

Львівський державний університет ім. Івана Франка  
Київський університет ім. Тараса Шевченка  
Інститут фізики конденсованих систем АН України  
Інститут металофізики АН України

**СТРУКТУРА І ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ  
НЕВПОРЯДКОВАНИХ СИСТЕМ**  
*(Тези доповідей I Української конференції)*

ЧАСТИНА I

*Розділ 1*

*Розділ 2*

*Присвячується 60-річчю доктора фізико-  
математичних наук, лауреата державної премії  
України, професора Я.Дутчака*

ЛЬВІВ-1993

# Р О З Д І Л   І І

Експериментальні  
дослідження структури і  
властивостей рідин



## ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ РАЗБАВЛЕННЫХ ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

Ю. А. Базин, Б. А. Баум

Уральский государственный технический университет

К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал, свидетельствующий о немономном, а иногда и осциллирующем характере изотерм свойств и параметров ближнего порядка в разбавленных жидкометаллических растворах. На основе обобщения экспериментальных данных сформулирована модель строения подобных объектов. В соответствии с этой моделью предполагается, что введение в расплав первых добавок примесных атомов сопровождается формированием кластеров на их основе. Характер упорядочения атомов металла-растворителя в этих кластерах определяется разницей в электроотрицательностях ( $\chi_0$ ) атомов примеси растворителя. Если  $\chi_0$  атомов примеси больше, чем растворителя ( $\chi_n > \chi_r$ ), то ближний порядок в кластерах характеризуется меньшими значениями координационного числа и межатомного расстояния по сравнению с чистым металлом-растворителем. При  $\chi_n < \chi_r$ , наоборот, формируются кластеры с большим координационным числом и межатомным расстоянием. И, наконец, когда  $\chi_n \approx \chi_r$ , явление примесного кластерообразования заметно не проявляется. Механизм образования кластеров связан с изменением электронной концентрации вокруг примесного атома в связи с различием зарядов ионов примеси и растворителя. Осциллирующий характер изотерм свойств связывается с изменением состава примесных кластеров по мере увеличения концентрации растворенного компонента. Предполагается, что экстремумам свойств соответствуют максимумы вероятности образования кластеров определенного химического состава. Показано, что при этих же концентрациях происходит переход от состояния расплава с одним типом кластеров к другому, кластеры которого содержат большее количество примесных атомов.

Рассматриваются различные приложения модели. Показано, в частности, что на её основе удается предсказать поведение свойств в разбавленных трехкомпонентных жидкометаллических растворах, а также объяснить механизм влияния растворимых примесей на процесс кристаллизации расплава.

# ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ В ХИМИЧЕСКОГО БЛИЗКОГО ПОРЯДКА И ЭНЕРГИЙ МЕЖЧАСТИЧНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ЖИДКИХ БИНАРНЫХ СПЛАВАХ

Гельд П.В., Валишев М.Г.

УГТУ-УПИ, 620002, Екатеринбург, Россия

На основе обобщения большого экспериментального материала выявлены основные закономерности концентрационных зависимостей парциальных ( $\Delta H_i$ ) и интегральных ( $\Delta H$ ) энтальпий образования жидких бинарных сплавов на основе переходных и нормальных металлов. Используя полученные результаты, проведена классификация изученных систем по степени упорядочения атомов в расплавах. На первом этапе она осуществлялась с помощью параметра  $\alpha$ , учитывающего отклонение экспериментально установленной интегральной энтальпии образования от значения, рассчитанного в рамках теории субрегулярных растворов ( $\alpha = \Delta H(\infty) / [x_B \Delta H_A + x_A \Delta H_B]$ ). Выяснилось, что исследованные системы целесообразно разбить на три группы, причем особое существенное атомное упорядочение имеет место в сплавах 3d-металлов с кремнием и германием. Для более детального описания степени упорядочения рассчитывались параметры химического ближнего порядка и энергии межчастичных взаимодействий как в рамках модели жидкости твердых сфер с прямоугольной потенциальной ямой притяжения, так и в рамках ( $\delta + d$ ) - модели (на примере бинарных сплавов циркония и иттрия с железом, кобальтом, никелем и медью), учитывающих наличие в расплавах  $\delta$ -d-гибридизации, переноса заряда между атомами компонентов, а также компрессию молярного объема. Отмечено: удовлетворительное согласие полученных результатов с приводимыми в литературе экспериментальными данными.

ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ В РОЗПЛАВЛЕНИХ  
ХІМІЧНИХ СПОЛУКАХ

Мудрий С.І., Клиш М.М., Гальчак Р.П., Комарницький М.С.  
Королишин А.В., Прохоренко С.В.

Львівський університет, вул.Ломоносова,8  
290005, Львів, Україна

Результ. д. дифракційних досліджень подвійних розплавів свідчать, що їх ближній порядок в більшості випадків відрізняється від структурного стану характерного для середньостатистичного атомного розчину. В найбільшій мірі це проявляється в сплавах, утворених компонентами, атоми яких досить сильно взаємодіють між собою. Це системи з розшаруванням в рідкому стані з одного боку і двокомпонентні хімічні сполуки з другого.

В даній роботі проведено аналіз результатів власних структурних досліджень і їх співставлення з даними інших авторів як по структурі так і по фізичних властивостях. Рентгенівським методом досліджено ближній порядок розплавів систем, що утворюють хімічні сполуки і мають різний ступінь гостроти максимумів на лінії ліквідус фазової діаграми, відмінні риси атомного впорядкування і фізичних властивостей. Проаналізовано такі групи розплавів з хімічними сполуками:

- розплави на основі телуру;
- літійові розплави;
- рідкі хімічні сполуки із 3d-перехідними елементами.

Встановлено, що структурний стан розплавів  $Zn-Te$ ,  $Ga-Te$ ,  $Bi-Te$ ,  $Pb-Te$ ,  $Te-Te$ ,  $Sb-Te$  характеризується мікрогетерогенною структурою з переважною взаємодією атомів різного сорту з певним стехіометричним співвідношенням в мікрообластях. На відміну від цих розплавів, дещо "рихлих" в структурному відношенні рідкі хімічні сполуки на основі літію, для яких є більш характерним прояв іонності, в рідкому стані проявляють тенденцію до формування асоціатів типу хімічної сполуки із щільним атомним пакуванням. Ступінь мікрогетерогенності зменшується коли компонентами сполуки є типові метали /система  $Al-Cu$ /. З появою деякого ступеня іонності хімічного зв'язку /система  $Li-Pb$  / тенденція до асоціації атомів різного сорту дає можливість визначати основні закономірності формування структури ближнього порядку.

Результати структурних досліджень співставлені з експериментальними термодинамічними даними.

## VISCOSITY INVESTIGATIONS ON LIQUID AL-IN ALLOYS

F. Herwig and W. Hoyer

Technische Universität Chemnitz-Zwickau  
PSF 964, D-09009 Chemnitz, Germany

The processes which lead to a decomposition of a homogeneous liquid into two phases are not understood completely yet. In the contribution results of viscosity investigations are presented on the monotectic binary alloy system Al-In at the first time.

The measurements were carried out with the help of an oscillating crucible viscosimeter [1] at temperatures between 1450 K and the decomposition temperature of the alloys with 80, 60, 50 at.-% Al, respectively.

In the whole investigated temperature range of 600 K the viscosity of pure liquid Al does not show any deviations from Arrhenius behaviour.

The measured viscosities of the alloys after melting the samples are strong time dependent. The viscosities increased up to a maximum during about one day. Afterwards they begin to decrease and after about 3 days the measured values stay constant. The essential conclusion is that the melt needs three days at temperatures from at least 1300 K, i.e. 200 K above the critical point, to be homogeneously.

The experimental data permit to determine the decomposition temperature using the appearance of a significant peak of the viscosity versus the temperature plot. The deviation of the viscosity from Arrhenius behaviour in a certain temperature range and the negative deviation of the viscosities of the alloys from the linear interpolation of the viscosity values of the pure elements Al and In below 1300 K support the view of pre-decomposition on a microscopic scale.

[1] F. Herwig and M. Wobst  
Z. Metallkunde 82 (1991) 917

ВЛИЯНИЕ ПРИСАДОК  $Mg, Vd, Zn, Cd, Kr, Se, B, Ti, Mn$   
 НА УСТОЙЧИВОСТЬ МИКРОГЕТЕРОГЕННОГО СОСТОЯНИЯ  
 РАСПЛАВОВ  $Al-5,4 \text{ ат.} \% Sn$

Попель П.С., Чикова О.А., Матвеев Р.М.

Уральский государственный педагогический институт,  
 пр.Космонавтов, 26, 620219, г.Екатеринбург, Россия.

Интересные и важные с практической точки зрения результаты получены при исследовании влияния примесей на температуру гомогенизации  $T_K$  расплавов  $Al-5,4 \text{ ат.} \% Sn$ . Авторы пытались подобрать микролегирующие присадки, сжимающие межфазное натяжение на границе коллоидных частиц, обогащенных  $Sn$ , и таким образом обеспечивающие их разрушение при более низких температурах, чем в исходном расплаве ( $\sim 860^\circ C$ ). Использовались присадки  $S, Ti, Mn, Mg, Vd, Zn, Cd, Kr, Se, B, Ti, Mn$ , которые, согласно принятым критериям поверхностной активности, должны были обеспечить искомым эффект. Однако опыты дали отрицательный результат: в большинстве случаев  $T_K$  не только не снижалась, но, напротив, возрастала. Стало ясно, что критерии поверхностной активности сами по себе не определяют влияние присадки на межфазное натяжение и одной из причин этого может быть незначительная концентрационная зависимость межфазного натяжения при малых содержаниях примеси. Данная гипотеза подтверждена в опытах с расплавом  $Al-5,4 \text{ ат.} \% Sn$ , в который вводились различные количества  $Vd$ . Их результаты показывают, что первые порции  $Vd$  не оказывают заметного влияния на температуру разложения коллоидного состояния, определяемому как точка отщепления полимера вязкости, полученным при нагреве и последующем сжатии. Затем, по мере увеличения содержания  $Vd$ ,  $T_K$  сначала возрастает, а затем начинает снижаться. При  $X_{Vd} = 0,3\%$  не отмечено ветвления полимера  $\nu$ , что свидетельствует о формировании истинного раствора сразу после расплавления исходного сплава. Однако при переходе через концентрацию  $Vd$ , соответствующую его предельной растворимости в твердом  $Al$ , вновь появляется гистерезис вязкости с точкой ветвления более высокой, чем в исходном расплаве. Авторы связывают последний эффект с формированием в расплаве дисперсных частиц на основе  $Vd$  (предположительно,  $Al_3Vd$ ), создающих повышенную термическую устойчивость.

# ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ НІКЕЛЕВИХ ІСТЕМ

Судацова В.С.

Київськй університет, вул. Володимирська, 64  
252017, Київ, Україна

Для створення жаро- і корозійностійких матеріалів потрібні дані по фізико-хімічним властивостям подвійних сплавів на основі нікелю. Ми визначили парціальні і інтегральні ентальпії змішування розтопів нікелю з Шв-УІв металами різними варіантами методу калориметрії при 1870-1900 К, а сплави системи Ni-Cr при 2200 К в широкому концентраційному інтервалі.

Ентальпії змішування рідких сплавів подвійних систем Ni-(Sc, Ti, Y) добре узгоджуються з літературними. Нижче наводимо вперше одержані нами дані по першим парціальним ентальпіям змішування Шв-УІв металів в кількості (в кДж моль):

Метал	La	Zr	Hf	V	Nb	Ta	Cr	Mo	W
$- \Delta H_m^{\infty}$	148 $\pm$ 8	230 $\pm$ 10	137 $\pm$ 6	72 $\pm$ 5	168 $\pm$ 5	195 $\pm$ 15	16 $\pm$ 2	60 $\pm$ 3	45 $\pm$ 3

Ці дані свідчать, що слабка взаємодія характерна тільки для рідких сплавів нікелю з УІв-металами, що зумовлено наявністю в них сільких напівзаповнених d-орбіталей. З іншими вивченими металами нікель взаємодіє дуже інтенсивно, що обумовлено особливостями електронної будови атомів нікелю і їх великим спорідненням до електронів. Таким чином, встановлені термодинамічні властивості розтопів систем Ni-метал можна пояснити в рамках докороно-акценторної моделі.

Активності компонентів рідких нікелевих сплавів майже не визначені і найближчим часом навряд чи будуть визначені. Тому ми розраховували їх із координат ліній ліквідус-діаграм стану по відомим і розробленим нами методикам. Встановили, що активності компонентів подвійних рідких сплавів систем Ni-(Ti, Zr, Y, La, Mg, B, D, S, Fe) проявляють великі негативні відхилення від закону Рауля. Це підтвердило результати наших калориметричних досліджень і поповнило інформацію про властивості нікелевих сплавів. Одержані дані були використані для розрахунку термодинамічних властивостей подвійних систем Ni-M-Al.



МОДЕЛЬНИЙ ОПИС МІКРОНЕОДНОРІДНОСТІ МЕТАЛЕВИХ  
РОЗПЛАВІВ БІНАРНИХ ЕВТЕКТИЧНИХ СИСТЕМ

Насасхатський І.О., Усатък І., Єнуратов Ю.М.

Одеський політехнічний інститут, прос. Шевченка, 1  
270044, Одеса, Україна

Аналіз особливостей формування структурної та хімічної мікронеоднорідностей в рамках квазіполікристалічної моделі стосовно металевих розплавів бінарних систем дозволяє виділити структурні поля в надліквідусній області відповідної діаграм фазової рівноваги. Кількість структурних полів та відповідних до них структурних складових рідинь, обумовлюється природою даної бінарної металеві системи.

Структурна мікронеоднорідність розплавів простої евтектичної системи (без хімічних або інтерметалідних сполук) в надліквідусній області описується наявністю таких структурних полів: повністю структурно неупорядкованої (нокластерної) рідини, двох полів метакластерної рідини, та одного поля бікластерної рідини (з квазіевтектичною структурою). Задача побудови структурних полів рідкої фази в надліквідусній області діаграм фазової рівноваги систем з хімічними сполуками має два варіанти. В тому випадку, коли сполука розплавляється конгруентно, надліквідусна область може бути зображена як комбінація відповідних областей двох простих евтектичних систем, які розділяються сполукою. В системі зі сполукою, яка розплавляється інконгруентно, поле бікластерних розплавів поділяється горизонталлю, яка відповідає температурі вертектичного перетворення, і дві бікластерних поля з неоднаковим набором кластерів.

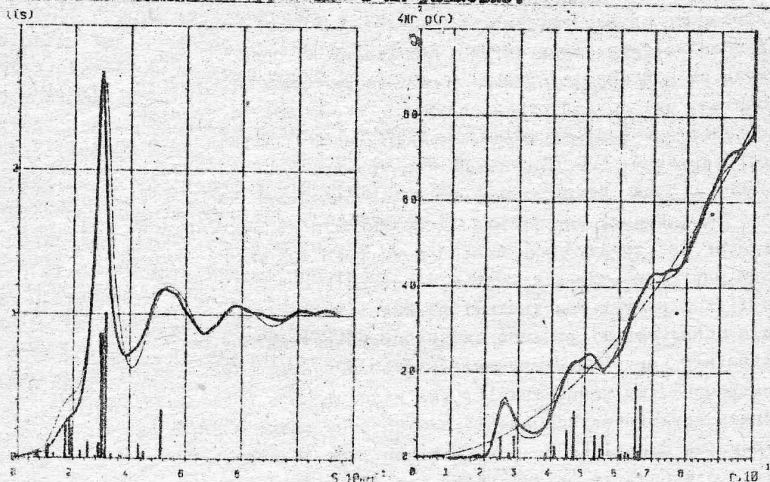
Для кожної конгруентної системи, хід концентраційних меж між указаними структурними полями може бути знайдений експериментальним шляхом за характерними точками на кривих ліквідації залежності якоїсь властивості рідких металів (компонентів системи) від концентрації домішок, які в них вводяться. Для систем на основі алюмінію, другими компонентами яких являються Mg, Cd, Zn, Bi, Sn та Sn визначено, що концентрації, які відповідають межам в розбавлених (двохструктурних монокластерних) рідких розчинах кластерів другого типу (на основі компоненту-добавки), не знаходять помітного зв'язку з ретичністями відповідних компонентів в твердому стані.

# СТРУКТУРА РАСПЛАВА $Al_{65}Si_{20}Fe_{15}$ , ОБРАЗУЮЩЕГО КВАЗИКРИСТАЛЛИ

Власенко Л.Е., Христенко Т.М.

Институт металлофизики, Лернадского 36, 252142, Киев, Украина

В жидком состоянии такие сплавы, в которых образуется квазикристаллическая /икосаэдрическая/ фаза при закалке и при медленном охлаждении, исследованы впервые, несмотря на большое количество публикаций по проблеме квазикристаллов в мире. Показано, что ближний порядок в атомном распределении расплава  $Al_{65}Si_{20}Fe_{15}$  характеризуется радиусом коррел. при угле  $12^\circ$ , включая около 400 атомов и строится на основе атомных группировок с икосаэдрическим мотивом, характерных для квазикристаллической фазы в твердом состоянии. На рисунках жирной линией изображены экспериментальные структурный фактор /рис. 1/ и ФРРА /рис. 2/ расплава, тонкой линией - модельные кривые на основе икосаэдрического типа ближнего порядка; вертикальные отрезки - дифракционные отражения и координационные сферы квазикристаллической фазы по литературным данным. Выдержка в жидком состоянии способствует более яркому проявлению икосаэдрического типа атомных группировок, вероятно, в связи с нарушением дальних корреляций в их упаковке.





## БУДОВА РІДКИХ МЕТАЛІВ

В. П. Мавбороча

Інститут проблем матеріалознавства АН України  
вуд. Крижанівського, 3, 252142, Київ, Україна

Виявлено та вивчено нове явище, яке полягає у зникненні ому перетворенні металів зверх точки плавлення із збереженням кристалічності однієї із фаз плавлення та утворення іншої, аморфної фази пластичної форми. Елементи кристалічної фази мають розмір 2,5х3 нм, переважно об'єднані у краплі, що утворюються у процесі коалесценції металу. Аморфна фаза виникає в процесі витікання металу та існує у вигляді тонких плівок товщиною 3 нм. У накроуявленні розплаву має плинність і не відрізняється від рідких середовищ. Морфологія та атомне упорядкування фаз плавлення і склад поверхні вивчені за допомогою прямих методів (in situ) у високому та зверхвисокому вакуумі. Структурні елементи упорядковані в межах у кристалі, яку можна співставити за величиною із розміром зерна. Сукупність цих областей складає об'єм розплаву. Подібна будова відповідає моделі колоїдних розчинів. Утворення рідких із однокомпонентного атомарного середовища при зниженні температури виникає в результаті обмінних в атомів. Довжина зв'язків та валентні кути визначають "взор" упаковки та морфологію фаз ранньої структури (мезоструктури). При зниженні температури розплаву та зменшенні довжини зв'язку, виникає перерозподіл частки  $\sigma$ - та  $\delta$ -зв'язків, що приводить до фазових перетворень, у тому числі і до кристалізації розплаву.

При нагріванні кристалу зростання амплітуди коливань у різних напрямках виникає ізотропно. Локалізація коливань, які переходять при зменшенні амплітуди у сукупність різних напрямків розмішування фононних мод, приводить до спонтанного фрагментування кристалу на домені, які спряжені між собою через дефекти упаковки. В області передплавлення є ергія дефекту упаковки складає мале значення. При плавленні це приводить до виникнення у кристалі плинності під дією власної ваги шляхом мікроскопічних процесів за плоскістю розмішування фононних мод.

УЛУЧШЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ЛИТЫХ  
ЛЕГИРОВАННЫХ  $Al-Si$  СПЛАВОВ ПУТЁМ  
ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ИХ РАСПЛАВЫ

Жутаев Л.И., Сутягина Э.И., Халлов О.П., Костина Т.К., Тягунов Г.В.,  
Вьркин В.В., Силин А.М., Колотухин Э.В., Мысик Р.К.  
/ УМПО г.Уфа, УГТУ - УПИ г.Екатеринбург /

Известно, что улучшение качества стали и сплавов в процессе выплавки и в расплавленной обработке достигается путём рафинирования, легирования, модифицирования металла. Поиск новых путей повышения служебных характеристик металла достигнут в значительной степени связан с различными методами подготовки расплавов к затвердеванию, достижением максимально однородного распределения компонентов по микрообъёмам жидкого металла. Наиболее простым и достаточно эффективным приёмом является его термовременная обработка / ТВО /.

Сплавы на основе системы  $Al-Si$  интересны тем, что они очень широко используются в машиностроении при производстве литых деталей агрегатов и двигателей. Для определения параметров ТВО расплавов  $AlSi2$ ,  $AlSi3$  исследованы температурные зависимости кинематической вязкости, плотности. Выполнен ДТА - анализ. Установлено наличие участков аномального хода политерм вязкости, плотности; наличие гистерезиса вязкости - несовпадение ветвей нагрева и охлаждения для сплава  $AlSi2$ . Установлены интервалы кристаллизации исследованных сплавов;  $t_{л1}$ ,  $t_{л2}$ .

Экспериментальные данные позволяют утверждать, что в расплавах на основе  $Al-Si$  происходят структурные перестройки, связанные с изменением распределения элементов по микрообъёмам металла. Перед затвердеванием можно иметь различное состояние расплава и это будет определять структуру литого металла; уровень и стабильность его свойств.

Исследование кинематической вязкости расплавов халькогенидов серебра.

В.М. Глазов, А.С. Бурханов (МИЭТ, г. Москва)

Для выявления качественных изменений в структуре ближнего порядка при нагреве расплавов халькогенидов серебра была исследована температурная зависимость их кинематической вязкости. Полученные нами данные по температурной зависимости кинематической вязкости показывают, что вязкость расплавов халькогенидов серебра с повышением температуры плавно уменьшается, причем при температурах близких к температуре кристаллизации темп уменьшения величин кинематической вязкости заметно выше, чем при более высоких температурах. Расчет энергии Гиббса активации вязкости течения показал возрастание ее величины с ростом температуры при нагреве выше точки плавления на некоторый температурный интервал ( $\Delta T$ ), что объясняется структурными изменениями, происходящими при нагреве расплавов: увеличение межмолекулярных расстояний, ослабление межмолекулярного взаимодействия и т.д. Прходя через минимум, энергия Гиббса растет с понижением температуры. Увеличение энергии Гиббса по мере приближения к температуре кристаллизации говорит об определенных изменениях, которые происходят в расплавах халькогенидов серебра в предкристаллизационный период. Характер температурной зависимости энергии Гиббса в интервале температур ( $\Delta T$ ) хорошо коррелирует с характером температурной зависимости кинематической вязкости. В предкристаллизационный период вязкость расплавов при незначительном понижении температуры заметно возрастает. Это обстоятельство приводит к тому, что влияние вязкости на изменение энергии Гиббса активации течения в этом температурном интервале преобладает над влиянием температуры, в результате чего энергия Гиббса растет с понижением температуры. По мере приближения к температуре кристаллизации энергия и энтропия активации вязкого течения изменяют свои значения, что также указывает на изменение структуры активированного комплекса в расплавах халькогенидов серебра при изменении температуры вблизи точки плавления. С точки зрения структурных изменений, протекающих в расплавах халькогенидов серебра в предкристаллизационный период эти факты объясняются тем, что вязкость растет благодаря увеличению сил связи и образованию элементов структуры с направленными связями.

ИЗМЕРЕНИЕ МАЛЫХ КРАЕВЫХ УГЛОВ СМАЧИВАНИЯ  
НА НЕОДНОРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Вяткин Г.П., Ширяева Н.И., Герасимов В.К.

Челябинский государственный технический университет,  
пр.Ленина,76, 454080, Челябинск, Россия

Автоколлимационный метод определения краевых углов  $\theta$  позволяет определять малые краевые углы по радиусу кривизны в вершине капли, ее максимальному диаметру и объему, определяемому по массе и плотности. Критическое значение имеет измерение средних краевых углов смачивания жидкости на подложках, имеющих неоднородности, на которых (при углах менее  $180^\circ$ ) не удается создать строго осесимметричные капли, и, следовательно, измерить радиус кривизны автоколлимационным методом.

В данной работе предлагается вариант метода, позволяющий найти средний краевой угол на неоднородной поверхности. Для этой цели измеряется средний и максимальный диаметр пятна смачивания, объем и капиллярная постоянная, определяемая автоколлимационным методом на каплях с экватором, сформированных на подложках с кольцевым ребром. Методика опробована при измерении малых краевых углов при растекании воды с добавками поверхностно-активных веществ по кварцу.

Литература.

Г.П.Вяткин, Н.И.Ширяева, В.К.Герасимов. Адгезия расплавов и пайка материалов. Киев, 1990. вып.2+с 1-9.

Электронные спектры в расплавах полупроводников с вырожденным электронным газом.

А.Р. Регель, В.М. Глазов, В.Б. Кольцов

Выполненные А.Р. Регелем исследования проводимости различных по сг и природе жидкостей показали, что характер образования и движения электронов не связан непосредственно с периодичностью кристаллической решетки, как это считалось ранее, а определяется ближним порядком, т.е. числом ближайших соседей и абсолютной величиной межатомных расстояний  $r_0$ . Соответствующий критерий, так называемый критерий Иoffe - Рачеля, определяющий роль ближнего порядка в формировании электронных свойств полупроводника связывает длину свободного пробега и период идентичности структуры. Все некристаллические вещества подразделяются при этом на две большие группы. К первой относятся полупроводники плавящиеся по типу полупроводник - металл, а ко второй, вещества плавящиеся по типу полупроводник - полупроводник. Обширные исследования выполнены коллегами и учениками профессора А.Р.Регеля со всей очевидностью подтвердили его выводы о характере плавления различных веществ. На основе комплексного исследования электрофизических, теплофизических, гальванических и магнитных свойств расплавов А.Р.Регель сформулировал новое научное направление - электронные свойства полупроводников с вырожденным электронным газом. Этот класс объединяет полупроводники, плавящиеся по типу полупроводник - металл, так и некоторые группы полупроводников, переходящих в жидкое состояние по типу полупроводник - полупроводник. Главной особенностью расплавов этого класса оказывается то, что между электронными свойствами имеются надежно установленные взаимосвязи, которые позволяют сделать определенные заключения о характере электронного спектра жидкого полупроводника и строении изучаемого расплава.

#### Литература.

1. А.Р.Регель Исследования по электронной проводимости жидкостей, Автореферат докторской диссертации Л, 1956, 19 с.

## КРИТИЧНІ ЯВИЩА В ЕЛЕКТРОННИХ РОЗПЛАВАХ

Б.І.Соколовський, В.П.Дідук, Ю.О.Плевачук

Інститут прикладної фізики Львівського університету  
ім.І.Франка, вул.Пушкіна 49, 290044, Львів, Україна

З метою вивчення ролі електронної підсистеми при формуванні критичної області рівноваги рідина-рідина експериментально досліджено металеві бінарні розплави, розшарування яких не супроводжується радикальними змінами електронних властивостей співіснуючих фаз, а також відні сплави метал-халькогені, що зазнають переходу метал-неметал у концентраційному діапазоні обмеженої розчинності компонент.

На основі прецизійних вимірів електропровідності:

- уточнено, а для ряду систем на основі Te і Se - вперше визначено криві розшарування на фазових діаграмах та параметри критичних точок  $(x_c; T_c)$ ;

- проведена оцінка критичних показників  $\beta$  та  $\alpha$ .

Аналізується поведінка  $\beta$  в околі критичної точки. Отримані результати порівнюються з відомими даними для металів в околі критичної точки рідина-пара та свідчать на користь гіпотези, що поведінка діаметру кривої рівноваги зумовлена сильною залежністю ефективних міжчастинкових сил від термодинамічного стану, зокрема їх зміною при переході метал-неметал.

Обґрунтовано висновок, що, на відміну від подвійних металевих, при розшаруванні розплавів, для яких спостерігається перехід метал-неметал, суттєву роль відіграє концентраційна варіація довжини екранування іон-іонної взаємодії газом вільних електронів.



ПЕРЕХІД НАПІВПРОВІДНИК-МЕТАЛ-НАПІВПРОВІДНИК  
В РОЗПЛАВАХ НА ОСНОВІ Se

Склярчук В.М., Соколовський Б.І.

Інститут прикладної фізики Львівського університету,  
вул.Пушкіна, 49, 290044, Львів, Україна

Експериментально досліджена трансформація електронного спектру напівпровідникових розплавів при високотемпературному переході "напівпровідник-метал-напівпровідник". З цією метою проведені комплексні вимірювання електропровідності і термо-е.р.с. цілого ряду розплавів на основі Se. На кривих електропровідності всіх досліджених розплавів мають місце загальні закономірності. До деякого значення температури провідність експоненціально зростає з наступним насиченням. Звертає на себе увагу той факт, що при високих температурах електропровідність всіх розплавів перевищує значення мінімальної металевої провідності  $150 - 300 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ . Власне при цих значеннях провідності має місце зменшення енергії активації. Зменшення енергії активації пояснюється зникненням локальних станів в псевдоцілині і ліквідацією термоактиваційного механізму переносу заряду. Дальніший ріст  $\sigma(T)$  до насичення, очевидно зумовлений збільшенням з температурою густини електронних станів на рівні фермі. Таким чином відмічена температура  $T_{\text{ем}}$  (в точці зменшення енергії активації) і є температура металізації. При переході до металічного стану, термо-е.р.с. зменшується. Прокі вичерез величину  $66 \text{ мкВ/К}$ , яка є критерієм переходу напівпровідник-метал.

Як слідує з отриманих результатів, дальніший нагрів супроводжується повною металізацією розплаву, який завершується зменшенням електропровідності з "уявною" від'ємною енергією активації. Термо-е.р.с. при цьому зростає, зберігаючи знак.

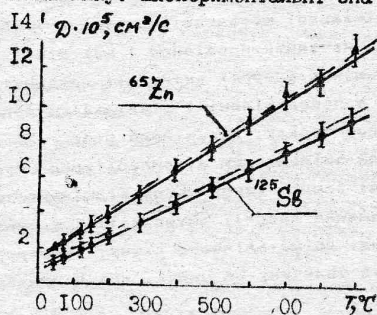
В розплавах при високих температурах, коли густина зростає, повинна мати місце наростаюча локалізація електронних квантових функцій на окремих атомах, або їх групах, що зумовлено флуктуаційною густиною. Для даних об'єктів нами виявлено, що перехід з металічного стану в напівпровідниковий відбувається при провідності рідше, ніж по термо-е.р.с. В рамках розробленої моделі для переходу напівпровідник-метал, цей факт можна пояснити як наслідок утворення псевдоцілини по руйливості.

# ДИФУЗИЯ $^{125}\text{Sb}$ І $^{65}\text{Zn}$ В РІДКОМУ ГАЛІЇ

Оглобля В.І., Милованова М.Ю.

Київський університет, пр-т Глушкова, 6  
252127, Київ, Україна

Методом радіоактивних ізотопів вперше досліджена дифузія малих домішок  $^{125}\text{Sb}$  та  $^{65}\text{Zn}$  в рідкому галії в широкому інтервалі температур 50-900°C. Була використана методика, що виключала конвекційне переміщення та окислення вставки  $^{125}\text{Sb} + ^{65}\text{Zn} + \text{Ga}$  і галію при нагріванні і дифузійному відпалі товстостінних кварцевих капілярів. Інтенсивність  $\gamma$ -піків  $^{125}\text{Sb}$  (427кЕВ),  $^{65}\text{Zn}$  (1120кЕВ) кожної секції зразка реєстрували  $\gamma$ -спектрометром "Дангур". Отримані експериментально значення коефіцієнтів дифузії  $^{125}\text{Sb}$ ,  $^{65}\text{Zn}$  та розраховані в рамках моделі рідини твердих сфер (пунктирні лінії) представлені на малюнку. Експериментальні значення  $D_{\text{Sb}}$  і  $D_{\text{Zn}}$  добре описуються лінійною залежністю від  $T$ . Коефіцієнти дифузії  $^{125}\text{Sb}$ ,  $^{65}\text{Zn}$  узгоджуються (в межах похибки експерименту) з їх теоретичними значеннями, розрахованими в моделі рідини твердих сфер, яка описує дифузію в структурно однорідних розплавах. Це свідчить про дифузію малих домішок  $^{125}\text{Sb}$ ,  $^{65}\text{Zn}$  в



рідкому  $\text{Ga}$  в атомарному вигляді і дозволяє зробити висновок про відсутність в досліджуваному інтервалі температур, структурних перебудов в  $\text{Ga}$ . Наявність перегину на політермі коефіцієнта дифузії між  $D_{\text{Cu}} f(T^2)$  при 700°C [1], на нашу думку не свідчить про перебудову структури рідкого  $\text{Ga}$ , як стверджують автори [1], а лише свідчить про дифузію не в атомарному вигляді, а в вигляді комплексів типу  $\text{GaCu}$  чи  $\text{GaCuO}$ .

