

Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 5

ТВЕРЬ 2013

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной физики
Тверского государственного технического университета

А.Н. Болотов

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики пьезо-
и сегнетоэлектриков Тверского государственного университета

Н.Н. Большакова

Редакционная коллегия:

Самсонов Владимир Михайлович – заведующий кафедрой теоретической физики
ТвГУ, профессор, д.ф.-м.н. (ответственный редактор);

Созаев Виктор Адыгеевич – заведующий кафедрой физики факультета электронной
техники Северо-Кавказского горно-металлургического института, профессор, д.ф.-м.н.;

Гафнер Юрий Яковлевич – заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики
Хакасского государственного университета, профессор, д.ф.-м.н.;

Сдобняков Николай Юрьевич – доцент, к.ф.-м.н. (зам. ответственного редактора,
ответственный секретарь);

Базулев Анатолий Николаевич – доцент, к.ф.-м.н.;

Комаров Павел Вячеславович – доцент, к.ф.-м.н.;

Скопич Виктор Леонидович – доцент, к.ф.-м.н.;

Соколов Денис Николаевич – технический редактор.

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и
наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией
В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2013. – Вып. 5. –
440 с.

ISBN 978-5-7609-0877-3

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных
технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ
ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и
экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области
изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и
наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник
предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей
вузов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре теоретической
физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-0877-3

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2013

© Тверской государственный
университет, 2013

УДК 621.78.066; 669-154; 536-33

МЕХАНИЗМ ЧАСТИЧНОГО РАССЛОЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ В КАПИЛЛЯРАХ

Н.П. Углеv

ООО «КЦН «Матрица»»

614016, Пермь, ул. Куйбышева, 47

ouglev@mail.ru

Аннотация: Проведено сравнение экспериментальных и расчётных зависимостей скорости расслоения металлических расплавов в капиллярах от диаметра капилляра. Показано, что механизм расслоения не связан с конвекцией внутри металлического образца. Экспериментальные данные и теоретические оценки указывают, что наиболее адекватное объяснение особенностей процесса расслоения может быть основано на предположении об особых свойствах одноатомного межфазного слоя расплава.

Ключевые слова: *расслоение, капилляры, конвекционное расслоение, двумерный поток, двумерный идеальный газ, расплавы металлов.*

1. Введение

В опубликованных ранее работах [1,2] рассмотрены различные возможные механизмы расслоения жидких металлических смесей в капиллярах. Экспериментальные и расчётные данные свидетельствуют о том, что этот эффект не может быть объяснён простым осаждением в расплаве отдельных атомов, или их группировок – так называемых «кластеров», а также течением адсорбированного на границе раздела фаз слоя металла, имеющего меньшее поверхностное натяжение. Одним из возможных механизмов расслоения может быть конвекция, связанная с наличием внутри жидкого образца областей с различной плотностью, образующихся, например, при наклоне капилляра. Можно представить, что при наклоне капилляра к его верхней стенке всплывают какие-то лёгкие элементы расплава (например, кластеры), а у нижней, наоборот, концентрируются более тяжёлые частицы. Образующиеся на нижней и верхней внутренней поверхности капилляра слои могут быть достаточно тонкими и незаметными для микроскопических исследований, однако, в связи с гидростатической неустойчивостью, их длительное движение может привести к разделению металлической смеси. Аналогом этого предполагаемого явления может служить процесс в тонкослойном отстойнике, применяемом для разделения эмульсий. Очевидно, что в этом случае процессы микрорасслоения с образованием слоёв разной плотности и стекания их по внутренней поверхности капилляра обязаны быть согласованы по материальному балансу. Очевидно, также, что в целом процесс расслоения металлов в капилляре по данному механизму будет зависеть от внешних параметров: диаметра и длины капилляра, а также угла его наклона.

Целью настоящей работы является сравнение экспериментальных и расчётных данных по влиянию этих параметров на скорость расслоения в рамках простой модели течения. Модель не детализована и позволяет оценить только качественные зависимости скорости расслоения от длины, диаметра и наклона капилляра.

2. Математическая модель

Рассмотрим вариант капилляра длиной L (м), диаметром d (м), имеющего наклон к горизонту α , (радиан), при этом толщина образовавшегося пристенного слоя составляет δ (м) (см. рис. 1). Вязкость расплава η , сПз. Состав расплава принят за 50% об. Радиус всплывающих или опускающихся «кластеров» r принят за $1 \cdot 10^{-6}$ м. Эта модельная величина выбрана на основании данных о структуре расплавов олова со свинцом, состоящих из зёрен подобного размера.

