

## Секція 4

### *Рідини та розплави*

---

#### **ЗНИЖЕННЯ ТЕМПЕРАТУРИ ПЛАВЛЕННЯ ТА ПЕРЕОХОЛОДЖЕННЯ ПРИ КРИСТАЛІЗАЦІЇ В ШАРУВАТИХ ПЛІВКОВИХ СИСТЕМАХ**

*Гладких М.Т., Сухов В.М.*

*Харківський національний університет ім. В.Каразіна, Харків, Україна*

Дослідження температури плавлення малих частинок і тонких плівок та переохолодження при їх кристалізації мають багаторічну історію. При цьому однозначно показано, що температура плавлення вільних частинок в вакуумі або на нейтральній аморфній підкладці знижується зі зменшенням їх розміру. Подібні результати отримані і для тонких плівок, при цьому також встановлено, що температура плавлення плівок залежить і від матеріалу підкладки, тобто від характеру та природи сил взаємодії речовини плівки з підкладкою.

Аналогічно використання острівцевих вакуумних конденсатів на різних підкладках є дуже перспективним для визначення переохолодження при кристалізації. Острівці конденсованої фази, які утворюються на підкладці в початковий період, у зв'язку з залежністю температури плавлення малих частинок від їх розміру, являються рідкими при температурі нижче температури плавлення макроскопічних зразків і при збільшенні їх розміру зберігаються в переохолодженому стані до температури, яка відповідає переохолодженню при кристалізації на даній підкладці. При цьому мірою впливу підкладки на переохолодження служить кут змочування її рідкими острівцями.

Необхідно відзначити, що загальним для вказаних досліджень є значна чутливість до умов препарування острівцевих конденсатів.

Суттєво складнішою є ситуація зі зміною температури плавлення та переохолодження малих частинок в твердій матриці. В цьому випадку спостерігається як зниження, так і підвищення температури плавлення зі зменшенням розміру частинок. Для пояснення результатів цих спостережень найбільш широко використовується термодинамічний підхід, який ґрунтується на врахуванні зростаючої ролі поверхневої енергії

для нанооб'єктів та відповідно характеру змочування (змочування чи незмочування) матеріалом частинки матриці.

Аналіз існуючих результатів вказує на те, що при поясненні зміни температури плавлення малих частинок в твердій матриці та переохолодження при їх кристалізації недостатньо враховувати лише критерій змочування. Вірогідно при цьому слід розглядати більш повно характер взаємодії речовини частинки та матриці, узагальненою мірою якого може служити відповідна фазова діаграма та її еволюція при зміні розміру частинки більш легкоплавкого компоненту (більш тугоплавкий компонент служить макроскопічною матрицею).

Виходячи із викладеного вважалось доцільним проведення подальших досліджень зміни температури плавлення плівок в залежності від товщини в шаруватих плівкових системах та величини переохолодження при кристалізації та співставлення її зміни з відповідними фазовими діаграмами.

Згідно з поставленою задачею в як об'єкти дослідження були вибрані тонкі плівки металів In, Sn, Bi та Pb, між двома товстими плівками Al, які відіграють роль матриці. Було досліджено також формування рідкої фази при конденсації Bi на поверхні плівок Al.

З цією метою було проведено декілька серій експериментів, які відрізнялись конкретними розв'язуваними задачами, але схема яких була принципово подібна і полягала в наступному. На поліровану підкладку шириною 30 мм, товщиною 3 мм та довжиною 150 мм із нержавіючої сталі в вакуумі  $1 \cdot 10^{-6}$  мм рт.ст. шляхом випаровування із дуги конденсувалась плівка вуглецю товщиною приблизно 200 Å для запобігання взаємодії матеріалу підкладки з досліджуваними плівковими системами Al/Me/Al. Одразу після цього на половину підкладки (по її ширині) з вуглецевою плівкою конденсувалась товста (1000 Å) плівка Al і слідом за нею на всю ширину підкладки наносилась товста плівка відповідного легкоплавкого металу. Для забезпечення необхідної послідовності нанесення шарів між підкладкою та випаровувачами розташовувалась система рухомих розділяючих екранів. Після припинення конденсації вздовж підкладки створювався необхідний перепад температур в заданому інтервалі. Після деякої витримки при стаціонарному розподілі температури вздовж підкладки вона разом з досліджуваними плівками охолоджувалась і виймалась із вакуумної камери. На всіх зразках в напрямку зростання температури візуально чітко виявляється границя, яка відповідає температурі плавлення легкоплавкого компоненту. Поряд на тій самій підкладці, на іншій половині за її шириною, спостерігається границя, яка відповідає температурі плавлення в шаруватій плівковій системі «алюміній/легкоплавкий компонент». Спостерігаючи на тій самій підкладці за взаємним положенням границь, які відповідають температурі плавлення легкоплавкого компоненту і температурі плавлення в

конкретній плівковій системі, можна з достатньою мірою надійності визначити знак і величину впливу алюмінію на температуру плавлення другого компоненту.

Використання спеціальної системи рухомих екранів, на які вже вказувалось, дозволяє отримувати на одній підкладці, по її ширині, в одному експерименті до 5 шаруватих плівкових систем з різним чергуванням шарів необхідної товщини. Для забезпечення диференціальності методу завжди одна із плівкових систем являла собою або товсту плівку легкоплавкого компоненту, або товсту контактну систему алюміній – легкоплавкий компонент.

Для визначення переохолодження при кристалізації в шаруватих плівкових системах використовувалось вимірювання електроопору в циклах нагрівання – охолодження при багаторазовому їх повторенні.

Система розташування контактних доріжок, яка використовувалась, дозволяла в одному експерименті одночасно в повністю ідентичних умовах вести вимірювання електроопору в трьох шаруватих плівкових системах. Експерименти проводились в вакуумній установці з безмасляною системою відкачки при тиску залишкових газів нижче  $1 \cdot 10^{-7}$  мм рт. ст.

Геометрія взаємного розташування випаровувачів, підкладки та системи рухомих екранів дозволяла також отримувати одношарові плівки системи Al-Bi необхідної концентрації шляхом одночасної конденсації алюмінію та вісмуту, а також двохшарові плівки Al/Bi з заданим співвідношенням товщин та проводити вимірювання електроопору на таких зразках при наступних циклах нагрівання – охолодження без порушення вакууму.

Виконані дослідження плівкових систем Al/Me/Al (Me – In, Bi, Pb, Sn), створених в вакуумі шляхом послідовної конденсації компонентів, які випаровувалися із незалежних джерел, показали, що температура плавлення тонких плівок In, Bi, Pb та Sn між двома товстими плівками Al, знижується зі зменшенням їх товщини. Отримані зниження температури плавлення в указаних шаруватих плівкових системах проаналізовано в рамках термодинамічного підходу, який ґрунтується на врахуванні впливу і ролі відповідних міжфазних енергій при фазовому переході кристал – розплав та на еволюції бінарної фазової діаграми плавкості зі зменшенням товщини.

В плівковій системі Al/Bi спостерігається температурний гістерезис плавлення – кристалізації для фази на основі вісмуту, яка знаходиться в контакті з твердою фазою на основі алюмінію. Отримані результати та їх аналіз показують, що шаруваті плівкові системи можуть бути використані для визначення переохолодження при кристалізації бінарних сплавів, компоненти яких практично нерозчинні в твердому стані та утворюють діаграму евтектичного типу з наявністю області розшарування в рідкому стані.

## СТРУКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ ТЕОРИИ ПЛАВЛЕНИЯ И ЗАТВЕРЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

*Майборода В.П.<sup>1</sup>, Шпак А.П.<sup>2</sup>, Куницкий Ю.А.<sup>3</sup>*

<sup>1</sup> *Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАНУ,  
Киев, Украина E-mail: igor@ipmc.kar.net*

<sup>2</sup> *Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАНУ, Киев, Украина*

<sup>3</sup> *Технический центр НАНУ, Киев, Украина*

Одним из основных видов внутренней энергии твердых тел являются колебания атомов решетки около положений равновесия. Волны тепловых смещений атомов сопоставляются с квазичастицами – тепловыми фононами, которые представляют основные степени свободы и тепловой резервуар твердого тела при нагреве. При превышении температуры Дюбая ( $T_d$ ), когда возбуждены фононы с максимальной частотой и амплитудой смещений этот механизм аккумуляции тепловой энергии исчерпан. При дальнейшем повышении температуры ( $T$ ) самоорганизующееся взаимодействие фононов между собой, с дислокациями, границами мозаик и т.п., приводит к возникновению нанополосчатого контраста, преобразующегося при дальнейшем нагреве в пластинчатую фрагментацию твитового характера. Этот механизм является новой степенью свободы теплового разупорядочения кристалла. Напряжения тепловых смещений атомов ( $\sigma_t$ ), определяются изменением их когезионной энергии ( $E_C$ ) от параметра решетки ( $a$ ). При  $T \cong (1.5-2)T_d$  значение  $\sigma_t$  на порядок превышает напряжение Пайерлса ( $\sigma_p$ ) и поэтому дислокационная подвижность закономерна.

Структурная обратимость фрагментирования при снижении  $T$  дает основание отнести его к диссипативной системе рассеяния тепловой энергии, основу которой составляют дислокации. Плотность дислокации ( $\rho$ ) на стадии предплавления составляет  $\sim 10^{11}$  см<sup>-2</sup>. Плавление сопровождается кластерным фрагментированием на блоки 3-5 нм, возникновением текучести, коалиценции и колебательной броуновской подвижности кластеров и структурных полифрагментов.

В уплотненном состоянии такая система была бы сходной с сильно наклепаным состоянием с плотностью дислокаций  $\sim 10^{13}$  см<sup>-3</sup>. Как жесткое тело такая система не может существовать, поскольку внутренние напряжения достигли бы теоретической прочности на сдвиг  $\sim \mu/10$ , а кристалл при этом должен “раслаиваться” по внутренним границам. Однако даже при значении  $\rho \sim 10^{13}$  см<sup>-3</sup> кристалл не является поатомно разупорядоченным и к нему правомерны подходы по определению вектора Бюргерса. В дислокационной модели поатомное разупорядочение не возможно вообще, ибо ядра дислокаций, даже занимая весь объем, имеют специфическое упорядочение (структуру ядра). При этом их плотность ( $\rho$ )

составила бы  $\sim 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , а  $\sigma_T \sim 10\mu$ , что невозможно для кристалла в свободном состоянии.

Теплота плавления для многих металлов составляет  $\sim 4\%$  от теплоты испарения. Это значение сопоставимо с данными уменьшения когезионной энергии атомов при увеличении  $a$ , соответствующего значению, несколько превышающего  $a$  металла на стадии предплавления. В такой же степени сохраняются симметрии и порционные вклады (на  $\sim 96\%$ ) валентных электронов в энергию сцепления атомов в кристаллах, например, в кубической симметрии. Нагрев до стадии предкипения уменьшает  $E_C$  дополнительно на величину (кТ) т.е. еще на  $\sim 2-4\%$ . Сохранение на  $\sim 90-92\%$   $E_C$  при нагреве расплава до стадии предкипения свидетельствует об отсутствии физических причин для поатомного разупорядочения жидкого конденсата. При затвердении переход области скрытой теплоты кристаллизации сопровождается исчезновением кластерной фрагментации, минимальный размер блоков составляет  $\sim 30-40 \text{ нм}$ , что соответствует  $\rho \sim 10^{11} \text{ см}^{-2}$  и ниже.

В соответствии с дислокационно-диссипативной моделью строения расплавов зона частотного спектра, совпадающая с коллективными модами твердого тела отражает колебания атомов в кристаллических кластерах, а длинноволновые гармоники соответствуют квазичастицам колебаний атомов в ядрах дислокаций, формирующих диссипативную структуру.

## АСОЦІАТИВНА КОНЦЕПЦІЯ В СТАТИСТИЧНІЙ ТЕОРІЇ РІДКОГО СТАНУ

*Головко М.Ф.*

*Інститут фізики конденсованих систем НАНУ, Львів, Україна*

Застосування асоціативної концепції у статистичній теорії рідкого стану дозволило на протязі останнього десятиліття поширити методи розвинуті в теорії простих рідин на значно складніші рідини. У розглядуваних методах потенціали міжмолекулярної взаємодії розбиваються на три частини: а) короткосяжне відштовхування; б) далекосяжні взаємодії, що мають електростатичну природу; в) короткосяжні сильнопритягальні взаємодії на проміжних віддальх, відповідальні за утворення різноманітних асоціативних комплексів. Для сумісного опису кожного з розглядуваних типів взаємодії використовуються різні фізично адекватні наближення. Зокрема, для опису асоціативних ефектів запропоновано різні схеми групових розвинень та інтегральних рівнянь у багатогустиному формалізмі. Обговорюються особливості опису таких ефектів як димеризаційних, сольватаційних та полімеризаційних утворень, сітки зв'язків, самоасоціативних ефектів

міцелярного типу. Розвинуті підходи використані для опису особливостей водних та неводних розчинів електролітів і поліелектролітів, полімерів, поверхневих явищ, мікроемулсій та інших рідин.

В теорії розчинів електролітів запропоновано асоціативне середньо сферичне наближення (АССН), в рамках якого отримано задовільний опис термодинамічних властивостей водних і неводних розчинів електролітів, включаючи область високих концентрацій. Для іонних розчинів у слабо полярних розчинниках АССН модифіковане включенням іонних тримерів та тетрамерів забезпечує коректний опис термодинамічних та кінетичних властивостей. Обговорюється вплив іонних асоціацій на фазову поведінку розчинів електролітів. Результати АССН теорії для іонно дипольних систем використані для інтерпретації діелектричних властивостей розчинів електролітів. В рамках концепції іонної асоціації дано пояснення аномальної температурної залежності ємності подвійного шару розчинів електролітів. Концепція іонної асоціації також використана для опису впливу електролітів на внутрімолекулярні електронні переноси.

