температуре 150 °C	39
О. Г. Ашхотов, Д. А. Крымшожалова, И. Б. Ашхотова, А. А. Дышеков Исследование начальной стадии электронно-стимулированного окисления талия	42
М. А. Шебзухова, А. А. Шебзухов Поверхностная энергия и поверхностное натяжение жидких нанокapель сферической формы	44
И. Н. Сергеев, К. Ч. Бжихатлов Применение метода СХПЭЭ «на отражение» для оценки локальных физических свойств поверхности сплавов Cu–Mn	50

И. Г. Шебзухова, А. М. Апеков, Х. Б. Хоконов	
Межфазная энергия граней кристаллов кальция и бария на границе с органическими жидкостями	53
В. Л. Пантелеев, А. Х. Хоконов	
Энергии двухэлектронных К-вакансий в атомах инертных газов	55
А. Х. Хоконов	
Капиллярные колебания капли и пузырька в жидкости с учетом вязкости	57
Д. А. Камболов, А. З. Кашежев, Р. А. Кутуев, М. Х. Понежев, В. А. Созаев, А. Х. Шерметов	
Смачивание высоконикелевых и ферритно-мартенситных сталей висмутистым свинцом	59
З. Х. Калажоков, М. А. Дзакуреев, Заур Х. Калажоков, Б. С. Карамурзов, Х. Х. Калажоков, Т. М. Таова	
К расчету поверхностных концентраций и адсорбций компонентов жидких сплавов металлических систем	62
А. А. Бабаев, П. П. Хохлачев, Ю. А. Николаев, Е. И. Теруков, А. Б. Фрейдин, Р. А. Филиппов, А. К. Филиппов, Н. К. Манабаев	
Температурная зависимость удельного сопротивления и вольт-амперные характеристики пленок композитов на основе модифицированных углеродных многостенных нанотрубок, полученного методом направленного спиннинга и графита	65
С. Ф. Киселева, Н. А. Попова, Н. А. Конева, Э. В. Козлов	
Влияние микродвойников превращения на избыточную плотность дислокаций деформированного ГЦК-материала	70
В. С. Саввин, Н. Н. Суслина	
Компьютерное моделирование формирования контактной зоны между разнородными металлами	75
М. Х. Хоконов, И. З. Бекулова	
Различия и связь характеристик излучения релятивистских электронов и позитронов в ориентированных кристаллах и сильных лазерных полях	79
В. Л. Пантелеев, А. Х. Хоконов, Альсурайхи Абдулазиз Салех Али	
Дифракционное рассеяние атомов гелия поверхностью кристалла в режиме селективной адсорбции	83
И. Г. Шебзухова, Х. Б. Хоконов	
Поверхностное натяжение твердых металлов в газовых средах	86
И. Г. Шебзухова, Л. П. Арефьева	
Поверхностная энергия полиморфных фаз актинидов с тетрагональными и ромбическими структурами	89

Сдано в набор 17.12.2012 г.

Подписано в печать 22.03.2013 г.

Формат 60 × 88^{1/8}

Цифровая печать

Усл.печ. л. 11.25

Усл.кр.-отт. 0.9 тыс.

Уч.-изд.л. 11.3

Бум.л. 5.6

Тираж 80 экз.

Зак. 1071

Учредители: Российская академия наук,
Институт прикладной физики РАН

Издатель: Российская академия наук. Издательство "Наука", 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90
Оригинал-макет подготовлен АИЦ "Наука" РАН
Отпечатано в ППП «Типография "Наука"», 121099 Москва, Шубинский пер., 6

CONTENTS

Vol. 76, No. 13, 2012

A simultaneous English language translation of this journal is available from Allerton Press, Inc.

Distributed worldwide by Springer. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics* ISSN 1062-8738. IN

The Physics of Surface phenomena, interphase boundaries and Phase Transitions (PSPPT)

Kh. B. Khokonov Sergey N. Zadumkin and Nalchik school of physics	6
T. M. Taova, B. B. Alchagirov Surface properties of the ternary alloy systems involving sodium, potassium, rubidium and cesium	9
V. Z. Afashokov, A. A. Akhkubekov Influence of electric current density on structure-formation in liquid-solid alloy Bi + 50 at. % Cd	21
I. K. Azizov, A. Kh. Cipinova, Z. I. Kardanova Mechanism of orthochromatic spectral sensibilization of silver halogenide microcrystals in gelatinous matrix	23
B. B. Alchagirov, T. M. Taova, L. Kh. Afaunova, F. F. Dyshekova The question on the validity of experimental data on surface tension of pure liquid metals	26
B. B. Alchagirov, R. Kh. Dadashev, F. F. Dyshekova, D. Z. Elimkhanov Surface tension of indium: measurement by a large drop, and maximum pressure in the drops methods	30
B. B. Alchagirov, L. Kh. Afaunova, V. G. Gorchkhanov, R. Kh. Dadashev, F. F. Dyshekova, T. M. Taova The instrument for joint measurement of surface tension and the electronic work function in the liquid metal systems with participation of components with high vapor pressure	33
G. M. Ataev Influence of NaCl dopant on the temperature dependence of the interfacial tension in the water – n-hexane mixture	37
S. N. Akhkubekova, O. V. Gudieva, P. K. Korotkov, M. Z. Laypanov, V. A. Sozaev, G. M. Chigoev Phase transitions between zinc nanoparticles and indium matrix at 150 °C	39
O. G. Ashkhotov, D. A. Krimshokalova, I. B. Ashkhotova, A. A. Disbekov Investigation of an initial stage electron stimulated oxidation of thallium	42
M. A. Shebzukhova, A. A. Shebzukhov The surface energy and surface tension of liquid spherical nanodroplets	44
I. N. Sergeev, K. Ch. Bzhihatlov Reels application for the estimate of local physical properties of the surface Cu–Mn alloys	50
I. G. Shebzukhova, A. M. Apekov, Kh. B. Khokonov Interface energy of calcium and barium crystal faces bounding to organic liquids	53

V. L. Panteleev, A. Kh. Khokonov	
Energies of two-electron k-vacancies in rare gas atoms	55
A. Kh. Khokonov	
Capillary oscillations of drops and bubbles in a liquid with taking into account a viscosity	57
D. A. Kambolov, A. Z. Kashezhev, R. A. Kutuev, M. Kh. Ponegev, V. A. Sozaev, A. Kh. Shermetov	
Wetting of high-nickel and ferritic-martensitic steels by bismutized lead	59
Z. Kh. Kalazhokov, M. A. Dzakureev, Zaur Kh. Kalazhokov, B. S. Karamurzov, Kh. Kh. Kalazhokov, T. M. Taova	
To calculation of the surface concentration and adsorption of the components of the liquid alloy metal systems	62
A. A. Babaev, P. P. Khokhlachev, Yu. A. Nikolaev, E. I. Terukov, A. B. Freydin, R. A. Filippov, A. K. Filippov, N. K. Manabaev	
The temperature dependence for the specific resistance nanocomposit films on the bases of modified carbonic multiwall nanotubes obtained by the method of spinning chuck and graphite	65
S. F. Kiseleva, N. A. Popova, N. A. Koneva, E. V. Kozlov	
Effect of transformation microtwins on redundant dislocation density of FCC deformed material	70
V. S. Savvin, N. N. Suslina	
Simulation of the surface area in multiphase binary system using cellular automata	75
M. Kh. Khokonov, I. Z. Bekulova	
Differences and Similarities of Relativistic Electrons and Positrons Radiation in Oriented Crystals and Intense Laser Fields	79
V. L. Panteleev, A. Kh. Khokonov, Abdulazeez Saleh Ali Alsuraihi	
Diffraction scattering of helium atoms on a crystal surface in selective adsorption mode	83
I. G. Shebzukhova, Kh. B. Khokonov	
Surface tension of solid metals in gas media	86
I. G. Shebzukhova, L. P. Arefjeva	
The surface energy of the polymorphic phases of actinides with tetragonal and rhombic structures	89

МАТЕРИАЛЫ МЕЖДУНАРОДНОГО СИМПОЗИУМА

*“Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы”
(ФПЯ и ФП)*

Нальчик, сентябрь 2012 г.

Сопредседатели Оргкомитета симпозиума

*“Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы”
(ФПЯ и ФП)*

академик РАН **В.Е. Фортгов**

академик РАО д-р техн. наук **Б.С. Карамурзов**

Материалы симпозиума

*“Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы”
(ФПЯ и ФП)*

под общей редакцией д-ра физ.-мат. наук **Х.Б. Хоконова**

и д-ра физ.-мат. наук **А.А. Ахкубекова**

УДК 532.6:538.10

СЕРГЕЙ НИКОЛАЕВИЧ ЗАДУМКИН И НАЛЬЧИКСКАЯ ШКОЛА ФИЗИКОВ

© 2012 г. Х.Б. Хоконов

Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х.М. Бербекова, Нальчик



СЕРГЕЙ НИКОЛАЕВИЧ ЗАДУМКИН, сентябрь 1977 г.

Сергей Николаевич Задумкин – доктор физико-математических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ и КБР, крупный ученый-физик, выдающийся педагог, прекрасный человек, создатель известной нальчикской школы физиков. Родился 10 октября 1912 г. в большой крестьянской семье в деревне Мстишено Вологодской области. Окончив семилетнюю школу в г. Вологде, он поступил в педагогический техникум и одновременно работал учителем физики ФЗУ полиграфической промышленности.

В 1937 г. окончил Вологодский педагогический институт с отличием. Его оставили ассистентом кафедры физики. К этому времени относятся его первые научные публикации в области физической оптики.

В начале войны он назначен командиром роты рабочего батальона, а затем он – боец истребительного батальона.

В 1945–48 гг. – учеба в аспирантуре у известного физика Э.В. Шпольского. В 1948 г. Сергей Николаевич окончил аспирантуру досрочно,

блестяще защитив диссертацию на степень кандидата физико-математических наук. В феврале 1948 г. направлен в Кабардинский государственный пединститут на должность заведующего кафедрой физики. С этого времени он всю жизнь (он умер 10.12.1977 г.) работал в Кабардино-Балкарском государственном университете, занимая должность заведующего кафедрой физики, экспериментальной и теоретической физики, теоретической физики, молекулярной физики.

Физический факультет благодаря Сергею Николаевичу стал занимать ведущее место в университете, а физическая наука в области физики межфазных явлений в конденсированной среде в КБГУ стала известна в стране и за рубежом. Начиная с 1964 г. КБГУ поручали проводить всесоюзные и международные конференции по физике и химии межфазных явлений. Организованный С.Н. Задумкиным региональный научный семинар пользовался большим успехом среди специалистов в области ФМЯ в расплавах и твердых телах. В настоящее время этот семинар носит имя С.Н. Задумкина и работает успешно.

Важнейшее место в деятельности С.Н. Задумкина занимала педагогическая работа. Он тщательно готовился к каждой лекции независимо от того, будет он первый раз читать эту лекцию или читал ее много раз. Его лекции всегда отличались научной строгостью, исключительной четкостью и ясностью изложения. Самые трудные и тонкие физические понятия ему удавалось объяснить доходчиво и строго. Для нас, его учеников, лекции профессора Задумкина С.Н. остаются эталоном научной строгости и содержательности, методической стройности. Сергей Николаевич отличался высочайшей культурой во всем: в науке и преподавании физики, в общении с коллегами и учениками, в быту и семье, был ярким примером интеллигентности.

В ряде научных проблем физикохимии межфазных явлений его исследования были пионерскими, открывающими новые направления. С.Н. Задумкин – физик-теоретик, но отводил важную роль экспериментальным исследованиям, его идеи в области физики поверхности стали отправными в разработках многих методов, заслуживших авторские свидетельства на изобретения.

С.Н. Задумкин – один из ведущих специалистов в области физики межфазных явлений. Его перу принадлежит более 250 научных работ, опубликованных в различных журналах и специаль-

ных изданиях. Его работы вошли в монографии и учебники, переведены на иностранные языки, часто цитируются в литературе как в СССР, так и за рубежом. С.Н. Задумкин внес фундаментальный вклад в разработку важнейших проблем физики межфазных явлений: его результаты получили всеобщее признание специалистов в этой области.

Ниже дается краткий перечень некоторых результатов, полученных С.Н. Задумкиным.

1. Разработана последовательная электронно-статистическая теория поверхностной энергии металлов, которая физически ясным образом объяснила избыточную энергию металлов на различных межфазных границах: твердое тело – пар, жидкий металл – пар, твердый металл – жидкость, контакт разнородных металлов и т.д.

2. Разработана электронно-статистическая теория поверхностной энергии металлических сплавов, которая позволила ввести важное понятие физики межфазных явлений – обобщенный статистический момент атомов, которым пользуются широко при оценке поверхностной активности малых добавок к матрице.

Выведена также формула для расчета поверхностной энергии бинарных и многокомпонентных металлических расплавов в квазихимическом приближении с учетом корреляции в растворе, многослойности поверхностной зоны и ее сжимаемости. Эта формула содержит как частные случаи все уравнения, полученные ранее различными авторами для расчета поверхностного натяжения жидких бинарных растворов.

3. Установлены общие условия равновесия фаз и межфазных границ в многокомпонентной гетерогенной системе, содержащей анизотропные фазы и искривленные поверхности раздела фаз с учетом размерных зависимостей свойств системы. Получены в обобщенном виде первое и второе уравнения капиллярности, которые составляют основу ряда теоретических и экспериментальных исследований физики межфазных явлений.

4. Построена теория поверхностной энергии ионных кристаллов и простых полупроводников.

5. Разработана новая методика и создана экспериментальная установка для измерения поверхностной энергии металлов и сплавов в твердом состоянии, получившая название “компенсационного метода нулевой ползучести”. Впервые с высокой точностью измерено поверхностное натяжение многих металлов.

Результаты вошли в справочные издания.

6. Создана экспериментальная установка, позволяющая одновременно в одних и тех же условиях измерять поверхностную энергию, работу выхода электрона и плотность жидких металлов и сплавов, что весьма важно для металлов с высокой химической активностью и упругостью паров.

7. Предсказаны и экспериментально обнаружены новые физические явления: акустический эффект кристаллизации и плавления; эффект значительной оптической активности тонких слоев воды; возникновение ЭДС и термо-ЭДС на границе полиморфных фаз в олове (альфа, бета и гамма) и др.

Все эти и другие результаты получили признание научной общественности нашей страны

и за рубежом, вошли в монографии и другие издания.

В настоящее время в КБГУ и других учреждениях его ученики достойно продолжают научные исследования в области ФМЯ. В их числе 16 докторов наук и более 40 кандидатов наук. На физическом факультете успешно работают докторские диссертационные советы по специальностям “Физика конденсированного состояния”, “Теплофизика и теоретическая теплотехника”, “Физическая химия”, “Физика и технология наноструктур, атомная и молекулярная физика”. КБГУ им. Х.М. Бербекова, благодаря профессору С.Н. Задумкину и его ученикам и коллегам, стал признанным научным центром в области физики поверхностных явлений и взаимодействия потоков частиц. Ряд направлений ФМЯ получил развитие в трудах его учеников и коллег.

УДК 544.723:722.2:546.31

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ С УЧАСТИЕМ НАТРИЯ, КАЛИЯ, РУБИДИЯ И ЦЕЗИЯ

© 2012 г. Т.М. Таова, Б.Б. Алчагиров

Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х.М. Бербекова, Нальчик
E-mail: alchag@kbsu.ru, ftt@kbsu.ru

Приведены основные результаты исследований плотности и поверхностного натяжения тройных сплавов трех групп сечений Na–K–Cs, идущих к вершинам Na, K и Cs треугольника составов. Рассчитаны по отдельности адсорбции $\Gamma_i^{(N)}$ и поверхностные концентрации X_i^{ω} (i – Na, K и Cs). Показано, что адсорбции $\Gamma_{Na}^{(N)} < 0$ и $\Gamma_{Cs}^{(N)} > 0$ для всех тройных сплавов, а $\Gamma_K^{(N)} \leq 0$ в зависимости от концентрации Cs меняет знак. Установлено, что $\Sigma \Gamma_i^{(N)} = 0$ и $\Sigma X_i^{\omega} = 1$ (в ат. долях) для любого тройного сплава.

Щелочные металлы, их сплавы и соединения характеризуются уникальными физико-химическими свойствами, обеспечивающими благоприятные условия для их применения на практике. Они обладают самой низкой плотностью и вязкостью, высокой тепло- и электропроводностью, низкими значениями поверхностного натяжения и работы выхода электрона, рекордно низкой температурой плавления и широкой областью жидкого состояния, высокой химической активностью и большой упругостью собственных паров и т.д. Весьма важно, что тройные сплавы системы Na–K–Cs, компонентные составы которых близки к составу тройного эвтектического сплава, устойчивы к самовозгоранию на воздухе, что открывает широкую перспективу для их применения в ядерно-космической энергетике и тепловых трубах как легких эффективных теплоносителей, обеспечивающих ускоренные отвод тепла и передачу его потребителю с высоким коэффициентом. В настоящее время щелочные металлы и сплавы с их участием используются как топливные эле-

менты с высокой удельной энергоемкостью и надежностью; как сверхлегкие композиционные материалы с высокой механической прочностью, тепловой и химической стойкостью; в радиационной физике – как эффективная защита от тепловых нейтронов и γ -излучений (сплав LiPb превосходит свинец по защите в 10^4 раз); как высококалорийная добавка к твердым и жидким топливам для повышения их удельной теплоты сгорания и др. Все это стимулирует активное исследование их физико-химических свойств.

В табл. 1 приведены сведения о физических свойствах щелочных металлов. Как видно, плотность ρ и вязкость η жидких Li, Na и K при температурах плавления меньше плотности и вязкости воды, а их теплопроводность λ_T и электропроводность λ , высокие, как у всех металлов.

Данные табл. 1 показывают потенциал свойств, которым обладают щелочные металлы. Ниже приведены результаты исследования плотности,

Таблица 1. Физические свойства щелочных металлов

Me	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C	ρ , кг/м ³	$\eta \cdot 10^4$, Па · с	σ , мН · м ⁻¹	φ , эВ	λ_T , Вт · м ⁻¹ · К ⁻¹	λ , 10^6 , Ом ⁻¹ · м ⁻¹	$P_{ин}$ · 10^4 , Па
Li	180.5	1312	518.4	5.993	419.6	2.64	43.63	5.46	2.2×10^{-4}
Na	97.8	884	926.0	6.942	205.2	2.39	86.0	10.64	1.54
K	63.5	759	826.8	6.942	101.6	2.28	49.9	7.19	1.50
Rb	39.5	688	1595.0	5.716	95.48	2.18	33.0	4.44	2.25
Cs	28.4	661	1841.6	6.804	74.30	1.94	19.0	2.71	2.90
H ₂ O	0.0	100	1000.0	17.76	82.08	—	0.61	—	—
Al	660	2056	2720.0	16.80	860	4.25	210	34.4	2.7×10^{-3}

Ternary eutectic
 $X_{Na} = 0.139$, $X_K = 0.435$,
 $X_{Cs} = 0.426$
 $T_{eu} = 195.2$ K

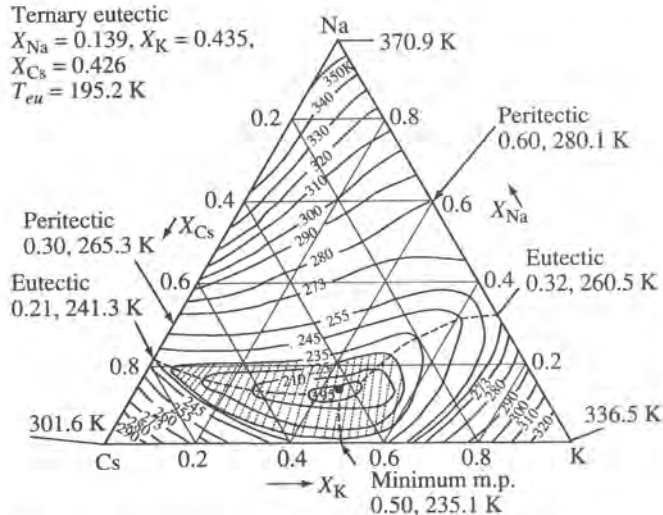


Рис. 1. Диаграмма состояния тройной системы Na–K–Cs. Линии соответствуют сплавам с равными значениями ликвидусных температур. Состав тройной эвтектики (ат.%): 13.9%Na + 43.5%K + 42.6%Cs; $T_{mт} = -78.0$ °C. Заштрихованная область охватывает компонентные составы тройных сплавов, которые устойчивы к самовозгоранию [9, 10] на воздухе.

поверхностного натяжения, адсорбции компонентов, элементного состава и поверхностных концентраций в трехкомпонентных сплавах системы Na–K–Cs.

ПЛОТНОСТЬ И МОЛЬНЫЕ ОБЪЕМЫ ЖИДКИХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ ДВОЙНЫХ И ТРОЙНЫХ СПЛАВОВ

Экспериментальное исследование свойств жидких щелочных металлов и их многокомпонентных сплавов сопряжено с большими трудностями, связанными прежде всего с их высокими химической активностью и упругостью собственных паров. Тем не менее в последнее время изучению свойств щелочных металлов и их сплавов посвящено много работ [1–6]. Изучены подробно плотность, вязкость, поверхностное натяжение, работа выхода электрона и других свойств щелочных металлов Na, K, Rb, Cs, сплавов шести их бинарных и одной тройной систем в широких интервалах температур. Однако мало исследований свойств сплавов систем с участием лития.

Диаграммы фазового состояния двойных систем щелочных металлов (ЩМ) и их свойства изучены многими авторами различными методами [5, 8]. Сплавы двойных систем Na–K, Na–Rb и Na–Cs образуют фазовые диаграммы эвтектического типа с перитектикой. В литературе от-

мечается наличие химических соединений Na_2K , Na_2Rb и Na_2Cs , плавящихся инконгруэнтно при перитектической температуре. Сплавы указанных систем являются существенно неидеальными растворами.

Сплавы систем K–Rb, K–Cs и Rb–Cs, ионные радиусы компонентов которых не имеют заметного различия, образуют фазовые диаграммы типа “двойной сигары” с минимумом температуры плавления. Они характеризуются наличием непрерывного ряда твердых растворов, являются регулярными растворами.

Мало изучены диаграммы состояния и свойства тройных систем ЩМ. Построена диаграмма плавкости только для системы Na–K–Cs (рис. 1) [7]. Температура плавления эвтектического сплава системы Na–K–Cs равна 195.2 K, которая является самой минимальной для жидкого состояния из всех известных металлических сплавов, причем эвтектический сплав Na–K–Cs остается в жидком состоянии в любых земных условиях. Важной особенностью тройных сплавов системы Na–K–Cs, составы которых близки к составу тройной эвтектики и лежат внутри области составов, ограниченной линией ликвидуса с температурой 235 K (заштрихованная область около точки эвтектики – рис. 1), является устойчивость их к самовозгоранию на воздухе [9, 10]. Это уникальное свойство тройных сплавов системы Na–K–Cs создает перспективы их широкого применения, стимулирует глубокие и всесторонние исследования свойств данной тройной системы.

Для тройных систем Na–K–Rb, Na–Rb–Cs и K–Rb–Cs на базе диаграмм состояния граничных двойных систем треугольников составов определены минимальные температуры кристаллизации сплавов этих систем, равные соответственно 248, 236 и 235 K.

Методы и приборы для измерения плотности, поверхностного натяжения и работы выхода электрона металлов и сплавов подробно описаны в [11, 12]. Плотность жидких щелочных металлов и сплавов их двойных и тройных систем измерялась усовершенствованными нами ареометром [13] и двухкапиллярным пикнометром [14], конструкции которых и процедура заправки их расплавом позволяют надежно исключить все возможные вредные влияния на достоверность получаемых результатов.

Погрешность измерения плотности в среднем около 0.15%. В опытах использовались металлы высокой чистоты с содержанием основного элемента не менее 99.995%. Измерения плотности сплавов проводились от 293 до 403 K, а плотность

Таблица 2. Параметры уравнения (1) и (2) для политермы плотности и поверхностного натяжения щелочных металлов и их эвтектических сплавов (ат. %)

Металлы и сплавы	Li	Na	K	Pb	Cs	Na-68.1%K	Na+79.0%Cs	K+50%Cs
$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	180.5	97.84	63.3	39.48	28.34	-12.7	-31.86	-38.06
$\rho, \text{кг/м}^3$	525.5	926	827	1525	1842	882.2	1846.7	1543.3
$-\alpha \cdot 10^3, \text{кг} \cdot (\text{м}^3 \cdot \text{К})^{-1}$	8.8	243	235	462	554	303	560	546
$\sigma_{пл}, \text{мН} \cdot \text{м}^{-1}$	419	205.3	116.2	95.8	75.0	122.3	93.5	74.2
$\beta, \text{мН} \cdot (\text{м} \cdot \text{К})^{-1}$	0.150	0.094	0.062	0.052	0.050	0.062	0.036	0.047

тройного эвтектического сплава измерялась в интервале 203–403 К.

Поверхностное натяжение сплавов измерялось приборами, предназначенными для совместного измерения плотности, поверхностного натяжения и работы выхода электрона многокомпонентных сплавов и приспособленными для работы с щелочными и другими высокоактивными металлами.

Политермы плотности и поверхностного натяжения щелочных металлов и их двойных сплавов в широком температурном диапазоне описываются линейными уравнениями вида

$$\rho(T) = \rho_{пл} + \alpha(T - T_{пл}), \quad (1)$$

$$\sigma(T) = \sigma_{пл} + \beta(T - T_{пл}), \quad (2)$$

где $\rho_{пл}$ и $\sigma_{пл}$ – плотность и поверхностное натяжение при температуре плавления $T_{пл}$, α и β – температурные коэффициенты плотности и ПН. В табл. 2 приведены значения параметров уравнения (1) и (2).

Эвтектический сплав Na–K уже применяется в качестве теплоносителя в космических ядерных установках [15]. Весьма перспективными для этой цели считаются Li, сплавы Li–Na и Li–Pb эвтектического состава [16, 17] и тройные сплавы вблизи тройной эвтектики по составам системы Na–K–Cs, которые проявляют устойчивость к самовоспламенению на воздухе.

Впервые подробные исследования свойств тройных систем щелочных металлов проведены только в КБГУ. Получены данные по плотности и молярным объемам 72 трехкомпонентных сплавов системы Na–Cs–K, включая экспериментальные данные по плотности 38 тройных сплавов.

В экспериментах тройные сплавы готовились вдоль десяти лучевых сечений, идущих от боковой стороны Na–Cs к вершине K концентрационного треугольника, путем добавления калия к сплавам, содержащим натрий и цезий с постоянным соотношением их концентраций $X_{Na} : X_{Cs} = \text{const}$.

Плотности щелочных металлов и сплавов их двойных систем Na–K, Na–Cs и K–Cs, образующих боковые стороны концентрационного треугольника системы Na–K–Cs, изучены в ряде работ. Результаты измерений разных авторов обнаруживают заметный разброс данных по плотности цезия и систем Na–Cs и K–Cs. В целом следует отметить активное влияние компонента цезия на физико-химические свойства сплавов – плотность, поверхностное натяжение, работу выхода электрона, электропроводность и др.

Построены изотермы плотности тройных сплавов всех десяти сечений треугольника составов для температур 293, 333 и 373 К. Изотермы плотности при температуре 373 К представлены на рис. 2.

Как видно из рис. 2, изотермы плотности сплавов системы Cs–K и тройных сплавов, богатых цезием (кривые 9–12), обнаруживают заметное положительное отклонение от аддитивности, тогда как другие изотермы плотности (кривые 1–4) обнаруживают слабое отклонение от аддитивной прямой.

Чтобы получить полную картину о зависимости плотности и других свойств тройных сплавов от концентраций всех трех компонентов, надо проводить дополнительные измерения для случаев, когда тройные сплавы готовятся по сечениям, идущим к вершинам Cs и Na треугольника составов системы Na–K–Cs.

Однако экспериментальные исследования любого свойства многокомпонентных систем связаны с большими трудностями. Если компоненты системы легколетучие, химически активные или высокотемпературные вещества, то эти трудности возрастают во много раз. К ним относятся в первую очередь системы из щелочных металлов или системы с их участием. На проведение экспериментальных исследований плотности и поверхностного натяжения сплавов системы Na–Cs–K в зависимости от добавляемого компонента калия ушло около пяти лет, имея

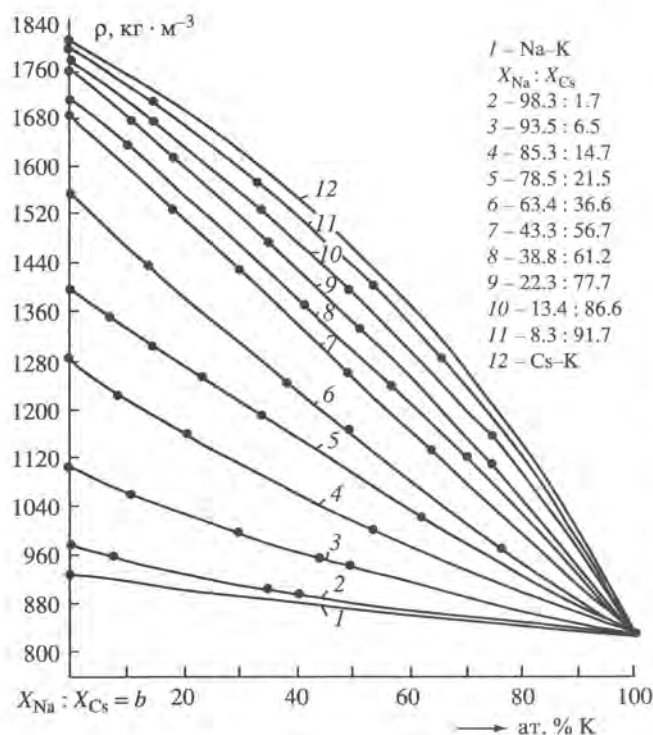


Рис. 2. Изотермы плотности сплавов системы Na–Cs–K при 373 К: 1 и 12 – изотермы плотности сплавов двойных систем Na–K и Cs–K; 2–11 – изотермы плотности тройных сплавов сечений с $X_{Na} : X_{Cs} = b$. Точки на линиях – составы экспериментально изученных тройных сплавов.

готовую высокопроизводительную аппаратуру, методику приготовления сплавов и опыт работы с двойными и тройными сплавами щелочных металлов. Теперь для определения плотности и ПН тройных сплавов в зависимости от Cs и Na надо проводить такие же объемы экспериментов, когда сечения идут к вершинам составов. Для решения этих задач нами использован предложенный в [18] расчетно-графический способ определения плотности и поверхностного натяжения тройных сплавов сечений системы Na–K–Cs, идущих к вершине Cs треугольника составов. С этой целью в треугольнике составов наряду с десятью сечениями 1–10 (рис. 3), идущими к вершине К, дополнительно проведены 9 сечений (линии а–к, рис. 3), идущих к вершине Cs от стороны Na–K треугольника.

Тройные сплавы этих девяти разрезов образуются добавлением Cs к сплавам с постоянным соотношением их концентраций $X_{Na} : X_K = a$. Эти две группы сечений образуют 90 точек пересечений (рис. 3), которым соответствуют тройные сплавы. Если отношение $X_{Na} : X_{Cs} = b$ в тройных сплавах сечений 1–10, то формулы для расчета концентраций компонентов тройных сплавов X_{Na} , X_K и X_{Cs} ,

соответствующих точкам пересечений лучевых разрезов, имеют вид

$$X_{Cs} = \frac{a}{a+b+ab}, \quad X_K = \frac{b}{a+b+ab},$$

$$X_{Na} = \frac{ab}{a+b+ab}.$$

По этим формулам рассчитаны составы тройных сплавов точек пересечений лучевых разрезов, идущих к вершинам калия (линии 1–10) и цезия (линии а–к).

Теперь из экспериментально построенных изотерм плотности сплавов десяти лучевых сечений 1–10, идущих к вершине К (рис. 2), находим значение плотности каждого тройного сплава, соответствующего выбранной любой точке пересечения линий разрезов. Отсюда определены и значения плотности для всех 90 тройных сплавов, что позволило построить изотермы плотности тройных сплавов лучевых разрезов, идущих к вершине цезия, и составить соответствующие таблицы (здесь не приведены). На базе этих данных рассчитаны молярные объемы сплавов сечений системы Na–K–Cs, идущих к вершине цезия. На рис. 4 представлены изотермы молярных объемов двойных и тройных сплавов ряда сечений системы Na–K–Cs.

Изотермы молярных объемов сплавов обнаруживают небольшое отрицательное отклонение

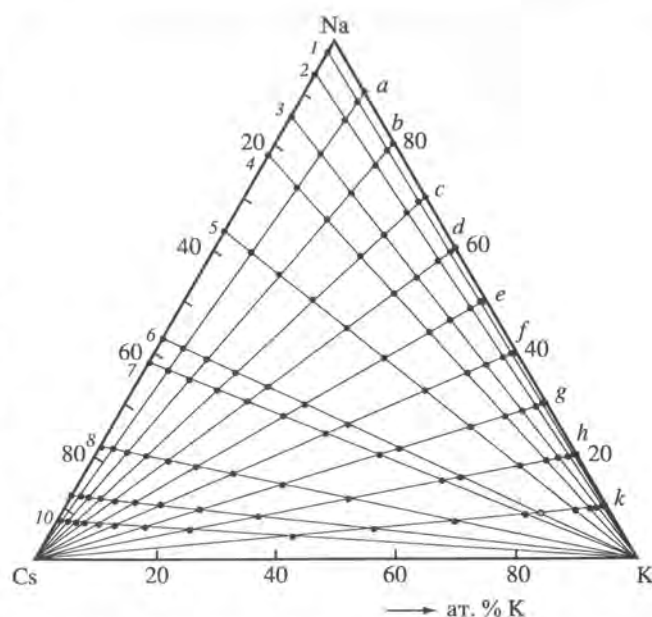


Рис. 3. Точки пересечений лучевых разрезов 1–10, идущих от боковой бинарной системы Na–Cs к вершине К при $X_{Na} : X_{Cs} = b$, и линий разрезов а–к, идущих от бинарной системы Na–K к вершине Cs при $X_{Na} : X_K = a$.

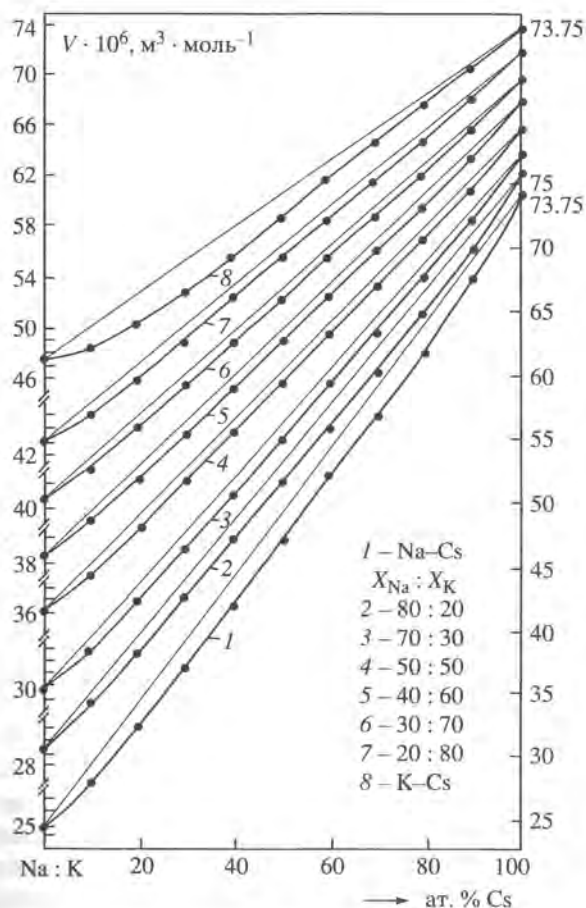


Рис. 4. Изотермы молярных объемов тройных сплавов системы Na–K–Cs при 373 К.

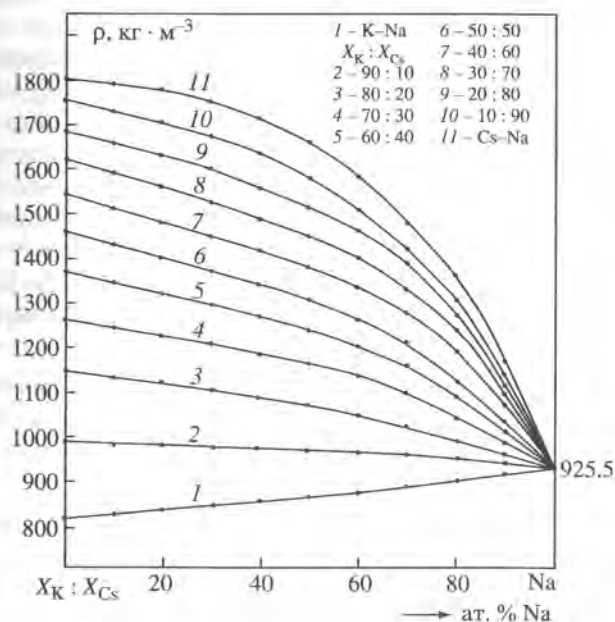


Рис. 5. Изотермы плотности сплавов девяти сечений системы K–Cs–Na при 373 К, идущих к вершине Na треугольника составов.

(малую объемную компрессию), которое свидетельствует о приближении сплавов системы Na–K–Cs к регулярным растворам. Цезий в двойных и тройных сплавах системы Na–K–Cs оказывает заметное влияние на физические свойства, в частности на плотность тройных сплавов, приводя к заметному положительному отклонению изотерм плотности от аддитивной прямой.

Способом, изложенным выше, определены плотности тройных сплавов девяти сечений, идущих к вершине Na треугольника составов системы K–Cs–Na и имеющих постоянные отношения концентраций $X_{\text{K}} : X_{\text{Cs}} = \text{const}$. Изотермы плотности представлены на рис. 5. Как видно, изотермы плотности $\rho(X_{\text{Na}})$ тройных сплавов системы Na–K–Cs обнаруживают заметные положительные отклонения от аддитивных прямых для богатых цезием сплавов сечений 4–11, что подтверждает неидеальность тройной системы Na–K–Cs.

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ ДВОЙНЫХ И ТРОЙНЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ НАТРИЙ–КАЛИЙ–ЦЕЗИЙ

Отметим, что изложенный расчетно-графический способ определения плотности сплавов тройных систем даст возможность определить расчетным путем поверхностные натяжения сплавов тройной системы, адсорбции всех компонентов, их поверхностные концентрации без проведения дополнительных экспериментов. Следовательно, этот способ позволяет уменьшить число экспериментально изучаемых разрезов треугольника составов, автоматизировать процесс расчетов, следовательно, экономить дорогостоящие расходные материалы и время получения результатов.

Большое значение имеет определение поверхностного натяжения сплавов системы Na–K–Cs в условиях, когда тройные сплавы формируются по сечениям концентрационного треугольника, идущим к вершинам K, Cs и Na, а изотермы ПН определяются отдельно в зависимости от каждого компонента. Это дает возможность исследовать влияние всех трех компонентов Na, K и Cs на поверхностные свойства сплавов: вклад каждого из них в адсорбцию и поверхностные концентрации компонентов, в электронную эмиссию и работу выхода электрона тройных сплавов, в адгезию и процессы смачиваемости металлов и т.д.

Поверхностное натяжение тройных сплавов системы Na–K–Cs экспериментально определено, когда тройные сплавы готовились по сечениям,

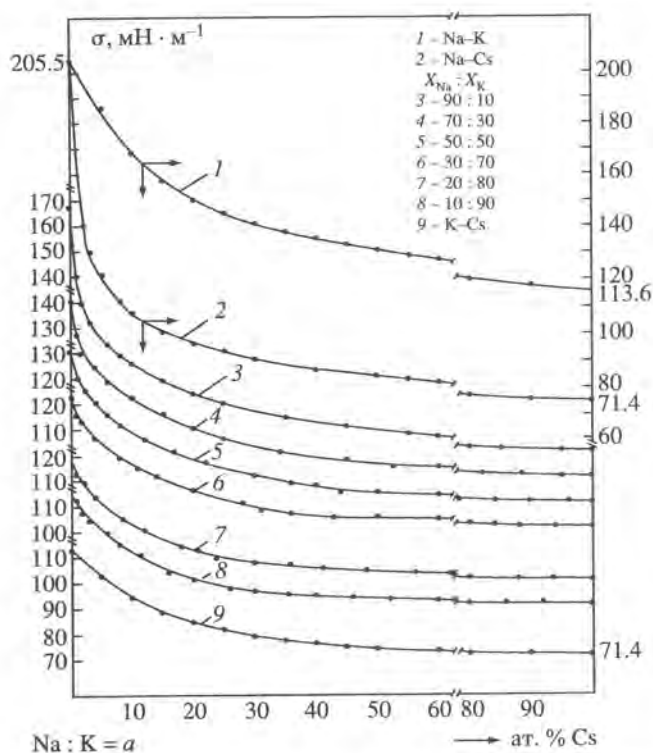


Рис. 6. Изотермы поверхностного натяжения сплавов системы Na-K-Cs при 100 °C.

1, 2 и 9 – изотермы ПН бинарных систем; 3–8 – изотермы ПН тройных сплавов сечений, идущих к вершине Cs треугольника составов.

идущим к вершине калия треугольника составов, т.е. сплавы готовились добавлением калия к предыдущим тройным сплавам. Теперь надо определить поверхностное натяжение тройных сплавов сечений системы Na-K-Cs, идущих к вершинам Cs и Na треугольника составов, т.е. когда сплавы готовятся добавлением Cs или Na к предыдущим сплавам. Эту задачу удалось выполнить изложенным выше расчетно-графическим способом, используя экспериментальные данные по ПН системы Na-Cs-K [3, 19].

В литературе более полными результатами определения изотерм поверхностного натяжения тройных сплавов системы Na-K-Cs являются приводимые в работах [19, 20] данные. Они показывают, что калий является поверхностно-активной добавкой к тройным сплавам Na-Cs-K, когда в исходных двойных сплавах сечений Na-Cs концентрация цезия $X_{Cs} < 6.5$ ат.%; если в исходных составах сечений $X_{Cs} > 6.5$ ат.%, то калий является уже поверхностно-инактивной добавкой. Таким образом, изменение содержания цезия в сплавах тройной системы приводит к изменению знака поверхностной активности калия. Такое явление мы назвали эффектом *концентрационной инверсии* поверхностной активности компонента. Если

же $X_{Cs} = 6.5$ ат.% в исходном двойном сплаве сечения, то поверхностная активность калия в тройных сплавах равна нулю, т.е. добавление калия к сплавам этого сечения не приводит к изменению ПН: все тройные сплавы этого сечения имеют $\sigma(X_K) = 113.6$ мН · м⁻¹ при 100 °C. Такое явление называется концентрационной буферностью ПН и является интересной особенностью концентрационной зависимости ПН многих многокомпонентных систем.

Политермы ПН тройных сплавов в изученных интервалах температур оказались линейными и в пределах погрешности экспериментальных измерений передаются уравнениями вида

$$\sigma(T) = \sigma_0 + \beta(T - T_0), \quad (3)$$

где σ_0 – ПН сплавов при $T_0 = 373$ К.

Температурные коэффициенты ПН отрицательны, а их абсолютные величины обнаруживают тенденцию к увеличению при обогащении тройных сплавов цезием. Эта же тенденция имеет место и для сплавов двойных эвтектических систем.

По изотермам ПН тройных сплавов системы Na-Cs-K рассчитаны адсорбция $\Gamma_K^{(N)}$ и поверхностная концентрация X_K^w компонента К в тройных сплавах. Чтобы определить адсорбции и поверхностные концентрации других двух компонентов системы (Cs и Na) в этих же тройных сплавах, надо иметь изотермы ПН тройных сплавов сечений, идущих к вершинам Cs и Na при постоянных соотношениях концентраций компонентов исходных двойных сплавов $X_{Na}:X_K = a$ и $X_K:X_{Cs} = d$. Как и при определении изотермы плотности $\rho(X_{Cs})$ и $\rho(X_{Na})$ тройных сплавов вдоль линий разрезов, идущих к вершинам Cs и Na треугольника составов системы Na-K-Cs, используем расчетно-графический способ для определения поверхностных натяжений тройных сплавов сечений системы Na-K-Cs, идущих к вершинам Cs и Na, когда тройные сплавы готовятся добавлением Cs или Na к соответствующим исходным базовым сплавам Na-K или K-Cs.

На рис. 6 представлены изотермы поверхностного натяжения тройных сплавов сечений системы Na-K-Cs, идущих к вершинам Cs треугольника составов.

Как видно, цезий в отличие от калия проявляет отрицательную поверхностную активность для всех тройных сплавов системы, понижая весьма заметно ПН сплавов в области его малых концентраций. Этого следовало ожидать, так как цезий поверхностно активен как к натрию, так и к калию.

Указанным выше расчетно-графическим способом определено и поверхностное натяжение тройных сплавов системы K–Cs–Na для девяти сечений с постоянным соотношением $X_K : X_{Cs} = \text{const}$, идущих к вершине Na концентрационного треугольника. Изотермы ПН тройных сплавов всех девяти сечений показывают, что натрий является поверхностно-инактивным компонентом для всех сплавов системы K–Cs–Na, повышая ПН сплавов особенно резко в области больших концентраций натрия, когда $X_{Na} > 85$ ат.% в тройных сплавах.