І. Настугов З.А., Денисов Е.М., Гелеший В.В. Диффузія малих домішок в рідкому сплавах германій-галій. - Доклади АН СРСР, 1986, т. 287, № 1, с. 162-164.



ВИЗНАЧЕННЯ СТРУКТУРНИХ ХАРАКТЕРИСТИК БЛИЗЬКОГО  
ПОРЯДКУ В БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ НЕКРИСТАЛИЧНИХ  
РЕЧОВИНАХ ЗА ДИФРАКЦІЙНИМИ ДАНИМИ.

И. Д. Набитович, Я. І. Стеців, Р. Я. Рейко, М. С. Фр. Липський, І. О. Рудий

Львівський політехнічний інститут  
вул. Ст. Бандери, 12, 290646, Львів, Україна

У випадку складних хімічних сполук, близький порядок формується з атомів різних хімічних елементів. Тому в найближчій координації можуть бути атоми різних сортів. Це приводить до того, що функції радіального розподілу атомної густини зв'язані з собою су-перпозицією парціальних функцій радіального розподілу атомів різного сорту. Оскільки відстані між цими атомами, загаломі кажучи, не однакові, то радіус першої координаційної сфери, який визначає по-ложення першого координаційного максимуму на кривих радіального розподілу, є деякою середньою величиною від цих відстаней і вира-зається за формулою:

$$\langle r_1 \rangle = \frac{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k c_i \cdot n_{ij} \cdot r_{ij}}{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k c_i \cdot n_{ij}}$$

де  $c_i$  - концентрація атомів  $i$ -го порядку,  $r_{ij}$  - відстані між атомами  $i$ -го та  $j$ -го сортів;  $n_{ij}$  - число атомів  $j$ -го сорту навколо атома  $i$ -того. Існування хімічних зв'язків між атомами різних елементів приводить до взаємного перекриття координаційних максимумів на кривих радіального розподілу. Якщо кожен з парціальних максимумів апроксимувати функціями Гауса, то можна отримати вираз для дисперсії розміщення атомів всередині координаційних сфер:

$$= \frac{\sum_k n_k \sigma_k^2}{\sum_k n_k} + \frac{\sum_k n_k (r_k - \langle r_1 \rangle)^2}{\sum_k n_k} \quad (2)$$

Перший доданок у цьому виразі являє собою середнє значення дисперсії перекритих парціальних максимумів для відповідних хімічних зв'язків. Другий доданок зумовлений різницею радіусів координаційних сфер, що попадають в область першого координаційного максимуму. За допомогою формули (2) та за експериментальним значенням дисперсії  $\sigma_k$  можна оцінити середні квадратичні зміщення атомів  $\sigma_k$  того сорту.

КВАЗИКРИСТАЛІЧНА МІКРОНЕОДНОРІДНА МОДЕЛЬ СТРУКТУРИ РІДКОГО ЧАВУНУ.

Мельник О.Б., Мельник В.А., Дроник М.М.

Інститут проблем чиства АН України, Київ, вул. Вернадського 34/1.

В роботі проведено рентгенодифракційні дослідження структури рідкого чавуну евтектичного складу з 17,03 ат % С при температурі нагріву  $t=1500^{\circ}\text{C}$  і на основі одержаних експериментальних даних побудовано мікроскопічну квазікристалічну модель структури.

Одержання кривих інтенсивності проводилось за допомогою високотемпературної рентгенівської камери і  $\theta$ - $\theta$ -дифрактометра по точках через інтервал кутів  $\Delta\theta=1^{\circ}$ . В камері було створено надлишковий тиск гелію високої чистоти. Монохроматизація Mo-випромінювання здійснювалась монохроматором LiF. Середня статистична похибка інтенсивності в кожній точці складала не більш як  $\pm 1,5\%$ . Із структурного фактора одержували експериментальну парну функцію розподілу атомів (ПФА) -  $g_e(r)$ . При моделюванні структури рідкого чавуну брались до уваги неоднорідності типу: аустеніту, цементиту  $\text{Fe}_3\text{C}$ , графіту. Модельну ПФА -  $g_m(r)$  одержували шляхом розупорядкування ідеального кристалічного порядку у вищевказаних ґратках. В роботі вводився інтегральний фактор відповідності між експериментальною і модельною ПФА:

$$R(p_1, \beta_1, \alpha_1, \delta_1) = \int_0^{r_{\max}} a(r) \cdot |g_e(r) - g_m(r)|^2 dr; \quad a(r) = \begin{cases} 0, & \text{при } r \leq 2 \\ 1, & \text{при } r > 2 \end{cases}$$

де:  $l$  - номер типу неоднорідності;  $p_l$  - доля атомів, котра знаходиться у неоднорідностях  $l$  - типу;  $\beta_l$  - коефіцієнт розупорядкування, що характеризує некорельовані зміщення атомів у  $l$  фазі;  $\delta_l$  - коефіцієнт видовження-стиснення  $l$  типу неоднорідності як цілого;  $\alpha_l$  характеризує корельовані зміщення сусідніх атомів.

Шляхом мінімізації фактора  $R$  одержували значення для параметрів  $p_1, \beta_1, \alpha_1, \delta_1$ , котрі визначають модель. Експериментальна та розрахункова ПФА показує непогану відповідність. Були визначені модельні парціальні ПФА, з котрих одержано найбільш імовірні міжатомні відстані  $r_{\text{Fe-Fe}}=2,47\text{Å}$ ,  $r_{\text{Fe-C}}=1,98\text{Å}$ ,  $r_{\text{C-C}}=2,33\text{Å}$ .

В результаті модельного розгляду встановлено співвідношення між різними типами впорядкування в рідкому чавуні, а саме неоднорідностей з близьким порядком аустеніту - 50% ат, цементиту - 44% ат, графіту - 6% ат.

ОСОБИВОСТІ ТЕМПЕРАТУРНОЇ І КОНЦЕНТРАЦІЙНОЇ  
ЗАЛЕЖНОСТІ ЕЛЕКТРОПОРУ РОЗПЛАВІВ СИСТЕМИ  
АЛЮМІНІЙ-ТЕЛУР

Прохоренко В.Я., Паздрій І.П.

Львівський політехнічний інститут

Експериментально вивчено температурну і концентраційну залежність електричного опору розплавів системи  $Al-Te$ , яка характеризується складною діаграмою стану. Досліджено температурну залежність  $\rho(T)$  сплавів, збагачених алюмінієм, що дало змогу пояснити механізм зміни міжатомних зв'язків і енергетичного спектру електронів при плавленні. Складність характеру міжатомних зв'язків в таких сплавах і можливість дисоціації ковалентного зв'язку підтверджується також вивченням атомних властивостей, наприклад, швидкості ультразвуку і в'язкості. Аналіз отриманих результатів ускладнюється ще й тим, що діаграми стану, побудовані різними авторами, мають різний характер. Слід відзначити, що в системі  $Al-Te$  один з компонентів, — телур, — металізується в досить широкому температурному інтервалі.

Отримано лінійну залежність  $\rho(T)$  для сплаву евтектичної концентрації /0,7 ат.-%  $Te$ / і для чистого алюмінію. Відсутність сингулярностей на кривій  $\rho(T)$  евтектичного розплаву підтверджує середньостатистичний розподіл різносортих атомів. Для заевтектичних сплавів отримана складна залежність  $\rho(T)$ , яка відчить про часткове зберігання в рідкому стані ковалентно-зв'язаних комплексів  $Al-Te$ , що підтверджує більш складний (лижній) порядок, ніж середньостатистичний розподіл атомів. Вірогідно, що розплав поблизу температури кристалізації складається із суміші атомів  $Al$  і молекул  $Al_2Te_3$ . З підвищенням температури розплаву молекули дисоціюють. Встановлено температурний інтервал повної дисоціації псевдомолекулярних комплексів.

За результатами експериментальних значень електроопору побудовані ізотерми  $\rho(c)$  при  $1100^\circ C$ . Спостерігається різке і зростаюче з концентрацією відхилення від адитивності залежності  $\rho(c)$ , що підтверджує існування в рідкому стані молекулярних компонентів  $Al_2Te_3$ .

## РЕНТГЕНОГРАФІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ РІДКИХ СПЛАВІВ СИСТЕМИ ЗАЛІЗО-ОЛОВО

В.П.Казіміров, В.А.Шовський, В.Э.Сокольський

Київський університет ім. Тараса Шевченка,  
вул.Володимирська, 64, 252017, Київ, Україна

Рентгенографічним методом з використанням монохроматизованого  $\text{MoK}_\alpha$ -випромінювання досліджено структуру рідких сплавів системи залізо-олово з 10.0, 26.0, 30.3, 39.0, 66.7 та 90 ат. % Sn. Особливістю діаграми стану досліджуваної системи є наявність області розшарування в рідкому стані в інтервалі 31-69 ат. % Sn при температурах 1130-1630°C. В зв'язку з цим, сплави з вмістом 39 та 66.7 ат. % Sn досліджувались при температурах вище кривої розшарування. П'ять інтерметалідів, що існують в системі розпадаються при температурах значно нижчих від монотектичної /1130°C/. Разом з тим, компресія молярних об'ємів в рідких сплавах складає ~8% при 1550°C, в той час як ізотерми поверхневого натягу та термодинамічних властивостей мають вид кривих, характерних для рідких сплавів з переважною взаємодією односортих атомів. Концентраційна залежність параметру  $R_1$  показує позитивні відхилення від лінійності, що взагалі характерно для сплавів з тенденцією до розшарування. Та найбільш характерною особливістю одержаних результатів є складна форма першого максимуму структурного фактора при  $x_{\text{Sn}} > 30.3$  ат. %, która проявляється в наявності напливу зліва від максимуму /39.0 ат. % Sn/, розщепленні на два піки /66.7 ат. %/, напливі справа від максимуму /90.0 ат. %/. Аналіз експериментальних даних на основі розробленої методики вказує на мікронеоднорідну структуру рідких сплавів в широкому концентраційному інтервалі: в інтервалі 66.7-100 ат. % Sn співіснують мікрогрупування із структурою рідкого олова та сплаву з 66.7 ат. % Sn, всередині області розшарування при 1240°C співіснують мікрогрупування рідких сплавів з вмістом 66.7 та 30.3 ат. % Sn і при  $x_{\text{Sn}} < 30.3$  ат. % - мікрогрупування рідких сплавів з вмістом 10.0 та 30.3 ат. % Sn. Перший із цих сплавів відповідає структурнооднорідному розчину олова в залізі.

## SHORT-RANGE ORDER OF MOLTEN AG-GE ALLOYS

H. Neumann and W. Hoyer

Technische Universität Chemnitz-Zwickau  
PSF 964, D-09009 Chemnitz, Germany

The alloys  $\text{Ag}_{50}\text{Ge}_{40}$ ,  $\text{Ag}_{74}\text{Ge}_{26}$  and  $\text{Ag}_{85}\text{Ge}_{15}$  have been investigated by means of X-ray diffraction at 700, 800, 900 and 1000 °C using a  $\Theta$ - $\Theta$  diffractometer. The samples were held in graphite crucibles which were placed in an Ar-filled high temperature chamber equipped with a resistance heater. The  $\text{Mo-K}\alpha$  radiation has been selected by a focussing graphite monochromator located in the diffracted beam. The covered momentum transfer was  $1.0 \text{ \AA}^{-1}$  to  $12.0 \text{ \AA}^{-1}$ . Partial structure factors have been determined under the assumption of their concentration independence within the concentration range from 60 to 85 at-% silver content.

The distance between Ag and Ge atoms is  $2.80 \text{ \AA}$ , whereas Ag-Ag and Ge-Ge bonds are much longer at 700 and 800 °C. We propose the following model for the structure at or in the neighbourhood of the eutectic concentration. In the melt heterocoordinated complexes are formed. The short-range order in this complexes is close to that of metastable fcc or hcp Hume-Rothery phases, which have been produced by extreme liquid quenching [1]. The lattice parameters of the hcp phase were determined to be  $a = 2.8895 \text{ \AA}$  and  $c = 4.7136 \text{ \AA}$  [2]. Both values agree rather well with the positions of the first two peaks of  $g_{\text{AgGe}}(r)$ . The complexes exist in dynamic equilibrium with the "dissociated" part in which the atoms are statistically distributed. The position of the equilibrium depends on temperature, the higher the temperature the larger the amount of the "dissociated" fraction. But according to the determined pair distances and coordination numbers even at 1000 °C heterocoordination is predominant.

[1] R. W. Olesinski and G. Abbaschian  
Bull. Alloy Phase Diagr. 2 (1988) 58

[2] M. Moss, D. L. Smith and R. A. Lefever  
Appl. Phys. Lett. 2 (1964) 120

## СТРУКТУРА РІДКИХ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Ga-Ge-Sn.

О.Г.Ільїнський, І.Г.Кабан, В.О.Коробов, С.І.Слюсаренко  
Інститут металознавства АН України.

Методом рентгенівської дифракції досліджено 8 сплавів системи Ga-Ge-Sn в рідкому стані при температурі 1230 і 1600К.

Запропоновано модель будови трьохкомпонентних розплавів, за якою вони мікроєднорідні і можуть складатись з мікрогруповань одного, двох, трьох або чотирьох типів, відрізняючись за складом і упаковкою атомів. Вся область концентрації можна розбити на кілька областей у вигляді трикутника або чотирикутника. Сплави, розташовані у вершинах цих геометричних фігур (сплави опорних складів), складаються з мікрогруповань одного типу, аміст компонентів в яких такий, як і в сплаві. Сплави, розміщені на прямих, що з'єднують дві сусідні вершини складаються з мікрогруповань двох типів. Кількість типів мікрогруповань всередині кожної концентраційної області дорівнює числу вершин фігури, яка обмежує дану область (три або чотири). Зміна концентрації компонентів у розплаві в межах однієї області не веде до зміни складу мікрогруповань, аміюється лише їх співвідношення.

Таке зображення будови розплавів дає можливість розраховувати на основі експериментальних дифракційних кривих, структурних факторів і функцій атомної густини сплавів опорних складів аналогічні функції для сплавів проміжних складів, і потім, відповідно, порівнювати їх з експериментальними. Отримано рівняння, за якими можна проводити такі розрахунки для областей трикутної форми.

Описана модель застосована для аналізу експериментальних даних.

Припущено, що сплави системи Ga-Ge-Sn у всій області концентрації складаються з трьох типів однокомпонентних мікрогруповань. Розраховано структурні фактори для досліджуваних сплавів на основі відповідних функцій для чистого Ga, Ge і Sn. Спостерігається добра угодовність розрахованих та експериментальних кривих. Відсутність будь-яких піддоночних параметрів у використаних рівняннях свідчить на користь запропонованої моделі і припущень.

Отже, тріанні сплави системи Ga-Ge-Sn мікроєднорідні у всій області концентрації і складаються з мікрогруповань трьох типів, які містять, в основному, атоми Ga, Ge і Sn, відповідно. Оцінено розміри мікрогруповань і кількість атомів в них.



ДІАГРАМА СТАНУ І МАС-СПЕКТРОМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ  
ТИСКУ ПАРІВ ХАЛЬКОГЕНІДНИХ СИСТЕМ ЕЛЕМЕНТІВ  
І ГРУПИ

Коренчук М.М., Тищенко І.А.

Хмельницький технологічний інститут, вул. Інститутська, 11  
280016, Хмельницький, Україна

В роботі на основі аналізу літературних даних по діаграмах стану квазібінарних халькогенідних систем елементів І групи і проведеного авторами мас-спектрометричного дослідження складу і тиску парів над сплавами вказаних систем в інтервалах температур /750-1200°С/ встановлений складний характер взаємодії в системах

Для встановлення взаємозв'язку між експериментальною діаграмою і досліджуваною властивістю тиску парів сплавів різної концентрації були визначені параметри взаємодії в системах із діаграм стану і по тиску парів. Мас-спектрометричне дослідження складу і тиску парів над халькогенідами міді і срібла і їх композиціями в інтервалах температур, виключаючи рідку фазу показало, що основними компонентами парової фази для  $Ag_2S$ ,  $Ag_2Se$ ,  $Ag_2Te$ ,  $Cu_2S$ ,  $Cu_2Se$ ,  $Cu_2Te$  являються молекули  $S_2$ ,  $Se_2$ ,  $Te_2$ , а для їх композицій, крім молекул димерів, спостерігались молекули  $SSe$ ,  $STe$ ,  $SeTe$ .

На основі цих досліджень також встановлено, що тиск парів компонентів для сполук збільшується в рядах  $Cu_2S \rightarrow Cu_2Se \rightarrow Cu_2Te$  і  $Ag_2Te \rightarrow Ag_2Se \rightarrow Ag_2S$ , що підтверджується характеристиками м'якоти і міцності вказаних сполук. Розрахунок парів і згрів взаємодії для систем  $Ag_2S-Ag_2Se$ ,  $Ag_2Se-Ag_2S$ ,  $Cu_2S-Cu_2Te$ ,  $Cu_2Se-Cu_2Te$  із експериментальних діаграм і по дані тиску парів показав що значення цих параметрів відрізняються як по величині, так і по знаку, що підтверджує складний характер взаємодії в цих системах і крім того має місце інтенсивний характер випаровування сплавів вказаних систем.

Розраховані параметри взаємодії для систем  $Ag_2S-Ag_2Se$ ,  $Cu_2S-Cu_2Se$  і  $Cu_2Te-Ag_2Te$  двома різними методами дали добре співпадіння цих параметрів по величині і знаку підтверджуючи складний характер взаємодії і особливий характер випаровування сплавів вказаних систем.

ВЛИЯНИЕ ГОМОГЕНИЗИРУЮЩЕЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ РАСПЛАВОВ  
НА СТРУКТУРУ БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Попель П.С., Бродова И.Г., Чикова О.А., Поленц И.В.

Уральский государственный педагогический институт,  
пр.Космонавтов, 26, 620219, г.Екатеринбург, Россия

Результаты исследования температурных зависимостей свойств жидких металлических растворов свидетельствуют о том, что при небольших перегревах над ликвидусом они могут длительное время существовать в метастабильном коллоидном состоянии типа микроэмульсии или микросуспензии частиц, обобщенны одним из компонентов в дисперсной среде, богатой другим. Это состояние необратимо разрушается лишь после перегрева над ликвидусом до определенных для каждого состава температур  $T_{гом}$ . Авторы изучали влияние такого перегрева на структуру, фазовый состав и механические свойства алюминиевых сплавов с различными типами диаграмм состояния (*Al-Si*, *Al-Fe*, *Al-Sc*, *Al-Mn*, *Al-Sr*, *Al-Ni*, *Al-Fe*, *Al-Sr*) при вариации скорости закалки в пределах  $10^0-10^5$  К/с. Показано, что гомогенизирующая термическая обработка расплавов изменяет характер структуры, формирующейся при закалке. Для заэвтектических составов она подавляет первичную кристаллизацию алюминидов и способствует формированию квазиэвтектик. В сплавах монотектических систем уменьшается тенденция к макрорасщеплению, что приводит к получению образцов с однородной структурой "замороженной эмульсии" даже при скоростях охлаждения 1 К/с. В сплавах заперетектических составов образуются аномально пересыщенные твердые растворы на основе алюминия при более низких скоростях охлаждения, чем при закалке негомогенизированных расплавов. При закалке от температур ниже  $T_{гом}$  со скоростью более  $10^3$  К/с фиксируются метастабильные выделения интерметаллидов, которые имеют структуры, отличные от структур стабильных интерметаллидов. Они формируются на базе коллоидных частиц расплава, которые вследствие высокого капиллярного давления и большой удельной поверхности имеют структуру, отличную от структуры стабильных интерметаллидов.



## СТРУКТУРА РІДКИХ СПЛАВІВ Зд-ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ З ГЕРМАНІЄМ

В.П.Казіміров, В.А.Шовськ, Я. Р.Е.Сокольський

Київський університет ім. Тараса Шевченка,  
вул. Володимирська, 64, 252017, Київ, Україна

Рентгенографічні дослідження вказують на мікронеоднорідну структуру рідких сплавів Зд-перехідних металів ( Mn, Sn, Fe, Co, Ni) з германієм, що підтверджується такими експериментальними фактами:

1. Складна форма першого максимуму структурного фактора при  $x_{Ge} > 50$  ат.%, що проявляється в розщепленні на два піки або наявності нахилу зліва чи справа від положення максимуму. Із зміною концентрації змінюється співвідношення висот піків (або максимумів та нахилів) із збереженням їх положення, що приводить до практично симетричної форми першого максимуму при  $x_{Ge} < 50$  ат.%.  
2. Суттєво немонотонна концентраційна залежність структурних параметрів із значним відхиленням від адитивності.

Аналіз одержаних результатів дав можливість розробити, використовуючи підхід Романової О.В. та Ільїнського О.Г., методику розрахунку кривих структурного фактора та радіального розподілу атомів бінарного сплаву в рамках мікронеоднорідної моделі. Запропонована методика дозволила знайти граничні сплави, що визначають мікронеоднорідність в концентраційній області між ними та їх кількісне співвідношення. Встановлено, що при  $x_{Ge} < 50$  ат.% одним із компонентів мікронеоднорідної структури є мікрогрупування рідкого сплаву з вмістом 37,5 ат.% Ge, котрому відповідає інтерметалід  $Me_5Ge$ ; другим компонентом є мікрогрупування із структурою рідкого Зд-металу або сплаву на його основі із статистичним розподілом атомів германію. В області з  $x_{Ge} > 50$  ат.% мікронеоднорідна структура розтопів визначається наявністю мікрогрупвань із структурою рідкого германію та сплаву з 66,7 ат.% Ge (в твердому стані германід  $MeGe_2$ ) або іншого сплаву бінарного складу. В середній області концентрації співіснують мікрогрупування із структурою рідких сплавів вказаних концентрацій.

## РОЛЬ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ЖИДКИХ СПЛАВАХ АЛЮМИНИЙ-КРЕМНИЙ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И В ТВЁРДОФАЗНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ

В.И.Мазур, С.В.Капустянова, **В.В.Бухаленко**Днепропетровский металлургический институт  
пр.Гагарина 4. 320635, Днепропетровск, Украина

Изучение особенностей жидкофазных превращений в сплавах систем алюминий-кремний, железо-углерод и других всё больше влияет на практику металлургического производства. Разрабатываемые новые технологические процессы получения отливок учитывают температурные и временные интервалы жидкофазных превращений. Однако в сложнелегированных сплавах эти закономерности изучены не достаточно. Отсутствуют данные о влиянии жидкофазной обработки на кинетику твёрдофазных превращений.

В настоящей работе исследовали сущность жидкофазных превращений в чистом алюминии и в сплавах алюминий-кремний, влияние жидкофазной обработки на кинетику выделения фаз в этих сплавах, её влияние на процессы коаалесценции эвтектических фаз.

Установлено, что последовательность образования кристаллов твёрдых фаз существенно зависит от вида жидкофазной обработки. Определены температурные интервалы нагрева расплава, обеспечивающие образование максимального количества метастабильных фаз при кристаллизации. Показано, что распад метастабильных фаз при высокотемпературном отжиге аномально ускоряет коаалесценцию кремнийсодержащих фаз.

Полученные результаты использованы при совершенствовании технологии литья алюминий-кремниевых сплавов.

# СОРТОВА МІКРОГОДНОРІДНІСТЬ БІНАРНИХ РОЗПЛАВІВ ЕВТЕКТИЧНОГО СКЛАДУ

Клим М.М., Кланічка В.М., Петрук О.О.

Львівський університет, вул.Домоносова, 6  
290005, Львів, Україна

Прикарпатський університет, вул.Шевченка, 57  
254000, Івано-Франківськ, Україна

Методом рентгенівської дифрактометрії в  $Cu-K\alpha$ -випромінюванні отримані структурні фактори евтектичних розплавів  $Li-Pb$  /17 ат.%  $Pb$  /,  $Cd-Pb$  /72 ат.%  $Pb$  / і  $Cd-Zn$  /26,5 ат.%  $Zn$  / при температурах повного плавлення. Головний максимум кривих  $a(s)$  має симетричну форму і розміщений при  $S_1 = 1,96; 2,22; 2,60 \text{ \AA}^{-1}$  для розплавів  $Li-Pb$ ,  $Cd-Pb / Zn$  / відповідно. Аналіз кривих розсіяння і ФРРА вказує, що домінуючими структурними одиницями в близькій координації атомів є мікрообласті на основі чистих компонентів системи.

Для кількісного аналізу структури парціальних розподілів атомів в евтектичних розплавах  $Li-Pb$  і  $Cd-Pb / Zn$  / використана модель сортового ближнього порядку. В рамках даної моделі обчислені парціальні структурні фактори  $a_{ij}(s)$  за значеннями таких параметрів моделі рідини твердих кульок: локальний об'єм на атом для найближчого оточення  $\Omega_i$ , коефіцієнт упакування наближеного оточення  $\eta_i$  і відношення діаметрів твердих кульок  $\sigma_i/\sigma_j$ . Сортосклад найближчого оточення визначився через концентрації компонентів в заплаті і параметр сортового ближнього порядку  $\alpha$ . Побудовані загальні структурні фактори  $a(s)$  за парціальними кривими  $a_{ij}(s)$ , які обчислювалися для різних значень  $\alpha$ , співставлено з експериментальними кривими  $O_p$ .

Для розплаву  $Li-Pb$  /17 ат.%  $Pb$  / експериментальна крива сплідає за висотом і положенням інтерференційних максимумів з обчисленим структурним фактором для  $\alpha = 0,9$ . У випадку евтектичних розплавів  $Cd-Pb$  і  $Cd-Zn$  таке співпадіння має місце при  $\alpha = 10,6 \pm 0,6\%$ . Значення  $\alpha$  використано для оцінки долі атомів, що формують в межах ближнього порядку мікрообласті чистих компонентів системи та угруповання з розподілом атомів бінарної хаотичної суміші.

ОЦІНКА ПИТОМОГО ЕЛЕКТРООПОРУ БІНАРНИХ РОЗПЛАВІВ ЗА  
РЕЗУЛЬТАТАМИ СТРУКТУРНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Клим М.М., Петрук О.О., Петрук З.В.

Львівський університет, вул.Домоносова, 8  
290005, Львів, Україна

Інститут нафти і газу, вул.Карпатська, 15  
Ів4018, Ів-Франківськ, Україна

В рамках моделі Фабера-Займаєв обчислення питомий електроопір розплавів евтектичних систем  $Cd-Pb$  і  $Cd-Zn$ , а також розплавів системи  $Cu-Sb$ , рівноважна діаграма стану якої характеризується хімічними сполученнями і евтектикою  $Cu_2S$  і  $Sb$  при 63 ат. %  $Sb$ . Ці обчислення  $\rho$  розплавів  $Cd-Pb(Zn)$  використовувались псевдопотенціали Хелене-Аберенкова і модельний потенціал порожньої серцевини Лашкрюфта/, формфактор якого визначається співвідношенням :

$$U(q) = - \frac{4\pi Z}{q^2 \Omega} \cos(qR_e),$$

де  $Z$  - валентність іона метала,  $\vec{q}$  - хвильовий вектор,  
 $\Omega$  - атомний об'єм;  $R_e$  - радіус порожньої серцевини.

Ці оцінки  $U(q)$  враховувались екранування в наближенні Хартрі.

Для обчислення питомого електроопору розплавів  $Cu-Sb$  використовувались псевдопотенціали Харрисона і Краско-Гурського. Необхідні парціальні структурні фактори  $A_n(k)$  розплавів  $Cd-Pb(Zn)$  оцінені аналізом експериментальних структурних факторів за допомогою моделі сортового ближнього порядку. Для розплавів  $Cu-Sb$  приймалися, що функції  $A_{11}(k)$  і  $A_{22}(k)$  є адекватні структурному фактору чистих міді і сурми, а парціальний структурний фактор  $A_{12}(k)$  визначився згідно співвідношення для повного  $A(k)$  двокомпонентного розплаву. Теоретично обчислені значення питомого електроопору співставлено з експериментальними результатами. З'ясувалось, що на теоретичних кривих  $\rho = \rho(c)$  розплавів  $Cd-Pb$  і  $Cd-Zn$  відсутні екстремальні точки, які характерні хімічним сполученням і фазам із значною взаємодією різносортих атомів. Побудовані ізотерми електроопору розплавів  $Cu-Sb$  якісно і кількісно узгоджують з експериментальними кривими  $\rho(c)$ . Максимум електроопору при 33 ат. %  $Sb$  вказує на наявність в ближній координації атомів мікробластей із структурою хімічних сполук.

ПРО ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК СТРУКТУРИ РОЗПЛАВІВ СИЛУМІНІВ  
З ПРОЦЕСОМ КРИШТАЛІЗАЦІЇ

Циригунова А.Г., Петров С.С.

Дніпропетровський металургійний Інститут  
пр. Гагаріна 4, 320635, Дніпропетровськ, Україна

У багатьох роботах було показано, що розплави силумінів мікроскопічно однорідні. Рентгеноструктурними дослідженнями розплаву та процесу його кристалізації встановлено, що для розплаву складового силуміну типу АК9М2 ( $Si - 7,5; Cu - 1,2; Mn - 0,2; Ni - 0,2; Mg - 0,6+2; Fe - 0,6; Zn - 0,2$ ) має місце температура галузь  $770 - 860^{\circ}C$ , в якій змінюється його структура, а охолодження від неї якісно змінює процес структуроутворення.

Був розглянутий порядок та характер структурних перетворень при охолодженні розплава від критичної області, та поза нею. Кристалізація з критичної області температур розплава АК9М2 ( $2\% Mg$ ) відрізняється відсутністю евтектичних реакцій, в яких утворюється інтерметалід  $\beta$  ( $FeSiAl_5$ ), замість нього відмічена ієроподібна фаза  $\alpha$  ( $FeMn_3Si_2Al_5$ ), крім того відсутнє перетектичне перетворення  $\rho + \beta \rightarrow \pi(FeMg_3Si_6Al_8) + Si + Al$ . В силуміні з високою вмістивістю магнію АК9М2 ( $2\% Mg$ ) фази  $\beta$  і  $\alpha$  практично відсутні, замість присутнє у складі фази  $\pi$ , утвореній за евтектичною реакцією:  $\rho \rightarrow \pi + Si + Al$ . Низькі швидкості охолодження  $V_{cool} < 80 K/хвил$  не дозволяють зафіксувати ефект змін у розплавах, що одержані в полі критичних температур. Витримання розплавів в області критичних температур менш 50 хвилин не призводить до якісних змін в структуроутворенні.

Можливо, що в області критичних температур має місце нестійка термодинамічна рівновага, перехід розплавів до структурного стану, який ускладнюється кінетичним фактором. Це пояснює необхідність додаткової витримки металу у зоні критичних температур та значно швидше невідбування ефекту при переході до існуючого структурного стану, при більш високих або низьких температурах. Останнє підтверджується необхідністю високого темпу охолодження розплаву.