В рамках багатогустинних інтегральних рівнянь обговорюється вплив ефектів полімеризації та сіткоутворення на властивості рідин. На структурних факторах в області малих хвильових чисел виявлена поява передпіку, пов'язаного з утворенням відносно великих молекулярних кластерів. Результати теорії добре узгоджуються з експериментальними даними для рідкої сірки. Багатогустинна теорія інтегральних рівнянь переформульована також з метою опису перколяційних властивостей сіткоутворюючих систем. Виявлено існування критичної точки рідина-газ для сіткоутворюючих систем; показано, що рідка фаза повністю знаходиться всередині перколяційної області.

Розглядаються нові застосування теорії інтегральних рівнянь в багатогустинному формалізмі для опису властивостей рідин у пористих середовищах та для опису впливу асоціації на електронні властивості рідин.

## **МЕТАЛЕВІ РОЗПЛАВИ У СУЧАСНІЙ ТЕХНІЦІ ТА ТЕХНОЛОГІЇ**

*Прохоренко В.Я., Паздрій І.П.*

*Національний університет «Львівська політехніка», Львів, Україна*

А'ргіогі слід зауважити, що мова йде не про проблеми металургії, оскільки цей напрям настільки старий та об'ємний, наскільки для нас недостатньо знаний професійно. У своїй доповіді ми хочемо зупинитись на нових галузях техніки та технології, на котрі ми вийшли у співпраці з нашим Учителем професором Я. Дутчаком.

Почавши з дослідження структури рідких металів, наш колектив на початку 60 років починає цікавитись їх теплофізичними властивостями, – можливо під впливом перших успішних теоретичних праць Дж. Займана, а може і під впливом перших відкритих публікацій монографічного характеру про застосування рідких металів у атомній енергетиці.

Вже у 1960 році було зроблено винахід рідкометалевої термопари [1], котрий не лише не втратив актуальності на сьогодні, але скоріше набув практичного значення у зв'язку з успіхами матеріалознавства та технології конструкційних матеріалів. У 60-80х роках нами було досягнуто серйозних успіхів у вивченні будови та фізичних властивостей розплавів на основі легкоплавких металів, що сприяло їх впровадженню в об'єкти нової техніки, головним чином як функціональних матеріалів ядерної енергетики. Результати цих досліджень були оцінені належним чином, коли Я.Й. Дутчак та В.Я.Прохоренко увійшли в колектив учених, котрим у 1983 році було присвоєно Державну премію України за роботу “Експериментальні та теоретичні дослідження з фізики рідких металів” [2].

Хоча безпосередньо ми не працювали у атомній промисловості, проте на протязі декількох десятиліть мали наукове, ділове і госпдоговірне співробітництво з провідними атомними та ракетними центрами колишнього СРСР. Це дає нам підставу висловити деякі свої міркування стосовно перспектив використання металевих розплавів у нових технологіях і новій техніці.

Вперше в якості рідкометалевих теплоносіїв почали використовувати бінарні розплави лужних металів з огляду на їх легкоплавкість, малу питому вагу та високу текучість. Однак через вогнебезпечність і високий тиск насиченої пари, технологічність та температурний інтервал використання цих розплавів досить обмежений, а тому роботи по їх впровадженню фактично припинено.

Накопичено величезний дослідний матеріал з питань фізико-хімічних властивостей розплавів системи Pb-Bi та їх взаємодії з конструкційними матеріалами та атмосферою. Проте використання і цих розплавів пов'язані зі значними практичними труднощами, зокрема зумовленими високою токсичністю.

Як показали дослідження останніх років [3, 4], перспективними до використання в якості високотемпературних рідкометалевих носіїв реакторів нового покоління слід вважати сплави на галієвій основі. Маючи найнижчу після ртуті температуру плавлення, галій практично не токсичний, майже до 2500 К має дуже низький тиск насиченої пари, утворює низькоплавкі евтектики. Температура плавлення ряду таких сплавів є нижчою від кімнатної, що створює комфортні переваги при заповненні ними технологічних систем та транспортуванні теплоносіїв.

В результаті більш ніж 30-ти літнього досвіду дослідження фізичних властивостей галієвих сплавів нами одержано також суттєві технологічні результати:

- оскільки галій є напівметалом, то у розплавах на його основі перехід до рівноважної рідинної структури відбувається лише у певному температурному інтервалі. У цьому інтервалі значення фізичних властивостей не стабільні, а їх температурна залежність характеризується гістерезисними явищами. Разом з тим, встановлено, що інтервал нестабільності не перевищує 20-50 К після плавлення. В результаті деякі потрібні та чотирикомпонентні розплави можуть експлуатуватись від температури 300 К, а горішня фізична межа використання може сягати 2000 К, проте буде обмежуватись границею корозійної стійкості конструкційного матеріалу;
- уперше синтезований і всебічно вивчений нами сплав “Інгас” (евтектика In–Ga–Sn), котрий понад 15 років експлуатувався в другому контурі атомного реактора Ігалінської АЕС у Литві. Після демонтажу реактора ми одержали елементи вузла електромагнітного перекачування розплаву, що дало нам багатий і унікальний матеріал для вивчення механізмів довготривалої взаємодії розплаву з конструкційними сталями;
- на основі вивчення механізму взаємодії розплавів з конструкційними матеріалами розроблено методи підвищення їх корозійної стійкості, зокрема, шляхом створення захисних покриттів у результаті високотемпературної обробки в середовищі робочого розплаву, а також методами плазмохімічної та лазерної обробки з додатковим легуванням поверхневих шарів.

Особливу і дуже складну проблему ядерної техніки становить вимірювання температури у вузлах реактора з високим рівнем радіації. Навіть нижче порогу початку трансмутацій радіаційні пошкодження структури функціональних матеріалів викликають незворотні зміни термометричних характеристик кристалічних термопар чи термометрів опору, в результаті чого похибки вимірювань перевищують допустимі межі.

У цьому відношенні рідкометалеві термоперетворювачі мають незаперечні переваги, оскільки у них радіаційні пошкодження завдяки високій атомній динаміці самозаліковуються з часом релаксації, незмірно меншій від тривалості процесу вимірювання. Інша очевидна перевага рідкометалевих термопар та термометрів опору — в можливості різкого розширення інтервалу вимірюваних температур, — у відповідності з шириною області існування рідкого стану, відсутністю поліморфних перетворень та відсутністю джерел похибок, зумовлених дальнім порядком кристалічного стану. Однак слід зазначити, що фізичні причини



зменшення похибки вимірювання рідкометалевими термометроретворювачами можуть бути суттєво знівлені впливом неконтрольованих домішок в разі наявності взаємодії розплаву з навколишнім середовищем. Сучасні конструкції рідкометалевих термометрів опору та термопар забезпечують їм порівняльну з кристалічними давачами точність вимірювання до 1300 К, а в умовах високого рівня жорсткої радіації рідкометалеві термометроретворювачі залишаються поза конкуренцією. Очевидно, подальше розширення інтервалу вимірюваних температур однозначно пов'язане з підвищенням корозійної стійкості конструкційних матеріалів.

- [1]. Дутчак Я.И., Прохоренко В.Я., Харенко Р.Ф. Термопара. — А.с. 134735 СССР. // Бюл.избр. №1, 1961.
- [2]. Курдюмов Г.И. Наука о металлах: на соискание Государственной премии. //Правда Украины, 27.09.1983.
- [3]. Прохоренко В.Я., Паздрий И.П. Строение и свойства галлия в области кристаллизации — модель металла с переменной структурой ближнего порядка. // V symposium “Przemiany strukturalne w stopach odlowniczych” — Rzeszow, 1993, s.21–29.
- [4]. Прохоренко В.Я., Рощупкин В.В. и др. Жидкий галлий: перспективы использования в качестве теплоносителя. //Теплофизика высоких температур, т.38, №6, 2000, с.991–1005.

## **МЕХАНІЗМ ФОРМУВАННЯ МІКРОНЕОДНОРІДНОСТЕЙ В МЕТАЛІЧНИХ РОЗПЛАВАХ**

*Мудрий С.І., Клим М.М., Штаблавий І.І.*

*Львівський національний університет ім. Івана Франка, Львів, Україна*

Експериментальних фактів про існування структурних мікронеоднорідностей в розплавах наведено вже достатню кількість, в першу чергу завдяки дифракційним дослідженням і результатам вимірювання температурних та концентраційних залежностей структурно-чутливих властивостей. Не дивлячись на те, загальних закономірностей щодо формування мікронеоднорідностей в рідкому стані ще не встановлено. Крім того, серед значної кількості моделей мікронеоднорідної будови важко вибрати таку, яка була б здатною описати структуру широкого класу розплавлених металів. Ще складнішою є ситуація в двохкомпонентних розплавах, оскільки крім топологічного ближнього порядку на мікронеоднорідність впливатиме і хімічний ближній порядок. Останнім часом у зв'язку з широким дослідженням наноструктур,

інтерес до мікронеоднорідних формувань в рідкому стані в багатокомпонентних системах суттєво зріс.

В даній роботі проведено аналіз структурних даних для ряду бінарних металевих розплавів, в яких в різній мірі проявляється тенденція до формування мікронеоднорідної структури. Особливу увагу звернуто на системи з максимальним проявом мікронеоднорідності – монотектичні і з хімічними сполуками. Встановлено, що в системах Cu-Pb, Ga-Pb, Ga-Tl, та інших даного типу діаграм стану тенденція до формування самоасоційованих структурних одиниць існує не тільки при концентраціях, що відповідають області незмішування, а також і при співвідношенні компонент, що відповідають переважаючому вмісту одного з компонент.

В системах з хімічними сполуками мікронеоднорідність структури зумовлена в першу чергу існуванням гетерокоординованих структурних одиниць. Такого типу структурний стан є характерний також розплавом, які володіють нестехіометричним складом.

## БУДОВА СКЛАДНИХ ОКСИДНИХ РОЗПЛАВІВ

*Сокольський В.Е., Казіміров В.П., Роїк О.С.  
Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,  
Київ, Україна E-mail: sokol@univ.kiev.ua*

Дослідження будови розплавів подвійних і потрійних оксидних модельних систем та багатокомпонентних оксидних систем спеціального призначення (зварювальних флюсів) виявило, що будова складних оксидних розплавів базується на принципах щільного пакування атомів кисню при умові, що атомна частка кисню знаходиться в межах 0,5-0,6. Принципи утворення щільних в пакувань розплавів суттєво відрізняються від щільних пакувань кристалічного типу. Основні розбіжності зводяться до наступного:

- В кристалах при реалізації щільного пакування атомів тетраедричні і октаедричні порожнини мають строго обмежені розміри. В випадку багатокомпонентного оксидного розплаву необхідно окта- та тетрапорожнини заповнити суттєво різними за розміром катіонами.
- Щільне пакування для кристалічних систем не передбачає наявності вільного об'єму, що існує в розплавленому шлаку. Наявність же ємностей оксидного розплаву свідчить, що щільне пакування в розплаві не є неперервним. В ньому існують порожнини, які можуть заповнюватися деякими компонентами з газової чи металеві фази.
- На підставі аналізу КРРА встановлено, що відстань Me-O не збільшується після плавлення у порівнянні з кристалічним станом, а, в ряді випадків (амфотерні оксиди  $Mn_xO_y$ ,  $Fe_xO_y$ ) може бути навіть

значно меншою. Тобто, в розплавах діють стискаючі сили, які могли би зменшувати найближчі міжатомні відстані.

Ці основні моменти і лягли в основу нової моделі, що заснована на щільному пакуванні атомів кисню. За нашими уявленнями в розплавах вищезгаданого типу утворюються сферичні мікрогруповання нанометричних розмірів. Ці дискретні наногруповання знаходяться в неперервному дифузному квазігазовому середовищі, яке складається з атомів іонів та невеликих молекул. Наногруповання знаходяться в динамічній рівновазі з дифузним середовищем. Якщо атомна частка кисню близька до 0,6 то на кожні 100 атомів оксидного розплаву доводиться 60 атомів кисню і 40 атомів кислих і основних катіонів, які можливо розташувати в 120 тетраедричних і 60 октаедричних пустотах, або ж 40 катіонів мають можливість зайняти 180 вакансій. Таке наногруповання має складну форму, але на його поверхні утворюються сферичні шари, в яких відстань кисень-кисень збільшується від центру до периферії. Таким чином, пустоти в щільному пакуванні можуть бути зайняті катіонами іонний радіус яких зростає від центру до периферії. Нижні шари можуть бути складені з сферичних сіток, з кремнійкисневих тетраедрів з мінімальною кількістю основних катіонів. Верхні шари заселені великими основними катіонами в октаедричних пустотах, а заселення тетраедричних пустот зведено до мінімуму. Проміжні шари заселені катіонами середнього розміру в окта- та тетрапустотах по принципу збереження електронейтральності оксидного розплаву. На нашу думку поверхневий шар наногруповання будується тільки кисневими аніонами, тому на поверхні утворюється подвійний електричний шар, де зовнішній шар утворюється кисневими аніонами, а нижній - катіонами, що їх компенсують. Таке наногруповання нагадує міцелу з колоїдної хімії. Різниця полягає в тому, що наноміцели знаходяться в неперервному дифузному середовищі при повній відсутності міжміцельної рідини.