ПЛОТНОСТЬ, МОЛЬНЫЕ ОБЪЕМЫ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ НАТЯЖЕНИЯ ТРОЙНЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Na–K–Cs ВДОЛЬ ДВУХ СЕЧЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ СПЛАВ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СОСТАВА

Весьма перспективны в качестве высокотемпературных теплоносителей для ядерно-космических энергетических установок многокомпонентные сплавы щелочных металлов [21]. Как отмечено выше, первыми металлическими теплоносителями в космических ядерных установках были жидкие натрий и натрий-калийевый эвтектические сплавы. Эвтектический сплав трехкомпонентной системы Na–K–Cs имеет физико-химические свойства – плотность, вязкость, теплопроводность, широкий интервал температур жидкого состояния, поверхностное натяжение, смачиваемость и нейтральность к конструкционным материалам и др., которые позволяют утверждать о перспективности этого сплава в качестве эффективного легкого теплоносителя для ядерно-энергетических установок. Важная особенность свойств тройных сплавов системы Na–K–Cs, имеющих близкие по величинам компонентные составы компонентному составу тройной эвтектики – их устойчивость к самовозгоранию на воздухе [9, 10] (см. рис. 1). Это свойство обеспечивает возможность широкого использования таких тройных сплавов системы Na–K–Cs в качестве легких теплоносителей в ядерно-космической энергетике в реальных условиях, поэтому весьма актуально усиление исследований по этой тематике.

Эвтектический сплав системы Na–K–Cs имеет состав (ат.%) 13,9%Na+43,5%K+42,6%Cs. Тогда сечения, содержащие тройные сплавы вместе с эвтектическим сплавом и идущие к вершинам цезия или натрия, образуются добавлением Cs или Na к исходным бинарным сплавам Na–K или Na–Cs постоянными соотношениями концентраций $X_{Na} : X_K = 24,2\text{Na} : 75,8\text{K}$ для сечения 1, идущего

к вершине Cs, и $X_{Na} : X_{Cs} = 24,6\text{Na} : 75,4\text{Cs}$ для сечения 2, идущего к вершине K треугольника составов системы Na–K–Cs. Оба сечения пересекаются в точке, соответствующей составу тройной эвтектики. Экспериментально физико-химические свойства тройных сплавов этих сечений не изучены, поэтому, применяя изложенный выше способ [18], определяли плотность и поверхностное натяжение тройных сплавов указанных сечений системы Na–K–Cs, включая плотность и ПН эвтектического сплава. Получены следующие результаты: при температуре 373 К $\rho_{эв} = 1406 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ и $\sigma_{эв} = 77,0 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$, а вычисленное значение мольного объема $V_{эв} = 54,62 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$.

С использованием данных о температурных коэффициентах плотности, ПН и мольных объемов тройных сплавов, расположенных вблизи эвтектики, построены уравнения политем $\rho(T)$, $\sigma(T)$ и $V(T)$ эвтектического сплава системы Na–K–Cs в интервале температур 200–450 К:

$$\rho(T) = 1482,8 - 0,450(T - 200), \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}, \quad (4)$$

$$\sigma(T) = 81,1 - 0,024(T - 200), \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}, \quad (5)$$

$$10^6 \cdot V(T) = 51,73 + 0,0167(T - 200), \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}. \quad (6)$$

Значения этих параметров для эвтектического сплава, полученные по уравнениям (4)–(6) при эвтектической температуре 195,2 К равны, соответственно, $1485 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$, $81,2 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$ и $51,6 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$.

АДСОРБЦИИ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КОМПОНЕНТОВ КАЛИЯ, ЦЕЗИЯ И НАТРИЯ В ТРОЙНЫХ СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Na–K–Cs

Адсорбция компонентов оказывает заметное влияние на состояние свойств поверхности материалов – поверхностные энергии и натяжение, сегрегацию компонентов в поверхностном слое, на технологические процессы создания композиционных материалов, эмиссионные свойства поверхности, на коррозию, смачивание, адгезию и др. Адсорбционные процессы протекают спонтанно, понижая поверхностную энергию и энтропию адсорбента. Связь между изменениями поверхностных энергии и энтропии с величиной адсорбции выражает адсорбционное уравнение Гиббса [22, 23]

$$d\sigma = -S_0 dT - \sum_{i=1}^n \Gamma_i d\mu_i, \quad (7)$$

где σ и S_0 – удельные избыточные свободная энергия и энтропия поверхности, Γ_i – адсорбция,

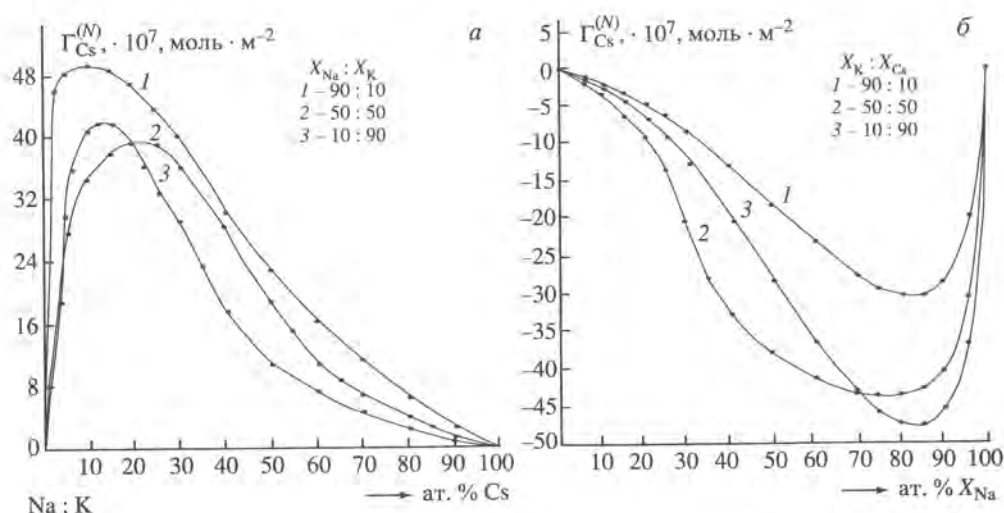


Рис. 7. Изотермы адсорбции Cs (а) и Na (б) в тройных сплавах сечений 1, 2 и 3 системы Na–K–Cs при температуре 373 К.

определяемая как избыточное число частиц i -го компонента, приходящееся на единицу площади разделяющей поверхности. Химический потенциал μ_i i -го компонента для идеальной системы можно представить в виде

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln X_i \quad (8)$$

R – газовая постоянная, T – температура в К, X_i – молярная концентрация i -го компонента. Величина Γ_i зависит от выбора поверхности раздела фаз. По Гиббсу, разделяющая поверхность между фазами выбирается так, чтобы адсорбция одного из компонентов, например, $\Gamma_1 = 0$. Тогда для двухкомпонентной системы получим формулу для расчета относительной адсорбции второго компонента $\Gamma_{2(1)}$

$$\Gamma_{2(1)} = - \frac{X_2}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial X_2} \right)_T \quad (9)$$

Уравнение (9) позволяет вычислять относительную гиббсовскую адсорбцию второго компонента в двухкомпонентной системе, если известна зависимость поверхностного натяжения раствора от X_2 . В случае многокомпонентной системы для определения адсорбции компонентов предложены различные варианты, отличающиеся от варианта Гиббса способом выбора разделяющей поверхности фаз [22–24]. Чаще всего используют N – вариант Гуттенгейма–Адама [22], в котором разделяющая поверхность фаз выбирается так, чтобы на ней $\Sigma \Gamma_i^{(N)} = 0$. В случае трехкомпонентной системы Na–K–Cs для вычисления адсорбции одного из компонентов, например второго компонента, формула для вычисления адсорбции имеет вид

$$\Gamma_2^{(N)} = - \frac{X_2(1 - X_2)}{RT} \left(\frac{\partial \sigma(X_2)}{\partial X_2} \right)_{X_1: X_3, T} \quad (10)$$

где T и $X_1: X_3$ – постоянные для тройных сплавов сечения.

По значению адсорбции компонента $\Gamma_2^{(N)}$ вычисляют поверхностную концентрацию этого компонента X_2^ω . В случае трехкомпонентной системы формула для расчета X_2^ω имеет вид

$$X_2^\omega = \frac{X_2 + \frac{\omega_{13}}{n} \Gamma_2^{(N)}}{1 - \frac{(\omega_{13} - \omega_2)}{n} \Gamma_2^{(N)}}, \quad \omega_{13} = \frac{1}{2}(\omega_1 + \omega_3), \quad (11)$$

здесь ω_i – парциально-молярная площадь поверхности i -го компонента, n – число одноатомных слоев на поверхности раздела.

Частная производная $\left(\frac{\partial \sigma(X_i)}{\partial X_i} \right)_T$ определяется по изотермам поверхностных натяжений $\sigma(X_i)$ тройных сплавов сечений, идущих к вершине i -го компонента треугольника составов. Для расчета ω_i используется молярный объем (молярная плотность) i -го компонента, которой определяется по данным изотерм плотности тройных сплавов. Выше описано, как определяются указанные $\rho(X_i)$ и $\sigma(X_i)$ для системы Na–K–Cs (см. рис. 4, 5 и 6), а численные значения даны в [25].

На рис. 7 и 8 приведены некоторые характерные изотермы адсорбций цезия, натрия и калия для тройных сплавов сечений, идущих к вершинам Cs, Na и K треугольника составов.

Как видно из рис. 7а, адсорбция цезия положительная ($\Gamma_{Cs}^{(N)} > 0$) для всех тройных сплавов сечений, идущих к вершине Cs. Изотермы адсорбции цезия проходят через максимумы в области составов с малыми содержаниями цезия.

Такие зависимости положения и величины максимума адсорбции цезия, по-видимому, связаны с конкуренцией компонентов цезия и калия по их поверхностным активностям в тройных сплавах. Адсорбция натрия отрицательна ($\Gamma_{\text{Na}}^{(N)} < 0$) для всех сплавов сечений системы К–Cs–Na, идущих к вершине Na (рис. 7б). Наблюдаются “максимумы” отрицательных адсорбций натрия $\Gamma_{\text{Na}}^{(N)} < 0$ в области больших концентраций $X_{\text{Na}} \geq 70$ ат. %.

Адсорбция калия (рис. 8), как отмечено выше, испытывает инверсию – от положительной адсорбции переходит к отрицательной. Адсорбция К положительна ($\Gamma_{\text{K}}^{(N)} > 0$), если в исходных двойных сплавах Na–Cs для сечений, идущих к вершине К, концентрация цезия $X_{\text{Cs}} < 6/5$ ат. % (линии 1 и 2); она отрицательна ($\Gamma_{\text{K}}^{(N)} < 0$), когда в исходных двойных сплавах концентрация $X_{\text{Cs}} > 6.5$ ат. % (линии 3–5). Если же в исходном сплаве Na–Cs отношение $X_{\text{Na}} : X_{\text{Cs}} = 93.5 : 6.5$, т.е. $X_{\text{Cs}} = 6.5$ ат. %, то $\Gamma_{\text{K}}^{(N)} = 0$ во всем интервале концентрации калия от 0 до 100 ат. % (линия 3 на рис. 8). Такое поведение калия в системе Na–K–Cs связано с конкуренцией между компонентами К и Cs по их поверхностным активностям.

Расчет поверхностных концентраций компонентов X_i^{ω} проводился по формуле (11) для тройных сплавов. Парциально-молярные площади компонентов ω_i определялись по значениям плотностей исследуемых тройных сплавов. Расчет зависимости поверхностной концентрации цезия X_{Cs}^{ω} от X_{Cs} в тройных сплавах сечения $X_{\text{Na}} : X_{\text{K}} = 90 : 10$ системы Na–K–Cs, показал, что возможное число атомных слоев цезия в поверхности равно $n = 1.2$, исходя из требования симбатного изменения концентраций цезия в объеме X_{Cs} и поверхностном слое X_{Cs}^{ω} раствора в равновесных условиях, т.е. имеет место $\gamma = \frac{dX_{\text{Cs}}^{\omega}}{dX_{\text{Cs}}} \geq 0$. Это означает, что поверхностная концентрация Cs может распределиться в поверхностном слое в виде $n = 1.2$ моноатомного слоя.

Таблица 3. Значения $\Gamma_i^{(N)} \cdot 10^7$ (в моль $\cdot$ м $^{-2}$) и X_i^{ω} (в ат.долях) Na, К и Cs для пяти тройных сплавов 1–5 точек пересечений сечения $X_{\text{K}} : X_{\text{Cs}} = 50 : 50$, идущего к вершине Na, с сечениями, идущими по пяти к вершинам К и Cs от боковых сторон Na–Cs и Na–K с соотношениями концентраций $X_{\text{Na}} : X_{\text{Cs}}$ и $X_{\text{Na}} : X_{\text{K}}$, равными 90 : 10 и 90 : 10 соответственно

Na : Cs Na : K	1 – 90 : 10 и 90 : 10			2 – 80 : 20 и 80 : 20			3 – 60 : 40 и 60 : 40			4 – 30 : 70 и 30 : 70			5 – 10 : 90 и 10 : 90		
M_i	X_i	$\Gamma_i^{(N)}$	X_i^{ω}	X_i	$\Gamma_i^{(N)}$	X_i^{ω}	X_i	$\Gamma_i^{(N)}$	X_i^{ω}	X_i	$\Gamma_i^{(N)}$	X_i^{ω}	X_i	$\Gamma_i^{(N)}$	X_i^{ω}
Na	81.8	–48.2	0.48	66.6	–42.4	0.33	42.8	–34.0	0.13	17.6	–7.6	0.12	5.2	0.20	0.03
K	9.1	–0.3	0.08	16.8	–1.10	0.15	28.6	–4.5	0.23	41.2	–10.6	0.30	47.4	–9.6	0.38
Cs	9.1	48.5	0.42	16.8	42.5	0.56	28.6	38.8	0.64	41.2	18.0	0.58	47.4	10.5	0.60
Σ	100	0.0	0.98	100	–1.0	1.04	100	0.30	1.00	100	–0.40	1.00	100	1.10	1.01

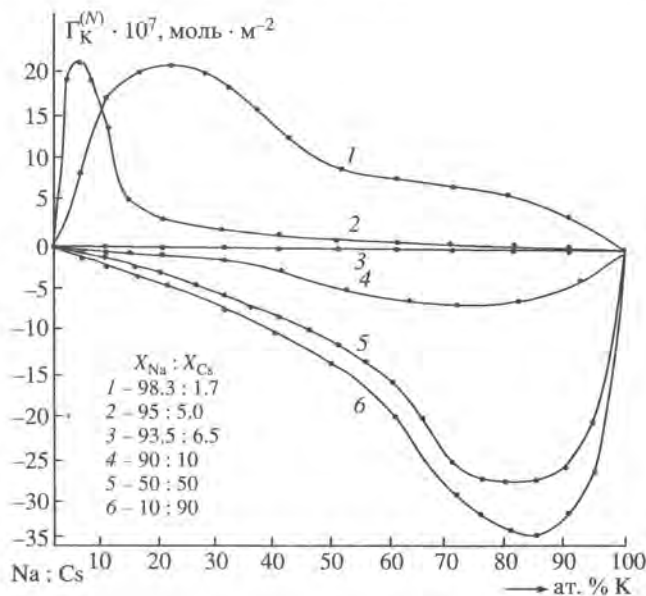


Рис. 8. Изотермы адсорбции К в сплавах сечений 1–6 системы Na–Cs–K при 373 К.

Оказалось, что поверхностные концентрации калия X_{K}^{ω} в тройных сплавах сечений с $X_{\text{Na}} : X_{\text{Cs}} = 10 : 90$ системы Na–K–Cs в зависимости от X_{K} распределяются по числу атомных монослоев $n = 1.4$. Отметим, что в сплавах этого сечения адсорбция $\Gamma_{\text{K}}^{(N)} < 0$ и $X_{\text{K}}^{\omega} < X_{\text{K}}$.

Проводились расчеты адсорбций всех трех компонентов и их поверхностных концентраций для тройных сплавов, соответствующих точкам пересечений линии разреза с $X_{\text{K}} : X_{\text{Cs}} = 50 : 50$, идущей к вершине Na, с сечениями $X_{\text{Na}} : X_{\text{K}} = a$ и $X_{\text{Na}} : X_{\text{Cs}} = b$, идущими к вершинам Cs и K треугольника составов. Величины адсорбций $\Gamma_i^{(N)}$ и поверхностных концентраций X_i^{ω} ($i = \text{Na}, \text{K}$ и Cs) в указанных тройных сплавах приведены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что для рассмотренных пяти тройных сплавов адсорбции калия и натрия отри-

цательны, а адсорбции цезия положительны. Сумма величин адсорбций компонентов в тройных сплавах в среднем равна нулю, а сумма значений поверхностных концентраций компонентов X_i^0 (в атомных долях) подчиняется условию $\sum X_i^0 = 1$. Эти результаты для многокомпонентных сплавов получены впервые.

О ПОВЕРХНОСТНОМ НАТЯЖЕНИИ СПЛАВОВ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ Na-K-Rb и Na-Cs-Rb

Исследования поверхностных свойств сплавов тройных систем Na-K-Rb и Na-Cs-Rb начались только в последнее время. Описанной выше методикой лежащей капли измерены температурные и концентрационные зависимости поверхностного натяжения сплавов тройных систем Na-K-Rb и Na-Cs-Rb, составы которых выбирались вдоль лучевых разрезов, сходящихся к вершине Rb концентрационных треугольников указанных систем.

Измерено ПН двадцати семи сплавов системы Na-K-Rb вдоль трех лучевых разрезов, идущих к вершине Rb треугольника составов с соотношениями концентраций натрия и калия в сплавах $X_{Na} : X_K = 12.0; 0.810$ и 0.333 . В случае системы Na-Cs-Rb измерено ПН для двенадцати сплавов вдоль сечения, идущего к вершине Rb с соотношением $X_{Na} : X_{Cs} = 0.155$.

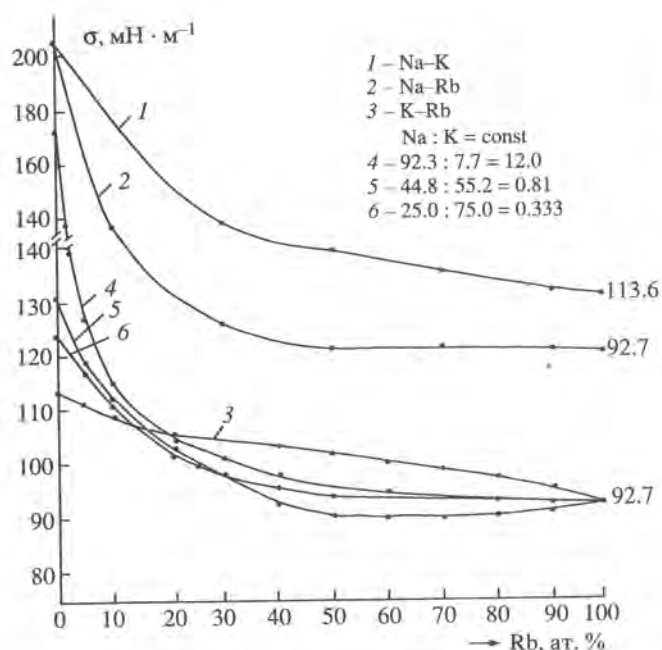


Рис. 9. Изотермы поверхностного натяжения двойных и тройных сплавов системы Na-K-Rb при 373 К. 1-3 - сплавы двойных систем, 4-6 - тройные сплавы сечений 5-6.

Политермы ПН сплавов Na-K-Rb в интервале температур от ликвидусных до 420 °С описываются линейными уравнениями

$$\sigma(T) = \sigma_0 + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{X_i} \cdot T,$$

где T - температура в °С, X_i - концентрации до-
бавляемых компонентов.

В зависимости от исходных двойных сплавов системы Na-K-Rb температурные коэффициенты ПН тройных сплавов положительны или отрицательны: когда в исходных двойных сплавах концентрация калия меньше 30 ат.%, то независимо от величины концентрации рубидия температурный коэффициент тройного сплава положительный. В случае системы Na-Cs-Rb все 22 изученных сплава обнаружили отрицательные температурные коэффициенты. Заметим, что в последнем случае в исходном бинарном сплаве концентрация Cs большая и равнялась 86.6 ат.%, поэтому значения температурных коэффициентов ПН тройных сплавов других сечений с малыми концентрациями Cs требуют дополнительных измерений.

Заметим также, что ПН двойных и тройных сплавов изученных сечений системы Na-K-Rb уменьшается с увеличением концентрации рубидия, что связано с поверхностной активностью рубидия в этих сплавах. В системе Na-Cs-Rb, наоборот, наблюдается увеличение абсолютных значений ПН тройных сплавов с увеличением концентрации рубидия, что свидетельствует о доминирующей роли цезия в адсорбционных процессах, протекающих в системе Na-Cs-Rb.

Изотермы поверхностного натяжения тройных сплавов системы Na-K-Rb представлены на рис. 9. Как видно, изотерма ПН сплавов сечения 2 (рис. 9, линия 2) носит обычный характер: в области малых концентраций рубидия (до 15 ат.%) ПН значительно уменьшается. При дальнейшем увеличении концентрации Rb влияние поверхностной активности рубидия и калия взаимно компенсируется, а ПН не меняется. В случае сечений 5 и 6 изотермы ПН тройных сплавов ведут себя более сложно, что также связано с конкуренцией поверхностных активностей Rb и K.

Изотерма ПН тройных сплавов сечения системы Na-Cs-Rb показала рост поверхностного натяжения с увеличением концентрации Rb. В этом случае большая поверхностная активность цезия подавляется влиянием компонента Rb, что приводит к росту ПН тройных сплавов данного сечения с увеличением концентрации рубидия. Все это свидетельствует о том, что в трехкомпонентных

системах с участием Rb, зависимость поверхностных свойств от компонентного состава сплавов будет сложной.

ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведены основные результаты исследований плотности и поверхностного натяжения тройных сплавов системы натрия–калий–цезий в зависимости от каждого компонента Cs, K и Na, полученные экспериментальными и расчетно-графическими методами, когда тройные сплавы готовились по сечениям, идущим к каждой вершине концентрационного треугольника.

Рассчитаны адсорбции и поверхностные концентрации всех трех компонентов тройных сплавов системы. Установлено, что адсорбция цезия $\Gamma_{Cs}^{(N)} > 0$ для тройных сплавов сечений, идущих к вершине Cs треугольника составов; адсорбция натрия $\Gamma_{Na}^{(N)} < 0$ для сплавов сечений, идущих к вершине Na.

Адсорбция калия $\Gamma_K^{(N)} > 0$ для тройных сплавов, заключенных между идущим к вершине K сечением с исходным сплавом (ат.%) 93.5 Na+6.5 Cs и боковой стороной Na–K, а для всех остальных тройных сплавов $\Gamma_K^{(N)} < 0$. Таким образом, адсорбция калия испытывает инверсию знака поверхностной активности при переходе через сечение $X_{Na} : X_{Cs} = 93.5 : 6.5$, для тройных сплавов которого $\Gamma_K^{(N)} = 0$, а $\sigma(X_K) = 113.6 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$ для всех сплавов этого сечения.

Показано, что в равновесных условиях $\Gamma_{Na}^{(N)} + \Gamma_{Cs}^{(N)} + \Gamma_K^{(N)} = 0$ для любого тройного сплава, а сумма поверхностных концентраций X_i^{ω} всех тройных сплавов равна единице – $X_{Na}^{\omega} + X_K^{\omega} + X_{Cs}^{\omega} = 1$ (ат. доли), которые выполняются вполне удовлетворительно.

Приведено краткое изложение состояния исследований поверхностного натяжения тройных систем Na–K–Rb и Na–Cs–Rb.

Дана характеристика основных свойств щелочных металлов, их сплавов и соединений, уникальных для жидких металлов; перечислены возможные их применения на практике в области ядерной и космической энергетики, в технологии авиакосмического материаловедения, в области химических источников тока, в радиационной физике, в теплотехнике и др. Щелочные металлы и сплавы с их участием – это перспективные материалы XXI века, требуется создание условий для всестороннего и глубокого изучения их строения и свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мозговой А.Г., Фокин Л.Р., Чернов А.И. Критические параметры щелочных металлов. Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. ТФЦ. М.: ИВТАН, 1984. № 5(49). С. 3.
2. Шпильрайн Э.Э., Фомин В.А., Сквородько С.Н., Сокол Г.Ф. Исследование вязкости жидких металлов. М.: Наука, 1983. 244 с.
3. Alchagirov B.B., Arkhestov R.Kh., Taova T.M., Khokonov Kh.B. // J. Mater. Sci. 2005. V. 40. P. 2217.
4. Таова Т.М., Хоконов Х.Б., Алчагиров Б.Б. // Тр. I Междунар. симп. "Плавление и кристаллизация металлов и оксидов". Ростов-на-Дону: ИПО ПИ ЮФУ, 2007. С. 173.
5. Berg R.E., Moldover M.R., Rabinovich S., Voronel A. // J. Phys. F. 1987. V. 17. № 9. P. 1861.
6. Новиков И.И., Шпильрайн Э.Э., Якимович К.А. и др. // Перспективные матер. 2001. № 5. С. 37.
7. Handbook of Thermodynamic and Transport Properties of Alkali Metals / Ed. Oshe R.W. Oxford. UK: Black Well Sci. Publ. Ltd, 1985. 987 p.
8. Bale C.M., Pelton A.D. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1983. V. 4. P. 379.
9. Сулим Е.В., Старков О.В., Багданович Н.Г. и др. // Междунар. тематическая конф. "Теплогидравлические аспекты безопасности ЯЭУ с реакторами на быстрых нейтронах". Теплофизика–2005. г. Обнинск. 2005. С. 167.
10. Казачковский О.Д., Старков О.В., Кочеткова Е.А. и др. // Атом. энергия. 1992. Т. 73. Вып. 6. С. 500.
11. Алчагиров А.Б., Алчагиров Б.Б., Хоконов Х.Б. Пат. РФ № 2086957. – 1997 г. Прибор для определения поверхностного натяжения и работы выхода электрона металлических растворов в полном концентрационном интервале составов.
12. Алчагиров Б.Б., Таова Т.М. // ПТЭ. 2007. № 6. С. 123.
13. Хоконов Х.Б., Алчагиров Б.Б., Задумкин С.Н. // Заб. лаб. 1974. Т. 40. № 1. С. 42.
14. Алчагиров А.Б., Алчагиров Б.Б., Дулуб О.В. Пат. РФ № 2194970. – 2002 г. Пикнометр для определения плотности жидкостей с повышенной упругостью собственных паров.
15. Ивановский М.Н., Логинов Н.И., Миловидова А.В., Морозов В.А., Плетенец С.С. // Тр. Междунар. семинара "Теплофизические свойства веществ (жидкие металлы и сплавы)". Нальчик: Каб. Балк. ун-т, 2001. С. 116.
16. Субботин В.Н., Арнольдов М.Н., Ивановский М.Н. и др. Литий. М.: ИздАт, 1999. 263 с.
17. Михайлов В.Н., Евтихин В.А., Люблинский И.Е. и др. Литий в термоядерной и космической энергетике XXI века. М.: Энергоатомиздат, 1999. 528 с.

18. Таова Т.М. // Расплавы. 2007. № 1. С. 68.
19. Таова Т.М., Алчагиров Б.Б., Архестов Р.Х., Хоконов Х.Б. // Перспективные материалы. 2006. № 6. С. 53.
20. Таова Т.М., Карамурзов Б.С., Алчагиров Б.Б. и др. // Перспективные материалы. 2009. № 2. С. 25.
21. Быстров П.И., Казан Д.Н., Кречетова Г.А., Шильрайн Э.Э. Жидкометаллические теплоносители тепловых труб и энергетических установок. М.: Наука, 1988. 283 с.
22. Задумкин С.Н., Хоконов Х.Б. Физика межфазных явлений. Адсорбция. Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 1982. 45 с.
23. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
24. Дадашев Р.Х. Термодинамика поверхностных явлений / Под ред. Х.Б. Хоконова. М.: Физматлит, 2007. 280 с.
25. Алчагиров Б.Б., Карамурзов Б.С., Таова Т.М., Хоконов Х.Б. Плотность и поверхностные свойства жидких щелочных и легкоплавких металлов и сплавов. (Монография). Нальчик: Изд-во КБГУ, 2011. 214 с.

SURFACE PROPERTIES OF THE TERNARY ALLOY SYSTEMS INVOLVING SODIUM, POTASSIUM, RUBIDIUM AND CESIUM

T. M. Taova, B. B. Alchagirov

E-mail: alchhg@kbsu.ru, ftt@kbsu.ru

The main results of study of the density and surface tension of the ternary alloys for three groups of cross sections, directed toward Na, K and Cs vertices of the Na–K–Cs system concentration triangle are presented. Values of adsorption and surface concentrations for Na, K and Cs components were calculated. It is found that values of adsorption and for the all ternary alloys, whereas undergoes inversion: a transition from the positive adsorption value to the negative value, depending on Cs concentration. It is shown that σ and Γ (in at. %) for each ternary alloy.

УДК 532.7:669.15

ВЛИЯНИЕ ВЕЛИЧИНЫ ПЛОТНОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ЖИДКО-ТВЕРДОМ СПЛАВЕ Bi + 50 ат. % Cd

© 2012 г. В. З. Афашоков, А. А. Ахкубеков

E-mail: tyrnyauz@rambler.ru; rusten@kbsu.ru

В работе представлены результаты изучения влияния величины плотности постоянного электрического тока (ПЭТ) в интервале $(0.25-1) \cdot 10^6 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$ на фазообразование в жидко-твердом сплаве Bi + 50 ат. % Cd. Обнаружено, что с увеличением плотности тока уменьшается время достижения включениями электрода. Показано, что включения на основе висмута вытесняются к аноду.

Двухфазное, жидко-твердое, состояние сплава, согласно [1], характеризуется тем, что доля кристаллов, образующих твердую фракцию, не превышает 20–30% от всего объема сплава. При заданных концентрации и температуре твердые включения и окружающая ее жидкая матрица находятся в квазиравновесном состоянии. В этом случае смачиваемость поверхности включений окружающей жидкой матрицей практически абсолютная; размеры твердых включений в жидко-твердом сплаве можно регулировать температурой, составом и скоростью кристаллизации, а также воздействием внешних электромагнитных полей и т.д.

В работах [2, 3] нами исследованы временные и концентрационные зависимости структурообразования в жидко-твердых сплавах системы Bi–Cd. В этих экспериментах использовался ПЭТ постоянной плотности: $j = 0.5 \cdot 10^6 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$.

В данной работе была поставлена цель изучить влияние величины плотности постоянного электрического тока на структурообразование в сплаве Bi + 50 ат. % Cd.

Данный сплав является околоэвтектическим, обогащенным висмутом. Система Bi–Cd имеет диаграмму состояния эвтектического типа. Она является весьма удобным объектом при изучении данной проблемы, характеризуется незначительной растворимостью компонентов в твердом состоянии, небольшой разницей в плотностях при нормальных условиях: $\rho_{\text{Bi}} = 9800 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$, $\rho_{\text{Cd}} = 8640 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ и, что весьма важно, существенным различием эффективных зарядов $Z_{\text{Bi}}^* = -13.0$, $Z_{\text{Cd}}^* = 1.36$ [4].

Опыты проводились по методике, изложенной в [5]. Длительность экспериментов составляла 12 часов при температуре 423 К. Плотность тока j меняется в интервале от $0.25 \cdot 10^6$ по $10^6 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$ соответственно. Более высокую плотность ПЭТ не использовали с целью предотвращения электроконвекции и уменьшения джоулева тепловыделения, в соответствии с рекомендациями [6].

На рис. 1а представлено фото бестокового образца.

Как видно, верхняя часть образца за время эксперимента очистилась от крупных включений Bi за счет седиментации (так как плотность висмута выше плотности окружающего их расплава).

Из рис. 1б, в, г видно, что включения на основе Bi перемещаются к нижнему электроду (ано-

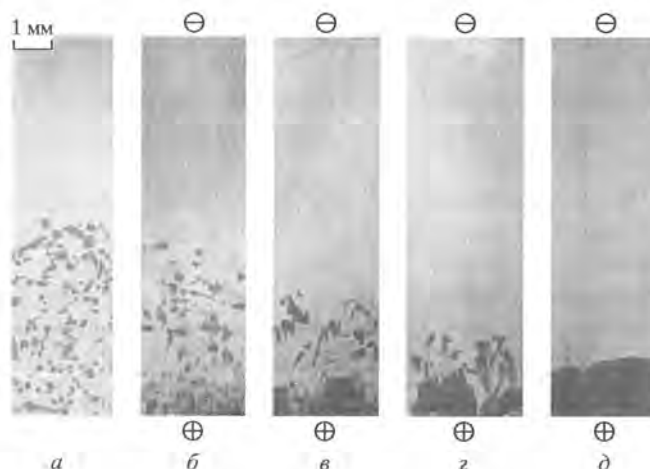


Рис. 1. Структуры сплава Bi + 50 ат. % Cd: $T_{\text{опыта}} = 423 \text{ К}$, $\tau_{\text{опыта}} = 12 \text{ ч}$; а – $j = 0$; б – $j = 0.25 \cdot 10^6 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$; в – $j = 0.5 \cdot 10^6 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$; г – $j = 0.75 \cdot 10^6 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$; д – $j = 10^6 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$.

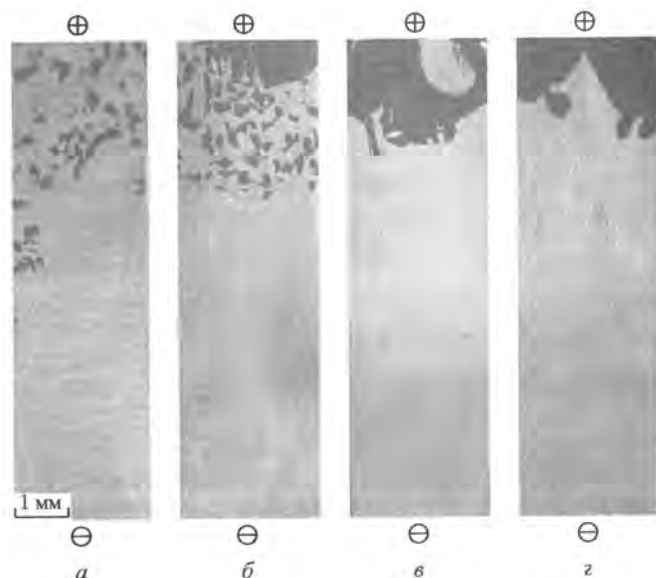


Рис. 2. Структуры сплава $\text{Bi} + 50 \text{ ат. \% Cd}$: $T_{\text{опыта}} = 423 \text{ K}$, $\tau_{\text{опыта}} = 12 \text{ ч}$: а – $j = 0.25 \cdot 10^6 \text{ A} \cdot \text{м}^{-2}$; б – $j = 0.5 \cdot 10^6 \text{ A} \cdot \text{м}^{-2}$; в – $j = 0.75 \cdot 10^6 \text{ A} \cdot \text{м}^{-2}$; г – $j = 1.0 \cdot 10^6 \text{ A} \cdot \text{м}^{-2}$.

ду), образуя под действием ПЭТ более плотную структуру, по сравнению с бестоковым образцом. По нашему мнению, ПЭТ интенсифицирует процессы растворения частиц с $R < R_{\text{кр}}$ за счет изменения концентрации смачивающего их расплава ($R_{\text{кр}}$ – критический радиус зародыша твердой фазы). Образовавшиеся в результате этого процесса ионы переносятся через расплав и “кристаллизуются” к более крупным включениям, что ведет к их росту и уплотнению.

При обратном направлении ПЭТ (рис. 2) частицы на основе Bi также переносятся к аноду (в этом случае – верхний электрод). Можно сделать

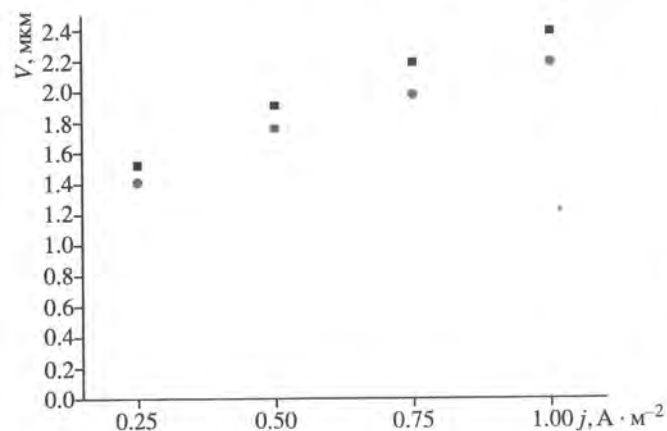


Рис. 3. График зависимости $v(j)$: ■ – к рис. 1, ● – к рис. 2.

вывод о том, что влияние силы тяжести на фазообразование при одновременном воздействии на сплав постоянным током, мало по сравнению с влиянием сил электропереноса.

На рис. 3 приведены зависимости средней скорости очистки сплава v от плотности тока j , выполненные в среде OriginPro.

Из графика видно, что средние значения $\bar{v}$ меньше в том случае, когда направление переноса включений противоположно направлению силы тяжести. Увеличение плотности тока, проходящего через образец, как показал опыт, ускоряет описанный выше процесс.

ВЫВОДЫ

1. Величина и направление ПЭТ оказывают существенное влияние на скорость переноса и формирование включений в сплаве $\text{Bi} + 50 \text{ ат. \% Cd}$, находящегося в жидко-твердом состоянии; при данных условиях направление переноса зависит от знака эффективного заряда ионов компонентов (Bi с эффективным зарядом $Z^* < 0$ переносится к положительному электроду).

2. С увеличением плотности ПЭТ ускоряются процессы растворения частиц с $R < R_{\text{кр}}$, коагуляции и массопереноса, что сказывается на формировании твердых включений в жидкой матрице.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борисов В.Т. Теория двухфазной зоны металлического слитка. М.: Металлургия, 1987.
2. Афашоков В.З., Ахкубеков А.А., Ахкубекова С.Н., Байсултанов М.М. // Изв. РАН. Сер. физ. 2009. Т. 73. № 7. С. 1041; Afashokov V.Z., Ahkubekov A.A., Ahkubekova S.N., Baisultanov M.M. // Bull. Russ. Acad. Sci. Physics. 2009. V. 73. № 7. P. 985.
3. Афашоков В.З., Ахкубеков А.А., Байсултанов М.М. // Изв. РАН. Сер. физ. 2010. Т. 74. № 5. С. 717; Afashokov V.Z., Ahkubekov A.A., Baisultanov M.M. // Bull. Russ. Acad. Sci. Physics. 2010. V. 74. № 5. P. 717.
4. Михайлов В.А., Богданова Д.Д. Электроперенос в жидких металлах. Теория и приложения. М.: Наука, 1978.
5. Ахкубеков А.А., Байсултанов М.М., Савинцев П.А. // Расплавы. 1992. № 1. С. 13.
6. Белащенко Д.К. Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках. М.: Атомиздат, 1970.

УДК 548.0:535.56

МЕХАНИЗМ ОРТОХРОМАТИЧЕСКОЙ СПЕКТРАЛЬНОЙ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ МИКРОКРИСТАЛЛА ГАЛОГЕНИДА СЕРЕБРА В ЖЕЛАТИНОВОЙ МАТРИЦЕ

© 2012 г. И. К. Азизов, А. Х. Цилинова, З. И. Карданова

Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х.М. Бербекова, Нальчик

E-mail: koev.isuf@mail.ru

Исследования [1–3] показывают, что эффект спектральной сенсibilизации (СС) зависит от окислительно-восстановительных потенциалов красителей (Кр), а не от энергетического расстояния между синглетными уровнями. При исследовании AgHal эмульсий с панхроматическими Кр [4], нами было подтверждено, что в этом случае механизм СС состоит в передаче электрона. Вместе с тем в некоторых случаях нельзя исключить и резонансную передачу энергии фотовозбужденного Кр к AgHal. Так, на напыленных слоях AgHal показана возможность протекания именно такого механизма [5, 6].

Возможна резонансная передача энергии от фотовозбужденного Кр к AgHal при условии перекрытия спектра испускания красителя и спектра поглощения примесных центров (ПЦ) Ag. В AgHal для агрегатов Кр с узкой полосой флуоресценции (полуширина максимума 685 нм для панхроматического Кр составляет всего 8 нм) и максимумом ПЦ на границе видимой области спектра перекрытие практически отсутствует. Однако картина может измениться для Кр, флуоресценция которых находится в оранжевой области. Показано [4], что некоторые панхроматические Кр образуют несколько I-агрегатов с энергиями 1.79; 1.87; 2.01 эВ. При этом эффективность передачи энергии для полос 1.87 и особенно 2.01 эВ существенно возрастают за счет того, что уровни поглощения примесных центров AgBr находятся в интервале 2–2.5 эВ [7].

Из Кр, способных передавать эту энергию, следует выделить те, которые флуоресцируют в области поглощения ПЦ, а ими являются, в первую очередь, ортохроматические красители (ОКр), полоса флуоресценции которых полностью перекрывает полосу поглощения Ag-центров атомно-молекулярной степени дисперсности в AgHal. Интервал перекрытия для них соответственно велик и может достигать $\sim 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{м}^{-1}$ [8].

В пользу резонансной передачи энергии от ОКр говорят следующие экспериментальные результаты, полученные из спектров люминесценции AgBr(I) фотоэмульсий с ОКр:

1) добавление этих Кр, в отличие от панхроматических, приводит к тушению люминесценции ПЦ в области 2–2.5 эВ;

2) в отличие от эмульсий с панхроматическими Кр отсутствует восстановление интенсивности флуоресценции ОКр после экспонирования светом из области поглощения ОКр (560 нм);

3) фотолиз слоев в области поглощения AgBr(I) (420 нм) тушит флуоресценцию ОКр и восстанавливает люминесценцию Ag-центров.

Первый результат следует из рис. 1, где приведены спектры свечения AgBr(I)-эмульсий, приготовленных одноструйным методом (рис. 2) с концентрацией AgI 6 мол. % (крупнозернистая аммиачная $d_{\text{ср}} = 0.6 \text{ мкм}$). Для спектральной сенсibilизации эмульсий к зеленой области спектра использованы: 1,1; 3-триэтил-3'-γ-сульфопропил-5,5'-дикарбоэтоксимидакарбоцианинбетаин (1), 3,1-диэтил-5-окси-6'-метилтиа-2'-хиноцианин-*н*-толуолсульфанат (2), 3,3'-диэтил-9-метил-5,5'-дифенилоксакарбоцианинэтилсульфат (3) при концентрациях $(1.0\text{--}2.0) \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ AgHal. Продолжительность сенсibilизации составляла 40 мин от момента введения Кр. На рис. 1 отчетливо видно появление примесных центров свечения после сернисто-золотой сенсibilизации примитивных эмульсий (кривые 1, 3) и его подавление при введении Кр (кривая 2).

Второй и третий выводы следуют из спектров люминесценции (рис. 1) после предварительного экспонирования эмульсионных слоев монохрома-

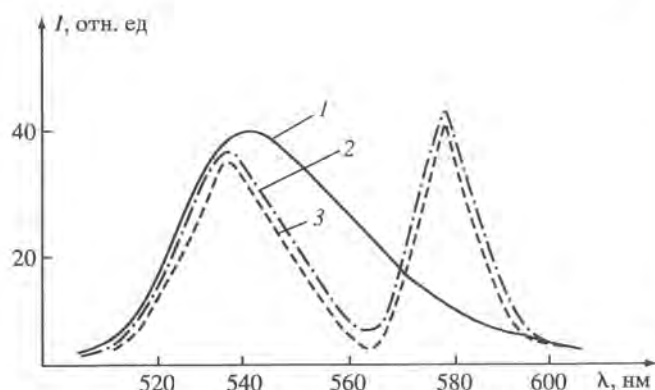
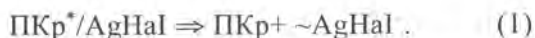


Рис. 1. Спектры флуоресценции AgBr(I) – фотоэмульсий с ортохроматическими красителями: 1 – непосредственно после сернисто-золотой сенсибилизации; 2 – после дополнительной СС путем введения ОКр; 3 – после экспонирования из области поглощения ОКр.

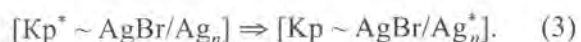
тическим светом, выделенным в излучении ртутной лампы ДРШ-250 с помощью двойного монохроматора ДМР-4, спектры записаны на автоматизированном спектральном комплексе КСВУ-23. Как видно из рис. 1 (кривые 1 и 2), фотолиз в области поглощения Кр не влияет существенно на интенсивность флуоресценции ОКр.