ХАРАКТЕР РОЗЧИННОСТІ КОМПОНЕНТІВ ТА ФАЗОВА РІВНОВАГА У  
МЕТАЛЕВИХ РОЗПЛАВАХ

Гальчак І.П., Мудрий С.І., Комарницький М.С.

Львівський університет, вул. Ломоносова, 6, 290005.

Львів, Україна

Прийняті в літературі критерії розчинності металевих розплавів враховують розміри лише індивідуальних атомів. Тому у випадку систем з позитивною ентальпією змішування, де характерним є спосіб взаєморозчинення у формі багатоатомних частинок /угруповань/, ці критерії не діють. В таких розплавах сприятливим фактором для змішування компонентів є компактність входження атомних об'єднань у квазіґратку розчинника. Параметри останньої визначаються функцією радіального розподілу атомів основного компонента.

"Мікронапруження", які виникають при знаходженні частинок іншої природи в структурі розчинника, зрівноважуються в масштабі області його ближнього впорядкування. Характерний розмір такої області визначається радіусом кореляції розплаву. Величина "мікронапружень" залежить як від компактності улаковки розчинених частинок, так і від їх розмірів /дисперсності/. Частинки, більші за радіус кореляції розчинника, по відношенню до його структури ближнього порядку є мікроскопічними об'єктами.

В рівноважному стані розплави з позитивною теплотою змішування характеризуються певним розподілом розчинених частинок по розмірах, конфігурації, тривалості життя і т.п.. Причому більші, але компактніші до структури розчинника угруповання можуть виявитись стійкішими за дрібніші, що, зокрема, приводить до "ефекту післяплавлення" або метастабільності фазової рівноваги. Якщо жодна степінь дисперсності розчиненого компонента не впливає на компактність структури розчинника, то така система є нестійкою і схильною до макроскопічного розділення на дві рідини чи виділення твердої фази.

В системах з широкими інтервалами розшарування, як-от  $Ga-Pb(Tl, In)$  відсутні умови для компактного входження важких атомів у структуру розплаву галію. Це видно із порівняння функцій радіального розподілу компонентів. Натомість в системах  $Ga-Bi$  і  $Ga-Cd$  такі умови реалізуються, внаслідок чого істотно зсувається температура і конденсацийний інтервали незмішування.



## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НЕКОТОРЫХ РАСПЛАВОВ ПРОМЫШЛЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ.

Хомутова З.В. Институт проблем литья АН Украины.

При расчете и исследовании магнитогидродинамических установок необходимо знать электропроводность промышленных сплавов. Нами было показано, что поведению электропроводности бинарных расплавов  $Al - Cu$ ,  $Al - Mg$ ,  $Al - Si$ , и жидких промышленных сплавов на их основе присущи общие закономерности, выходящие в немонотонном изменении электропроводности в достаточно узких интервалах добавок.

В работе проведено исследование электропроводности алюминия с переходными элементами группы железа. При этом концентрации добавок  $[Mn, Ni]$  и температурный интервал исследования выбраны в соответствии с требованиями металлургической практики.

Судя по характеру экспериментально полученных температурных зависимостей электропроводности, исследуемые сплавы характеризуются металлическим типом проводимости. Однако в случае расплава  $Al$  с 0,25 ат%  $Mn$  в интервал температур от  $T_{пл}$  до  $700^\circ C$  электропроводность практически не зависит от температуры. Выше  $700^\circ C$  температурный коэффициент электропроводности резко уменьшается. Для жидких эвтектических сплавов  $[1,0 \text{ ат\% } Mn, 2,7 \text{ ат\% } Ni]$  наблюдается очень слабая температурная зависимость электропроводности.

Концентрационная зависимость электропроводности для жидких сплавов тесно связана с типом и концентрацией легирующего компонента. Оказалось, что сплавы системы  $Al - Mn$  обладают более низкой электропроводностью и более высокими температурными коэффициентами проводимости по сравнению с близким по составу алюминий-никелевым сплавом.

Следует отметить, что полученные экспериментальные зависимости не имеют единого характера с полученными ранее концентрационными зависимостями для расплавов систем алюминия и свидетельствуют о гораздо более существенном влиянии малых добавок переходного металла на электропроводность расплавов алюминия. Использование рентгеноструктурных данных металлических расплавов облегчит аргументированный выбор модели ближнего упорядочения для истолкования изотерм электропроводности расплавов  $Al - Ni$  и  $Al - Cr$ .

СПЕКТР СТРУКТУРНОГО ФАКТОРА ТА СПЕКТР ПАРАМЕТРІВ  
БЛИЗЬКОГО ПОРЯДКУ НЕПОРЯДКОВАНИХ СИСТЕМ

Козиренко В.М., Бадеев С.В.

Львівський політехнічний інститут,  
вул. С.Бандери, 12, 290013, Львів, Україна

Структурний фактор неупорядкованих систем може бути представлений сукупністю (спектром)  $N$  функцій  $\sin x/x$ :

$$a(s) = 1 + \sum_{i=1}^N Z_i \frac{\sin[(\zeta_i + \Delta \zeta_i)z_i]}{s z_i} e^{-2M_i}$$

де  $Z_i$  - координаційне число,  $Z_i$  - радіус  $i$ -ої координаційної сфери,  $2M_i$  - тепловий множник, який визначається півшириною  $\theta_i$  відповідного максимуму функції радіального розподілу,  $\Delta \zeta_i$  - фазовий зсув.

Сукупність значень  $Z_i$ ,  $\zeta_i$  та  $\theta_i$  дає спектр параметрів близького порядку даної системи. Так, для рідкого телуру  $N=2$ ,  $\Delta \zeta_2 = -0,36 \text{ \AA}^{-1}$ , а спектр параметрів близького порядку має значення  $|1|$ :

$Z_1 = 2,0$ ;  $\zeta_1 = 2,95 \text{ \AA}$ ;  $\theta_1 = 0,5 \text{ \AA}$ ;  $Z_2 = 7,3$ ;  $\zeta_2 = 4,65 \text{ \AA}$ ;  $\theta_2 = 1,3 \text{ \AA}$ .

Для аморфного кремнію ( $N=2$ )  $|2|$ :

$Z_1 = 4,0$ ;  $\zeta_1 = 2,38 \text{ \AA}$ ;  $\theta_1 = 0,2 \text{ \AA}$ ;  $Z_2 = 12,0$ ;  $\zeta_2 = 1,90 \text{ \AA}$ ;  $\theta_2 = 0,8 \text{ \AA}$ .

В роботі представлена методика розрахунку спектральних характеристик близького порядку неупорядкованих систем. Показані можливості методу по отриманню більш повної інформації про структуру близького порядку.

Л і т е р а т у р а

1. Козиренко В.Н. Когезионный порядок в жидком теллуре // Топлавы. 1992. №1. С.76-80.
2. Козиренко В.Н., Сергеев А.Д. Топологические парциальные структурные факторы аморфного кремния // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1991. Т.27. №6. С.1119-1122.



ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НЕСТЕХІОМЕТРИЧНИХ  
 ФАЗ В СИСТЕМАХ  $Rb(Cs)Br(\sigma) - Sb(Bi)Br_3(\tau_3)$   
 С.В.Кум, Е.Ю.Переш, І.Е.БарчІш, А.В.Кун  
 Ужгородський держуніверситет

Характерною особливістю систем  $A^I C^{VII} - B^V C_3^{VII}$  є наявність проміжкових фаз з конгруентним характером топлення, що відповідає складу  $A^I B^V C_3^{VII}$  ( $A^I - Rb, Cs$ ;  $B^V - Sb, Bi$ ;  $C_3^{VII} - Br, J$ ).

Методами кількісної термографії, а також вимірюваннями мікротвердості сплавів проведені дослідження характеру фізико-хімічної взаємодії в області існування цих сполук. Показано, що для  $Cs_3 Bi_2 Br_9$  і  $Cs_3 Sb_2 J_9$  температурний максимум не відповідає стехіометричному складу, а зміщений в бік  $CsBr$  і  $SbJ_3$  відповідно. Проведені розрахунки ентальпії, ентропії, температурної залежності теплоємності, дана кількісна оцінка термічної стійкості сполук в рідкій фазі при температурі топлення. Розрахунок параметрів дисоціації базувався на експериментальній оцінці другої похідної залежності температури кристалізації сплавів від складу з послідовною апроксимацією методом інтерполяції по Ньютому із використанням ВОМ. Підбір можливих варіантів дисоціації сполук проводили на основі наближених розрахунків ізобарно-ізотермічних потенціалів розглядуваних схем. Одержані результати показують, що найбільш високою термічною стійкістю характеризуються сполуки  $Cs_3 Bi_2 Br_9$  ( $\alpha_{\text{дис.}} = 0,14$ ) і  $Cs_3 Bi_2 J_9$  ( $\alpha_{\text{дис.}} = 0,12$ ).

При заміні бром на йод, рубідій на цезій, сурьма на вiомут термічна стабільність сполук збільшується, що добре узгоджується з результатами, одержаними при вивченні інших термодинамічних характеристик.

Із зменшенням поляризувчої здатності галогена в напрямку  $Br \rightarrow J$  край власного поглинання зміщується у більш довгохвильову область оптичного спектру, що супроводжується відповідним зменшенням ширини забороненої зони кристалів.

МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ ЗАЛІЗА  
З ОЛОВОМ В РІДКОМУ СТАНІ

Казіміров В.П., Стахов Д.А., Галушко С.М.  
Київський університет ім. Тараса Шевченка,  
вул. Володимирська, 64, 252017, Київ, Україна

В роботі подані результати дослідження температурно-концентраційних залежностей магнітної сприйнятливості сплавів заліза з оловом в рідкому стані. Інтервал температур вимірювань магнітної сприйнятливості коливався від 1200 до 1900 К в залежності від температури ліквідуса.

Виходячи з лінійних залежностей  $\chi / (\chi_A - \chi_K) = f(T)$  за модифікованим законом Кюрі-Вейсса розраховані такі магнітні характеристики сплавів, як температурнонезалежна складова сприйнятливості  $|\chi_K|$ , значення ефективних магнітних моментів  $|M_{\text{еф}}|$  атомів заліза в сплавах, а також величини парамагнітної температури Кюрі  $|\theta_p|$ . Отримані таким чином дані подаються в таблиці

Номера сплавів	Вміст олова, ат. %	$\theta_p$ , К	$M_{\text{еф}}$ , МБ
1	10	1410	3,40
2	25	1245	3,45
3	30	1310*	3,28
4	39	1275	3,09
5	50	1310	2,62
6	66	1320	2,49
7	90	1195	1,85

Видно, що із зростанням вмісту олова в сплавах величини поступово зменшуються від 3,40 для сплаву 1 і до 1,85 МБ сплаву 7. Таке зменшення ефективного магнітного моменту на атом заліза в його рідких сплавах з оловом пояснюється поступовим заселенням 3d-шару заліза електронами провідності.

Отримані дані непогано корелюють з результатами структурних досліджень, виконаних в нашій лабораторії раніше.

ОБЛАСТЬ ПЛАВЛЕННЯ І РІДКИЙ СТАН БІНАРНИХ  
СПЛАВІВ ГЕРМАНІЙ - МЕТАЛ

Прохоренко Б.Я., Паздрій І.П.

Львівський політехнічний інститут

З метою пояснення закономірностей зміни електричних властивостей сплавів напівпровідник-метал в залежності від концентрації напівпровідникового компонента і температури нами досліджені бінарні системи сурма-германій і індій-германій в області плавлення і рідкому стані.

Експериментально досліджено питомий електроопір ряду сплавів вказаних евтектичних систем заевтектичних концентрацій. Показано, що при достатній концентрації напівпровідникового компонента в температурному інтервалі між солідусом і ліквідусом можлива різка зміна кінетичних властивостей. При певній температурі спостерігається перехід метал-напівпровідник, який розмивається по температурі із зменшенням вмісту в сплаві напівпровідникового компонента. Заевтектичні сплави системи  $Sb-Ge$  /евтектика - 8,53 wag.%Ge/, які збіднені германієм, плавно міняють опір; сплави з вмістом 40 і 50 wag.%Ge опір міняють стрибкоподібно, а у сплавах з 30 wag.%Ge розмивання практично перекриває всю область плавлення. Стримані експериментальні результати пояснюються в рамках теорії протікання /перколяції/ і загальних положень теорії кристалізації з врахуванням ліквідації по питомій вазі.

Концентраційна залежність електричного опору розплавів системи  $Sb-Ge$  описується монотонною кривою, що свідчить про середньостатистичний відносно сорту розподіл атомів, який підтверджується також проведеними розрахунками концентраційної залежності питомого електричного опору в рамках теорії Фабера-Займана.

Аналогічну картину залежності  $\rho(T)$  спостерігали і для розплавів евтектичної системи індій-германій.

Отримані експериментальні результати та їх фізична інтерпретація дають додаткову інформацію про механізми кристалізації в умовах чистоти випадання фаз, а також про механізми перенесення заряду в температурно-концентраційній області утворення гігантського напівпровідникового кластера.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УСТОЙЧИВОСТИ КОЛЛОИДНОЙ  
МИКРОНЕОДНОРОДНОСТИ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ

Макеев В.В., Попель П.С.

Уральский пединститут, пр. Космонавтов 26, г. Екатеринбург, Россия

Предположение о возникновении метастабильной коллоидной структуры в эвтектических расплавах позволяет объяснить результаты исследования ряда теплофизических свойств эвтектик. Обосновывая модель коллоидного микрорасслоения таких систем, в работе [1] определены параметры коллоидной системы при которых в процессе растворения сферического выделения становится энергетически выгодным формирование устойчивого переходного слоя частица - среда. Общность данного результата существенно ограничивается рядом сделанных допущений (искусственная фиксация линейного профиля концентрации в переходном слое, неучет материального баланса системы). В связи с этим была поставлена задача исследовать возможность равновесия коллоидной частицы со средой в рамках термодинамики неоднородных систем. Ниже перечислены полученные результаты: 1. Выведены уравнения, определяющие профиль концентрации в переходных слоях коллоида, удовлетворяющие химическому и механическому равновесию системы при учете материального баланса между частицей и средой.

2. Проведен расчет межфазного натяжения  $\sigma$  на границе коллоидной частицы. Определена зависимость  $\sigma$  от термодинамических параметров расплава и характеристик самого коллоида. При некоторых сочетаниях этих величин межфазное натяжение может играть роль фактора, стабилизирующего коллоидную систему.

3. Условия равновесия закрытой системы коллоидная "частица-среда" могут выполняться не только в расплавах с куполом расслоения, но и при смешении компонентов с неограниченной растворимостью в жидком состоянии. При этом для данного расплава существуют определенные области изменений размеров частицы, ее состава и толщины переходного слоя, любые значения внутри которых будут удовлетворять условиям равновесия. Впервые сделан вывод о множественности решений задачи о равновесии коллоидной частицы.

ЛИТЕРАТУРА

Попель П.С. Дисс. докт. физ.-мат. наук. Свердловск, УПИ им. С.М. Кирова, 1988. 417 с.

ПРО ПАСПОРТИЗАЦІЮ ДІАГРАМ СТАНУ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СИСТЕМ

Коренчук М.М.

Хмельницький технологічний інститут, вул. Інститутська, 11  
280016, Хмельницький, Україна

В роботі запропонований метод проведення паспортизації квазібінарних діаграм стану напівпровідникових систем  $A_1^i B^j - A_2^i B^j$ ,  $A^i B^j - A^i B^j$ ,  $A^i B^j - A^i B^j$ ,  $A^i B^j - A^i B^j$ ,  $A^i B^j - A^i B^j$  і інших. В основі методу використані рівняння кривих фазової рівноваги квазібінарних систем  $A_m C_n - B_m C_n$  які отримані а приближенні парної взаємодії ближніх сусідів і конкретні особливості поведінки кривих ліквідуса і солідуса в поблизу точок плавлення чистих компонентів для встановлення умов, реалізації простих типів діаграм стану в координатах  $V', V''$ . Умови реалізації конкретних типів діаграм стану здійснювались на основі спеціального гриому, який привів до рівнянь:

$$C_n \frac{T_2}{T_3} / T_{AC} = \frac{1}{RT_{AC}} \{ V' - V'' + (1 - \frac{T_{AC}}{T_{BC}}) \Delta H_{BC} \} \quad (1)$$

де  $V', V''$  - параметри взаємодії в рідкій і твердій фазах  
 $\Delta H_{AC}, \Delta H_{BC}, T_{AC}, T_{BC}$  - теплоти і температури плавлення компонентів.

Для проведення паспортизації різних типів діаграм стану на основі рівняння (1) і розгляду гіпотичного типу діаграми стану з рівними температурами плавлення компонентів і незначною розчинністю компонентів в рідкій і твердій фазах і враховуючи, що

$$\frac{T_2}{T_3} / T_{AC} = 1, \quad \frac{T_2}{T_3} / T_{BC} = 1$$

було встановлено, що  $V'' - V' = 0$  і  $T_M = \frac{1}{2} (T_{AC} + T_{BC})$   $2RT_M$  / енергетична / - постійна для даного типу діаграми стану.

На основі проведеного аналізу різні типи діаграм стану, для яких  $V'' - V' \neq 0, T_{AC} \neq T_{BC}$ , зручно представляти в координатах  $(\frac{V'' - V'}{2T_M}, \frac{V'' + V'}{2T_M})$ , які дозволили більше 40 квазібінарних напівпровідникових систем представити в одній картині.

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ  
КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

Танклевская Н.М., Михайлов Г.Г.

Челябинский государственный технический университет  
454080, Челябинск, Россия, пр. им. Ленина, 76.

Исследование закономерностей процессов взаимодействия компонентов кристаллизующегося металла представляет большой интерес, поскольку эксплуатационные свойства материалов в основном формируются в процессе затвердевания расплавов. Однако эти процессы не изучены даже с точки зрения термодинамики. Теоретический анализ реакций, протекающих в кристаллизующемся металле сдерживает в основном отсутствие термодинамических данных для реакций образования оксидных фаз из компонентов, растворенных в твердом железе, и соответствующих параметров взаимодействия.

В работе предлагается методика расчета согласованных термодинамических данных, позволяющих провести анализ процессов фазообразования в твердо-жидком металле систем Fe-Me-O и Fe-Me-C-O (где Me - Mn, Si, Al, Ni, Cr), опирающаяся на известные значения констант равновесия для реакций образования неметаллических фаз из компонентов жидкого металла и двойные диаграммы состояния Fe - Э. В частности, оценены температурные зависимости констант равновесия реакций образования оксидов из компонентов, растворенных в твердом металле, а также значения параметров взаимодействия кислорода, марганца, кремния, алюминия, титана и хрома в  $\delta$ -железе.

Для указанных систем рассчитаны области составов жидкого и твердого металла, находящихся в равновесии с конденсированными и газообразными оксидными фазами. Показано влияние температуры на последовательность реализации фазовых равновесий. Установлено, что даже в равновесных условиях образование кристаллизационных неметаллических фаз начинается после определенного переохлаждения относительно температуры ликвидус конкретного сплава.

Также определены критические концентрации углерода и элементов-раскислителей, при которых в кристаллизующемся расплаве подавляется образование пузырьков CO и тем самым предотвращается опасность вскипания металла. Результаты расчета хорошо согласуются с собственными, а также имеющимися в литературе экспериментальными данными.



## К ВОПРОСУ О ТОЧКЕ ПЕРЕГИБА НА КРИВЫХ ЛИКВИДУСА БИНАРНЫХ СИСТЕМ

Шишкин А. В.

Институт теплофизики СО РАН, пр. Давренцева, 1  
630090, Новосибирск, Россия

На экспериментальных кривых ликвидуса бинарных металлических и полупроводниковых систем часто наблюдается точки перегиба. До сих пор не сделано более или менее подробного анализа этого явления.

На основе рассмотрения дифференциальных уравнений Ван-дер-Ваальса можно получить, что существует несколько пар условий, необходимых для реализации точки перегиба на составе  $x_0^K = x(T_0)$ :

1. (а) наличие максимума растворимости на кривой ликвидуса при температуре  $T_0$ ;  
(б) гиперболическая зависимость функции химической стабильности жидкой фазы от состава в окрестности  $x_0^K$ ;
2. (а) наличие экстремума функции химической стабильности жидкой фазы на составе  $x_0^K$  при температуре  $T_0$ ;  
(б) линейная зависимость дифференциальных молярных энтропий плавления и кристаллизации от разности составов жидкой и твердой фаз в окрестности температуры  $T_0$ ;
3. (а) химическая неустойчивость твердой фазы состава  $x_0^T = x^T(T_0)$ ;  
(б) гиперболическая зависимость функции химической стабильности жидкой фазы от состава в окрестности  $x_0^K$ ;
4. равенство нулю сложной зависимости функций химической стабильности твердой и жидкой фаз от состава в окрестности температуры  $T_0$ .

В случае регулярного раствора наличие точки перегиба означает появление метастабильного равновесия жидкость-жидкость при  $T \leq T_0$  с критической точкой, отвечающей составу  $x_0^K$  (в случаях 1 и 3) и смещенной от него (в случае 4).

**Структурні особливості сплавів на основі літію  
в твердому і рідкому стани.**

**Павлюк В.В., Мудрий С.І., Прохоренко С.В.**  
Львівський державний університет, фізичний факультет  
Львів, вул.Ломоносова, 8, Україна, 290005.

Відомо, що серед бінарних сполук літію є нормально валентні фази з переважним типом іонного зв'язку:  $\text{Li}_3\text{P}$ ,  $\text{Li}_3\text{As}$ ,  $\text{Li}_3\text{Be}$ ,  $\text{Li}_2\text{Se}$ ,  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Li}_4\text{Sn}$ ,  $\text{Li}_4\text{Pb}$ , та інші, які проявляють найщільніше пакування аніонів, а катіони розміщено в пустотах. При аналізі міжатомних відстаней у такого типу сполуках, а також інтерметалідах літію з рідкісноземельними елементами виявлено скорочення міжатомних відстаней, що вказує на зростання долі іншого типу зв'язку (ковалентного чи іонного) та зменшення металічного. В структурах з кремнієм та германієм зменшення відстаней  $\text{Si-Si}$ ,  $\text{Ge-Ge}$  зумовлено наявністю ковалентного зв'язку між цими атомами. Скорочення міжатомних відстаней  $\text{Li-Li}$  очевидно зумовлено його частковою іонізацією.

Фізичні властивості також підтверджують вказані особливості структури. Так, електроопір для таких стехіометричних складів проявляє різке зростання, а термоелектрорушійна сила змінює знак, що вказує на зміну типу провідності.

Структурні дослідження в рідкому стани також проявляють певні закономірності, які вказують на максимально виражений ступінь впорядкованості між атомами і часткову наявність іонного зв'язку. Так, в системах  $\text{Li-Pb}$  і  $\text{Li-Sn}$  в найбільшій мірі впорядкування спостерігається при співвідношенні компонент, що відповідають  $\text{Li}_4\text{Pb}$  і  $\text{Li}_4\text{Sn}$ . Основні структурні параметри, що відповідають кривим інтенсивності і бінарним функціям розподілу для цих розплавів проявляються також і на кривих розсіяння для розплавів інших концентрацій. Не дивлячись на те що досліджувані розплави сформовані в основному компонентами із щільним атомним розподілом, ці розплави характеризуються мікронеоднорідною будовою. Таким чином тенденція до комплексоутворення проявляється ще перед кристалізацією і трансформує атомний розподіл компонент, що відображається і на топології ближнього порядку.

СТРУКТУРА БЛИЗЬКОГО ПОРЯДКУ І КІНЕТИЧНІ  
КОЕФІЦІЄНТИ РОЗПЛАВІВ СИСТЕМИ Pb-Sn.

Гапчин Б.М., Френчко В.С., Кушаба В.І.  
Львівський державний університет ім. Ів.Франка  
Львівський політехнічний інститут  
Інститут фізики конденсації систем АН України  
вул.Св.Іваницького 1, 290011, Львів, Україна

Отримані результати експериментального дослідження температурно-концентраційної залежності питомого опору ( $\rho$ ), термо-е.р.с ( $\alpha$ ) розплавів системи Pb-Sn сумісно із рентгеноструктурними дослідженнями. Останні отримані на основі аналізу функції радіального розподілу атомів (ФРРА), розрахованих методом регуляризації за експериментальними структурними факторами  $A(k)$ .

Система Pb-Sn відноситься до систем з явно вираженими областями розшарування (по концентрації і температурі) двох компонент. Комплексне дослідження атомної структури і електронних властивостей розплавів системи Pb-Sn показало, що в області критичної точки політермі електроопору  $\rho$  мають  $\lambda$ -подібний вигляд; на ізотермі  $\rho(c)$  спостерігається відхилення від лінійної залежності, причому вигуклість кривої направлена від осі концентрації. На отриманих нами  $A(k)$  при  $T > T_p$  ( $T_p$  - температура розшарування) форма і висота першого максимуму із збільшення концентрації Sn міняється, однак положення  $k_p$  рівне  $k_p$  чистого Sn.

Моделювальна інтерпретація, проведена за визначеними парціальними  $A_{ij}(k)$  і  $S_{ij}(R)$  дозволяє зробити висновки:

- структура близького порядку системи при концентраціях двофазних областей розшарування не може описуватися "квазінезатентинною" моделлю, а також моделлю частичного розподілу атомів відносно сорту;
- близький порядок розплавів Pb-Sn в області досліджуваного температурного діапазону може представлятися мікронеоднорідним розподілом атомів з "поліструктурним" типом розподілу.

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННЫХ ТВЕРДЫХ  
РАСТВОРОВ Fe-C

Вандышева И. В., Баум Б. А., Зиновьев В. Е.  
/ УГТУ - УИ, г. Екатеринбург /

Несмотря на то, что сплавы системы железо - углерод представляют большой практический интерес, до сих пор не проведены комплексные измерения электро- и теплофизических свойств. В связи с этим нами было проведено экспериментальное исследование температурной проводимости и удельного электросопротивления железоуглеродистых сплавов в твердом состоянии в широком диапазоне температур.

Температуропроводность изучалась методом плоских температурных волн. Удельное электросопротивление - контактным, четырехзондовым методом.

Исходным материалом для приготовления образцов служило карбонильное железо и синтетический чугун с концентрацией углерода 4,37 мас.%. Все образцы анализировались на содержание кислорода и азота.

Помимо данных эксперимента, анализировались, рассчитанные на их основе температурные коэффициенты сопротивления, теплопроводность, функция Лоренца и добавочное сопротивление.

Результаты проведенных исследований позволяют сделать ряд выводов, в частности:

1. Наблюдается существенное отклонение политемпературного электросопротивления разбавленных железоуглеродистых сплавов от правила Маттиссена.
2. Концентрационные зависимости электросопротивления и его температурного коэффициента имеют немонотонный характер. Существует коррелирующая зависимость аномалий на указанных интервалах с концентрационными зависимостями температуропроводности.
3. Поведение кинетических свойств разбавленных сплавов углерода в железе показывает, что при концентрации углерода не превышающей 0,3 мас.% они хорошо описываются моделью однозонного рассеяния электронов на магнитных неоднородностях, но с ростом концентрации углерода начинают проявляться вклады зонного типа.

ВПЛИВ МАЛИХ ДОМІШОК  $Cu$ ,  $Mg$  і  $Al$  НА  
В'ЯЗКІСТЬ І ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ  $Zn$ ,  $In$   
 $Sn$  і  $Pb$  В РІДКОМУ СТАНІ

Дутчак Н.И.

Львівський держуніверситет, вул. Ломоносова, 8  
290005, Львів, Україна

Клюс І.П., Драпак З.Т.

Хмельницький технологічний інститут  
вул. Інститутська II, 280016, Хмельницький, Україна

В'язкість рідких  $Zn$ ,  $In$ ,  $Sn$ ,  $Pb$  в домішках  $Cu$ ,  $Mg$ ,  $Al$  вимірювалось крутильно-коливальним методом до температури  $1200^{\circ}C$ , а електропровідність вимірювалась методом обертового магнітного поля. Вимірювання проводились в вакуумі порядку  $10^{-4}$  і в атмосфері аргону.

Найбільшою в'язкістю у випадку свинцю характеризується сплав з алюмінієм. Вплив інших домішок можна представити схемою  $Pb(Al) \rightarrow Pb(Cu) \rightarrow Pb(Mg) \rightarrow$  чистий  $Pb$ . У випадку індія ця схема має вигляд чистий  $In \rightarrow In(Mg) \rightarrow In(Al) \rightarrow In(Cu)$ , для цинку маємо  $Zn(Cu) \rightarrow Zn(Al) \rightarrow Zn(Mg) \rightarrow$  чистий  $Zn$  і для олова  $Sn(Cu) \rightarrow Sn(Al) \rightarrow Sn(Mg) \rightarrow$  чистий  $Sn$ . У випадку  $Zn$  і  $Sn$  домішка  $Al$  призводить до аномальної зміни в'язкості з температурою; у випадку  $Zn$  і домішкою  $Al$  спостерігається максимуми при температурах  $\sim 560$  і  $700^{\circ}C$ , а у випадку олова максимум в'язкості спостерігається при температурі  $\sim 550^{\circ}C$ . Треба відзначити, що домішки найбільш істотний вплив на в'язкість мають при температурах, які відмінні від температури плавлення на  $100-200^{\circ}C$ . При температурі порядку  $1000^{\circ}C$  в'язкість досліджуваних металів практично не залежить від домішок.

Вимірювання електропровідності показало, що "активність" домішок при підвищенні температури також зменшується. Названі домішки значно впливають на скачок електропровідності при фазовому переході досліджуваних металів із твердого стану в рідкий.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЯЗКОСТИ И КОЭФФИЦИЕНТА УПАКОВКИ ЖЕСТКИХ  
СФЕР ПО ПЕРВОМУ МАКСИМУМУ ДИФРАКЦИОННОЙ КРИВОЙ

Ватолин Н.А., Поляков А.А., Керн Э.М.

Институт металлургии Уральского отделения РАН,  
Россия, 620219, Екатеринбург, ул. Мундсева, 101

В работе описан новый бесконтактный способ определения вязкости металлических расплавов, а также коэффициента упаковки по первому максимуму кривой интенсивности.

Приведены экспериментальные данные рентгенографического исследования расплавов системы *Al-Ni*, коэффициентов упаковки и кинематической вязкости при 1650 градусов Цельсия.

Литература

1. Авторское свидетельство № 1520412 "Способ измерения вязкости жидкости," заявл. 27.11.87, КлС00123/206. Керн Э.М., Ватолин Н.А., и др. Оpubл. в Бюл. изобр., 1989, №41.
2. Поляков А.А., Керн Э.М., Ватолин Н.А. Определение коэффициента упаковки жестких сфер и вязкости по первому максимуму структурного фактора. *Расплавы*, 1992, №2, с.24-28



## НИЗКОЧАСТОТНАЯ АКУСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

Ватолин ...А., Пастухов Э.А., Попова Э.А., Телицын И.И.

Институт металлургии УрО РАН, ул. Амундсена 101,  
620219. Екатеринбург, Россия

Низкочастотной акустической обработке в режиме кавитации подвергались бинарные расплавы на основе алюминия, содержащие от 0,2 до 3,0 мас.% Sc, Zr, Ti. Обработку производили в течение 3-х минут при перегреве над линией ликвидуса от 50 до 100°. При определенной частоте и амплитуде колебаний подвижной системы звукового излучателя в объеме расплава возникают ударные волны растяжения - сжатия, вызывающие кавитацию в форме множества быстро растущих и схлопывающихся пузырьков, что способствует гомогенизации расплава, измельчению и равномерному распределению интерметаллидов.

В результате после низкочастотной акустической обработки расплавов в литых образцах наблюдается увеличение плотности и электросопротивления по сравнению с образцами, отлитыми из необработанного расплава, кроме того, возрастает параметр кристаллической решетки алюминия и наблюдается некоторое снижение температур фазовых переходов. Это можно объяснить изменением условий кристаллизации расплавов, в которых при низкочастотной акустической обработке в режиме кавитации при схлопывании пузырьков возникают давления в десятки тысяч атмосфер [1].