## **ВПЛИВ ПЕРЕГРІВУ РІДКОЇ ФАЗИ НА ПЕРЕОХОЛОДЖЕННЯ ПРИ КРИСТАЛІЗАЦІЇ СПЛАВІВ В СИСТЕМІ КАДМІЙ-ВІСМУТ**

*Александров В.Д., Фролова С.О.*

*Донбаська державна академія будівництва і архітектури,  
Макіївка, Україна*

Методом термічного циклічного аналізу досліджуваний вплив перегріву  $\Delta T^+$  розплаву щодо ліній ліквідусу  $T_L$  на розміри предкристалізаційних переохолоджень  $\Delta T_L^-$  і  $\Delta T_S^-$  щодо температур ліквідусу  $T_L$  і солідусу  $T_S$  в сплавах системи Cd-Bi.

Вивчали сплави  $Cd_{100-x}Bi_x$ , де  $x=0$  (I), 1,5 (II), 10,1 (III), 20,1 (IV), 40,1 (V), 60,0 (VI), 61,4 (VII-евтектика), 75,1 (VIII), 98,9 (IX), 100 (X) із загальною масою по 4 р на один зразок, що проохолоджуються зі швидкістю 0,05 ДО/с.

Аналіз численних термограм нагрівання й охолодження сплавів у системі Cd-Bi показав наявність середнього переохолодження для чистого Bi  $\sim 30$  К, у евтектичного сплаву (VI)  $\sim 6$  К і відсутність переохолодження в чистого Cd у цих умовах. У доевтектичних сплавів II-V переохолодження щодо лінії ліквідусу були відсутні, зато вони мали місце щодо лінії солідусу ( $\sim 6$  К). У заевтектичних сплавів VII-IX зафіксовані переохолодження як щодо лінії ліквідусу, так і щодо лінії солідусу.

Побудовано графіки залежності  $\Delta T_L^-$  і  $\Delta T_S^-$  від  $\Delta T^+$ . Якщо  $\Delta T_S^-$  для сплавів II-IX було однаковим ( $\sim 6$  К) при будь-якому попередньому перегріві до  $\sim 150$  К вище  $T_L$  для відповідного сплаву, то  $\Delta T_L^-$  від  $\Delta T^+$  для Bi мала стрибкоподібний характер і підпорядковувалася закону

$$\Delta T^- = \langle \Delta T^- \rangle \Theta (\Delta T^+ - \Delta T_K^+),$$

$$\text{де } \Theta = \begin{cases} 0, \Delta T^+ < \Delta T_K^+ \\ 1, \Delta T^+ \geq \Delta T_K^+ \end{cases} \text{ - функція Хевісайду.}$$

Для заевтектичних сплавів при збільшенні концентрації Bi  $\Delta T_L^-$  монотонно зростала за законом:

$$\Delta T^- = 2\Delta T_{\max}^- / [1 + \exp((\Delta T_K^+)^2 / (\Delta T^+)^2)],$$

якщо  $\Delta T^+ \rightarrow 0 (T^+ \rightarrow T_L^-) : \Delta T^- \rightarrow 0 (T^- \rightarrow T_L^-)$ ,

якщо  $\Delta T^+ \rightarrow \infty : \Delta T^- \rightarrow \Delta T_{\max}^-$ , при  $\Delta T_K^+ = \Delta T_K^- : \Delta T^- = 0,53 \cdot \Delta T_{\max}^-$ .

По термограмам нагрівання й охолодження розраховані кінетичні і термодинамічні характеристики сплавів: швидкості масової кристалізації, лінійного росту, інкубаційного періоду зародження твердих фаз, ступінь затвердіння, швидкість зародкоутворення, швидкість коагуляції зародків, теплові ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ) ефекти плавлення і кристалізації, критичні розміри і роботу утворення зародків і т.п.

За результатами термографування сплавів побудована діаграма стану системи Cd-Bi із нанесеними областями метастабільного стану сплавів.

## ОСОБЛИВОСТІ КРИСТАЛІЗАЦІЇ БЕНЗОЛУ, ФЕНОЛУ ТА ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ

*Постніков В.А., Александров В.Д.  
Донбаська державна академія будівництва та архітектури,  
Макіївка, Україна*

В дійсній роботі методом циклічного термічного аналізу досліджен вплив ступеню перегріву  $\Delta T^+$  рідких бензолу, фенолу та оцтової кислоти відносно їх температури плавлення  $T_L$  ( $\Delta T^+ = T - T_L$ ,  $T > T_L$ ), часу ізотермічної витримки розплавів нижче й вище  $T_L$ , обсягу зразків на величину переохолодження  $\Delta T^-$  відносно  $T_L$  ( $\Delta T^- = T_L - T$ ,  $T < T_L$ ). Швидкість охолодження змінювали в межах 0,008~0,100 К/с.

При аналізуванні термограм плавлення й кристалізації  $C_6H_6$  були встановлені такі ефекти: якщо розплавити бензол і не догрівати до температури, меншій за  $T_k = T_L + \Delta T_k^+ \approx 8,5^0 C$  ( $T_L = 5,5^0 C$ ,  $\Delta T_k^+$  - величина критичного перегріву), а далі знов охолоджувати його, то кристалізація буде відбуватися рівноважно без переохолодження при  $T_L$ . Якщо нагріти  $C_6H_6$  до  $T_k$  й вище, то при охолодженні кристалізація може відбуватися нерівноважно зі середнім переохолодженням  $\langle \Delta T^- \rangle = 7,8 K$  з величиною середньоквадратичної похибки  $\sigma = 1,3 K$ . Перегрів бензолу вище  $T_k$  май же до температури кипіння практично не впливав на  $\langle \Delta T^- \rangle$ . На маленьких зразках обсягом 10-20 мм<sup>3</sup> відзначено збільшення  $\langle \Delta T^- \rangle$  до 12 K. Ізотермічна витримка переохолодженого до температури  $-2^0 C$  розчину бензолу до 7 годин не приводила к спонтанної кристалізації. Тільки після того, як зразок охолоджували ще на декілька градусів відбувалася кристалізація.

У зразків фенолу величина критичного перегріву складала  $\Delta T_k^+ \approx 20 \div 22 K$ . При охолодженні не догрітих до цієї температури зразків кристалізація трапилась при  $T_L$  ( $40,5^0 C$ ) без переохолодження. Перегрітий до  $T_k = T_L + \Delta T_k^+$  й вище розплав кристалізувався з середнім переохолодженням  $\langle \Delta T^- \rangle \approx 16 K$  ( $\sigma = 4,1 K$ ). Подальший перегрів зразків вище  $T_k$  практично не впливав на  $\langle \Delta T^- \rangle$ . При ізотермічної витримки рідкого фенолу обсягом 0,4-2,0 см<sup>3</sup> нижче  $T_L$  при різних температурах кристалізація трапилась самодовільно, к тому же, чим ближче температура витримки була к мінімальної температури  $T_{min}$  переохолодженого розплаву, тим менше часу вимагалось для наступу масової кристалізації. При ізотермічної витримки  $C_6H_5OH$  вище  $T_L$  при перегрівах  $\Delta T^+ = 10-18 K < \Delta T_k^+$  в протіканні часу  $\tau \geq 10$  хвилин кристалізація зразків трапилась с переохолодженням  $\langle \Delta T^- \rangle$ . На каплях обсягом 10-20 мм<sup>3</sup> величина  $\langle \Delta T^- \rangle$  складала  $\sim 26 K$ .

Розплавленні зразки  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $T_L=16,5$  К) й не догріті до  $T_K=23\div 24$  К при охолодженні кристалізувались з середнім переохолодженням  $\langle \Delta T_1 \rangle = 3,05$  К ( $\sigma_1 = 0,65$  К). Перегріваю  $\text{CH}_3\text{COOH}$  до  $T_K$  й вище, кристалізація трапилась зі середнім переохолодженням  $\langle \Delta T_2 \rangle = 13,8$  К ( $\sigma_2 = 3,18$  К). При ізотермічній витримки рідких зразків обсягом  $0,4-1,0$   $\text{cm}^3$  нижче  $T_L$  спостерігалась спонтанна кристалізація, але залежність часу перебування в метастабільному стані від температури витримки чітко не визначена. Витримка перегрітих на  $\Delta T^+ = 12-16$  К відносно  $T_L$  зразків в протіканні часу  $\tau \geq 10$  хвилин приводила к кристалізації с переохолодженням  $\langle \Delta T_2 \rangle$ . На малих каплях обсягом  $10\div 20$   $\text{mm}^3$  спостерігалось збільшення переохолодження до 28-30 К.

Особливості кристалізації цих речовин ми трактуємо згідно кластерно-коагуляційної моделі кристалізації і с крапки зору структурних перебудов молекул в рідкому стані. Деякі спільні риси характеру кристалізації фенолу та оцтової кислоти пов'язуємо з наявністю між молекулами цих речовин воднього зв'язку.

### ПРО СТРУКТУРНО-ХІМІЧНИЙ СТАН ЗАЛІЗОВУГЛЕЦЕВИХ РОЗПЛАВІВ

*Белов Б.Ф.<sup>1</sup>, Троцан А.І.<sup>1</sup>, Алексеева В.А.<sup>2</sup>, Александров В.Д.<sup>3</sup>,  
Фролова С.О.<sup>3</sup>*

<sup>1</sup> *Інститут проблем матеріалознавства НАН України, Київ, Україна*

<sup>2</sup> *Приазовський державний технічний університет, Маріуполь, Україна*

<sup>3</sup> *Донбаська державна академія будівництва й архітектури,  
Макіївка, Україна*

Будова залізовуглецевих розплавів є предметом дискусій, відкритих у 60-ті роки минулого століття акад. Самаріним О.М. і продовжуються в теперішній час. Це викликано не тільки актуальністю проблеми довговічності металоконострукцій із чавуну і сталі, але і відсутністю єдиної феноменологічної теорії будови твердих і рідких металевих сплавів.

Відповідно до цього феноменологічна теорія будови металургійних фаз за моделлю гармонійних структур, яка розробляється авторами, структурно-хімічний стан металургійних розплавів (метали, шлаки) оцінює параметрами асоційованої рідини, що складається з різноупорядкованих трьохмірних (полідрічних), двомірних (полігональних) і моно-нульмірних (розупорядкованих) структурних елементів із різноманітним типом хімічного зв'язку, що знаходяться в рівноважному стані при заданій температурі з постійною сумою відносних часток рівній одиниці.

Гомогенність рідкої фази забезпечується пошаровим розподілом із

заданою періодичністю структурних елементів, коли поліедричний прошарок перекривається полігональним, а розриви між ними (розупорядкована зона) заповнюються моно-нульмірними елементами – утворюється поліструктурний однофазний розчин.

Структурно-хімічний стан залізвуглецевих розплавів вивчався за допомогою полігональної діаграми стану залізо-вуглець, побудованої оригінальним графоаналітичним методом у всьому інтервалі концентрацій твердих і рідких вихідних компонентів.

На полігональній діаграмі показані усі відомі і нові критичні точки мезо- ізоморфних станів заліза і його сплавів з вуглецем, а також купол незмішуваності в рідкому стані на коноді 1500°C в інтервалі монотектичних карбідів Fe<sub>2</sub>C-FeC<sub>2</sub> (9.7-30.0% C) із критичною точкою при 2400°C, що відповідає складу монокарбіду заліза. Лінія ліквідусу полігональної діаграми має східчастий характер із зламами в сингулярних точках, що відповідають стехіометричному складу квазі-полікарбідів із конгруентною точкою плавлення. Для квазібінарної системи Fe-FeC ліквідус проходить послідовно: від чистого заліза через перітектичні Fe → δ-квазікарбід (0.53 % C; 1500 °C) → γ-полікарбід (1.32 % C; 1400 °C) → полікарбід Fe<sub>8</sub>C (2.61 % C; 1250 °C) → евтектичні карбіди Fe<sub>6</sub>C (3.45 % C; 1200 °C) → Fe<sub>5</sub>C (4.10 % C; 1150 °C) → перітектичний карбід Fe<sub>4</sub>C (5.10 % C; 1300 °C) → монотектичний карбід Fe<sub>2</sub>C (9.70 % C; 1500 °C). На базі цих карбідів утворюються рідкі однофазні моноструктурні (із безупинною регулярною структурою) і тверді біструктурні (із періодичною дискретною структурою) розчини перемінного складу з заданою областю гомогенності, що співіснують і перероджуються в вузлових нонваріантних смгулярних точках ліквідусу. Області гомогенності біваріантних однофазних розчинів обмежені лініями моноваріантних рівноваг – сольвус для твердих і ліквус (за аналогією) для рідких фаз.

Відомі експериментальні дані Романової А.В. і ін. за рентгеноструктурним аналізом рідкого заліза і його сплавів, а також дослідження Гавриліна І.В. про локальної ліквіації по висоті рідких металевих сплавів свідчать про пошарову (зонну) структуру залізвуглецевих розплавів, що визначає фізико-механічні властивості чавуну і сталі.

## **БЛИЖНІЙ ПОРЯДОК В РОЗПЛАВАХ Ge-Vi**

*Клим М.М., Луцишин Т.І., Королишин А.В.*

*Львівський національний університет ім. Івана Франка, Львів, Україна*

Фазова рівновага системи Ge-Vi описується простою діаграмою стану з евтектичною точкою, яка практично відповідає нульовій

концентрації германію. Ближній порядок рідких компонент Ge і Bi має свої особливості, якими в рідкому Ge є конфігурації атомів з рідким пакуванням і вираженими ковалентними зв'язками. Рідкому вісмуту властива структура, складовими якої є мікрообласті з щільним пакуванням, яке відповідає ГЦК-кристалічній ґратці, та мікрообласті з упакуванням типу кристалічної ґратки Bi.