Эти результаты следует сопоставить с полученными для таких же воздействий на эмульсии с панхроматическими Кр. Так, фотолиз панхроматических эмульсий в области, выделяемой светофильтром КС-14, за несколько секунд (интенсивность экспонирующего излучения примерно такая же) ведет к полному тушению флуоресценции ПКр, но последующее хранение засвеченного слоя при комнатной температуре в течение 5–10 мин, приводит к полному восстановлению этой полосы. Предполагается, что при СС в случае панхроматических Кр происходит за счет переноса заряда

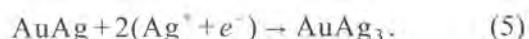
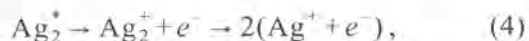


При температуре жидкого азота электрон через ПЦ возвращается к Кр [2, 9]. При комнатной температуре облучение AgBr(I) приводит к образованию Ag-зародышей, на что расходуется определенная часть Кр. Это приводит к накоплению дырок на агрегатах Кр, образованию объемного заряда на границе AgNaI с панхроматическими Кр и к падению интенсивности свечения. При хранении такого слоя катион-радикалы агрегата Кр постепенно восстанавливаются, а их флуоресценция также восстанавливается. Для ортохроматических эмульсий, как видно из рис. 1, такой эффект отсутствует, и соответственно облучение светом в области поглощения Кр не приводит к накоплению положительного заряда на агрегатах

Кр, а значит, подтверждается, что при резонансной передаче энергии не происходит окисления Кр при этом по реакциям



Кр переходит в свое основное состояние без предварительной ионизации. При этом формирование Ag-зародышей должна происходить в результате распада мельчайших центров Ag и Ag₂ и их агрегации на более глубоких ловушках (например, AuAg) по реакции



Описанная ситуация изменяется при фотолизе AgBr(I)/ОКр светом из области поглощения AgNaI (рис. 1, кривая 3). Здесь в AgNaI образуются как электроны, так и дырки, что сопровождается формированием Ag-частиц, с одной стороны, и выделением Br₂ из объема на поверхность микрокристалла – с другой. Это должно привести к деструкции Кр и снижению интенсивности его флуоресценции без последующего восстановления. Этим можно объяснить тушение флуоресценции Кр на рис. 1 (кривая 3) и появление примесной люминесценции AgNaI.

Передача энергии происходит без промежуточного испускания кванта и является результатом диполь-дипольных взаимодействий между донором и акцептором. Фёрстеровский радиус, т.е. расстояние, на котором константа скорости пере-

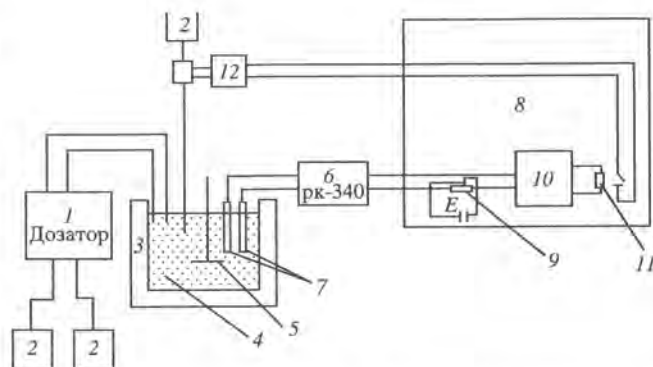


Рис. 2. Схема получения МК: 1 – дозатор (усовершенствованный); 2 – исходные растворы; 3 – ультратермостат; 4 – раствор желатины; 5 – мешалка; 6 – рН-метр; 7 – платиновые электроды; 8 – блок автоматического титрования; 9 – датчик конечной точки титрования; 10 – усилитель; 11 – реле, управляющий магнитным клапаном; 12 – магнитный клапан.

носа энергии равна константе скорости затухания флуоресценции донора, есть [10]

$$R_0 = [9.79 \cdot 10^3 (k^2 n^{-4} \varphi_g \int_0^\infty F_g(\lambda) \varepsilon_a \lambda^4 d\lambda)]^{1/6} (\text{\AA}), \quad (6)$$

где k – фактор, описывающий взаимную ориентацию акцептора и донора в пространстве, n – показатель преломления среды, φ_g – квантовый выход донора в отсутствие акцептора, F_g – функция перекрытия спектра испускания донора со спектром поглощения акцептора, отнормированная на единицу площади, ε_a – коэффициент экстинкции акцептора.

В нашем случае донором выступает ОКр, а акцептором – ПЦ атомно-молекулярной степени дисперсности. Подынтегральное выражение в (6), как указано выше, составляет $\sim 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{м}^{-1}$. Средой между ОКр и ПЦ служит AgNaI, показатель преломления которого 2.3. Принимая $k^{-2/3}$, что соответствует беспорядочной ориентации Кр и ПЦ, $\varphi_g \approx 0.5$ получим для фёрстеровского радиуса в системе AgNaI/ОКр 40 Å. Характерно, что расстояние молекул Кр от поверхности AgNaI, на котором сенсibilizированная чувствительность AgNaI вдвое меньше, чем для контактирующего с AgNaI, т.е. адсорбированного Кр, составило для ряда Кр $\sim 50 \text{ Å}$ [11], что хорошо совпадает с приведенной выше оценкой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шаруно И.Б. // ЖНиПФиК. 1981. Т. 26. № 3. С. 208.
2. Penner T.L., Giiman P.B. // Phot. Sci. Eng. 1975. Т. 19. № 2. Р. 102.
3. Giiman P.B. // Phot. Sci. Eng. 1974. Т. 18. № 5. Р. 475.
4. Азизов И.К., Ципишова А.Х. // V Междунар. конф. "Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии". г. Кисловодск, Россия. Ставрополь: Изд-во Сев.-Кавк. гос. техн. ун-та, 2005.
5. Акимов И.А. Элементарные процессы в молекулах. М.: Наука, 1966. С. 397.
6. Теренин А.Н. // Избранные труды. Л.: Наука, 1974. С. 239.
7. Мейкляр П.В. // Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. М.: Наука, 1972. С. 104.
8. Furg B.K., Stryer L. // Biochemistry. 1978. V. 17. Р. 5241.
9. Толстобров В.И., Жуков С.А., Белоус В.М. ЖНиПФиК. 1984. Т. 29. № 5. С. 374.
10. Bucher H., Kuhn H. et al. // Phot. Sci. Eng. 1967. V. 11. Р. 233.
11. Акимов И.А., Черкасов Ю.А., Черкашин М.И. Сенсibilizированный фотоэффект. М.: Наука, 1980. С. 384.

УДК 532.612;532.614;546.3;53.08;544.344.011-16;544.344.011-14

К ВОПРОСУ О ДОСТОВЕРНОСТИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО ПОВЕРХНОСТНОМУ НАТЯЖЕНИЮ ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ

© 2012 г. Б. Б. Алчагиров, Т. М. Таова, Л. Х. Афаунова, Ф. Ф. Дышекова

Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х.М. Бербекова, Нальчик
E-mail: alchhg@kbsu.ru

Предложено общее условие достоверности экспериментальных данных по поверхностному натяжению жидких металлов, основанное на анализе температурной зависимости поверхностной энергии (поверхностного натяжения) металлов в области фазовых переходов твердое тело – жидкость.

Проблема надежности экспериментальных данных о поверхностном натяжении (ПН) чистых металлов приобрела вновь особую актуальность [1, 2] в связи с появлением за последние два десятилетия новых результатов исследований ПН ряда жидких металлов (In, Sn, Ga, Bi и др. [3, 4]), значительно (до 20%) превышающие по величине данные классических исследований [5, 6] (табл. 1).

В настоящее время экспериментальные данные о ПН жидких металлов, получаемые в отдельных работах [3, 4], настолько “возросли” по величине, что превысили поверхностную энергию (ПЭ) этих же металлов в твердом состоянии (σ_s) [8, 9]. В связи с этим рассмотрим ряд экспериментальных и теоретических работ, свидетельствующих о том, что ПЭ металла в жидком состоянии не должно превышать поверхностную энергию в твердой фазе. Для исключения возможной неопределенности в используемой ниже терминологии и понятиях о ПЭ и ПН целесообразно отметить следующее.

Удельная свободная поверхностная энергия f_ω и поверхностное натяжение α или σ являются основными характеристиками переходного слоя между фазами. В ряде работ не делается различие между этими понятиями. В действительности f_ω и α могут существенно отличаться друг от друга [11]. Связь между α и f_ω вытекает из общего выражения изменения поверхностной энергии Гельмгольца для плоской поверхности и имеет вид [12]

$$\alpha = \frac{\gamma_{ii}}{2} = f_\omega + \omega \frac{\partial f_\omega}{\partial \omega} - \mu_j \Gamma_j, \quad (1)$$

где μ_j и Γ_j – химпотенциал и адсорбция j -го компонента.

При образовании новой поверхности путем разделения тела на две части, когда образующаяся поверхность идентична первоначальной, поверхностная энергия f_ω не зависит от изменения площади поверхности, т.е. $\frac{\partial f_\omega}{\partial \omega} = 0$ и

$$\alpha = f_\omega + \mu_k \Gamma_k. \quad (2)$$

Для жидкости соотношение (2) всегда выполняется, так как, благодаря высокой подвижности частиц, образующаяся поверхность всегда идентична первоначальной. В однокомпонентной системе для эквимолярной поверхности раздела, на которой автоадсорбция $\Gamma = 0$, $\alpha = f_\omega$. В этом случае поверхностное натяжение, названное Гиббсом первым поверхностным натяжением, численно равно свободной поверхностной энергии. Это первое поверхностное натяжение по Гиббсу обычно обозначается через σ .

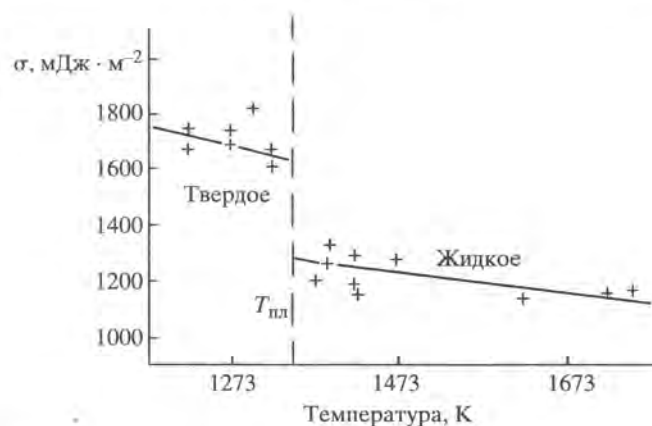
Если новая поверхность образуется растяжением имеющейся поверхности, когда образующаяся новая поверхность деформирована, $\frac{\partial f_\omega}{\partial \omega} \neq 0$ и $\alpha \neq f_\omega$. Для однокомпонентной системы в отсутствие автоадсорбции формула (1) имеет вид

$$\alpha = f_\omega + \omega \frac{\partial f_\omega}{\partial \omega}. \quad (3)$$

Здесь поверхностное натяжение, названное Гиббсом вторым поверхностным натяжением, может значительно отличаться от свободной поверхностной энергии. Для ионных кристаллов, например щелочно-галлоидных, значение α может быть

Таблица 1. Поверхностная энергия металлов в твердом и жидком состояниях (мДж · м⁻²)

Me	$\bar{\sigma}_T$ при $T_{пл}$	Лит-ра	Реком. значения, $\bar{\sigma}_T$		Реком. значения, $\bar{\sigma}_ж$ при $T_{пл}$				Настоящая работа			$\bar{\sigma}_{ж}^*$ [3, 4]	$\bar{\sigma}_{ж}/\bar{\sigma}_T$
			[8], 1983	[9], 2001	[5], 1981	[6], 1993	[7], 1994	[9], 2001	$\bar{\sigma}_T$	$\bar{\sigma}_{ж}^*$	$\bar{\sigma}_T/\bar{\sigma}_{ж}^*$		
Bi	500	[9]	501	500	375	389	390	390	500	390	1.28	474	1.05
Ga	767	[10]	767	766	714	724	715	714	766	718	1.07	860	0.89
In	631	[9]	633	631	565	561	556	565	632	568	1.11	701	0.90
Sn	673	[8]	673	671	544	586	580	544	672	571	1.18	645	1.04
Tl	555	[9]	562	555	458	465	462	458	558	461	1.21	565	0.99
Pb	557	[9]	560	557	455	471	470	470	580	452	1.20	536	1.08



Температурная зависимость поверхностной энергии меди [13].

в 5–10 раз больше величины f_w . Второе поверхностное натяжение обычно обозначается через α .

Известно, что многие структурно-чувствительные теплофизические свойства металлов испытывают скачкообразные изменения при переходе из твердого состояния в жидкое, например плотность, электросопротивление и др.

На рисунке показана температурная зависимость ПЭ $\sigma(T)$ чистой меди [13], из которого следует, что ПЭ меди в твердой фазе на ~20% превышает ПЭ меди в жидком состоянии. В [11] показано, что для чистых металлов ПЭ в твердой фазе также больше, чем в жидком состоянии (табл. 2).

Отметим, что и для бинарных сплавов сохраняется отмеченная выше закономерность: ПН металлических сплавов при переходе из твердого состояния в жидкое также изменяется. Например, в случае металлических растворов In–Pb и Sn–Pb [14] во всем концентрационном интервале имеет место неравенство $\sigma_T(x) > \sigma_{ж}(x)$.

Полученные в [15] результаты измерения ПЭ и ПН многокомпонентной конструкционной стали X18H10T в твердом и жидком состояниях показаны

Таблица 2. Поверхностные энергии легкоплавких металлов (мДж · м⁻²) в твердой и жидкой фазах вблизи температуры плавления [11]

Металл	Поверхностная энергия	
	твердое	жидкое
Индий	631	565
Олово	671	544
Свинец	557	470
Таллий	555	458
Висмут	500	390

ли, что ПЭ стали в твердом состоянии превышает ПН в жидкой фазе на 13%.

В литературе имеются полуэмпирические и достаточно строгие термодинамические соотношения между ПЭ металлов в твердом (σ_t) и жидком (σ_j) состояниях, установленные в работах Дж. Тейлора, Л. Щербакова, С. Задумкина, Т. Горещки и др. В частности, в работах Л. Щербакова [16] получено соотношение, связывающее удельные свободные поверхностные энергии металла σ_t и его расплава σ_j :

$$\sigma_t = \sigma_j (\rho_t / \rho_j)^{2/3} L_t / L_j, \quad (4)$$

в котором ρ_t и ρ_j – плотности кристалла и его расплава, L_t и L_j – соответственно их теплоты сублимации и испарения.

Расчеты по (4) показывают, что при затвердевании металлов поверхностная энергия повышается скачкообразно, так что $\sigma_t \approx 1.07\sigma_j$.

Уравнение (4) является достаточно строгим термодинамическим соотношением, позволяющим производить оценку ПЭ твердых тел на основе доступных для измерения экспериментальных данных.

Исходя из концепции распределения энергии по связям ближайших соседей, С.Н. Задумкиным в [17] было получено соотношение

$$\sigma_t = \sigma_j (1 - \xi + \sqrt{\eta - 2\xi})^2, \quad (5)$$

в котором $\eta = \sigma_{тж} / \sigma_j$, $\sigma_{тж}$ – межфазная энергия границы раздела твердая фаза – расплав, $\xi = Q_{пл} / 2L_j \exp(Q_{пл} / 3kT)$, где $Q_{пл}$ и L_j – соответственно теплоты плавления и испарения металлов.

Поскольку для большинства металлов $Q_{пл} / 2L_j \approx 0.04$, $Q_{пл} / 3kT = 0.4-0.5$ и $\eta = 0.05 \div 0.1$, подставляя соответствующие значения величин, входящих в соотношение (5), для металлов получено соотношение между σ_t и σ_j : $\sigma_t \approx 1.15 \sigma_j$.

Для установления связи между ПЭ металлов в твердой и жидкой фазах при температуре плавления Т. Горещки исходит из вакансионного механизма плавления [18]. Он показал, что отношение σ_t / σ_j является практически постоянной величиной для всех металлов, имеющих одинаковую структуру в твердом состоянии при температурах немного ниже точки плавления: для металлов с ОЦК-структурой $\sigma_t = 1.20 \sigma_j$, а для металлов 1А- и 3А-групп $\sigma_t = 1.18 \sigma_j$, что находится в согласии с результатами [16–18].

Таким образом, согласно рассмотренным экспериментальным и теоретическим оценкам

отношения σ_t / σ_j поверхностная энергия жидких металлов должна возрасти при кристаллизации в среднем на 20%, т.е. $\sigma_t = 1.2 \sigma_j$.

Но, как видно из табл. 1, ПЭ галлия, индия и других легкоплавких металлов в жидком состоянии, полученные с использованием современных методов контроля поверхности [3, 4], существенно превысили значение ПЭ в твердом состоянии. Например, для жидкого индия ПЭ составила $701 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$ [3], тогда как в твердой фазе она равна всего $633 \pm 4 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$ [11]. При этом следует подчеркнуть, что ПЭ индия была определена наиболее надежным из имеющихся к настоящему времени методов измерения ПЭ металлов в твердом состоянии – компенсационным методом “нулевой” ползучести, обеспечивающим погрешность определения ПЭ, не превышающей 2% при 95%-ной надежности [8–11], т.е. не более, чем погрешность измерения ПН металлов в жидком состоянии. Таким образом, результаты определения ПЭ жидкого индия в [3, 4] не только не меньше, а наоборот, существенно (на 20%) превышают ПЭ индия в твердом состоянии, что противоречит изложенному выше. Это же относится к Ga и Tl. В то же время данные ПЭ “классических” исследований металлов из табл. 1 удовлетворяют неравенству $\sigma_t > \sigma_j$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что повышенные значения ПН ряда жидких металлов (In, Ga, Tl и др.) не согласуются с данными большинства экспериментальных исследований ПН и противоречат достаточно строгим экспериментальным результатам и термодинамическим соотношениям между поверхностными энергиями металлов в твердом и жидком состояниях, поэтому критерием для оценки достоверности экспериментальных данных о ПН жидких металлов может служить соотношение $\bar{\sigma}_t > \bar{\sigma}_j$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нижненко В.И. Адгезия, смачивание и поверхностные свойства расплавов и твердых тел. Киев: Наук. думка, 1986. Вып. 16. С. 3.
2. Alchagirov B.B. // High Temperature Capillarity (HTC – 2007). V International Conference. Abstracts. Alicante, Spain. March 21–24, 2007. P. 108.
3. Аихотов О.Г., Здравомыслов М.В., Плющенко Р.В. и др. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 1. С. 129.

4. *Аишхотов О.Г., Аишхотов А.О.* // Расплавы. 2008. № 1. С. 22.
5. *Нижненко В.И., Флока Л.И.* Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов: Справочник. М.: Металлургия, 1981. 208 с.
6. *Keene B.J.* // *Int. Mater. Rev.* 1993. V. 38. № 4. P. 157.
7. *Попель С.И.* Поверхностные явления в расплавах. М.: Металлургия, 1994. 432 с.
8. *Kutikov V.K., Khokonov Kh.B.* // *J. Appl. Phys.* 1983. V. 54. № 3. P. 1346.
9. *Alchagirov A.B., Alchagirov B.B., Taova T.M., Khokonov Kh.B.* // *Transactions of JWRI, Osaka University, Osaka, Japan, v. 30, Special Issue, 2001.* P. 287.
10. *Шебзухова И.Г., Хоконов Х.Б., Задумкин С.Н.* // ФММ. 1972. Т. 33. Вып. 5. С. 1112.
11. *Хоконов Х.Б.* // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах / Под ред. акад. В.Н. Ерёменко. Кишинев: Штиинца, 1974. С. 190.
12. *Задумкин С.Н., Хоконов Х.Б.* Физика межфазных явлений: Учеб. пособие. Ч. 1. Нальчик: Изд-во КБГУ, 1978. 74 с.
13. *Flint O.* // *J. Nucl. Mater.* 1965. V. 16. P. 233.
14. *Хоконов Х.Б., Задумкин С.Н., Коков Х.Н.* // Поверхностные явления в полупроводниках. Науч. труды. № 89. М.: Металлургия, 1976. С. 24.
15. *Кумыков В.К., Гукетлов Х.М.* // Изв. вузов. Чер. металлургия. 2004. № 3. С. 43.
16. *Щербаков Л.М.* // Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии. Киев: Изд-во АН УССР, 1963. С. 43.
17. *Задумкин С.Н., Карашаев А.А.* // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Нальчик: Кав.-Балк. книж. изд-во, 1965. С. 85.
18. *Gorecki T.* // *Z. Metal.* 1979. № 2. P. 121.

УДК 532.612:546.682.121

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ИНДИЯ: ИЗМЕРЕНИЕ МЕТОДАМИ БОЛЬШОЙ КАПЛИ И МАКСИМАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ В КАПЛЕ

© 2012 г. Б. Б. Алчагиров¹, Р. Х. Дадашев², Ф. Ф. Дышекова¹, Д. З. Элимханов²

E-mail: alchg@kbsu.ru

Приведены оригинальные данные по температурной зависимости поверхностного натяжения индия, полученные авторами методами большой лежащей капли и максимального давления в капле. Основное внимание уделено анализу возможных причин различия полученных экспериментальных данных поверхностного натяжения чистого индия.

Получение прецизионных экспериментальных данных о поверхностном натяжении (ПН) чистого индия имеет принципиальное значение для полупроводниковой техники и технологии, а также для развития теории жидкого состояния [1]. Разброс литературных данных по величине ПН индия в жидком состоянии составляет около $190 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$, а для температурного коэффициента ПН $d\sigma/dT$ он составляет от -0.13 до $-0.40 \text{ мН} \cdot (\text{м} \cdot \text{К})^{-1}$.

В работе рассматриваются данные по температурной зависимости ПН $\sigma(T)$ индия, полученные авторами двумя независимыми методами: методами большой лежащей капли (БК) и максимального давления в капле (МДК) [2, 3].

При определении ПН индия первым методом исследуемая капля располагалась на кварцевой подложке в форме чашечки с круговым, заправленным на “нож” верхним срезом так, чтобы лежащая в ней капля имела строго осесимметричную форму [2].

Для измерения поверхностного натяжения методом МДК использованы “гравитационные” приборы [4, 5]. Преимущества использования этих приборов таковы: чистота проведения опытов, возможность многократного повторения измерений в идентичных условиях, а главное – определять ПН в сверхвысоком статическом вакууме, т.е. в условиях термодинамического равновесия исследуемой поверхности жидкого металла со своим насыщенным паром.

При определении ПН использованы образцы с содержанием не менее 99.999 вес. % индия. В состав основных примесей индия входили Ti ($5 \cdot 10^{-4} \%$), Zn ($10^{-4} \%$), Pb ($10^{-4} \%$) и Sn ($10^{-4} \%$). Процедура подготовки прибора и металла к измерениям в обоих методах была одинаковой, что во многом определяет надежность и сравнимость получаемых результатов. Она описана в [4]. Измерение температурной зависимости ПН осуществлялось в интервале от температуры плавления индия до 750 К. Максимальная погрешность измерения ПН составила $\sim 1\%$. Заметим, что погрешность определения температурного коэффициента ПН почти на порядок больше погрешности измерения ПН [6, 7].

Обработка полученных данных методом наименьших квадратов (рисунок) показала, что температурные зависимости ПН индия, измеренные методами БК и МДК, описываются соответственно уравнениями

$$\sigma(T) = 567.9 - 0.0692 (T - 443),$$

$$\sigma(T) = (558 \pm 3) - (0.079 \pm 0.008) (T - 425).$$

Анализ полученных данных показывает, что $\sigma(T)$ индия, измеренное методом МДК, меньше на $10 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$, чем по методу БК, т.е. $\Delta\sigma$ в 2 раза “выходит” за пределы ошибки измерения ПН. На наш взгляд, такие расхождения результатов измерения ПН двумя методами могут быть обусловлены следующими причинами.

При измерениях $\sigma(T)$ методом МДК расчеты проводятся по формуле Кантора [8], при выводе которой сделан ряд допущений.

¹ Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х.М. Бербекова, Нальчик.

² Академия наук Чеченской Республики, Грозный.

1. Радиус капли считается равным внутреннему радиусу капилляра. Но практика свидетельствует, что радиус капли на срезе капилляра в момент достижения максимального давления в ней несколько больше радиуса капилляра [4], что может привести к меньшим значениям ПН.

2. Срез капилляра, на котором формируется капля в методе МДК, в действительности имеет небольшие сколы и эллиптичность. Для расчетов берется среднее значение радиуса. Очевидно, что капля будет формироваться не по "среднему" значению радиуса, что также приводит к занижению значения ПН.

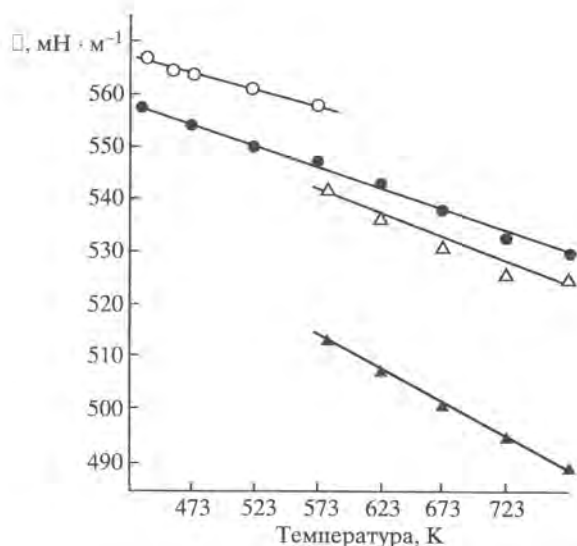
3. Предполагается, что при расчетах пренебрегают лапласовским давлением в манометрическом баллоне измерительной ячейки. Но на практике в целях экономии жидких металлов-образцов обычно используются стеклянные трубки диаметром не более 0.03–0.04 м [4]. Этот фактор также приводит к занижению измеряемой величины ПН жидкого металла.

4. Поверхностно-активные примеси в исследуемых образцах понижают ПН, в то время как инертные не оказывают столь заметного влияния на величину ПН [10]. В [11] и ряде других работ показано, при изучении $\sigma(T)$ металлов различной степени чистоты наличие примесей в них действительно приводит к понижению ПН и его температурного коэффициента $d\sigma/dT$, но в целом полимеры $\sigma(T)$ остаются линейными. Авторы [11] пришли к выводу, что при объемном содержании примесей в металлах менее 10^{-4} ат.% они практически перестают влиять на величину ПН, а основным источником загрязнений поверхностей становится газовая среда.

5. Любые вибрации рабочего капилляра приводят к преждевременному срыву капли или газового пузырька до достижения максимального давления в них, что всегда приводит к уменьшению измеряемого значения ПН.

6. В [4] показано, что случайные ошибки измерения ПН методом МДК распределяются по нормальному закону. Вычисления предельной суммарной погрешности измерения ПН показывают, что коэффициент вариации ПН при доверительной вероятности 0.95 составляет 0.8%.

В литературе имеются работы, в которых ПН чистых металлов также определялись независимыми методами [9]. В [9] $\sigma(T)$ индия (99.99%) также была определена методами максимального давления в газовом пузырьке и большой лежащей капли. В обоих случаях получены линейные температурные зависимости ПН, но абсолютные величины ПН и



Температурные зависимости поверхностного натяжения индия, полученные методами ○ — большой капли, настоящая работа; ● — максимального давления в капле, настоящая работа; △ — большой капли [9]; ▲ — максимального давления в газовом пузырьке [9].

его температурные коэффициенты оказались неодинаковыми: $\sigma(T) = 558 - 0.11(T - T_{пл})$ — методом большой капли; $\sigma(T) = 533 - 0.13(T - T_{пл})$ — методом максимального давления в пузырьке. Как видно на рисунке, ПН индия, измеренное методом БК, превышает на $25 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$ поверхностное натяжение, определенное методом МДК, что качественно согласуется с данными настоящей работы. Заметим также, что ПН жидкого олова [12] в зависимости от метода измерения также оказались разными: $\sigma(T) = 561 - 0.13(T - T_{пл})$ — методом большой лежащей капли; $\sigma(T) = 551 - 0.17(T - T_{пл})$ — методом максимального давления в газовом пузырьке.

Таким образом, из анализа собственных и литературных данных по температурной зависимости ПН индия следует, что значения ПН, полученные методом большой капли, на 3–4% превышают значения ПН, измеренные методом максимального давления в капле (пузырьке). В работе отмечены возможные причины получения более низких значений ПН, измеренные методом МДК, чем методом большой капли.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яценко С.П. Индий. Свойства и применение. М.: Наука, 1987. 256 с.
2. Русанов А.И., Прохоров В.А. Межфазная тензиометрия. СПб.: Химия, 1994. 400 с.
3. Алчагиров Б.Б., Дадашев Р.Х. Метод большой капли для определения плотности и поверхностного

- натяжения металлов и сплавов. Нальчик: Изд-во КБГУ, 2000. 94 с.
4. *Дадашев Р.Х.* Термодинамика поверхностных явлений. М.: Физматлит, 2007. 278 с.
 5. *Алчагиров Б.Б., Карамурзов Б.С., Таова Т.М., Хоконов Х.Б.* Плотность и поверхностные свойства щелочных металлов и легкоплавких металлов и сплавов (Научное издание). Нальчик: Изд-во КБГУ, 2011. 214 с.
 6. *Goutmiri L., Joud J.C.* // Acta metall. 1982. V. 30. № 7. P. 1397.
 7. *Иващенко Ю.Н., Еременко В.Н.* Основы прецизионного измерения поверхностной энергии металлов по методу лежащей капли. Киев: Наук. думка, 1972. 232 с.
 8. *Семенченко В.К.* Поверхностные явления в металлах и сплавах. М.: Гостехиздат, 1957. 491 с.
 9. *Lang G., Laly P., Joud J., Desre P.* // Z. Metallk. 1977. V. 68. № 2. S. 113.
 10. *Попель С.И.* Поверхностные явления в расплавах. М.: Металлургия, 1994. 440 с.
 11. *Fima P., Nowak R., Sobczak N.* // J. Mater. Sci. 2010. Special Issue. 8. V. 45. P. 2009.
 12. *Lang G.* // Aluminium (BDR). 1974. V. 50. № 11. P. 731.

УДК 537.533.2;541.122;541.545;546.31;546.3-19

ПРИБОР ДЛЯ СОВМЕСТНОГО ИЗМЕРЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ И РАБОТЫ ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНА ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ С УЧАСТИЕМ КОМПОНЕНТОВ С ВЫСОКОЙ УПРУГОСТЬЮ ПАРА

© 2012 г. Б. Б. Алчагиров¹, Л. Х. Афаунова¹, В. Г. Горчханов², Р. Х. Дадашев²,
Ф. Ф. Дышекова¹, Т. М. Таова¹

E-mail: alchg@kbsu.ru

Разработан и испытан цельнопаянный комбинированный прибор, позволяющий совместно определять поверхностное натяжение и работу выхода электрона жидкометаллических систем с участием компонентов с высокой упругостью собственного насыщенного пара в условиях высокого статического вакуума. В новом приборе исключена возможность свободного массопереноса активного компонента через паровую фазу и гарантировано постоянство составов каждого из исследуемых сплавов. Изучение поверхностного натяжения и работы выхода электрона с использованием нового прибора показало высокую надежность и точность получаемых результатов.

В литературе известны комбинированные приборы и устройства для совместного определения поверхностного натяжения (ПН) и работы выхода электрона (РВЭ) металлов и их бинарных и многокомпонентных сплавов, которые нашли широкое применение в научно-исследовательской практике [1–4]. Но они пригодны лишь для измерения ПН и РВЭ жидкометаллических систем с участием компонентов, обладающих малой упругостью собственного насыщенного пара, так как находящиеся в них образцы жидкометаллических расплавов имеют широкие открытые поверхности, что может привести к интенсивному их испарению и изменению составов исследуемых сплавов. Более того, в существующих приборах не исключена возможность запыления электродов измерительного отсека прибора, что значительно ограничивает верхний температурный диапазон измерений РВЭ из-за возрастающей при этом интенсивности воздействия паров летучего компонента на внутренние стенки прибора, приводящие к неконтролируемым “утечкам” эмиссионных токов, по которым и рассчитывается работа выхода электрона и т.д.

В работе ставится задача создания прибора, позволяющего совместно изучать ПН и РВЭ жид-

кометаллических систем с участием компонента с высокой упругостью собственного насыщенного пара путем недопущения свободного массопереноса компонентов через паровую фазу и, следовательно, самопроизвольного изменения составов исследуемых сплавов в процессе их гомогенизации и длительных измерений.

Сконструированный, изготовленный и опробованный нами прибор схематически показан на рис. 1. Он состоит из основного резервуара 1, в который через коммуникационную трубку 2 подается жидкий нелетучий компонент-основа (растворитель) известной массы M_A из верхнего кварцевого бункера (не показан на рис. 1). В корпус резервуара 1 впаиваны две соосные плоскопараллельные оптические окна 3 для освещения и фотографирования профиля большой капли сплава-образца 4, которая также находится на одной оптической оси с окошками. Поскольку форма капли должна представлять собой строго осесимметричную фигуру вращения относительно направления силы тяжести [5], она формируется в специальной чашке-подложке 5 со строго круговым срезом верхних кромок.

Нижняя часть резервуара 1 служит в качестве смесителя для приготавливаемых сплавов 6 и их гомогенизации, а верхняя его половина, заканчивающаяся плоским кварцевым окном 7, представляет собой измерительный отсек прибора, внутри

¹ Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х.М. Бербекова, Нальчик.

² Академия наук Чеченской Республики, Грозный.

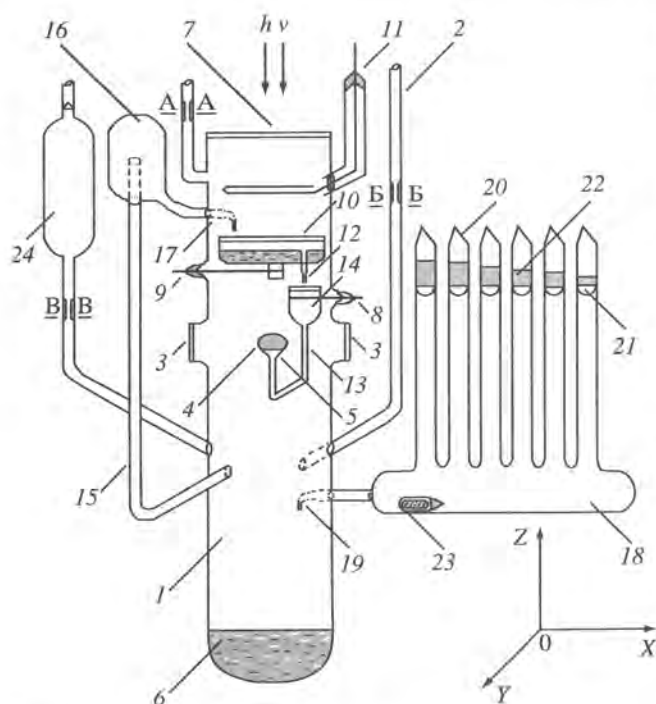


Рис. 1. Прибор для совместного измерения поверхностного натяжения и работы выхода электрона жидкометаллических сплавов и возникающих из них твердых фаз с участием компонентов с повышенной упругостью собственного насыщенного пара: 1 – резервуар-смеситель для компонента – основы А и сплавов; 2 – коммуникационная трубка для подачи компонента А в резервуар 1 из верхнего бункера (не показан на рис.), напаянного выше сужения Б-Б; 3 – оптические окна для освещения и фотографирования профилей образцов-капель; 4 – большая капля исследуемого металла или сплава; 5 – чашечка-подложка; 6 – исследуемый металл; 7 – кварцевое окно; 8 и 9 – молибденовые стержни; 10 – плоская чашка-подложка; 11 – анод; 12 – капилляр; 13 – U-образная трубка с приемной чашечкой-бункером; 14, 15 – коммуникационная трубка; 16 – “вентильная” емкость; 17 – каплеуловитель для подачи сплавов из резервуара 1 в плоскую чашку 10; 18 – “гребенка” с капилляром 19 и вакуумированными ампулами 20 с расположенными в них дозированными по весу навесками компонента-добавки с повышенной упругостью собственного насыщенного пара; 21 – стеклянные полусферические перегородки; 22 – дозированные навески компонента-добавки; 23 – заостренный металлический боек в стеклянной “рубашке” для вскрытия ампул; 24 – разгрузочная емкость для отпайки и хранения отработанных сплавов после завершения эксперимента.

которого с помощью молибденовых стержней 8 и 9 жестко закреплены чашки-подложки 5 и 10 для заполнения их исследуемыми жидкометаллическими образцами. Над плоской чашкой 10 расположен анод 11 – коллектор фотоэмиссионных токов. Чашка-подложка 10, электрический вакуумный ввод которой осуществлен молибденовым стержнем 9, ввинченным в нижний выступ подложки 10, представляет собой фотокатод. С помощью резьбового соединения в дно чашки – катода 10,

рядом с краем бортика его, введен вертикально ориентированный капилляр 12 таким образом, чтобы его верхний конец выступал над плоским дном чашки 10 на 3–4 мм. Нижний конец капилляра 12 находится над правым концом U-образной трубки 13, оканчивающейся приемной чашечкой-бункером 14.

Коммуникационная трубка 15, вентильная емкость 16 и каплеуловитель 17 предназначены для подачи жидких металлов или сплавов 6 в верхнюю часть измерительной ячейки для последующего заполнения ими подложек 10 и 5. К резервуару 1 вакуумно-плотно присоединена “гребенка” 18 с каплеуловителем 19, а также предварительно вакуумированные ампулы 20 с расположенными внутри них дозированными навесками 22 второго компонента M_B (с повышенной упругостью насыщенного пара), блокированные полусферическими стеклянными перегородками 21. Внутри трубы 18 с ампулами 20 предварительно заложен заостренный металлический боек 23 для вскрытия в нужный момент времени ампул с металлами-добавками M_B .

Прибор снабжен также “разгрузочной” ампулой 24, предназначенной для отпайки отработанных высокоактивных сплавов, например с участием щелочных металлов, самовоспламеняющихся при контакте с атмосферным воздухом.

Прибор работает следующим образом. Для определения ПН и РВЭ чистого металла M_A , находящегося в емкости 1, прибор наклоняют вокруг оси OX “к себе” на угол 90° . При этом жидкий металл по коммуникационной трубке 15 отводится в вентильную емкость 16. При возвращении прибора в исходное положение металл стекает частично в чашку-катод 10, а его излишек – через капилляр 12 в приемный бункер 14 U-образной трубки 13. При этом в чашке-подложке 10 остается часть жидкого металла M_A с широкой плоской поверхностью, а на подложке 5 формируется большая капля 4. После установления равновесной формы капли проводится ее фотографирование через оптические окна 3, а по результатам обмера фотографии капли рассчитывается поверхностное натяжение металла известным методом большой капли [6, 7].

Для определения РВЭ плоская поверхность исследуемого металла M_A , оставшегося в чашке-подложке 10, сверху облучается через окошко 7 монохроматическими пучками света, т.е. снимается спектральная зависимость фототоков и по известному методу Фаулера определяется работа выхода электрона [8, 9]. После завершения измерения ПН и РВЭ в необходимом температурном

диапазоне путем наклона прибора вокруг оси OX на угол 90° за плоскость чертежа и обратным возвращением в исходное положение металл M_A полностью переводится из подложки в нижнюю часть бункера 1. В зависимости от плана эксперимента указанную процедуру по измерению ПН и РВЭ можно повторить желаемое число раз с данным металлом.

Для изучения ПН и РВЭ бинарной системы необходимо приготовить сплавы. Эта процедура сводится к последовательному добавлению отдельных порций-навесок второго компонента известной массы M_B (которые были определены предварительно с большой точностью) к металлу M_A , находящемуся в нижней части измерительного отсека 1.

Для этого разрушением с помощью бойка 23 стеклянной перегородки вскрывается одна из ампул, содержимое которой через капельницу 19 соответствующим поворотом прибора в плоскости чертежа переливается в основной резервуар 1. Образованный таким образом первый сплав подвергается гомогенизации в течение нескольких часов, т.е. до полного завершения возможных структурно-фазовых превращений в приготовленном сплаве.

Измерения ПН и РВЭ первого сплава производятся точно так же, как это описано выше для чистого компонента M_A . После окончательного завершения измерений ПН и РВЭ, т.е. вскрытия и использования всех ампул, накопившийся в резервуаре 1 сплав 6 поворотом прибора против хода стрелки часов вокруг оси OY на угол, несколько превышающий 90 градусов, переливается в разгрузочную ампулу 24. Последняя отпаивается от прибора по сужению В-В для хранения или дальнейшего использования, например, при изучении тройных систем. В частности, для этого достаточно вначале бункер 1 заправить бинарным сплавом известной концентрации, а ампулы – навесками третьего компонента с известными массами M_B . Добавляя к двойным сплавам $M_A + M_B$ известное количество третьего компонента M_B , в резервуаре 1 получаем тройные растворы, для которых определяем ПН и РВЭ точно так же, как и в случае бинарных сплавов.

Используя описанный прибор, авторы изучили ПН и РВЭ растворов системы натрий–цезий, в которой цезий имеет повышенную упругость собственных насыщенных паров в сравнении с натрием [10].

Результаты измерений температурных и концентрационных зависимостей $\sigma(T, X)$ поверхностного натяжения ПН натрия, цезия и ряда сплавов

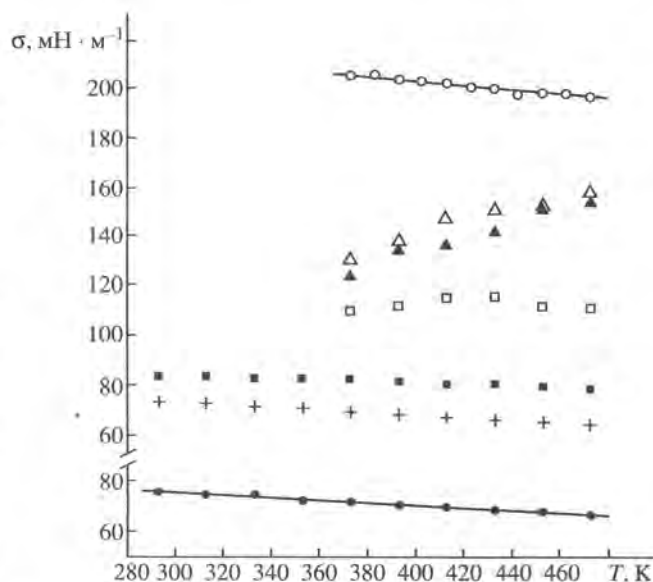


Рис. 2. Температурные зависимости поверхностного натяжения натрия, цезия и некоторых сплавов системы Na–Cs в жидком состоянии: ○ – чистый Na; ● – чистый Cs; Δ – 0,46 ат. % Cs в Na; ▲ – 1,07 ат. % Cs в Na; □ – 6,10 ат. % Cs в Na; ■ – 49,5 ат. % Cs в Na; + – 84,5 ат. % Cs в Na.

системы Na–Cs, проведенных на образцах высокой чистоты, с погрешностью около 1% графически показаны на рис. 2. Из них следует, что $\sigma(T)$ чистых компонентов Na и K находятся в хорошем согласии с наиболее надежными рекомендуемыми литературными данными [11–14], а высокая поверхностная активность цезия в сплавах с натрием, обнаруженная в эксперименте с использованием предлагаемого прибора, находятся в согласии с основными критериями поверхностной активности компонентов в бинарных жидкометаллических системах [15].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хоконов Х.Б., Алчагиров Б.Б., Задумкин С.Н. // Заб. вод. лабор. 1974. № 5. С. 558.
2. Ибрагимов Х.И., Саввин В.С. Методы исследования и свойства границ раздела контактирующих фаз. Киев: Наук. думка, 1977. С. 40.
3. Дадашев Р.Х. Термодинамика поверхностных явлений. М.: Физматлит, 2007. 278 с.
4. Алчагиров Б.Б., Архестов Р.Х. // Вестн. КБГУ. Сер. Физические науки. 1999. Вып. 3. С. 8.
5. Прохоров В.А., Русанов А.И. "Физическая химия. Современные проблемы": Ежегодник / Под ред. акад. Я.М. Колотыркина. М.: Химия, 1988. 248 с.
6. Иващенко Ю.Н., Богатыренко Б.Б., Еременко В.Н. // Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии / Под ред.

- акад. В.Н. Ерёменко. Киев: Изд-во АН УССР, 1963. С. 391.
7. Алчагиров Б.Б., Дадашев Р.Х. Метод большой капли для определения плотности и поверхностного натяжения металлов и сплавов. Нальчик: Изд-во КБГУ, 2000. 94 с.
 8. Алчагиров Б.Б., Карамурзов Б.С., Хоконов Х.Б. Современные методы исследования поверхности. Нальчик: Изд-во КБГУ, 1987. 131 с.
 9. Ибрагимов Х.И., Корольков В.А. Работа выхода электрона в физико-химических исследованиях. М.: Интермет Инжиниринг, 2002. 526 с.
 10. Дриц М.Е., Зусман Л.Л. Сплавы щелочных и щелочноземельных металлов. Справочное издание. М.: Металлургия, 1986. 248 с.
 11. Alchagirov A.B., Alchagirov B.B., Taova T.M., Khokonov Kh.B. // Trans. JWRI (Joining and Welding Research Institute), Osaka University. Osaka, Japan. 2001. V. 30, Special Issue. P. 287.
 12. Keene B.J. // Int. Mater. Rev. 1993. V. 38. № 4. P. 157.
 13. Handbook of Thermodynamic and Transport Properties of Alkali Metals / Ed. Oshe R.W. Oxford. UK: Blackwell Sci. Publ. Ltd., 1985. 987 p.
 14. Понель С.И. Поверхностные явления в расплавах. М.: Металлургия, 1994. 440 с.
 15. Alchagirov A.B., Alchagirov B.B., Taova T.M., Khokonov Kh.B. // Trans. JWRI (Joining and Welding Research Institute), Osaka University. Osaka, Japan. 2001. V. 30. Special Issue. P. 317.