Микрорентгеноспектральный анализ образцов, отобранных из расплавов до и после обработки, показал измельчение интерметаллидов в десять и более раз и равномерное их распределение в объеме литого металла.

Эффект трехминутной низкочастотной обработки расплавов в режиме кавитации гораздо значительней эффекта гомогенизирующего отжига.

## Л и т е р а т у р а

1. Соболев Л.В. Влияние кавитации на кристаллизацию металла при ультразвуковом воздействии на расплав. Металлы. 1989, №5, 52-59.

ТЕРМОДИНАМІКА ФАЗОВИХ РІВНОВАГ З РОЗПЛАВОМ У СИСТЕМІ  
Co-C ПРИ ВИСОКОМУ ТИСКУ

Туркевич В.З., Кулік О.Г., Тимошенко Н.Ю.

Інститут надтвердих матеріалів АН України  
вул. Автозаводська, 2, 254153, Київ, Україна.

Кобальт використовується у промисловому виробництві для синтезу якісних кристалів алмазу при високому тиску. Одним з умов цього процесу є наявність стабільного алмазного ліквідусу в системі вуглець - кобальт, при цьому у розплаві розчинюється графіт і кристалізується алмаз. Тому вивчення термодинаміки фазових рівноваг з розплавом і побудова діаграми стану системи Co-C при високому тиску є складовою частиною фізико-хімічних основ синтезу алмазів.

Експериментальні дослідження виконані за допомогою розробленого приладу для термічного аналізу при високому тиску, металографічного, рентгенівського та мікрорентгеноспектрального аналізів. Встановлена залежність температури плавлення евтектики від тиску до 6 ГПа,  $\gamma$ -тверді розчини зберігають свою стабільність при цих тисках, відомості про стабілізацію карбіду  $Co_3C$  при 6 ГПа не підтвердилися. Взагалі, тип діаграми стану Co-C з тиском не змінюється.

На підставі експериментальних досліджень в якості конкуруючих фаз у системі Co-C розглядалися  $\gamma$ -твердий розчин, графіт, алмаз і розплав. Термодинамічний потенціал останнього описаний за допомогою моделі субрегулярних розчинів, а для  $\gamma$ -твердого розчину використано модель з двома підгратами, одну з яких займають металеві атоми, а другу - атоми вуглецю. Розчиненням кобальту у графіті і алмазі знехтувано. До моделей додані члени, які дозволяють розповсюдити їх на випадок високого тиску. Для знаходження параметрів стабільності і взаємодії моделей використані як літературні дані, так і результати власних експериментальних досліджень.

На основі прийнятих моделей і їх визначених параметрів розраховані діаграма стану системи Co-C при тисках 4 і 6 ГПа, ентальпії та ентропії плавлення сплавів в залежності від складу. Результати розрахунків задовільно погоджуються з експериментальними даними.

КАЛОРИМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ЕНТАЛЬПІЇ ЗМІШУВАННЯ  
В ПОТРІЙНІЙ СИСТЕМІ  $Ge-Mn-Gd$

Біла Зородова О.А., Котова Н.В., Зіневич Т.М.

Київський університет ім. Тараса Шевченка,  
вул. Володимирська, 60, 252017, Київ, Україна

Методом високотемпературної калориметрії при 1830 К вперше виміряні ентальпії змішування гадолію в потрійній системі  $Ge-Mn-Gd$  для сплавів з відношеннями  $X_{Ge}/X_{Mn}$ , що дорівнюють 8/2; 7/3; 6/4; 5/3; 4/2; 2,5/7,5. З одержаних даних розраховані інтегральні ентальпії змішування. Показано, що у вивченому інтервалі концентрацій утворення рідких сплавів супроводжується значним виділенням тепла. Екстремальне значення  $\Delta H$  д сягає  $-57,0$  кДж/моль. На основі одержаних даних побудовані ізолінії інтегральних ентальпій змішування, які наведені на рис. 1.

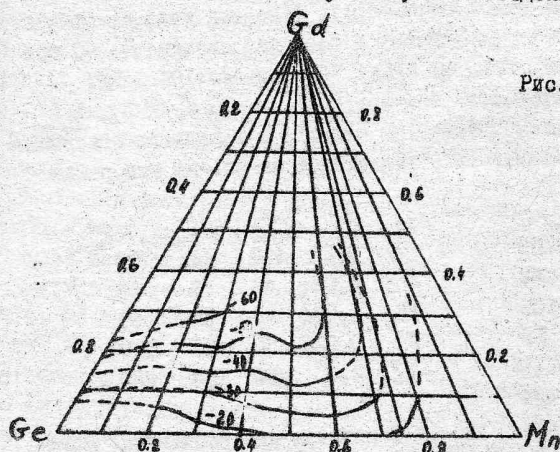


Рис. 1 Ізолінії інтегральної ентальпії змішування в системі  $Ge-Mn-Gd$  при 1830 К

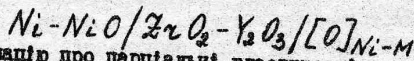
Хід ізоліній свідчить про те, що на термодинаміку сплавування в потрійній системі  $Ge-Mn-Gd$  значний вплив має взаємодія компонентів в подвійній системі  $Ge-Gd$ .

# ТЕРМОДИНАМІКА РІДКИХ СПЛАВІВ СИСТЕМ НІКЕЛЬ-КИСЕНЬ-МЕТАЛ

Судавцова В.С., Шаркіна Н.О.;

Київський університет, вул.Володимирська, 64  
252017, Київ, Україна

Наявність навіть невеликої кількості розчиненого в нікелі та сплавах на його основі кисню негативно впливає на якість металургійних робіт. Тому для створення науково обгрунтованих технологій, з допомогою яких можна знизити рівень окиснення нікелю, доцільно знати термодинамічні властивості систем Ni-O-M в рідкому стані. Ступінь впливу ряду металів на активність кисню в розтопах систем Ni-O-M при 1720 К визначені з допомогою концентраційних елементів виду:



Інформацію про парціальні властивості металів в нікелькисневих розчинах ми одержали методом калориметрії, фіксуючи теплові ефекти, які спостерігаються при їх розчиненні в розтопах систем Ni-O при масовій долі кисню 0,06%. Похибка  $\Delta H_M$  і  $a_0$  складає 10% і 7%.

Одержані дані по параметрам взаємодії  $e_o^M = (\partial \lg f_o / \partial x_M)_{x_o=0}$  і першим парціальним мольним ентальпіям металів в нікелі та нікелькисневих розчинах співставлені із стандартними енергіями утворення відповідних оксидів:

M	$-e_o^M$	$-\Delta H_{Ni}^{\infty}$	$-\Delta H_{Ni}^{\infty}$	$-\Delta G_{Ni}^{\infty}$	M	$-e_o^M$	$-\Delta H_{Ni}^{\infty}$	$-\Delta H_{Ni}^{\infty}$	$-\Delta G_{Ni}^{\infty}$
Ti	0,4	547	250	152	Cr	0,1	190	16	10
Zr	0,7	1050	230	186	Mo	0,02	43	58	66
Hf	1,0	830	140	185	W	0,004	45	53	63
V	0,54	320	72	85	Fe	0,025	50	35	117
Nb	0,26	980	168	111	Al	2,3	400	150	252
Ta	0,12	730	196	125					

Ясно, що теплові ефекти, які ми фіксували при розчиненні металів в розтопах системи Ni-O значно більші від тих, які характерні для систем Ni-M. Це обумовлено сильною взаємодією більшої кількості металів з розчиненим в нікелі киснем. Крім того, між розкиданими властивостями металів в розтопах систем Ni-O-M і спорідненим кисню до цих металів не спостерігається кореляції.

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФЛЮСІВ ТА ЇХ ВПЛИВ НА ХІМІЧНИЙ  
СКЛАД ЗВАРНИХ МЕТАЛЕВИХ ШВІВ

Стукало В.А., Нешименко Н.Я., Галінч В.І., Козьменко В.Г.

Київський університет, вул. Володимирська, 64,  
252017, Київ, Україна

Для успішної розробки складу зварювальних матеріалів необхідне знання залежності між технологічними якостями зварювального матеріалу з однієї сторони і складом та фізико-хімічними властивостями, в першу чергу активностями компонентів, утворюючих шлаки - з другої. Від термодинамічної активності компонентів шлака залежить захист зони зварювання, хімічний склад металу зварного шва, а, таким чином і якість зварної сполуки.

При зварюванні під флюсом важливу роль відіграють кремнево- і марганцеводіючі процеси. Ступінь відновлення кремнію та марганцю знаходиться у прямій залежності від активності їх оксидів у флюсі - шлаку. Використавши експериментально встановлені нами за допомогою метода високотемпературної калориметрії парціальні ентальпії змішування рідких шлаків на основі системи  $MnO-SiO_2$ , ми розрахували по рівнянню нульового наближення теорії регулярних розчинів активності оксидів кремнію та марганцю у вивчених розплавах.

Взаємодія компонентів шлакових розплавів в великій мірі визначається ступенем лужності останніх. Коли лужність флюса зменшується за рахунок введення до шлаку оксидів цирконію чи титану, відбувається часткове витіснення складних комплексів оксиду кремнію, що призводить до зростання кількості слабких кремневокисневих аніонів  $Si_2O_7^{2-}$ , а, таким чином, до інтенсифікації кремневодіючого процесу. З ростом лужності флюса при введенні до нього  $CaO$  у розплавленому розчині поряд з катіонами  $Mn^{2+}$ , кремневокисневими аніонами  $Si_2O_7^{2-}$  вгають катіони  $Ca^{2+}$  та аніони  $O^{2-}$ . Це викликає збіднення поверхневих шарів шлаку на кремневокисневі іони, що у свою чергу призводить до зменшення вмісту іонів  $Si^{4+}$  та затухання переходу кремнію в рідкий метал.

Результати досліджень дозволяють регулювати інтенсивність проходження кремнево- і марганцеводіючих процесів при зварюванні під флюсом з досить високим вмістом  $MnO$  та  $SiO_2$ .



## ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ ДЕЯКИХ САМОДОВІЛЬНОПРОТІКАЮЧИХ РЕАКЦІЙ

В.С.Судаццова, А.М.Сич

Київський університет, вул. Володимирська, 64  
252017, Київ, Україна

Одні з найбільш перспективних шляхів добування тугоплавких оксидних сполук з особливими фізичними властивостями є самодовільнопротікаючі реакції (СДПР). З метою їх оптимізації в роботі визначені термодинамічні функції, а також температури початку СДПР та температури продуктів в екзотермічних реакціях взаємодії деяких нітратів  $S-(Ca, Sr)$  та  $f$ -елементів ( $La, Nd, Pr$ ) з крохмалем. Експериментально встановлено, що реакції взаємодії нітратів ЛЗЕ та (РЗЕ) з крохмалем починають протікати в самодовільному режимі вже при температурах 420–470 К. Обчислення температур початку реакцій, виходячи з температурної залежності  $\Delta G = f(T)$ , дало величини  $T_{поч.}^{теор.}$ , які добре співпадають з експериментальними значеннями (табл.)

Термодинамічні параметри деяких СДПР

Таблиця

Система	$-\Delta H^\circ$	$\Delta S^\circ$	$-\Delta G^\circ$	$T_{поч.}^{теор.}, K$	$T_{поч.}^{експ.}, K$	$T_{макс.}, K$
$Ca(O_3)_2 + TiO_2 + (C_6H_{10}O_5)$	10850	7633	13129	473	420	2200
$Ca(O_3)_2 + (C_6H_{10}O_5)$	9800	7609	12171	455	410	2344
$Ca(O_3)_2 + 2O_2 + (C_6H_{10}O_5)$	11060	8340	13508	456	403	1906
$Ca(O_3)_2 + (C_6H_{10}O_5)$	10594	8270	12865	426	390	2500

Допустивши, що СДПР протікають в адиабатичних умовах, були розраховані кінцеві температури продуктів реакції. При цьому з використанням стандартних термодинамічних функцій визначались теплові ефекти СДПР, а далі з урахуванням теплоємності продуктів реакції обчислювали максимально можливу температуру СДПР. Як видно, у всіх випадках максимально можлива температура продуктів цілком достатня для СДПР.

Таким чином, в роботі показана ефективність застосування термодинамічного аналізу для встановлення температури початку СДПР взаємодії нітратів  $S$ - та  $f$ -елементів з крохмалем та їх застосування для синтезу титанатів і ніобатів лужно-земельних та рідкісноземельних елементів.



## КРИТИЧНИЙ АГРЕГАТНИЙ СТАН ПОВЕРХНІ МІДНОГО ДРОТУ, ЯКИЙ ПІДДАВАВСЯ ЕКСТРЕМАЛЬНИМ ЕЛЕКТРОІМПУЛЬСНИМ НАВАНТАЖЕННЯМ

Моїсєєв Л.М., Соколенко О.І., Ханонін О.А.

Одеський державний педагогічний інститут ім. К.Д.Ушинського

Відомо, що електричний вибух провідників супроводжується переходом твердих тіл до рідкого, газоподібного (випарювання) або плазмового стану. Метою даної роботи є вивчення поверхневого натягу тонкого шару розплаву міді, який вичкає внаслідок скін-ефекту при електроімпульсному навантаженні.

Об'єкти дослідження являли собою відрізки тонкого (0,1 мм) каліброваного мікродроту з електротехнічної міді, одержаного за спеціальною технологією. Зразки піддавались впливу імпульсів електричного струму густиною  $3 \cdot 10^5$  А/см<sup>2</sup> тривалістю  $10^{-2}$  с (при цьому в тонкому поверхневому шарі завдяки скін-ефекту виникають передплавильні температури).

При цих умовах електричний вибух провідника не виникав. Однак внаслідок самоорганізації форми поверхні остання трансформувалась в набір регулярно розташованих кульок, пов'язаних між собою вузькими перетяжками. Поверхневий натяг рідинного шару металу, на наш погляд, відіграє у даному експерименті основну роль.

Раніш [1] нами обговорювалась природа явища, яке вивчається. При цьому вважалось, що синергетика деформованого тіл обумовлює характерну формозміну провідника, який піддано електроімпульсу му навантаженню. В даній роботі це питання підлягає уточненню. Безумовно, що термодинаміка нерівноважних систем є основою усіх фізичних явищ. Тому "краплі" металу (кульки) створюються внаслідок цілого ряду причин, в тому числі внаслідок поверхневого натягу металевого розплаву. Стан рідини, який досліджується, є критичним, тому що він формується за дуже малі проміжки часу, коли інерційність термічного розширення дроту є значною.

### Література

1. Моїсєєв Л.М., Ханонин А.А. Формоизменение медного микропровода, подвергнутого экстремальным электрическим нагрузкам // Изв. АН СССР, Металлы. -1990. -# 5. -С.159-166.

ДИФФУЗИЯ НИКЕЛЯ И ВОЛЬФРАМА В НИКЕЛЕВЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВАХ, ПОДВЕРГНУТЫХ ТЕПЛОВОМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ.

Лочегура Н.М. Институт проблем литья АН Украины.

При изучении механизма формирования структуры в никелевых многокомпонентных сплавах были исследованы параметры диффузионных процессов в расплавах, исходное состояние которых в твердой фазе различно. Объектами исследования служили сплавы ЖС и ЧС, выплавленные по обычной технологии и технологии с гомогенизирующей температурно-временной обработкой /ТВО/ в жидком состоянии. Сплав после циклической температурно-временной обработки отличался от сплава, полученного по обычной технологии более мелкой дендритной структурой /оси дендритов в 1,5-2 раза меньше/, глобулярной формой карбидных включений и дисперсностью  $\chi'$  - фаз.

Применялся капилляр - капиллярный метод - сочетание полубесконечного и ограниченного капилляров из одного и того же сплава. В качестве ограниченного капилляра применялся сплав, меченый радиоактивным диффузантом - никелем или вольфрамом. Результаты экспериментов, представленные в таблице показывают, что в гомогенизированной расплаве процессы диффузии идут менее интенсивно, по сравнению с расплавом, не подвергнутым ТВО. Замедление процесса диффузии объясняется тем, что градиент концентрации никеля и вольфрама после гомогенизирующего теплового воздействия на расплав меньше, чем в не подвергнутых гомогенизации расплавах идентичного химического состава. Справдливость этого подтверждена результатами других работ, в которых также показано, что гомогенизация расплава ведет к более равномерному распределению вольфрама и никеля в ЖС и ЧС.

Сплав	Состояние сплава	Диффузия никеля		Диффузия вольфрама	
		Путь диффузанта $\cdot 10^3$	Коэффициент диффузии $D$ в расплаве $\text{м}^2/\text{с}$	Путь диффузанта $\cdot 10^3$	Коэффициент диффузии $D$ в расплаве $\text{м}^2/\text{с}$
ЖС	Без ТВО	15	$15 \cdot 10^{-9}$	10	$4,5 \cdot 10^{-9}$
	с ТВО	12	$9,9 \cdot 10^{-9}$	9	$3 \cdot 10^{-9}$
ЧС	Без ТВО	21	$25 \cdot 10^{-9}$	14	$14 \cdot 10^{-9}$
	с ТВО	16	$17 \cdot 10^{-9}$	9	$5 \cdot 10^{-9}$

Постоянная Холла и другие кинетические характеристики  
расплавов германия, кремния и соединений  $A^{III}B^V$  ( $A^{III} - \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}, \text{In}$ )

Глазов В.М., Кольцов В.Б., Сиротюк С.В.  
Московский институт электронной техники  
103498, Москва, Россия  
Львовский политехнический институт  
240000, Львов, Украина

В данной работе проведен теоретический расчет температурной зависимости электропроводности, термо-э.д.с. и постоянной Холла расплавов кремния, германия и соединений  $A^{III}B^V$  с использованием метода псевдопотенциала. Парциальные структурные факторы моделировались в приближении твердых сфер, а под-интегральная функция строилась в суперпозиционном приближении. Отметим, что расчеты температурной зависимости электрофизических свойств полупроводников переходящих при плавлении в металлическое состояние проведены по согласно разработанной методике близки к экспериментально наблюдаемым [1].

#### Литература.

1. А.Р.Регель, В.М.Глазов Физические свойства электронных расплавов, М, Наука, 1980, 296 с.

ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ РОЗПЛАВІВ СИСТЕМИ  $Zn-Sn$   
В ОКОЛІ ТОЧКИ ПЛАВЛЕННЯ

Осипенко В.П.

Львівський державний університет  
вул. Ломоносова 8, 290005, Львів, Україна

В роботі представлені експериментальні, а також розраховані методом псевдопотенціалу і класичної моделі Друде значення коефіцієнта теплопровідності ( $\kappa$ ) розплавів системи  $Zn-Sn$  в околі точки плавлення.

При розрахунку ( $\kappa$ ) використовувалися співвідношення:

$$\kappa_{KB} = (\kappa_B^2 K_F T) / (12\pi h \langle F(k) \rangle) \quad \text{і} \quad \kappa_{KL} = 3/2 (\kappa_B^2 e)^2 \sigma T,$$

де  $F(k) = a(k) |U(k)|^2$  - для чистих металів;

$$F(k) = |U_A|^2 (c(1-c) + c^2 a_{AA}) + |U_B|^2 (c(1-c) + (1-c)^2 a_{AB}) + 2|U_A||U_B|c(1-c) +$$

$(a_{AB}^{-1})$  - для сплавів;

$|U(k)|$  - формфактори модельного псевдопотенціалу;

$$\langle F(k) \rangle = 1/4 K_F^4 \int_0^{2K_F} F(k) k^3 dk.$$

Величина  $F(k)$  виражена в одиницях  $(e^2 \nu_F)^2$ . При плавленні коефіцієнт теплопровідності змінюється стрибком (зменшується). Розраховані  $\kappa$  методом псевдопотенціалу добре корелюють з експериментальними у верхній точці стрибка, а  $\kappa$ , розраховані за представленням Друде - у нижній точці.

УДК 669.24:536.2

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАЗЪЯВЛЕННЫХ ТВЕРДЫХ  
РАСТВОРОВ  $Ni-Cr$ Сидоров В. Е., Вандышева И. В.  
/ УГТУ - УПИ, Екатеринбург /

В настоящее время твердые растворы  $Ni-Cr$  являются основой многих композиций жаропрочных сплавов. Однако в области малых добавок хрома теплофизические свойства указанных сплавов практически не изучены. С целью конкретизации данного вопроса нами были проведены исследования температуропроводности и теплоёмкости никеля с малыми добавками хрома.

Температуропроводность изучалась методом плоских температурных волн, с погрешностью не более 5 % в абсолютных значениях и 1,5 % в установлении вида температурной зависимости.

Теплоёмкость изучалась на дифференциальном сканирующем калориметре фирмы *Du Pont*, со скоростью нагрева 2 град/мин.

Все образцы анализировались на содержание кислорода до и после опыта. Анализ проводился на установке *Молнат*, чувствительность - 0,0001 %.

Для минимизации возможных деформаций и наклёна образцы готовились электроэрозционным способом.

Результаты проведённых исследований позволяют предположить, что вокруг примесных атомов хрома образуются микрообласти, отличающиеся своей электронной структурой от остальной матрицы. Если содержания хрома меньше 0,14 % они между собой не взаимодействуют и представляют собой образования, случайным образом распределённые по объёму. Однако при достижении определённой концентрации, в данном случае 0,14 мас.% указанные микрообласти заполняют весь объём матрицы и далее начинают перекрываться. В этом интервале концентраций теплоёмкость практически перестаёт быть функцией содержания легирующего элемента - хрома. То есть сплав становится квазиоднородным. Но немонотонный характер изменения температуропроводности свидетельствует об изменении в электронной структуре сплава более тонкого порядка, которые не чувствуют теплоёмкость.

ОСОБЛИВОСТІ БУДОВИ ХАЛЬКОГЕНІДІВ МІДІ  
І ВІСМУТУ В РІДКОМУ СТАНІ

Дутчак Я. и.

Львівський університет, вул. Ломоносова, 8  
290005, Львів, Україна

Клюс І.П., Дроздовський В.В.

Хмельницький технологічний інститут  
вул. Інститутська II, 280016, Хмельницький, Україна

Вперше дослідження нового класу речовин - рідких напів-  
провідників проведені в роботах А. Іоффе і А. Регеля /*Progress  
in Semiconductors, London, 1960, 4, 237*/.  
а в наступні десятиріччя проводились багаточисленні досліджен-  
ня рідких напівпровідників, в тому числі і теоретичні /А. Гу-  
банов, квантово-електронна теорія аморфних напівпровідників,  
1963/. На сьогодні багато питань, зв'язаних з будовою рідких  
напівпровідників вивчено, але все ж таки значна кількість на-  
півпровідникових зв'язаних змагає свого дослідження. В даному  
повідомленні приведені результати комплексного вивчення струк-  
тури і фізичних властивостей зв'язаних  $Cu_2Se$ ,  $Cu_2T$ ,  $Bi_2Se_3$ ,  
 $Bi_2Te_3$  в рідкому стані. Досліджена кінетика зміни будови  
і характеру хімічного зв'язку розплавів, названих зв'язаних.  
На основі дифракційних досліджень розраховані кількісні пара-  
метри більшого порядку. Співставлення результатів рентгенога-  
фічних досліджень з даними по вивченню фізичних властивостей  
/електропровідність теплопровідність,  $\epsilon$ ,  $\mu$ ,  $\rho$ ,  $\sigma$ / дозволило  
встановити характер розподілу атомів і особливості будови цих  
зв'язаних в широкому температурному інтервалі.



## СТРУКТУРА РОЗПЛАВІВ СИСТЕМИ $Pb-Te$ В ІНТЕРВАЛІ НЕСТЕХІОМЕТРІЇ

Мудрий С.І., Королишин А.В.

Львівський університет, вул. Ломоносова, 8а,  
290005, Львів, Україна

Широка область гомогенності деяких фаз зумовлює інтерес до дослідження їх в області існування рідкої фази. Виникає питання - чи "дефективність" в структурі утворюється тільки після кристалізації, чи зароджується вже в рідкому стані. З цієї метою ми провели рентгеноструктурне дослідження розплавів системи  $Pb-Te$  в інтервалі концентрацій близьких до еквіатомного складу, з кроком рівним  $\Delta x = 0,02$  і при температурах близьких до температури ліквідусу. В зв'язку з тим, що летучість парів при вищих температурах стає високою, то рентгенівські дослідження були дещо обмежені.

Однак, виходячи із загальних закономірностей будови металічних розплавів двохкомпонентних систем, найбільш цікавими з точки зору нашої задачі будуть температури близькі до температури ліквідусу.

Отримано експериментальні структурні фактори і розраховано функції радіального розподілу атомів. Виходячи з того, що вихідним сплавом був рідкий  $PbTe$ , то аналізувались зміни основних структурних параметрів відносно цього розплаву. Крім того проаналізовано динаміку структурних змін шляхом аналізу різниці біттенних функцій розподілу  $g(x; r) - g(0,5; r) / x$  - концентрація, а 0,5 відповідає складу  $PbTe$ .

Дані рентгеноструктурних досліджень свідчать, що лінійності в концентраційних залежностях структурних параметрів не спостерігається. Таким чином специфічна "дефектність" в близькому порядку досліджуваних розплавів може бути причиною таких аномальних залежностей.

Взаимосвязи между температурными зависимостями электропроводности, термо-э.д.с., магнитной восприимчивости и постоянной Холла в расплавах халькогенидов меди и серебра.

В.М.Глазов, В.Б.Кольцов, А.С.Бурхан  
 Московский институт электронной техники  
 103498, Москва, Россия

В данной работе для расплавов соединений  $A_2B^{VI}$ , где ( $A = Cu, Ag$ ;  $B = S, Se, Te$ ) на основе имеющихся экспериментальных данных установлены линейные взаимосвязи между исследованными электрофизическими свойствами; магнитной восприимчивостью и электропроводностью, магнитной восприимчивостью и термо-э.д.с., магнитной восприимчивостью и коэффициентом Холла, электропроводностью и коэффициентом Холла, а также коэффициентом Холла и термо-э.д.с. —  $\chi = f(\sigma)$ ;  $\chi = f(S)$ ;  $\chi = f(R)$

$$R = f(\sigma); R = f(S);$$

Теоретически показано, что эти соотношения выполняются и для неупорядоченных систем с вырожденным электронным газом, к которым относятся рассматриваемые соединения. Анализ полученных соотношений совместно с экспериментальными данными по электропроводности, магнитной восприимчивости, термо-э.д.с. и постоянной Холла показал, что кривая зависимости плотности электронных состояний довольно сильно отличается от кривой  $g_0(E_F)$  нулевого приближения теории свободных электронов, представляя собой кривую с минимумом или кривую имеющую точку перегиба вблизи энергии Ферми. Полученные соотношения носят фундаментальный характер и позволяют достаточно точно оценить некоторые параметры структуры ближнего порядка расплавов халькогенидов меди и серебра.

ВЛИЯНИЕ ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛА  
НА ПОВЕРХНОСТНУЮ СЕГРЕГАЦИЮ ОЛОВА В СИСТЕМЕ Cu-Sn

Привалова Т.П., Пастухов Д.В., Алексеева Т.О.

Челябинский технический университет, пр. Ленина, 76  
454080, Челябинск, Россия

Методом термодесорбционной масс-спектрометрии (ТДС) изучали десорбцию атомов Cu и Sn с поверхности меди, олова и их сплавов, содержащих 0,5, 5,0, 10 и 17 ат. % Sn, в интервале температур 950-1400 К. Микроанализ свободной поверхности и поверхности шлифа исследованных образцов проводили при комнатной температуре с помощью растрового электронного микроскопа РЭМ-100У.

При фазовых переходах плавления и кристаллизации в сплавах системы Cu-Sn наблюдаются существенные (в 2-3 раза) изменения скорости термодесорбции I атомов Sn и меньшие - для атомов Cu. Характер этих изменений - при плавлении снижение  $I_{Sn}$  и увеличение  $I_{Cu}$ , а при кристаллизации - увеличение  $I_{Sn}$ , воспроизводится при нагреве и охлаждении сплавов и, по-видимому, обусловлен поверхностной сегрегацией олова в этих сплавах. Данные об изменении I атомов Cu и Sn, полученные в интервале температур фазового перехода плавления, использовали для оценки концентраций атомов на поверхности твердого и жидкого металла. Для сплавов, содержащих 0,5, 5,0 и 10 ат.% Sn, найдены значения поверхностной концентрации олова: в твердом состоянии соответственно 10, 31 и 27 ат.%, а в жидком - 3,8, 3,9 и 9 ат.%. По данным ТДС сделано заключение о двухслойном размещении атомов Sn в поверхностном слое.

Обнаружены также изменения скорости десорбции компонентов сплавов, содержащих 0,5 и 17 ат.% Sn, при температурах на 50-150 К выше линии солидус, причиной которых могут быть перитектические превращения в обогащенном оловом поверхностном слое.

Сравнение результатов РЭМ и ТДС позволяет сделать вывод, что глубина обогащенного оловом приповерхностного слоя, по-видимому, много меньше, чем 1 мкм, и поверхностная сегрегация олова в сплаве Cu - 0,5 ат.% Sn распространяется лишь на несколько атомных слоев.

# СТРУКТУРА ЖИДКОГО ТЕЛЛУРА - ОБЪЕДИНЕННЫЙ ПОДХОД

Шишкин А.В.

Институт тепл. физики СО РАН, пр. Лаврентьева, 1  
630090, Новосибирск, Россия

Для описания структурных характеристик жидкого теллура предложен объединенный подход, предполагающий образование молекул  $Te_2$ , вакансий и резонансных структур. В качестве модели использовано приближение ассоциированных твердых сфер. Полученные характеристики: структурный фактор, парная корреляционная функция, первое и второе координационные числа хорошо согласуются с экспериментальными данными. Резонансный характер связи в жидком теллуре, невысокий параметр упаковки (0,42), объясняющийся наличием вакансий, свидетельствуют в пользу очень ажурной структуры расплава, которая состоит из двух подструктурных элементов, характеризующихся координационными числами 2 и 3. Подструктура с координационным числом два описывается наличием в расплаве молекул  $Te_2$ , концентрация которых возрастает с уменьшением температуры. То есть полупроводниковый характер жидкого теллура определяется его молекулярной структурой.

Произведены расчеты парциальных и флуктуационных структурных факторов по подструктурам разного типа. Получены соответствующие парциальные парные корреляционные функции. Величина рассчитанных среднеквадратичных флуктуаций атомов теллура по подструктурам получается в 1,45 раз выше, чем для идеальной совокупности подструктур. Результаты моделирования указывают, что наиболее вероятным значением угла между связями с ближайшими соседями является угол  $134,5^\circ$ , говорящий в пользу существенных отличий структуры жидкого теллура от его кристаллической решетки.

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕМПЕРАТУРНОЇ КІНЕТИКИ ГР...ЛИЦІ  
РОЗДІЛУ ФАЗ /МЕНИСКУ/ ДЛЯ ПРОВІДНИХ РІДИН

В.П.Дідух

Інститут прикладної фізики Львівського університету  
ім.І.Франка, вул.Пушкіна 49, 290044, Львів, Україна

Поряд з відомими фото-оптичними, акустичними та методом пропускання повільних нейтронів [1], запропоновано методичний прийом, що дозволяє визначати положення границі розділу фаз /меніску/ при розшаруванні високотемпературних провідних рідин.

Досліджено ряд бінарних та потрійних сплавів метал-халкоген. Результати для розплавів Тl-Se, як типові, приведені на рисунку. Експериментально показано, що місце формування границі розділу рідина-рідина та напрям її переміщення однозначно визначаються концентрацією плаву. Отримані результати аналізуються з точки зору форми та діаметру кривої співвідношення, що дозволяє отримати інформацію про фізичну природу границі розділу рідина-рідина.

Показано, що переміщення меніску суттєво впливає на формування комплексу фізико-енергетичних властивостей розплавів з обмеженою розчинністю компонент, а запропонований спосіб - дозволяє аналізувати температурну еволюцію властивостей в рамках формалізму теорії перколяції.