Для з'ясування впливу Bi на структурний стан рідкого Ge аналізувались структурні фактори  $S(q)$  і парні функції розподілу  $g(r)$  розплавів Ge-Bi з вмістом вісмуту в межах від 2.5 до 12.5 ат. %. Структурні фактори розплавів обчислювались за експериментальними кривими інтенсивності, отриманими в мідному К $\alpha$ -випромінюванні методом рентгенівської дифрактометрії. Крива  $S(q)$  розплаву з вмістом 2.5 ат. % Bi за формую дифракційних максимумів та їх положенням відповідає структурному фактору рідкого Ge з вираженим побічним максимумом при  $q_{\text{моб}}=3.26\text{\AA}$ . Перший головний максимум кривої  $S(q)$  розплаву фіксується при  $q_1=2.57\text{\AA}$ , другий – при  $q_2=5.2\text{\AA}$ . Відношення  $q_1/q_2=2.0$ , що властиво для кривої  $S(q)$  рідкого Ge. Із збільшенням концентрації Bi максимумами структурних факторів розплавів зміщуються в малокутову область, однак відношення  $q_1/q_2$  і положення побічного максимуму залишаються сталим.

Детальніший аналіз отриманих результатів проведено з використанням зворотного методу Монте-Карло. З допомогою даного методу було обчислено функції  $S(q)$ , які узгоджуються з експериментальними структурними факторами, що вказує на адекватність отриманих тривимірних моделей реальним структурам. Обчислені парціальні структурні фактори  $S_{Ge-Ge}(q)$ ,  $S_{Ge-Bi}(q)$  і парціальні функції розподілу  $g_{Ge-Ge}(r)$ ,  $g_{Ge-Bi}(r)$  відображають особливості структурного фактору і парних функцій розподілу рідкого германію, що вказує на утворення структурнооднорідного розчину, в якому атоми вісмуту заміщують атоми германію.

## **СПОСОБИ ПІДВИЩЕННЯ СТАБІЛЬНОСТІ ФЕРОМАГНІТНИХ СУСПЕНЗІЙ НА ОСНОВІ ЕВТЕКТИЧНИХ РОЗПЛАВІВ СИСТЕМ Ga-In-Sn ТА In-Bi**

*Паздрій І.П., Борисюк А.К., Швачко С.Г.*

*Національний університет «Львівська політехніка», Львів, Україна*

Оцінка стабільності електропровідних магнітних суспензій на основі металевих розплавів проводиться за наступними параметрами – седиментаційна стійкість в гравітаційному та неоднорідному магнітному полях, агрегативна стійкість, стійкість до хімічної взаємодії між дисперсною фазою та дисперсійним середовищем, стійкість до процесів



дифузійного росту частинок. Метою даної роботи були вибір складу та пошук методів стабілізації магнітних суспензій на основі евтектичних розплавів систем Bi-34In ( $T_{\text{пл}} = 345 \text{ K}$ ) та Ga-20,5In-12,5Sn ( $T_{\text{пл}} = 283,5 \text{ K}$ ).

Вивченням температурно-часових залежностей магнітних властивостей суспензій встановлено, що стійкими до хімічної взаємодії є пари (Bi-In)-Fe та (Ga-In-Sn)- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. З метою дослідження впливу форми та розмірів частинок на стійкість суспензій заліза в розплаві Bi-In їх одержували двома методами – введенням дисперсних частинок заліза, отриманих за плазмохімічною технологією, в розплав та електролітичним осадженням при 360 K з водного розчину FeCl<sub>2</sub> на рідкий катод – розплав Bi-In. Крім того, проводили легування базового сплаву галієм та оловом. Суспензії  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в розплаві Ga-In-Sn одержували шляхом введення частинок магнітного носія з середнім діаметром  $d_{\text{cp}} = 3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ . Електронно-мікроскопічні дослідження суспензій частинок заліза, отриманих за плазмохімічною технологією, в розплаві Bi-In показали, що вони мають сферичну форму і характеризуються високою монодисперсністю з середнім діаметром  $d_{\text{cp}} = 5 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ . Близькість значень коерцитивної сили зразків, виміряної в напрямі паралельному ( $H_c = 24 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$ ) та перпендикулярному ( $H_c = 21 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$ ) до магнітного поля, прикладеному при перебігу кристалізації ( $H_{\text{кр}} = 800 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$ ), теж свідчить про дуже низьку анізотропію форми частинок. Суспензії заліза в розплаві Bi-In, одержані електроосадженням, характеризуються меншим середнім діаметром частинок –  $d_{\text{cp}} = 10^{-10} \text{ м}$ . Значення коерцитивної сили, виміряні вздовж і впоперек поля, прикладеного при кристалізації складають відповідно 61  $\text{кА} \cdot \text{м}^{-1}$  та 38  $\text{кА} \cdot \text{м}^{-1}$ . Магнітні вимірювання проводили з допомогою вібраційного магнітометра.

Швидкість седиментації магнітних частинок визначали за зміною відносної концентрації їх по висоті у вертикально вмонтованій скляній трубці, заповненій магнітною суспензією. На трубці розташовували котушку індуктивності, яка вільно переміщувалась вздовж трубки. Відносну зміну концентрації магнітних частинок в часі та за висотою оцінювали за зміною індуктивності котушки. За результатами вимірювань будували концентраційні профілі та визначали середню швидкість седиментації. Порівняльний аналіз концентраційних профілів досліджуваних суспензій показав, що середні швидкості осідання сферичних частинок заліза в розплаві Bi-In складають: нелегованої –  $2,1 \cdot 10^{-3} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ , легованої 0,7 % Sn –  $1,9 \cdot 10^{-5} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ , легованої 0,7 % Ga –  $1,1 \cdot 10^{-5} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ . Очевидно, механізм стабілізації легуванням полягає в тому, що невелика добавка Sn або Ga розчиняється в носії і після введення частинок заліза утворює на їх поверхні нерозчинний стабілізуючий немагнітний шар.

## ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ СТВОРЕННЯ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОЇ МАГНІТНОЇ РІДИНИ

*Романишин Б.М., Адаменко І.Г., Кушнір В.І.  
Національний університет «Львівська політехніка», Львів, Україна*

Система, у якій дисперсна фаза є цементит практично не взаємодіє з рідкометалевою основою і стабільна в широкому діапазоні температурному інтервалі. Але високий бар'єр поверхневої енергії між карбідом заліза та рідкометалевою матрицею ускладнює технологічні схеми створення електропровідної магнітної рідини.

Дисперсну фазу – цементит одержували електролітичним методом з сорбіту евтектичної сталі після термічної обробки – гартування та відпуску при температурі 650 °С.

Дослідження магнітних властивостей системи проводили за допомогою магнітометра з вібруючим зразком. Вимірювали магнітну сприйнятливості та питому намагніченість насичення в твердому стані як при кімнатній температурі, так і при реальних робочих температурах теплоносія (до 500 °К).

Для одержання колоїду, котрий складається зі сплаву In-Vi та частинок карбіду заліза, суміш розмішувалась у вакуумі та в змінному магнітному полі частотою від 1 Гц до 3 Гц до утворення колоїду.

Найбільша ефективність даного методу визначалась на рівні 20-30 % адгезії частинок цементиту в рідкометалевій матриці при частоті 1Гц протягом двох годин комутації.

При введенні частинок цементиту при кімнатних температурах матриця перебувала в твердому стані. Застосовували методи порошкової металургії: пресування, прокатування та контактний нагрів. На кінцевій стадії проводився рекристалізаційний відпал. При пресуванні суміші твердої матриці та дисперсних частинок цементиту ступінь деформації матриці доводився до критичної до наступної рекристалізації. Це дало змогу одержувати суцільний шар твердої матриці навколо частинок цементиту. При наступному переводі системи в рідкий стан даний шар зберігався, а високий рівень поверхневої енергії стабілізував систему як від агрегування, так і від магнітної взаємодії. Прокатування суміші порошків проводили у мідній фользі. Це дало змогу одержувати пластини електропровідного колоїду в твердому стані. У подальшому електроконтактне нагрівання пластин, при якому у першу чергу розплавлялась електропровідна оболонка навколо частинок цементиту, усувало агрегування частинок цементиту та сприяло стабілізації системи.

Наведені результати досліджень електропровідних магнітних рідин, одержаних за запропонованими технологічними схемами показали, що

максимальний ефект досягається при виготовленні їх методами порошкової металургії з наступним рекристалізаційним відпалом.

### **ЕФЕКТИ s-d ВЗАЄМОДІЇ В РОЗПЛАВАХ Bi, Sb і Te З ДОМІШКАМИ 3d ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ**

*Склярчук В.М.*

*Львівський національний університет ім. Івана Франка, Львів, Україна*

Проведені вимірювання електропровідності,  $\sigma$ , і термо-е.р.с., S, розплавів Bi, Sb, Te з домішками 3d перехідних металів у широкому температурному інтервалі (до 1700K) в умовах зовнішнього тиску аргону (до 25 МПа). Експериментально показано, що малі домішки (до 4 ат%) перехідного металу як збільшують, так і зменшують електропровідність і термо-е.р.с. залежно від матриці розчинника (Bi, Sb, Te) так і від порядкового номера легуючого елемента (тобто від кількості електронів на d оболонці). Зокрема для Bi і Sb електропровідність розплаву при легуванні зменшується в межах 4%. Тільки для Sb при легуванні Cu і Ni електропровідність незначно зростає. Для Te поведінка електропровідності і термо-е.р.с. дещо інша. Справа в тому, що рідкий телур займає проміжне становище між напівпровідниками і металами, і тому на його властивостях проявляються обидва фактори. Експериментально показано, що домішки Ti, V, Cr, Mn зменшують електропровідність і незначно збільшують термо-е.р.с., а домішки Fe, Co, Ni, Cu збільшують електропровідність і зменшують термо-е.р.с.

Для опису d-станів в таких домішкових атомах можна використати процедуру, в основі якої лежить ідея про віртуальні зв'язані стани [1]. Ця процедура була розроблена для опису магнітних властивостей домішкових атомів, однак вона важлива і для розуміння процесів розсіяння електронів. Разом з тим відомо, що d домішка в розплаві може володіти магнітним моментом, тоді віртуальний рівень буде розщеплений і ми отримаємо двохрівневу систему з різними коефіцієнтами заповнення рівнів.

В таких випадках взаємодія електронів провідності з віртуальними зв'язаними станами описується в термінах теорії резонансного розсіювання. Якщо енергія електрона, що розсіюється, далека від енергії віртуального зв'язаного стану, то відбувається звичайне розсіювання на атомі домішки. При наближенні енергії електрона до енергії віртуального стану розсіяння становиться резонансним. Воно складається з двох етапів: частинка захоплюється на віртуальний рівень, а потім покидає його через певний час, який визначається шириною цього рівня. Тому резонансним чином збільшується фазовий зсув лише тієї парціальної хвилі, кутовий момент якої рівен моменту резонансного стану.

Аналіз експериментальних результатів показує, що розщеплення віртуального рівня на два має місце у всіх досліджених сплавах. Отримані залежності електропровідності від положення рівня Фермі різних  $d$  домішок є кривими з двома максимумами. Експериментальні і розрахункові результати добре узгоджуються між собою.

[1] В.Ф.Гантмахер, И.Б.Левинсон. Рассеяние носителей тока в металлах и полупроводниках. М. Наука. 1984.

### **ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОКАПІЛЯРНОЇ КОНВЕКЦІЇ В ПОДВІЙНИХ МЕТАЛЕВИХ РОЗПЛАВАХ З ОБМЕЖЕНОЮ РОЗЧИННІСТЮ КОМПОНЕНТІВ**

*Плевачук Ю.О.*

*Львівський національний університет ім. Івана Франка, Львів, Україна*

Процес розшарування розплавів, які є гомогенними при високих температурах, на дві рідини, що не змішуються при нижчих температурах, є настільки швидким, що дисперсна суміш, яка є придатною для практичного застосування, не встигає сформуватися. Багато подвійних систем з обмеженою розчинністю компонентів у рідкому стані, так звані “монотектичні сплави”, викликають особливий інтерес з точки зору технічного застосування, як, наприклад, матеріали для електроконтактів (Ni-Ag) або для підшипників ковзання (Al-Pb) і стали предметом інтенсивних досліджень протягом останніх років [1]. Явище розділення фаз спричинене багатьма процесами, такими як залежна від гравітації седиментація, конвекція Марангоні тощо, і на сьогодні вивчене недостатньо [2]. Із-за високотемпературних експериментальних труднощів і відсутності загальноприйнятої вимірювального обладнання лише декілька подвійних систем достатньо досліджені експериментально в області високих температур.

Серед різноманітних механізмів, які впливають на розшарування монотектичних розплавів, важливу роль відіграє термокапілярна конвекція, відома також під назвами конвекція Марангоні або рух Марангоні [3]. Температурні градієнти, що виникають під час охолодження розплаву до лінії монотектики, викликають при температурі розділу фаз появу градієнта міжповерхневого натягу між двома рідинами. У результаті виникає термокапілярний рух крапель біднішого компонента в сторону градієнта температури.

Електричний опір монотектичних розплавів суттєво залежить від стану розділення фаз. Спричинена гравітаційним ефектом седиментація приводить до розміщення легшої фази поверх важчої. Так як опори

обидвох фаз є різними,- стан розшарування може бути визначений шляхом вимірювання загального опору розплаву за допомогою 4-точкового методу. У даній роботі проведені виміри електричного опору монотектичних розплавів системи Zn-Pb у широкому температурному інтервалі між 820°C та лінією монотектики і проаналізована його залежність від різних параметрів. Результати порівняні з теоретичними розрахунками. Показано, що електроопір розшарованого розплаву змінюється за наявності явищ переносу (конвекція Марангоні). Описана процедура досліджень розплавів системи Zn-Pb в умовах мікрогравітації під час космічного експерименту "TEXUS 39".