THE INSTRUMENT FOR JOINT MEASUREMENT OF SURFACE TENSION AND THE ELECTRONIC WORK FUNCTION IN THE LIQUID METAL SYSTEMS WITH PARTICIPATION OF COMPONENTS WITH HIGH VAPOR PRESSURE

**B. B. Alchagirov, L. Kh. Afaunova, V. G. Gorchkhanov, R. Kh. Dadashev,
F. F. Dysheкова, T. M. Taova**

Developed and tested a combined device allowing jointly determine the surface tension and the electronic work function of liquid metal systems with participation of components with a high elasticity of its own vapor under high static vacuum. In the new device it is excluded the possibility of free mass transfer of the active component through the vapor phase and guaranteed consistency of each of the compositions of the alloys.

УДК 541.18

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ ХЛОРИДА НАТРИЯ НА ТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОВЕДЕНИЕ МЕЖФАЗНОГО НАТЯЖЕНИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА – Н-ГЕКСАН

© 2012 г. Г. М. Атаев

Учреждение Российской академии наук
ФГБУН Институт физики Дагестанского НЦ РАН, Махачкала
E-mail: ataev@mail.ru

Рассмотрено влияние примеси хлорида натрия на температурное поведение межфазного натяжения в смеси вода – н-гексан. Измерения проводились при температурах от комнатной до 370 К и при четырех различных концентрациях примеси. Установлено, что данная примесь не приводит к качественному изменению температурного поведения смеси, но вызывает небольшое изменение количественной величины межфазного натяжения, которое растет с увеличением концентрации примеси.

В нашей предыдущей работе [1] рассматривалось влияние поверхностно-активных примесей на температурное поведение межфазного натяжения в системе вода – н-гексан. Было установлено, что наличие поверхностно-активной примеси вызывает существенное качественное изменение температурного поведения межфазного натяжения в области комнатных температур, и эта поправка может быть описана экспоненциальной законом.

При этом результаты эксперимента позволяют определить значение избыточного химического потенциала использованной примеси. В связи с этим представляло интерес исследовать влияние на температурное поведение межфазного натяжения примесей с отрицательной поверхностной адсорбцией. С этой целью нами была исследована температурная зависимость межфазного натяжения в системе н-гексан – вода с примесью

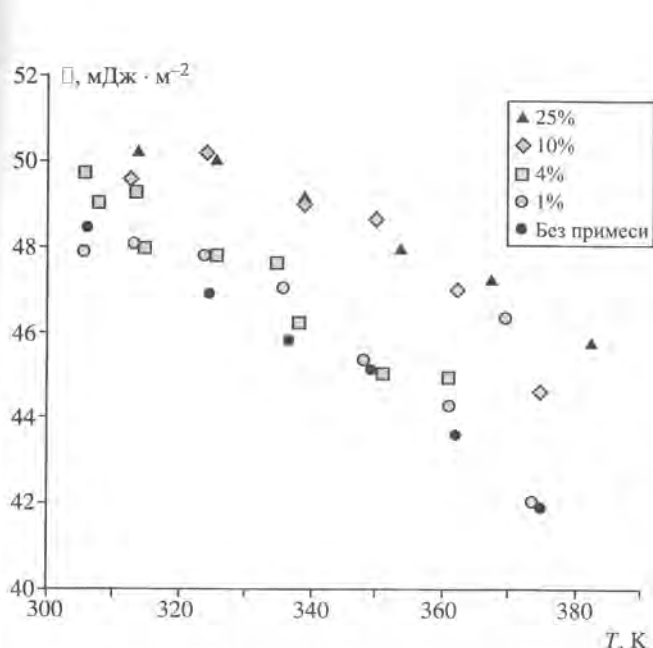


Рис. 1. Зависимость межфазного натяжения от температуры в смеси н-гексан (х.ч.) – бидистиллированная вода с примесью NaCl (ч.д.а.).

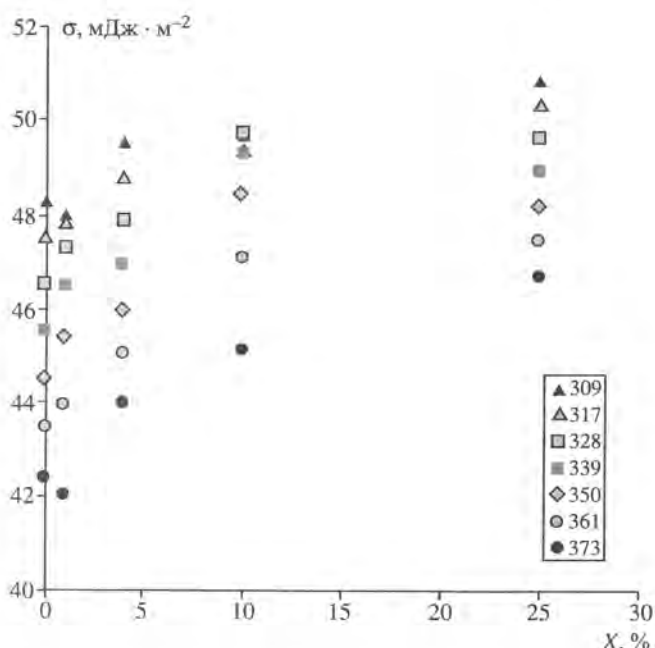


Рис. 2. Изотермы концентрационной зависимости межфазного натяжения (температуры указаны в градусах Кельвина).

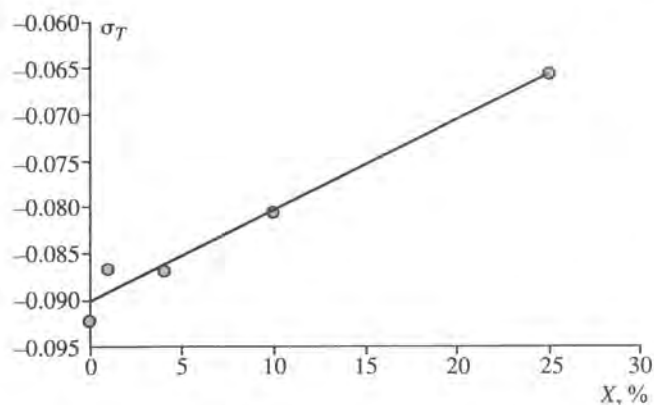


Рис. 3. Зависимость температурной производной межфазного натяжения от концентрации.

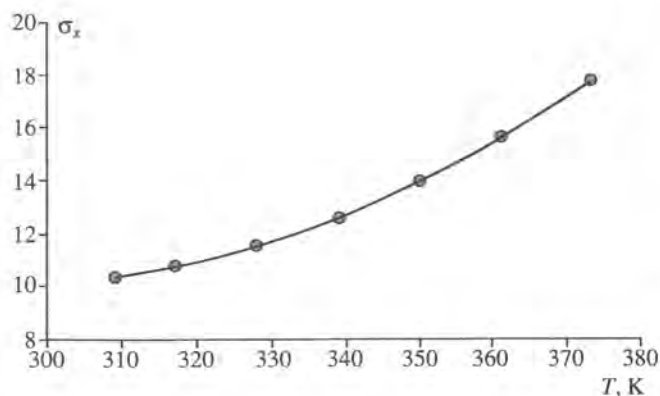


Рис. 4. Температурная зависимость производной межфазного натяжения по концентрации примеси.

хлорида натрия, поскольку неорганические соли являются одними из наиболее простых представителей веществ с отрицательной поверхностной адсорбцией; в пользу их выбора и то, что они химически устойчивы и легко доступны.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В работе использовались бидистиллированная вода, химически чистый н-гексан и хлорид натрия степени чистоты ч.д.а. Исследования проводились без примеси и при четырех различных концентрациях примеси (1; 4; 10 и 25% по массе). Эксперимент проводился методом лежащей капли путем достаточно длительного термостатирования при фиксированной температуре. Измерения проводились при постоянном объеме в диапазоне температур от комнатной до 370 К. Ошибка измерения капиллярной постоянной находилась в пределах 2% (за исключением небольших, около 10 К, интервалов температур, при которых контур капли нечеток вследствие близости к нулю разности показателей преломления обеих фаз). Значения межфазного натяжения рассчитывались в предположении, что взаимным растворением фаз можно пренебречь, и плотности контактирующих фаз в рассматриваемом диапазоне равны плотностям тех же самых веществ и растворов, не находящихся в контакте. Значения плотностей н-гексана и водных растворов NaCl были взяты из справочников [2, 3].

Результаты эксперимента приведены на рис. 1. Как видно отсюда, наличие солевой примеси в

воде, в отличие от поверхностно-активных примесей, не вызывает качественного изменения температурного поведения межфазного натяжения, но увеличивает его значения во всем исследованном температурном интервале, причем более высоким концентрациям соответствует большее увеличение межфазного натяжения. На рис. 2 приведены соответствующие концентрационные зависимости межфазного натяжения для семи различных изотерм (309, 317, 328, 339, 350, 361, 373 К).

На рис. 3 и 4 приведены производные межфазного натяжения по температуре и по концентрации соответственно. Эти производные могут быть описаны выражениями

$$\frac{d\sigma}{dT} = 0.902 - 0.001T,$$

$$\frac{d\sigma}{dx} = 90.1 - 0.567T + 0.001T^2,$$

где σ – межфазное натяжение, T – абсолютная температура, x – концентрация, выраженная в массовых долях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Атаев Г.М. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 3. С. 456.
2. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Физматгиз, 1963. С. 211.
3. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П. Свойства неорганических соединений. Л.: Химия, 1983. С. 350.

УДК 532.5.538:541.14

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕЖДУ МИКРОЧАСТИЦЕЙ ЦИНКА И ИНДИЕВОЙ МАТРИЦЕЙ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 150 °С

© 2012 г. С. Н. Ахкубекова¹, О. В. Гудиева², П. К. Коротков^{1,2},
М. З. Лайпанов³, В. А. Созаев^{1,2}, Г. М. Чигоев²

E-mail: sozaeff@mail.ru

В работе рассматривается кинетика формирования контактной прослойки между микрочастицами Zn, находящимися в индиевой матрице при 150 °С. Показано, что скорость образования промежуточного слоя составляет $\sim 0.49 \text{ мм} \cdot \text{ч}^{-1}$.

В связи с развитием нанотехнологий открываются возможности конструирования новых, высокодисперсных, наноструктурированных, наноконпозиционных припоев и систем металлизации керамик и полупроводников.

Применение для армирования припоев и систем металлизации микро- и нанокристаллических порошков тугоплавких металлов и их оксидов приводит к увеличению капиллярных сил, интенсификации массопереноса на межфазной границе припой – твердое тело, усилению эффектов смачивания, растворимости и т.д.

Подобную дисперсную среду создавали путем введения в припой системы Sn–Al порошков тугоплавких металлов, например Ni, размером 20–100 мкм, которые бы смачивались расплавами системы Sn–Al. Такой припой предложен нами в [1], который позволяет проводить лужение и пайку алюминия без флюса.

Если более легкоплавкая частица находится в более тугоплавкой матрице и при плавлении расширяется, то зажатая матрицей микро(нано)частица будет испытывать дополнительное давление, которое может привести к повышению температуры ее плавления [2]. В работе [3] П. Винблатт и сотрудники в рамках феноменологической модели рассмотрели размерную зависимость температуры плавления наночастиц свинца в алюминиевой матрице, где также учли

энергию напряжения ΔE . Температура плавления наночастиц $T(r)$:

$$\frac{T(t) - T_0}{T_0} = \frac{3(\sigma_L - \sigma_S)/r + \Delta E}{\rho L}, \quad (1)$$

где r – размер наночастицы, σ_L , σ_S – поверхностные натяжения жидкой и твердой наночастицы соответственно, ρ – плотность и L – скрытая теплота плавления, T_0 – температура плавления массивного образца.

Для свободной частицы $\Delta E = 0$, если же частица находится в матрице, то энергия напряжения может повлиять на температуру плавления. В [3] также показано, что плавление начинается в области ребер и углов наночастицы.

В последнее время выполнены и другие работы по оценке межфазной энергии и температуры плавления микро- и наночастиц, погруженных в более тугоплавкую матрицу. Попытка учета переходной зоны между наночастицей А и окружающей ее матрицей В при оценке межфазной энергии в рамках метода функционала электронной плотности предпринималась нами в работе [4], однако микроструктура переходной зоны не исследовалась.

В настоящей работе предпринимается попытка изучить процессы взаимодействия микрочастиц цинка с матрицей индия при 150 °С.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для изготовления исследуемого образца брался индий чистотой 99.999 мас.%, который раскатывался на вальцах в полосу $70 \times 15 \text{ мм}$ и толщиной 0.5 мм. Затем данная полоска разрезалась на две полоски размерами $35 \times 15 \text{ мм}$ и они обезжирива-

¹ ФГБОУ ВПО Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х.М. Бербекова, Нальчик.

² ФГБОУ ВПО Северо-Кавказский горно-металлургический институт (ГТИ), РСО-Алания, Владикавказ.

³ ФГБОУ ВПО Карачаево-Черкесский государственный университет.

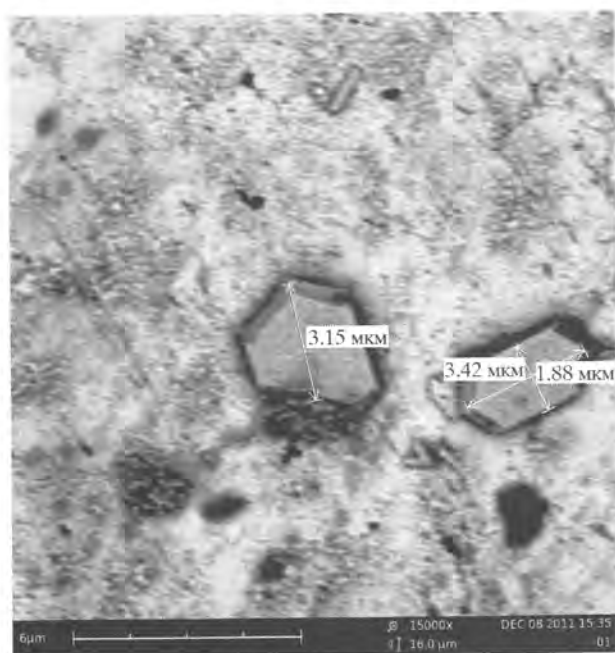


Рис. 1. Фотография частиц цинка, полученная с помощью электронного растрового микроскопа PHENOM, в индиевой матрице после травления образца в течение 60 с.

лись ацетоном. На одну из полос был нанесен порошок цинка (средний размер зерен составляет от 2 до 100 мкм), который равномерно распределялся по всей поверхности данной полоски. Затем полоска с нанесенным на ее поверхность порошком цинка накрывалась второй индиевой полоской, и полученную систему прокатывали несколько раз на вальцах, постепенно уменьшая зазор между валиками. В результате была получена спрессованная полоска системы In–Zn–In толщиной 0.2 мм. Затем образец вновь обезжиривался ацетоном. Для изучения морфологии поверхности полученной полоски вырезались образцы 2×1 см.

Образцы травилась в соляной кислоте в течение 1 минуты, после этого промывались в дистиллированной воде, сушились и далее изучались с использованием электронного микроскопа PHENOM (рис. 1).

Другой образец, не подвергавшийся травлению, выдерживался в течение 1 минуты при температуре 150°C в специальном термостате, наполненном кремнийорганическим маслом. После отжига образец обезжиривался, промывался и вновь изучалась микроструктура его поверхности.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

На рис. 1 показаны микрочастицы цинка (размерами от 2–3 мкм до 100 мкм), внедренные в матрицу индия до отжига и после выдержки в

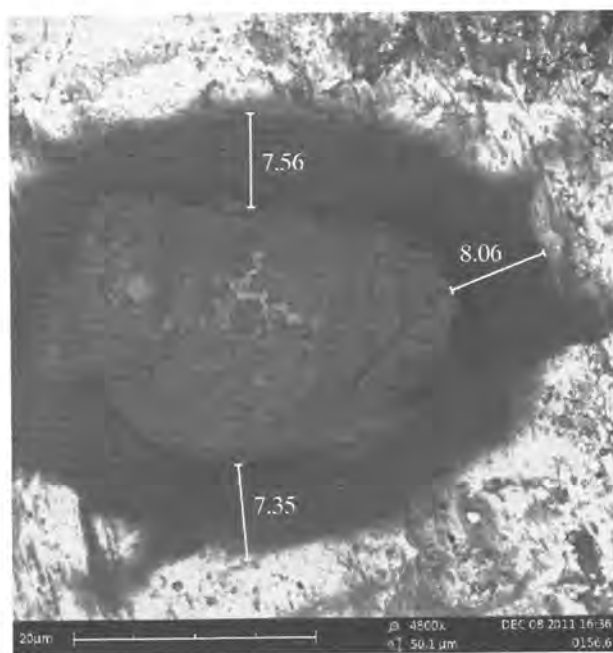


Рис. 2. Микрофотографии контактных прослоек, полученных с помощью растрового электронного микроскопа PHENOM.

термостате при 150°C в течение 60 с. До процесса отжига микрочастицы имеют огранку. После отжига огранка исчезает (рис. 2), что подтверждает выводы работы [3]. Основная причина – наличие максимальных напряжений в области ребер и углов микро(нано)частицы. На рис. 2 видно, что после отжига в течение 1 минуты ширина зоны взаимодействия (прослойки) колеблется от 7 до 8 мкм.

Из рис. 2 видно также, что область соприкосновения индия с цинком отличается (она более темная) от областей чистого индия, где нет частиц цинка. На наш взгляд, это связано с химическим взаимодействием компонентов и, прежде всего, с состоянием поверхности цинка в указанных условиях.

Здесь возможно несколько ситуаций: можно предположить, что наблюдаемое изменение приконтактной области, частица цинка – индий, вызвана взаимодействием (растворением) образовавшихся на поверхности цинка химических соединений (например, карбида цинка) с поверхностью поликристаллического индия зернограничные области которого, при температуре проведения эксперимента ($T_{\text{отж}} = 150^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл}} = 156.6^\circ\text{C}$), может находиться в жидкостноподобном состоянии [5, 6], а также сопровождаться поверхностным плавлением [7, 8]. Поэтому вполне возможно, что результатом изменения приконтактной области являются указанные

процессы. Можно также предположить проявление локального КП между соприкасаемыми областями. Однако скорость образования промежуточного слоя, полученного в данном эксперименте $v_{пл} = 0.486 \text{ мм} \cdot \text{ч}^{-1}$, более низкая, чем скорость КП $v_{кп} = 2 \text{ мм} \cdot \text{ч}^{-1}$, полученная для этой системы в [9]. Исследования в этом направлении будут продолжены.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена методика получения армированного композиционного материала: индия с внедренными микрочастицами цинка.

Показано, что при армировании индиевой матрицы цинковыми микрочастицами между ними при температуре 150°C наблюдается область взаимодействия. Оценена протяженность и скорость образования зоны взаимодействия. Наблюдается изменение огранки микрочастицы, что подтверждается электронно-микроскопическими снимками.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки (грант № 16.522.11.7030).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Созаев В.А., Шидов Х.Т., Шухостанов А.К. Припой для лужения и пайки алюминия и его сплавов: Пат. СССР № 1774907, В 23К35/26 // Б.И. 1992. № 41.
2. Магомедов М.Н. // ТВТ. 1990. Т. 28. № 5. С. 1012.
3. Shi Z., Wynblatt P. // Abstr. 4 Int. Conf. High Temperature Capillarity (HTC-2004), Sanremo, 2004. P. 62.
4. Ахкубеков А.А., Ахкубекова С.Н., Созаев В.А., Таранов Д.А. // Поверхность. 2004. № 8. С. 111.
5. Страумал Б.Б. Фазовые переходы на границах зерен. М.: Наука, 2003. 181 с.
6. Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции / Под ред. Поута Дж., Ту К., Мейера Дж. М.: Мир, 1982. 576 с.
7. Грамов Д.Г., Гаврилов С.А., Редичев Е.Н., Аммосов Р.М. // ФТТ. 2007. Т. 49. Вып. 1. С. 172.
8. Ахкубеков А.А., Багов А.М., Ахкубекова С.Н., Карамузов Б.С., Василян Р.И. // Изв. РАН. Сер. физ. 2011. Т. 74, № 5. С. 695.
9. Ахкубеков А.А. Диффузия и электроперенос в низкотемпературных металлических системах при контактном плавлении: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Нальчик: Кабардино-Балкарский гос. ун-т, 2001. 312 с.

PHASE TRANSITIONS BETWEEN ZINC NANOPARTICLES AND INDIUM MATRIX AT 150°C

S. N. Akhkubekova¹, O. V. Gudieva², P. K. Korotkov^{1,2}, M. Z. Laypanov³,
V.A. Sozaev^{1,2}, G.M. Chigoev²

¹⁾Kh.M.Berbekov Kabardino-Balkarian State University, 360004, Nalchik, Russia

²⁾North-Caucasus Institute of Mining and Metallurgy, 362021, Vladikavkaz, Russia

³⁾Karachaevo-Sherkessky State University, 369200, Karachaevsk, Russia

E-mail: sozaeff@mail.ru

The kinetics of formation of contact layer between zinc nanoparticles located within indium matrix has been considered at 150°C . The speed of formation of contact layer is found to be about 0.49 millimeters per hour.

УДК 53.097

ИССЛЕДОВАНИЕ НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ ЭЛЕКТРОННО-СТИМУЛИРОВАННОГО ОКИСЛЕНИЯ ТАЛЛИЯ

© 2012 г. О. Г. Ашхотов, Д. А. Крымшокалова, И. Б. Ашхотова, А. А. Дышеков

Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х.М. Бербекова, Нальчик
E-mail: oandi@rambler.ru

В работе с использованием электронной оже-спектроскопии исследована кинетика адсорбции кислорода на таллии для двух случаев – при непрерывном электронном облучении (100–1000 эВ) и без него в зависимости от времени выдержки в среде кислорода при парциальном давлении кислорода 10^{-6} Торр и комнатной температуре.

Известно [1], что таллий часто используется как эффективный катализатор различных органических реакций, а его оксиды служат промоторами. Применительно к таллию интерес еще был стимулирован открытием явления высокотемпературной сверхпроводимости в сложных слоистых таллийсодержащих оксидах [2]. Сравнительно недавно началось использование окиси таллия в качестве изолирующего диэлектрического слоя в современных технологических процессах при изготовлении микросхем. К этому следует добавить, что для нетермической активации физико-химических процессов в технологии микро- и нанoeлектроники используются воздействия различных излучений и полей, но чаще – метод локального воздействия коротковолнового излучения, а именно электронного [3].

Из изложенного следует, что проведение исследований кинетики адсорбции кислорода на металлическом таллии при одновременной бомбардировке низкоэнергетическими (100–1000 эВ) электронами является важной задачей, позволяющей решить многие проблемы физики поверхности и материаловедения.

В качестве спектрального метода анализа поверхности нами использовалась электронная оже-спектроскопия (ЭОС) с энергоанализатором “цилиндрическое зеркало” [4]. Для записи оже-спектров – электроны с $E_p = 1000$ эВ, 500 мкм, 1 мкА, причем этот же электронный пучок при токе, большем в 20–30 раз, применяли и для электронной стимуляции адсорбции кислорода. Выбранный метод позволил в нашем случае изучать поверхность толщиной примерно 0.5 нм [5].

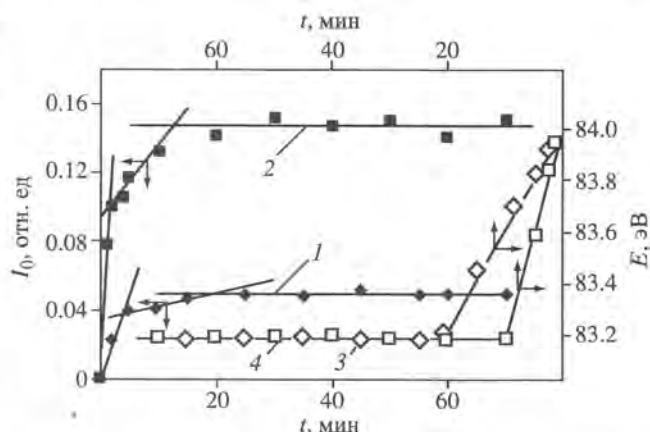
Вначале нами были изучены оже-спектры от атомарно-чистой поверхности таллия после ее выдержки на воздухе и в кислородной среде при атмосферном давлении, а также после экспозиции при парциальном давлении кислорода 10^{-6} Торр с включенным/выключенным стимулирующим электронным пучком.

По данным [6, 7], для таллия характерен дублет оже-пиков $N_{6.7}O_{4.5}O_{4.5}$ с неразрешенным по энергии пиком – 84.0 эВ. Спектры, полученные нами, согласуются с этими результатами, но для атомарно-чистой поверхности таллия оже-пики, обусловленные переходами $N_{6.7}O_{4.5}O_{4.5}$, регистрировались с энергиями 80.6, 84.0 эВ. Также наблюдались пики поверхностного и объемного плазмонов при энергиях 75.7, 72.2 эВ, т.е. плазмонные потери на оже-электронах составили 8.3 и 11.8 эВ соответственно. После адсорбции кислорода дублет $N_{6.7}O_{4.5}O_{4.5}$ практически не разрешался, поэтому при изучении кинетики анализировали только оже-пик таллия – 84.0 эВ. Экспозиция таллия в кислороде до 600 лэнгмюр приводила к смещению этого пика до 83.7 эВ, дальнейшая выдержка ~1200 лэнгмюр сдвигала пик до 83.0 эВ, а для таллия, окисленного в среде кислорода при атмосферном давлении в течение 5 мин, энергетическое положение пика $N_{6.7}O_{4.5}O_{4.5}$ было 82.5 эВ. Аналогично смещались пики плазмонных потерь.

При изучении кинетики адсорбции кислорода основное внимание было сосредоточено на измерении амплитуды и энергии основных пиков Ti и кислорода на оже-спектрах. Эти эксперименты всегда начинали с атомарно-чистой поверхности таллия. В первую очередь, мы изучили кинетику адсорбции (10^{-6} Торр) без электронного

облучения. В этом случае количество кислорода на поверхности не превышало 5 ат.% (кривая 1, рисунок). Кривая 2 получена для случая, когда экспонирование проводили с электронным пучком заданной энергии. Из сравнения кривых 1 и 2 видно, что бомбардировка поверхности электронами стимулирует адсорбционные процессы, причем концентрация кислорода возрастала до ~15 ат.%. Анализ кинетических кривых, полученных при разных энергиях электронов в интервале 100–1000 эВ, показал, что стимулирующее влияние электронов не изменяется в изученном интервале энергий.

Кривые на рисунке, характеризующие адсорбцию кислорода со стимуляцией и без электронной стимуляции, имеют три участка: линейного роста, переходной области и насыщения. Наблюдаемые изломы можно связать с этапами окисления, так как положению изломов соответствуют различные энергетические сдвиги пика $N_{6.7}O_{4.5}O_{4.5}$ таллия. Если первый излом для обоих случаев (кривые 1, 2) наблюдается при 200–300 Л (смещение пика $N_{6.7}O_{4.5}O_{4.5}$ на 0.2–0.5 эВ), то второй – при экспозиции в среде кислорода 1200 Л (смещение пика $N_{6.7}O_{4.5}O_{4.5}$ на 1.0 эВ), а с электронной стимуляцией ($E = 800$ эВ) – при 600 Л (пик $N_{6.7}O_{4.5}O_{4.5}$ смещался на 1.0 эВ). Очевидно, что подобные сдвиги обусловлены химическим окружением на поверхности. Первый излом можно объяснить завершением хемосорбции монослоя кислорода, а второй соответствует верхнему пределу промежуточного нестехиометрического слоя окиси таллия. За вторым изломом, по-видимому, начинается образование тонкого Tl_2O (так как концентрации кислорода и таллия соответствуют стехиометрии закиси таллия), отличного, однако, от объемного оксида таллия. По нашим данным, и при облучении, и в “беспучковом” образце рост окисного слоя останавливается на этом этапе, если экспонировать таллий в среде кислорода с парциальным давлением в изученном интервале 10^{-6} – 10^{-3} Торр. Объемно-подобный же



Приведенные интенсивности (кривые 1, 2) оже-пиков кислорода ($KL_{1,2,3} - 503$ эВ) и энергетическое положение (кривые 3, 4) оже-пиков таллия ($N_{6.7}O_{4.5}O_{4.5}$) в зависимости от экспозиции в кислороде: кривые 1, 3 – без электронной стимуляции; кривые 2, 4 – при стимуляции адсорбции электронами с $E = 800$ эВ, 80 мкА.

окисный слой образуется только на воздухе или в кислородной среде при атмосферном давлении, когда химический сдвиг дублета таллия достигает 1.5 эВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рыбаков Б.Н., Маслова Г.В., Залкинд Д.И. // Защита металлов. 1970. Т. 6. С. 444.
2. Morris D.E., Chandrachud M.R., Sinha A.P. // Physica C. 1991. V. 175. P. 156.
3. Чистяков Ю.Д., Райнова Ю.П. Физико-химические основы технологии микроэлектроники. М.: Металлургия, 1979.
4. Заиквара В.В. // Изв. АН КазССР. 1979. Т. 6. С. 89.
5. Бруггс Д., Сух М. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. М.: Мир, 1987.
6. Castellarin-Cudia C. // Surf. Sci. 2001. V. 491. P. 29.
7. McGilp J.F., Weightman P., McGuire E. // J. Phys. C. 1977. V. 10. P. 3445.

УДК 621.38

ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ И ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ЖИДКИХ НАНОКАПЕЛЬ СФЕРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ

© 2012 г. М. А. Шебзухова, А. А. Шебзухов

Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х.М. Бербекова, Нальчик
E-mail: sh-madina@mail.ru

Исходя из условий равновесия с единых позиций последовательно рассчитываются поверхностное натяжение $\sigma(r)$, температура равновесия $T(r)$, $(d\sigma/dT)_r$ и поверхностная энергия $\bar{u}(r)$ наночастицы с радиусом r . Приведены результаты расчетов для ряда легкоплавких (Na, In, Sn, Pb) и тугоплавких (Au, W) металлов. Показано, что $(d\sigma/dT)_r < 0$ и $\bar{u} > \sigma$. Во всех рассмотренных случаях $(dT/dr) < 0$, что соответствует возрастанию температуры равновесия при диспергировании жидкой фазы в паре в присутствии твердой фазы.

Поверхностная энергия и поверхностное натяжение – это важные характеристики поверхностей и границ раздела, и их изучению в макроскопических системах посвящено немало работ (см., например, [1, 2]). При этом наиболее развиты экспериментальные методы измерения поверхностного натяжения σ , а значения поверхностной энергии $\bar{u}$, как правило, рассчитываются на практике по значениям σ , пользуясь уравнением Гиббса–Гельмгольца

$$\bar{u} = \sigma - T \frac{d\sigma}{dT}, \quad (1)$$

где T – температура. К настоящему времени еще мало данных по поверхностной энергии и поверхностному натяжению наночастиц в зависимости от их размера. Кроме того, отдельного обсуждения требует вопрос о специфике уравнения Гиббса–Гельмгольца для нанообъектов.

Настоящая работа посвящена изучению размерной зависимости поверхностной энергии и поверхностного натяжения наночастицы сферической формы неассоциированной жидкости на границе со своим насыщенным паром. Она является продолжением работ авторов [3–13], посвященных изучению свойств нанообъектов на различных границах в одно- и многокомпонентных системах. Работа основана на использовании представлений о разделяющей поверхности и последовательном расчете с единых позиций всех величин, входящих в уравнение Гиббса–Гельмгольца для искривленной поверхности.

1. УРАВНЕНИЕ ГИББСА – ГЕЛЬМГОЛЬЦА ДЛЯ ОДНОКОМПОНЕНТНОЙ НАНОЧАСТИЦЫ СФЕРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ НА ГРАНИЦЕ С ПАРОМ

В термодинамике поверхностных явлений [1, 14] поверхностную энергию обычно относят к эквимолекулярной разделяющей поверхности, положение которой определяется условием $(d\sigma/d\mu)_{T,r_x} = 0$, где μ – химический потенциал, r_x – радиус. Вывод уравнения (1) для плоских поверхностей основан также на выборе в качестве разделяющей поверхности именно эквимолекулярной поверхности. В наиболее общей постановке для искривленной поверхности связь между поверхностной энергией и поверхностным натяжением рассмотрена А.И. Русановым [14]. Ниже, следуя [14], получим уравнение Гиббса–Гельмгольца для однокомпонентной наночастицы сферической формы, находящейся в равновесии со своим паром.

Работа деформации элемента сферической поверхности с учетом изменения положения однокомпонентного вещества в гравитационном поле имеет вид

$$dW = -P^{(a)} dV^{(a)} - P^{(b)} dV^{(b)} + \bar{\sigma} d\omega - 2\omega \frac{C}{r^2} dr + \omega \bar{m}_\omega g dh, \quad (2)$$

где $\bar{\sigma}$ – поверхностное натяжение, P – давление, V – объем, ω – площадь поверхности, C – коэффициент, $\bar{m}_\omega$ – избыток массы вещества на еди-

ницу поверхности, g – ускорение силы тяжести, h – вертикальная координата, верхние индексы относятся к сосуществующим в равновесии фазам (в рассматриваемом случае α – жидкая нанокляпа, β – пар). В дальнейшем не будем принимать во внимание последнее слагаемое (2) ввиду его малости. Для энергии участка сферической поверхности однокомпонентного вещества, используя (2), можно для энергии U записать фундаментальное уравнение

$$dU = TdS - P^{(\alpha)}dV^{(\alpha)} - P^{(\beta)}dV^{(\beta)} + \tilde{\sigma}d\omega - 2\omega \frac{C}{r^2} dr + \mu dN, \quad (3)$$

где N – число частиц (молей). В пределах переходного слоя между объемными фазами проведем разделяющую поверхность и запишем (3) через поверхностные избытки

$$d\bar{U} = Td\bar{S} + \tilde{\sigma}d\omega - 2\omega \frac{C}{r^2} dr + \mu d\bar{N}. \quad (4)$$

В интегральной форме последнее будет иметь вид

$$\bar{U} = T\bar{S} + \tilde{\sigma}\omega + \mu\bar{N}, \quad (5)$$

или в расчете на единицу поверхности

$$\bar{u}_\omega = T\bar{s}_\omega + \tilde{\sigma} + \mu\Gamma, \quad (6)$$

где $\bar{u}_\omega = \bar{U}/\omega$, $\bar{s}_\omega = \bar{S}/\omega$, $\Gamma = \bar{N}/\omega$, Γ – адсорбция (автоадсорбция). В дальнейшем в целях упрощения будем опускать нижний индекс ω и писать $\bar{u} \equiv u$. При выборе в качестве разделяющей поверхности эквимолекулярной поверхности ($\Gamma = 0$) из (4) и (5) следует $\tilde{s}_\omega = -(d\sigma/dT)_r$ и для поверхностной энергии из (6) получаем

$$\bar{u} = \sigma_e - T \left(\frac{d\sigma_e}{dT} \right)_r, \quad (7)$$

где σ_e – поверхностное натяжение на эквимолекулярной разделяющей поверхности. Оно выражается через поверхностное натяжение на поверхности натяжения σ в виде [1, 15, 16]

$$\sigma_e = \sigma \left[\frac{1}{3} \left(\frac{r}{r_e} \right)^2 + \frac{2}{3} \frac{r_e}{r} \right], \quad (8)$$

где r_e и r – радиусы эквимолекулярной разделяющей поверхности и поверхности натяжения соответственно.

Используя (8) и введя в рассмотрение параметр Толмена $\delta = r_e - r$, можно получить для поверхностной энергии

$$\bar{u} = \left[\frac{2}{3} \left(1 + \frac{\delta}{r} \right) + \frac{1}{3} \left(1 + \frac{\delta}{r} \right)^{-2} \right] \left[\sigma - T \left(\frac{d\sigma}{dT} \right)_r \right]. \quad (9)$$

Обратим внимание на то, что в выражении для поверхностной энергии наночастицы (9), как и в (7), фигурирует частная производная от поверхностного натяжения по температуре при постоянном радиусе кривизны ($r = \text{const}$), значения которой могут отличаться от значений полной производной $d\sigma/dT$. Отметим также, что в (9) все три величины (σ , T и $(d\sigma/dT)_r$) зависят от радиуса поверхности натяжения.

2. РАЗМЕРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ

σ , $(d\sigma/dT)_r$ и T

Обратимся к условиям равновесия жидкой нанокляпы сферической формы (фаза α), находящейся в макроскопической паровой фазе (фаза β), которая в свою очередь граничит по плоской границе с твердой фазой (фаза γ). Из условий трехфазного равновесия в однокомпонентной системе, содержащей одну искривленную (α – β) и одну плоскую (β – γ) поверхности, следуют уравнения:

$$(s^{(\alpha)} - s^{(\sigma)})dT - (v^{(\alpha)} - v_a^{(\sigma)})dP^{(\alpha)} + v_b^{(\sigma)}dP^{(\beta)} = \omega d\sigma, \quad (10)$$

$$(s^{(\beta)} - s^{(\alpha)})dT - v^{(\beta)}dP^{(\beta)} + v^{(\alpha)}dP^{(\alpha)} = 0, \quad (11)$$

$$(s^{(\beta)} - s^{(\gamma)})dT - (v^{(\beta)} - v^{(\gamma)})dP^{(\gamma)} = 0, \quad (12)$$

где $v_a^{(\sigma)}$ и $v_b^{(\sigma)}$ – части среднего молярного объема поверхностного слоя ($v_a^{(\sigma)} + v_b^{(\sigma)} = v^{(\sigma)}$), соотношение между которыми определяется положением поверхности натяжения [1]. В соотношениях (10), (11) и (12), которые вытекают соответственно из условий двухфазного равновесия (α – σ), (α – β) и (β – γ), σ и ω относятся к искривленной поверхности, $P^{(\beta)} = P^{(\gamma)}$, так как фазы β и γ граничат по плоской поверхности. Дополним эти соотношения уравнением, выражающим механическое равновесие фаз α и β , разделенных искривленной поверхностью, при выборе поверхности натяжения в качестве разделяющей поверхности

$$dP^{(\alpha)} - dP^{(\beta)} - \frac{2}{r} d\sigma + \frac{2\sigma}{r^2} dr = 0. \quad (13)$$

Пользуясь приведенными выше соотношениями (9)–(13), можно найти выражения для всех величин, входящих в уравнение Гиббса–Гельмгольца, в зависимости от радиуса поверхности натяже-

ния. В результате получаем для производной в силу условий трехфазного равновесия

$$\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_r = \overline{\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)^*} \times \left[1 + \frac{2}{r} \left[\delta \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2}\right) + \frac{v^{(\alpha)}}{s^{(\beta)} - s^{(\alpha)}} \left(\frac{d\sigma}{dT}\right)^* \right]\right]^{-1}, \quad (14)$$

где

$$\overline{\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)^*} = \lim_{r \rightarrow \infty} \left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_r = A_+ \left(\frac{d\sigma}{dT}\right)^*, \quad (15)$$

$$\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)^* = \omega^{-1} \left[(s^{(\beta)} - s^{(\alpha)}) \frac{v^{(\sigma)} - v^{(\alpha)}}{v^{(\beta)} - v^{(\alpha)}} - (s^{(\sigma)} - s^{(\alpha)}) \right], \quad (16)$$

$$A_+ = \frac{v^{(\beta)} - v^{(\alpha)}}{v^{(\beta)} - v^{(\gamma)}} \cdot \frac{s^{(\beta)} - s^{(\gamma)}}{s^{(\beta)} - s^{(\alpha)}}. \quad (17)$$

Молярный объем пара значительно больше аналогичного объема в твердом и жидком состояниях ($v^{(\gamma)} \ll v^{(\beta)} \gg v^{(\alpha)}$) и $A_+ \simeq 1 + \bar{\gamma}$, где $\bar{\gamma} = \Delta H_{\gamma\alpha} / \Delta H_{\alpha\beta}$, $\Delta H_{\gamma\alpha}$ и $\Delta H_{\alpha\beta}$ — молярные значения теплоты плавления и теплоты испарения соответственно. Зависимость поверхностного натяжения на границе двух макроскопических фаз (α , β), разделенных плоской поверхностью от температуры, описывается соотношением, полученным из условий двухфазного равновесия

$$\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_\infty = \omega^{-1} \left[(s^{(\beta)} - s^{(\alpha)}) \left(\frac{v^{(\sigma)} - v^{(\alpha)}}{v^{(\beta)} - v^{(\alpha)}} \right) - (s^{(\sigma)} - s^{(\alpha)}) \right], \quad (18)$$

которое по виду точно совпадает с (16). Для границы жидкость — пар, в силу указанного выше соотношения молярных объемов ($v^{(\sigma)} \ll v^{(\beta)} \gg v^{(\alpha)}$) это выражение упрощается и получаем $\omega(d\sigma/dT)_\infty \simeq -(s^{(\sigma)} - s^{(\alpha)})_\infty$. Эксперименты показывают, что для чистых жидкостей $(d\sigma/dT)_\infty < 0$ и эта производная остается почти постоянной при изменении температуры вдали от критической температуры. Это свидетельствует о том, что молярные значения энтропии в поверхностном слое и жидкости примерно одинаково зависят от температуры [1]. В однокомпонентной системе температура равновесия на искривленной границе понижается с уменьшением радиуса капли ($dT/dr > 0$).

Из системы уравнений (10)–(13) можно получить

$$\frac{d\sigma}{\sigma} =$$

$$\frac{2\delta}{r^2} \left[\delta \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2}\right) + \frac{1}{1 - A_+} \frac{v^{(\alpha)}}{s^{(\beta)} - s^{(\alpha)}} \left(\frac{d\sigma}{dT}\right)^* \right] dr = \frac{1 + \frac{2}{r} \left[\delta \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2}\right) + \frac{1}{1 - A_+} \frac{v^{(\alpha)}}{s^{(\beta)} - s^{(\alpha)}} \left(\frac{d\sigma}{dT}\right)^* \right]}{(1 - A_+) \frac{s^{(\beta)} - s^{(\alpha)}}{v^{(\alpha)}} dT} = - \left(\frac{2\sigma}{r} \right). \quad (19)$$

$$(1 - A_+) \frac{s^{(\beta)} - s^{(\alpha)}}{v^{(\alpha)}} dT = - \left(\frac{2\sigma}{r} \right). \quad (20)$$

Соотношение (19) — это обобщенное уравнение Гиббса–Толмена–Кенига–Баффа для размерной зависимости поверхностного натяжения с учетом изменения температуры равновесия с изменением радиуса поверхности натяжения. Если перейти к изотермическим условиям $(d\sigma/dT)^* = 0$, из (19) следует указанное выше уравнение в его традиционном виде

$$\frac{1}{\sigma} \left(\frac{d\sigma}{dr} \right)_r = \frac{\frac{2\delta}{r^2} \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2}\right)}{1 + \frac{2\delta}{r} \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2}\right)}. \quad (21)$$

Точное решение уравнения Гиббса–Толмена–Кенига–Баффа для систем с положительной кривизной (21) и аналогичного уравнения для систем с отрицательной кривизной при условии независимости параметра δ от r было найдено соответственно в [3, 4].

Из (20) при $P^{(\beta)} = \text{const}$ $v^{(\alpha)} \simeq \bar{v}_\infty^{(\alpha)}$, $s^{(\beta)} - s^{(\alpha)} = \Delta H_{\alpha\beta\infty} / \bar{T}_\infty$, $\sigma = \bar{\sigma}_\infty$ следует формула Томсона

$$T = \bar{T}_\infty - \frac{2\bar{\sigma}_\infty \bar{v}_\infty^{(\alpha)} \bar{T}_\infty}{\Delta H_{\alpha\beta\infty} \cdot r}, \quad (22)$$

где величины, отмеченные чертой сверху, относятся к их макроскопическим значениям при температуре плавления $\bar{T}_\infty$.

В качестве первого приближения при решении (19) и (20) будем полагать δ, d и $(d\sigma/dT)^* \simeq (d\sigma/dT)_\infty$ постоянными, где $d = 1 + \frac{1}{1 - A_+} \frac{v^{(\alpha)}}{\delta(s^{(\beta)} - s^{(\alpha)})} \left(\frac{d\sigma}{dT}\right)^*$.