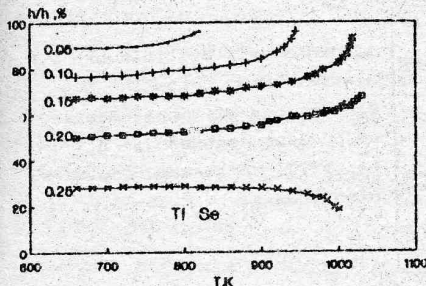


Рис.1. Приведена висота границі розділу рідина-рідина. Цифрами позначена концентрація Se в ат.%.  
Література.

1. Л.А.Булавин. Свойства жидкостей вблизи критической точки парообразования. В кн. Основы физики воды, К. Научная думка, с.73-81.

# ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМИ РЬ-БА

Плевачук Ю. ),

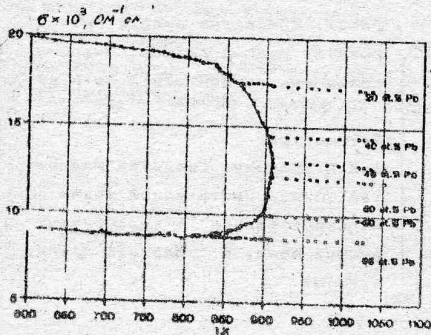
Інститут прикладної фізики Львівського університету  
ім. І.Франка, вул.Пушкіна,49, 290044, м.Львів,Україна

Для глибшого вивчення впливу електронної підсистеми на поведінку бінарних металевих розплавів з обмеженою розчинністю компонентів в області фазового переходу проведено дослідження електрофізичних властивостей системи РЬ-Ба, розшарування якої не супроводжується радикальними змінами електронних властивостей співіснуючих фаз.

З цією метою:

- в широкому інтервалі температур під високим тиском (до  $5 \times 10^7$  Па) проведені вимірювання електропровідності в усьому концентраційному діапазоні від  $Pb_{0.5}Ba_{0.5}$  до  $Pb_{0.95}Ba_{0.05}$  з інтервалом 5 ат. % (результати для деяких концентрацій представлені на рисунку);
- за отриманими даними побудовано криву рівноваги і визначені параметри критичної точки;
- проаналізовано поведінку термо е.р.с. в області розшарування.

На базі отриманих результатів аналізується запропон. зана в роботі [1] можливість використання системи РЬ-Ба як робочого тіла пасивних елементів системи у режимі захисту ядерних реакторів.



1. Sokol'skii B.I., Didoukh V.P.  
Alexaev P.N., Subbotin S.A.  
Proceedings of annual meeting  
on nuclear technology. 5.-7.  
Mai 1992.-Karlsruhe.-Deutsches  
Atomforum e.V.- P.35-36.



## АСОЦІАТИВНІ ПРОЦЕСИ В РІДКОМУ ОЛОВІ

Олійнич А.В., Стронгін Б.Г.

Чернівецький держуніверситет, вул.Коцюбинського, 2  
274012, Чернівці, Україна

Методами диференціально-термічного аналізу та внутрішнього тертя проведено дослідження рідкого олова в адгезійних плівках та дрібнодисперсному стані в інтервалі температур  $T_{пл.} - 500^{\circ}C$ .

Основні результати роботи:

1. Виявлена область температур, в якій при охолодженні спостерігаються декілька послідовних теплових екзотермічних ефектів, обумовлених явищами кристалізації в дальні порядки різного ступеня упорядкованості.

2. Встановлена залежність кількості вказаних екзоэффектів і їх температурного положення від температури охолодження, яка фіксує певний структурний стан рідкого олова.

3. Вперше виявлені три області температур ( $T_{пл.} - 270; 300-330$  та  $410 - 470^{\circ}C$ ) в рідкому олові, які визначають характер і послідовність процесів кристалізації.

4. Знайдена залежність температур плавлення від повноти кристалізаційного процесу.

5. Вперше визначена температура плавлення високотемпературної  $\beta$ -фази олова ( $290^{\circ}C$ ), що була отримана шляхом стабілізації розплаву при  $\sim 300^{\circ}C$  на протязі години та швидкого охолодження до кімнатної температури.

6. Установлена кореляція теплових ефектів з явищами поглинання пружної енергії та поведінкою модуля зсуву.

Зиявлені вища розглядаються з єдиних позицій можливості структурних перетворень в олові в широкій області температур, що охоплює твердий та рідкий стани [1].

1. *First-principles study of the structural properties of Sn under pressure* /Cheong B.H., Chang K.J. // *Phys. Rev. B.* - 1991. - 44, № 9. - P.4103-4108.

ПРО ДЕЯКІ ОСОБЛИВОСТІ ДИФУЗІЇ В РІДКОМУ  $Te$   
ТА РОЗПЛАВАХ  $Sn-Te$ ,  $Bi-Te$ .

Гриневич Г.П., Корочкіна Л.М., Поліщук Т.В.

Київський університет, пр-т Глушкова, 6.  
252127, Київ, Україна.

Знання закономірностей дифузії в металічних розплавах необхідне не лише для успішного рішення ряду практичних задач, а й для подальшої розробки теорії рідкометалевого стану.

В даній роботі методом вертикального капіляру з використанням радіоактивних ізотопів  $^{119}Sn$ ,  $^{125}Sb$ ,  $^{75}Se$  і  $^{60}Co$  проведені виміри коефіцієнтів дифузії в рідкому телурі ( $T = 500^\circ$ ) та в розплавах подвійних систем  $Sn-Te$ ,  $Bi-Te$ . Фазові рівноваги вибраних систем описуються діаграмами з хімічними з'єднаннями.

Згідно проведених вимірів, концентраційна залежність коефіцієнтів дифузії ( $D$ ) в розплавах системи  $Sn-Te$  характеризується мінімумом, що обумовлено, на наш погляд, наявністю мікроупорядку (кластерів), вплив яких на дифузію досить вагомий, особливо при концентрації, що відповідає існуванню хімічної сполуки в твердому стані.

Одержана нами концентраційна залежність коефіцієнтів дифузії для системи  $Bi-Te$  дещо незвичайна для систем з хімічними з'єднаннями: значення коефіцієнтів дифузії виявились максимальними при концентрації, яка відповідає хімічному з'єднанню, що, найімовірніше, обумовлено тими змінами, які зазнає хімічне з'єднання при плавленні, а саме, розривом жорстких гомеополлярних зв'язків і відповідно порушенням ближнього порядку з утворенням хімічного зв'язку металевого характеру і структури з більш щільною упаковкою і більшими міжатомними відстанями.

При дифузії в рідкому  $Te$  нами зафіксована дифузія не лише окремих атомів, а й атомних угруповань, величиною в декілька атомів.

## ВЯЗКОСТЬ РАСПЛАВОВ ЖЕЛЕЗО-ВАНАДИЙ

Ченцов В.П., Корчемкина Н.В.

Институт металлургии УрО РАН, ул. Амурдсена, 101,  
620219, Екатеринбург, ГСП-812, Россия

Вязкость ( $\nu$ ) расплавов Fe-V, содержащих 20, 30, 50 и 70 ат.-% V, измеряли методом затухающих крутильных колебаний в интервале температур от 1800°C до ликвидуса ( $t_L$ ) в режимах нагрева и охлаждения.

Перегиб на политерме  $\nu$ , характерный для чистого железа, наблюдается и для сплава, содержащего 20 ат.-% V. Аномалия на политерме вязкости при 1630°C, по видимому, вызвана структурным превращением в жидком сплаве. Аналогичные зависимости  $\nu$  от температуры  $t_L$  получены нами ранее для сплавов Fe-Nb в области составов до 20 ат.-% Nb, а также авторами [1] для расплавов Fe-Ti и Fe-Mn, содержащих до 12 ат.-% второго компонента. Политермы кинематической вязкости расплавов Fe-V достоверно описываются уравнением  $\nu = A_1 \exp E_1/RT$ .

V, ат.-%	$t_L, ^\circ\text{C}$	$A_1 \cdot 10^7, \text{м}^2/\text{сек}$	$E_1, \text{кДж/моль}$
0 (Fe)	$t_L - 1635$	0,264	51,516
0 (Fe)	1635 - 1800	0,22	40,913
20	$t_L - 1630$	0,131	68,345
20	1630 - 1800	0,339	53,152
30	$t_L - 1800$	0,403	50,226
50	$t_L - 1800$	0,437	52,253
70	$t_L - 1800$	0,231	62,353

Повышение вязкости железа от добавления ванадия следует считать закономерным, так как вязкость металлов отражает прочность межатомных связей. О силе межчастичного взаимодействия можно судить и по другим характеристикам: температуре и теплоте испарения, теплоте испарения и удельной теплоте плавления. Для V все эти параметры выше, чем для Fe.

Вязкость чистого ванадия можно оценить по формуле Е. Андраде. При  $t_L = 1910^\circ\text{C}$  получаем  $\nu_V = 7,072 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ , то есть вязкость ванадия выше вязкости чистого железа при 1910°C.

Отсутствие экстремумов на изотерме  $\nu$  также отвечает строению расплавов Fe-V, поскольку на диаграмме состояния системы Fe-V нет химических соединений близки линии ликвидус.

И. Ершов Г.С., Касаткин А.А. Изв. вузов. Черн. металлургия, 1978, №4, 14-17.

ДОСЛІДЖЕННЯ МАГНІТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ДЕЯКИХ СПОЛУК  
ТРЕХКОМПОНЕНТНОЇ СИСТЕМИ Gd-Mn-Ge

Стахов Д.А., Вілборцова О.А., Галесникова Н.В.

Київський університет ім. Тараса Шевченка,  
вул. Володимирська, 64, 252017, Київ, Україна

Відомо, що гадоліній, марганець і германій утворюють цілий ряд інтерметалічних сполук, що характеризуються унікальними фізико-хімічними властивостями. Магнітну сприйнятливість потрібних сполук вимірювали за відомою методикою. Сплави готували з електролітичного марганцю /99,96%/, германію /99,9%/, і гадолінію /99,9%/, шляхом електродугового сплавлення відповідної шихти. Відпалювання окремих зразків здійснювалось при 700°C протягом 480 годин, або безпосередньо в камері перед вимірюваннями.

На основі Кюри-Вейсівської температурної залежності магнітної сприйнятливості і відокремлення температурнонезалежної частини  $\chi_K$  за допомогою спеціально розробленої програми були розраховані найважливіші магнітні характеристики сплавів: парамагнітна температура Кюри  $T_p$  і величина ефективного магнітного моменту  $M_{eff}$  на атом марганцю в тій чи іншій сполуці. Отримані дані на ЕОМ приводаєся в таблиці

Номера сплавів	Формула сполуки	Температурний інтервал	Температурний інтервал		Примітка
			$M_{eff}$ Мб	$T_p$ К	
1	GdMn <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub>	до 400	3,6	365	/літ.дані/ литий, відпал. в камері
		300-740	3,9	175	
2	GdMn <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub>	800-1200	4,8	-110	в камері
		1240-1440	3,9	340	
		510-700	3,6	270	
3	GdMn <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub>	740-1220	5,3	-260	відпалений
		1280-1420	3,6	570	
		660-960	2,8	400	
4	GdMn <sub>6</sub> Ge <sub>6</sub>	1070-1230	6,3	-1230	литий, відпал. в камері
		1350-1515	5,7	-1175	
		540-740	4,4	100	
5	Gd <sub>2</sub> MnGe <sub>4</sub>	786-1250	5,4	-260	литий, відпал. в камері
		1410-1560	6,3	-610	

З таблиці видно, що в залежності від температурного інтервалу природа магнітного упорядкування змінюється тричі, а величини  $M_{eff}$  відповідно змінюються, коли марганець знаходиться у вигляді іону Mn<sup>2+</sup>.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ЖИДКОЙ ВАННЕ  
ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ.

В. Л. Найдек, В. А. Перелома, В. П. Лихомъза,  
А. М. Семенцев, О. А. Заложников  
Институт проблем литья АН Украины

В данной работе изучались физико-химические процессы, происходящие в жидкой металлической ванне, образованной воздействием лазерного излучения. Исследования проводились на различных марках сталей: малоуглеродистой низколегированной 20ГМЛ, малоуглеродистой, высоколегированной нержавеющей 12Х18Н9Т и углеродистой высоколегированной быстрорежущей Р6М5. Обработку осуществляли на импульсно-периодической лазерной установке с длиной волны излучения 1,06 мкм в широком диапазоне режимов сфокусированным и расфокусированным лучом. Изучение распределения элементов в зоне оплавления, представляющей собой микрометаллургическую ванну, проводили на микрорентгено-спектральном анализаторе "Салебах".

В результате исследований было обнаружено, что в объеме микрометаллургической ванны протекают процессы переноса вещества, благодаря которым происходит формирование зон макро- и микронеоднородностей. Обработка образцов с различной длительностью импульса лазерного излучения приводит к образованию определенной структуры микрометаллургической ванны. Так, подача высокой интенсивности при малом времени ее воздействия, обеспечивает сублимацию легирующих примесей. Ванна обедняется элементами, температура плавления которых ниже температуры плавления элементов матрицы. При увеличении количества подаваемой энергии и изменении длительности импульса процессы, протекающие в ванне, претерпевают существенные изменения. Наблюдается образование жидкого и твердого тугоплавких легирующих элементов из зоны, прилегающей к ванне.

Наряду с перераспределением элементов в зоне жидкого состояния установлен законность формирования неметаллических включений в ванне, которая определяется неравномерностью их распределения по глубине.

В рамках тепловой модели лазерного нагрева выполнен расчет температурного поля по глубине ванны.



НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛАЗЕРНОГО  
ИЗЛУЧЕНИЯ С РАСПЛАВОМ АЛ 25

I Йдэк В.Л., Марковский Е.А., Лиховша В.П., Бабченко Е.А.  
Институт проблем литья АН Украины

Композиционные материалы на основе алюминия и углерода получают методами порошковой металлургии, которые не обладают гибкостью и экономичностью по сравнению с литейной технологией.

В данной работе исследовалась возможность получения литого композиционного материала на базе алюминиевого поршневого сплава АЛ 25 с применением обработки жидкого металла лазерным излучением. В печи сопротивления в двух тиглях осуществляли нагрев сплава АЛ 25 до температуры  $810^{\circ}\text{C}$ , при которой происходила выдержка расплава в течение 5 мин (температура контролировалась термопарой типа хромель-алюмель), после чего вводили мелкодисперсные частицы углерода (фракция 160 мкм) в количестве 6 % от общей массы металла на поверхность расплава с механическим перемешиванием. Металл в одном из тиглей обрабатывали непрерывным лазерным излучением длиной волны 10,6 мкм в течение 4,5 мин при плотности мощности  $10^9$  Вт/см<sup>2</sup>. Охлаждение расплава производили на воздухе. Металлографические исследования проводили на темплетях, вырезанных из слитков. Анализ структуры полученного металла показал, что в образцах без лазерной обработки присутствуют две ярко выраженные зоны расплава: зона химического взаимодействия с углеродом и зона, где химического взаимодействия не происходит. Первая зона расположена в верхней части слитка и составляет  $3/4$  объема образца. В этой зоне наблюдается выделение крупных остроугольных включений кремния в результате возможного протекания реакции образования карбида алюминия  $\text{Al}_4\text{C}_3$  в основной фазе. Роль углерода в процессе выделения кремния подтверждается наличием в центре большинства кремниевых кристаллов темных включений. При этом количество эвтектики резко сокращается, происходит ее укрупнение, изменяется процентное соотношение фаз. В центре слитка формируется зона крупной и мелкой газовой пористости. Лазерная обработка расплава АЛ-25 без ввода частиц углерода при температурах выше  $700^{\circ}\text{C}$  приводит к растворению вторичного кремния и значительному уменьшению эвтектики. Добавка углерода при температурах  $800\pm 10^{\circ}\text{C}$  резко изменяет структуру сплава.



К ВОПРОСУ О ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКЕ  
СПЛАВА СИСТЕМЫ Nd-Fe-B.

В.Л.Найдек, В.П.Лиховца, О.А.Заложников, Н.И.Скрипка, Л.М.Басенко  
Институт проблем литья АН Украины

Степень развития ликвационных процессов в расплаве определяется содержанием легирующих примесей и теплофизическими условиями нагрева и охлаждения. Целью работы является установление основных закономерностей процесса структурных превращений в системе Nd-Fe-B в зоне лазерного воздействия.

Эксперимент проводился на литом сплаве Nd-Fe-B в тигле и на подложке по следующей схеме. На образцы действовали не прерывным лазерным излучением с длиной волны 10,6 мкм при мощности потока  $10^5$  Вт/см<sup>2</sup>. Продолжительность обработки - 30-40 секунд. Лазерная обработка проводилась в атмосфере аргона, который подавался одновременно и по оси лазерного воздействия и вдоль поверхности образцов. Структурный анализ проводили при помощи оптического микроскопа и микрорентгеноструктурного анализатора "Самеса".

Основу структуры литого сплава Nd-Fe-B составляет фаза в виде крупных вытянутых зерен правильной геометрической формы состава Nd<sub>23</sub>Fe<sub>7</sub>B<sub>2</sub> и фаза, заполняющая межзеренное пространство, состава Nd<sub>7</sub>Fe<sub>13</sub>B<sub>2</sub>. Условия охлаждения, при которых осуществляется лазерная обработка, вносят существенное изменение в структурообразование системы. Установлено, что лазерное воздействие инициирует процессы ликвации и сублимации неодима. Скорость этих процессов зависит от скорости охлаждения. Максимальная ликвация неодима происходит при переплаве образца в тигле.

На базе математической модели лазерной обработки двухслойного материала смоделировано температурное поле лазерного воздействия и рассчитаны скорости нагрева и охлаждения обоих слоев.

Исследования показали, что воздействуя высококонцентрированными источниками энергии и регулируя скорость нагрева и охлаждения расплава, можно управлять структурообразованием системы Nd-Fe-B.

УДК 669.018.6-154

### ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕЙ ОБРАБОТКИ НА КИНЕМАТИЧЕСКУЮ ВЯЗКОСТЬ И НЕОДНОРОДНОСТЬ СТАЛИ

Униговский Я.Б., Глике Т.Н., Шешуков О.Ю., И.И.  
АН Украины

Методом крутильных колебаний изучили кинематическую вязкость (V) углеродистых и низколегированных сталей для отливок и слитков, обработанных в 10- и 300-т ковшах азотом, аргоном и порошкособразными отсевами лигатуры  $\text{FeSiMg7}$  (40 % Si ; 7-9 % Mg , ост. Fe). В 10-т ковшах металл продували после выпуска в течение 1,5-3 мин азотом, аргоном или порошками, в 300-т ковшах об азотку азотом производили во время выпуска в течение 7-12 мин до появления шлака.

Внешняя обработка сталей 3 сп, 20Г2АФс, 45ФД и др. путем инжекции газов и реагентов способствует значительному снижению гист резиса вязкости, что свидетельствует об уменьшении микронеоднородности рафинированных расплавов.

Как правило, стали для слитков имели положительный гистерезис, а для литейных сталей характерен отрицательный гистерезис, что объясняется, вероятно, влиянием кремния, массовая доля которого в стали для отливок на 0,2-0,4 % выше, чем для слитков.

После обработки стали аргоном наблюдалось существенное расширение интервалов метастабильности (степени переохлаждения  $\Delta T$ ), определяемой по политермам декремента затухания колебаний тигля как разность температур начала плавления образца при нагреве и конца кристаллизации при охлаждении.

Так, например, величины  $\Delta T$  возросли при обработке стали 45ФД аргоном с 1 до 53К в одном опыте и с 0 до 37К - в другом. В общем случае,  $\Delta T$  зависит от многих факторов, в частности, от параметров получения стали, степени перегрева при определении вязкости образцов, скорости охлаждения металла в пробнике или форме.

Снижение микронеоднородности стали в результате внешней обработки способствует повышению пластических свойств и ударной вязкости металла.

## СТРУКТУРНІ ДОСЛІДЖЕННЯ РІДКОЇ СІРКИ І ФІЗИЧНІ ОСНОВИ МОДИФІКАЦІЇ ЇЇ ВЛАСТИВОСТЕЙ

Клим М.М., Мудрий С.І., Шерун В.М.

Львівський університет, вул.Ломоносова, 6  
290005, Львів, Україна

Рентгенографічним методом досліджена структура ближнього порядку рідкої сірки в інтервалі температур 393+ 473 К. X раптер кривої розсіяння вказує на мікронеоднорідну будову рідкої сірки в межах ближнього порядку. Ступінь мікронеоднорідності із збільшенням температури дещо зменшується і при температурі 473 К в рідкій сірці домінують фрагменти  $\mu$  - і  $\omega$  - модифікації.

Формаксимум на  $K\alpha_1$  при  $S_1 = 1,16 \text{ \AA}^{-1}$  відповідає чотвертій координаційній сфері з  $r_4 = 4,46 \text{ \AA}$  структурної одиниці  $S_0$ . Його інтенсивність дає підстави вважати, що він формується також міжмолекулярними дифрагованими променями кільцевих комплексів  $S_8$ . Значне зменшення інтенсивності формаксимуму в області 433+ 453 К зумовлене значним руйнуванням міжмолекулярного ближнього порядку, а також частини міжатомних зв'язків в кільцевих молекулах. В результаті формуються більш довгі ланцюгові структурні елементи.

Таким чином, рідка сірка є молекулярноатомною рідиною, структура якої і співвідношення між її основними структурними одиницями залежать від температури, тиску, термочасових параметрів і різних домішок. При модифікуючому впливі на властивості рідкої сірки важливо строго зафіксувати найбільш оптимальний структурний стан розплаву, який би корелював із будовою міжчастинковою взаємодії модифікатора-розчинника.

Так добавки дициклопентадієна збільшують орієнтаційний і топологічний ближній порядок у розподілі довгих молекулярних ланцюгів рідкої сірки. Координаційне число зменшується у порівнянні із значенням  $K\alpha_1$  чистої сірки. Це свідчить про деяку тенденцію до стабілізації кільцевих структурних агрегатів. При температурі 433 К площа під першим максимумом ФРРА є найменшою, а найбільш міжатомна відстань не змінюється. Можна вважати, що молекули дициклопентадієна зв'язують вільні кінці кільцевих комплексів сірки і утворюють нові стійкі структурні угруповання.

## СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ЗБАГАЧЕНИХ ОЛОВОМ РОЗПЛАВІВ З 3d-ПЕРЕХІДНИМИ МЕТАЛАМИ

Комарницький М.С., Мудрий С.І., Клим М.М., Гальчак В.П.

Львівський університет  
вул. Ломоносова, 8, 290005, Львів, Україна

З точки зору індивідуальних фізичних характеристик олово і залізо в нікелю та кобальту значно відрізняються. Ця відмінність проявляється в рідкому стані - як на структурі ближнього порядку, так і на багатьох властивостях. Зокрема, значно меншим, порівняно з 3d-перехідними металами, є координаційне число олова. Виходячи з цього, а також приймаючи до уваги відхилення концентраційних залежностей ряду фізико-хімічних характеристик від ідеальності, можна очікувати, що у рідкому стані ближній порядок матиме значне відхилення від ідеальної жорсткокулонової структури. Така можливість випливає із діаграм стаю досліджуваних систем, на яких присутні різні фазові поля: починаючи з двох рідин, що не змішуються і закінчуючи стійкими хімічними сполуками.

Виходячи з результатів проведених нами досліджень [1] ми продовжили систематичне вивчення розплавів, концентрація яких близька до чистого олова. При цьому ставилася мета дослідити як впливають 3d-перехідні метали на структурний стан розплавленого олова, а також чи тенденція до комплексоутворення, яка має місце при інших концентраціях, проявляється на характері ближнього порядку. З огляду на це, зручним експериментальним критерієм такого дослідження, крім основних структурних параметрів, є побічні максимуми рідкого олова. Встановлено, що має місце його трансформація, а температурна залежність не є такою, як у чистого олова. Це можна пов'язати з більш інтенсивним руйнуванням залишкових ковалентних зв'язків, що стимулюється присутністю атомів заліза, нікелю чи кобальта.

### Л і т е р а т у р а

1. Мудрий С.І., Комарницький М.С., Гальчак В.П. Химическое упорядочение в жидких сплавах системы Fe-Sn. Расплавы, 1991, №1, стр.34-87.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННЫХ  
ПАРОВ И ПЛОТНОСТИ ЖИДКОСТИ СПЛАВА Rb-Cs

В. В. РОЩУКИН, Н. А. ПОКРАСИН, А. И. ЧЕРНОВ

Институт металлургии им. А. А. Байкалова РАН, Москва, Россия

Возможность использования щелочных металлов и их сплавов в различных областях науки и техники привело к необходимости дальнейшего исследования теплофизических свойств, и, в частности, давления насыщенных паров и плотности жидкой фазы в широких диапазонах температур и давлений.

В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования давления насыщенных паров и плотности жидкости сплава Rb-Cs (72,39 масс. % Rb + 27,61 масс. % Cs). Сплав приготавливался непосредственно перед экспериментом весовым методом под вакуумом. Погрешность определения состава при этом не превышала  $5 \cdot 10^{-2}$  масс. %. Для исследования давления насыщенных паров был использован статический метод с вынесением мембраны в "холодную" зону, который позволяет получать опытные данные с погрешностью не хуже 1%. Тепловое расширение и плотность измеряли методом пикнметра и дифференциального гидростатического взвешивания. Погрешность измерения плотности не превышала 0,3%.

С помощью метода наименьших квадратов получены аппроксимирующие уравнения. Отклонение опытных данных от аппроксимирующих уравнения не превышает для плотности жидкости 0,2% и для давления насыщенных паров 0,6%.

Проведенное сравнение опытных данных с расчетными по правилу аддитивности для плотности и по закону Рауля для давления насыщения показало заметное расхождение, связанное, по-видимому, с характером образования указанного сплава.



ОСОБЛИВОСТІ ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ У ДВОХФАЗНІЙ  
РІДКО-ТВЕРДІЙ ОБЛАСТІ І ДІАГРАМА СТАНУ СИСТЕМИ *Al-Si*

Кушова В.З., Узлов К.І., Криммель А.Г., Герасименко В.П.,  
Ковальчук М.Г

Дніпропетровський металургійний Інститут  
пр.Гагаріна, 4, 320635, Дніпропетровськ, Україна

В попередніх роботах авторами дослідження встановлено немонотоний характер температурних залежностей електрифізичних, механічних, термодинамічних, об'ємних властивостей напівпровідникового *Si*. Відхилення від лінійної залежності описаних властивостей спостерігається практично в одних і тих же інтервалах температур. За допомогою високотемпературного, диференціального термічного і калориметричного аналізів встановлені фазові перетворення в напівпровідниковому кремнії, що ведуть до утворення високотемпературних фаз з ґратівкою, що відрізняється від алмазної. Були ідентифіковані типи ґратівки. Визначені параметри високотемпературних фаз.

Враховуючи поліморфізм кремнію в роботі гартувально-мікроструктурним, диференціальним термічним, ксальним рентгено-спектральним аналізами вивчені фазові перетворення в інтервалі ліквідус-солідус в заевтектичній області системи *Al-Si*. Визначені температурно-концентраційні інтервали фазових перетворень, які ідентифіковані як метатектичне ( $\sim 900^{\circ}\text{C}$ ) і перитектичне ( $\sim 760^{\circ}\text{C}$ ).

На підставі вище згаданих результатів запропоновано невідомо важку діаграму стану системи *Al-Si*, що враховує поліморфізм кремнію і фазові перетворення в рідко-твердій області.

Діаграма була використана для розробки механізму модифікування силумінів, засобів термообробки сплавів *Al-Si* в твердому та рідкому стані.



## НЕЙТРОННІ ДОСЛІДЖЕННЯ САМОДИFUЗІЇ МОЛЕКУЛ СПИРТУ У СПИРТОВИХ РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Булавін Л. А., Вербінська Г. Н.

Київський університет, пр. Глушкова 6,  
252027, Київ, Україна

Методом квазіпружного розсіяння повільних нейтронів досліджені коефіцієнти самодифузії молекул спирту у деяких спиртових розчинах електролітів. Одержані експериментальні залежності розширення квазіпружного піка  $\Delta E$  від квадрату переданного хвильового фактору  $K^2$  для розчинів LiCl і CsCl у метиловому та етиловому спиртах. Базаючи на ісрахті часових масштабів молекулярних рухів, було проведено виділення од часткового  $D_0$  та колективного  $D_K$  внесків в коефіцієнт самодифузії  $D$  молекул спирту, які формуються на малих та великих часах спостереження, відповідно.  $D = D_0 + D_K$ .

В результаті проведеного нейтронного експерименту встановлено, що для досліджених спиртів колективний внесок в коефіцієнт самодифузії молекул спирту при кімнатних температурах наближається до нуля. Розчинення іонів у спиртї приводить до зростання колективного внеску в коефіцієнт самодифузії, в той час як повний коефіцієнт самодифузії зменшується. Досліджено вплив концентрації та заряду іонів на величину колективного та одночасткового внесків в коефіцієнт самодифузії молекул спирту. Показано, що із зростанням концентрації LiCl і CsCl в спиртї одночастковий внесок в коефіцієнт самодифузії зменшується і при концентраціях  $C > 2$  моль/л наближається до нуля. При великих концентраціях іонів у спиртї експериментальні дані повністю відповідають моделі неперервної дифузії і молекули спирту приймають участь тільки в колективному механізмі дифузії.

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ОКСИДНО-ФТОРИДНИХ  
ФЛЮСІВ В РІДКОМУ СТАНІ.

Сокольський В. Е., Казіміров В. П., Шовський В. А.  
Кузьменко В. Г., Галініч В. І., Токарев В. С.

Київський університет ім. Тараса Шевченка,  
вул. Володимирська, 64, 252017, Київ, Україна

Інститут електроварювання ім. С. О. Патона,  
вул. Горького 69, 252075, Київ, Україна

Методом дифракції рентгенівських променів досліджено декілька зварювальних флюсів в рідкому стані, що відносяться до багатокомпонентних оксидно-фторидних систем. Зрозуміло, що виділення парціальних вкладів компонентів з таких системах значно ускладнено, але в деяких випадках можна уважальнити вплив окремих груп компонентів на структуру та характер взаємодії в шлакових розтовах.

На кривих радіального розподілу атомів (КРРА) всіх досліджених флюсів чітко виділяються перші два максимуми, які відповідають найближчим міжатомним відстаням (метал-аніон) в оксидах і фторидах. Як свідчить проведений аналіз, перший максимум відповідає сумі внесків катіон - кисень, де катіон характеризується великою силою поля, високою валентністю, малим іонним радіусом і, відповідно, значною спорідненістю до кисню. Другий максимум відповідає сумі внесків катіон-аніон (кисень чи фтор), де катіон має малу силу поля, низьку валентність, значний іонний радіус та невелику спорідненість до аніону. Таким чином, перший максимум обумовлений внеском кислих оксидів ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і т. д.), а другий - основних ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  і т. д.). Це дає можливість розраховувати в КРРА деякі властивості зварювальних флюсів та їх температурну залежність при наявності даних для різних температур. Так, для всіх досліджених флюсів була оцінена основність та знайдено, що вона змінюється з температурою в системах, де багато оксиду алюмінію або оксидів Zr-перехідних металів. В деяких випадках можна обчислити частку катіонів певного сорту, які дають кислий або основний вигляд. Такими катіонами в зварювальних флюсах можуть бути іони заліза, марганцю, титану і інших в різному ступені окислення. Запропонований підхід дає можливість визначити координаційний стан іону алюмінію в рідких флюсах.

СТРУКТУРА ТА ВЛАСИВОСТІ ДЕЯКИХ НЕВПОРЯДКОВАНИХ СИСТЕМ  
ПО ДАНИХ РЕНТГЕНОГРАФІЇ ТА НЕЙТРОННОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

А.К.Дорош

/Київський політехнічний інститут/

Розглядається вклад Я. Дутчака та створеної ним школи в теорію та експеримент сучасних дифракційних методів дослідження неупорядкованих систем.