- [1] B.Predel, L.Ratke, H.Fredriksson. Systems with Miscibility Gap in the Liquid State, in: Fluid Sciences and Materials Science in Space, Ed. H.U.Walter, Springer, Berlin 1987.
- [2] D. Langbein. The Separation of Binary Alloys with Miscibility Gap in the Melt, in: Low-Gravity Fluid Dynamics and Transport Phenomena, Progr. Astronautics Aeronautics. Vol.130, J.N.Koster, R.L.Sani (eds.) AIAA Washington 1990.
- [3] Young, J.S. Goldstein, M.J. Block. The motion of bubbles in a vertical temperature gradient. J. Fluid Mech. Vol. 6 (1959) 350.

### **ВПЛИВ МАКРО- І МІКРОПАРАМЕТРІВ НА ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КАРКАСНИХ ВУГЛЕВОДНІВ**

*Адаменко І.І., Мороз К. О.*

*Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, Київ, Україна*

E-mail: *iadamenko@univ.kiev.ua*

Експериментальні PVT-вимірювання рідких каркасних вуглеводнів пінану,  $\alpha$ -пінену та 1-3-диметиладамантану проведені методом сільфонного п'єзметра з диференціальним трансформаторним датчиком лінійних зміщень в інтервалі тисків 0.1–184.2 МПа та температур 313.1–418.0 К. На основі отриманих даних розраховані

ізотермічний модуль пружності

$$K_T = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T,$$

коефіцієнт ізобаричного розширення

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P,$$

ізотермічні прирости ентальпії

$$\Delta H = \int_{P_0}^P \left( V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right) dP$$

ентропії

$$T \Delta S = -T \int_{P_0}^P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP,$$

термодинамічного потенціалу Гіббса

$$\Delta G = \int_{P_0}^P V dP$$

а також ізобарична теплоємність  $C_p$ . Проаналізовані термобаричні залежності цих властивостей.

З метою адекватного аналітичного опису термодинамічних властивостей та їх перших і других похідних в усьому дослідженому інтервалі тисків та температур проведений порівняльний аналіз дванадцяти найбільш розповсюджених рівнянь стану. Встановлене рівняння стану досліджених рідин та проаналізована залежність його параметрів від температури.

Для аналізу впливу мікропараметрів на термодинамічні властивості досліджуваних рідин проведені розрахунки фактора стиснення  $Z$ , ізотермічного модуля пружності  $K_T$ , коефіцієнта ізобаричного розширення  $\alpha_p$  та ізотермічного приросту ентальпії  $\Delta H$  для рідкого піна на із застосуванням рівнянь стану отриманих для статистичних моделей жорстких сфер (ЖС), жорстких сфер з притяганням (ЖСП), м'яких сфер (МС), м'яких сфер з притяганням (МСП). Виявлено, що: для опису досліджених механічних та теплових термодинамічних властивостей піна в дослідженому інтервалі тисків та температур є найкращою модель жорстких сфер з притяганням; характер поведінки досліджених термодинамічних властивостей рідкого піна на ізохорах є кінетичним, подібним до характеру поведінки цих властивостей в ідеальному газі; характер залежності теплових та механічних термодинамічних властивостей від температури уздовж ізохор не може бути переданий адекватно без врахування сил притягання між молекулами.

## ВЕЛИЧИНИ КРИТИЧНИХ ПОКАЗНИКІВ НЕОДНОРІДНИХ РІДИН В ГРАВІТАЦІЙНОМУ ПОЛІ

*Альо́хін О.Д.*

*Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, Київ, Україна*

*E-mail: [alekhin@univ.kiev.ua](mailto:alekhin@univ.kiev.ua)*

На основі експериментальних досліджень інтенсивності розсіяного світла [1] та кінетики встановлення рівноваги в неоднорідних системах [2] в гравітаційному полі поблизу критичної точки запропоновані нерівності між величинами критичних індексів, які відповідають одержаним експериментальним даним.

$$3\xi - 2/(\beta\delta) < 0 ; \beta\delta - \nu - 1 < 0 \quad (1)$$

На основі цих нерівностей, використовуючи відомі співвідношення між критичними індексами, які випливають з рівнянь стану флуктуаційної теорії фазових переходів (ФТФП) [3] одержимо слідувачі нерівності для величини конкретних критичних індексів:

$$v < 2/3 ; \xi > 2/5 ; \delta < 5 ; \gamma < 4/3 ; \beta \geq 1/3 ; \eta > 0 ; \alpha > 0 \quad (2)$$

Використовуючи (2) і рівняння ФТФП [3], запропоновані рівняння для визначення величин критичних показників радіусу кореляції поблизу критичної точки

$$v^2 + 0.096 v - 0.464 = 0 \quad (3)$$

$$\xi^2 - 0.937 \xi + 0.215 = 0 \quad (4)$$

і всіх інших критичних показників, що пов'язані з ними.

Розв'язання рівнянь (3),(4) з врахуванням співвідношень ФТФП [3] між критичними індексами приводить до слідувачих величин критичних показників:

$$v = 0.636 \pm 0.005 ; \xi = 0.405 \pm 0.003 ; \delta = 4.64 \pm 0.05 ; \beta = 0.338 \pm 0.002 ; \\ \gamma = 1.23 \pm 0.01 ; \alpha = 0.09 \pm 0.01 ; \eta = 0.06 \pm 0.005 \quad (5)$$

Як видно, величини цих індексів близькі до аналогічних результатів, одержаних на основі тривимірної моделі Ізінга [4] і збігаються з результатами багатьох експериментальних досліджень різноманітних властивостей просторово однорідних рідин поблизу критичної точки.

- [1] Алехин А.Д., Крупский Н.П., Чалый А.В. // ЖЭТФ – 1972. – Т. 63, вып. 4(10). – С. 1417–1420.
- [2] Алехин А.Д. // УФЖ – 1986. – Т. 31, N 5. – С. 720–722.
- [3] Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов / М.: Наука. 2-е изд., перераб., 1982. – 382 с
- [4] Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. / Пер. с англ.–М.: Мир, 1973. – 419 с.

## РІВНЯННЯ СТАНУ РІДИН З СУТТЄВО РІЗНИМИ КРИТИЧНИМИ ТЕМПЕРАТУРАМИ

*Альохін О.Д., Булавін Л.А., Рудніков Є.Г., Шиманська О.Т.  
Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, Київ, Україна  
E-mail: alekhin@univ.kiev.ua*

На даний час залишається актуальною проблема розробки розширеного рівняння стану речовини в широкій області термодинамічних параметрів [1], включаючи області кросовера і близький окіл самої критичної точки.

В даній роботі пропонується розширене рівняння кривої співіснування речовини, основане на Ван-дер-Ваальсовій моделі газу флуктуацій [2]. Ця модель враховує загальний об'єм флуктуацій речовини та сили взаємодії між флуктуаціями на відстанях  $r > R_c$ , а також ступінь асоціації [3,4] флуктуацій. Виходячи з флуктуаційної теорії фазових переходів, рівняння стану речовини в цій моделі записується у стандартному вигляді

$$\Delta\rho = \frac{dF_\Phi}{d\mu} = \pm B_0 |t|^\beta + B_1 |t|^{2\beta} - B_2 |t|^{\beta+v} \pm B_3 |t|^{\beta+\Delta} \quad (1)$$

Тут  $F_\Phi = C_0 R_c^{-3}$ ,  $R_c$  – радіус кореляції. Запропонована модель дозволила пояснити в рівнянні стану речовини фізичний зміст як несиметричних членів, так неасимптотичних: доданок  $B_1 |t|^{2\beta}$  враховує загальний об'єм флуктуацій речовини, доданок  $B_2 |t|^{\beta+v}$  враховує сили взаємодії між флуктуаціями на відстанях  $r > R_c$ ;  $B_3 |t|^{\beta+\Delta}$  залежить від ступіню асоціації флуктуацій.

Як видно, це рівняння за своїм загальним виглядом співпадає з відомими рівняннями [1] та інш., які пропонуються на основі розширених розкладів за параметром порядку  $B_1 |t|^{2\beta}$  та радіусом кореляції  $B_2 |t|^{\beta+v}$ ; алгебри флуктуючих величин ( $\beta+v \approx 1-\alpha$ ), ренормгрупового підходу  $B_3 |t|^{\beta+\Delta}$ .

За допомогою рівняння (1) в широкому околі температур, включаючи близький окіл критичної точки, проаналізовані дані на кривій співіснування цілого ряду рідин з суттєво різними критичними температурами, тобто різними силами міжмолекулярної взаємодії. Цей аналіз приводить до висновку, що величина асиметрії кривої співіснування збільшується при збільшенні критичної температури речовини.



- [1] Jacob J., Kumar A., Anisimov M.A., Povodyrev A.A., Sengers J.V. // Phys. Rev. E 58(2) 1998, P. 2188.
- [2] Алехин А.Д., Булавин Л.А. // УФЖ -1991. - 36, № 3. - С. 383-387.
- [3] Кипнис А.Я., Явелов Б.Е. / Иоганнес Дидерик Ван-дер-Ваальс. АН СССР. Ленинград. Изд-во «Наука», 1985. – 309 с.
- [4] Альохін О.Д. // Вісник Київського університету. Сер. Фіз.-мат. науки. 2003, № 2.

## НАНО- І МІКРОСТРУКТУРА ЕЛЕКТРОПРОВІДНИХ ПОЛІМЕРІВ У ТОНКОМУ ШАРІ

*Аксiментьєва О.І., Конопельник О.І., Луцик Н.Ю., Грицив М.Я.*  
Львівський національний університет ім. Івана Франка, Львів, Україна

Електропровідні полімери є одним з найбільш цікавих класів низькорозмірних (1D) матеріалів [1]. На відміну від звичайних напівпровідників перенос заряду в таких системах здійснюється шляхом нелінійних топологічних збуджень (екситацій), що створюються в полімерних ланцюгах як результат пайерлсівської нестабільності, а саме – солітонів в транс-поліацетилені та поляронів або біполяронів і полі-парафенілені, поліаніліні [1,2] та інших подібних полімерах. Для кращого розуміння механізму провідності вивчено кристалічну та надмолекулярну структуру спряжених полімерів, одержаних в тонкому шарі методом електросинтезу.

Застосовуючи електронну мікроскопію, електроннографію та рентгенівський дифракційний аналіз встановлено, що в залежності від товщини полімерного шару та швидкості електроосадження утворюються два основних типи структурної організації макроланцюгів. Плівки поліаніліну до досягнення товщини 60-80 нм складаються з упорядкованих ділянок (доменів), розмірами 1-10 мкм. Кожен домен містить глобули сферичної форми, діаметром 10-30 нм. Згідно з даними електроннографії при малих кутах розсіювання встановлено, що полімерна плівка до товщини 80 нм є аморфною з періодом ідентичності 0,46 нм і кроком 2,5-3,0 нм. Розмір полімерного сегмента, або ділянки спряження, на якій зберігається копланарна орієнтація ароматичних фрагментів в середньому становить 5-6 елементарних ланок. Зі збільшенням товщини шару від 80 до 300 нм на первинно сформованому шарі нарощуються дендритні кристали розмірами 50-700 нм. Рентгенодифракційні спектри зразків поліаніліну ( $Fe_{K\alpha}$  – випромінювання), одержаних на поверхні платини, характеризуються набором вузьких рефлексів нової фази при  $2\theta = 24,6; 26,8; 31,3; 31,4$  та  $37,8$ , властивих полімерним шарам з високим рівнем упорядкованості. Розміри кристалітів, оцінені за методом Шерера,

досягають 10-20 нм, що значно перевищує розміри упорядкованих областей в первинно сформованому шарі. Співвідношення між вмістом аморфної і кристалічної фаз свідчить про вищий рівень структурної організації в тонкому шарі порівняно з полімером, синтезованим в об'ємі.

Методом скануючої електронної мікроскопії показано, що залежно від умов електросинтезу плівки поліфенілацетилену фібрильної (діаметр фібрил 100-200 нм) або глобулярної структури утворюється на поверхні платини, прозорих оксидних електродів, що важливо для створення електрооптичних пристроїв.[3]. Електрохімічна полімеризація фулерену  $C_{60}$  супроводжується утворенням лінійних ланцюжків поліфулерену діаметром 150-200 нм і довжиною до 3 мкм, що може бути використане для створення наноструктур [4].

[1] Heeger A.J. // Synth.Metals.- 2002.-Vol.123.-P.23-42.

[2] Aksimentyeva O., Grytsiv M., Konopelnik O.//Functional Materials.-2002.,Vol.9,N2.-P.251-254.

[3] Aksimentyeva O., Lupsak N., Konopelnik O., Grytsiv M. // Molec.Cryst.&Liq.Cryst.-2002, Vol.385.-P.79-84.

[4] Aksimentyeva O.I., Vovk O.M.//Molec.Cryst.&Liq.Cryst.-2001.-Vol.361.-P.275-280.