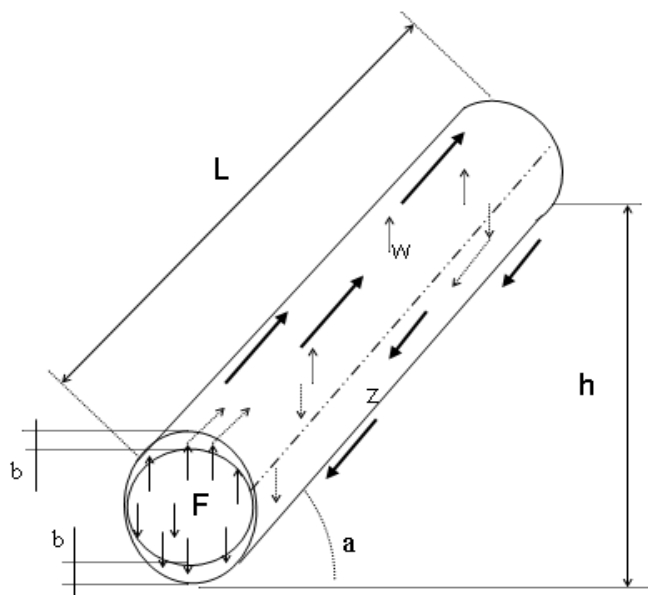


Рис. 1. Предполагаемая схема движения потоков при расслоении металлов в капиллярах w, z – зоны разнонаправленного движения кольцевого слоя; F – сечение капилляра. Седиментационные процессы, проходящие по всему объёму капилляра; b – равновесная толщина текущего слоя; L – длина капилляра, α – угол его наклона.

В соответствии с [3], гидравлическое сопротивление течению пристенного слоя толщиной δ может быть вычислено по выражению:

$$\Delta P_1 = \lambda \cdot \frac{L}{2\delta} \cdot \frac{\rho \cdot w^2}{2}, \quad (1)$$

где ρ – плотность, а w – скорость текущего слоя. Гидравлическое сопротивление является функцией критерия Рейнольдса (Re), и для ламинарного потока $\lambda = 24/Re$ [3].

При установившемся режиме ΔP_1 будет равно гидростатическому перепаду давления между пристенным слоем и центральным образцом:

$$\Delta P_2 = \left(\rho_1 - \frac{\rho_1 + \rho_2}{2}\right) \cdot g \cdot L \cdot \sin(\alpha). \quad (2)$$

Здесь ρ_1 и ρ_2 – плотности компонентов расплава. Из равенства $\Delta P_1 = \Delta P_2$ вычислим w :

$$w = \frac{1}{3} \left(\rho_1 - \frac{\rho_1 + \rho_2}{2}\right) \cdot g \cdot L \cdot \sin(\alpha) \frac{\delta^2}{\eta}. \quad (3)$$

Скорость осаждения (всплытия) «кластера» радиусом r по уравнению Стокса:

$$v = \frac{2 \cdot r^2 \left(\rho_1 - \frac{\rho_1 + \rho_2}{2}\right) g}{9\eta}. \quad (4)$$

Согласование материальных балансов процессов стекания и образования слоя возможно только при одинаковой длительности этих процессов, т.е.:

$$\Delta \tau_1 = \frac{L}{w} = \Delta \tau_2 = \frac{\delta / \cos(\alpha)}{v}. \quad (5)$$

Соотношение (5) позволяет оценить равновесную толщину стекающего слоя:

$$\delta = \frac{1}{3 \cdot \operatorname{tg}(\alpha)} \sqrt[3]{18 \cdot L \cdot r^2 \cdot \operatorname{tg}^2(\alpha)}. \quad (6)$$

Возвращаясь к (5) можно вычислить длительность одного цикла стекания и образования нового слоя. Таким образом, за период эксперимента τ , сек, количество циклов стекания n будет равно: $n = \frac{\tau}{\Delta \tau_1}$, а объём перемещенного вещества:

$$\Delta V = \pi \cdot d \cdot L \cdot \delta \cdot n, \text{ м}^3 \quad (7)$$

Следовательно, изменение концентрации по длине капилляра ΔC за период τ с точностью до постоянного пропорционального множителя может быть оценено как:

$$\Delta C = \frac{\Delta V}{V} = \frac{4}{9} \cdot \cos(\alpha) \cdot r^2 \cdot \tau \cdot (\rho_1 - \rho_2) \frac{g}{d \cdot \eta}. \quad (8)$$

Здесь $V = \pi d^2 L / 4$ – полный объём образца в капилляре.