В результате будем иметь для размерных зави-

симостей поверхностного натяжения и температуры равновесия на искривленной границе жидкость – пар в рассматриваемой трехфазной системе

$$\sigma(r) = A_0 \bar{\sigma}_\infty r \frac{\exp \left[B_0 \arctg \left(\frac{2r + \delta b}{\delta \sqrt{4c - b^2}} \right) \right]}{(r + \delta a)^m (r^2 + \delta b r + \delta^2 c)^n}, \quad (23)$$

$$T(r) = \bar{T}_\infty - \quad (24)$$

$$- 2A_0 \bar{\sigma}_\infty \frac{\delta(d-1)}{(d\sigma/dT)^*} \frac{\exp \left[B_0 \arctg \left(\frac{2r + \delta b}{\delta \sqrt{4c - b^2}} \right) \right]}{(r + \delta a)^m (r^2 + \delta b r + \delta^2 c)^n},$$

где

$$A_0 = \exp[-B_0 \arctg(\infty)],$$

$$B_0 = (2ac + bc - ab^2)/[(a^2 - ab + c)\sqrt{4c - b^2}],$$

$$m = a^2/(a^2 - ab + c), n = (c - ab)/[2(a^2 - ab + c)].$$

Величины a , b и c находятся из совместного решения уравнений $a + b = 2d$, $ab + c = 2$, $ac = 2/3$. В (24) величина $\bar{T}_\infty$ относится к температуре тройной точки в макроскопическом случае. Нетрудно видеть, что при учете указанного выше соотношения молярных объемов в фазах ($v^{(\gamma)} \ll v^{(\beta)} \gg v^{(\alpha)}$) имеем $1 - A_+ \simeq -\frac{\Delta H_{\gamma\alpha}}{\Delta H_{\alpha\beta}}$

и $d \approx 1 - \frac{v^{(\alpha)}}{(s^{(\alpha)} - s^{(\gamma)})} \left(\frac{d\sigma}{dT} \right)^*$. В таком случае второе слагаемое в (24) будет иметь положительный знак, так как $(1 - A_+)(s^{(\beta)} - s^{(\alpha)}) \simeq -(s^{(\alpha)} - s^{(\gamma)})$. Это означает, что $dT/dr < 0$ и будет иметь место возрастание температуры равновесия жидкой нанокapли с паром с уменьшением радиуса поверхности натяжения в присутствии макроскопической твердой фазы того же вещества. Такое изменение T от r соответствует выводу, сделанному в [1] о том, что при диспергировании жидкой фазы в паре (газе) в присутствии твердой фазы повышается температура равновесия. В случае двухфазного равновесия жидкость – пар в однокомпонентной системе температура равновесия на искривленной границе понижается с уменьшением радиуса капли и $dT/dr > 0$.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННЫХ РАСЧЕТОВ И ИХ КРАТКОЕ ОБСУЖДЕНИЕ

По приведенным выше соотношениям были проведены численные расчеты для многих металлов. Для иллюстрации результатов в таблице приведены полученные данные для ряда жидких металлов (Na, Sn, Pb, In, Au, W). При проведении расчетов принимали $(d\sigma/dT)^* = (d\sigma/dT)_\infty$ и для $(d\sigma/dT)_\infty$ использовали экспериментальные данные. Из-за отсутствия надежных сведений по зависимости от размера теплоты плавления и теплоты испарения в расчетах принималось для безразмерной величины $\Delta H_{\gamma\alpha}/\Delta H_{\alpha\beta} \simeq (\Delta H_{пл}/\Delta H_{исп})_\infty$. По той же причине допускалось $v^{(\alpha)}/(s^{(\beta)} - s^{(\alpha)}) \simeq \bar{v}_ж/\bar{\Delta S}_{исп}$, где $\bar{v}_ж$ и $\bar{\Delta S}_{исп}$ – молярные значения объема и теплоты испарения массивной жидкости (попытка косвенного учета размерной зависимости этого отношения через изменения температуры равновесия с размером [11] показывают, что ожидаемые изменения сравнительно невелики). Все входные данные для массивных металлов в жидком состоянии приведены в [9]. Значения параметра Толмена для жидких металлов на границе с паром рассчитывались по методике [17].

Из данных таблицы следует, что для наночастиц $(d\sigma/dT)_r < 0$ и второе слагаемое во втором сомножителе в формуле для поверхностной энергии в (9) имеет положительное значение. Это приводит к тому, что для нанокapлей жидких металлов, как и для макроскопических фаз, численные значения поверхностной энергии больше по сравнению со значениями поверхностного натяжения. С уменьшением радиуса поверхности натяжения значения поверхностной энергии, как и поверхностного натяжения жидкой нанокapли, находящейся в паре, уменьшаются ($d\bar{u}/dr > 0$, $d\sigma/dr > 0$). При этом имеет место неравенство $d\sigma/dr > d\bar{u}/dr$. Относительные различия численных значений поверхностной энергии и поверхностного натяжения возрастают с уменьшением радиуса капли (для W при изменении r от 50 до 1 нм $(\bar{u} - \sigma)/\bar{u}$ изменяется от 24.77 до 44.20%).

Представляет интерес изучение возможности установления размерной зависимости поверхностной энергии наночастицы с использованием уравнения Гиббса–Гельмгольца, исходя только из условий двухфазного равновесия наночастицы со своим насыщенным паром. Такой интерес (кроме академического) связан с тем, что на практике приходится рассматривать наночастицы в собственном паре без присутствия третьей фазы (в нашем случае твердой фазы того же вещества). В этом случае надо находить размерные зависимо-

Результаты расчетов температуры равновесия T , поверхностного натяжения σ , температурного коэффициента поверхностного натяжения при постоянном радиусе кривизны $(d\sigma/dT)_r$ и поверхностной энергии на границе жидкой нанокapли сферической формы с паром для металлов

r , нм	Na				Au				W			
	In				Sn				Pb			
	T , К	$-\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_r$, $\frac{\text{мДж}}{\text{м}^2 \text{ К}}$	σ , $\frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}$	$\bar{u}$, $\frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}$	T , К	$-\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_r$, $\frac{\text{мДж}}{\text{м}^2 \text{ К}}$	σ , $\frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}$	$\bar{u}$, $\frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}$	T , К	$-\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_r$, $\frac{\text{мДж}}{\text{м}^2 \text{ К}}$	σ , $\frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}$	$\bar{u}$, $\frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}$
1	962.6	0.0510	85.43	143.65	2647.7	0.1120	537.49	885.6	6543.6	0.1385	1262.33	2262.35
	1625.8	0.0484	279.76	377.75	1231.8	0.0964	292.63	434.35	1630.8	0.0510	224.14	325.50
2	788.2	0.0685	120.52	177.99	2236.4	0.1482	737.47	1088.2	5594.7	0.1740	1695.84	2702.22
	1227.4	0.0629	373.13	457.33	995.1	0.1257	394.61	528.13	1297.5	0.0671	303.27	396.99
3	691.8	0.0757	139.00	193.19	2018.7	0.1630	838.05	1176.9	5110.1	0.1879	1908.97	2885.53
	1025.5	0.0687	418.05	492.10	873.1	0.1376	444.56	568.97	1124.8	0.0736	342.16	428.34
4	631.3	0.0796	150.38	201.75	1885.3	0.1709	898.41	1226.7	4818.2	0.1952	2035.46	2985.97
	904.7	0.0719	444.39	511.56	799.4	0.1439	474.13	591.78	1020.2	0.0771	356.21	445.92
5	589.9	0.0821	158.09	207.24	1795.4	0.1759	938.63	1258.4	4623.5	0.1998	2119.18	3049.38
	824.5	0.0738	461.68	523.99	750.3	0.1479	493.65	606.35	950.3	0.0792	380.45	457.15
10	492.8	0.0872	175.94	219.12	1588.9	0.1863	1029.90	1326.9	4181.4	0.2092	2307.55	3183.94
	643.6	0.0779	500.21	550.74	638.5	0.1562	537.48	637.66	791.2	0.0838	414.69	481.37
15	455.4	0.0890	182.76	223.37	1510.8	0.1898	1064.51	1351.4	4015.9	0.2124	2377.49	3231.26
	576.4	0.0793	514.37	560.26	596.7	0.1590	553.71	648.80	831.6	0.0854	427.38	490.00
20	435.5	0.0899	186.36	225.57	1469.8	0.1917	1081.92	1363.9	3929.4	0.2140	2413.98	3255.42
	541.3	0.0800	521.73	565.15	574.9	0.1604	562.16	654.52	700.3	0.0862	433.99	494.44
25	432.2	0.0904	188.58	226.89	1444.5	0.1927	1092.91	1371.5	3876.2	0.2150	2436.37	3270.07
	519.8	0.0805	526.24	568.12	560.4	0.1613	567.35	657.99	681.1	0.0866	438.05	497.13
30	414.9	0.0908	190.10	227.78	1427.4	0.1935	1100.35	1376.7	3840.1	0.2157	2451.62	3279.91
	505.2	0.0807	529.29	570.12	552.3	0.1619	570.85	660.33	668.1	0.0870	440.79	498.95
40	404.2	0.0912	192.01	228.91	1405.6	0.1944	1109.78	1383.1	3794.4	0.2165	2470.71	3292.28
	486.8	0.0811	533.14	572.64	540.8	0.1626	575.29	663.28	651.6	0.0874	444.27	501.23
50	397.8	0.0915	193.18	229.60	1392.4	0.1950	1115.51	1387.0	3766.7	0.2170	2482.36	3299.75
	475.6	0.0813	535.47	574.16	533.8	0.1631	577.99	665.06	641.63	0.0876	446.38	502.61

сти σ , $(d\sigma/dT)_r$ и T для двухфазного равновесия, которые могут иметь особенности по сравнению со случаем трехфазного равновесия. Одно из таких отличий, связанное с температурой равновесия нанокapли с паром ($dT/dr < 0$ для трехфазного и $dT/dr > 0$ для двухфазного равновесия) отмечено выше. В силу отсутствия соотношения (12), когда исходят только из условий двухфазного равновесия, возникают трудности с нахождением

величин, входящих в уравнение Гиббса–Гельмгольца, в зависимости от радиуса кривизны. Для их преодоления приходится принимать дополнительные приближения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
2. Jiang Q., Li H.M. // Surf. Sci. Rep. 2008. № 63. P. 427.

3. Шебзухов З.А., Шебзухова М.А., Шебзухов А.А. // Поверхность. Синхротр. и нейтрон. исслед. 2009. № 11. С. 102.
4. Шебзухов З.А., Шебзухова М.А., Шебзухов А.А. // Поверхность. Синхротр. и нейтрон. исслед. 2009. № 12. С. 94.
5. Шебзухова М.А., Шебзухов А.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2007. Т. 71. № 5. С. 755.
6. Шебзухова М.А., Шебзухов А.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2008. Т. 72. № 10. С. 1424.
7. Shebzukhova M.A., Shebzukhov A.A. // J. Phys. Conf. Ser. 2008. № 98, P. 062025.
8. Шебзухов З.А., Шебзухова М.А., Шебзухов А.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2009. Т. 73. № 7. С. 983.
9. Шебзухова М.А., Шебзухов З.А., Шебзухов А.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2010. Т. 74. № 5. С. 751.
10. Шебзухова М.А., Шебзухов А.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2010. Т. 74. № 8. С. 1238.
11. Шебзухов З.А., Шебзухова М.А., Шебзухов А.А. // Изв. Кабардино-Балкарского ун-та им. Х.М. Бербекова, 2010. № 1. С. 27.
12. Шебзухова М.А., Шебзухов З.А., Шебзухов А.А. // ФТТ. 2012. Т. 54. Вып. 1. С. 173.
13. Shebzukhova M.A., Shebzukhov A.A. // EPJ Web Conf. 2011. № 15. P. 01027.
14. Русанов А.И., Прохоров В.А. Межфазная тензиометрия. СПб.: Химия, 1994. 398 с.
15. Озо С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 284 с.
16. Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986. 375 с.
17. Vogelsberger W., Marx G. // Z. Phys. Chem. 1976. V. 257(3). P. 580.

УДК 539.211:539.219.3

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СХПЭЭ “НА ОТРАЖЕНИЕ” ДЛЯ ОЦЕНКИ ЛОКАЛЬНЫХ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВОВ Cu–Mn

© 2012 г. И. Н. Сергеев, К. Ч. Бжихатлов

Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х.М. Бербекова, Нальчик
E-mail: kfome@kbsu.ru

Методом СХПЭЭ изучено термическое расширение внешних атомных слоев в сплавах Cu–4 ат. % Mn и Cu–22.5 ат. % Mn при корректном учете сегрегации Mn. С использованием моделей, предложенных в литературе, проведены оценочные расчеты механических модулей и других физических свойств поверхностного слоя с локальностью менее нанометра.

Спектроскопия характеристических потерь энергии отраженных электронов (СХПЭЭ “на отражение”) широко применяется для исследования поверхности. При этом наиболее ценную информацию дает измерение потерь энергии на возбуждение колебаний электронной плазмы – плазмонов [1]. В модели свободного электронного газа энергия объемного плазмона E_b определяется электронной концентрацией N_v [2], которая, в свою очередь, связана с физическими свойствами материала. С учетом этой корреляции был предложен ряд полуэмпирических соотношений для определения физико-химических параметров твердого тела, в том числе термического расширения поверхности [3] и локальных механических модулей [4, 5]. Несмотря на то что большей частью эти формулы не являются строго обоснованными и имеют ряд ограничений, они позволяют оценить такие свойства ультратонкого приповерхностного слоя, которые крайне сложно, а часто просто невозможно определить классическими методами. Дополнительное преимущество этого подхода – высокая локальность анализа по глубине. При обычно используемых в СХПЭЭ “на отражение” энергиях первичных электронов ($E_p \leq 500$ эВ) глубина зондирования составляет несколько атомных слоев [1].

Поверхность сплавов медь–марганец, имеющих большой потенциал для применения в спинтронике, была предметом целого ряда исследований [6], однако плазмонные возбуждения в них остаются малоизученными [7]. Цель настоящей работы – определение на основе измеренной ранее энергии плазмонов [7] термического расширения сегрегационных слоев, формирующихся

при термическом отжиге на поверхности сплавов Cu–Mn. Кроме того, на примере некоторых металлов и сплавов, исследованных нами, обсуждается применимость взятых из литературы формул [3, 4, 8, 9] для оценки локальных характеристик поверхности – механических модулей, работы выхода электрона и поверхностной энергии.

Предмет исследования – поликристаллический упорядочивающийся сплав γ_2 -Cu–22.5 ат. % Mn и монокристаллический твердый раствор (100)Cu–4 ат. % Mn. Все измерения проводились в сверхвысоком вакууме ($p \approx 10^{-8}$ Па) на электронном спектрометре с четырехсеточным энергоанализатором тормозящего типа методом СХПЭЭ “на отражение” [10]. Энергия первичных электронов E_0 варьировалась в интервале 75–275 эВ. Для контроля химического состава поверхности использовали электронную оже-спектроскопию.

В [3] для расчета термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР) поверхностного слоя поликристаллического Al предложено использовать формулу Майера в виде

$$\alpha_{s,b} = 2\Delta E_{s,b}/E_{cp} \Delta T, \quad (1)$$

где $\alpha_{s,b}$ – коэффициент линейного расширения внешнего атомного слоя (α_s) или более глубоколежащих слоев (α_b), $\Delta E_{s,b}$ – температурный сдвиг энергии поверхностного (или объемного) плазмона в интервале температур ΔT , E_{cp} – средняя энергия плазмона в этом же интервале. Применение выражения (1) для многокомпонентных сплавов наталкивается на принципиальные трудности, связанные с изменением состава поверхности в процессе нагрева. Однако в некоторых случаях

Таблица 1. Механические свойства поверхностного слоя металлов, рассчитанные по характеристической энергии объемного плазмона в сравнении со справочными данными

Металл	$E_b, \text{эВ}$	Расчет по энергии плазмона				Справочные данные [11]			
		E	B_m	G	H_μ	E	B_m	G	H_μ
		ГПа				ГПа			
Cu(111)	18.7	117	124	43	0.54	110–130	136	41.5–44	0.5–0.8
Mn	21.0	245	157	98	0.7	200	—	—	—
Ni	26.0	217	241	80	0.95	200–220	—	73–77	—
Fe	22.0	172	228	89	0.73	195–205	—	77–80	—

этот фактор можно корректно учесть. Так, для анализа температурной зависимости концентрации Mn на поверхности сплавов Cu–22.5 ат.% Mn и Cu–4 ат.% Mn были сняты спектры ЭОС в температурном интервале $T = 300\text{--}875 \text{ K}$ [7]. Оказалось, что для обоих сплавов в диапазоне $650\text{--}700 \text{ K}$ поверхностная концентрация Mn (X_{Mn}) проходит через максимум, что позволяет выбрать на композиционном профиле слева и справа от максимума две точки с одинаковым составом поверхности. Если допустить, что разность энергий возбуждения плазмонов $\Delta E_{s,b}$, соответствующая выбранным точкам, обусловлена только термическим расширением поверхности, то для оценки ТКЛР можно по аналогии с [3] применить формулу Майера. Например, в случае упорядочивающегося сплава значение $X_{\text{Mn}} = 50 \text{ ат.}\%$ достигается при $T = 625$ и 825 K ($\Delta T = 200 \text{ K}$), для которых $\Delta E_s = 0.12 \text{ эВ}$ и $\Delta E_b = 0.06 \text{ эВ}$. В выбранном интервале температур, согласно формуле Майера, получаем $\alpha_s \approx 1.6 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ и $\alpha_b \approx 3 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Для монокристалла (100) Cu–4 ат.% Mn разность энергий ΔE_s в интервале температур $\Delta T = 300 \text{ K}$ для одинаковых $X_{\text{Mn}} = 20 \text{ ат.}\%$ составила $\sim 0.1 \text{ эВ}$. Значение КТЛР для поверхности данного сплава – $\alpha_s \approx 9.2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

Поскольку в литературе аналогичных данных для сплавов Cu–Mn не найдено, результаты приведенной оценки можно сравнить со справочными значениями ТКЛР массивных образцов чистых металлов. В частности, в интервале $T = 600\text{--}800 \text{ K}$ соответствующие коэффициенты для меди и марганца составляют $\alpha_{\text{Cu}} = (1.86\text{--}2.01) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ и $\alpha_{\text{Mn}} = (3.09\text{--}3.59) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [7]. Видно, что значение α_b , рассчитанное из термоиндуцированного сдвига энергии объемного плазмона сплава Cu–22.5 ат.% Mn, примерно в 1.5 раза превышает ТКЛР чистой меди, но близко к коэффициенту, характерному для чистого марганца. Коэффициент линейного расширения внешнего атомного слоя α_s , полученный путем измерения ΔE_s , при-

мерно в 5 раз (Cu–22.5 ат.% Mn) и в 3 раза ((100) Cu–4 ат.% Mn) превосходит ТКЛР глуболежащих атомных слоев.

Взаимосвязь энергии объемного плазмона, измеренной методом СХПЭЭ “на прострел”, с механическими свойствами материала была изучена в [4]. На основе статистической обработки большого массива экспериментальных данных авторы получили приближенные выражения, связывающие E_b с модулем Юнга E , объемным модулем B_m , модулем сдвига G и микротвердостью H_μ . Кроме приведенных корреляций известны и другие формулы для оценки свойств поверхности, основанные на измерении энергии плазмона. В частности, в [8] предлагается с использованием E_b рассчитывать работу выхода электронов ϕ , а в [9] – поверхностную энергию твердого тела σ .

Для оценки применимости описанных выше методик были записаны спектры ХПЭЭ и определены плазмонные возбуждения в поверхностном слое нескольких металлов и сплавов. Результаты расчетов механических свойств поверхности, поверхностной энергии и работы выхода электронов представлены в табл. 1 и 2. В левой части таблиц приведены результаты расчетов, а в правой – справочные данные.

Таблица 2. Энергетические свойства поверхностного слоя металлов, рассчитанные по характеристической энергии объемного плазмона в сравнении со справочными данными

Металл	$E_b, \text{эВ}$	Расчет по энергии плазмона		Справочные данные [11]	
		$\phi, \text{эВ}$	$\sigma, \text{мДж} \cdot \text{м}^{-2}$	$\phi, \text{эВ}$	$\sigma, \text{мДж} \cdot \text{м}^{-2}$
Cu(111)	18.7	3.87	1937	4.4	1720
Ni	26	4.68	3354	4.5	1820–1860
Fe	22	4.22	2539	4.3	1910–2320

Из таблиц видно, что механические свойства поверхностного слоя чистых металлов в большинстве случаев хорошо согласуются с соответствующими объемными значениями. С другой стороны, при добавлении марганца в медь величина E_b [7] и рассчитанные по методике [4] механические модули растут, что противоречит экспериментальным данным для сплавов Cu–Mn.

Наибольшее отличие от справочных значений наблюдается для поверхностной энергии Ni. Ошибки, очевидно, связаны с упрощенным модельным подходом, в котором не учитываются особенности строения поверхностного слоя, температурная и концентрационная модификации решетки, дислокации, изменение эффективной массы электрона и другие. Тем не менее в отдельных случаях описанные методики дают хорошие результаты и для сплавов. В качестве примера можно привести расчеты работы выхода электрона для поликристаллического сплава Fe–40 ат.% Ni. По данным СХПЭЭ, энергия объемного плазмона, соответствующая очищенной поверхности этого сплава при $T = 300$ К, составляет 24.2 эВ [12]. Расчет ϕ сплава с использованием выражения, предложенного в [9], дает значение 4.48 эВ, что близко к значению, полученному в аддитивном приближении ($\phi = 4.38$ эВ) с использованием справочных данных для чистых Fe и Ni.

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о применимости описанных выше методик анализа физических свойств поверхности по энергии плазмонных возбуждений для случая СХПЭЭ “на отражение”, причем как для чистых веществ, так и для сплавов. И хотя данные носят оценочный характер, они достаточно близки к

справочным значениям. Учет дополнительных факторов, влияющих на энергию плазмона, позволит повысить точность расчетов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев М.А., Тиньков В.А., Червоный С.В. // Успехи физ. мет. 2006. Т. 7. С. 41.
2. Пайнс Д. Элементарные возбуждения в твердых телах. М.: Мир, 1965.
3. Корсуков В.Е., Лукьяненко А.С., Светлов В.Н. // Поверхность. 1983. № 11. С. 28.
4. Oleshko V.P., Murayama M., Howe J.M. // Microsc. Microanal. 2002. V. 8. P. 350.
5. Oleshko V.P., Howe J.M. // Ultramicroscopy. 2011. V. 111. P. 1599.
6. Pan W., Popescu R., Meyerheim H.L., Sander D. // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. 174439.
7. Сергеев И.Н., Бжихатлов К.Ч., Шебзухов А.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2012. Т. 76. № 3. С. 468.
8. Бакулин Е.А., Бредов М.М. // Физика тв. тела. 1977. Т. 19. № 3. С. 891.
9. Неволин В.К., Фазылов Ф.Р. // Физика тв. тела. 2011. Т. 53. № 3. С. 590.
10. Сергеев И.Н., Шебзухов А.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2011. Т. 75. № 5. С. 1.
11. Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. Физические величины: Справочник // Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
12. Макаева Л.М., Сергеев И.Н., Шебзухов А.А. // 11-й Междунар. симп. “Упорядочение в минералах и сплавах” ОМА-11. Ростов-на-Дону, п. Лоо, 10–15 сентября 2008 г. Труды симпозиума. Том II. Ростов н/Д.: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2008. С. 50.

УДК 532.614

МЕЖФАЗНАЯ ЭНЕРГИЯ ГРАНЕЙ КРИСТАЛЛОВ КАЛЬЦИЯ И БАРИЯ НА ГРАНИЦЕ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЖИДКОСТЯМИ

© 2012 г. И. Г. Шебзухова, А. М. Апеков, Х. Б. Хоконов

Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х.М. Бербекова, Нальчик
E-mail: askbsu@yandex.ru

В рамках электронно-статистического метода показана зависимость межфазной энергии на границе кристалл–жидкость от диэлектрической проницаемости жидкости. Приведены результаты расчета межфазной энергии на границе полиморфных фаз Са и Ва с 11 органическими жидкостями.

На поверхностные свойства металлических систем могут существенно влиять диэлектрические среды. В литературе отсутствуют теоретические и экспериментальные данные межфазной энергии (МЭ) Са и Ва на границе с органическими жидкостями, имеются данные для МЭ жидкой ртути [1] и IА металлов [2] на границе с диэлектрическими жидкостями, а также изучалось влияние адсорбированных диэлектрических пленок на МЭ металлических сплавов [3, 4].

В предлагаемой работе электронно-статистическая теория поверхностной энергии (ПЭ) металлов на границе кристалл–вакуум С.Н. Задумкина [5] модифицируется на расчет ориентационной зависимости МЭ на границе металлический кристалл–органическая жидкость. Приведен расчет МЭ на границе полиморфной фазы кристаллов кальция и бария с неполярными органическими жидкостями.

1. МОДЕЛЬ МЕТАЛЛА И ХОД ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ И ПОТЕНЦИАЛА НА ГРАНИЦЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ КРИСТАЛЛ – ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ЖИДКОСТЬ

Модель металла выбирается как в [5]. Ход электронной плотности $\rho(x)$ и потенциала $V(x)$ на границе раздела металл–органическая жидкость находится из решения уравнения Томаса–Ферми (ТФ) с учетом макроскопической диэлектрической проницаемости ϵ жидкости, используя изотропную модель кристалла. Физическая поверхность раздела проводится касательно поверхностным ионам таким образом, чтобы все положительные ионы твердого металла целиком

относились к внутренней области металла занятой решеткой. Уравнения ТФ для внутренней и внешней областей металла, переходя к безразмерному потенциалу $\chi(\beta) = \frac{V(x)}{V_i}$ и безразмерной координате $\beta = \frac{x}{s}$ (полагая $s^2 4\pi e \gamma V_i^{1/2} = 1$, где eV_i – пограничная энергия Ферми, e – заряд электрона, $\gamma = 2^{3/2}/3\pi^2 e^2 a_0$, a_0 – радиус первой боровской орбиты атома водорода) примут вид

$$\chi''(\beta) = \chi^{3/2}(\beta) - 1 \text{ при } \beta \leq 0, \quad (1)$$

$$\chi''(\beta) = \frac{1}{\epsilon} \chi^{3/2}(\beta) \text{ при } \beta \geq 0. \quad (2)$$

Уравнения (1) и (2) решаются при следующих граничных условиях: $\chi(\beta) = 0$, при $\beta = +\infty$; $\chi(\beta) = 1$ при $\beta = -\infty$; $\chi'(\beta) = 0$ при $\beta = \pm\infty$. Умножая обе части уравнений (1) и (2) на $\chi'(\beta)$ и дважды интегрируя с учетом граничных условий, получаем решения

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

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

где $b = \frac{2\sqrt{5\epsilon}}{\chi^{1/4}(0, \epsilon)}$, $n = \frac{4\chi(0, \epsilon)}{1 - \chi(0, \epsilon)}$, $\chi(0, \epsilon)$ – безразмерный потенциал на физической поверхности раздела.

Оценка МЭ на границе металл–органическая жидкость проводилась с использованием гиббсова определения свободной ПЭ относительно эквимолярной поверхности раздела металл–жидкость. Координата гиббсовой поверхности разде-

ла для системы металл–органическая жидкость находится из условия электронейтральности на этой границе в виде

$$\beta_T = b \left\{ \frac{\chi^{3/2}(0, \varepsilon)}{5} + \int_{-\infty}^1 \left[1 - \left(1 - \frac{1 - \chi(0, \varepsilon)}{t^6} \right)^{3/2} \right] dt \right\}. \quad (5)$$

2. РАСЧЕТ МЭ НА ГРАНИЦЕ МЕТАЛЛ – НЕПОЛЯРНАЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ЖИДКОСТЬ

Формулу для расчета МЭ можно записать в виде

$$f_{\omega 12}(hkl) = f_{\omega 12}^{(i0)}(hkl) + \frac{n(hkl)}{N_A/S^{(M)}} f_{\omega 12}^{(e0)} + \Delta f_{\omega 12}^T, \quad (6)$$

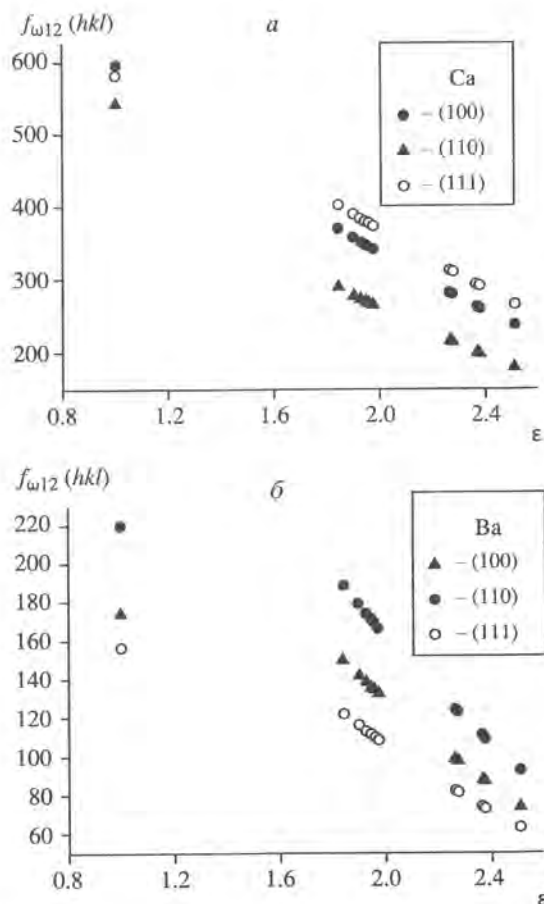
где $n(hkl)$ – число частиц приходящихся на 1 м^2 грани (hkl) , $S^{(M)} = f N_A^{1/3} \left(\frac{A}{D} \right)^{2/3}$; f зависит от координационного числа: $f = 1.09$ для плотных упаковок (12 соседей) и $f = 1.12$ для случая 8 соседей, N_A – число Авогадро, A – атомная масса металла, D – плотность металла.

В (6) внутренний $f_{\omega 12}^{(i0)}(hkl)$ и внешний $f_{\omega 12}^{(e0)}$ вклады в ПЭ металла на границе металл–диэлектрическая жидкость рассчитываются по формулам, полученным в [5] для границы металл – вакуум с учетом зависимости $\chi(0, \varepsilon)$, β_T , n , b от макроскопической диэлектрической проницаемости ε . При расчете внутреннего вклада учитывались дисперсионная $f_{\omega 12}^{(g)}$, поляризационная $f_{\omega 12}^{(p)}$, осцилляционная $f_{\omega 12}^{(osc)}$ поправки и температурный вклад [5, 6].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке приведены рассчитанные значения МЭ граней кристаллов Са и Ва на границе с 11 неполярными органическими жидкостями при температуре 293 К.

1. Межфазная энергия на границе с неполярными органическими жидкостями (пентаном, гексаном, гептаном, октаном, деканом, нонаном, п-ксилолом, бензолом, м-ксилолом, толуолом, о-ксилолом) уменьшается по сравнению с поверхностной энергией этих металлов на границе с вакуумом ($\varepsilon = 1$).



Межфазные энергии граней кристаллов Са (а) и Ва (б) на границе с органическими жидкостями ($\text{мДж} \cdot \text{м}^{-2}$).

2. С увеличением диэлектрической проницаемости органической жидкости значение МЭ уменьшается.

3. Межфазные энергии граней для рассмотренных границ металл–органическая жидкость соотносятся: для Ва $f_{\omega 12}(110) > f_{\omega 12}(100) > f_{\omega 12}(111)$, для Са $f_{\omega 12}(111) > f_{\omega 12}(100) > f_{\omega 12}(110)$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Задумкин С.Н., Карашаев А.А. // Физико-химическая механика материалов. 1965. № 2. С. 139.
2. Шебзухова И.Г., Апеков А.М., Хоконов Х.Б. // Изв. вузов. Северо-кавказский регион. Естественные науки. 2009. № 3. С. 67.
3. Дигилов Р.М., Созаев В.А., Хоконов Х.Б. // Поверхность. 1987. №1 2. С. 138.
4. Алчагиров А.Б., Созаев В.А., Хоконов Х.Б. // Журн. техн. физики. 1997. Т. 67. № 1. С. 133.
5. Задумкин С.Н. // ФММ. 1961. Т. 11. № 3. С. 331.
6. Задумкин С.Н., Шебзухова И.Г., Дигилов Р.М. Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. Киев: Наук. думка, 1971. С. 32.

УДК 537.563.5

ЭНЕРГИИ ДВУХЭЛЕКТРОННЫХ К-ВАКАНСИЙ В АТОМАХ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

© 2012 г. В. Л. Пантелеев, А. Х. Хоконов

Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х.М. Бербекова, Нальчик
E-mail: panvld@mail.ru

Методом Хартри–Фока рассчитаны энергии двухэлектронных вакансий в атомах инертных газов. Определены пороговые энергии двухэлектронной фотоионизации.

До настоящего времени методы фотоэлектронной спектроскопии поверхности в основном ограничивались измерением энергии фото- и оже-электронов, образуемых при воздействии рентгеновского излучения на исследуемую поверхность [1]. При воздействии зондирующих фотонных пучков на атомы поверхности наряду с одноэлектронными с заметными вероятностями происходит образование двухэлектронных вакансий [2, 3]. Использование этого эффекта в спектроскопии

поверхности затруднено из-за сложности точного расчета пороговой энергии фотоионизации.

Нами рассмотрено вычисление энергии двухэлектронных вакансий в атомах инертных газов в рамках метода Хартри–Фока. В приближении самосогласованного поля уравнение Шредингера для многоэлектронной волновой функции сводится к системе связанных интегродифференциальных уравнений для одночастичных волновых функций $\varphi_i(\vec{r})$. В атомных единицах имеем [2]

$$\left(-\frac{\Delta}{2} - \frac{Z}{r}\right)\varphi_i(x) + \sum_{k=1}^N \int \frac{dx'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_k^*(x') [\varphi_k(x')\varphi_i(x) - \varphi_k(x)\varphi_i(\vec{r}')] = \varepsilon_i \varphi_i(x), \quad (1)$$

где Z – заряд ядра, $x = (\vec{r}, s)$ – пространственная и спиновая координаты, ε_i – соответствующие собственные энергии. Для упрощения применения теории возмущений удобно ввести в качестве “вакуума” основное состояние. В этом подходе

переход электрона в возбужденное состояние рассматривается как образование электрон-дырочной пары, при этом волновая функция вакансии $\bar{\varphi}_\varepsilon(\vec{r})$, соответствующей отсутствию электрона на i -м уровне, подчиняется уравнению [2]

$$\left(-\frac{\Delta}{2} - \frac{Z}{r}\right)\bar{\varphi}_\varepsilon(\vec{r}) + \sum_{\substack{k \leq F \\ k \neq i}}^N \int \frac{d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_k^*(\vec{r}') [\varphi_k(\vec{r}')\bar{\varphi}_\varepsilon(\vec{r}) - \varphi_k(\vec{r})\bar{\varphi}_\varepsilon(\vec{r}')] = \varepsilon \bar{\varphi}_\varepsilon(\vec{r}). \quad (2)$$

В качестве пробных функций мы берем параметризуемые эффективным зарядом водородоподобные функции, получаемые в результате минимизации хартри-фоковской энергии системы. Поправки к энергии одноэлектронной вакансии находятся путем суммирования диаграмм, показанных на рис. 1. Первая диаграмма соответствует решению уравнения (2) для дырки, соответствующей ва-

кансии в i -ой оболочке, вторая и третья – первому порядку теории возмущений по кулоновскому взаимодействию дырки с электрон-дырочной системой, четвертая и пятая учитывают поляризацию “вакуума” во втором порядке.

Для вычисления энергии двухэлектронной вакансии находилась двухчастичная функция Грина путем суммирования диаграмм, включающих, по-

Результаты расчетов энергий K - и $2K$ -вакансий для атомов инертных газов

	E				$E(K_a)$	I_K	$E(2K_a)$	I_{2K}
	$1s^2 2s^2$	$1s^1 2s^2$	$1s^2 2s^1$	$1s^0 2s^2$				
Ar	14.32	11.05	13.98	7.70	2.93 (2.96)	3.26 (3.2)	5.93	6.62
Kr	76.49	62.42	74.72	47.65	12.30 (12.64)	14.07 (14.32)	25.33	28.84
Xe	202.91	164.53	198.28	130.87	33.75 (29.46)	38.38 (34.59)	56.86	72.04

Примечание. Все энергии приведены в кэВ, в скобках указаны табличные значения.

мимо поправок к одночастичным функциям Грина, связанные диаграммы, показанные на рис. 2. Они соответствуют кулоновскому взаимодействию между дырками в первом и втором порядке теории возмущений, причем вторая диаграмма

описывает поляризацию электрон-дырочного "вакуума".

При вычислении диаграмм вершинам, связанным кулоновским взаимодействием, сопоставляется матричный элемент

$$\langle \nu_1 \nu_3 | V | \nu_2 \nu_4 \rangle = \sum_{k=0}^{\infty} c^k(m_1 l_1, m_2 l_2) c^k(m_3 l_3, m_4 l_4) \int R_{n_1 l_1} R_{n_3 l_3} R_{n_2 l_2} R_{n_4 l_4} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} dr dr', \quad (3)$$

где $\nu_i = (n_i, l_i, m_i, s_i)$, R_{nl} – радиальные волновые функции, получаемые при решении уравнений Хартри–Фока в сферически-симметричном приближении, а коэффициенты c^k можно найти с помощью $6j$ -символов из формулы Рака.

В таблице приведены результаты вычислений полной хартри-фовской энергии электронных оболочек атомов инертных газов. В первых четырех столбцах приведены значения энергий для указанных конфигураций на K - и L -оболочках. В

пятом столбце указана энергия, соответствующая характеристической линии $K_{\alpha 2}$. В шестом дана энергия края K -поглощения. В скобках находятся экспериментальные значения, взятые из [4]. В седьмом столбце приведена энергия, выделяющаяся при одновременном переходе двух электронов с $2s$ - на незаполненную $1s$ -оболочку. В последнем столбце приведена пороговая энергия для двухэлектронной фотоионизации.

Из таблицы видно, что отклонение от эксперимента полученных нами значений не превышает 2% для аргона и криптона и составляет 9.8% для ксенона. Увеличение расхождения с экспериментальными данными с ростом Z связано с релятивистскими поправками, которые нами не учитываются. Величина этих поправок пропорциональна $(\alpha Z)^2$, где $\alpha = 1/137$ – постоянная тонкой структуры.

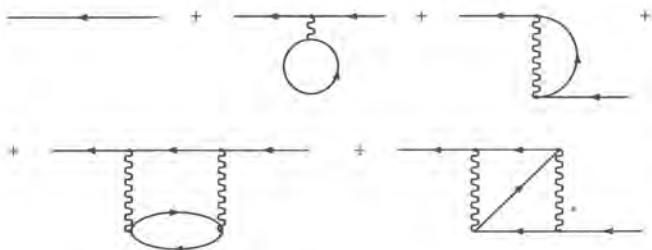


Рис. 1. Диаграммы, дающие вклад в функцию Грина дырки с учетом вклада первых двух порядков по кулоновскому взаимодействию.



Рис. 2. Диаграммы, дающие вклад в двухчастичную дырочную функцию Грина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности. М.: Мир, 1989. 568 с.
2. Амусья М.Я. Атомный фотоэффект. М.: Наука, 1987. 272 с.
3. Щорняк Г. // ФЭЧАЯ. 1983, Т. 14. № 4. С. 335.
4. Блохин М.А., Швейцер И.Г. Рентгеноспектральный справочник. М.: Наука, 1982. 376 с.

УДК 532.68

КАПИЛЛЯРНЫЕ КОЛЕБАНИЯ КАПЛИ И ПУЗЫРЬКА В ЖИДКОСТИ С УЧЕТОМ ВЯЗКОСТИ

© 2012 г. А. Х. Хоконов

Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х.М. Бербекова, Нальчик
E-mail: azkh@mail.ru

Получено аналитическое решение задач о капиллярных колебаниях капли и пузырька газа в жидкости с учетом вязкости.

В последнее время повысился интерес к расчету капиллярных колебаний микрокапель и пузырьков газа в жидкости. Это связано с возможностью экспериментального определения размерной зависимости поверхностного натяжения жидкости по частоте колебаний пузырька или капли, находящейся во взвешенном состоянии. В оригинальном исследовании Рэлея [1] не учитывалась диссипация энергии, обусловленная вязкостью, что делает неприменимой его формулу для частоты колебаний в случае капель малых размеров. В настоящей работе решается задача о колебаниях капли и пузырька газа в жидкости с учетом вязкости.

Ввиду схожести основных соотношений для капли и пузырька удобно рассматривать обе задачи параллельно. Запишем разложение радиуса поверхности капли (пузырька) по ортогональным полиномам:

$$r(t) = \sum_n a_n(t) P_n(\mu), \quad (1) \quad \text{и}$$

где $P_n(\mu)$ — полиномы Лежандра, $\mu = \cos \theta$, θ — полярный угол.

Зависимость от азимутального угла для данной задачи несущественна. Жидкость предполагается несжимаемой, а ее движение — безвихревым. В этом случае удобно ввести потенциал Ψ , связанный со скоростью соотношением

$$\vec{v} = \vec{\nabla} \Psi. \quad (2)$$

Потенциал скорости удовлетворяет уравнению Лапласа, регулярные решения которого внутри

капли и во внешней области пузыря можно записать в виде разложений

$$\Psi = \sum_n \beta_n r^n P_n(\mu) \quad (3)$$

и

$$\bar{\Psi} = \sum_n \frac{\tilde{\beta}_n}{r^{n+1}} P_n(\mu). \quad (4)$$

Граничное условие для скорости жидкости на поверхности сферы, ограничивающей каплю (пузырь),

$$\frac{\partial r}{\partial t} = \frac{\partial \Psi}{\partial r} \Big|_{r=a} \quad (5)$$

связывает между собой коэффициенты в разложениях для радиуса и потенциалов скоростей

$$\beta_n = \frac{\dot{a}_n}{na^{n-1}} \quad (6)$$

$$\tilde{\beta}_n = -\frac{a^{n+2}}{n+1} \dot{a}_n. \quad (7)$$

Кинетическая энергия колебаний жидкости определяется выражением

$$K = \frac{\rho}{2} \int (\nabla \Psi)^2 dV. \quad (8)$$

Для капли данный интеграл вычисляется по объему жидкости, заключенному в сферу радиуса a , и равен [1]

$$K = 2\pi\rho a^3 \sum_n \frac{\dot{a}_n^2}{n(2n+1)}. \quad (9)$$

В случае пузырька интеграл для кинетической энергии берется по всему объему жидкости. Результат вычисления имеет вид, сходный с формулой (9):

$$\bar{K} = 2\pi\rho a^3 \sum_n \frac{\dot{a}_n^2}{(n+1)(2n+1)}. \quad (10)$$

Изменением кинетической энергии газа, заполняющего пузырек, мы пренебрегаем, считая неизменным его объем. Потенциальную энергию, связанную с отклонением формы капли от сферической, можно представить в виде [1]

$$U_\sigma = 2\pi\sigma \sum_{n=1}^{\infty} a_n^2 \frac{(n-1)(n+2)}{(2n+1)}, \quad (11)$$

где σ – коэффициент поверхностного натяжения жидкости. Для расчета диссипации энергии в случае потенциального движения жидкости воспользуемся выражением для скорости изменения кинетической энергии жидкости [2]

$$\dot{K} = -\eta \int \tilde{\nabla}(v^2) d\tilde{S}, \quad (12)$$

где η – динамическая вязкость жидкости. Введем диссипативную функцию F согласно соотношению $F = -\frac{1}{2} \dot{K}$. Вычисление F для капли дает [3]

$$F = 4\pi a \eta \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(n-1)}{n} \dot{a}_n^2. \quad (13)$$

В случае пузырька для диссипативной функции имеем

$$\bar{F} = 4\pi a \eta \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(n+2)}{(n+1)} \dot{a}_n^2. \quad (14)$$

Кинетическая и потенциальная энергии, а также диссипативная функция рассматриваемой системы являются диагональными квадратичными формами координат a_n и скоростей $\dot{a}_n$. Уравнения Эйлера–Лагранжа для нормальных координат a_n имеют вид

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{a}_n} - \frac{\partial L}{\partial a_n} = - \frac{\partial F}{\partial a_n}, \quad (15)$$

где $L = K - U_\sigma$.

Подстановка выражений (9)–(11), (13) и (14) в (15) дает независимые уравнения движения для каждой гармоники:

$$\ddot{a}_n + 2\lambda_n \dot{a}_n + \omega_n^2 a_n = 0. \quad (16)$$

Решения уравнений (16) можно записать в виде затухающих колебаний

$$a_n = A_n e^{-\lambda_n t} \cos(\omega_n t + \delta), \quad (17)$$

где частота капиллярных колебаний капли определяется выражением [3]

$$\omega_n^2 = \frac{\sigma}{\rho a^3} n(n-1)(n+2) - \tilde{\lambda}_n^2, \quad (18)$$

а коэффициент затухания

$$\lambda_n = \frac{\eta}{\rho a^2} (n-1)(2n+1). \quad (19)$$

Для частоты колебаний пузырька в жидкости получаем

$$\bar{\omega}_n^2 = \frac{\sigma}{\rho a^3} (n-1)(n+1)(n+2) - \tilde{\lambda}_n^2, \quad (20)$$

где декремент затухания

$$\tilde{\lambda}_n = \frac{\eta}{\rho a^2} (n+2)(2n+1). \quad (21)$$

Соотношение (18) в случае отсутствия вязкости переходит в известную формулу Рэлея [1]. Как видно из (18) и (20), под влиянием вязкости частота капиллярных колебаний уменьшается, причем вклад вязкости в квадрат частоты обратно пропорционален четвертой степени радиуса. Из условия положительности квадрата частоты колебаний можно ввести некоторый критический радиус капли, для которого капиллярные колебания полностью подавляются

$$a_c = \frac{\eta^2}{\rho\sigma} \frac{(n-1)(2n+1)^2}{n(n+2)}. \quad (22)$$

Если радиус капли много больше критического, то можно пренебречь влиянием вязкости, так как, согласно (18), коэффициент затухания $\lambda_n \sim a^{-2}$. Для основной гармоники ($n=2$) капиллярных колебаний водяной капли при температуре 293 К значение критического радиуса составляет 43 нм. Пренебречь гравитационным полем Земли можно, если радиус капли заметно меньше характерной длины $l = \sqrt{\sigma/\rho g}$, где g – ускорение свободного падения. Для воды $l = 0.23$ см.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стретт Дж.В. (Лорд Рэлей). Теория звука. Т. 2. М.: ГИТТЛ, 1955. 475 с.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Механика сплошных сред. М.: Наука, 1986. 736 с.
3. Хоконов А.Х. Физика и химия поверхности: Сб. научных работ. Нальчик: Изд-во КБГУ, 1982. С. 32.