### **КОРЕЛЯЦІЯ МІЖ СТРУКТУРНИМИ ПАРАМЕТРАМИ І КОЕФІЦІЄНТОМ В'ЯЗКОСТІ РОЗПЛАВІВ СИСТЕМИ Al-Ni**

*Мудрий С.І., Гальчак В.П., Якимович А.С., Луцишин Т.І.  
Львівський національний університет ім. Івана Франка, Львів, Україна*

Збагачені алюмінієм розплави системи Al-Ni знайшли широке практичне використання завдяки ефективному впливу нікелю на основні фізико-механічні властивості алюмінію. У зв'язку з цим виникає інтерес і до дослідження сплавів цієї системи в рідкому стані.

В літературі існують дані по вимірюванню в'язкості розплавів цієї системи, але враховуючи методичні особливості, пов'язані з тенденцією до окислення алюмінію. Зокрема, в роботі [1] показано, що на концентраційній залежності в'язкості існує мінімум, який відповідає евтектичній концентрації. Враховуючи це ми провели вимірювання коефіцієнта в'язкості і проаналізували експериментальні дані з результатами проведених нами раніше рентгеноструктурних досліджень [2].

Вимірювання проводились у вакуумній установці, яка під час експерименту заповнювалась аргоном. Використовувався метод крутильних коливань циліндричного тигля з розплавом.

Досліджувались рідкі сплави системи Al-Ni, вміст нікелю в яких становив 2,5; 5 і 7,5 ат.%. Встановлено, що температурна залежність коефіцієнта в'язкості характеризується експоненціальною залежністю. На рис.1 представлена концентраційна залежність коефіцієнта в'язкості  $\eta$ , з якої видно, що додавання нікелю до алюмінію призводить до суттєвого зростання коефіцієнта в'язкості. Якщо порівнювати експериментальні значення в'язкості з відповідними величинами, оціненими для статистичного розподілу атомів, то можна бачити, що зростання в'язкості не можна пояснити лише розчиненням атомів нікелю в алюмінії. Як свідчать результати вимірювання в'язкості в подвійних розплавах, зростання цієї фізичної величини може бути спричинене двома факторами: посиленням міжчастинкової взаємодії між компонентами, або збільшенням розмірів структурних одиниць.

Співставлення даних вимірювання в'язкості зі структурними параметрами вказує на їх кореляцію. Як впливає з результатів рентгенівського дослідження ближнього порядку розплавів цієї системи додавання Ni до Al супроводжується зростанням ступеня мікронеоднорідності в атомному розподілі. Спочатку при невеликому вмісті атомів Ni спостерігається лише заміщення атомів Al атомами Ni, а пізніше починає проявлятися тенденція до формування хімічно впорядкованих структурних одиниць типу  $Al_3Ni$ , які і є в найбільшій мірі відповідальними за зростання в'язкості.

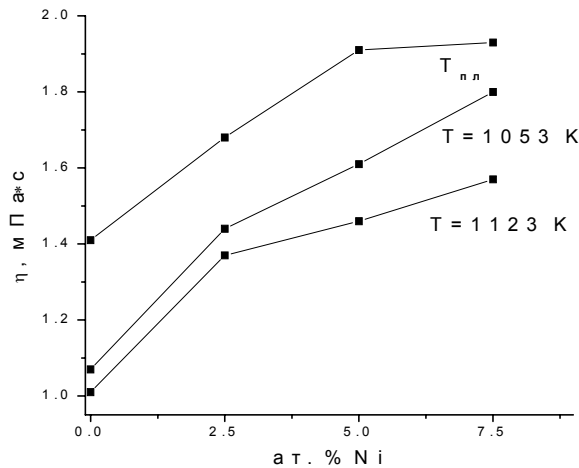


Рис.1 Концентраційна залежність в'язкості системи Al-Ni

[1] W. R. D. Jone, W. L. Bartlett, Journal Inst. Metals. – 1952/53, 81, #3, 145.

- [2] S. Mudry, T. Lutsyshyn \ Influence of nickel on the structure of liquid aluminum \ International conference on crystal chemistry of intermetallic compounds, September 2002, 106

## ОПИС КОРЕЛЯЦІЙНИХ ЕФЕКТІВ В ЕЛЕКТРОН-ПЛАЗМОННІЙ МОДЕЛІ ЕЛЕКТРОННОЇ РІДИНИ

*Коваль С.П., Ваєрух М.В.*

*Львівський національний університет ім. Івана Франка, Львів, Україна*

Співіснування колективних та одночастинкових рухів є підставою для формулювання запропонованого підходу до опису властивостей моделі сильно неідеальної електронної рідини, яка є базовою в теорії металів і надпровідників. Вихідним зображенням гамільтоніана є координатне. Перехід до розширеного простору індивідуальних координат та колективних змінних  $\rho_q = \sum_{j=1}^N \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_j)$  при  $0 < q \leq q_0$  здійснюється за

допомогою оператора переходу. Після переходу до вторинного квантування для опису індивідуальних рухів та циклічного перетворення статистичного оператора виконано перехід від колективних координат до операторів породження і знищення плазмонів

$$\begin{pmatrix} b_q \\ b_{-q}^+ \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \alpha_q \tilde{\rho}_q \pm \alpha_q^{-1} \frac{\partial}{\partial \tilde{\rho}_q} \right\}, \alpha_q = \{ \hbar \omega_q / 2 \varepsilon_q \}^{1/2}; \quad \hbar \omega_q = \left\{ \frac{2V_q}{V} N \varepsilon_q + \varepsilon_q^2 \right\}^{1/2},$$

де  $\tilde{\rho}_q \equiv N^{-1/2} \rho_q$ ,  $V_q = 4\pi e^2 / q^2$ ,  $\varepsilon_q = \hbar^2 q^2 / 2m$ ,  $N$  – число електронів в об'ємі  $V$ . Це перетворення здійснено за допомогою функції переходу. В результаті статистична сума моделі записується у вигляді

$$Z = Sp \left\{ \hat{J}(b, a) \exp[-\beta(E_0 + \hat{H}_e + \hat{H}_p + \hat{H}_{ep})] \right\},$$

де

$$\hat{J}(b, a) = \prod_q \delta(\hat{\rho}_q(b) - \hat{\rho}_q(a)), \hat{\rho}_q(b) = (N/2)^{1/2} \alpha_q^{-1} (b_{-q} + b_q^+), \hat{\rho}_q(a) = \sum_{\mathbf{k}, s} a_{\mathbf{k}+q, s}^+ a_{\mathbf{k}, s},$$

$a_{\mathbf{k}, s}$  – оператори вторинного квантування на базисі плоских хвиль,

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_q \{ \hbar \omega_q - \varepsilon_q - V_q N / V \},$$

$\hat{H}_p$  – гамільтоніан плазмонів,  $\hat{H}_{ep}$  – оператор взаємодії електронів з плазмонами,  $\hat{H}_e$  – гамільтоніан системи електронів із залишковою короткосяжною взаємодією. Дальший розрахунок здійснено в рамках теорії збурень за оператором  $\hat{H}_{ep}$ , залишкова взаємодія між електронами

врахована в рамках наближення локального поля. Одержано добре узгодження для енергії основного стану моделі сильно неідеальної електронної рідини, знайденої у цьому підході, та розрахованої методом Монте-Карло [1].

[1] Ceperley D.M., Alder B.J. // Phys. Rev. Lett., 1980. – 45, N 7, p. 566-569.

## **ГЕНЕРАЦІЯ СВІТЛА, ЯКА ВИНИКАЄ В ПРОЦЕСАХ ПЕРЕКИСНОГО ОКИСЛЕННЯ ЛІПІДІВ**

*Олійник І.Я.*

*Національний університет “Львівська політехніка”, Львів, Україна*

*E-mail: ira.and@rambler.ru*

Теоретично розглянута генерація світла в біологічному середовищі під час процесів перекисного окислення ліпідів. Теорія включає в себе розгляд двох процесів: неініційованої ХЛ (власного свічення, яке безперервно протікає в живих організмах) та ХЛ ініційованої перекисом водню (процесу, якій використовується в лабораторній діагностиці різних паталогічних захворювань).

Під час побудови теорії першого процесу враховувалось, що основний внесок в процес ХЛ робить реакція з утворенням кетонів, які є кінцевими продуктами реакції. Дане припущення базувалось на основі отриманих експериментальних даних. На основі висунутої підтеорії пояснено експериментальні дані по підсиленню ХЛ біологічноактивних речовин легкими інертними газами – які до даного моменту не мали чіткого пояснення. Пояснено також залежність ХЛ від концентрацій окисника і ліпідів в системі. Зокрема, по результатах теорії встановлено зниження інтенсивності ХЛ при дуже великому збільшенні концентрацій як першого так і другого компонента необхідного для процесу окислення, що підтверджується експериментально.

Отримано умови генерації стимульованого випромінювання для випадку, коли один компонент (окисник) вводиться в робочий об'єм і моментально його заповнює. Тоді умову окислення мембранних ліпідів представлено у вигляді згідно з існуючими уявленнями процесу горіння. За даних умов, процес поділяється на два етапи: наростання свічення, який характеризується інкрементом наростання, і спаду свічення, що характеризується декрементом спаду свічення. Встановлено, що обидва етапи характеризуються швидкістю хімічної реакції окислення.

Таким чином результат роботи демонструє необхідність розвитку теорії ХЛ з точки зору не лише кінетичних уявлень про протікання хімічних реакцій, а й дослідження і вивчення квантових умов генерації.

## РЕНТГЕНОГРАФІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗПЛАВІВ Co-Si В ШИРОКОМУ КОНЦЕНТРАЦІЙНОМУ ІНТЕРВАЛІ

*Роїк О.С., Казіміров В.П., Сокольський В.Е.*

*Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, Київ, Україна*

*E-mail: kazimirov@univ.kiev.ua*

З використанням рентгенівського  $\text{MoK}_\alpha$ -випромінювання проведено рентгенодифракційне дослідження структури розплавів системи Co-Si у всій концентраційній області при температурах поблизу лінії ліквідус. Отримані із експериментальних кривих структурного фактору (СФ) та функцій парного розподілу (ФПР) усереднені значення структурних параметрів не дозволяють пояснити значні від'ємні відхилення фізико-хімічних властивостей розплавів від адитивності, екстремальне значення яких знаходиться в області із вмістом  $\sim 50$  ат.% Si. Подальший аналіз локальної атомної структури розплавів проводився з використанням тривимірних моделей, реконструйованих з експериментальних кривих структурного фактору за допомогою методу оберненого Монте-Карло. Експериментальні та розраховані із моделі структурні фактори для всіх розплавів співпадають в межах експериментальної похибки. Для отриманих моделей, які представляють собою списки координат атомів, розраховані парціальні криві структурних факторів, функцій парного розподілу атомів, значення найбільш ймовірних найближчих міжатомних відстаней -  $r_1(i-j)$  та координаційних чисел  $Z_{ij}$ . Встановлено, що найбільш короткі відстані реалізуються між атомами кремнію особливо в концентраційній області 0- 60 ат.% Si, а також між атомами кобальту і кремнію, що, очевидно, й визначає концентраційну залежність фізико-хімічних властивостей розплавів. Атоми ж кобальту знаходяться на значних відстанях один від одного. Отримані значення міжатомних відстаней дозволили зробити припущення, що атоми кремнію в розплавах зв'язані між собою зв'язком ковалентного типу.

Для підтвердження, в отриманих моделях виділялися атоми кремнію, які мають сусідів на відстанях  $\leq 0.235$  нм, що відповідає відстані між ковалентно-зв'язаними атомами кремнію в кристалічному стані. Із збільшенням вмісту кремнію частка таких атомів зростає, досягаючи максимального значення ( $\sim 77\%$  від загальної кількості атомів кремнію у розплаві) при 66 ат.% Si. Для виділених конфігурацій досліджувався розподіл кута в зв'язках атом-атом-атом, який вказує на наявність пріоритетних значень в області  $\sim 67^\circ$  та  $\sim 120^\circ$ . Останній вказує на існування в розплаві більш-менш випрямлених зигзагоподібних ланцюжків, утворених атомами кремнію. Координаційне число кремнію при цьому (в області 39 – 66.7 ат.% Si) становить  $\sim 2$  звідки можна зробити висновок

про домінуючий вміст в розплаві ланцюжків, кількість атомів кремнію в яких  $\geq 3$ .

Відстані в координаціях Co-Si зберігаються суттєво меншими адитивних значень при вмісті кремнію  $\leq 50$  ат.% і практично рівними таким при більшому вмісті кремнію. З використанням значень топологічних параметрів поліедрів Вороного встановлено, що в концентраційній області 0- 40 ат.% Si реалізується щільне пакування атомів кобальту.

Таким чином, існування ланцюжків із атомів кремнію, зв'язаних між собою зв'язком ковалентного типу паралельно із наявністю коротких відстаней в координаціях Co-Si в концентраційній області 0-50 ат. % Si, обумовлюють фізико-хімічні властивості розплавів Co-Si з екстремальним значенням при  $\sim 50$  ат.% Si.