Уравнение (8) позволяет провести сравнение влияния диаметра и угла наклона капилляра на теоретическую эффективность расслоения за фиксированный период ($\tau = 120$ мин) с фактическими данными, полученными за такой же период эксперимента.

Результаты вычислений в сравнении с экспериментом. Эксперименты по расслоению металлических расплавов олова и свинца

(40% мас.) проводили в вертикальных и наклонных (45°) стеклянных капиллярах различного диаметра при температуре 270°C (перегрев над линией ликвидуса около 100°C). Длительность экспериментов составляла 120 мин. Примеры прямых экспериментальных результатов для наклонных капилляров, длиной $L=143-145$ мм представлены на рис. 2, там же представлены полиномы первого порядка и их параметры, которые использовали для усреднения результата. В качестве аргумента при обработке результата как для вертикальных, так и наклонных капилляров, использовали высоту h (см. рис. 1). Усреднённую величину фактического изменения концентрации $\Delta C\%$ масс по концам капилляра определяли по вышеописанным полиномам, умножая коэффициент наклона прямой на h . Таким образом, величина $\Delta C\%$ масс, как при теоретическом расчёте, так и в эксперименте является мерой эффективности расслоения и позволяет сравнить скорости процессов, если их длительности одинаковы.

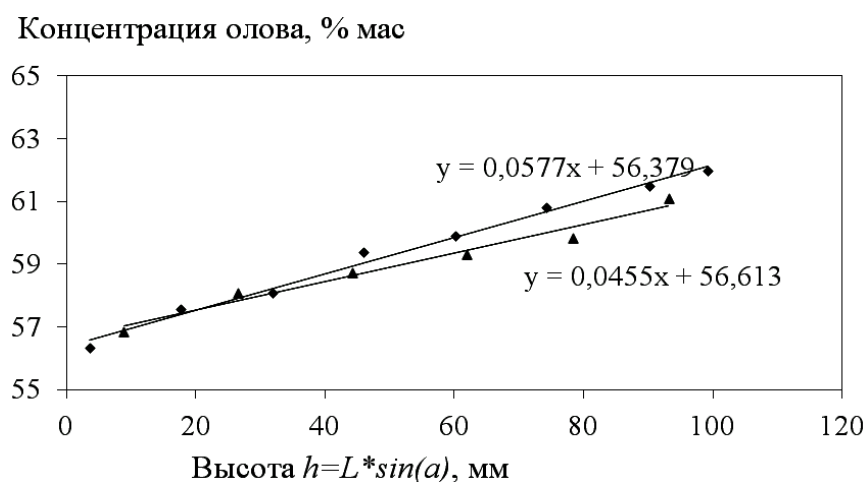


Рис. 2. Пример прямого эксперимента по расслоению сплава $\text{Sn}+40\%$ масс Pb в наклонных капиллярах разного диаметра. Температура 270°C , длительность – 120 мин, угол наклона – 45° , h – перепад высот по длине капилляра. Квадратики: диаметр 3,5 мм, $L=145$ мм. Треугольники: диаметр 1,9 мм, $L=145$ мм.

Как эксперимент, так и теория указывают на сильное, но разнонаправленное влияние диаметра капилляров на скорость расслоения компонентов (см. рис. 3, 4). Влияние высоты вертикального капилляра (см. рис. 5), характерно только для экспериментальных значений, но отсутствует в теории, в соответствии с выражением (8). И только для особого варианта эксперимента (см. рис. 6) наблюдается качественное согласие теоретической и экспериментальной зависимостей.

Экспериментальные результаты для вертикальных капилляров сами по себе однозначно подтверждают, что расслоение не связано ни с процессами осаждения атомов или кластеров, ни с какими-то иными

процессами объёмного (например, диффузионного) переноса, поскольку их интенсивность не зависит от площади действия.

Изменение концентрации олова C % мас.
по концам капилляра

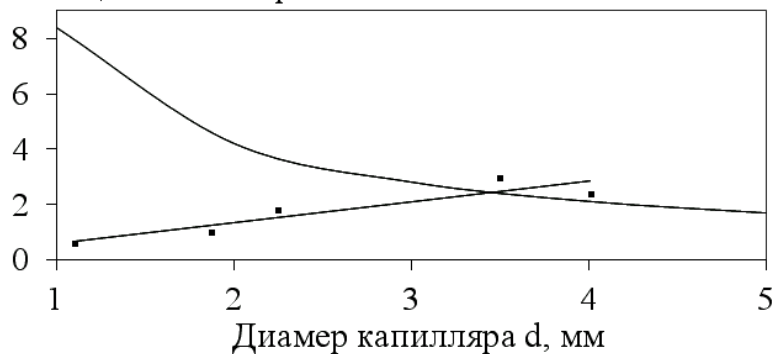


Рис. 3. Влияние диаметра на скорость расслоения в вертикальных капиллярах. C – разность концентраций олова по концам капилляра, % масс (эксперимент – квадратики, теория $\times 10^3$ – сплошная линия), d – диаметр капилляра, мм. Высота образцов в капиллярах – 0,185 м. Для всех экспериментов длительность расслоения 120 мин, температура 270°C, смесь Sn+40% масс Pb.