УДК 621.791.3

СМАЧИВАНИЕ ВЫСОКОНИКЕЛЕВЫХ И ФЕРРИТНО-МАРТЕНСИТНЫХ СТАЛЕЙ ВИСМУТИСТЫМ СВИНЦОМ

© 2012 г. Д.А. Камболов¹, А.З. Кашежев², Р.А. Кутуев³, М.Х. Понежев²,
В.А. Созаев^{1,2}, А.Х. Шерметов²

E-mail: sozaevv@kbsu.ru

Представлены результаты экспериментального исследования температурной зависимости угла смачивания новых высоконикелевых и ферритно-мартенситных реакторных сталей висмутистым свинцом в диапазоне от 600 до 1050 К. Показано, что подложки с более значительным содержанием алюминия не смачиваются в исследованном интервале температур.

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы системы свинец–висмут являются одними из перспективных жидкометаллических теплоносителей ядерных энергетических установок [1, 2]. Однако для свинец-висмутистовых сплавов характерна высокая коррозионная активность в контакте с реакторными сталями [3–5], в связи с чем последние легируют хромом, никелем, алюминием и кремнием. Так, при добавлении, в частности, хрома на поверхности сталей образуется устойчивый к растворению в химически агрессивных металлических расплавах оксидный слой из FeCr_2O_4 [4]. Снижение коррозии сталей также достигается путем нанесения защитной пленки из окиси алюминия.

В то же время уточняются различные физико-химические свойства сплава свинец–висмут эвтектического состава [6–10], а также углы смачивания расплавами Pb–Bi реакторных сталей [3–5, 7–15].

В последнее время разработаны новые высоконикелевые и ферритно-мартенситные реакторные стали и сплавы, являющиеся конструкционными материалами в энергетических установках нового поколения. Настоящая работа посвящена изучению температурной зависимости углов смачивания жидким висмутистым свинцом некоторых из таких подложек.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Изучение углов смачивания сплавов проводилось методом большой капли в широком интервале температур в вакууме ~ 0.01 Па с ошибкой измерений порядка 1%.

Было исследовано пять конструкционных материалов, применяемых для шестигранных чехлов

Содержание примесей, мас.%, в исследованных подложках

Элемент	Сталь				
	ЭК-173	ЭК-181	ЭП-450	ЭП-753ТЮР	ЭП-753А
B	—	0.004	0.004	0.005	—
C	0.05	0.14	0.14	0.027	0.012
N	0.006	0.044	—	0.007	0.01
O	—	0.001	—	—	0.001
Al	1.2	0.01	—	0.85	—
Si	0.07	0.37	0.20	0.006	0.03
P	0.006	0.007	0.017	0.005	0.009
S	0.006	0.007	0.009	0.005	0.008
Ti	2.10	—	—	1.21	—
V	0.14	0.29	0.22	0.13	—
Cr	17.9	11.2	12.95	18.11	18.9
Mn	1.67	0.94	0.31	1.48	1.70
Co	0.01	0.003	—	—	0.05
Ni	41.08	0.03	0.20	39.83	41.1
Cu	—	0.01	—	0.01	—
Zn	—	0.01	—	—	—
Nb	0.41	≤ 0.1	—	0.51	0.51
Mo	5.21	≤ 0.01	1.54	4.94	4.7
Ta	—	0.17	—	—	—
W	—	1.1	—	—	—

¹ Северо-Кавказский горно-металлургический институт (ГТУ), РСО-Алания, Владикавказ.

² Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х.М. Бербекова, Нальчик.

³ Чеченский государственный университет, Грозный.

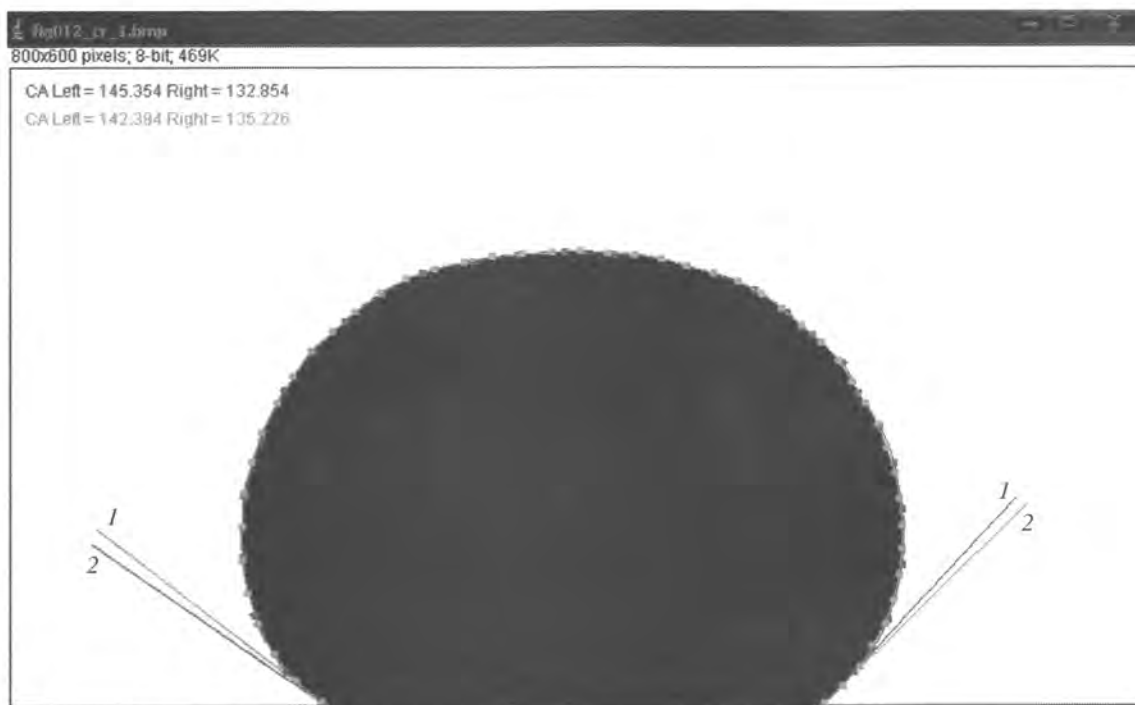


Рис. 1. Обмер профиля капли по методике [16]: 1 – результаты “ручного” обмера, 2 – расчет.

тепловыделяющих сборок и оболочек ТВЭЛов быстрых реакторов. Рабочие образцы представляли собой тонкие подложки размерами 15×15 мм и толщиной 0.4–0.5 мм, обе поверхности которых предварительно полировались и последовательно промывались спиртом-ректификатом и дважды дистиллированной водой. Химический состав исследованных сталей приводится в таблице.

Перед фотографированием с помощью цифровой камеры с разрешением 14.1 мегапикселей капля выдерживалась при постоянной температу-

ре в течение 2–3 мин. Временной интервал между последовательными снимками составлял 5 мин.

Обработка цифрового изображения капли при определении угла смачивания осуществлялась согласно методике (рис. 1), основанной на идеологии численного интегрирования уравнения Юнга–Лапласа [16].

Качественный состав висмутистого свинца определялся при помощи рентгенофлуоресцентного анализа на установке МАКС-GV (рис. 2).

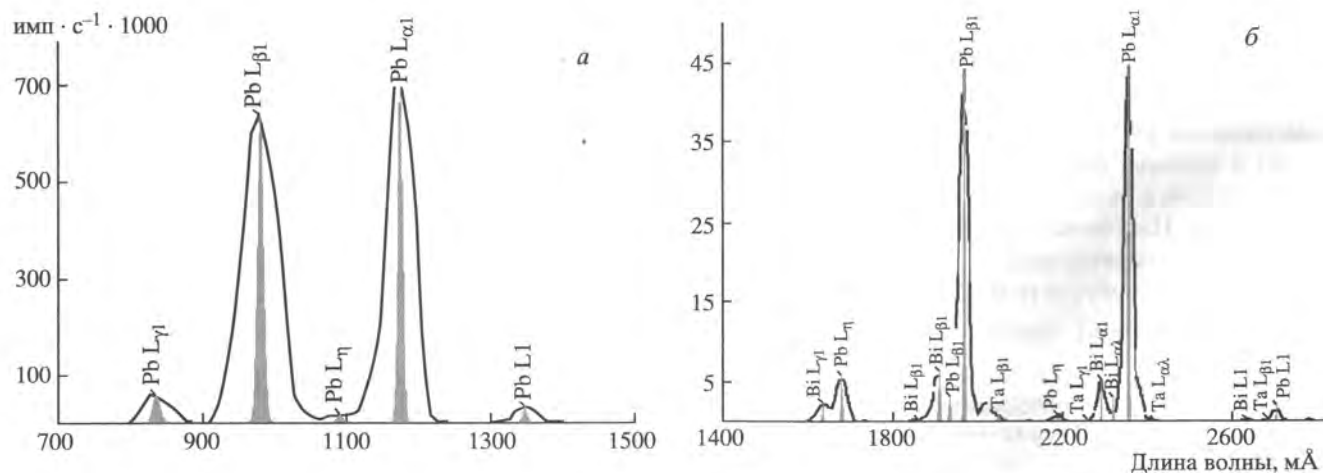


Рис. 2. Данные рентгенофлуоресцентного анализа висмутистого свинца: а, б – разные участки спектра.

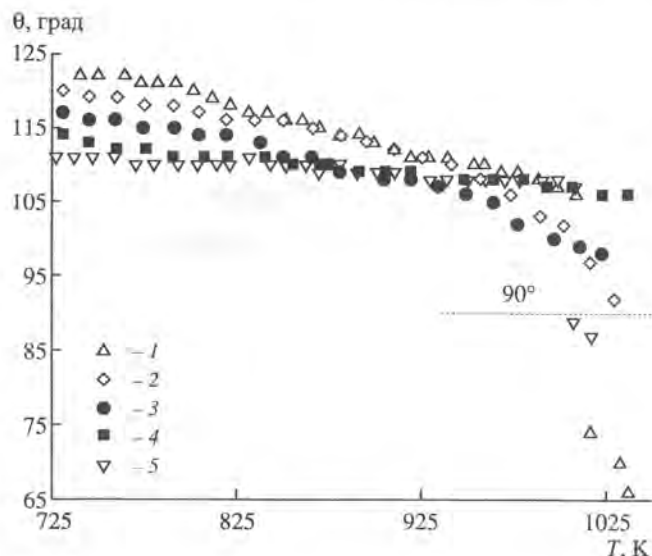


Рис. 3. Политермы угла смачивания висмутистым свинцом подложек из сталей ЭК-181 (1), ЭП-753А (2), ЭК-173 (3), ЭП-753ТЮР (4) и ЭК-450 (5).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты исследований угла смачивания новых высоконикелевых и ферритно-мартенситных реакторных сталей (классов ЭК и ЭП) расплавом свинца с небольшой добавкой висмута (так называемым “висмутистым” свинцом, <5 ат.% Вi), свидетельствуют о том, что различные добавки легирующих элементов в состав стали позволяют изменять угол смачивания θ (рис. 3).

В случае подложек из сталей ЭК-181, ЭК-450 наблюдаются пороги смачивания при температуре ~1000 К. На подложках из стали ЭП-753А в интервале температур 900–1000 К также наблюдается существенное снижение угла смачивания. Возможно, подобный ход политерм связан с разрушением наноразмерных пленок оксида хрома при температурах выше 900 К. При смачивании подложек из сталей марок ЭК-173, ЭП-753ТЮР пороги смачивания не наблюдаются. Видимо, это связано с более высоким содержанием алюминия (см. таблицу), который, адсорбируясь на поверхности стали, создает устойчивую защитную антикоррозийную пленку.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследованы температурные зависимости углов смачивания реакторных сталей ЭК-173, ЭК-181, ЭК-450, ЭП-753А и ЭП-753ТЮР висмутистым свинцом в диапазоне от 600 до 1050 К. Показано, что при температурах ниже 1000 К изученные подложки не смачиваются висмутистым свинцом. Обнаружено, что добавки алюминия приводят к

улучшению антикоррозионных свойств сталей: $\theta > 90^\circ$ даже при температурах выше 1000 К, в то время как отсутствие алюминия приводит к смачиванию подложек висмутистым свинцом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (Государственный контракт № 16.552.11.7030).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Субботин В.И. // Мат. Рос. межотраслевой конф. “Тепломассообмен и свойства жидких металлов”. Обнинск, Калужская обл.: ФЭИ, 2002. Т. 1. С. 15.
2. Субботин В.И., Ивановский М.Н., Арнольдов М.Н. Физико-химические основы применения жидкометаллических теплоносителей. М.: Атомиздат, 1970. 295 с.
3. Delofree P., Terlain A., Barbier F. // J. Nucl. Mater. 2002. V. 301. P. 35.
4. Benamati G., Fazio C., Piankova H., Rusanov A. // Ibid. P. 23.
5. Benamati G., Gessi A. // J. Mater. Sci. 2005. V. 40. P. 2465.
6. Yagodin D., Sivov G., Volodin S., Popel P., Mozgovoja A. // Ibid. P. 2259.
7. Morita K., Maschek W., Flad M., Yamano H., Tobita Y. // J. Nucl. Sci. Technol. 2006. V. 43(5). P. 526.
8. Покровский Н.Л., Пугачевич П.П., Голубев Н.А. // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43(7). С. 2158.
9. Алчагиров Б.Б., Чочаева А.М., Мозговой А.Г. и др. // ТВТ. 2003. Т. 41(6). С. 852.
10. Novakovic R., Ricci E., Giuranno D. et. al. // Surf. Sci. 2002. V. 515. P. 377.
11. Проценко П.В. Смачивание поверхности и границ зерен тугоплавких металлов легкоплавкими расплавами: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: Изд-во МГУ, 2002. 24 с.
12. Губжиков М.М., Ибрагимов Х.И., Канчуков В.З. и др. // Вестн. КБГУ. Сер. Физ. науки, Нальчик: Изд-во КБГУ, 2003. Т. 8. С. 4.
13. Канчуков В.З., Понезев М.Х., Созаев В.А., Созаева А.Б. // ТВТ. 2009. Т. 47(2). С. 311.
14. Thermophysical and Electric Properties / in “Handbook on Lead-bismuth Eutectic Alloy and Lead Properties, Materials Compatibility, Thermal-hydraulics and Technologies”. OECD 2007. NEA No. 6195. ISBN 978-92-64-99002-9. 2007. 693 p.
15. Protsenko P., Terlain A., Jeymond M., Eustathopoulos N. // Proc. 10th Int. Conf. Fusion Reactor Materials. Baden-Baden, Germany, 2001.
16. Stalder A.F., Kulik G., Sage D. et al. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2006. V. 286. P. 92; [http://bigwww.epfl.ch/demo/dropanalysis]

УДК 539.64:539.21

К РАСЧЕТУ ПОВЕРХНОСТНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ И АДсорбЦИЙ КОМПОНЕНТОВ ЖИДКИХ СПЛАВОВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

© 2012 г. З. Х. Калажоков, М. А. Дзакуреев, Заур Х. Калажоков, Б. С. Карамурзов, Х. Х. Калажоков, Т. М. Таова

Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х.М. Бербекова, Нальчик
E-mail: z-kalazh@yandex.ru

С использованием выражения для изотермы поверхностного натяжения сплавов, предложенного авторами ранее, получены формулы для расчетов величин поверхностных концентраций и адсорбций компонентов в бинарных и трехкомпонентных сплавах. Получено удовлетворительное согласие результатов расчетов с данными экспериментов.

ВВЕДЕНИЕ

Для расчетов поверхностных концентраций x_i^w и адсорбций $\Gamma_i^{(N)}$ компонентов бинарных сплавов часто используют выражения [1]

$$x_2^w = \frac{x_2 + \frac{\bar{\omega}_1^w}{n} x_1 \Gamma_2^{(1)}}{1 + \frac{\bar{\omega}_1^w - \bar{\omega}_2^w}{n} x_1 \Gamma_2^{(1)}}; \quad (1)$$

$$\Gamma_2^{(N)} = - \frac{(1-x_2)x_2}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_2} \right)_{T,P,\mu}, \quad (2)$$

где $\bar{\omega}_1^w$ и $\bar{\omega}_2^w$ – парциальные мольные площади компонентов в поверхностном слое; x_2 – объемная концентрация добавляемого в основу раствора компонента; n – число монослоев, приводящее систему в устойчивое состояние; $\Gamma_2^{(N)}$ – адсорбция добавляемого компонента в N -варианте; σ – поверхностное натяжение (ПН) сплава, соответствующего составу x_2 .

Заметим, что при практическом использовании формулы (1) параметры $\bar{\omega}_1^w$ и $\bar{\omega}_2^w$ заменяют соответствующими объемными, а при вычислении

$\Gamma_2^{(N)}$ по (2) величину $(\partial \sigma / \partial x_2)_{T,P,\mu}$ определяют графическим дифференцированием экспериментальной изотермы поверхностного натяжения (ПН, $\sigma(x)$). В результате таких допущений в вычисляемые величины вкрадываются неконтролируемые ошибки. В связи с этим было бы интересно рассмотреть возможности получения формул, не требующих перечисленных выше приближений.

1. МЕТОДИКА РАСЧЕТА АДсорбЦИИ ДОБАВЛЯЕМОГО КОМПОНЕНТА

Для решения поставленных выше задач рассмотрим формулу, предложенную в [3] для описания изотерм ПН сплавов металлических систем

$$\sigma(x) = \beta_2 \frac{(F-1)(1-x)x}{1+(F-1)x} + \sigma_A(1-x) + \sigma_B x, \quad (3)$$

где β и F – постоянные для данной системы параметры, значения которых определяются по методике [3]; σ_A и σ_B – ПН чистых компонентов. В [4] показано, что (3) описывает изотермы ПН не только двух-, но и трехкомпонентных сплавов с ошибкой не более 1%. Также показано, что из (2) и (3) следует формула

$$\Gamma_i^{(N)}(x) = - \frac{(1-x)x}{RT} \left[\frac{\beta(F-1)[1-2x-(F-1)x^2]}{[1+(F-1)x]^2} + (\sigma_1 - \sigma_2) \right], \quad (4)$$

не требующая графического дифференцирования изотермы $\sigma(x)$ для расчета адсорбции добавляемого компонента в основу сплава.

2. РАСЧЕТ ПОВЕРХНОСТНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ x_A^ω И x_B^ω ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ A + B

Предложенная в [3] методика построения изотерм ПН металлических систем позволяет определить величину параметра F . Тогда для вычисления компонентов бинарных сплавов x_A^ω и x_B^ω воспользуемся известными формулами [1]:

$$x_2^\omega = \frac{Fx}{1 + (F-1)x}, \quad (5)$$

и

$$x_1^\omega = \frac{(1-x)}{1 + (F-1)x}. \quad (6)$$

Здесь через x обозначена объемная концентрация добавляемого компонента.

Результаты расчетов x_i^ω для системы Na–Cs по формулам (5) и (6) представлены на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что поверхности сплавов насыщаются цезием достаточно быстро с увеличением содержания цезия в объеме.

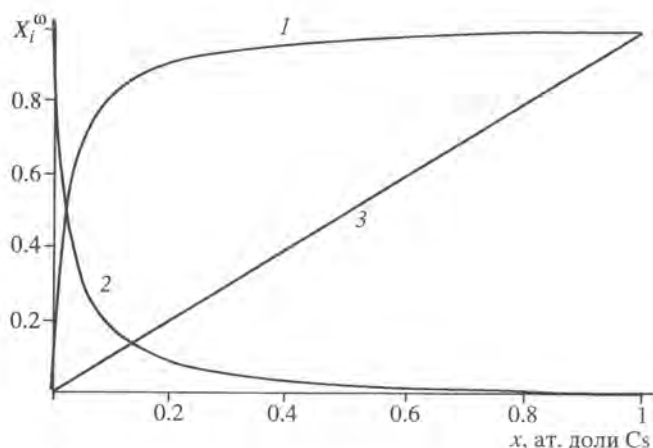


Рис. 1. Поверхностные концентрации компонентов в бинарном сплаве Na–Cs в зависимости от содержания цезия в объеме: 1 – Cs, 2 – Na, 3 – x_{Cs} в объеме.

2. ВЫЧИСЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ x_A^ω , x_B^ω И x_C^ω КОМПОНЕНТОВ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ A + B + C

Для вычисления поверхностных концентраций x_i^ω трехкомпонентного сплава, состоящего из компонентов A, B и C, воспользуемся очевидными соотношениями:

$$x_A + x_B + x_C = 1, \quad (7)$$

$$x_A^\omega + x_B^\omega + x_C^\omega = 1, \quad (8)$$

$$\frac{x_A}{x_B} = a, \quad (9)$$

где a – параметр, указывающий направление рассматриваемого разреза трехкомпонентной системы A + B + C,

$$x_C = x, \quad (10)$$

Из условия равновесия поверхностной (ω) и объемной фаз трехкомпонентной системы получим

$$\frac{x_C^\omega}{x_C} \frac{x_B x_A^\omega}{x_B^\omega x_A} = F_3. \quad (11)$$

Величина параметра F_3 для сплавов трехкомпонентной системы может быть найдена из данных экспериментов по методике [4]. Очевидно, что для третьего добавляемого компонента в трехкомпонентном сплаве можем записать выражение [2]

$$\frac{x_C^\omega}{1 - x_C^\omega} = F_3 \frac{x_C}{1 - x_C}. \quad (12)$$

Тогда, разрешив уравнения (7)–(12) относительно x_A^ω , x_B^ω и x_C^ω , получим для поверхностных концентраций компонентов A, B и C

$$x_A^\omega = \frac{a(1-x)}{1 + a[1 + (F_3 - 1)x]}; \quad (13)$$

$$x_B^\omega = \frac{1-x}{[1 + (F_3 - 1)x][1 + a[1 + (F_3 - 1)x]]}; \quad (14)$$

$$x_C^\omega = \frac{F_3 x}{1 + (F_3 - 1)x}. \quad (15)$$

В данном случае $a = x_A/x_B$, которое сохраняется при образовании других сплавов способом добав-

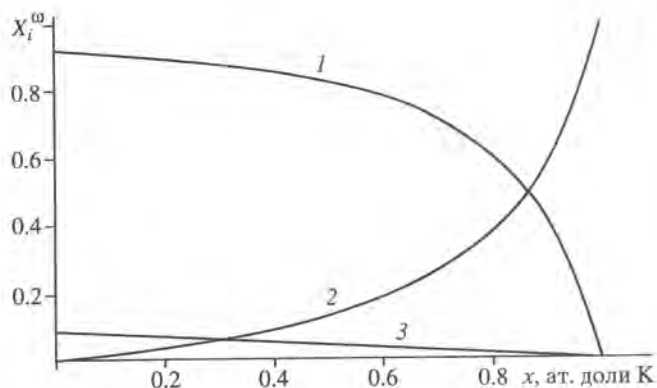


Рис. 2. Зависимость поверхностных концентраций компонентов от содержания калия в объеме раствора системы Na/Cs(1:11) + K.

ления третьего компонента С в основу А + В – выбранного по *a* бинарного сплава.

Результаты расчетов значений x_i^{ω} для трехкомпонентной системы Na : Cs(1:11) + K по (13), (14) и (15) представлены на рис. 2.

3. ВЫЧИСЛЕНИЕ АДсорбЦИЙ КОМПОНЕНТОВ В ДВУХ- И ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВАХ

Для расчета адсорбций компонентов бинарного сплава воспользуемся очевидным соотношением

$$\sum \Gamma_i^{(N)} = 1. \quad (16)$$

Тогда для двухкомпонентных сплавов адсорбцию второго компонента $\Gamma_B^{(N)}$ найдем по (4), а первого – из (16) как $\Gamma_A^{(N)} = 1 - \Gamma_B^{(N)}$.

Для вычисления адсорбций компонентов трехкомпонентной системы А + В + С воспользуемся формулой

$$\Gamma_i^{(N)} = \frac{N}{\omega} (x_i^{\omega} - x_i). \quad (17)$$

Вычислим адсорбцию $\Gamma_C^{(N)}$ по (4), а x_C^{ω} по (15). Тогда из (17) найдем

$$\frac{N}{\omega} = \frac{(x_C^{\omega} - x_C)}{\Gamma_C^{(N)}}. \quad (18)$$

Подставляя в (17) при $i = A$ и B величину N/ω , получим для $\Gamma_A^{(N)}(x)$ и $\Gamma_B^{(N)}(x)$

$$\Gamma_A^{(N)}(x) = \frac{x_A^{\omega} - x_A}{x_C^{\omega} - x_C} \Gamma_C^{(N)}(x); \quad (19)$$

$$\Gamma_B^{(N)}(x) = \frac{x_B^{\omega} - x_B}{x_C^{\omega} - x_C} \Gamma_C^{(N)}(x). \quad (20)$$

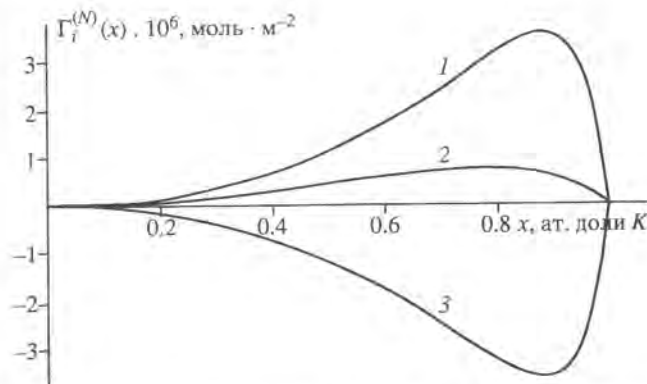


Рис. 3. Зависимость адсорбций компонентов от содержания калия в объеме раствора системы Na/Cs(1:11) + K: 1 – Cs, 2 – $x_{Na} \cdot 100$, 3 – K.

На рис. 3 представлены результаты расчетов адсорбций компонентов трехкомпонентной системы Na : Cs(1 : 11) + K по (4), (19) и (20).

Как видно из рис. 3, цезий адсорбируется положительно во всех сплавах, а калий – отрицательно. Наблюдается интересный эффект: вытягивание цезием натрия на поверхность сплавов рассматриваемой системы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены формулы, позволяющие вычислить адсорбцию и поверхностную концентрацию любого компонента сплава, исключая при этом необходимость графического дифференцирования изотерм поверхностного натяжения и равенства парциальных поверхностных и объемных площадей компонентов, которое может оказаться справедливым не всегда. Расчет параметров поверхности сплава по формулам исключает неконтролируемые ошибки, допускаемые при традиционной методике расчета этих параметров, ускоряет получение информации о поверхности сплава. Вытягивание цезием натрия на поверхность расплава незначительное, но представляет определенный интерес – следует продолжить его дальнейшее изучение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Задумкин С.Н., Хоконов Х.Б. Физика межфазных явлений. Адсорбция. Нальчик: Изд-во КБГУ, 1982. 45 с.
2. Дадашев Р.Х. Термодинамика поверхностных явлений. М.: Физматлит, 2008. 277 с.
3. Калажиков З.Х., Барсокова К.В., Калажиков З.Х. и др. Физика низкоразмерных систем и поверхностей: Труды второго междунар. междисциплинар. симп. Ростов-на-Дону: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2010. С. 104.
4. Калажиков З.Х., Зихова К.В., Калажиков З.Х. и др. // ТВТ. 2012. Т. 50. № 3. С. 469.

УДК 538.9

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ УДЕЛЬНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ И ВОЛЬТ-АМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНОК КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МНОГОСТЕННЫХ НАНОТРУБОК, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ НАПРАВЛЕННОГО СПИННИНГА И ГРАФИТА

© 2012 г. А. А. Бабаев¹, П. П. Хохлачев¹, Ю. А. Николаев², Е. И. Теруков²,
А. Б. Фрейдин³, Р. А. Филиппов³, А. К. Филиппов⁴, Н. К. Манабаев⁵

E-mail: babaev-arif@mail.ru

Получены пленки композитов на основе модифицированных углеродных многостенных трубок и полимера (95.5 мас.%) соответственно на бумаге, без бумаги методом направленного спиннинга из жидкой фазы и графита. Исследованы температурная зависимость удельного сопротивления ρ в диапазоне $T = 77\text{--}410\text{ К}$ и соответствующие вольт-амперные характеристики. Обнаружены необратимые переходы от полупроводникового к металлическому характеру проводимости в углеродных нанотрубках и максимум ρ при $T \approx 340\text{ К}$.

ВВЕДЕНИЕ

Уникальная способность атомов углерода соединяться между собой с образованием прочных и длинных цепей и циклов привела к возникновению громадного числа разнообразных соединений углерода. Углеродные многостенные нанотрубки (УМСНТ) по своей структуре занимают промежуточное положение между графеном и фуллеренами, но многие свойства не имеют ничего общего ни с графеном, ни с фуллеренами. Это позволяет рассматривать нанотрубки как самостоятельный материал, обладающий уникальными механическими, электрическими, оптическими и магнитными свойствами [1]. Отметим, что методов получения нанотрубок много [2, 3]. Уменьшение диаметра нанотрубки сопровождается возрастанием энергии стерических напряжений, что должно препятствовать образованию изолированных нанотрубок малого диаметра [4]. Получение УНТ различных форм достигается

подбором специальной геометрии катодов, легированием их элементами – катализаторами. Имеется определенный интерес к получению тонких нанотрубок: они могут проявить неожиданные физические свойства вследствие сильной гибридизации σ - и π -состояний. Одним из удивительных фактов является возможность заметного изменения свойств нанокompозитов (в частности, изменение электропроводности) при введении в матрицу нановключений, которое не может быть объяснено на основе классической теории композитных материалов.

Предполагается, что можно связать влияние объемных долей наночастиц с формированием переходных слоев, возникающих вокруг наночастиц вследствие структурных превращений в материале матрицы. Окружающий наночастицу измененный материал увеличивает эффективный объем частицы. Наночастицы в этом случае являются не столько армирующей добавкой, сколько концентраторами напряжений, которые инициируют структурные превращения в матрице [5]. Электрические и механические свойства материала при этом определяются объемной долей и свойствами составных включений, причем объемная доля составных нановключений становится управляемым параметром, зависящим от термомеханических воздействий на технологической стадии изготовления композита. Отделить однослойные

¹ Институт физики имени Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН, Махачкала.

² Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург.

³ Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург.

⁴ ООО «ПЛАЗМАС», Санкт-Петербург.

⁵ Казахский Национальный университет им Аль-Фараби, Алматы, Казахстан.

трубки, являющиеся чистыми проводниками, от трубок-полупроводников можно, пропустив ток при большом напряжении через массив трубок с разными свойствами. Трубки-проводники при этом нагреваются и сгорают, а полупроводники, у которых сопротивление выше, остаются. Такой подход применим и к многослойным нанотрубкам, в которых электроны контактируют только с внешней оболочкой. Несмотря на большое количество экспериментальных и теоретических результатов исследования, в настоящее время нет ясных представлений о механизме роста углеродных нанотрубок, четко не определены такие характеристики, как плотность носителей заряда, их эффективная масса и т.д. Это связано в первую очередь со слабой разработанностью микроскопических моделей переноса заряда.

Цель работы – исследование и выявление особенности температурной зависимости удельного сопротивления ρ композитов на основе модифицированных УМСНТ (УМСНТ/полимер 95.5 мас.% соответственно), полученных методом направленного спиннинга на бумаге, без бумаги и графит/полимер, в интервале $T = 77\text{--}410\text{ К}$ и вольт-амперные характеристики.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для изготовления нанокompозита в матрице фторопластового лака (полимера) использовались УМСНТ, полученные плазменным дуговым методом в специальных технологических условиях со средними наиболее распространенными длинами 100–200 нм, наружными диаметрами 10–20 нм и внутренними диаметрами 1.2–3.5 нм. Основное отличие такого метода от обычных классических дуговых плазменных технологий роста УМСНТ в газовой фазе – использование жидкой углеводородной фазы (толуол) при постоянной динамической подаче инертного газа аргона в зону плазменного дугового разряда, существенно снижающей температуру роста УМСНТ и дешевого технического графита. Преимущество такого метода – увеличение выхода нанотрубок. Получается выход депозита около 100 г/ч на анод при конверсии графита в УМСНТ до 100%. Производство и модификация УМСНТ описаны в [6, 7]. После модификации УМСНТ вводили в состав жидкой полимерной матрицы в соотношении УМСНТ / полимер 95.5 мас.% соответственно, и перемешивали в течение 10 мин. Полученную стабильную суспензию (взвесь УМСНТ в растворе полимера) использовали для формирования нанокompозита на

подложку методом направленного (ориентированного) спиннинга из жидкой фазы. Полимер подбран таким образом, что температура плавления больше 430 К, температура разложения 630 К, рабочая температура до 410 К, удельное объемное электрическое сопротивление $10^9\text{ ом}\cdot\text{м}$, электрическая прочность 11–17 кВ $\cdot\text{мм}^{-1}$. В качестве подложки могут быть любые органические или неорганические материалы, например бумага, на которой толщина пленки УМСНТ/полимер соответствует 30 мкм. Пленки закреплялись прижимными контактами на слюдяной подложке. Исследование ρ проводили в динамическом режиме со скоростью 30–40 К $\cdot\text{ч}^{-1}$. Температурный интервал исследований 77–410 К. Токи и напряжение подбирались таким образом, чтобы не было нагрева композита. Композиты нагревали с помощью наружной печи на воздухе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приведены результаты исследования ρ пленок композитов на основе нанотрубок на бумаге (рис. 1), без бумаги (рис. 2) и графита (рис. 3) и соответственно вольт-амперные характеристики, которые носят линейный характер. При первом нагреве в интервале $T = 77\text{--}300\text{ К}$ (рис. 1) наблюдается плавное незначительное уменьшение ρ . В этом интервале температур циклическое охлаждение и нагрев не изменяют величину ρ . При $T > 300\text{ К}$ ρ увеличивается, достигая максимума при $T \approx 340\text{ К}$ с последующим уменьшением до $T \approx 410\text{ К}$. При охлаждении от 410 К (А) до 340 К ρ композита уменьшается, наблюдается металлический характер проводимости, а при охлаждении от 340 К до 77 К ρ незначительно увеличивается. Дальнейшее температурное циклирование в интервале 77–410 К ρ изменяется по нижней кривой (рис. 1).

Отжиг композита при постоянной температуре в интервале $T = 300\text{--}\approx 340\text{ К}$ приводит к медленному росту ρ , а в интервале $T = 340\text{--}\approx 410\text{ К}$ к уменьшению ρ со временем. Величина ρ уменьшается при различных температурах отжига (рис. 2) (D–C и D–A) в течение 30 мин и зависит от температуры. В промежуточном интервале температур между ростом и уменьшением ρ при отжиге существует температура, при которой ρ не должна изменяться со временем при отжиге. Эти процессы наблюдаются для композитов на бумаге и без бумаги. Отметим, что, как и многие углеродные материалы, многослойные углеродные нанотрубки – это неидеальные структуры. Они обладают дефектностью, концентрация которой

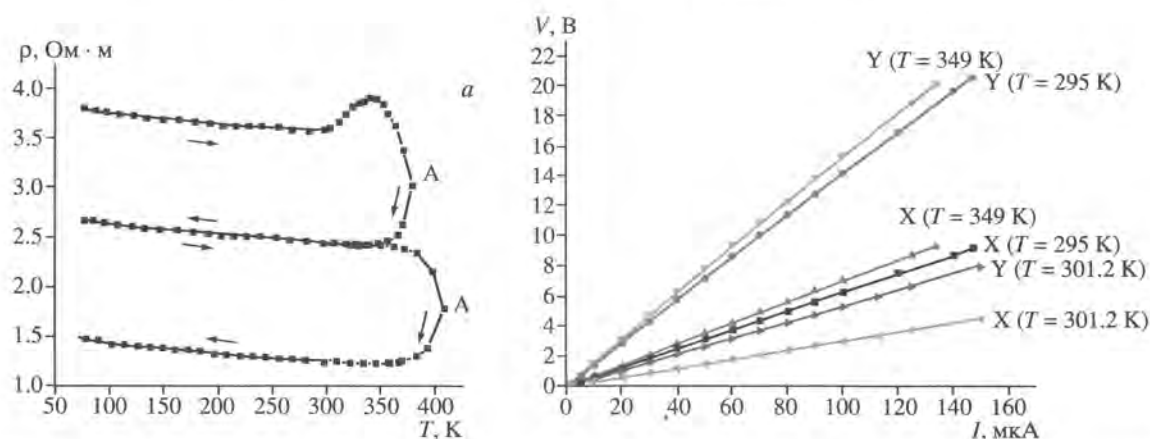


Рис. 1. Температурная зависимость удельного сопротивления пленки, толщиной 30 мкм композита на основе УМСНТ (на бумаге) и ВАХ при различных температурах и ориентациях (x , y),

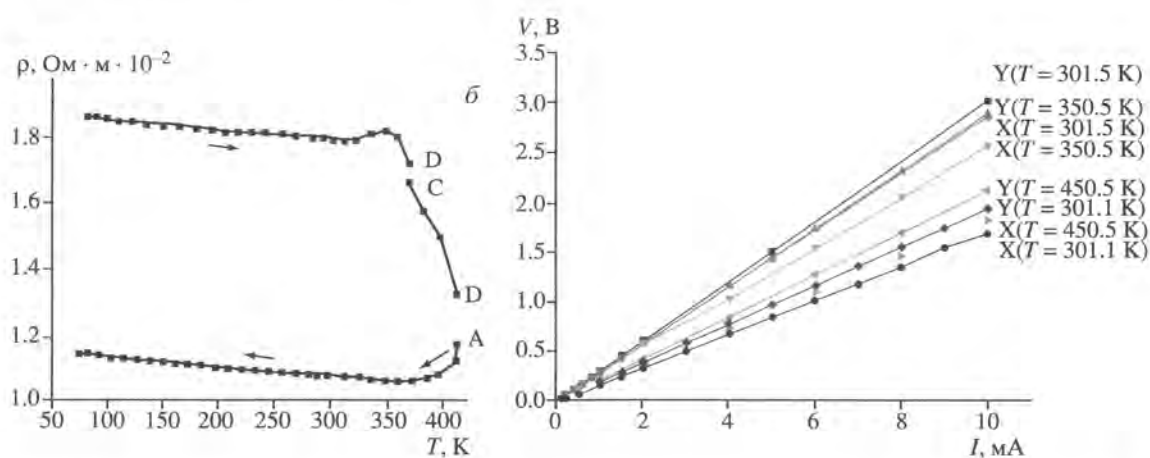


Рис. 2. Температурная зависимость удельного сопротивления пленки композита на основе УМСНТ (без бумаги) и ВАХ при различных температурах и ориентациях (x , y).

различна и зависит от способа получения нанотрубок. Дефекты напрямую влияют на концентрацию носителей тока, а значит, на проводимость данного материала.

Отметим особенность поведения ρ композита на основе графита (рис. 3). При обратном цикле нагрев – охлаждение пленки в интервале $T = 410\text{--}77\text{ K}$ ρ изменяется меньше, чем у композитов на основе УМСНТ. Судя по температурной зависимости ρ , УМСНТ распадаются на две группы. У одной группы ρ при нагревании уменьшается, что специфично для полупроводников, у другой ρ увеличивается, их можно рассматривать как вещества с нулевой запрещенной зоной (полуметаллы) или как металлы.

Атомы углерода в нанотрубках имеют тройную координацию, а значит, нанотрубки – сопряженные системы, в которых три из четырех

валентных электронов каждого атома углерода образуют гибридные sp^2 -орбитали и локализованные σ -связи C–C, а четвертый участвует в образовании делокализованной π -системы, как в графите. Эти π -электроны слабо связаны со своими атомами, поэтому именно они, вероятнее всего, участвуют в переносе заряда в системе. В углеродных нанотрубках существует связь между структурой и сопротивлением. В многослойных нанотрубках электроны контактируют только с внешней оболочкой. Различные оболочки имеют различные электрические свойства из-за различия электронной структуры и механизма переноса заряда в слоях. В полупроводниковых нанотрубках ширина запрещенной зоны обратно пропорциональна диаметру нанотрубки [8–10]. Квантово-химический прогноз подтвердился экспериментально [11–14]. Важный параметр однослойной углеродной нанотрубки – хиральность, которая

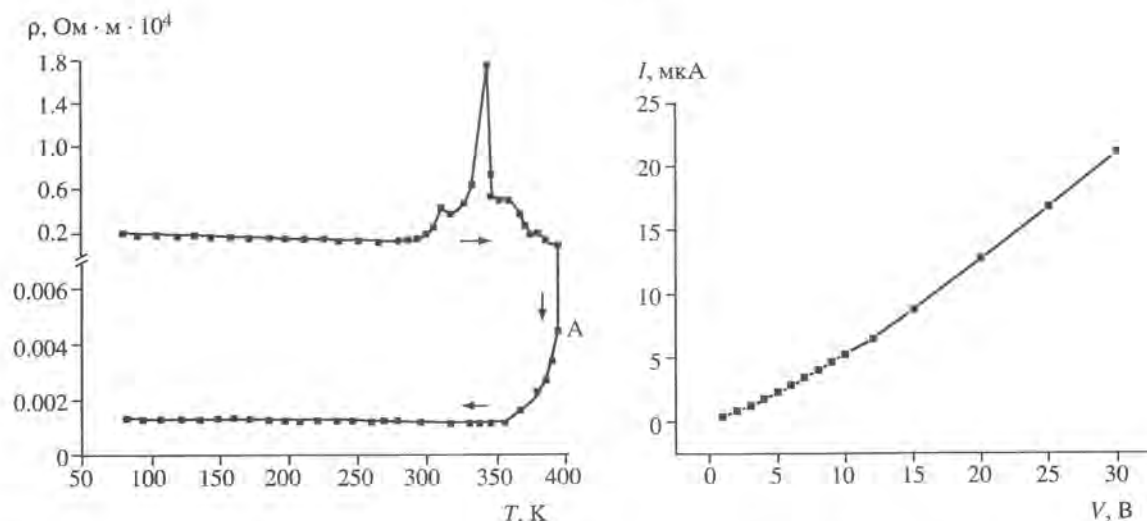


Рис. 3. Температурная зависимость удельного сопротивления высоковольтной пленки композита графит/полимер, толщиной 40 мкм и ВАХ.

определяется углом ориентации графитовой плоскости по отношению к оси трубки. В настоящее время не научились синтезировать нанотрубки с заданными индексами хиральности: ведь в случае успеха можно получить возможность изготавливать элементы электронных схем с любыми характеристиками. Сегодня хиральность определяют с трудом, используя просветляющую электронную микроскопию высокого разрешения.

Как и для квазидвумерного графита, функция плотности состояния для УМСНТ в окрестности касания валентной зоны и зоны проводимости хорошо аппроксимируется линейной зависимостью в достаточно широком энергетическом интервале. Это дает основание предположить, что многослойные углеродные нанотрубки будут обладать электрофизическими свойствами, схожими со свойствами квазидвумерного графита. Наблюдаемый максимум ρ при 340 К можно объяснить следующим образом. Когда окружающая среда холодная, материал композита сжимается, создавая при этом множество токопроводящих дорожек из углерода. При нагревании участки композита расширяются, деформируя углерод, сокращая при этом число токопроводящих дорожек, увеличивая электрическое сопротивление. Одновременно нагревание приводит к снижению поверхностной плотности нанотрубок за счет окисления материала, при этом важную роль играют частицы железа, используемые в качестве катализатора. Дальнейшее уменьшение сопротивления от 340 до 410 К сопровождается переходом от полупроводникового к металлическому характеру проводимости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что величина ρ не меняется при циклическом нагреве и охлаждении композитов на основе УМСНТ и графита в температурном интервале 77–300 К.

2. В нанокompозитах на основе УМСНТ обнаружен необратимый переход от полупроводникового к металлическому характеру проводимости.

3. Обнаружен максимум величины ρ при 340 К, который наблюдается при первом нагреве исследуемых материалов.

4. Циклический нагрев и охлаждение относительно низкоомного композита на основе графита слабо изменяют величину ρ .

5. Величиной ρ можно управлять, отжигая композиты на основе УМСНТ при температурах $T > 300$ К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Iijima S. // Nature. 1991. V. 354. P. 56.
2. Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения. М.: БИНОМ (Серия: Нанотехнология), 2006. 293 с.
3. Zhu H.W. // Science. 2002. V. 296. P. 884.
4. Qin L.-C., Zhao X., Hirahara K. et al. // Nature (London). 2000. V. 408. P. 50.
5. Filippov R.A., Filippov A.K., Freidin A.B. Nanocomposite based on modified carbon nanomaterials. Saint-Petersburg International Workshop on NanoBiotechnologies, 20–27 November 2006. P. 74.