## В'ЯЗКІСТЬ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ В ШИРОКОМУ КОНЦЕНТРАЦІЙНОМУ ІНТЕРВАЛІ

*Гречишкіна Г.Ю., Казіміров В.П.*

*Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, Київ, Україна*

E-mail: [kazimirov@univ.kiev.ua](mailto:kazimirov@univ.kiev.ua)

Методом віскозиметрії були дослідженні водні розчини хлоридів, нітратів та сульфатів Ni(II), Co(II), Mn(II) і Cu(II) в широкому концентраційному інтервалі від  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л до  $\sim 3$  моль/л, в області температур від 293 до 305 К. Розрахунок коефіцієнтів **A** і **B** в'язкості проводили за наступними рівняннями:

а) для симетричних електролітів:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \eta_r = 1 + A\sqrt{C_i} + B_i C_i + B_p C_p \quad (1)$$

б) для несиметричних електролітів:

$$\eta_r = \eta/\eta_0 = 1 + A\sqrt{C} + \sum_{i=1}^5 B_i C^i \quad (2)$$

З отриманих значень коефіцієнтів **B** для розчиненої речовини розраховувалися значення для іонів (**B<sub>i</sub>**). В свою чергу іонний коефіцієнт **B<sub>i</sub>** можна представити у вигляді суми трьох внесків:  $B_i^{Ein}$  – ейнштейнівський внесок,  $B_i^{or}$  – орієнтаційний внесок та  $B_i^{str}$  – структурний внесок, який обумовлений специфічними, короткодійними взаємодіями іону з найближчим оточенням, внаслідок чого суттєво міняється як рухливість

молекул розчинника з найближчого оточення, так і його структура поблизу іону. Таким чином, внесок  $B_i^{str}$  можна розглядати як структурно-динамічну величину, котра кількісно характеризує специфічні іон-молекулярні взаємодії у розчині. Внески  $B_i^{Ein}$  та  $B_i^{or}$  для іонів розраховувалися за теорією Хаббарда-Онзагера, удосконалено Ібукі і Накахара. Встановлено, що іонний коефіцієнт в'язкості  $B_i$  взагалі, і його структурна складова  $B_i^{str}$  зокрема, характеризують взаємодію іон-розчинник та чутливі до особливостей будови структурних одиниць (аквакомплексів іонів) розчину. Проведений аналіз внеску  $B_i^{str}$  дозволяє віднести катіони та аніони до двох різних груп: однозарядні аніони мають низьку гідратуючу здатність та структуроруйнівний вплив на розчинник, який слабо залежить від температури; двозарядні аніони також мають невелику гідратуючу здатність, але, на відміну від однозарядних, проявляють структуроукріплюючий вплив на розчинник, насамперед за рахунок власної будови; всі катіони 3d-елементів характеризуються значним структуроукріплюючим впливом, завдяки невеликим розмірам та, відповідно, великою поверхневою густиною заряду. Також з отриманих даних по в'язкості, встановлено, що процеси асоціації не впливають на характер взаємодії іон-розчинник в широкій області концентрацій.

## ВЛАСТИВОСТІ ДВОФАЗНОГО ПЛИНУ ДВОРІВНЕВИХ АТОМІВ В УМОВАХ РЕЗОНАНСНОГО ОПРОМІНЕННЯ

*Держко О.В.<sup>1</sup>, Мигаль В.М.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> *Інститут фізики конденсованих систем НАН України, Львів, Україна*

<sup>2</sup> *Львівський національний університет ім. Івана Франка, Львів, Україна*

Розглядається газ тотожних дворівневих атомів, частина яких у результаті резонансного опромінення перебуває в збудженому стані. В такій системі виникають нові міжчастинкові взаємодії – резонансні, які можуть істотно впливати на фазовий перехід газ-рідина. Для дослідження властивостей плинну ми виходимо з функціонала густини великого термодинамічного потенціалу, який враховує короткосяжне відштовхування частинок у наближенні Карнагана-Старлінга і далекосяжне притягання частинок (і, зокрема, резонансні взаємодії) у наближенні середнього поля. Ми будуємо фазову діаграму газ-рідина, отримуємо профілі густини для планарної і сферичної міжфазних поверхонь, що дозволяє знайти коефіцієнт поверхневого натягу і нуклеаційний бар'єр. Ми обговорюємо вплив наявності збуджених атомів на обчислені величини, а також можливі наслідки резонансного опромінення для експериментальних спостережень.



## ДОСЛІДЖЕННЯ СТАБІЛЬНОСТІ ДИСПЕРСНИХ ФЕРОМАГНЕТИКІВ У ЕЛЕКТРОПРОВІДНІЙ РІДКОМЕТАЛЕВІЙ МАТРИЦІ

*Адаменко І.Г., Куштір В.І., Романишин Б.М.  
Національний університет «Львівська політехніка», Львів, Україна*

Проблеми прямого перетворення енергії, які частіше зв'язуються з магнітодинамічними генераторами та ферогідродинамічними генераторами пов'язані з робочим матеріалом, котрий функціонує як теплоносій. Найоптимальнішим матеріалом, котрий може використовуватися як теплоносій, є електропровідна магнітна рідина. Основна вимога до неї – рівень намагніченості, при якому вона може бути керована магнітним полем. На даний момент за літературними даними не існує стабільних магнітних рідин, котрі б повністю задовольняли цю вимогу.

У колоїдних системах легко відбуваються процеси, що супроводжуються зниженням поверхневої енергії. Такі процеси можуть викликати втрату стабільності колоїдної системи. З умови рівності енергії броунівського теплового руху частинок та енергії їх гравітаційного осадження знаходять їх максимальний розмір, при якому забезпечується седиментаційна стабільність колоїдної системи у полі сили тяжіння:

$$(\Delta\rho) \cdot V \cdot g \cdot L = kT, \quad (1)$$

де  $\Delta\rho$  – різниця густин рідкої та дисперсної фаз;

$V$  – об'єм сферичної частинки;

$g$  – прискорення вільного падіння;

$L$  – гіпсометрична висота;

$k$  – стала Больцмана;

$T$  – температура.

На основі аналізу формули можна зробити висновок про можливість збільшення розміру частинок у колоїдній системі електропровідної магнітної рідини за рахунок зменшення величини  $\Delta\rho$ . У першу чергу це дозволяє перевести частинки в багатодоменний стан, що підтверджується вимірюванням коерцитивної сили колоїду.

Основними факторами, які визначають нестабільність електропровідних магнітних рідин є седиментація частинок в рідкометалевій матриці, утворення агрегатів внаслідок магніто статичної взаємодії та розчинення частинок у рідкому сплаві.

У даній роботі для вирішення питання одержання стабільного магнітного колоїду досліджувались рідкометалеві сплави систем Sn-Bi, Sn-Ge, Bi-Ga та Bi-In. У якості дисперсної фази використовувались порошки карбонільного заліза, нікелю та кобальту, а також карбїду заліза  $Fe_3C$ .

Магнітометричний аналіз, проведений на даних системах, показав, що найбільш стабільною системою є структура, у котрій дисперсною фазою був карбід заліза  $Fe_3C$  з питомою намагніченістю насичення  $120 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ , а рідкометалевою матрицею – сплав  $In-Vi$ , котрий має однакову густину з густиною карбіду заліза  $Fe_3C$ . Запропонована схема структури дозволяє вирішити питання стабільності. Однакова густина рідкого сплаву та дисперсного карбіду ліквідує процеси седиментації магнітних частинок. Взаємодія карбіду з розплавом не відбувається до температури  $1250 \text{ }^\circ\text{K}$ . Високий бар'єр поверхневої енергії на границі між частинками та матрицею стабілізує систему від агрегування. У роботі наведені результати магнітометричних досліджень у різних температурних інтервалах та при різних концентраціях карбіду.

### **МОДЕЛЬНИЙ МЕТОД ОЦІНКИ ЗМІНИ СТРУКТУРНИХ ПАРАМЕТРІВ РОЗПЛАВУ $Li_{17}Pb_{83}$ ПРИ ВЗАЄМОДІЇ З НЕРІВНОВАЖНИМИ СТАНАМИ**

*Дурягіна З.А.<sup>1</sup>, Мудрий С.І.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> *Національний університет "Львівська політехніка", Львів, Україна*

<sup>2</sup> *Львівський національний університет ім. Івана Франка, Львів, Україна*

Дослідженням міжфазних границь при контакті конструкційних матеріалів з рідкими металами на даний час приділено мало уваги. Це пов'язано зі складністю процесів, які мають місце при такій взаємодії, а також відсутністю будь-яких теоретичних наближень. У зв'язку з цим виникає необхідність експериментальних досліджень і встановлення закономірностей структурних змін, що проходять у міжфазній границі при взаємодії нержавіючих сталей різних структурних класів з розплавом  $Li_{17}Pb_{83}$ . При цьому суттєвим методом, який може доповнити експериментальні дослідження і виявити нові особливості щодо кінетики формування та стабільності міжфазних границь є модельний підхід. При його застосуванні до даного типу досліджень необхідно врахувати ряд факторів, серед яких найбільш важливим вважають фізико-хімічні параметри.

Однак, при модельних дослідженнях особливостей взаємодії між твердими та рідкими фазами важливими є і структурні відмінності цих двох фазових складових.

В даній роботі представлено результати досліджень умов когерентності структури у випадку різного типу сплавів, які знаходяться в розплаві  $Li_{17}Pb_{83}$  що знайшов використання як теплоносії в ядерних енергетичних установках.

## ВПЛИВ ТИСКУ І ТЕМПЕРАТУРИ НА МЕХАНІЗМИ ПОГЛИНАННЯ УЛЬТРАЗВУКУ В РОЗЧИНАХ РІДКИХ АЛКАНІВ

*Адаменко І.І., Григор'єв А.М., Кузовков Ю.Г.  
Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, Київ, Україна,  
E-mail: iadamenko@univ.kiev.ua*

Отримано масив експериментальних даних по швидкості поширення  $c$  і коефіцієнту поглинання  $\alpha$  ультразвуку в бінарних розчинах лінійних та циклічних алканів (н-гексан + н-гексадекан, н-гексан + циклогексан, н-гексадекан + циклогексан) в інтервалі тисків  $p=(0.1-98.1)$  МПа і температур  $T=(293-393)$  К. Вимірювання проведені імпульсно-фазовим методом на частоті  $f=28$  МГц. Похибка вимірювання  $c$  і  $\alpha$  становила відповідно 1.5 та 5%.

На основі експериментальних даних розраховано коефіцієнт об'ємної в'язкості  $\eta_V$ . Проаналізована температурна залежність в'язких та пружних властивостей досліджених рідин при постійній густині  $\rho$ . Встановлено, що при  $\rho=\text{const}$  температурна залежність  $\eta_V$  має той самий характер, що й температурна залежність коефіцієнта зсувної в'язкості  $\eta_S$ .

Запропоновано метод визначення структурного внеску у коефіцієнт поглинання ультразвуку, що ґрунтується на опису в'язких та пружних властивостей рідин за допомогою моделі леннард-джонсівського флюїду з різними показниками сил відштовхування (12 та 24). Параметри ефективного потенціалу міжмолекулярної взаємодії, необхідні для визначення в'язких властивостей, знаходилися з  $p$ - $V$ - $T$  даних досліджених об'єктів. Використовуючи формалізм Гріна-Кубо методом молекулярної динаміки розраховані коефіцієнти об'ємної  $\eta_V$  та зсувної в'язкості  $\eta_S$ . Проведено порівняння експериментальних значень коефіцієнта зсувної в'язкості із розрахованими на основі запропонованого метода. Показано, що із зростанням густини структурний внесок в досліджених розчинах зменшується.

Проаналізовано поворотно-ізомерний механізм поглинання ультразвуку в н-гексані та н-гексадекані на основі багаторівневої моделі, як з урахуванням так і без урахування "пентанового" ефекту.

Визначено коливальний внесок у коефіцієнт поглинання ультразвуку досліджених рідких вуглеводнів. Показано, що із збільшенням тиску коливальний внесок зменшується. Оцінено часи коливальної релаксації  $\tau_{\text{кол}}$ . Проаналізована температурна залежність  $\tau_{\text{кол}}$  при постійному тиску та густині. Встановлено, що при постійному тиску  $\tau_{\text{кол}}$  є зростаючою функцією  $T$ , а при постійній густині  $\tau_{\text{кол}}$  від температури залежить слабо. Із збільшенням густини або тиску (енергії міжмолекулярної взаємодії) значення  $\tau_{\text{кол}}$  зменшуються. Показано, що в рідинах із подібною

молекулярною будовою (н-гексан, н-гексадекан) значення часів коливальної релаксації близькі для однакових відповідних станів.

### ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК МАСШТАБНИХ РІВНЯНЬ СТАНУ РІВНОВАЖНОЇ І НЕРІВНОВАЖНОЇ РІДИНИ ПОБЛИЗУ КРИТИЧНОЇ ТОЧКИ

*Альо́хін О.Д., Остапчук Ю.Л., Рудніков Є.Г.*

*Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, Київ, Україна*

*E-mail: alekhin@univ.kiev.ua*

Рефрактометричним методом проведені дослідження кінетики встановлення рівноважного гравітаційного ефекту в подвійному розчині метанол-гексан поблизу критичної температури розшарування. В результаті експерименту для різних температур  $\theta$  були отримані як нерівноважні  $dn/dz(z, t, \theta)$  так і рівноважні  $dn/dz(z, t_p, \theta)$  висотні залежності градієнта показника заломлення, градієнта концентрації  $dc/dz(z, t)$  а концентрації  $\Delta c(z, t)$  розчину для різних часів  $t$  після початку термостатування при прямуванні системи до стану рівноваги. За допомогою цих даних була проаналізована висотна залежність часів релаксації  $\tau(z)$  досліджуваної рідинної системи, що прямує до рівноваги [1]. Аналіз одержаних даних показав, що нерівноважним характеристикам розчину в різні часи  $t$  відповідають аналогічні рівноважні властивості речовини для різних конкретних температур  $\theta = (T - T_k)/T_k$ .

Виходячи саме з якісно однакових часових  $dn/dz(z, t) \sim t^{-x}$  і температурних  $dn/dz(z, \theta) \sim \theta^{-\gamma}$  залежностей градієнта показника заломлення, був запропонований зв'язок між температурою  $\theta_i$  рівноважного значення  $dn/dz(z, \theta_i)$  і часом  $t$  нерівноважного значення  $dn/dz(z, t_i)$  ( $\theta_i \sim t^{x/\gamma}$ ).