Виведені результати: 1/ новітніх розробок по покращенню інформативності та прецизійності методів рентгеноструктурного аналізу; 2/ дослідженню будови та структурно-чутливих характеристик деяких водних і неводних розчинів 1-2; 2-1; 3-1 електролітів. Представлені параметри ближнього оточення в них, моделі дифузійно-усередненої структури; експериментально визначені параметри структури цих речовин по малкутовому розсіюванню та тепловому дифузному газовому розсіюванню. Структурні параметри та моделі співставляються з результатами одержаними для цих систем геологічними та ультразвуковими методами, оптичної кореляційної спектроскопії та методів їх машинного моделювання.

ОСОБЛИВОСТІ МЕТАЛ - НЕМЕТАЛ ПЕРЕХОДУ У НЕВПОРЯДКОВАНИХ  
МЕТАЛ-ДІЕЛЕКТРИЧНИХ СИСТЕМАХ.

Могилський О.А., Спасова М.О.

(Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І.Веркіна  
АН України, м.Харків, пр. Леніна, 47).

Представлено результати дослідження поведінки критичних індексів провідності близько метал - неметал переходу (МНП) у неорядкованих неупорядкованих метал-діелектричних системах. Такі системи приготувалися сумісною конденсацією металу (Na) та діелектрика (аміаку, формамід) на підкладку, яка охолоджувалася рідким гелієм. В одному процесі конденсації відразу здобувалося п'ятнадцять зразків, в яких плавно змінювалась концентрація компонентів.

В системі натрій - формамід механізм МНП зумовлюється спільним впливом і калізаційних і перколяційних ефектів. Особливістю МНП в цій системі - кросовер перколяція - локалізація, який виявляється у зміні критичного індексу провідності поблизу МНП. З ростом концентрації діелектричної фази локалізаційна кореляційна довжина стає більше ніж перколяційна кореляційна довжина, при цьому критичний індекс провідності змінюється і стає рівним 1, тоді як у перколяційному випадку він дорівнював 2. Після відпалу просторовий розподіл неоднорідностей системи значно зростає і практично в усій області МНП спостерігається перколяційний режим провідності.

Система натрій - аміак відрізняється від попередньої поперше тим, що навіть при температурі рідкого гелію натрій час-час дисоціює з утворенням "захоплених" електронів. Можливо, саме ці електронні стани спричиняють незвичайну поведінку критичних індексів провідності, яка зперше спостерігалася у наших експериментах. В зразках відразу після конденсації індекс провідності має надзвичайно велике значення близьке трьох. При відпалі він плавно зменшується до двох, що характерно для метал-діелектричних систем з великомасштабними просторовими флуктуаціями потенціалу.

### ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ЛЕД-ВОДА ПРИ НОРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Василиади А.В.

Кубанский госагроуниверситет, ст. Калинин, 13, 350044,  
Краснодар, Россия.

Фазовый переход лед-вода при  $0^{\circ}\text{C}$  и нормальном атмосферном давлении характеризуется энтропией плавления  $\Delta S$ . Величина  $\Delta S$  может быть определена по Вильсону:

$$\Delta S = R \cdot \ln \frac{W_{\text{ж}}}{W_{\text{т}}} \quad (1)$$

В (1)  $R = 1,987 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{C} \cdot \text{K}}$  - универсальная газовая постоянная; задача состоит в том, чтобы, исходя из экспериментальных данных о структуре воды как двухструктурной жидкости, определить термодинамическую вероятность ее состояния  $W_{\text{ж}}$  при  $0^{\circ}\text{C}$ . Нами замечено, что  $W_{\text{ж}} = N_{\text{ж}} \cdot U_{\text{ж}}$ . Согласно эксперименту объем элемента структуры воды составляет  $U_{\text{ж}} = 239,0 \text{ \AA}^3$  и в нем содержится  $N_{\text{ж}} = 8$  молекул воды. Термодинамическая вероятность, характеризующая воду в твердом состоянии  $W_{\text{т}} = N_{\text{т}} \cdot U_{\text{т}}$ , определится, если использовать данные Паундера:  $U_{\text{т}} = 65,27 \text{ \AA}^3$  - объем элементарной ячейки льда;  $N_{\text{т}} = 2$  - в ячейке содержится 2 молекулы воды.

Таким образом выражение (1) принимает вид:

$$\Delta S = R \cdot \ln \frac{N_{\text{ж}} \cdot U_{\text{ж}}}{N_{\text{т}} \cdot U_{\text{т}}} \quad (2)$$

В соответствии с (2) энтропия плавления льда ( $0^{\circ}\text{C}$ ) будет:

$$\Delta S = 1,987 \ln \frac{8 \cdot 239}{2 \cdot 65,27} = 5,33 \left( \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{K}} \right)$$

Эксперимент дает значение 5,26. Если применить (2) к жидким металлам, то необходимо учесть электронную составляющую энтропии плавления.

РОЗШИРЕНІЙ СКЕЛІНГ ДЛЯ ПАРАМЕТРУ ПОРЯДКА СПІВІСНУЮЧИХ  
ФАЗ БЕНЗЕНУ ВІД ПОТРІЙНОЇ ТОЧКИ ДО КРИТИЧНОЇ

Шиманська О.Т., Шиманський Ю.І.

Київський університет ім.Тараса Шевченка  
252127, Київ, р.Глушкова 6, Україна

Експериментальні дані по поводженню густини співіснуючих рідини та пари бензолу в широкому околі критичної точки, отримані нами раніше шляхом вимірювання гравітаційного ефекту, були супротивні з літературними даними, що починають ся від потрійної точки, з метою знаходження єдиного рівняння для температурної залежності параметру порядку  $(\rho_r - \rho_n)/2\rho_{кр} = f(\tau)$  в усій області співіснування (газ рідина-пара). Вивчено питання апроксимації даних рівнянням, що випливає з масштабної теорії. Проведено статистичний аналіз температурних залежностей ефективних значень  $\beta^{ef}$  граничного поводження масштабних функцій. Застосовані критерії мінімальних значень  $\chi^2$  та залишкової суми кватратів для різних інтервалів апроксимації регресивними рівняннями. Уточнено значення критичних параметрів  $T_{кр}$  та  $\rho_{кр}$ . В результаті було знайдено числове значення критичного індексу для кривої співіснування бензолу, яке виявилось рівним  $\beta = 0,351 \pm 0,002$ . Це значення  $\beta$  відповідає розрахованому теоретично в моделі Ізінга  $1/0,325... 0,327$  для систем з короткодійним притяганням, до яких звичайно відносять рідини. Оскільки за допомогою теоретичного критерію Ліндсбурга-Левчука важко оцінити не тільки область справедливості граничних законів, а і весь околі критичної точки, де повинна виправдовуватись розширена масштабна теорія, була проведена апроксимація кривої співіснування з розширенням температурного інтервалу.

Встановлено, що у випадку бензолу симетризовану криву співіснування у всій температурній області співіснування рідини та пари можна адекватно описати розширеним масштабним рівнянням з двома поправочними коефіцієнтами, що враховують неасимптотичне поводження реальної рідини. Вперше знайдені значення показників степенів та амплітуд членів такого рівняння. Проаналізовано відповідність цих значень теоретичним передбаченням.



ПРО МЕХАНІЗМИ НЕРІВНОВАЖНИХ ПРОЦЕСІВ  
РЯДУ РІДКИХ ВУГЛЕВОДНЕВИХ СПОЛУК

Сперкач В.С., Руденко О.Г., Гаркуша Л.М., Чолпан П.П.  
Київський університет, просп. ака. Глушкова, 6,  
25212 Київ, Україна

В доповіді викладено результати дослідження механізмів нерівноважних процесів в ряду рідких вуглеводневих сполук  $n$ -алканів, є ома-тичних сполуки/.

Відмічено, що існуючі уявлення про акустичну спектроскопію рідин не завжди допускають однозначне пояснення результатів експерименту. Це пов'язано з тим, що акустичні дослідження в рідинах були виконані або в вузькому діапазоні частот і широкому інтервалі температур, або в широкому діапазоні частот і вузькому інтервалі температур. Враховуючи ці обставини, нами виконано дослідження акустичних властивостей ряду рідких вуглеводневих сполук в діапазоні частот від 5 до 5000 МГц і інтервалі температур від точки плавлення до 373К. Показано, що в більшості випадків описати кінетичні параметри досліджених об'єктів на основі загальновідомих механізмів неможливо. При аналізі температурних залежностей поглинання звуку і часу релаксації для різних розчинів виявлено три їх види і вивчено, що кожний вид відповідає певному механізму релаксації.

Розраховано термодинамічні і кінетичні параметри процесів релаксації, що мають місце в досліджених вуглеводневих сполуках.

Експериментально встановлено, що зі збільшенням кількості атомів вуглецю в молекулі  $n$ -алкана відсувається перерозподіл вкладів поворотної-ізомерної і структурної релаксації в загальне поглинання; для довголанцюгових  $n$ -алканів спостерігається перевищення вкладу структурної релаксації над поворотної-ізомерною.

Запропоновано метод дослідження будови рідин шляхом вивчення температурної залежності часу релаксації, який дає можливість виявляти особливості будови рідини і механізми теплового руху її частинок в області існування рідкого стану, а також зрозуміти фізичну природу нерівноважних процесів, що мають місце в рідині.

## ДОСЛІДЖЕННЯ СПЕКТРІВ ТЕПЛООВОГО РОЗСІЙВАННЯ СВІТЛА В РІДКИХ СИСТЕМАХ

Бурмістров О.М., Гуца Т.О., Сперкач В.С.

Кіровоградське вище льотне училище цивільної авіації,  
вул.Добровольського 1А, 316005, м.Кіровоград, Україна.

Як відомо, в спектрі молекулярного розсіювання світла в рідких (редовицях спостерігається триплет: дві компоненти Манделштама-Бріллшена (КМБ) і центральна компонента. КМБ появляється в результаті розсіювання світла на адіабатних флуктуаціях густини, центральна компонента є результатом розсіювання світла на ізобарних флуктуаціях густини. Вимірюючи в дослідах розташування триплету, його напівширину, можна отримати інформацію про поглинання та швидкість поширення гіперзвуку в досліджуваному об'єкті.

Звичайно, виміри КМБ в рідинах проводились в надто вузькому інтервалі температур і при кутах розсіювання  $\theta = 90^\circ$ , що обмежувало можливості цього методу.

Нами виготовлено оптичний спектрометр Манделштама-Бріллшена із наступними експериментальними характеристиками і особливостями:

- автоматичне термостатування об'єктів в оптичному термостаті в інтервалі температур від  $20^\circ\text{C}$  до  $250^\circ\text{C}$  ( $\Delta t \leq 0.5^\circ\text{C}$ );
- оригінальна система вводу лазерного променя в кванту під різними кутами розсіювання  $\theta$  від  $18^\circ$  до  $162^\circ$ ;
- оригінальна конструкція інтерферометра Фабрі-Перо з достатньо високою ( $0.002 \text{ см}^{-1}$ ) спектральною дозволяючою спроможністю;
- п'єзоелектричне сканування інтерферометра Фабрі-Перо;
- автоматичний режим запису та аналізу спектрів МБР з допомогою створеного на основі ЕОМ вимірально-обчислювального комплексу.

Проведені контрольні вимірювання показали, що виготовлений спектрометр Манделштама-Бріллшена забезпечує вимірювання швидкості поширення гіперзвуку з похибкою  $\xi(\nu_r) \approx (0.1 \pm 0.5)\%$ , а коефіцієнта поглинання - з похибкою  $\xi(\alpha_r) \approx (5 \pm 10)\%$ .

ВПЛИВ ТИСКУ НА НАДЛИТКОВІ ФІЗИЧНІ  
ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ ВУГЛЕВОДНІВ

І.І. Адамченко, Л.П. Самогаченко

Київський університет імені Тараса Шевченка  
пр. Глушкова 6, фізичний факультет, 252127, Київ, Україна

В доповіді приводяться результати вивчення впливу мікро- та макропараметрів на термодинамічні та надлишкові властивості подвійних та трохіх розчинів вуглеводнів на базі рекомендованого рівняння стану:

Вивчалися густина та швидкість поширення ультразвуку у взаємних розчинах n-парафінів, розчинах c-гексану з n-парафіни, толуол + n-парафіни в інтервалі тиску  $P$  - 2500 ат. та температур 20 - 140 С.

Показано, що характер концентраційної залежності термодинамічних властивостей розчинів залежить від особливостей молекулярної будови компонентів, а також від співвідношення у розмірах молекул та енергіях взаємодії молекул компонентів. При цьому, різниця у розмірах та енергії взаємодії молекул компонентів впливає на розмір кривизни концентраційної залежності, на величину надлишкових функцій ( $V^E$ ,  $\Delta H^E$ ,  $\Delta S^E$ ). Збільшення тиску зменшує кривизну концентраційної залежності цих властивостей.

Різниця молекулярної будови проявляється у знаку цієї кривизни.

Особливості концентраційної залежності т/д властивостей вивчених розчинів корелюють з особливостями аналогічної залежності сталої В рівняння стану Тейта.

В доповіді обговорюється питання про характер відхилення порадінки вивчених розчинів від ідеальних та вплив тиску на ці відхилення.

САМОДИФУЗИЯ АТОМІВ ВОДНЮ В ЕНАНТГІДРОКСАМАТАХ  
НІКЕЛЮ, МІДІ, ЦИРКОНІЮ І НЕОДИМУМиронюк Г. І., Тернова Т. В.,<sup>Х</sup>Слісенко В. І.,  
<sup>Х</sup>Іваницький П. Г.,<sup>Х</sup>Василькевич О. А.ІЗНХ АН України, пр. Паладіна, 32/34, 252142, Київ-142, Україна  
<sup>Х</sup>ІЯД АН України

Методами непружного і квазіпружного розсіювання повільних нейтронів досліджені комплекси  $Ni$ ,  $Cu$ ,  $Zr$  і  $Nd$  з енантгідроксамовою кислотою. Ці сполуки являють певний інтерес для аналітичних цілей, оскільки гідроксаматові кислоти широко відомі як специфічні реагенти. Крім цього, атом водню при азоті гідроксамових кислот має високу рухливість і здатний в ряді випадків заміщатися на іон металу, що, в свою чергу, може служити причиною специфічної взаємодії з металами.

Отримано і проаналізовано узагальнені спектри частот цих сполук. Виявлено інтенсивні піки в районі  $\epsilon_1 = 87$  меВ і  $\epsilon_2 = 123$  меВ, які ідентифіковані як локальні коливання атомів водню при азоті гідроксамової кислоти.

В рамках моделі Стюарті-Сюландера, використовуючи квазіпружну частину спектру розсіяних нейтронів, отримано коефіцієнти самодіфузії  $D$ , часи життя коливного стану  $\tau_0$  і величини скачків  $\lambda$  атомів водню при азоті гідроксамової кислоти (див. табл.).

Комплекси	$Ni[L]_2$	$Cu[L]_2$	$Zr[L]_4$	$Nd[L]_4$
$D$ , $10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$	1,77	1,67	1,52	1,36
$\tau_0$ , $10^{-12} \text{ с}$	4,39	4,61	5,1	5,49
$\lambda$ , $\text{Å}$	0,68	0,68	0,68	0,67

Отримані із експериментів по розсіянню повільних нейтронів дані свідчать про те, що метал відносно сильно зв'язаний з органічними лігандами і з збільшенням маси металу в комплексі відбувається зміцнення зв'язку водню з атомом гідроксамової кислоти, тобто з цим комплексом.

## СТРУКТУРА ТА ЯВИЩА ПЕРЕНЕСЕННЯ МАС В ДИСПЕРСНИХ КОНДЕНСАТАХ СІРКИ

Набока М.М.

Харківський політехнічний Інститут, вул. Фрунзе, 21  
310002, Харків, Україна

Вакуумні конденсати сірки на діелектричних підкладках при температурі  $\sim 30^\circ \text{C}$  являють собою двовимірну колоїдну систему, кд доводять типом якої є відокремлені краплини переохолодженої ( $\Delta T = 100\text{K}$ ) рідкої сірки, що розташовані одна від іншої на відстані  $\delta$ , сумірних з діаметром краплин ( $\delta$ ). Такі конденсати знаходяться в нерівноважних термодинамічних умовах, тому в них спостерігається інтенсивне переміщення мас шляхом поверхневої дифузії молекул сірки та коалесценції краплин. Спрямований потік молекул сірки припиняється, коли конденсат стає монодисперсним внаслідок перерозподілу мас між краплинами або повністю кристалізується. Монодисперсні краплини  $\delta > 30$  мкм залишаються в рідкому переохолодженому стані досить тривалий (більше року) час. При кристалізації краплин поблизу їх формуються пластинчасті та нитковидні монокристали. В залежності від швидкості кристалізації краплини можуть перетворюватись в монокристали або полікристалічні утворення, що мають форму диска чи кільця внаслідок перенесення маси сірки від центру краплини-сегмента до її периферії.

Кут змочування ( $\theta$ ) краплин залежить від субструктури іц-нальної поверхні монокристала-підкладки, на якій  $\theta$  може змінюватись на десятки градусів. На скляній підкладці  $\theta$  має постійне значення, не залежно від  $\delta$ .

Швидкість випарювання полідисперсних краплин, що знаходяться в зоні дії спрямованого потоку молекул сірки в площині конденсату, експоненціально зростає з часом. За 150 годин границя дифузійного фронту переміщується на десятки мікрометрів.

Досліджена динаміка перенесення маси сірки з врахуванням переміщення дифузійного фронту в площині конденсату. Визначена енергія активної процесу поверхневої дифузії молекул сірки  $S_8$  ( $\Delta G_s \approx 0,5$  еВ) та коефіцієнт дифузії ( $D_s \approx 10^{-11}$  г.см $^{-2}$ .с $^{-1}$ ).



САМОДИFUЗІЯ МОЛЕКУЛ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ТРИТОНУ X-100  
ПІСЛЯ КОНТАКТУ З ГРАФІТОВАНОЮ САЖОЮ

Слісєнко В.І.,<sup>X</sup>Булавін Л.А.,<sup>XX</sup>Кармазіна Т.В.,  
<sup>XX</sup>Клименко Н.А., Іваницький П.Г.,<sup>X</sup>Миронюк А.Г.

ІАД АН України, пр. Науки, 47, 252026, Київ-28, Україна,  
<sup>X</sup>Київський університет ім. Т. Шевченка, <sup>XX</sup>ІНХХВАН України

В експериментах по квазіпружному розсіюванню повільних нейтронів досліджувались водні розчини тритону X-100 /ТХ/ з концентраціями 0,25 і 1,0 КММ, які одержані із більш високих концентрацій шляхом адсорбції частини молекул тритону X-100 на гідрофобному сорбенті графітові олі сажі /іС/, і також концентрації, але одержані шляхом розчинення ТХ у воді, яка була в контакті з ГС.

Одержані результати виявились незалежними від того, що знаходилось в контакті з ГС - розчин /хх- таблиці/ чи вода /ххх/, проте відрізнялись від результатів для розчинів, які не знаходились в контакті з ГС. Ця відмінність полягає в перерозподілі вкладів лагранжових  $\langle D \rangle$  /і френкелівських  $\langle D \rangle$ / частинок в коефіцієнт самодифузії  $D$  /див.табл./ . Для розчинів, які були в контакті з ГС роль лагранжових частинок значно менша, з ростом концентрації прямує до нуля, а час життя  $\tau_c$  в "осідлом" стані збільшується. Цей факт на перший погляд здається парадоксальним, так як диспергування тонкодисперсної сажі, яка присутня в розчині, під впливом ПАР спричиняє з появи в системі крупних частинок колоїдних і субколоїдних розмірів, гідрофільних внаслідок стабілізації їх адсорбованими слоями ПАР. На нашу думку, частинки, що утворюються, займають місце можливої трансляції кластерів в воді, що приводить до різкого зменшення колективного вкладу і, очевидно, може бути причиною з причин седиментаційної стійкості системи.

:Концентрація р-ну:	0,25 КММ			1,0 КММ		
:Спосіб одержання :	х	хх	ххх	х	хх	ххх
: $D$ , $10^{-5}$	1,8	1,8	1,8	2,03	2,05	2,05
: $D_A$ , $см^2 с^{-1}$	0,68	0,21	0,21	0,69	0,08	0,08
: $D_p$ , $см^2 с^{-1}$	1,12	1,59	1,59	1,34	1,07	1,97
: $\tau_c$ , $10^{-12} с$	2,0	1,6	1,6	1,9	2,1	2,1



ВИЗНАЧЕННЯ ТОВЩИНИ АДШАРУ, УТВОРЕННОГО ПРИ ПОГЛИНАННІ ПАР  
ІЗ РОЗЧИНІВ З КРИТИЧНОЮ КОНЦЕНТРАЦІЄЮ МІЦЕЛОУТВОРЕННЯ ЗА  
МЕТОДОМ МКРР

Миценко М.І., Кармазіна Т.В.<sup>\*</sup>, Клименко Ч.А.<sup>\*</sup>, Гамера А.Б.<sup>\*</sup>, Тівненко О.М.<sup>†</sup>  
Інст. ут. біоорганічної хімії та нафтохімії АН У.раїни,  
Інститут колоїдної хімії та хімії води АН України <sup>‡</sup>

Для інтерпретації даних про стан системи водний розчин поверхнево-активної речовини /ПАР/-тверд і сорбент і критичних явищ, що відбуваються при досягненні критичної концентрації міцелування /КМ/, важливою характеристикою є товщина адсорбційного шару. Товщину адшару ПАР при КМ оцінюють з побічних даних, наприклад з величини адсорбції. Така оцінка може бути хибною, а прямі традиційні методи аналізу не мають достатньої розрізнявальної здатності для оцінки товщини адшару ряду ПАР у випадку КМ.

Мета роботи - запропонувати методику та оцінити товщину адшару, що утворився при поглинанні ПАР із розчинів, які відповідають КМ.

Якщо поверхня, на якій відбувається адсорбція молекул чи міцел має малу кривизну, то адшар є перехідною областю від фази сорбента до середовища рідини. Ця область характеризується змінною електронною щільністю, яка спадає від поверхні сорбента до розчинника. Вважаючи рівень електронної щільності усередині сорбенту постійним, для зразку з адсорбованом ПАР, маємо справу з перехідним шаром на міжфазній межі розчин-поверхня, в той час як для зразку без адшару електронна щільність змінюється стрибком від рівня електронної щільності сорбенту до рівня рідини. Інтенсивність малокутового рентгенівського розсіювання /МКРР/ для концентрованих систем на спаді кривої підлягає закону:

$$I(\theta) = C_4 / s^4 (1 - 2E^2 s^2 / 3),$$

де  $C_4$  - постійна величина,  $E$  - товщина перехідного шару. З нахилу залежності  $I(\theta) / s^4$  від  $s^2$  можна визначити  $E$ ;  $s = \frac{4\pi s \sin \theta}{\lambda}$ .

Виходячи з залежності інтенсивності МКРР зразків сажи до та після адсорбції ПАР нам вдалось оцінити товщину адшару L.P-гексадецилтридиній броміду на графітованій сажі:  $E = 5,6 \text{ \AA} \pm 0,3 \text{ \AA}$ . Одержане значення товщини адшару ПАР погоджується з нашими уявленнями про будову адшару при поглинанні із розчинів. Отже, наведені міркування справедливі для досліджуваної систем.

ВИЗНАЧЕННЯ ІНТЕНСИВНОСТІ ТЕПЛОВОГО ДИФУЗНОГО  
"ГАЗОВОГО" РОЗСІЮВАННЯ ІЗОТРОПНИМИ РЕЧОВИНАМИ

А.К.Дорощ, О.Ю.Костюченко

Київський політехнічний інститут, м.Київ

Пропонується новий метод одержання і нормування інтерференційних функцій за даними дифракційних методик дослідження та процедура обрахунку інтенсивності теплового дифузного "газового" розсіювання макроізотропними речовинами. Він базується на можливості експериментальної графічної /ручної чи машинної/ побудови шляхом поліноміальних наближень кривої інтенсивності фону, навколо якої осцилює експериментально виміряна крива інтенсивності розсіювання досліджуваної речовини, з якої попередньо вирахований фон дифрактомет а й інтенсивність розсіювання стінками камери з взірцем та яка поділена на "ефективну функцію" розсіювання одним електроном  $f_e^2(S)$ . Далі використовується вираз для функції розподілу атомно-електронної густини речовини при  $r \rightarrow 0$  /та  $S \rightarrow 0$ / у вигляді:

$$-2\pi^2 \sum_{j=1}^m N_j K_j \beta_{ae} = \beta_N \int_{-S}^{+S} [I_e(S) f_e^{-2}(S) - I_{pe}(S) f_e^{-2}(S)] dS, \text{ та такі умови:}$$

$\int_{-S}^{+S} I_e(S) f_e^{-2}(S) dS \approx \int_{-S}^{+S} I_{pe}(S) f_e^{-2}(S) dS$  а також те, що при  $S \rightarrow 0$ : інтенсивність незалежного газового розсіювання  $I_r(S) = \sum_{j=1}^m N_j f_j^2(S) \rightarrow \sum_{j=1}^m N_j Z_j^2$ ;

комptonівського  $\kappa(S) = \sum_{j=1}^m N_j K_j(S) \rightarrow 0$ , функція  $f_e^2(S) \rightarrow 1$ , тому

$$I_{pe}(0) = \beta_N^{-1} \sum_{j=1}^m N_j Z_j^2. \text{ Позначення загальновідомі. Виходячи з}$$

цього, шляхом екстраполяції  $I_{pe}(S) f_e^{-2}(S)$  до точки при  $S = 0$  визначається нормуючий множник:  $\beta_N = I_{pe}^{-1}(0) \sum_{j=1}^m N_j Z_j^2$ . Після цього

визначається: 1/ нормована інтерференційна функція

$$I_N(S) = \beta_N [I_e(S) f_e^{-2}(S) - I_{pe}(S) f_e^{-2}(S)], \text{ по якій розраховується функція}$$

радіального розподілу атомно-електронної або атомної густини взірця; 2/ інтенсивність когерентного розсіювання взірцем

$$I_N^k(S) = \beta_N I_e(S) f_e^{-2}(S) + \sum_{j=1}^m N_j f_j^2(S); \text{ 3/ інтенсивність теплового дифузного "газового" розсіювання: } I_{\text{га}}(S) = \beta_N I_{pe}(S) - I_r(S) - I_{\kappa}(S),$$

що наближено описується теоретично. Обрахунки проводяться по розроблених нами програмах на ЕОМ. При цьому фонові крива  $I_{pe}(S) f_e^{-2}(S)$  апроксимується поліноміалами другого порядку. Приведені результати дослідження деяких індивідуальних речовин і водних розчинів 2-ї та 3-ї електродів.

## ДИНАМІКА МОЛЕКУЛ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ КАТІОННОЇ ПАР

Кармазіна Т.В., Клименко Н.А.,<sup>X</sup>Слізінко В.І.<sup>XI</sup>Іваницький П.Г.,<sup>XII</sup>Корж І.О.,<sup>XIII</sup>Міронюк А.Г.ІНХХВ НАУ України, пр. Вернадського, 42, 252142, Київ-142, Україна  
<sup>XIV</sup>ІІД АН України, <sup>XV</sup>Київський університет ім. Т. Шевченка

Для дослідження самодифузії молекул водних розчинів катіонної ПАР застосований метод квазіпружного розсіювання повільних нейтронів, який дозволяє досліджувати динаміку системи без порушення її структурних і енергетичних умов.

Об'єктами дослідження були вибрані водні розчини катіонної ПАР /гексагідропірідиній бромід -  $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{C}^+\text{H}_2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^+]/\text{Br}^-$  / . Бралась розчини з наступною концентрацією: розчин 1-0,15 ммоль/л; 2 -0,396 ммоль/л; 3 -0,6 ммоль/л і 4 -1,16 ммоль/л, що відповідає 0,25; 0,66; 1,0 і 1,97 критичним концентраціям міцелотворення /ККМ/.

В таблиці приведені значення одержаних коефіцієнтів самодифузії  $D$  і вклади в ці коефіцієнти від "повільних" лагранжових частин  $D_A$  і "більш швидких" френкелівських  $D_F$ , а також часи життя "осідлого" стану  $\tau_0$ .

: Розчин	: 1	: 2	: 3	: 4	: $\text{H}_2\text{O}$
: $D$ , $10^{-5}$	: 1,92	: 2,16	: 2,4	: 2,62	: 2,23
: $D_A$ , $10^{-5}$	: 0,49	: 0,54	: 0,57	: 0,63	: 0,46
: $D_F$ , $10^{-5}$	: 1,43	: 1,62	: 1,83	: 1,95	: 1,77
: $\tau_0$ , $10^{-12}$ с	: 2,2	: 2,0	: 1,9	: 1,7	: 2,8

Аналіз одержаних даних дозволяє зробити наступні висновки: В водних розчинах катіонної ПАР конкурують два ефекти: структуруючий, завдяки дії гідрофобної частини молекул ПАР, який переважає в розчинах з концентрацією нижче ККМ; руйнуючий динамічну сітку води внаслідок дії гідрофільної частини молекули ПАР, який переважає для концентрації розчинів вище ККМ. Із збільшенням концентрації розчину спостерігається ріст коефіцієнтів самодифузії  $D$  і зменшення  $\tau_0$ , що свідчить про послаблення зв'язків між молекулами води, тобто про руйнування динамічної сітки води.

НЕЙТРОННІ ДОСЛІДЖЕННЯ ДИНАМІКИ МОЛЕКУЛ ВОДИ В ВОДНОМУ  
РОЗЧИНІ ХЛОРИСТОГО КОВАЛЬТУ

Кротенко В.В., Лорш А.К., Іваницький П.Г., Слісенко В.І.,  
Василькевич О.А.

/Київський політехнічний інститут, Інститут ядерних  
досліджень АН України, м.Київ/

За допомогою нейтронного спектрометра вивчалась динаміка молекул води в кристалогідраті  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  і в розчині  $\text{CoCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  концентрації 4,5 м/л. Одержані спектри розсіювання повільних нейтронів на цих речовинах.

З той час, як квазіпружна складова спектрів дає інформацію про низькоенергетичні трансляційні рухи частинок, непружна складова зв'язана з колективними моливальними рухами.

На основі даних про двічі диференціальні перерізи розсіювання  $d^2\sigma/d\Omega \cdot dE$  обралося узгальнені частотні спектри теплових коливань в досліджуваних зразках.

Спостерігаються чітко виділені максимуми при енергіях 6, 8, 15 і 32 меВ, які обумовлені загальними трансляціями та обертами молекул води в ґратці кристалогідрату. В частотному спектрі для концентрованого розчину  $\text{CoCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  /4,5 м/л/ відсутні особливості, характерні для кристалогідрату. Разом з тим він мало відганяється від спектра теплових коливань з чистій воді. Це дозволяє зробити висновок, що в концентрованому розчині електроліту молекули  $\text{H}_2\text{O}$  зберігають здатність до колективних рухів.

Таким чином припущення, що динаміка молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в концентрованих розчинах електролітів подібна до існуючої в розчині по складу кристалогідраті, не підтверджується результатами проведеного експерименту.

## ДИНАМІКА ОКСИЕТИЛЬОВАНИХ ДИІЗОНІЛФЕНОЛІВ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

Гуца Т.О., Поп Г.С., Сперкач В.С.\*

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії АН України,  
Харківське шосе, 50, 253180, м. Київ, Україна.\*Київський університет, проспект Глушкова, 8,  
252127, м. Київ, Україна

Характерною особливістю поверхнево-активних речовин (ПАР), до яких належать і досліджені нами сполуки, є чадмолекулярна самоасоціація у водних розчинах, що приводить до утворення міцел.

Для дослідження швидкої кінетики таких систем ідеально підходить метод акустичної релаксації, що дуже чутливий до змін енергії та об'єму системи при тепловому русі її молекул.