6. *Filippov A.K., Fedorov M.A.* // Proc. Mater. 4-th Int. Conf. Electromagnetic EPM 2003, 14–17 October, Lion, France, 2003. P. 131.
7. *Filippov A.K., Pak V.N.* International Workshop on Fullerenes and Atomic Clusters. IWFAC 2007, July 2–6, St. Petersburg, Russia, 2007. P. 211.
8. *Saito R., Fuyita M., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S.* // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. № 3. P. 1804.
9. *Mintmire J.W., Dunlap D.I., White C.T.* // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 68. № 5. P. 631.
10. *Hamada N., Sawada S.-I.* // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 68. № 10. P. 1579.
11. *Collins P.G., Zettl A., Bando H. et al.* // Science. 1997. V. 278. P. 100.
12. *Ebbesen T.W., Lezec H.J., Hiura H. et al.* // Nature (London). 1996. V. 382. № 54. P. 30.
13. *Kane C.L., Mele E.J., Fischer J.E. et al.* // Europhys. Lett. 1998. V. 41. P. 683.
14. *Pichler T., Knupfer M., Golden M.* // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80. P. 4729.

THE TEMPERATURE DEPENDENCE FOR THE SPECIFIC RESISTANCE NANOCOMPOSIT FILMS ON THE BASES OF MODIFIED CARBONIC MULTIWALL NANOTUBES OBTAINED BY THE METHOD OF SPINNING CHUCK AND GRAPHITE

¹A. A. Babaev, ¹P. P. Khokhlachev, ²Yu. A. Nikolaev, ²E. I. Terukov, ³A. B. Freydin,
³R. A. Filippov, ³A. K. Filippov, ⁴N. K. Manabaev

¹ *Amirkhanov Institute of Physics, Dagestan Scientific Center, Russian Academy of Sciences,
Makhachkala, Russia, E-mail: babaev-arif@mail.ru*

² *Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences,
St. Petersburg, Russia*

³ *Institute of Machine Engineering Problems, Russian Academy of Sciences,
St. Petersburg, Russia.*

⁴ *Al Farabi Kazakh National University, Alma-Ata, Kazakhstan*

The films of composites are obtained on the basis of modified carbonic multiwall nanotubes and polymer (95/5 mass %) on the paper and without paper correspondingly by the method of oriented spinning chuck from liquid phase and graphite. The temperature dependence of specific resistance (ρ) within the ranges of $T = 77$ – 410 K and corresponding current-voltage characteristics are researched. Irreversible transitions from semiconducting behavior to metallic conductivity in carbonic nanotubes and a maximum of ρ at $T = 340$ K are found.

УДК 539.3:001.8

ВЛИЯНИЕ МИКРОДВОЙНИКОВ ПРЕВРАЩЕНИЯ НА ИЗБЫТОЧНУЮ ПЛОТНОСТЬ ДИСЛОКАЦИЙ И ВНУТРЕННИЕ НАПРЯЖЕНИЯ ДЕФОРМИРОВАННОГО ГЦК-МАТЕРИАЛА

© 2012 г. С. Ф. Киселева, Н. А. Попова, Н. А. Конева, Э. В. Козлов

Томский государственный архитектурно-строительный университет

E-mail: koneva@tsuab.ru

Определены избыточная плотность дислокаций и внутренние напряжения в локальных местах по всему зерну поликристалла. В работе использована методика определения внутренних напряжений для деформированного материала по параметрам изгибных экстинкционных контуров, наблюдаемых на электронно-микроскопических изображениях фольги. При этом в зависимости от природы деформации в каждом случае учтены составляющие либо упругой и пластической деформаций, либо только пластической деформации. В статье обсуждаются полученные результаты распределения избыточной плотности дислокаций и внутренних напряжений внутри зерна на примере деформированной растяжением ($\epsilon = 25\%$) аустенитной стали 110Г13.

ВВЕДЕНИЕ

При деформации в поликристаллических материалах возникают внутренние поля напряжений, источниками которых являются границы зерен, стыки зерен, уступы на межзеренных границах, деформационные микродвойники и др. [1]. Поля от этих источников охватывают большую часть зерна или все зерно. Внутри зерна поликристалла наблюдаются дислокации, образующие определенную субструктуру (хаотическую, ячеистую, сетчатую и т.д.), деформационные микродвойники и т.п. В деформированном материале возникают внутренние поля напряжений, и это, в свою очередь, приводит к появлению на соответствующих электронно-микроскопических изображениях изгибных экстинкционных контуров, по параметрам которых можно восстановить эти поля напряжений. Изгибные экстинкционные контуры отражают природу деформации локальных участков образца. Контуры идентифицируются по взаимной ориентации линии экстинкционного контура и вектора действующего отражения $\vec{g}$ [1]. Различают три типа деформации кристаллической решетки: изгиб, кручение или смешанный случай, поэтому при определении внутренних напряжений необходимо учитывать обе компоненты тензора напряжений, а именно: и компоненты изгиба, и компоненты кручения кристаллической решетки. Локально деформация может быть как

чисто пластической, так и упругопластической [1], а это требует учета как пластической, так и упругой составляющих деформации.

Важная задача при исследовании деформации поликристаллического материала — изучение распределения внутренних полей напряжений по зерну поликристалла. В [2, 3] авторы предложили методику определения компонент тензора внутренних напряжений деформированного изотропного тела по кривизне—кручению кристаллической решетки. Компоненты тензора внутренних напряжений определялись в деформированной аустенитной стали 110Г13. Аустенитные стали представляют собой твердые растворы одновременно замещения и внедрения на основе γ -Fe и имеют гранецентрированную кубическую решетку. В процессе термической обработки и(или) пластической деформации могут наблюдаться мартенситные (бездиффузионные) превращения. При этом α -мартенсит можно рассматривать как конечный продукт мартенситного превращения, а деформационные микродвойники — как промежуточную стадию структурного превращения в аустенитной стали 110Г13: $\gamma \rightarrow$ микродвойники $\rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha$. В аустенитной стали 110Г13, деформированной растяжением при комнатной температуре, наблюдаются одиночные микродвойники и пакеты микродвойников.

Цель настоящей работы – исследование влияния микродвойников на значения избыточной плотности дислокаций и внутренние напряжения по зерну деформированного ГЦК-поликристалла. В качестве материала исследования использовалась аустенитная сталь 110Г13. Деформация стали осуществлялась растяжением ($\epsilon = 25\%$) со скоростью $3.4 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ при комнатной температуре. Приготовленные из деформированных образцов фольги исследовались в электронном микроскопе при ускоряющем напряжении 125 кВ. Предложенная в [2, 3] методика использована в данной работе для определения избыточной плотности дислокаций и внутренних напряжений с использованием параметров изгибных экстинкционных контуров, наблюдаемых на электронно-микроскопических изображениях деформированной стали 110Г13. При этом учитывались две составляющие деформации: пластическая и упругая, а также в каждом случае при расчете тензора внутренних напряжений определялись компоненты напряжений изгиба и кручения кристаллической решетки.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТ ТЕНЗОРОВ ИЗБЫТОЧНОЙ ПЛОТНОСТИ ДИСЛОКАЦИЙ И ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ И УПРУГОПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЙ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛА

В локальных участках деформированного ГЦК-поликристалла деформация может быть как чисто пластической, так и упругопластической [2, 3]. Внутренние напряжения, характеризующие деформацию, образуют тензоры второго ранга. Для кубических кристаллов тензор внутренних напряжений содержит только две независимых компоненты: изгиба σ_{11} и кручения σ_{12} . Остальные компоненты равны нулю или могут быть выражены через напряжения σ_{11} и σ_{12} . В общем случае градиент разориентировок и избыточная плотность дислокаций также образуют тензоры второго ранга. В этих тензорах присутствуют по две независимые компоненты соответственно: χ_{11} ; χ_{12} и β_{11} ; β_{12} . Пластическая и упругая составляющие амплитуды внутренних напряжений при изгибе соответственно

$$\sigma_{11, \text{пл}} = \mu \sqrt{b\beta_{11, \text{пл}}}, \quad \sigma_{11, \text{упр}} = \mu t \chi_{11, \text{упр}}, \quad (1)$$

Пластическая и упругая составляющие амплитуды внутренних напряжений при кручении соответственно

$$\sigma_{12, \text{пл}} = \mu \sqrt{b\beta_{12, \text{пл}}}, \quad \sigma_{12, \text{упр}} = \mu t \chi_{12, \text{упр}}, \quad (2)$$

где μ – модуль упругости, b – вектор Бюргерса, t – толщина фольги, β_{11} и β_{12} – компоненты тензора избыточной плотности дислокаций, χ_{11} и χ_{12} – компоненты тензора кривизны–кручения кристаллической решетки. При чисто пластической деформации упругая составляющая внутренних напряжений равна нулю. Компоненты тензора градиента разориентировок запишутся следующим образом [2, 3]:

$$\chi_{11} = \frac{\Delta\phi}{\Delta L_x}, \quad \chi_{12} = \frac{\Delta\phi}{\Delta L_y}. \quad (3)$$

Тензор избыточной плотности дислокаций характеризует внесенную дислокациями кривизну–кручение кристаллической решетки и запишется так [4]:

$$\beta_{11} = \chi_{11}; \quad \beta_{12} = \chi_{12}. \quad (4)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электронно-микроскопическое изображение структуры зерна поликристалла деформированной стали приведено на рис. 1а. Размер рассматриваемого зерна равен 19 мкм, средний размер зерна в стали 110Г13 составляет 34 мкм. На рис. 1б представлено схематическое изображение зерна поликристалла. Границы зерна на схеме обозначены ГЗ₁, ГЗ₂. Внутри рассматриваемого зерна поликристалла видны дислокации, образующие сетчатую субструктуру, и деформационные микродвойники одной ориентации (рис. 1а). Присутствуют как одиночные деформационные микродвойники (обозначены буквой А на схеме рис. 1б), так и пакеты микродвойников (обозначены буквой В на рис. 1б). На электронно-микроскопическом изображении наблюдаются также изгибные экстинкционные контуры, что свиде-

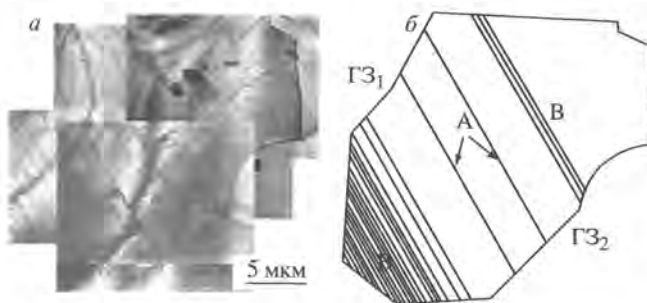


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение структуры в зерне (а) и схема зерна (б) в стали 110Г13, деформированной растяжением до $\epsilon = 25\%$ (А – отдельные деформационные микродвойники, В – пакеты микродвойников, ГЗ₁ и ГЗ₂ – границы зерна).

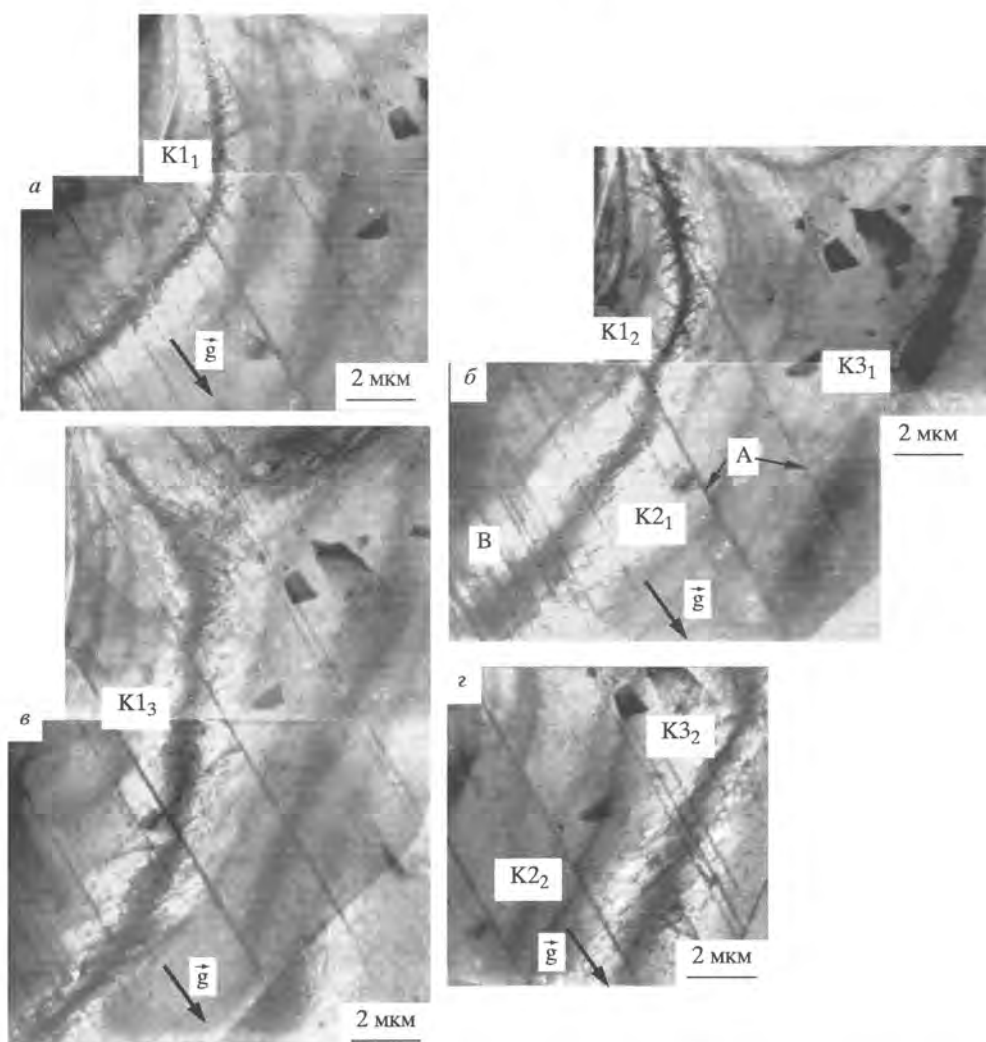


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения дефектной структуры деформированной растяжением ($\epsilon = 25\%$) стали 110Г13 с разными углами наклона оси гониометра (градусы): 4.3 (а), 6.1 (б), 8.2 (в), 11.8 (г). На микрофотографиях отмечены выделенные участки наблюдаемых на них изгибных экстинкционных контуров $K1_1$, $K1_2$, $K1_3$, $K2_1$, $K2_2$, $K3_1$, $K3_2$. Показаны направления дифракционного вектора $\vec{g}$.

тelleствует о наличии в зерне локальных внутренних напряжений. Наклоняя с помощью гониометра образец в колонне микроскопа, перемещали наблюдаемые изгибные экстинкционные контуры от одной границы зерна до другой. При этом все контуры перемещались параллельно самим себе в одном направлении. Перемещая экстинкционные контуры таким способом, обнаруживали локальные места фольги с разными внутренними напряжениями и неодинаковой природой деформации.

При контролируемом угле наклона фольги в колонне микроскопа с помощью гониометра были проведены электронно-микроскопические съемки одного зерна поликристалла при разных углах наклона. Эти электронно-микроскопические изображения приведены на рис. 2а–г. Вектор действующего отражения $\vec{g}$ в данном случае на снимках

был перпендикулярен оси гониометра. Выбранный участок фольги, на котором проводились исследования, не содержал на пути перемещения контура границ раздела или разориентировки. Наблюдаемые на электронно-микроскопических изображениях изгибные экстинкционные контуры обозначены $K1_1$, $K1_2$, $K1_3$, $K2_1$, $K2_2$, $K3_1$, $K3_2$.

На рис. 3а,б приведены гистограммы для избыточной (рис. 3а) и скалярной (рис. 3б) плотности дислокаций, а на рис. 3в – гистограммы внутренних напряжений по зерну поликристалла. Значения избыточной плотности дислокаций β на участке образца внутри пакетов микродвойников оказались равными $(3-6) \cdot 10^4 \text{ м}^{-1}$, а вблизи микродвойников $\beta = (5-9) \cdot 10^4 \text{ м}^{-1}$. На участках с упруго-пластической деформацией избыточная плотность дислокаций достигает значений

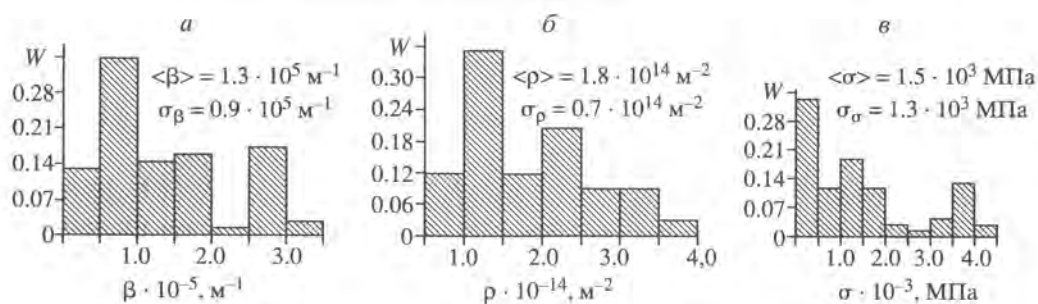


Рис. 3. Гистограммы избыточной (а) и скалярной (б) плотности дислокаций, и внутренних напряжений (в) по зерну деформированной стали 110Г13.

$(1-3) \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$. При этом вблизи границы зерна ГЗ, $\beta = (2.5-3) \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$. Среднее значение избыточной плотности дислокаций по всему рассматриваемому зерну равно $1.3 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$. Сравнивая описанное выше распределение избыточной плотности дислокаций со скалярной плотностью дислокаций ρ , на локальных участках образца видим, что внутри пакетов микродвойников $\rho = (1.2-1.5) \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$, в то время как вдали от микродвойников $\rho = (2.5-3.7) \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$. Так, например, рядом с границей ГЗ, значения скалярной плотности дислокаций равны $(3.2-3.7) \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$, а вблизи одиночных микродвойников скалярная плотность дислокаций принимает значения $(2.0-2.5) \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$. На локальных участках зерна, где значения скалярной плотности дислокаций невелики, избыточная плотность дислокаций также принимает меньшие значения. А в локальных местах с большей скалярной плотностью дислокаций избыточная плотность дислокаций выше. Из анализа гистограммы внутренних напряжений следует, что наиболее напряженным является участок вблизи границы зерна ГЗ, а наименее напряженным – участок зерна внутри пакета микродвойников. Вдали от микродвойников и около границы зерна деформация является упругопластической. Внутри пакета микродвойников деформация чисто пластическая, т.е. упругая составляющая деформации исчезает.

ВЫВОДЫ

В статье представлены результаты определения избыточной плотности дислокаций и внутренних напряжений по зерну поликристалла

деформированной аустенитной стали 110Г13. Компоненты тензоров внутренних полей напряжений восстанавливались по параметрам изгибных экстинкционных контуров, наблюдаемых на электронно-микроскопических изображениях деформированного материала. В расчетах учитывались пластические и упругие составляющие деформации. Установлено, что вблизи одиночных микродвойников и внутри пакетов микродвойников избыточная плотность дислокаций принимает меньшие значения, чем на напряженных участках образца. Таким напряженным участком может быть граница зерна, являющаяся одним из источников внутреннего напряжения в зерне. Деформация вблизи границы зерна упругопластическая. На участках внутри пакета микродвойников значения избыточной плотности дислокаций низкие и деформация – чисто пластическая.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Конева Н.А., Козлов Э.В. // Структурно-фазовые состояния и свойства металлических систем / Под общ. ред. Потекаева А.И. Томск: Изд-во НТЛ, 2004. С. 1350.
2. Конева Н.А., Киселева С.Ф., Попова Н.А., Козлов Э.В. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2011. № 3. С. 34.
3. Киселева С.Ф., Попова Н.А., Конева Н.А., Козлов Э.В. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2012. № 1. С. 7.
4. Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденбом В.Л. // Современная кристаллография. Т. 2. М.: Наука, 1979. С. 315.

EFFECT OF TRANSFORMATION MICROTWINS ON REDUNDANT DISLOCATION DENSITY AND INTERNAL STRESSES OF FCC DEFORMED MATERIAL

S.F. Kiseleva, N.A. Popova, N.A. Koneva, E.V. Kozlov

Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk, Russia

E-mail: koneva@tsuab.ru

Redundant dislocation density and internal stresses in local parts of a polycrystal grain was determined. The methods of determination of internal stresses for a deformed material on bending extinction contours parameters observing on electron microscopy images was used. In each case in a dependence from deformation nature components of elastic and plastic deformation or only plastic deformation was taken into account. The results of a distribution of redundant dislocation density and internal stresses into a grain were discussed on an example of deformed by tension austenitic steel.

УДК 538.931

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ КОНТАКТНОЙ ЗОНЫ МЕЖДУ РАЗНОРОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

© 2012 г. В. С. Саввин¹, Н. Н. Суслина²

E-mail: savvin-vs@yandex.ru

Распространено представление, что формирование диффузионной зоны в контакте разнородных металлов должно привести к возникновению и росту всех промежуточных фаз, присутствующих на диаграмме состояния исследуемой системы при температуре отжига. На практике в контактной зоне наблюдаются далеко не все из возможных фаз. Этот факт до настоящего времени не получил удовлетворительного объяснения. В предлагаемой компьютерной модели используется методика клеточных автоматов. На основе простых правил обмена веществом между ячейками удастся моделировать контактную зону, отвечающую известным экспериментальным результатам.

Возникновение и рост промежуточных фаз в контакте разнородных материалов часто является ведущим аспектом в многочисленных технических приложениях. Действительно, свойства гетерогенных сплавов, как литых, так и порошковых, во многом определяются свойствами промежуточных фаз, возникающих на границах зерен. Характер взаимодействия покрытия с подложкой также зависит от свойств промежуточных фаз. Проектирование гетероструктурных приборов квантовой электроники требует учета или использования сведений о возникновении и росте промежуточных фаз между исходными слоями. Взаимодействие фаз разнородных металлов происходит в первичном и промежуточном контурах АЭС с жидкометаллическим теплоносителем. Приведенные примеры показывают актуальность рассмотрения вопроса о возникновении и росте промежуточных фаз в контакте разнородных металлов.

Часто для описания роста контактной зоны используют диффузионный подход, который предполагает, что в области между исходными образцами вырастают все промежуточные фазы, которые пересекает изотерма на фазовой диаграмме при температуре отжига [1]. Математической моделью диффузионной зоны является система дифференциальных уравнений, представляющих собой второй закон Фика, с краевыми условиями,

которые соответствуют граничным составам фаз на диаграмме состояния при данной температуре [2].

Результаты опытов, однако, часто не соответствуют положениям диффузионной гипотезы: в контактной зоне обнаруживаются не все, чаще всего только одна, из нескольких промежуточных фаз, имеющих на диаграмме состояния при данной температуре. Попытки объяснить эти наблюдения недостаточной чувствительностью методов обнаружения фаз, присутствующих в контактной зоне в малом количестве [2], перестают быть убедительными по мере накопления экспериментального материала и совершенствования экспериментальных методов.

Например, в [3] исследовали образование фаз в контакте меди с кадмием при температурах в интервале 208–298 °С. В этом интервале температур на диаграмме состояния присутствуют четыре промежуточные фазы: Cu_2Cd , Cu_4Cd_3 , Cu_5Cd_8 и CuCd_3 , причем Cu_2Cd и CuCd_3 имеют очень узкие области гомогенности. В результате в диффузионной зоне обнаружена только одна фаза – CuCd_3 . Рост протяженности этой фазы со временем соответствует параболическому закону. Показательны результаты работы [4], в которой исследовали взаимодействие жидкого галлия с твердой медью. На диаграмме состояния системы Cu-Ga при температуре исследования присутствуют более трех промежуточных фаз. Однако с помощью синхротронного излучения в контактной зоне между жидким раствором меди в галлии и медью спустя

¹ Обнинский институт атомной энергетики Национального исследовательского ядерного университета (МИФИ).

² Уральский федеральный университет имени Первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург.

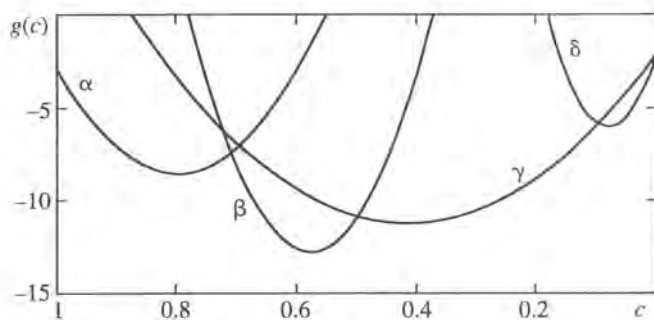


Рис. 1. Молярная энергия Гиббса модельной системы А–В как функция доли компонента А. α , β , γ , δ – фазы, образуемые компонентами системы.

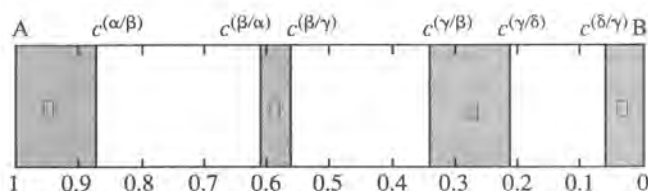


Рис. 2. Фрагмент диаграммы состояния модельной двухкомпонентной системы А–В. $c^{(k/j)}$ – стабильный равновесный состав фазы k по отношению к сопряженной фазе j , выраженный в долях компонента А.

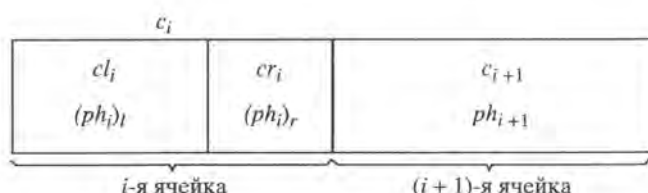


Рис. 3. Пример контакта i -й и $(i+1)$ -й ячеек. Ячейка i двухфазна. Ячейка $(i+1)$ однофазна.

двое суток после контакта обнаружена только прилегающая к жидкости фаза на основе CuGa_2 .

В данной работе предлагается компьютерная модель, воспроизводящая основные закономерности роста контактной зоны в двухкомпонентной системе с несколькими промежуточными фазами. Исследовали модельную двухкомпонентную систему А–В с четырьмя фазами на диаграмме состояния, две из которых, очевидно, являются промежуточными. Для каждой фазы смоделирована концентрационная зависимость молярной энергии Гиббса (рис. 1), в результате получен изотермический фрагмент диаграммы состояния (рис. 2). Прототипами модельной системы являются многие реальные системы, такие как Ag-Sn , In-Sn и др.

Для моделирования контактной зоны применяли методику клеточных автоматов [5]. Рас-

сматривается одномерная модель – цепь ячеек клеточного автомата. Каждая ячейка с номером i характеризуется молярной долей компонента А – c_i и фазовым четырехкомпонентным вектором $(ph_\alpha, ph_\beta, ph_\gamma, ph_\delta)$. Каждая компонента вектора выражает долю соответствующей фазы в ячейке, следовательно, $ph_\alpha + ph_\beta + ph_\gamma + ph_\delta = 1$. Чтобы избежать излишнего усложнения модели и соответственно программы, принято, что ячейка не может содержать более двух фаз. Соответственно каждая ячейка состоит из двух частей, составы которых характеризуются долями cl_i и cr_i , которые удовлетворяют соотношению

$$ph_{ll}cl_i + ph_{lr}cr_i = c_i, \quad (1)$$

где l и r характеризуют части ячеек со стороны исходных образцов А и В. Если ячейка гомогенна (обе части принадлежат одной фазе), то $cl_i = cr_i = c_i$ (рис. 3).

Суммарное количество вещества во всех ячейках одинаково и постоянно. Изменяется соотношение компонентов. Первоначально, когда каждый из двух исходных образцов является однокомпонентным, значение фазового вектора для образца А равно $(1, 0, 0, 0)$, а для образца В – $(0, 0, 0, 1)$. Половине ячеек, представляющих образец А, присваивается значение $c_i = 1$, а другой половине ячеек, представляющих образец В, присваивается значение $c_i = 0$. Затем происходит обмен веществом между соседними ячейками. В простейшем случае, когда соседние ячейки соприкасаются одинаковыми фазами, правило обмена формулируется так:

$$\Delta c_i = -\sigma_k(cl_{i+1} - cr_i), \quad (2)$$

где Δc_i – количество вещества, передаваемое из i -й ячейки в $(i+1)$ -ю, σ_k – коэффициент обмена в k -й фазе. Если ячейки соприкасаются разными фазами, то правило обмена зависит от выбранной модели.

В целях тестирования методики использовали алгоритм, соответствующий диффузионной гипотезе. Составы на границах фаз при этом устанавливаются в соответствии с диаграммой состояния, поэтому обмен между i -й и $(i+1)$ -й ячейками, соприкасающимися разными фазами, происходит по правилу

$$\Delta c_i = -\sigma_r(c^{(l/r)} - cr_i) - \sigma_l(cl_{i+1} - c^{(r/l)}), \quad (3)$$

где l и r – идентификаторы соприкасающихся фаз в i -й и $(i+1)$ -й ячейках соответственно, $c^{(l/r)}$ и $c^{(r/l)}$ – стабильные равновесные составы соприкасающихся фаз по отношению друг к другу, выраженные в долях компонента А (см. рис. 2).

На каждом прогоне происходил расчет Δc_i нового состава ячеек $c_i = c_i + \Delta c_{i-1} - \Delta c_i$ и выяснялось фазовое состояние ячейки в соответствии с диаграммой состояния. Если состав ячейки попадает в область гомогенности некоторой фазы, то ячейка является однофазной. В противном случае ячейка гетерофазна, количество каждой из фаз определяется правилом рычага, а составы каждой фазы приравниваются к равновесным составам диаграммы состояния. На рис. 4 приведен результат расчета контактной зоны, соответствующей диффузионной гипотезе. Перемещение фазовых границ происходит по параболическому закону: координата границы изменяется пропорционально корню из “времени”. Роль времени играет номер прогона. Видно, что в контактной зоне сформированы все фазы, присутствующие на диаграмме состояния. Выше отмечено, что наличие в контактной зоне всех фаз, пересекаемых соответствующей изотермой на диаграмме состояния, обычно не соответствует реальному эксперименту.

Для получения результатов, адекватных реальному эксперименту, был разработан и применен алгоритм, который учитывает возможность формирования метастабильных зон. Действительно, установление равновесия в разных фазах происходит с разной скоростью, что прежде всего определяется разными коэффициентами диффузии, а для модели – разными коэффициентами обмена. Кроме того, вещество “не знает”, чему равна стабильная равновесная концентрация: равновесие возникает в результате динамического обмена веществом, т.е. при определенном соотношении концентраций в фазах потоки данного компонента в обоих направлениях выравниваются, поэтому, если установление равновесия в одной из фаз происходит быстрее, чем в другой, это равновесие оказывается метастабильным.

Иллюстрация сказанного приведена на рис. 5, где показано взаимодействие фаз α и γ . Стабильное равновесие этих двух фаз между собой реализуется при составах $c^{(\alpha/\gamma)}$ и $c^{(\gamma/\alpha)}$ соответственно. Однако, если коэффициент обмена в γ -фазе выше, чем в α -фазе, то при взаимодействии этих двух фаз в γ -фазе устанавливается метастабильный равновесный состав $c^{(\gamma/\alpha_m)}$. На рис. 5 показано метастабильное равновесие γ -фазы по отношению к чистому веществу А. При этом вещество γ -фазы с концентрациями, заключенными между $c^{(\gamma/\alpha_m)}$ и $c^{(\gamma/\alpha)}$, метастабильно относительно α -фазы и имеет тенденцию к распаду на α - и γ -фазы стабильных относительно друг друга составов. Кроме того, если между взаимодействующими фазами на диаграмме состояния имеются другие фазы, –

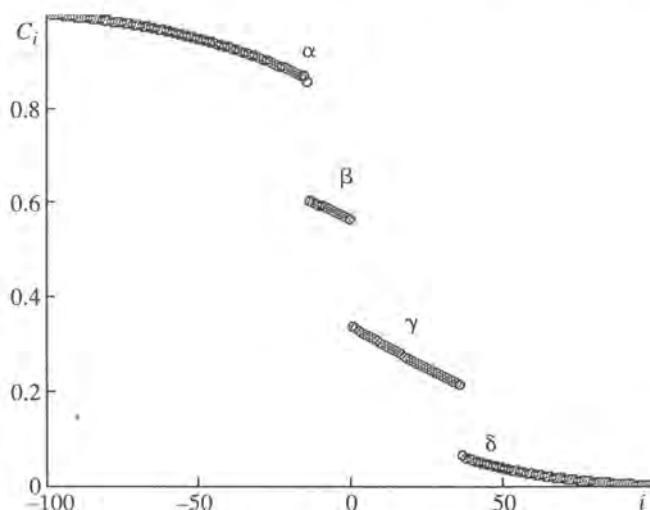


Рис. 4. Контактная зона модельной системы в соответствии с диффузионной гипотезой. i – номер ячейки, c_i – доля компонента А в i -й ячейке. Коэффициенты обмена (аналог коэффициентов диффузии) $\sigma_\alpha = 0.12$, $\sigma_\beta = 0.18$, $\sigma_\gamma = 0.15$, $\sigma_\delta = 0.09$. Число прогонов $t = 10000$.

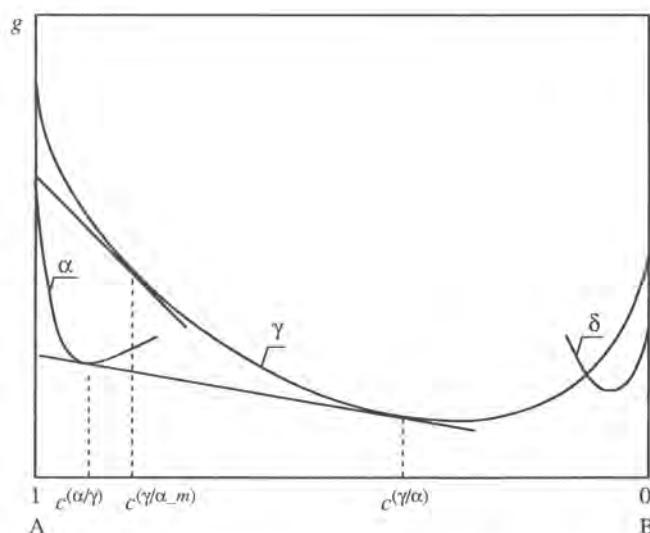


Рис. 5. Иллюстрация возможности образования метастабильного вещества в контактной зоне. Составы, соответствующие интервалу $(c^{(\gamma/\alpha_m)}, c^{(\gamma/\alpha)})$, метастабильны по отношению к α -фазе.

в рассматриваемом случае это β -фаза, то распад метастабильного вещества может происходить с образованием новых промежуточных фаз.

В связи с этим в модели предусмотрена возможность того, что ячейка с некоторой фазой становится гетерофазной раньше, чем достигнет насыщения до стабильного равновесия, соответствующего стабильной диаграмме. Для этого в выражении стабильные равновесные значения концентраций заменены на метастабильные.

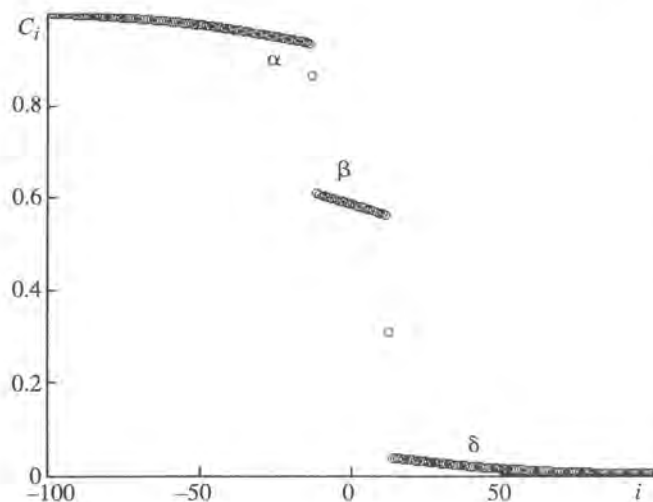


Рис. 6. Результат компьютерного моделирования контактной зоны с учетом возможности образования метастабильных участков фаз и их распада – γ -фаза отсутствует. Параметры модели приведены в подписи к рис. 4.

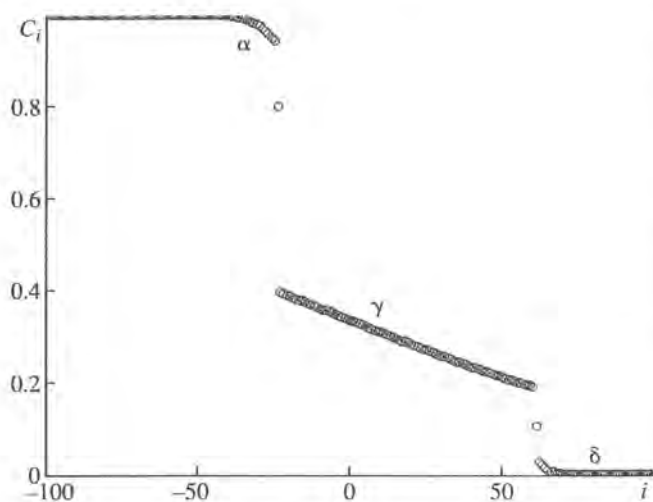


Рис. 7. Моделирование контактного плавления. $\sigma_a = 0.01$, $\sigma_b = 0.01$, $\sigma_\gamma = 0.3$, $\sigma_\delta = 0.01$. Число прогонов $t = 10000$.

Распад гомогенной ячейки может произойти на имеющуюся в ячейке фазу и новую фазу, состав которой метастабильна по отношению к составу имеющейся фазы. В свою очередь, метастабильные участки фаз могут распасться на взаимно стабильные составы фаз.

Основываясь на случайном характере зарождения фаз, в программе предусмотрели применение генератора случайных чисел для решения вопроса о фазовом составе ячейки и вероятности распада и зарождения той или иной фазы. Результаты счета при тех же параметрах, что и в примере с диффузионной моделью, приведены на рис. 6.

Наблюдается одна промежуточная фаза, что соответствует эксперименту. Перемещение границ происходит по параболическому закону.

Применение обеих моделей, диффузионной и с возможностью образования метастабильных участков фаз, к контактному плавлению (одной из промежуточных фаз, моделирующих жидкость, придается коэффициент обмена, значительно превышающий коэффициенты обмена для остальных фаз) приводит к практически одинаковому распределению вещества в контактной зоне (рис. 7). Различие заключается в скорости появления жидкой фазы: при используемых параметрах в диффузионной модели жидкость появляется при $t = 32$ (t – число прогонов), при возможности образования метастабильных участков фаз – при $t = 4$. Действительно, диффузионная модель подразумевает существование инкубационного периода формирования жидкой фазы, в то время как эксперимент показывает практически мгновенное появление жидкости ($t < 0.02$ с [6]). Во всех случаях соблюдается параболический закон перемещения межфазных границ.

Таким образом, предложена компьютерная модель формирования контактной зоны между разнородными веществами двухкомпонентной системы, адекватная экспериментальным наблюдениям. Решающим отличием этой модели от диффузионной является возможность формирования метастабильных участков фаз и их дальнейший распад на вещество стабильных составов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов, М.: Металлургия, 1978. 391 с.
2. Гуров К.П., Карташкин Б.А., Угасте Ю.Э. Взаимная диффузия в многокомпонентных металлических системах. М.: Наука, 1981. 352 с.
3. Угасте Ю.Э., Кярсна П.А. // Физика и химия обработки материалов. 1996. № 6. С. 88.
4. Анчаров А.И., Григорьева Т.Ф., Болдырев В.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2006. Т. 70. № 4. С. 558.
5. Ванаг В.К. // Успехи физ. наук. 1999. Т. 169. № 5. С. 481.
6. Саввин В.С., Дементьева О.В., Повзнер А.А. // Физические свойства металлов и сплавов: Сб. тез. докладов IV Рос. научно-техн. конф. "Физические свойства металлов и сплавов". Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2007. С. 85.

УДК 539.12/17; 539.1.03

РАЗЛИЧИЯ И СВЯЗЬ ХАРАКТЕРИСТИК ИЗЛУЧЕНИЯ РЕЛЯТИВИСТСКИХ ЭЛЕКТРОНОВ И ПОЗИТРОНОВ В ОРИЕНТИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ И СИЛЬНЫХ ЛАЗЕРНЫХ ПОЛЯХ

© 2012 г. М. Х. Хоконов, И. З. Бекулова

Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х.М. Бербекова, Нальчик

E-mail: khokon6@mail.ru

Установлены различия и сходства спектральных характеристик излучения, возникающего при прохождении ультрарелятивистских электронов и позитронов через ориентированные кристаллы и сильные лазерные поля. Показано, что спектры излучения лежат в примерно одних и тех же частотных областях при одинаковых энергиях излучающих частиц. Квантовые эффекты в излучении в случае лазеров проявляются сильнее.

Движение ультрарелятивистских электронов и позитронов в лазерных полях носит квазипериодический характер, при котором поперечное движение является гармоническим [1]. Аналогичный характер имеет движение этих частиц при каналировании в ориентированных кристаллах, когда движение происходит под малыми углами к основным кристаллографическим направлениям [2]. В частности, при плоскостном каналировании позитронов поперечное движение также близко к гармоническому [3–5]. Оказалось, что поля тераваттных (10^{12} Вт) лазеров соизмеримы по интенсивности с электростатическими полями непрерывных потенциалов атомных осей и плоскостей кристаллов [3]. Новые стимулы к изучению таких процессов появились после создания петаваттных (10^{15} Вт) лазеров [6]. В данной работе анализируются сходства и различия двух способов получения интенсивного рентгеновского и гамма-излучения: с помощью каналирования и путем взаимодействия электронов с лазерным полем.

Для проблем, обсуждаемых ниже, особый интерес представляет именно плоскостное каналирование позитронов. Релятивистские позитроны движутся между атомными плоскостями так, что их поперечное движение происходит в потенциале, близком к гармоническому. Соответственно период поперечных колебаний Ω_0 не зависит от энергии поперечного движения $E_{\perp}$, которая является интегралом поперечного движения. Поперечные колебания позитронов в процессе движения

имеют вид $x(t) = x_m \sin(\Omega_0 t)$, где x – компонента координаты позитрона, перпендикулярная к атомной плоскости ($x = 0$ соответствует половине расстояния между атомными плоскостями). Максимальное значение амплитуды поперечных колебаний $(x_m)_{\max} = d_p/2$, где d_p – расстояние между соседними атомными плоскостями. Гармонический характер поперечного движения делает плоскостное каналирование позитронов схожим с движением электронов в поле линейно поляризованной лазерной волны. В случае с лазером электрон поглощает один из реальных лазерных фотонов и испускает одиночный фотон с энергией, смещенной в более жесткую область вследствие эффекта Доплера. При каналировании позитрон поглощает виртуальные фотоны электростатического потенциала плоскостей с последующим испусканием рентгеновского или гамма-кванта.

Межплоскостной атомный потенциал для положительно заряженных частиц имеет вид [7]

$$U(x) = (4U_m/d_p)x^2, \quad (1)$$

где x – поперечная координата позитрона, U_m – максимальная глубина потенциальной ямы межплоскостного канала. Типичные значения U_m составляют ~ 20 эВ. Плоскостное каналирование возникает, если угол влета позитрона в кристалл (относительно атомной плоскости) не превышает критический угол Линдхарда

$$\theta_L = \sqrt{2U_m/E}, \quad (2)$$

где $E = \gamma mc^2$ – энергия электрона (позитрона), $\gamma = (1 - \beta^2)^{-1/2}$ – лоренц-фактор, $\beta = v/c$, v – скорость позитрона.

Частота поперечного движения при каналировании и в случае лазера

$$\Omega_0 = \begin{cases} (1 + \beta)\omega_0 \approx 2\omega_0, \text{ лазер,} \\ (2c/d_p)\sqrt{2U_m/E}, \text{ кристалл,} \end{cases} \quad (3)$$

где ω_0 – циклическая частота поля лазерной волны. Здесь предполагается, что излученная лазером волна распространяется противоположно электрону. При энергиях 20 МэВ позитроны с $(\hbar\Omega_0)_{\text{каналир}} \sim 2$ эВ дают (для плоскостного каналирования в кремнии) пик в спектре при энергии рентгеновского излучения $\hbar\omega = 6.4$ кэВ [5]. При таких же значениях энергии электрона лазерные фотоны с длиной волны 8000 Å (или $(\hbar\omega_0)_{\text{лазер}} \sim 1.5$ эВ) дают пик в спектре при $\hbar\omega = 9.5$ кэВ при 180° – обратном томсоновском рассеянии и ~ 4.25 кэВ при взаимодействии под углом в 90° . Видно, что при рассматриваемых энергиях каналирование и излучение лазера имеют не только качественное, но и количественное сходство. Этот факт был установлен в работах [3–5]. Ниже будет показано, что при более высоких энергиях $E > 1$ ГэВ лазеры дают несколько более высокоэнергичные фотоны, чем при каналировании, при одной и той же энергии электронов (позитронов).

Взаимодействие электронов с интенсивными лазерными полями характеризуется лоренц-инвариантным безразмерным параметром поля ν_0 [1]

$$\nu_0 = \frac{eE_0}{\sqrt{2}m\omega_0 c}, \quad (4)$$

где E_0 – амплитуда электрического поля, e , m – заряд и масса покоя электрона. Для релятивистских электронов, движущихся во внешнем поле, характеристики излучения определяются так называемым параметром недипольности $\nu_{nd} = \gamma\theta_e$, где θ_e – угол отклонения электрона под действием внешнего поля. При каналировании $\theta_e \sim \theta_L$, где θ_L – критический угол Линдхарда (2).