Враховуючи це, на основі отриманих даних  $dn/dz(z, t)$  і  $dn/dz(z, \theta)$  були запропоновані масштабні рівняння як нерівноважної  $dc/dz = t^{-x} \cdot \Phi_2\left(\frac{z}{t^{x\beta\delta/\gamma}}\right)$  так і рівноважної  $dc/dz = \theta^{-\gamma} \cdot \Phi_1\left(\frac{z}{\theta^{\beta\delta}}\right)$  рідини [2] в гравітаційному полі. На основі масштабного рівняння, що описує висотні залежності часів релаксації  $\tau(z) = \tau(0) \Phi_3(z/t)$  неодноріної рідини до стану рівноваги, знайдено взаємозв'язок масштабних рівнянь рівноважної і нерівноважної рідини. Виходячи з цього, можна заздалегідь прогнозувати нерівноважні значення  $dc/dz(z, t)$  та  $\Delta c(z, t)$  в різні часи  $t$  а також визначати масштабні функції рівноважного розчину в гравітаційному полі поблизу критичної точки.

- [1] Alekhin O.D., Ostapchuk Yu.L. Scaling equation of state for a nonequilibrium solution under gravity close to phase interface // International Journal of Thermophysics. – 2003. – Vol.24, № 1. – P. 163-171.
- [2] Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. – М.: Наука. 2-е изд., перераб. 1982. – 255 с.

## МАГНІТНІ РІДИНИ

*Опайнич І.Є., Малєєв І.Й.*

*Львівський національний університет ім. Івана Франка, Львів, Україна*

Магнітні рідини, це своєрідні композиційні матеріали, які являють собою високодисперсні стійкі системи. Такі системи містять феромагнітні частинки як в гідрофільній так і в олеофільній фазі. Ці частинки здійснюють інтенсивний броунівський рух в системі. Для агрегативної стійкості, тобто для запобігання злипанню частинок, в систему вводять стабілізатор, зокрема, поверхнево-активну речовину (ПАР). Полярні молекули ПАР створюють на поверхні диспергованих частинок захисні шари. В неполярних дисперсних середовищах гнучкі неполярні кінці ПАР, споріднені до рідини, є направлені від частинки дисперганта до рідини. Стійкість диспергованих частинок в полярній рідині, наприклад в воді, обумовлена існуванням двох шарів ПАР. Споріднені до полярної рідини полярні головки другого шару ПАР направлені від частинки до рідини. Наявність захисних шарів сприяє підвищенню агрегативної стійкості магнітної фази в водному або вуглеводневому середовищі.

Властивості композиційних матеріалів залежать від дисперсності та розподілу частинок дисперсної фази в композиті. Одним з найбільш ефективних способів підвищення стійкості дисперсій є адсорбційна модифікація, при якій на поверхні частинок утворюються адсорбційно-сольватні шари, які характеризуються певною пружністю та еластичністю. Ці шари можуть перешкоджати агрегації частинок, завдяки чому є можливим підвищити агрегативну стійкість дисперсної системи.

Для створення композиційних матеріалів з магнітними властивостями використовують дисперсії феромагнетиків. Феромагнітні речовини мають доменну структуру, тому при їх подрібненні до частинок з розміром, меншим ніж розмір домену, частинки стають однодоменними [1]. Від дисперсності магнітної суспензії значно залежать властивості композиційного матеріалу. Доцільно отримувати високодисперсний магнетит конденсаційним методом. Змінюючи умови синтезу, отримано зразки водних дисперсій магнетиту різного ступеня дисперсності. Шляхом седиментаційного аналізу синтезованих водних дисперсій магнетиту

показано, що зменшення кількості дисперсної фази приводить до незначного збільшення агрегативної стійкості дисперсної системи.

Проведено дослідження адсорбції водорозчинних ПАР на магнетиті. Показано, що при цьому проявляється явище колоїдного диспергування. Очевидно, в даному випадку має місце утворення зворотних міцел [2]. При цьому частинки магнетиту відіграють роль центрів асоціації молекул колоїдних ПАР, які входять до складу міцел і утворюють зворотні міцели. Збільшення концентрації ПАР приводить до зростання ліофобної взаємодії між вуглеводневими частинками молекул ПАР. Внаслідок цього зворотні міцели, що утворилися в області малої концентрації ПАР, перетворюються на прями. Таким чином стабілізуюча дія ПАР по відношенню до частинок магнетиту проявляється лише в певній області концентрацій. Отримання стійких водних дисперсій магнетиту є основою синтезу магнітних рідин.

[1] Биби́к Е.Е. Коллоидные ферромагнетики // Журнал ВХО им. Д.И.Менделеева. - 1989.- Т. 35, № 2. - С. 212-218.

[2] Щукин А.В., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия - М.: Изд. Московского ун-та, 1982. - 352с.

### **ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ КРЕМНІЮ НА СТРУКТУРУ ЕВТЕКТИЧНОГО РОЗПЛАВУ Co-V**

*Штаблавий І.І., Мудрий С.І., Кулик Ю.О.*

*Львівський національний університет ім. Івана Франка, Львів, Україна*

Біляевтектичні розплави системи Co-V можуть бути переведеними в аморфний стан шляхом швидкого охолодження розплаву. Вони є основою деяких багатокомпонентних аморфних сплавів, які знайшли практичне використання завдяки їх магнітним властивостям. Передумовою формування цих властивостей та інших фізичних характеристик забезпечується додаванням інших компонент (Si, Fe, Ni, та інші), а також технічними режимами отримання і термічної обробки. У зв'язку з цим цікавим є дослідити вплив домішок на структуру евтектики Co-V ще в області існування рідкої фази.

Результати рентгеноструктурного дослідження рідкої евтектики Co-V, проведені нами раніше, вказують, що при формуванні структури цього розплаву суттєву роль відіграє хімічний ближній порядок зумовлений існуванням мікрообластей на основі  $Co_i$  структурних одиниць типу  $Co_3-V$ .

Нами досліджувалась структура розплавленої евтектики Co-V до якої додавався кремній в кількості 5:10:15 і 20 ат% V. Експериментальні структурні фактори отримувались на рентгенівському дифрактометрі для дослідження рідин. Аналіз структурних факторів, проводився з

врахуванням основних параметрів, які їх характеризують – положення основних максимумів, висота першого з них і ступінь його асиметрії. Проводився також аналіз бінарних функцій розподілу, які розраховувались методом інтегрального перетворення Фур'є з використанням експериментальних структурних факторів. Положення основних максимумів і площі під ними пов'язувались зі значеннями найбільш імовірних міжатомних віддалей і середніх координаційних чисел і аналізувались шляхом порівняння з відповідними параметрами чистих компонент і евтектичного розплаву.

Результати досліджень дозволили встановити вплив кремнію на структуру даної евтектики. Встановлено, що додавання кремнію призводить до зростання ступеня мікронеоднорідності розплаву. Поряд з мікрообластями  $\text{Co}_3\text{-V}$  починають формуватись хімічно впорядковані структурні одиниці типу  $\text{Co}_x\text{Si}_{1-x}$ .

## СТРУКТУРА РОЗПЛАВІВ СИСТЕМИ Sn-Al

*Мудрий С.І., Луцишин Т.І., Королишин А.В.*

*Львівський національний університет ім. Івана Франка, Львів, Україна*

Дослідження структури та фізичних властивостей розплавів на основі олова зумовлене практичним інтересом, в першу чергу з існуючою проблемою пошуку безсвинцевих припоїв. Існуючі в літературі дані по структурі та фізичних властивостях відображають фундаментальний інтерес до структури рідких металів взагалі, і до евтектичних сплавів зокрема. Інші питання фактично залишились не виясненими і вимагають досліджень в першу чергу прямими дифракційними методами.

В даній роботі також ставилась мета встановити структурний стан розчину алюмінію в олові. Розмір атомів алюмінію є дещо менший ніж атомів олова, проте типи їхніх структур суттєво відрізняються. Ближній порядок першого є мікронеоднорідний з координаційним числом близьким до 10, а атомний розподіл другого характеризується високою щільністю упаковки, типовою для рідких металів.

Дослідження структури проводилась методом дифракції рентгенівських променів за гометричною схемою фокусування Брега-Брентано. Монохроматизація рентгенівських променів здійснювалась за допомогою монокристала  $\text{LiF}$  встановленого перед щілиною входу первинного променя у вакуумну камеру дифрактометра.

Експериментальні криві інтенсивності рентгенівського випромінювання виправлялись на поглинання та некогерентне розсіювання, і, з врахуванням статистичних похибок, нормувались

методом Вайнштейна. Криві інтенсивності використовувались для розрахунку структурних факторів та функцій атомного розподілу.

Досліджувались рідкі сплави Sn-Al з вмістом 0; 2,5; 5; 7,5; 10; 12,5 ат. % Al при температурах, які перевищують лінію ліквідус на 5K. Аналіз структурних факторів дозволив встановити, що збагачені оловом сплави зберігають топологію атомного розподілу цього елемента. Про це свідчать значення основних структурних параметрів, отриманих зі структурних факторів і функцій атомного розподілу. Навіть додавання алюмінію в кількості 12,5 ат.%, хоча і дещо змінює домінуючий вплив олова, але все таки структурні одиниці останнього з власним типом ближнього порядку визначають структуру розплаву в цілому.

Аналіз концентраційної залежності таких структурних параметрів, як положення основних максимумів структурних факторів та бінарних функцій розподілу, висота першого піка структурного фактора та площа під першим максимумом функції радіального розподілу атомів вказують, що формування розчину на основі олова має місце в концентраційному інтервалі від 0-10 ат. % Al. З подальшим збільшенням концентрації алюмінію починають формуватись мікрогрупування на основі цього металу, які ведуть до зростання ступеня мікронеоднорідності і переходу розчину з атомарного рівня розчинності на кластерний.

## **ОПИС БІНАРНИХ РІДКИХ МЕТАЛІЧНИХ СИСТЕМ У РАМКАХ ЕЛЕКТРОН-ІОН-МОЛЕКУЛЯРНОЇ МОДЕЛІ**

*Ваврух М.В.<sup>1</sup>, Вакарчук С.О.<sup>2</sup>, Якібчук П.М.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> *Львівський національний університет ім. Івана Франка, Львів, Україна*

<sup>2</sup> *Львівська державна академія ветеринарної медицини, Львів, Україна*

Запропоновано модельний спосіб врахування багатоіонних ефектів у бінарних сумішах рідких металів, у яких можуть реалізуватися комплекси молекулярного типу. Як відомо, співіснування підсистем локалізованих та колективізованих електронів у металах приводить до виникнення багаточастинкових кореляцій. У рамках електрон-іонних моделей це відображається за допомогою багаточастинкових електрон-іонних взаємодій. Такий результат одержано в роботах одного з авторів при переході від точної електрон-ядерної до наближеної електрон-іонної моделі металу, побудованого з іонів одного хімічного елемента. У такій простій системі ефективні взаємодії типу “іон-електрон-іон” можна розглядати як невелике збурення до двочастинкових взаємодій типу “електрон-іон”. Однак серед бінарних рідких систем є такі, у яких існують кластери молекулярного типу, що складаються з іонів різних сортів.



Потенціал взаємодії електрона провідності з таким кластером може суттєво відрізнятись від суми взаємодій його з окремими іонами.

В даній роботі використано напівфеноменологічний підхід, що ґрунтується на модельних потенціалах взаємодії електронів провідності з додатними іонами двох сортів та двоіонними кластерами. Ефективна взаємодія електрона провідності з окремим іоном сорту  $c \equiv (a, b)$  описується за допомогою багатопараметричного модельного псевдопотенціалу Якібчука-Дутчака

$$V_e^c(\mathbf{r} + \mathbf{R}^c) = -\frac{z_c e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}^c|} + \sum_{l=0}^{l_0} v_l^c(r-R) \hat{P}_l, \quad (1)$$

де  $z_c$  – валентність іона сорту  $c$ ,  $l$  – орбітальне квантове число,  $\hat{P}_l$  – оператор проектування на стан локалізованого електрона з квантовим числом  $l$ . Ефективна взаємодія електрона провідності з  $n$ -частинковим кластером зображається модельним псевдопотенціалом

$$W_e^{c_1 \dots c_n}(\mathbf{r} | \mathbf{R}^{c_1}, \dots, \mathbf{R}^{c_n}) = -\sum_{j=1}^n \frac{z_{c_j} e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}^{c_j}|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \sum_{l=0}^{l_0} \frac{B_l^{c_i c_j} (|\mathbf{R}^{c_i} - \mathbf{R}^{c_j}|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}^{c_i}| |\mathbf{r} - \mathbf{R}^{c_j}|} \hat{P}_l, \quad (2)$$

де  $i \neq j$ , а  $\hat{P}_l$  – оператор проєкції на стани електронів у кластері. Потенціал (2) є узагальненням так званого потенціалу Саймонса, що використовується у теорії розсіяння електронів на двоіонних кластерах. Функція  $B(R)$  залежить лише від модуля відстані іонів у кластері, вона моделюється, а відповідні параметри визначаються з умови, щоб енергетичні рівні електрона у полі  $W_e^{c_1 \dots c_n}(\mathbf{r} | \mathbf{R}^{c_1}, \dots, \mathbf{R}^{c_n})$  збігалися з експериментальними.

У цьому наближенні в рамках базисного підходу розраховано статистичну суму підсистеми електронів провідності в полі іонів та їх кластерів, а на цій основі – структурні фактори рідкого металічного розплаву Li-Pb, які мають характерні особливості, виявлені експериментально.