Традиційно релаксаційний процес, що спостерігається в акустичних спектрах, пов'язується із обміном мономер-міцела і описується за допомогою моделі Анансона та Уола, для якої характерним є збільшення частоти релаксації при зростанні концентрації поверхнево-активної речовини. Проте ми отримали зовсім інші результати.

Нами досліджені акустичні спектри водних розчинів оксиетильованих діізонілфенолів з різним ступенем оксиетильовання в області концентрацій, що включає критичну концентрацію міцелоутворення, і інтервалі температур від 283 до 333 К. Діапазон частот становив від 5 МГц до 1300 МГц.

Результат експериментів показали, що в акустичне поглинання досліджених систем дають внесок принаймні два процеси:

- процес перебудови надмолекулярної структури вода-ПАР з характеристичним часом  $\tau \approx 10^{-4}$  с;
- процес конформаційних перетворень оксиетильованого ланцюга ПАР з  $\tau \approx 10^{-7}$  с.

Розраховано критичні та термодинамічні характеристики цих процесів та проаналізовано їх механізми. Результати аналізу свідчать про велику рухливість оксиетильного ланцюга у водному розчині, причому в процесі конформаційного перетворення 5 оксиетильних груп переходять із згорнутої мейнджової форми у зигзагоподібну, а різниця ентальпій конформерів становить 37-42 кДж/мол.



ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВОДНИХ  
РОЗЧИНІВ ХЛОРИДІВ КОБАЛЬТУ І НІКЕЛЮ

Склярів Д.П., Сперкач В.С., Булавін Л.А.

Київський медичний університет,  
Київський університет імені Тараса Шевченка

В доповіді наводяться результати досліджень властивостей водних розчинів хлориду кобальту і хлориду нікелю методами акустичної спектроскопії, віскозиметрії та реології.

Виміри поглинання  $\alpha - \nu^{-2}$ , швидкості звуку  $C$ , густини  $\rho$  і коефіцієнта зсувної в'язкості проведені в інтервалі температур від 283 до 353 К. На підставі виконаних досліджень і враховано адіабатичну і уявну стисливість, числа гідратації, парціальний мольний об'єм електроліту, середню міканионну відстань.

Встановлено, що при концентраціях солі, менших за 1 моль/л, температурна залежність величин  $\alpha - \nu^{-2}$  і  $C$  для водних розчинів така сама, як і для води. При концентрації солі, яка перевищує 1 моль/л, у водних розчинах спостерігається залежність величин  $\alpha - \nu^{-2}$  від частоти - акустична релаксація. Розраховані параметри, які характеризують акустичну релаксацію. Припускається, що ділянка акустичної релаксації, яка спостерігається, пов'язана з багатостадійним механізмом реакції асоціації /утворення контактної іонної пари  $[MeCl]^{aq}$ .

Розраховані кінетичні параметри і об'ємний ефект реакції утворення іонної пари. Передбачена наявність другої, більш високочастотної ділянки релаксації. Розрахований час релаксації  $\tau_{ps}$  другої ділянки. В межах помилок його величина збігається зі значенням  $\tau$ , визначеним в результаті нейтрон-графічних досліджень.



КОЕФІЦІЄНТ ДИФУЗІЇ НЕОДНОРІДНОГО ПОДВІЙНОГО РОЗЧИНУ  
МЕТАНОЛ-ГЕКСАН ПОБЛИЗУ КРИТИЧНОЇ ТЕМПЕРАТУРИ РОЗШАРУВАННЯ.

Л.А.Булавін, О.Д.Альохін, Б.Ж.Абдікарімов, Д.І.Конвай

Київський університет ім.Тараса Шевченка, вул.Володимирська, 64,  
252017, м.Київ, Україна

Рефрактометричним методом досліджена кінетика встановлення рівноваги в неоднорідному подвійному розчині метанол-гексан у гравітаційному полі поблизу критичної температури розшарування.

Була одержана немонотонна залежність часу встановлення рівноваги  $t_p(t)$  в цьому неоднорідному розчині від температури  $t=(T-T_k)T_k^{-1}$ . Виявилось, що максимальне значення  $t_p$  спостерігається не при критичній температурі, а при  $\Delta T=T-T_k \approx 10$ . Отримані результати були проінтерпретовані в рамках флуктуаційної теорії фазових перетворень і теорії гравітаційного ефекту. Використовуючи дані по гравітаційному ефекту в цьому розчині, тобто висотні залежності чисельних густин компонентів розчину  $n_1(z)$  та  $n_2(z)$ , були визначені координати центрів мас компонентів розчину  $z_{01}$  та  $z_{02}$ , а також швидкості їх перенесення у вертикальному напрямку  $V_1=\Delta z_{01}/t_p$  і  $V_2=\Delta z_{02}/t_p$  за час  $t_p$  при переході системи в стан рівноваги. На підставі цих результатів була розрахована температурна залежність коефіцієнта дифузії компонентів розчину в гравітаційному полі  $D=\Delta z_0^2/(2t_p)=D_0 t^{\nu}$  поблизу критичної температури розшарування, знайдені значення критичного показника  $\nu$  та амплітуди  $D$ .

Температурна залежність коефіцієнта взаємної дифузії даного розчину метанол-гексан вздовж критичної ізохори була досліджена також методом кореляційної спектроскопії. На підставі цих даних вивчена поведінка радіуса кореляції поблизу критичної температури розшарування. Отримані результати узгоджуються з даними по швидкості руху центра мас неоднорідної речовини в гравітаційному полі.

ДОСЛІДЖЕННЯ САМОДИФУЗІЇ ЕТАНОЛУ В ПОРИСТИХ КРЕМНІЄВИХ ГЕЛЯХ.  
ДАНІ ПО КВАЗІПРУЖНОМУ РОЗСІЯННЮ ПОВІЛЬНИХ НЕЙТРОНІВ.

Л.А. Булавін, В.Б. Іванюцький, Київський університет,  
пр.Глушкова 6 252027 Київ, Україна.

Метод квазіпружного розсіяння повільних нейтронів застосовано для вивчення самодифузії молекул гелю - насичуваної рідини (етанолу). Середовища, в яких вивчалась мобільність молекул являли собою високопористі полімерні кремнієорганічні гелі з вмістом жорстк. чанцюгового каркасу  $2,15\% \leq \phi_{\text{жорстк.}} \leq 11,5\%$ . Зразки отримувались шляхом золь - гелю переходу (гідролізу та поліконденсації) в розчинах тетраортосилікату.

Експериментальні дослідження проводились на атомному реакторі ВВР-М Інституту ядерних досліджень АН України.

Завдяки аналізу кривих квазіпружного розсіяння повільних нейтронів нами визначено абсолютні значення коефіцієнтів самодифузії етанолу при наявності просторово-щільної сітки гелю, що відповідають одночастковим  $D_0$  та колективним  $D_k$  переміщенням молекул рідини. Встановлено характер залежності  $D_0$  і  $D_k$  від концентрації сітки гелю.

Проведено також співставлення отриманих даних з результатами макроскопічних експериментів (даних по пропусканню повільних нейтронів [1]).

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Bulavin L. A., Ivanitsky V. B., Klepko V. V., Melnichenko Yu. B. Mass Transfer and Liquids Dynamics in Semidilute Polymer Systems. // Preprint Inst. Theoretical Physic. ITP-92-34E. Kiev, 1992 - 32p.

САМОДИФУЗИЯ МОЛЕКУЛ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ТРИТОНУ  
X-100 ПІСЛЯ КОНТАКТУ З СИЛІКАГЕЛЕМ

Кармазіна Т.В.,<sup>X</sup>Булавін Л.А.<sup>X</sup>Слісенко В.І.,  
<sup>X</sup>ваницький П.Г.,<sup>X</sup>Миронок А.Г.,<sup>X</sup>Лівненко О.М.

ІКХХВ АН України, пр. Вернадського, 42, 252142, Київ, Україна  
<sup>X</sup>Київський університет ім. Т. Шевченка,

<sup>X</sup>ІЯД АН України

Для вивчення впливу гідрофільного сорбенту силікагелю на динаміку молекул водних розчинів тритону X-100 /ТХ/ були проведені експерименти по квазіпружному розсіюванню повіль. лх нейтронів на цих системах. Одержано результати для розчинів, які були з контакти з силікагелем, слідуючих концентрацій: 0,25 ; 0,625 ; 0,75 ; 0,77 ; 0,875 ; 1,0 ; 1,175 і 2,7 КМ. Крім цього були досліджені розчини ТХ з концентраціями 0,25 і 0,95 КМ, які приготовлені шляхом розчинення ТХ у воді, яка була в контакті з силікагелем. Для цих концентрацій результати не залежать від того що було в контакті з силікагелем - розчин чи вода. Відмінність розчинів, які були в контакті, полягає в перерозподілі вкладів колективних і одночастинкових рухів молекул в розчинах. Колективний вклад  $\mathcal{D}_L$  /див. табл./ помітно менший і прямує до нуля при концентраціях  $> 1,0$  КМ. Час життя молекул в "осідлому" стані  $\tau_0$  також зменшується з ростом концентрації, що вказує на послаблення зв'язку між молекулами води. Причиною зменшення  $\mathcal{D}_L$  може служити те, що крупні частинки /силікагель + тритон X-100 + вода/ займають місцею можливої трансляції кластерів води. Зменшення  $\tau_0$  не очікуване, оскільки адсорбовані на силікагелі молекули ТХ повинні бути зв'язані у водну фазу гідрофобними частинами, що приводить до структуризації води, тобто збільшення зв'язку між молекулами води.

Концентрація розчину /КМ/ : 0,25 : 0,625 : 0,75 : 0,77 : 0,75 : 1,0 : 1,175 : 2,7 :

:  $\mathcal{D}_L \cdot 10^{-5}$  : 1,8 : 1,97 : 1,98 : 1,98 : 1,99 : 2,03 : 2,05 : 2,11 :

:  $\mathcal{D}_L \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  : 0,31 : 0,3 : 0,29 : 0,28 : 0,24 : 0,10 : 0,06 : 0,04 :

:  $\mathcal{D}_L \cdot 10^{-12}$  : 1,49 : 1,67 : 1,69 : 1,7 : 1,75 : 1,93 : 1,99 : 2,07 :

:  $\tau_0 \cdot 10^{-12}$  с : 1,85 : 1,82 : 1,74 : 1,74 : 1,72 : 1,7 : 1,64 :

## БУДОВА ТА ВЛАСТИВОСТІ РОЗПЛАВІВ ГІРСЬКИХ ПОРІД

Горбачов Г.Ф., Чувашов Ю.М., Бочарова І.М., Сперкач В.С.  
Науково-дослідна лабораторія базальтових волокон  
ІПМ АН України

Широке застосування як теплоізоляційних, композиційних та конструкційних матеріалів одержали базальтові волокна. Сировиною для їх виробництва є гірські породи, що утворюють при температурах до 1723 К гомогенні розплави з певними технологічними характеристиками.

Було проведено дослідження температурних залежностей в'язкості, щільності, кристалізаційної здатності, поверхневого натягу, теплємкості ряду розплавів гірських порід. На основі одержаних результатів розраховано кінетичні та термодинамічні параметри в'язкої течії.

Показано, що ентропія активації в'язкої течії в межах помилки її визначення не залежить від температури, але на відміну від ентальпії активації та вільної ентальпії активації, для досліджених гірських порід різна. За величиню ентропії можна міркувати про ступінь розупорядкування структури розплавів.

Узагальнено результати експериментальних досліджень і запропоновано критерії придатності розплавів гірських порід для виробництва різних видів волокон за абсолютним значенням в'язкості, за температурою верхньої межі кристалізації, за умовами формування волокон і термодинамічними параметрами.

АКУСТИЧНА СПЕКТРОСКОПІЯ РІДКИХ  
ГОМОГЕННИХ І ГЕТЕРОГЕННИХ СИСТЕМ

Спєрєкєч В.С., Рудєнкє А.П.

Київський університет, пр. Глушкова, 6,  
252127, Київ, Україна

В доповіді розглянуто теоретичні і експериментальні основи акустичної спектроскопії рідких гомогенних і гетерогенних систем.

Однією із сильних сторін методу акустичної спектроскопії є його адаптність до широкого варіювання параметром  $\omega\tau_i$  ( $\omega$  - частота звуку,  $\tau_i$  - час релаксації  $i$ -го процесу), коли інформацію, отриману із акустичних досліджень, можливо кількісно і якісно проаналізувати в світлі теоретичних уявлень, справедливих для конкретної величини  $\omega\tau_i$ .

Запропоновано метод аналізу механізмів нерівноважних процесів, протікаючих в рідких системах при тепловому русі. Метод базується на аналізі експериментальних даних про поведінку досліджувантєх систем із часом та моделювання процесу за допомогою законів і уявлень нерівноважної термодинаміки і хімічної кінетики.

За допомогою даного методу виконано аналіз конкретних механізмів релаксаційних процесів в ряді рідких гомогенних і гетерогенних систем. Обговорено зв'язок часу релаксації і релаксаційних сил із будовою досліджених об'єктів. Розраховані термодинамічні і кінетичні параметри спостережуваних нерівноважних процесів. Запропонована модель, яка описує розповсюдження звуку в гетерогенних системах.<sup>0</sup>

ВИЯВЛЕННЯ НЕРІВНОВАЖЕНИХ СТАНІВ У РІДИНАХ,ЩО ПОПЕРЕДНЬО  
ПІДДАВАЛИСЬ ЗАВІДОМО СЛАБКИМ ВПЛИВАМ

Ємець Б.Г.

Харківський державний університет

В роботі, виконані під керівництвом Ж.Бенвеніста / 1988, т.333, с.816-818/ повідомлялося про дегрануляцію людських базофілів, викликану дуже розбавленою антисироваткою проти імуноглобуліну Е. Ця публікація привернула привернула загальний інтерес, оскільки автори спостерігали дегрануляцію при наявності фантастично низької концентрації антисироватки /1:10<sup>120</sup>/. Привертає увагу той факт, що дегрануляція спостерігалася при таких гранично низьких концентраціях лише тоді, коли рідина інтенсивно перемішувалася або струшувалася. На нашу думку, слід зважати, що для реалізації дегрануляції базофілів зовсім необов'язкова присутність навіть незначної кількості антисироватки, а досить виконати енергійне перемішування /струшування/ розчинника. Нами показано, що такі слабкі зовнішні діяння на розчинники як опромінення НВЧ-радіохвилями дотеплової інтенсивності, механічне обертання, освітлювання електролампюю, обробка слабким ультразвуком приводить до порівняно довгочасних змін характеристик рідини, зокрема, часу, ядерної магнітної релаксації. Нерівноважні стани, що виникають внаслідок таких впливів, забезпечують вияв ефектів, котрі не мають місця в рівноважному стані і можуть привести, зокрема, до дегрануляції базофілів. Згадана робота французьких дослідників може бути розглянута як ілюстрація прояву "пам'яті" рідини про одержану нею раніше невеличку енергію в дослідіах, де чутливим детектором виступає не апаратура ЯМР, як в наших експериментах, а біологічний об'єкт - базофіли крові людини.



## ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ВОДЫ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

ВАСИЛИАДИ А.В.

Кубанский госагроуниверситет, ул.Калинина, 13, 350044,  
Краснодар, Россия

Теплопроводность воды при комнатной температуре (20°C) можно характеризовать по Саккиадису и Котесу коэффициентом теплопроводности  $\lambda$  :

$$\lambda = \frac{1}{3} \cdot v \cdot c_p \cdot d \cdot L \quad (1)$$

В (1)  $v$  - скорость звука;  $c_p$  - удельная теплоемкость при постоянном давлении;  $d$  - плотность при температуре исследования;  $L$  - среднее межмолекулярное расстояние в жидкости. Необходимо определить величину  $L$ , исходя из экспериментальных данных о структуре воды по кривой радиального распределения электронной плотности. Вода - двухструктурна. Элемент структуры воды содержит 8 молекул, 5 из которых образуют тетраэдр, и 3 молекулы - мономера, максимальная удаленность которых от центра тетраэдра составляет 3,85 Å. Среднее на каждую из четырех частиц межчастичное расстояние (тетраэдр и 3 молекулы-мономера) будет:  $(3,85 \cdot 3) / 4 = 2,8875 \text{ Å}$ . В процессе теплопроводности в радиальном направлении одновременно участвуют и молекулы, составляющие тетраэдр. Расстояние от молекулы в центре тетраэдра к молекулам в его вершинах составляет 2,92 Å. Таким образом, среднее межмолекулярное расстояние в воде - элемент её структуры, будет: 2,9038 Å. Тогда, согласно (1), коэффициент теплопроводности воды при 20°C будет:

$$\lambda = \frac{1}{3} \cdot 1480 \cdot 9,3 \cdot 2,4182 \cdot 2,9038 \cdot 10^{-10} = 0,598 \left( \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}} \right).$$

Это число совпадает с табличным значением теплопроводности. С увеличением температуры воды до 100°C теплопроводность по (1) уменьшается до 10% по сравнению с табличными значениями. Необходимо учесть коэффициент упаковки молекул воды в зависимости от температуры.

## ГІДРОФОБНІ ЕФЕКТИ У РОЗЧИНАХ НЕПОЛЯРНИХ РЕЧОВИН В ПОЛЯРНИХ ДИСОЦІЮВАНИХ РІДИНАХ

Ар'єв І.А., Чернова Л.Г.

*Інститут колоїдної хімії та хімії води Академії наук України, м.Київ.*

Чебова М.І.

*Інститут біологічної хімії Академії наук України, м.Київ.*

Розглядається розподіл молекул полярного рідкого розчинника з домішками електролітів навколо неполярної молекули, що знаходиться в цій рідині. Виходячи з раніш одержаного результату, що на неполярну молекулу в рідкому полярному розчиннику з досить великою діелектричною сталою в положенні рівноваги для електростатичних полів молекул розчинника проявляється ефект компенсації, задачу зведено до розгляду поля реакції на диполі, які створюються внаслідок зміщення іонів при тепловому русі, та на молекулярні диполі. В даній роботі аналізуються різні випадки розподілу диполів.

Експериментальну частину роботи виконано методом спектральних зсувів. Вимірювали зсуви  $S_1-S_0$  спектру бензола при переносі його молекул із розрідженого газу в розчинник. Радіуси порожнин  $R$ , в яких розміщуються молекули бензола розраховували в квазісферичному наближенні. Поведінка  $R$  зі змінами концентрації електролітів залежить від того, до якого ієрархічного ступеню теплового руху чутливі реакційні поля. Якщо вони чутливі до коливань іонів, то  $R$  росте з концентрацією електроліту, так само, як і тоді, коли поля чутливі до поступального руху іонів, які руйнують структуру води. Якщо поля "не помічають" коливань іонів, що змінюють структуру води, то величина  $R$  зберігається сталою. На основі аналізу ряду інших експериментальних фактів і теоретичних розрахунків зроблено висновок, що в гідратній оболонці бензолу є вільні заряди, існування яких визначається явищем діелектричного насичення. Це призводить до того, що радіус порожнини, яка містить бензол в воді зростає в порівнянні з величиною  $R$  в інших рідинах. Обговорюється внесок взаємодії гідратних оболонок до гідрофобних взаємочій.

## ВИВЧЕННЯ МЕХАНІЗМІВ РЕЛАКСАЦІЙНИХ ПРОЦЕСІВ АКУСТООПТИЧНИМ МЕТОДОМ В РІДКИХ ІЗОМЕРНИХ КСИЛОЛАХ ТА ІХ ФТОРОВАНИХ АНАЛОГАХ

Бурмістров О.М., Руденко О.П., Сперкач В.С.

Кіровоградське вище льотне училище цивільної авіації,  
вул.Добровольського 1А, 316005, м.Кіровоград, Україна.

В доповіді викладені результати вивчення структурно-динамічних властивостей та механізмів акустичної релаксації в рідких ізомерних ксилолах та їх фторованих аналогах.

Нами були виміряні швидкість і поглинання звуку в 1,3- та 1,4-трифторметилбензолах в діапазоні частот від 5 МГц до 7000 МГц в інтервалі температур 293-( $T_{кр}-30$ ) К. При вимірах використовувались методи імппульсної акустичної техніки та метод дослідження тонкої структури лінії Релея при різних кутах розсіювання.

Проведені виміри показали, що в досліджуваних нами об'єктах спостерігається залежність величин  $\alpha \cdot f^{-2}$  від частоти - акустичної релаксація.

Показано, що залежність часу акустичної релаксації ( $\tau_{ра}$ ) від температури відхиляється від рівняння Ареніуса-Френкеля. Це пояснюється впливом двохсторонньої колективної реакції, зростає при підвищенні температури і спричиняє ріст об'ємної в'язкості ( $\eta_v$ ) та релаксаційної сили ( $\sigma_{12}$ ).

Приведені міркування про будову досліджуваних рідин та механізмів їх поглинання.

Показано, що в досліджуваних об'єктах спостерігається надмірне поглинання звуку, яке зумовлене не переходом енергії від зовнішніх ступенів вільності молекул до внутрішніх і навпаки, а зв'язане з перебудовою молекулярної структури. Перебудова молекулярної структури проходить через утворення активованих станів. Елементарна подія активованого процесу складається з двох стадій. Перша з них - нагрівання активованої області системи до деякої локальної температури  $T_{лок}$ , яка відрізняється від температури системи. Друга - полягає в тому, що при  $T_{лок}$  енергія коливання накопичується на окремих міжмолекулярних зв'язках, що приводить до їх зруйнування.

МОЛЕКУЛЯРНА ВЗАЄМОДІЯ ХЛОРОФОРМА ( $\text{CHCl}_3$  і  $\text{CDCl}_3$ ) І  
ДЕЙТЕРОХЛОРОМЕТАНА У РОЗЧИНАХ З ПІРІДИНОМ, БЕНЗОЛОМ  
І ГЕПТАНОМ

Атаходжаєв А. К., Тухватуллі Ф. Х., Погорєлов В. Б.,  
Жумабоев А., Ташкенбаєв У. Н., Мурадов Г., Турсуникулов О.

Київський університет, пр. Глушкова 6, 252027, Київ, Україна.  
Самаркандський університет, Самарканд

Відомо, що хлороформ ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CDCl}_3$ ) можна віднести до молекул, які утворюють слабкий міжмолекулярний Н-зв'язок з молекулами донорами електронів. Ще к більш دقیقим треба віднести міжмолекулярний зв'язок діхлорметана з такими молекулами. Дослідним шляхом ми не помітили будь-якої зміни у спектрах комбінаційного розсіяння ширини ізоотрочної складової лінії  $2254 \text{ см}^{-1}$  при розбавленні дейтерохлорметана у бензолі. Зміщення цієї лінії у сторону менших частот (до  $3 \text{ см}^{-1}$ ) можна пояснити зміною дисперсійної взаємодії. Трохи більше зміщення цієї лінії (до  $5 \text{ см}^{-1}$ ) у розчинах з піридином. Це зміщення супроводжується значним розширенням лінії. Няких особливостей у поведінці лінії  $992 \text{ см}^{-1}$  пірідина у цій сум.лі (на відміну від розчинів хлороформа) ми не спостерігали. У нейтральному розчиннику гептані ширина поляризованої лінії С-Д коливань  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  монотонно зменшується, як це спостерігається завжди у розчинниках малої густини. Таким чином на відміну від розчинів хлороформу, тільки для суміші піридин -  $\text{CDCl}_3$  є деякі спектроскопічні свідчення, які можуть бути пов'язані з участю дейтеродіхлорметана у утворенні Н - зв'язку.

## РІВНЯННЯ СТАНУ ДЕЯКИХ НАФТЕНІВ

Адаменко І.І., Мойсієнко В.М., Клецонок Л.В.

Київський університет імені Тараса Шевченка  
пр.акад.Глушкова 6, фізичний факультет, 252127 Київ, Україна

В доповіді приведені результати експериментального вивчення молекулярної будови та пружних властивостей рідких нафтенів в інтервалі тисків 0,1 МПа - 245,25 МПа та температур 293 К - 413 К.

Показано, що в межах цієї зміни тисків та температур, P-V-T дані та термодинамічні властивості циклогексану, циклооктану та циклододекану описуються рівнянням Тейта

$$V = V_0 \left( 1 - A \ln \frac{B+P}{B+P_0} \right),$$

при цьому стала  $A$  обернено пропорційна числу найближчих сусідів  $i$  у групі рідких нафтенів має однакове значення, а стала  $B$  / когезійний тиск / збільшується від циклогексану до циклододекану, пропорційно критичній температурі.

Досліджена температурна залежність приросту об'єму на лінії плавлення. Показано, що ця залежність має асимптотичний характер.

Порівняння термодинамічних властивостей лінійних та циклічних парафінів свідчить про те, що при переході від лінійної до циклічної форми молекули збільшується когезійний тиск, ізоермічний приріст ентальпії та потенціалу Гіббса вуглеводня, а крутизна потенціалу відтотухування молекул при цьому не змінюється.

## САМОДИФУЗІЯ МОЛЕКУЛ ВОДИ В РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Дорош А.К., Кротенко В.В., Слісенко В.І., Іваницький П.Г.  
/Київський політехнічний інститут, Інститут ядерних  
досліджень АН України, м.Київ/

На багатодетекторному спектрометрі Інституту ядерних досліджень АН України вивчалось за методикою часу прольоту розсіювання повільних нейтронів у водних розчинах  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{UCl}_3$ ,  $\text{LaCl}_3$ . Аналіз квазіпружної складової нейтронних спектрів дозволяє одержувати інформацію про трансляційні рухи молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в розчинах електролітів. Визначені залежності енергетичного розширення квазіпружних піків від квадрата переданого імпульсу  $\Delta E = \Delta E / \chi^2$ .

Експериментальні залежності порівнюються з розрахунковими за моделлю Оскотського-Іванова.

Розраховані коефіцієнти самодифузії молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в досліджених розчинах. На основі уявлень про розпад часових масштабів молекулярних рухів проведено оцінку колективних /лагранжових/ і одночасткових /френкелівських/ вкладів у коефіцієнт самодифузії. Одержані концентраційні залежності цих вкладів і загального коефіцієнта самодифузії для більшості розчинів електролітів.

Спостерігається різниця в механізмі самодифузії в залежності від заряду та розмірів гідратованих іонів. Так, для розчинів два-однорядних електролітів у широкому діапазоні концентрацій характерний механізм самодифузії, що включає неперервний рух центрів коливань та активаційні перескоки частинок. У концентрованих розчинах три-однорядних електролітів спостерігається неперервний трансляційний рух молекул. В першому випадку процес самодифузії добре описується моделлю Оскотського-Іванова, в другому - підпорядковується класичному закону неперервної дифузії. При цьому відсутня одночасткова складова коефіцієнта самодифузії. Це дозволяє висунути припущення, що в концентрованих розчинах три-однорядних електролітів іонні гідратні комплекси рухаються як єдині інертні одиниці.



ОСОБЛИВОСТІ БУДОВИ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ВІСХЕТВЕРТИННОГО  
АМОНІЄВОГО АМФОЛІТУ

Качановська Л.Д., Макаров В.Г., Сперкач В.С., Орченко Ф.Д.  
Інститут біологічної хімії Академії наук України, м. Київ.

Проведені дослідження міжмолекулярних взаємодій і структуроутворення в бінарній системі вода - етилен-1,2-біс-(діметил-карбедіоксиметил)амонія хлорид методами віскозіметрії та акустичної спектроскопії. Вивчені міцелярні розчини амфоліту з концентраціями 0,10 - 0,30 моль/л (ККМ, визначена за стандартними методиками, складала біля  $3 \cdot 10^{-3}$  М) і в інтервалі температур 274 - 353 К.

При концентрації амфоліту в розчині до 0,20 М величина надмірного поглинання ультразвуку в діапазоні частот 20 - 2800 МГц підвищується, але акустична релаксація не спостерігається. При цьому характер температурної залежності поглинання звуку в розчині такий же, як і для чистої води. Характерний час цього процесу, який визначає в'язку течію розчину, складає  $10^{-12}$  -  $10^{-11}$  с, але, очевидно, відповідає не конформаційним змінам структури окремих молекул амфоліту, а швидкому обміну між водою огідратних оболонок молекул ПАВ і "вільною" водою з об'єму розчину. Розрахунки термодинамічних параметрів показали, що рухівною силою процесу є зміна ентропії системи.

Збільшення концентрації амфоліту в розчині до 0,20 М і вище веде до виникнення релаксаційного процесу з параметрами, характерними для структурної релаксації, залежними від температури і концентрації розчину, та з часом близько  $10^{-7}$  с. Можливо ця процес пов'язаний зі зміною структури агрегатів при збільшенні концентрації амфоліту, наприклад, при переході від ізотропного розчину до ліотропної організації молекул. Розчин амфоліту може бути представлений у вигляді тримірної колективної системи, фрагменти якої зв'язані один з одним слабкими міжмолекулярними зв'язками типу ОН...О, СН...О, ОН...N та інші. Одержані результати свідчать про утворення в розчині комплексів вода - ПАВ і агрегатів молекул ПАВ, які мають просторову структуру та орієнтацію.

## САМОДИФУЗІЯ МОЛЕКУЛ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ НЕІСНОЇ

## ПАР ДО КОНТАКТУ З СОРБЕНТОМ

<sup>xx</sup>Булавін Л.А., Іваницький П.Г., Слісєнко В.І.,

<sup>x</sup>Кармазіна Т.В., <sup>x</sup>Клименко Н.А., Василькевич С.А.,

<sup>x</sup>Півненко С.М.

<sup>xx</sup>Київський університет, ІЯД АН України,

<sup>x</sup>ІХХХВ АН України

Методом квазіпружного розсіювання повільних нейтронів були досліджені водні розчини оксиетилірованого -І,І,3,3, -тетраметилбутил-ε-нола-тритону Х-100. Алкільна частина цієї ПАР однорідна, середня кількість оксиетильних ланок дорівнює 9-10, критична концентрація міцелоутворення /ККМ/ дорівнює 0,24 ммоль/л.

В таблиці приведені одержані значення коефіцієнтів самодифузії,  $D$ , а також аси життя "осідлого" стану для розчинів з різною концентрацією тритону Х-100.

C/ККМ/	0,25	0,625	0,5	1,0	1,175	1,95	15,0	11,5
$\cdot 10^{-5}$	1,8	1,97	2,0	2,03	2,05	2,07	2,38	2,51
$\text{см}^2/\text{с}$	0,68	0,68	0,69	0,69	0,7	0,70	0,31	0,28
$\cdot 10^{-12}\text{с}$	1,12	1,29	1,31	1,34	1,35	1,37	2,07	2,23
	2,0	1,36	1,95	1,9	1,88	1,8	1,78	1,75

Коефіцієнт самодифузії у водних розчинах тритону Х-100 з ростом концентрації повільно збільшується до 2 ККМ і помітно зростає для 2 ККМ. Лагранжевий вклад в коефіцієнт самодифузії приблизно однаковий до 2 ККМ і зменшується з ростом концентрації після 2 ККМ, при цьому Френкелівський вклад помітно зростає. Зменшення з ростом концентрації свідчить про те, що навіть мізерна кількість тритону Х-100 в розчині призводить до послаблення зв'язків між молекулами води.

В водних розчинах тритону Х-100 до концентрації 2 ККМ переважає сповільнючий ефект, викликаний перешкодою зі сторони гідрофобних частин і гідратацією оксиетильних ланцюгів. Вище 2 ККМ переважає прискорюючий ефект, обумовлений виключенням гідрофобних частин із водного оточення в результаті міцелоутворення, яке призводить до збільшення ймовірності переміщення динамічної сітки води.

ДОСЛІДЖЕННЯ САМОДИФУЗІЇ МОЛЕКУЛ ПРОПАНОЛУ ТА ІЗОПРОПАНОЛУ В ПОРАХ МЕТОДОМ РОЗСИЛАННЯ ПОВІЛЬНИХ НЕЙТРОНІВ.