Связь между радиационными процессами при движении электрона в постоянном внешнем поле и в поле плоской волны определяется тем обстоятельством, что параметр недипольности $\nu_{nd} \sim \beta_\perp \gamma$ является инвариантом ($\beta_\perp$ – поперечная скорость электрона в единицах скорости света c) и совпадает с ν_0 [3, 8]. Для электрона, движущегося противоположно линейно поляризованной плоской волне

$$\nu_0^2 = \langle \beta_\perp^2 \gamma^2 \rangle = \frac{x_m^2 \Omega_0^2 \gamma^2}{2c^2}, \quad (5)$$

где $\langle \dots \rangle$ означает усреднение по периоду поперечного движения $T = 2\pi/\Omega_0$, а x_m – амплитуда поперечных осцилляций. В данном случае как при каналировании, так и для лазера имеет место гармоническая зависимость поперечной координаты от времени $x(t) = x_m \sin(\Omega_0 t)$. Амплитуда поперечных колебаний

$$x_m = \begin{cases} \frac{\nu_0 c}{\Omega_0 \gamma} \sqrt{\frac{2}{1 + \nu_0^2}}, \text{ лазер,} \\ \sqrt{\frac{d_p E_\perp}{4U_m}}, \text{ кристалл.} \end{cases} \quad (6)$$

Таким образом, для лазера x_m убывает как E^{-1} . При каналировании эта величина не зависит от энергии. С другой стороны, параметр недипольности для лазера (т.е. ν_0) не зависит от энергии, тогда как при каналировании $\nu_{nd} \approx \theta_L \gamma \sim \gamma^{1/2}$. Этим фактом обусловлены различия в поведении спектров излучения с ростом энергии электронов (позитронов). При каналировании рост энергии пучка ведет к нарушению условий дипольного излучения и при достаточно высоких энергиях, когда $\theta_L \gamma > 1$, в радиационном спектре возникают высшие гармоники. Для лазера нелинейные эффекты генерации высших гармоник возникают при условии [9]

$$\nu_0^2 u a^{-1} (1 - u) > 1, \quad (7)$$

где $u = \hbar\omega/E$ – энергия излученного фотона в единицах начальной энергии электрона, $a = 2\hbar\Omega_0 \gamma^2/E$ – инвариантный параметр. В отличие от случая каналирования применимость дипольного приближения (когда учитывается только вклад первой гармоники) для лазера улучшается с ростом энергии электрона E . Для лазера форма радиационного спектра полностью определяется двумя инвариантами ν_0 и a [9, 10].

Квантовые эффекты, такие как эффект отдачи вследствие излучения фотонов, а также влияние спина электрона на спектр излучения определяет инвариантный параметр Швингера:

$$\chi = \frac{e\hbar |F_{\mu\nu} p^\nu|}{m^3 c^4} = \begin{cases} \frac{eE_0 \hbar}{m^2 c^3} (1 + \beta) \gamma; \text{ для лазера,} \\ \frac{e |\nabla U| \hbar \gamma}{m^2 c^3}; \text{ при каналировании,} \end{cases} \quad (8)$$

где p^ν – 4-импульс электрона (позитрона), а $F_{\mu\nu}$ – тензор внешнего электромагнитного поля. Квантовые эффекты становятся существенными при $\chi > 0.1$.

В соответствии с (8) спектр излучения в случае лазера становится квантовым при относительно низких энергиях электронов (~ 1 ГэВ) для пета-ваттных лазеров. Таким образом, при $E = 1$ ГэВ и $\nu_0 = 100$, выражение (8) даст значение $\chi \approx 1$ (эта ситуация была рассмотрена в [11]). Для указанных значений энергии E при каналировании такой эффект невозможен. Поскольку потенциал кристалла не может быть изменен, параметр поля χ для каналированных частиц становится ~ 1 только в области энергий > 100 ГэВ.

Для ультрарелятивистских каналированных позитронов, движущихся в плоскостном потенциале (1), количество фотонов, излученных на единице пути, можно записать в виде

$$\frac{d^3 N}{du d\varphi} = \frac{\alpha \nu^2}{2\pi \lambda_c \gamma} \sum_{k=1}^{\infty} \left[4j_{xk}^2 + \frac{\eta_k^2}{\nu^2} j_{zk}^2 - 4 \frac{\eta_k}{\nu} j_{xk} j_{zk} \cos \varphi \right], \quad (9)$$

где $u = \hbar\omega/E$, $\eta_k^2 = 4\nu k/b - 2\nu^2 - 1$, $b = u'x_m/\lambda_c$, $\nu = \theta_0 \gamma$, $\theta_0 = x_m \omega_0/2c$, $u' = u/(1-u)$, $\lambda_c = \hbar/m_0 c$ — комптоновская длина волны. Для данного номера гармоники k энергия испускаемого фотона лежит в интервале

$$0 < u < u_k/(1 + 2\nu^2 + u_k),$$

где $u_k = 4k\nu\lambda_c/x_m$, а j_{xk} и j_{zk} равны

$$j_{xk} = B^{-1} \sum_{m=-\infty}^{\infty} (k+2m) J_m(A) J_{k+2m}(B), \quad (10)$$

$$j_{zk} = \sum_{m=-\infty}^{\infty} J_m(A) J_{k+2m}(B),$$

здесь $J_m(A)$, $J_{k+2m}(B)$ — функции Бесселя, $A = b\nu/4$ и $B = b\eta_k \cos \varphi$, φ — азимутальный угол излучения. Спиновый вклад не включен в (9), (10), так как при энергиях позитронов, рассматриваемых в данной работе, этот вклад пренебрежимо мал. Формулы для случая линейно поляризованной волны имеют вид, очень похожий на (9), (10) [1, 9].

Спектры интенсивности излучения для позитронов с энергиями 5 и 20 ГэВ в кристалле кремния показаны на рис. 1 и 2, где частота фотона задана в единицах первоначальной энергии позитрона $u = \hbar\omega/E$. В данном случае $U_m = 21$ эВ, $d_p = 1.92$ Å, поперечная энергия позитрона $E_{\perp} = 0.9 U_m$. Пунктирные линии соответствуют вычислениям по простой синхротронной формуле. Удобное представление для последней (т.е. для синхротронной формулы) можно найти в [12, 13]. Из рис. 1 и 2 видно, что вклад высших гармоник быстро растет с ростом энергии позитрона. Ин-

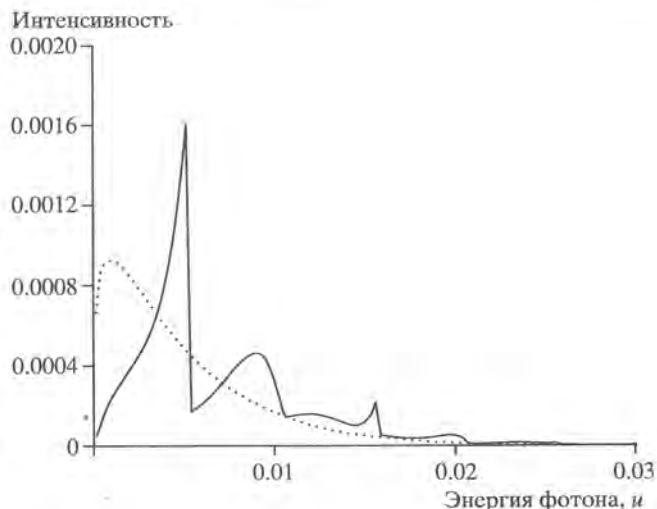


Рис. 1. Спектр излучения позитронов с энергией 5 ГэВ при плоскостном каналировании в Si (110). Пунктирная линия — синхротронное приближение.

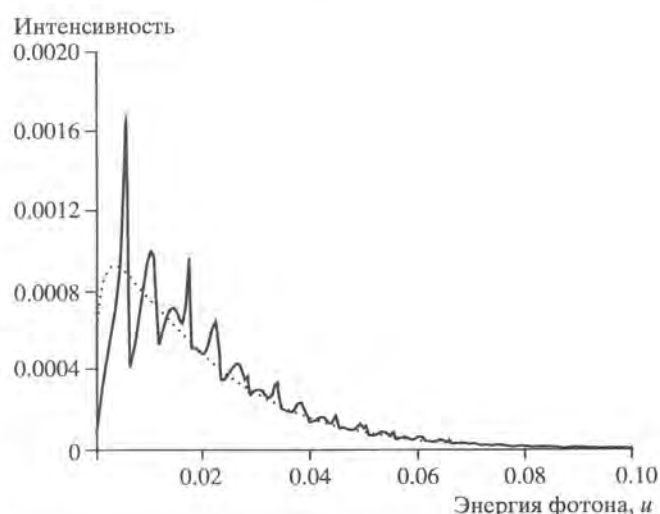


Рис. 2. Спектр излучения позитронов с энергией 20 ГэВ каналированных в Si (110). Пунктирная линия — синхротронное приближение.

тенсивность излучения проинтегрирована по азимутальному углу φ . На рис. 1 и 2 интенсивность излучения задана в единицах $(1/\mu m)$ (интенсивность дается выражением (9), умноженным на $u = \hbar\omega/E$).

Спектры излучения при встречном взаимодействии лазерной волны с электроном для тех же энергий, что и на рис. 1 и 2, представлены на рис. 3 и 4, где интенсивность дается в единицах $N_0 = (2/3) \alpha \nu_0^2 \Omega_0/c$, взятых в $(1/\mu m)$. Величина N_0 дает количество фотонов, излученных на единице длины пути в дипольном приближении, т.е. в пределе $\nu_0 \ll 1$.

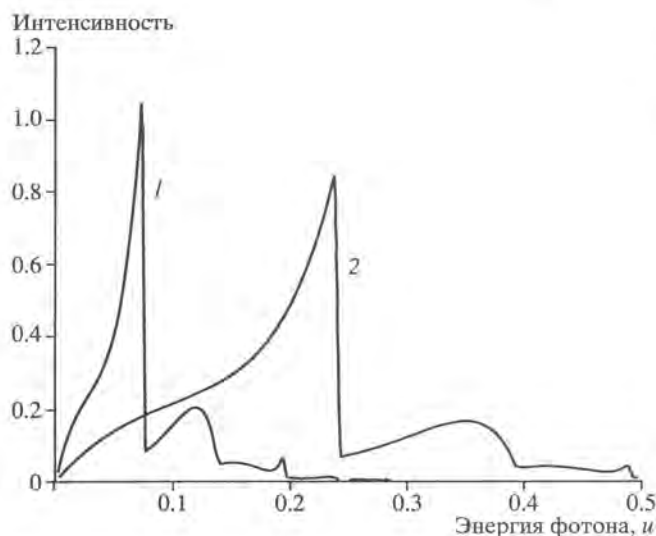


Рис. 3. Спектры интенсивности излучения электронов при встречном взаимодействии с лазерным излучением с энергией фотонов 1.24 эВ и $\nu_0 = 0.5$. Кривые 1 и 2 соответствуют энергиям электронов 5 и 20 ГэВ.

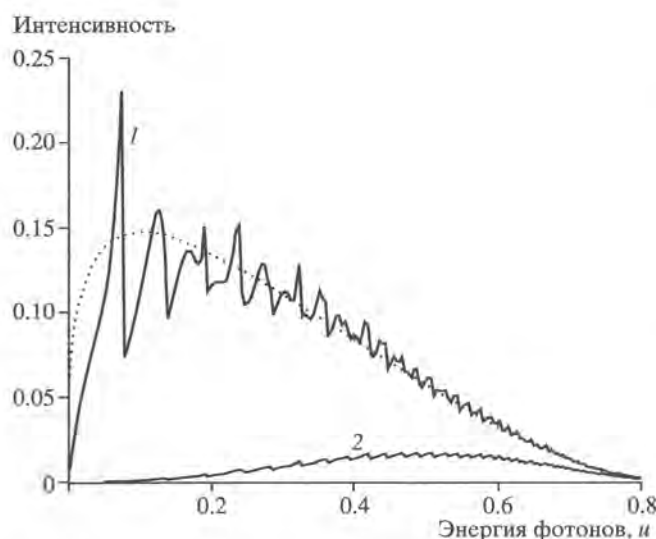


Рис. 4. Спектры интенсивности излучения электронов с энергией 20 ГэВ при встречном взаимодействии с лазерным излучением с энергией фотонов 1.24 эВ и $\nu_0 = 2$. Кривая 1 — полный спектр, кривая 2 — вклад спина, пунктирная линия — синхротронное приближение.

Из рис. 3 и 4 следует, что лазеры обеспечивают гораздо большие энергии фотонов по сравнению с кристаллами при одних и тех же энергиях электронов (позитронов). В условиях, когда спектр излучения при каналировании остается классическим (т.е. весь спектр находится в области $u \ll 1$), соответствующий лазерный спектр расширится до области $u \sim 1$ и спиновым вкладом пренебрегать уже нельзя (см. кривую 2 на рис. 4). Рисунки 2

и 4 показывают, что синхротронное приближение (пунктирные кривые) хорошо описывает спектр излучения, когда спектр определяется вкладом многих гармоник.

ВЫВОДЫ

Несмотря на сходства свойств излучения при каналировании релятивистских позитронов в кристаллах и лазерных источников излучения на пучках релятивистских электронов, между кристаллами и лазерами имеются существенные различия. В области энергий электронов свыше 1 ГэВ лазеры дают более высокоэнергичные фотоны по сравнению с кристаллами. С ростом энергии электронного пучка спектр излучения при каналировании становится спектром синхротронного типа, тогда как в случае лазеров он является более дипольным. В противоположность лазерам ситуация, когда спектр излучения в ориентированных кристаллах при энергиях в несколько ГэВ становится квантовым и распространяется до энергий фотонов $\hbar\omega \sim E$, невозможна.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Румус В.И. // Труды ФИАН. 1979. Т. 111. С. 5.
2. Uggerhoj U. // Rev. Mod. Phys. 2005. V. 77. P. 0127031.
3. Khokonov M.Kh., Carrigan R.A., Jr. // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B. 1998. V. 145. P. 133.
4. Carrigan R.A., Jr., Khokonov M.Kh. // Fermilab preprint. Pub-97/115, 1997.
5. Carrigan R.A., Jr., Khokonov M.Kh. // Quantum Aspects of Beam Physics. Pisin Chen: World Sci. 1999. P. 516.
6. Yanovsky V. et al. // Opt. Express. 2008. V. 16. P. 2109.
7. Beloshitsky V.V., Komarov F.F. // Phys. Rep. 1982. V. 93. P. 117.
8. Хоконов А.Х., Хоконов М.Х., Кешев Р.М. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. № 20. С. 20.
9. Хоконов А.Х., Хоконов М.Х., Киздермишев А.А. // ЖТФ. 2002. Т. 72. № 11. С. 69.
10. Хоконов А.Х., Хоконов М.Х. // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. № 4. С. 44.
11. Di Piazza A., Hatsagortsyan K.Z., Keitel C.H. // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 105. № 22. 220403.
12. Khokonov M.Kh. // Phys. Scripta. 1997. V. 55. P. 513.
13. Хоконов М.Х. // ЖЭТФ. 2004. Т. 126. № 4. С. 799.

УДК 535.346.6

ДИФРАКЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ АТОМОВ ГЕЛИЯ ПОВЕРХНОСТЬЮ КРИСТАЛЛА В РЕЖИМЕ СЕЛЕКТИВНОЙ АДСОРБЦИИ

© 2012 г. В. Л. Пантелеев, А. Х. Хоконов, Альсурайхи Абдулазиз Салех Али

Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х.М. Бербекова, Нальчик
E-mail: panvld@mail.ru

Рассмотрено дифракционное рассеяние атомов гелия плоскостями (001) LiF и (0001) графита в режиме селективной адсорбции. Показано, что при определенных кинематических условиях значительная часть падающего пучка переходит в режим поверхностного “каналирования”.

Дифракционное рассеяние атомов гелия – это один из наиболее перспективных методов исследования чистых и покрытых адсорбатом поверхностей кристаллов [1]. Интерес представляет резонансное рассеяние, при котором атомы в результате передачи продольного импульса оказываются в связанных состояниях в физадсорбционной яме и продолжают двигаться вдоль поверхности [2]. Для численных расчетов нами используется метод, развитый Кабрерой [3] и Чоу [4], основанный на использовании функции Грина для получения зеркальных интенсивностей в пределе упругого рассеяния. В качестве поверхностей монокристаллов нами выбраны поверхности (001) LiF и (0001) графита, которые хорошо зарекомендовали себя в дифракционных экспериментах и теоретической интерпретации их результатов [1, 5].

Потенциал взаимодействия атомов гелия с периодической поверхностью запишем в виде

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}}(z) e^{i\vec{G}\vec{R}}, \quad (1)$$

где $\vec{r} = (\vec{R}, z)$ – координата частицы, $\vec{R} = (x, y)$ – радиус-вектор в плоскости, $\vec{G}$ – двумерный вектор обратной решетки.

Волновую функцию атомов гелия представим в виде

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \Psi_{\vec{G}}(z) e^{i(\vec{K} + \vec{G})\vec{R}}, \quad (2)$$

Подставив (1) и (2) в уравнение Шрёдингера, получим для парциальных волн систему связанных уравнений

$$\left[\frac{d^2}{dz^2} + k_{G_z}^2 \right] \Psi_{\vec{G}}(z) - \frac{2\mu}{\hbar^2} \sum_{\vec{G}'} V_{\vec{G}-\vec{G}'}(z) \Psi_{\vec{G}'}(z) = 0, \quad (3)$$

где $k_{G_z}^2 = k_i^2 - (\vec{K}_i + \vec{G})^2$, k_i – волновой вектор падающего атома, μ – масса падающего атома. Волновая функция при приближении к поверхности должна стремиться к нулю, а при удалении в бесконечность – принимать для открытых каналов асимптотический вид

$$\Psi_{\vec{G}}(\vec{r}) \xrightarrow{z \rightarrow \infty} \frac{1}{\sqrt{k_{G_z}}} e^{ik_z z} \delta_{G,0} + \frac{1}{\sqrt{k_{G_z}}} A_{\vec{G}} e^{ik_z z}. \quad (4)$$

Дифракционные интенсивности пропорциональны квадратам модулей коэффициентов $A_{\vec{G}}$. Итерационный метод решения уравнений (3) основывается на использовании функции Грина $g_{\vec{G}}(z, z')$, удовлетворяющей уравнению

$$\left[\frac{d^2}{dz^2} + k_{G_z}^2 + V_0(z) \right] g_{\vec{G}}(z, z') = -\delta(z - z'), \quad (5)$$

где для потенциала $V_0(z)$ используется нулевой член в разложении (1), который удобно взять в виде потенциала Морзе

$$V_0(z) = D(e^{-2\alpha(z-a)} - 2e^{-\alpha(z-a)}), \quad (6)$$

где для (001) LiF выбраны значения $a = 2.84 \text{ \AA}$, $D = 7.63 \text{ мэВ}$, а $\alpha = 1.1 \text{ \AA}^{-1}$. Функция Грина выражается через произведение линейно независимых решений однородного уравнения, соответствующего (5):

$$g_{\vec{G}}(z, z') = P_{\vec{G}}(z_-) Q_{\vec{G}}(z_+), \quad (7)$$

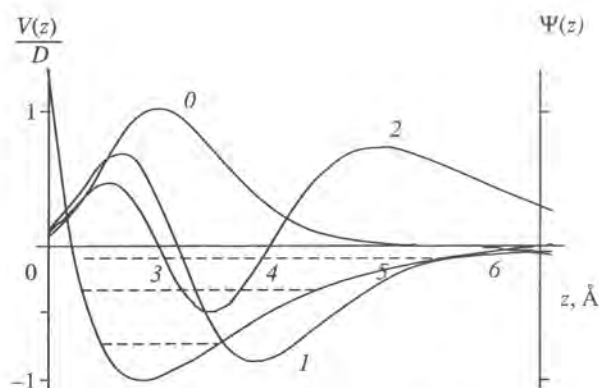


Рис. 1. Волновые функции связанных состояний атомов гелия в потенциале (6) плоскости (001) LiF. Цифрами 0, 1, 2 помечены волновые функции, соответствующие основному $E_0 = -5.59$ мэВ и первым двум возбужденным состояниям $E_1 = -2.46$ мэВ и $E_2 = -0.60$ мэВ.

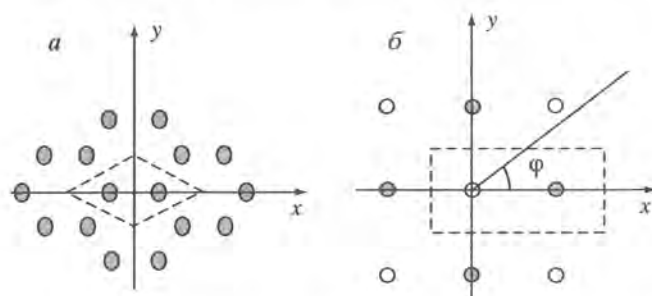


Рис. 2. Система координат на: а – базальной плоскости графита, б – поверхности (001) LiF. Штрихами выделены элементарные ячейки.

где $P_{\vec{G}}(z)$ – регулярное и $Q_{\vec{G}}(z)$ – нерегулярное в начале координат решение. Используя функцию Грина, можно переписать систему уравнений (3) в интегральной форме

$$\Psi_{\vec{G}}(z) = i(A_{\vec{G}} - \delta_{\vec{G},0})P_{\vec{G}}(z) - \frac{2\mu}{\hbar^2} \sum_{\vec{G}'} \int_0^\infty dz' g_{\vec{G}}(z, z') V_{\vec{G}-\vec{G}'}(z') \Psi_{\vec{G}'}(z'). \quad (8)$$

Система уравнений (8) решается методом итераций. Волновые функции связанных состояний

гелия в физадсорбционной яме LiF показаны на рис. 1.

Условия резонансного рассеяния, при котором происходит захват атома гелия на уровень с поперечной энергией E_n , можно записать в виде

$$k_i^2 \cos^2(\theta_i) = 2(\vec{K}_i \vec{G}_i) + \vec{G}_i^2 + \frac{2\mu}{\hbar^2} E_n, \quad (9)$$

где θ_i – угол падения пучка гелия на плоскость. Выбор систем координат на базальной плоскости графита и поверхности (001) LiF показан на рис. 2. Азимутальный угол φ отсчитывается от направления оси x . Базисные векторы для базальной плоскости графита определяются координатами

$$\vec{a}_1 = d \left(\frac{3}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right), \quad \vec{a}_2 = d \left(-\frac{3}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right), \quad (10)$$

где $d = 1.418$ Å. Переданный при рассеянии атому гелия продольный импульс равен вектору обратной решетки $\vec{G} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2$, где базисные векторы равны

$$\vec{b}_1 = G_0 \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right), \quad \vec{b}_2 = G_0 \left(-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right), \quad (11)$$

где $G_0 = \frac{4\pi}{3d}$. В выбранной системе координат условия селективной адсорбции для графита запишем в виде

$$k_i^2 \cos^2(\theta_i) = k_i G_0 \sin(\theta_i) (\cos(\varphi_i) (m_1 - m_2) + \sqrt{3} \sin(\theta_i) (m_1 + m_2)) + G_0^2 (m_1^2 + m_2^2 + m_1 m_2) + \frac{2\mu}{\hbar^2} E_n. \quad (12)$$

Резонансные значения угла падения для фиксированного азимутального угла $\varphi_i = 75^\circ$

Кристалл	Угол θ								
	$n = 0$			$n = 1$			$n = 2$		
	(1,0)	(0,1)	(1,1)	(1,0)	(0,1)	(1,1)	(1,0)	(0,1)	(1,1)
LiF(001)	79.84	51.64	52.24	65.63	45.57	40.90	59.84	42.09	34.58
Gc(0001)	–	71.49	44.19	74.77	39.78	21.83	44.97	25.05	7.89

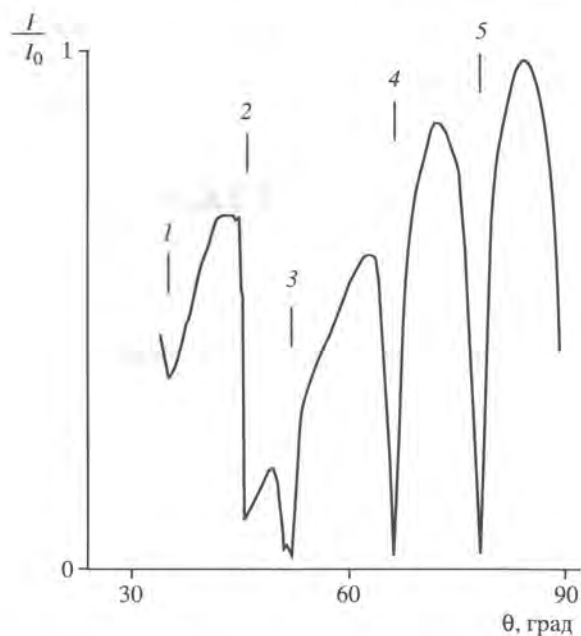


Рис. 3. Интенсивность зеркального пика в зависимости от угла падения на поверхность (001) LiF для гелия с длиной волны $\lambda = 1 \text{ \AA}$ и $\phi_i = 75^\circ$. Цифрами обозначены минимумы: 1: $n = 2$, $\vec{G} = (1, 1)$; 2: $n = 1$, $\vec{G} = (0, 1)$; 3: $n = 0$, $\vec{G} = (0, 1)$; 4: $n = 0$, $\vec{G} = (1, 0)$; 5: $n = 0$, $\vec{G} = (1, 0)$.

В таблице приведены значения зеркальных углов, для которых выполняется условие резонансного захвата атомов в режим поверхностного “каналирования”.

Результаты расчета зависимости интенсивности зеркального рефлекса от угла падения молекул гелия с длиной волны $\lambda = 1 \text{ \AA}$ на поверхность (001) LiF приведены на рис. 3.

Как видно из рис. 3, значительная доля падающего пучка попадает в режим селективной адсорбции, что может быть использовано для управления пучками атомов в методах молекулярно-лучевой эпитаксии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности. М.: Мир, 1989. 568 с.
2. Гудман Ф., Вахман Г. Динамика рассеяния газа поверхностью. М.: Мир, 1980. 423 с.
3. Cabrera N., Celli V., Goodman F.C., Manson R. // Surf. Sci. 1970. V. 19. P. 67.
4. Chow H. // Surf. Sci. 1977. V. 62. P. 487.
5. Khokonov A.Kh., Kokov Z.A., Karamurзов B.S. // Surf. Sci. 2002. V. 496. № 1–2. L13.

УДК 532.61

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ТВЁРДЫХ МЕТАЛЛОВ В ГАЗОВЫХ СРЕДАХ

© 2012 г. И. Г. Шебзухова, Х. Б. Хоконов

Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х.М. Бербекова, Нальчик
E-mail: askbsu@yandex.ru

Измерено поверхностное натяжение (ПН) In, Sn, Pb, Tl, Bi и Cu в газовых средах компенсационным методом нулевой ползучести (НП). Получено, что N_2 , HN_3 , CO_2 понижают, He и Ar являются инертными средами, а водород повышает ПН металлов в твердом состоянии на 1–5%. Проведен сравнительный анализ влияния газовых сред на ПН металлов в твердом и жидком состояниях.

Компенсационный метод НП [1], разработанный нами под руководством проф. С.Н. Задумкина, позволил повысить точность измерений на порядок по сравнению с традиционным методом Удина (МУ) и впервые получить ПН для твердых Pb, In, Tl, Bi и др. [2].

Нами изучено влияние газовых сред на ПН металлов в твердом состоянии. В экспериментах использовали металлы высокой чистоты (не ниже 99.999%), газы подвергали тщательной очистке от примесей. Измерения проведены на образцах, изготовленных из металла одинаковой чистоты и на одной и той же установке.

Для измерения ПН металлов компенсационным методом НП использовали разработанные нами способы и приборы [1, 3]. Образцы для исследований легкоплавких металлов готовились в виде тонких нитей диаметром 0.15–0.41 мм путем экструзии металлов через фильеры, а для меди использовали стандартные образцы в виде нитей диаметром 0.15–0.25 мм.

После загрузки образца и создания в приборе вакуума $\sim 10^{-4}$ Па осуществлялась газовая промывка камеры путем заполнения соответствующим газом с последующей откачкой до вакуума $\sim 10^{-4}$ Па, что позволило, на наш взгляд, снизить парциальное давление остаточных газов. Очистка поверхности образца проводилась в газовом разряде (H_2) при давлении $\sim (1-2) \cdot 10^2$ Па. Затем в вакууме порядка 10^{-4} Па образцы подвергали отжигу при температуре на 20–25% ниже точки плавления в течение 2–3 ч, после чего создавали в камере давление соответствующего газа $\sim 10^2$ Па

и устанавливали рабочую температуру на 5–10% ниже температуры плавления металла.

Расчет ПН металлов проводили по формулам [1, 3]

$$\sigma = \frac{2}{\pi d} \left(\mathcal{P} + \frac{\Delta l}{L} P \right), \quad (1)$$

$$\sigma = \frac{2}{\pi d} \left(\mathcal{P} + \frac{\Delta l}{L} P \right) + \frac{I^2}{\pi d} \left(1 - \frac{d^2}{l^2} \right), \quad (2)$$

где d – диаметр образца при рабочей температуре T , $\mathcal{P}$ – вес нижней части от области ползучести образца, P и Δl – соответственно вес и смещение компенсационного груза, L – плечо механического рычага от точки упора до образца, I – сила тока в А.

В таблице приведены результаты наших измерений ПН σ твердых In, Sn, Pb, Tl, Bi и Cu в вакууме (на границе с собственным паром) [2, 4] и в газовых средах, температура T , при которой эти измерения проведены, газовая среда, значения ПН σ_T , приведенные к $T_{пл}$, отношения $\sigma_T/\sigma_{ж}$, отклонения значений ПН металлов в твердом и жидком состояниях в газовых средах от значений в вакууме: $\Delta\sigma_T$ и $\Delta\sigma_{ж}$. Каждое значение ПН получено как среднестатистическое 7–10 измерений. Погрешность измерений ПН металлов в инертных газовых средах составила порядка 1.0%, а в активных газах – 1.5–2.0% при надежности 98%. Для сравнения в таблице приведены имеющиеся литературные данные ПН твердых [5–7], а также жидких $\sigma_{ж}$ (полученные методом большой капли) [8–10] металлов.

Поверхностные натяжения металлов

Металл	T, К	Среда	σ	σ_T	$\Delta\sigma_T$	$\sigma_{\text{ж}}$	$\Delta\sigma_{\text{ж}}$	$\frac{\sigma_T}{\sigma_{\text{ж}}}$
In	415	Вк	633±4.0	631		556		1.13
	413	He	624±4.4	622	-9	556	0	1.12
	413	H ₂	642±4.2	640	9	547	-9	1.17
	413	Ar	627±4.1	625	-6	556	0	1.12
	413	N ₂	607±5.1	605	-26	534	-22	1.13
	415	NH ₃	594±4.9	592	-39			
	415	CO ₂	439±9.3	437	-194			
	544	Вк	561.9±6.7	555		464		1.20
β -Tl	535	Ar	556.8±6.7	547	-5	513	49	1.07
β -Sn	488	Вк	673.2±6.6	671		552		1.21
	488	Вк	685±20 ¹	683		552		
	485	He	679±7.0	676	5	552	0	1.22
	485	H ₂	684±6.1	681	10	526	-26	1.29
	485	Ar	667±7.0	664	-7	552	0	1.20
	485	N ₂	642±7.0	639	-31	512	-40	1.25
	485	NH ₃	586±10.1	583	-86			
	485	CO ₂	535±9.0	532	-138	480	-72	1.11
Pb	582	Вк	560±4.0	556		433		1.28
	580	Ar	563±4.9	559	0	433	0	1.28
	590	Ar	610±20 ¹	606		433		
	590	H ₂	610±20 ¹	606		463		
	581	H ₂	572±4.3	568	12	463	30	1.23
	577	He	560±4.0	556	3	433	0	1.29
	577	N ₂	490±8.0	485	-70			
	577	NH ₃	386±6.2	381	-74			
Bi	577	CO ₂	348±8.4	343	-213			
	512	Вк	521.2±4.0	505		370		1.36
	500	Ar	518.6±0.5	496	-9	365	-5	1.36
	1253	Вк	1520±14	1468		1360		1.08
	1232	He	1530±10	1467	-1	1355	-5	1.08
	1233	H ₂	1600±39	1538	80	1268	-92	1.21
	1228	Ar	1460±20	1395	-60	1320	-40	1.06
	1233	N ₂	1350±18	1288	-180	1301 ¹	-59	1.25
Cu	1233	NH ₃	1290±20	1228	-230			
	1233	CO ₂	1245±22	1183	-275			
	1133–	He+H ₂	1680–1800 ¹	1710		1265		
	1324							
	1173	Ar+пары Sn	1290±120 ²	1198				
	1173	Ar+пары Pb	990±100 ²	898				
	1173	H ₂ +Ar+ + пары Pb	780±80 ²	688				
	1223	Пары Pb парциальное давление (0.04–2.0) × × 10 ² Па	1525–1000 ³	1458–933		1250–1000		

 Примечание. ¹[5], ²[7], ³[6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные нами результаты ранее [2, 4, 11, 12] и в данной работе показывают, что отношения $\sigma_T/\sigma_{ж}$ в вакууме и в указанных средах лежат в интервале 1.07–1.36, наименьшее – для In и Cu, наибольшее – для Bi. Это отношение хорошо коррелирует с теоретическими оценками С.Н. Задумкина [13] и нашими результатами для плотноупакованных граней [14].

Адсорбция газов на поверхности металлов приводит к уменьшению ПН Sn и In в атмосфере N_2 на 4–5, Pb – на 10, а Cu на 12%; в NH_3 ПН In снижается на 6, Sn – на 13, Cu – на 23 и Pb – на 31%; в CO_2 ПН Sn уменьшается на 20, In – на 30, Cu – на 33 и Pb – на 38%; в H_2 ПН In, Sn, Pb и Cu обнаруживает тенденцию повышения на 1–5%.

Поверхностное натяжение Pb как в жидком, так и в твердом состояниях в H_2 повышается, а Ag и He являются инертными, т.е. наблюдается симбатное изменение ПН Pb в Ag, He и H_2 как в жидком, так и в твердом состояниях, тогда как для Cu, In и Sn такая симбатность отсутствует. Увеличение ПН Cu, In, Sn и Pb в твердом состоянии в H_2 , по-видимому, связано с очисткой поверхности.

Из анализа литературных данных, а также наших результатов следует, что He и Ag не оказывают заметного влияния на ПН In, Sn, Pb и Cu как в твердом, так и в жидком состояниях, т.е. они являются инертными средами. Аргон – инертная среда и для Ti и Bi. Азот, NH_3 и CO_2 понижают ПН In, Sn, Pb и Cu. Это связано с тем, что на поверхности изученных металлов наряду с физической адсорбцией газов имеет место образование химических соединений типа нитридов, карбидов или окислов металлов, которые и проявляют поверхностную активность, что подтверждается результатами исследования поверхности In, Sn и Pb методом электронной оже-спектроскопии [15].

В работах [6, 7] изучалось ПН Cu в Ag, H_2 и в этих газах с добавлением паров Sn и Pb методом термического травления (МТТ), и в парах Pb МУ. Получено сильное снижение ПН Cu в присутствии паров Sn и особенно паров Pb, что связано с адсорбцией паров легкоплавких металлов на ее поверхности. Приведенные в таблице данные свидетельствуют о более высокой поверхностной активности металлических паров по отношению к металлам в твердом состоянии, чем в жидком. Причем ПН Cu в H_2 с парами Pb

снижается больше, чем в Ag с парами Pb. Это подтверждает очищающее действие H_2 поверхности Cu [4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Задумкин С.Н., Шебзухова И.Г., Хоконов Х.Б. А.с. № 408198 от 9 февраля 1972 // БИ. 1972. № 47.
2. Шебзухова И.Г., Хоконов Х.Б., Задумкин С.Н. // ФММ. 1972, Т. 33. № 5, С. 1112.
3. Кумыков В.К., Хоконов Х.Б., Шебзухова И.Г. // Межвузовская научная конференция по физике межфазных явлений (научные сообщения). Нальчик: Изд-во КБГУ, 1972. С. 32.
4. Шебзухова И.Г., Хоконов Х.Б., Кумыков В.К. и др. Адгезия расплавов и пайка материалов. Киев: Наук. думка, 1990. Вып. 23. С. 16.
5. Хоконов Х.Б. Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Кишинев: Штиинца, 1974. С. 190.
6. Григорьев Г.А., Альшевский В.С., Жуховицкий А.А., Березников Ю.И. Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел. Киев: Наук. думка, 1972. С. 171.
7. Хоконов Х.Б., Гонов С.Ж., Наков Р.А. К изучению поверхностных явлений в металлических расплавах. Орджоникидзе: Изд-во Сев.-Осет. ун-та, 1974. С. 22.
8. Ниженко В.И. Адгезия расплавов и пайка материалов. 1986. № 19, С. 3.
9. Унежев Б.Х., Задумкин С.Н., Карашаев А.А. Электрохимия расплавов. М.: Наука, 1974. С. 111.
10. Унежев Б.Х., Махова М.М. // Физика межфазных явлений. 1976. Вып. 1. С. 58.
11. Шебзухова И.Г., Задумкина Л.С. Адгезия сплавов и пайка материалов. Киев: Наук. думка, 1981. Вып. 7. С. 28.
12. Шебзухова И.Г., Хоконов Х.Б. Адгезия расплавов и пайка материалов. Киев: Наук. думка, 1988. Вып. 20. С. 11.
13. Задумкин С.Н., Карашаев А.А. Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Нальчик: КБ кн. изд-во, 1965. С. 85.
14. Шебзухова И.Г., Арефьева Л.П. Тр. Междунар. симп. "Кристаллография фазовых переходов при высоких давлениях и температурах (СПТ НП Т) – 2011", п. Лео, 2011. С. 9.
15. Аишотов О.Г., Шебзухов А.А., Хоконов Х.Б. // Докл. АН СССР, Физика. 1984. Т. 274. № 6. С. 1349.

УДК 532.612.3:548

ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ ПОЛИМОРФНЫХ ФАЗ АКТИНИДОВ С ТЕТРАГОНАЛЬНЫМИ И РОМБИЧЕСКИМИ СТРУКТУРАМИ

© 2012 г. И. Г. Шебзухова¹, Л. П. Арефьева²

E-mail: Ludmilochka529@mail.ru

Ориентационная зависимость поверхностной энергии полиморфных фаз актиноидов с тетрагональными и ромбическими структурами оценена в рамках электронно-статистического метода. При расчете поверхностной энергии граней кристаллов учтены осцилляционная поправка и температурный вклад.

В большинстве работ изучалась поверхностная энергия (ПЭ) граней кристаллов с кубическими и ГПУ-структурами [1–5]. Только в небольшом числе работ рассматривалась ПЭ граней кристаллов с другими типами структур [5–7].

Модель металла и физическая поверхность раздела на границе металлический кристалл–вакуум выбираются, как в работе [1]. Ход электронной плотности и потенциала вблизи границы раздела кристалл–вакуум находится из уравнения Томаса–Ферми для внутренней и внешней областей металла.

Используя метод многогранников, мы получили радиусы ячейки Вигнера–Зейтца для рассматриваемых типов кристаллических структур: тетрагональной – $\bar{R} \approx 0.5492a$; ОЦТ – $\bar{R} \approx 0.491 \sqrt[3]{a^2 c}$; ромбической – $\bar{R} \approx 0.7037a$; ГЦР и БЦР – $\bar{R} \approx 0.3908 \sqrt[3]{abc}$ и $\bar{R} = 1.85596 \bar{A}$.

Координата гиббсовой поверхности раздела ϵ_f для системы металл–вакуум находится из условия электронейтральности на границе. Оценка ПЭ граней кристалла на границе с вакуумом проводилась с использованием гиббсова определения свободной ПЭ относительно гиббсовой поверхности раздела по формуле [1]

$$f_{\omega}(hkl) = f_{\omega}^{(i)}(hkl) + f_{\omega}^{(e)}(hkl) + \Delta f_{\omega}^T(hkl), \quad (1)$$

где $f_{\omega}^{(i)}(hkl)$, $f_{\omega}^{(e)}(hkl)$ и $\Delta f_{\omega}^T(hkl)$ – внутренний, внешний и температурный вклады в ПЭ грани на границе металл–вакуум.

При оценке $f_{\omega}^{(i)}(hkl)$ f -металлов вызывают затруднения вычисления электростатической, кинетической и обменной энергий перекрытия из-за отсутствия данных статистических радиусов ионов [8]. Сумму этих энергий определяли как разность энергии решетки в положении равновесия $W(r_0)$ и всех остальных вкладов в энергию решетки [9].

Нами рассмотрено применение электронно-статистической теории [2] к расчету анизотропии ПЭ граней металлических кристаллов с тетрагональными и ромбическими структурами, где модель металла выбирается по Френкелю. Поверхностная энергия рассчитывалась по выражению

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

где $n(hkl)$ – межплоскостное расстояние, $b = 2(125/3)^{1/4}$, s – линейный параметр, приводящий уравнение Томаса–Ферми к безразмерному виду, λ – вариационный параметр, минимизирующий ПЭ при учете обменной поправки.

В таблице приведены значения ПЭ граней кристаллов полиморфных фаз актиноидов на границе с вакуумом при 0 К, рассчитанные по выражению (2), и при учете температурного вклада и осцилляционной поправки (формула (1)) [10]. Суммирование по плоскостям j в обоих случаях проводилось с учетом сходимости суммы для каждой плоскости.

¹ Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х.М. Бербекова, Нальчик.

² Филиал Московского государственного университета приборостроения и информатики в Ставрополе.

Поверхностная энергия граней кристаллов полиморфных модификаций актиноидов (мДж · м⁻²)

Фазы	T, К	Формула	$f_w(hkl)$						$\bar{f}_w(hkl)$	f_w^*
			100	001	010	110	011	101	111	
α -Pu	<1443	(1)		724	770	904	853		676	784
		(2)		1133	1006	741	825		1344	1023
α -U	<941	(1)	359	415	403	384	362	356	372	375
		(2)	756	144	425	493	639	801	552	569
β -U	941–1047	(1)		219	327	453	456		196	337
		(2)		57	21	10	12		71	35
α -Np	<551	(1)	460	620	473	361	401	392	336	400
		(2)	79	42	74	124	103	106	141	110
β -Np	551–823	(1)		546	723	553	481		446	524
		(2)		237	142	232	291		328	266
γ -Pu	476–590	(1)	433	836	553	419	512	427	530	512
		(2)	687	211	453	727	515	703	486	553
δ -Pu	726–750	(1)		349	351	395	401		330	367
		(2)		435	418	287	296		595	416

ВЫВОДЫ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Электронно-статистический метод применен для оценки ПЭ граней кристаллов с тетрагональными и ромбическими структурами. Правило Браве выполняется для удельных значений ПЭ граней, полученных по формуле (2), и для молярных величин ПЭ, рассчитанных по (1).

2. Выражения для радиусов s-сфер рассматриваемых типов кристаллических структур были получены методом многогранников. Осцилляционная поправка и температурный вклад составляют для разных граней от 0.5 до 3% и до 5% величины $f_w^{(i0)}(hkl)$ соответственно.

3. Поверхностная энергия граней по (2) была рассчитана без учета температурного вклада. Этот вариант электронно-статистического метода позволяет оценить анизотропию ПЭ и сделать выводы о равновесной форме кристаллов.

4. Средние значения ПЭ граней кристаллов полиморфных фаз, полученные по обоим вариантам электронно-статистического метода, хорошо согласуются между собой. Наблюдается корреляция с экспериментальными результатами для металлов в жидком состоянии [11, 12] с учетом того, что рассматриваемые полиморфные фазы актиноидов не являются фазами предплавления.

1. Задумкин С.Н. // ФММ. 1961. Т. 11. № 3. С. 331.
2. Задумкин С.Н., Шебзухова И.Г. // ФММ. 1969. Т. 28. № 3. С. 434.
3. Trimble T.M., Cammarata R.C. // Surf. Sci. 2008. V. 602. I. 14. 15. P. 2339.
4. Aghemenloh E., Idiodi J.O.A., Azi S.O. // Comp. Mat. Sci. 2009. V. 46. I. 2. P. 524.
5. Vitos L., Ruban A.V., Skriver U.L., Kollar J. // Surf. Sci. 1998. V. 411. P. 166.
6. Henry M. // Solid State Sci. 2003. V. 5. P. 1201.
7. Куандыков Л.Л., Юферев В.С. // Изв. РАН. Сер. физ. 2004. Т. 69. № 6. С. 760.
8. Гомбаш П. Статистическая теория атома и ее применение. М.: Изд-во иностр. лит., 1951. 337 с.
9. Шебзухова И.Г., Задумкин С.Н., Кумыков В.К. Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел. Киев: Наук. думка, 1972. С. 146.
10. Задумкин С.Н., Шебзухова И.Г., Дигилов Р.М. Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. Киев: Наук. думка, 1971. С. 32.
11. Skriver H.L. // Computational Materials Physics – IMPRSAM www.imprsm.mpg.de/summerschool2003/skriver.pdf.
12. McClelland M.A., Sze J.S. // Surf. Sci. 1995. V. 330. № 3. P. 313.