Булавін Л.А. Перегелія О.М.  
Київський університет, пр.Глушкова 6.  
252027, Київ, Україна

Методом розсіювання повільних нейтронів досліджено самодифузію молекул пропанолу та ізопропанолу в порях скляних зразків з середніми радіусами пор від 40 до 1300 А. Експерименти проведені на трьох існуючих спектрометрі за часом прольоту на реакторі ВВР-М Інституту ядерних досліджень АН України.

З аналізу нейтронних спектрів одержана залежність підсилення квазіпружного піку від квадрату переданного хвильового вектора. Значення повного коефіцієнту самодифузії відповідають нахилу одержаних кривих залежностей. Проведено виділення колективного та одночастинного внеску в коефіцієнт самодифузії. Побудовані залежності коефіцієнту самодифузії від розміру пор. В рамках моделі самодифузії Оскотського-Іванова [1] показано, що зменшення повного коефіцієнту самодифузії при переході від об'ємної фази до обмеженої здійснюється завдяки зменшенню колективного внеску.

Проведено порівняння значень коефіцієнтів самодифузії для пропанолу та ізопропанолу з метою вивчення впливу форми та розміру молекул на коефіцієнт самодифузії в обмеженому просторі.

Література:

1. Гуревич И.И., Гасов Л.В. Физика нейтронов низких энергий. - М.: Наука, 1965. - 605 с.

СПЕКТРИ КОМБІНАЦІЙНОГО РОСІЯННЯ ТА КОЛІВАЛЬНА РЕЛАКСАЦІЯ  
ДЕЯКИХ МОНОЗАМІЩЕНИХ БЕНЗОЛУ У РОЗЧИНАХ

Атаходжєв А. К., Бугавін Л. А., Тухватуллин Ф. Х., Погорєлов В. Е.,  
Жумабоев А., Турсункулов О., Клейнер И. К., Атамась Н. А.

Київський університет, пр. Глушкова 6, 252027 Київ, Україна.  
Самаркандський університет, Самарканд.

За ізотропними складовими лініями комбінаційного розсіяння  $992\text{ см}^{-2}$  бензолу,  $1002\text{ см}^{-2}$  хлорбензолу,  $1004$  та  $520\text{ см}^{-2}$  толуолу досліджена релаксація цих речовин у чистій рідині та у розчинах з гептаном, диметилсульфоксидом та іншими розчинниками. Для ліній бензолу та хлорбензолу спостерігається зменшення швидкості коливної релаксації при розчиненні у гептані. Досліджені ізотропні складові лінії толуола не змінюють свою ширину при розчиненні у гептані. Лінії досліджуваних речовин значно збільшують свою ширину (швидкість коливної релаксації збільшується) при розчиненні їх у диметилсульфоксиді, що пов'язується з великим дипольним моментом розчинника. Визначений по деполаризованим складовим лініям  $992\text{ см}^{-2}$  та  $1004\text{ см}^{-2}$  час релаксації орбитальної кореляції бензолу та толуолу (віповідно 2.6 псек та 4.1 псек) виявилися близькими до часів релаксації, знайденим по крилу лінії Релея.

КОЛЕКТИВНІ ПРОЦЕСИ АКУСТИЧНОЇ РЕЛАКСАЦІЇ  
У РІДКИХ АРОМАТИЧНИХ ВУГЛЕВОДНЯХ

Бурмістров О.М., Гуца Т.О., Стеркач В.С.\*

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії АН України,  
Харківське шосе, 50, 253160, Київ, Україна

\*Київський університет, проспект Глушкова, 6,  
252127, Київ, Україна

На основі дослідження акустичних властивостей рідких бензолу, толуолу та їх фторпохідних, в ультразвуковому та гіперзвуковому діапазонах частот встановлено, що ці рідини мають принаймні одну область акустичної релаксації, параметри якої не залежать від концентрації домішок.

На температурній залежності часу релаксації цієї області спостерігався мінімум. При низьких температурах релаксаційна область має всі основні властивості неколективного (ареніусівського) процесу структурної релаксації. При підвищенні температури в межах температури мінімуму амплітуда релаксаційного процесу різко зростає і одночасне зростання часу релаксації означає, що процес структурної релаксації переходить до колективного режиму.

Структурна релаксація в досліджених рідинах зв'язана нами з процесом розпаду короткоживучих молекулярних агрегатів, що утворюються завдяки слабким міжмолекулярним зв'язкам.

З експериментальних даних ми розраховували константи швидкості цього процесу, а також фактор кореляції між константами швидкості його протікання у неколективному і колективному режимах та величину енергетичного бар'єру  $\Delta H$ , що перешкоджає переходу до колективного режиму.

Нами встановлено, що величини  $g$  і  $\Delta H$  залежать від температури. При низьких температурах кореляція відсутня -  $g = 0$  і константи швидкості колективного і неколективного процесів рівні. При підвищенні температури і наближенні до критичної точки фактор  $g$  прямує до одиниці, а  $\Delta H$  - до нуля.

Таким чином, отримані нами результати не підтверджують традиційних уявлень про коливальний механізм акустичної релаксації в ароматичних вуглеводнях.

ДОСЛІДЖЕННЯ БУДОВИ РОЗПЛАВІВ ГІРСЬКИХ ПОРІД  
МЕТОДОМ АКУСТИЧНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

Горбачов Г.Ф., Сперкач В.С., Іваницький С.Г.  
Науково-дослідна лабораторія базальтових волокон  
ІПМ АН України

Ультразвукові методи дослідження неорганічних скляних розплавів являються одним із способів вивчення їх структури. Цінність ультразвукових вимірювань заключається в першу чергу в можливості одержання інформації про в'язко-пружні властивості розплавів в широкому діапазоні частот і температур. Велика в'язкість (тобто великі часи релаксації) дозволяють вивчати процеси структурної релаксації в легкодоступному в технічному відношенні мегагерцовому діапазоні частот.

Проведені вимірювання поглинання і швидкості розповсюдження звуку в ряді розплавів гірських порід України, придатних для виробництва волокон, в інтервалі температур 1523-1723 К. Встановлено, що температурні залежності швидкості звуку і поглинання мають сильно виражений нелінійний характер. Поглинання звуку проходить через максимум при певній температурі. Наявність максимуму, мабуть, обумовлено перебудовою структури розплаву.

На основі одержаних результатів по швидкості і поглинанню звуку, коефіцієнту зсувної в'язкості і густини розрахована об'ємна в'язкість, адіабатична стисливість і модулі пружності.

Показано, що акустичний метод дозволяє виявляти процес перебудови структури при більш високих температурах в порівнянні з іншими методами.



БУДОВА ТА МЕХАНІЗМИ АКУСТИЧНОЇ РЕЛАКСАЦІЇ  
В РОЗЧИНАХ ДЕЯКИХ ОРГАНІЧНИХ І НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

А.К.Дорош, В.С.Сперкач, Р.М.Анджапарідзе

/Київський політехнічний інститут,  
Київський державний університет/

Представлені результати досліджень структури, рівноважних і кінетичних властивостей неводних та водних розчинів за допомогою методу акустичної спектроскопії. Проведені вимірювання густини, в'язкості, швидкості розповсюдження ультразвуку та його поглинання в розчинах рідких вуглеводів і водних розчинах хлоридів і нітратів деяких одис, дво- та тривалентних металів. Поглинання звуку вимірювалось в діапазоні частот від 5 до 2000 МГц. Теоретичними методами нерівноважної термодинаміки проведено розділення та аналіз механізмів спостережуваних релаксаційних процесів. Проаналізовано зв'язок часів релаксації та релаксаційних механізмів з будовою досліджених розчинів. Для ряду досліджених систем вперше одержані дані в широкій області частот і температур, що дозволило по новому пояснити молекулярні механізми релаксаційних процесів в них. За допомогою одержаних нами простих співвідношень проаналізовано зв'язок між константами швидкостей колективних і неколективних процесів. Вперше встановлено, що в *n*-пентані та його розчинах з *n*-гексаном залежність константи швидкості реакцій розриву міжмолекулярних зв'язків від температури проходить через максимум. За даними по швидкості розповсюдження звуку в залежності від температури та концентрації розчині електролітів розраховані деякі параметри їх структури, стисливість та концентраційно-температурні залежності енергії активації течії та положень максимумів залежностей швидкостей розповсюдження звуку. Дані пов'язуються з результатами рентгеноструктурних досліджень та нейтронної спектроскопії.

ПРУЖНО - В'ЯЗКІ ВЛАСТИВОСТІ Н-ПАРАФІНІВ  
ТА АЛКІЛБЕНЗОЛІВ

І.І. Адамчик, Ю.І. Кузовков, О.А. Ткаченко

Київський університет імені Тараса Шевченка  
пр. Глушкова 6, фізичний факультет, 252127, Київ, Україна

В'язко-пружні властивості рідин визначаються комплексним модулем об'ємної пружності  $E(\omega) = K(\omega) + i\omega\eta(\omega)$ , де дійсна частина -  $K(\omega)$  визначає пружні властивості рідин та неявна частина  $\omega\eta(\omega)$  - в'язкі.

Загальна феноменологічна релаксацина теорія передбачає частотний характер залежності пружного модуля та коефіцієнта в'язкості, але нічого не говорить про характер залежності цих властивостей та їх співвідношення  $Z = K/\omega$  від термодинамічних параметрів (тиску та температури).

Разом з тим, у техніці рідини виступають як пружно-в'язкі середовища, які працюють в умовах підвищеного тиску та температур.

Для визначення впливу  $P$  та  $T$  на  $K$ ,  $\eta$ ,  $Z$  вивчалась густина, зсувна в'язкість, швидкість поширення та коефіцієнт поглинання ультразвуку імпульсним методом на частоті 15 МГц в інтервалі тисків  $P$  - 2500 ат та температур 293 - 413 К.

По отриманим експериментальним даним розраховувалися коефіцієнт ефективної в'язкості  $\eta = \eta_v + \frac{1}{3}\eta_s$ , час запізнення пружної деформації  $Z$ . Показано, що час запізнення деформації має порядок  $10^{-11}$  с. Якщо час деформації більший за  $Z$ , пружна деформація приймає сталі значення, яке відповідає прикладення напруж.

Показано, що при зміні т/д параметрів поведінка пружно-в'язких властивостей вуглеводнів визначається конкуренцією пружних та дисипативних вкладів, тобто може бути рівною для різних членів одного і того ж ряду рідин. Подібною є пружно-в'язка поведінка простих рідин.

ПРО МЕХАНІЗМИ НЕРІВНОВАЖНИХ ПРОЦЕСІВ В  
РОЗЧИНАХ НОРМАЛЬНИХ АЛКАНІВ

Сперкач В.С., Гаркуша Л.М., Чолпан П.П.

Київський університет, просп. акад. Глушкова, 6,  
252127, Київ, Україна

Викладено результати дослідження механізмів нерівноважних процесів в розчинах нормальних алканів.

Експериментально досліджено акустичні властивості розчинів нормальних алканів, складених із компонент, що мало відрізняються молекулярними масами і розчинів, компоненти яких суттєво відрізняються молекулярними масами. Дослідження виконано від температури плавлення до 353К і в діапазоні частот 10–1150 МГц.

На основі одержаних нами даних про зсувну в'язкість  $1/\eta_s$  і густину  $1/\rho$  було розраховано класичне поглинання  $\frac{d\eta}{df^2} = 26,5 \cdot 10^{-3}$  коефіцієнт об'ємної в'язкості  $1/\eta_v$  і відношення  $1/\rho/\eta_s$ . Одержана залежність  $d\eta/df^2$  і  $\eta_v/\eta_s$  від температури характерна для рідин, в яких надлишкове поглинання обумовлене накладанням декількох релаксаційних процесів.

При температурі нижче температури мінімуму  $d\eta/df^2$  і  $\eta_v/\eta_s$  основний вклад в надлишкове поглинання вносить поворотно-ізомерна релаксація, а вище цієї температури – структурна.

Отже, в розчинах, так як і в індивідуальних n-алканах, поглинання звуку обумовлено декількома молекулярними механізмами. На основі запропонованих моделей інтерпретації молекулярних механізмів акустично спостережуваних релаксаційних процесів розраховано їх термодинамічні і кінетичні параметри. Встановлено, що вклад того, чи іншого релаксаційного процесу в поглинання залежить від температури, частоти, а також концентрації розчину. Показано, що релаксаційні параметри розчинів, складених із компонент, що суттєво відрізняються молекулярними масами, не можуть бути розраховані по адитивному вкладу компонент.

На основі експериментального дослідження акустичних спектрів n-алканів запропоновано розрахунок релаксаційних параметрів розчинів, складених із n-алканів, що суттєво відрізняються молекулярними масами і енергіями міжмолекулярної взаємодії.

## ДОСЛІДЖЕННЯ В'ЯЗКОПРУЖНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІЕТИЛЕНГЛІКОЛЕЙ

Стрибулович А.Л., Сперкач В.С., Танцюра Т.П.

Київський університет, пр. Глушкова, 6,  
252127, Київ, Україна

В доповіді приведені результати досліджень в'язкопружних властивостей ряду двоатомних спиртів (етиленгліколь, діетиленгліколь, триетиленгліколь, ПЕГ-200, ПЕГ-400, ПЕГ-600) з різною молекулярною масою, які базуються на вимірюванні поглинання та швидкості звуку, густини і коефіцієнту зсувної в'язкості в інтервалі температур від точки плавлення до 363 К. Поглинання та швидкість звуку вимірювали в діапазоні частот від 3 до 2500 МГц.

Встановлено, що в досліджених системах спостерігаються залежність поглинання звуку від частоти, яка описується за допомогою одного часу релаксації:

$$\alpha = \frac{A}{f^2 + (\omega\tau)^2} + B$$

де  $A$  і  $B$  - постійні, що не залежать від частоти,  $\omega = 2\pi f$  - кругова частота,  $\tau$  - час релаксації. Співставлення величин  $B$  і  $\alpha_{\nu} f^{-2}$  (поглинання звуку обумовлена коефіцієнтом зсувної в'язкості) показує, що  $B$  для етилен- і діетиленгліколя значно менше, ніж  $\alpha_{\nu} f^{-2}$ . Звідси випливає, що в етилен- і діетиленгліколі релаксація об'ємної  $\eta_{\nu}$  і зсувної  $\eta_{\text{с}}$  в'язкості відбувається одночасно і описується одним часом релаксації, тому  $\tau_{\text{с}} \approx \tau_{\nu} \approx \tau_{\text{с}}$ , де  $\tau_{\nu}$  і  $\tau_{\text{с}}$  - час релаксації об'ємної і зсувної в'язкості. Аналіз отриманих результатів показав, що в досліджених двоатомних спиртах акустична дисперсія обумовлена структурною релаксацією. Розглянуто питання про механізм структурної релаксації. Показано, що основні особливості релаксацийних процесів в двоатомних спиртах можуть бути описані за допомогою реакцій розриву і утворення міжмолекулярних водневих зв'язків (0 - N ... O).

Розраховані кінетичні і термодинамічні характеристики релаксацийних процесів, високо- і низькочастотні граничні модулі пружності.

## ОСОБЛИВОСТІ ПОВЕДІНКИ НЕОДНОРІДНОЇ РЕЧОВИНИ В ГРАВІТАЦІЙНОМУ ПОЛІ ПОБЛИЗУ КРИТИЧНОЇ ТОЧКИ РІДИНА-ПАРА.

Альохін О.д.

Київський університет ім. Тараса Шевченка,  
вул. Володимирська, 64, 252017, м. Київ, Україна

Поблизу критичної точки рідина-пара внаслідок необмеженого зростання сприятливості речовини під дією гравітаційного поля в рівновазі система стає суттєво просторово неоднорідною по висоті. В роботі за даних оптичних методів дослідження - розсіяння світла та рефрактометричного, перше виявлено ряд особливостей поведінки таких неоднорідних систем в гравітаційному полі.

1. Виявлена немонотонна температурна залежність часу встановлення рівноваги  $t_p(\Delta T)$  в неоднорідній речовині поблизу критичної точки рідина-пара. Найбільший час  $t_{pn}(\Delta T)$  спостерігається не при критичній температурі  $T_k$ , а при  $\Delta T = T - T_k \approx 1^\circ$ . Одержані дані проаналізовані в рамках флуктуаційної теорії фазових перетворень та теорії гравітаційного ефекту.

2. Аналіз висотних залежностей інтенсивності розсіяного світла  $I(z, \Delta T)$  та градієнта показника заломлення  $\frac{dn}{dz}(z, \Delta T)$  неоднорідної речовини поблизу критичної точки рідина-пара дозволили зробити висновок, що експериментально спостережена сильна просторова неоднорідність системи зумовлена наявністю внутрішнього неоднорідного поля  $w(h)$ , яке на два порядки перевищує гравітаційне.

(  $w(h) \approx 10^2 h$ ;  $h = \rho_k g \Delta z \rho_k^{-1}$ ;  $\rho_k, \rho_k, T_k$  - критичні значення густини, тиску і температури;  $g$  - прискорення вільного тяжіння ).

3. Виявлена лінія екстремумів сприятливості неоднорідної речовини в гравітаційному полі, вздовж якої властивості неоднорідної речовини одночасно поєднують в собі властивості системи вздовж трьох критичних напрямків - критичної ізохери, критичної істерми, границі поділу фаз.

4. Виявлені залежність величини гравітаційного ефекту і критичних параметрів подвійних розчинів від повної висоти зразка з речовиною і густини його заповнення речовиною.

ПРО МЕХАНІЗМИ АКУСТИЧНОЇ РЕЛАКСАЦІЇ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ  
ОКТИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОНАТА НАТРІЯ

Теренчук С.А., Блеушнов В.Т., Сперкач В.С., Третинник В.Ю.

Київський університет, пр. Глушкова, 6,  
252127, Київ, Україна

Науковий інтерес до водних розчинів поверхнево-активних речовин (ПАР) обумовлений їх широким застосуванням в багатьох галузях народного господарства.

Незважаючи на те, що фізико-хімічні властивості водних розчинів ПАР вивчалися широко, динамічні властивості і механізми утворення міцел, їх кінетика практично не вивчені. Це зв'язано з тим, що звичайні методи, які до теперішнього часу використовувались не дозволяють дослідити ці процеси.

В доповіді приведені результати вимірювання поглинання та швидкості розповсюдження звуку, коефіцієнту звукової в'язкості і густини у водних розчинах пара-*n*-октилбензолсульфоната натрія (ОБС) в інтервалі температур від температури плавлення до 353 К. Вивчені розчини з концентраціями 0,01, 0,03, 0,05, 0,1 і 0,2 моль/л. Поглинання і швидкість звуку вимірювали в діапазоні частот від 1,0 до 1250 МГц.

Встановлено, що в дослідженому діапазоні частот і температур в розчинах 0,1 та 0,2 моль/л спостерігається акустична релаксація, а в розчинах 0,01, 0,03, 0,05 моль/л і у воді акустичної релаксації не спостерігається.

Частотна залежність поглинання звуку описується рівняння з одним часом релаксації. Експериментально доведено, що акустична релаксація обумовлена конформаційними переходами гідрофільної головки молекули ОБС. Розраховані термодинамічні і кінетичні параметри релаксаційних процесів.



## ЗАСТОСУВАННЯ ПРИНЦИПУ ЛІНІЙНОСТІ ВІЛЬНИХ ЕНЕРГІЙ ДЛЯ УЗАГАЛЬНЕННЯ ВПЛИВУ ВЛАСТИВОСТЕЙ ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИНЮЧІВ НА ЇХ РОЗЧИННОЦЮ ЗДАТНІСТЬ

Лектора Р.Г., Васютин Я.М., Диріг Я.М.

Відділення фізико-хімії і технології горючих копалин ІФХ АН України

Хоча питання рівноваги фаз, тобто розчинності газів чи твердих тіл в рідинах теоретично вирішене, геть мало кількісного співвідіння обчислених та експериментальних величин не спостерігається, як і в наслідок відсутності належно надійної теорії рідкої фази, так і проявів хімічних взаємодій компонентів. Тому для визначення взаємностей розчинності широкого поширення набули різні емпіричні та напівемпіричні підходи.

Нами встановлено, що кількісний зв'язок між фізико-хімічними властивостями рідкої фази та її розчинюючою здатністю може бути надійно встановлена на основі опрацювання даних по розчинності даного субстрату в 10-15 розчинниках різної природи, виключаючи з екстрагермодинамічного принципу лінійності вільних енергій. Цей принцип полягає на допущенні про взаємну незалежність енергетичних змін системи, змовлених різними ефектами, а загальна зміна термодинамічного потенціалу системи при розчиненні вважається як сума цих взаємозалежних складників:  $\Delta G = \sum \Delta q_i$ . Встановлено, що в більшості випадків достатньо враховувати ефекти неспецифічної сольватації, зумовлені полярністю  $f(\epsilon)$  та поляризованістю  $f(n^2)$  розчинника, ефекти специфічної взаємодії, визначувані його основністю  $Z$  та кислотністю  $E_T$ , а також затрату енергії на утворення порожнини для розміщення впроваджуваної посторонньої молекули, пропорційну до густини енергії когезії середовища  $\delta^2$ . Таким чином: 
$$\chi = a_0 + a_1 \frac{(n^2-1)}{(n^2+2)} + a_2 \frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1} + a_3 B + a_4 E_T + a_5 \delta^2$$
 де  $\chi$  - величина, що характеризує розчинність газу / константа Генрі, чи мольна доля / або твердого тіла; константа розподілу третього компоненту між двома рідкими фазами; константа набрякання полімеру в рідинах, тощо. Коефіцієнти  $a_i$  обчислювані по методу найменших квадратів на ЕМ на основі опрацювання наявного масиву експериментальних даних, характеризують вклад координатних членів в рівняння регресії тобто відповідних енергетичних ефектів в загальну величину взаємодії  $\chi$ . Цей підхід був підтверджений кількісно, співставленням численних даних у рівновазі рідка фаза - розчинювана речовина.

ЯКІ КРИТИЧНІ ЯВИЩА В РІДИНАХ ВИНИКАЮТЬ ВНАСЛІДОК ГІДРОДИНАМІЧНИХ  
НЕСТІЙКОСТЕЙ ?

Лесніков В.П.

Одеський політехнічний інститут, пр.Шевченка, 1  
270044, Одеса, Україна

Для двох можливих типів гідродинамічних нестійкостей – статичних та динамічних або дисперсійних та дисипативних розглянуто поведінку теплових флуктуацій поблизу межі стійкості.

Показано, що для першої категорії нестійкостей особливості поведінки флуктуацій нічим не відрізняються від особливостей термодинамічних флуктуацій поблизу фазових переходів, тобто статична нестійкість є звичайний фазовий перехід.

Навпаки, для другої категорії такого твердження не можна зробити: аж до самої межі стійкості інтенсивність флуктуацій залишається на звичайному рівні, виникає тільки перерозподіл енергії в спектрах флуктуацій.

Загальні висновки ілюструються прикладами для конкретних гідродинамічних нестійкостей.

СПРИЙНЯТЛИВІСТЬ І ВЕЛИЧИНА ГРАВІТАЦІЙНОГО ЕФЕКТУ В ПОДАТІЙНОМУ РОЗЧИНІ n-ПЕНТАН-БРОМБЕНЗОЛ ПОБЛИЗУ КРИТИЧНОЇ ТОЧКИ РІДИНА-ПАРА.

Альошін О.Д., Остапчук С.Г.

Київський університет ім. Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64,  
252017, м. Київ, Україна

За допомогою двох методів - розсіяння світла і рефрактометричного, досліджена висотно і температурно залежність інтенсивності розсіяного світла  $I(\alpha, t) \sim (d\rho/d\mu)_T$  та градієнт показника заломлення  $dn(h, t)/dz \sim d\rho(h, t)/dh$  в неорієнтованих двокомпонентних розчинах n-пентан-бромбензол поблизу критичної точки рідина-пара. На основі одержаних даних розрахована температурно залежність сприйнятливості  $(d\rho/d\mu) = \Gamma_1 t^{-\gamma_1}$  і градієнта густини  $(d\rho/dh) = \Gamma_2 t^{-\gamma_2}$  даного неідеального розчину в гравітаційному полі вздовж лінії критичної ізохори.

Тут  $\Delta\mu = (\mu - \mu_c)/\mu_c$  - відносна величина значення хімічного потенціалу,  $h = \rho_c \Delta z R_c^{-1}$  - польова перемінна,  $t = (T - T_c) \cdot T_c^{-1}$ ,  $\rho_c$ ,  $T_c$ ,  $R_c$ ,  $\mu_c$  - критичні значення густини, температури, тиску, хімічного потенціалу;  $\Delta z$  - висота, відрахована від рівня з критичною густиною речовини;  $g$  - прискорення вільного падіння. Визначені критичні показники  $\gamma_1, \gamma_2$  і критичні амплітуди  $\Gamma_1$  і  $\Gamma_2$  цих степеневих співвідношень.

На основі отриманих результатів розрахована величина похідної вздовж критичної ізохори  $(d\mu/dh)_T = (d\rho/dh)_T \cdot (d\rho/d\mu)^{-1} \approx 10^2$  в гравітаційному полі.

Виходячи з цього результату можна зробити висновок, що висотно зміна флуктуаційної частини хімічного потенціалу  $\Delta\mu_\phi = d^2\mu/d\rho^2 = (d\mu/dh) \cdot h \approx 10^2 h$  в неорієнтованому двокомпонентному розчині n-пентан-бромбензол в гравітаційному полі значно (на два порядки) перевищує зміну польової перемінної  $h$ .

(Тут  $\Phi_\phi = C_0 R_c^{-3}$  - флуктуаційна частина вільної енергії системи;  $R_c$  - радіус кореляції).

Surface Tension of Binary Liquid Systems  
Exhibiting Critical and Precritical Behaviour

Tadeusz Hilczer

Institute of Physics, Adam Mickiewicz University,  
Grunwaldzka 6, PL-60780 Poznań, Poland

Among the classical methods of studies of critical behaviour in liquids the advantage of surface tension and viscosity measurements is that they are performed in the gravitation field only, and are not interfered by other (e.g. measuring) field. We studied temperature variation of surface tension of systems of limited miscibility (o-nitrotoluene-n-heptane, nitrobenzene-n-hexane), of those showing no signs of limited miscibility (o-nitrotoluene-benzene, nitrobenzene-benzene) and of mixtures exhibiting precritical behaviour (m-nitrotoluene-n-heptane) [1,2]. The surface tension was measured using a method of ordinary rise in a capillary tube with an accuracy of 0.05 per cent. Surface tension excess  $\sigma^E$  dependences on the molar fraction of polar and nonpolar liquids were fitted with a Redlich-Kister form of equation [3]. As the Redlich-Kister equation provides a convenient method for classifying different kinds of liquid solutions we can conclude, that the behaviour of surface tension of critical solutions and precritical solutions is the same in the homogeneous phase. The behaviour of surface tension of above mentioned systems is found, however, to differ considerably from that of quasi-ideal solutions of the same polar liquids in benzene.

References

1. M. Śliwińska-Bartkowiak, B. Szurkowski, T. Hilczer, *Phys. Lett.*, **81A**, 411 (1981)
2. M. Śliwińska-Bartkowiak, *Phys. Lett.*, **122A**, 84 (1988)
3. V.T. Lam, G.C. Benson, *Canad. J. Chem.*, **48**, 3773 (1970)

C.ITICAL MIXTURES AND MIXTURES SHOWING APPARENT CRITICAL POINT

M. Sliwiska-Bartkowiak

Institute of Physics, A. Mickiewicz University,  
Grunwaldzka 6, PL-60-780 Poznan, Poland.

Studies of nonlinear electric effect (NDE) in mixtures of *o*- and *m*-nitrotoluene with some alkanes and cycloalkanes proved that *o*-nitrotoluene with alkanes yields classical critical mixtures, whereas the mixtures of the dipole liquids with cycloalkanes as well as those of *m*-nitrotoluene with *n*-alkanes are characterized by NDE typical of critical mixtures. The latter, however, sol life in a homogenous phase. An attempt was made to prove that from the point of view of the available descriptions of the phase transitions in liquid mixtures, the mechanism of the phenomena taking place in both types of mixtures is analogous. As a result it was discovered that the temperature dependence of NDE related to the critical fluctuations is described by the power law of the same value of critical exponent in both types of mixtures. It was also found that in near critical mixtures in the vicinity of their melting points there exist molecular clusters richer or poorer in a given component. It may be interpreted as an experimental picture of molecular clusters characteristic of pre-critical effect postulated in a droplet model of phase transitions.

Spectroscopic dielectric studies performed for both types of mixtures, revealed in the low-frequency range, an anomalous behaviour of the loss coefficient in the vicinity of the transition temperature. In classical critical mixtures the temperature dependence of this coefficient indicates the presence of dipole clusters in the system. This dependence observed in near-critical mixtures may be interpreted as typical for a quenched metastable state delaying the transition from one phase to another.

The analogies discovered allow us to claim that in near-critical mixtures a typical pre-critical effect stopped by solidification of the system is realized. Moreover, due to the existence of molecular clusters, frozen in statu nascendi, also below the melting point of the mixtures, it is possible to determine the pre-critical structures. On the other hand, the discovery of pre-critical effects not leading to the phenomenon of phase separation in a large group of mixtures indicates that there may be a more homogenous way of describing the properties of certain liquid mixtures.

## VISCOSITY OF LIQUID Ge-Sn-Te ALLOYS

J. Vollmann, M. Wobst and Chr. Kühtz

Technische Universität Chemnitz-Zwickau  
PSF 964, D-09009 Chemnitz, Germany

The viscosity of liquid Ge-Sn-Te alloys with Te content between 78-61 at% and various contents of Ge and Sn respectively has been determined in the temperature range 374-730 °C using the oscillating crucible method /1/.

The position of eutectic groove in this part of ternary system was determined from viscosity data.

The viscosity of alloys increases slightly, if the Te content is reduced. A marked increase of viscosity namely at lower temperatures is observed, if Sn is gradually substituted by Ge.

The viscosity-temperature behavior of all mixtures is characterized by a strong temperature dependent activation energy. The experimental data were fitted to an expression of the form /2/

$$\eta = A \cdot \exp(B/(T-T_0) + C/T)$$

by a least square procedure.

The results suggest the existence of a network-like structure in these alloys, changing both with temperature and composition of alloy.

/1/ J. Vollmann, F. Herwig, M. Wobst

"Exp. Technik d. Phys." 39(1991)6, 527-533

/2/ J. Meisheimer, K. Langner

"Ber. Bunsenges. Phys. Chem." 83(1979), 539-544



## VISCOSITY OF LIQUID BI-GA ALLOYS

J. Vollmann and M. Wobst

Technische Hochschule Chemnitz-Zwickau  
PSF 964, D-09009 Chemnitz, Germany

The viscosity of liquid Bi-Ga alloys (0-100at% Ga) has been measured at the temperatures between 820° C and the monotectic temperature of 222° C using oscillating crucible method /1/.

For alloys within the range of limited miscibility sharp peaks of viscosity were found in a very narrow interval of 2-3K just above the phase separation temperature. At higher temperatures no deviation of Arrhenius behavior was observed. The high temperature data were fitted to an expression of the form

$$\eta = \eta_0 * \exp(Q/R * T) \quad (1)$$

The constants Q and  $\eta_0$  for the whole concentration range are presented

The marked increase of viscosity near temperature of phase separation suggest the existence of long range interatomic forces. The experimental data of this region can be fitted to an expression of the form /2/

$$\eta = C * ((T - T_c) / T_c)^B * \exp(A * (T - T_c) / T_c) \quad (2)$$

The coefficient B is correlated with the range of interatomic forces.

A marked decrease of viscosity was measured just below the temperature of phase separation; here the range of interatomic forces within the two liquid phases seems to be rather extremely short.

/1/ J. Vollmann, F. Herwig, M. Wobst

"Exp. Technik u. Phys." **39**(1991)6,527-533

/2/ A. Dega-Dalkowska

"Chem. phys. Letters" **107**(1984)6,575-578