Изменение концентрации олова, C % мас.
по концам капилляра

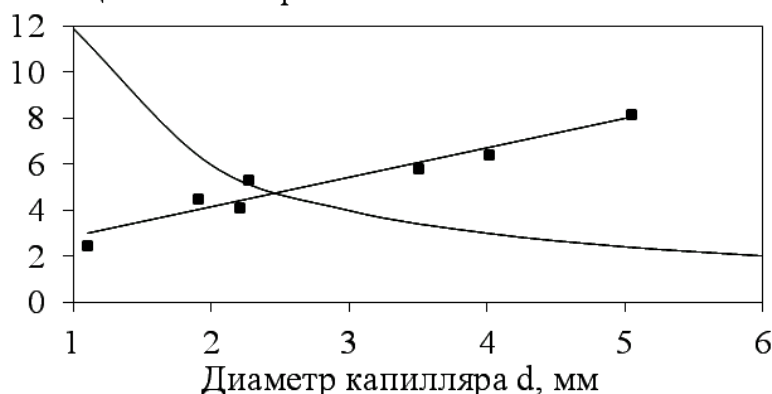


Рис. 4. Влияние диаметра на скорость расслоения в наклонных (45°) капиллярах. C – разность концентраций олова по концам капилляра, % масс (эксперимент – квадратики; теория – сплошная линия), d – диаметр капилляра, мм, длина образцов 0,143 м. Для всех экспериментов длительность расслоения 120 мин, температура 270°C, Sn+40% масс Pb.

Теоретическая зависимость на рис. 3 вычислена для значения угла наклона $\alpha = (\pi - 0,001) / 2$, поскольку при строго вертикальном положении скорость переноса равна нулю. Вряд ли изменение наклона капилляра радикально изменяет механизм расслоения – принципиальное расхождение экспериментальной и теоретической зависимостей (см. рис. 4), так же, как и в предыдущем случае, по нашему мнению, является тому

подтверждением и полностью отвергает предложенный выше конвекционный механизм. Однако, скорость расслоения при наклоне капилляра всё же в несколько раз выше, чем при его вертикальном положении. Как для вертикального, так и для наклонного положения капилляров полученные экспериментальные зависимости не находят разумного объяснения в рамках существующих представлений о структуре и свойствах жидкости.

Изменение концентрации олова, C % мас.
по концам капилляра

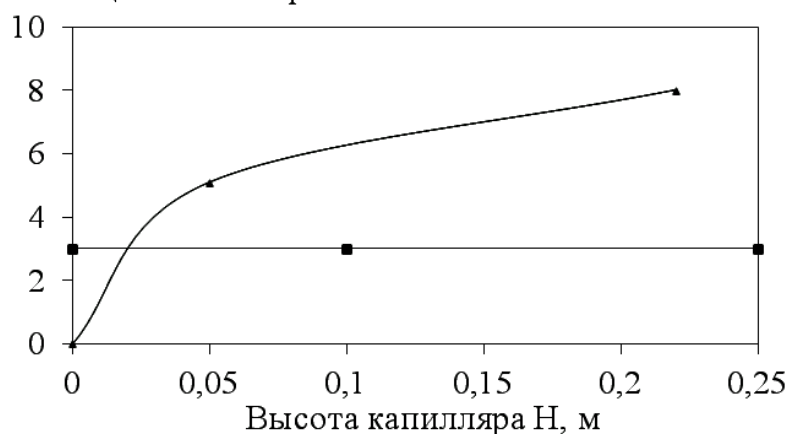


Рис. 5. Влияние высоты вертикального образца на скорость расслоения, C – разность концентраций олова по концам капилляра, % масс (эксперимент [5] – треугольники), H – высота образца в капилляре, м. Горизонтальная линия – по уравнению (8). Диаметр капилляров 2 мм, перегрев на 50°C над линией ликвидуса, длительность – 60 мин, смесь $\text{Sn} + 40\%$ масс Pb .

Изменение концентрации олова, C % мас.
по концам капилляра

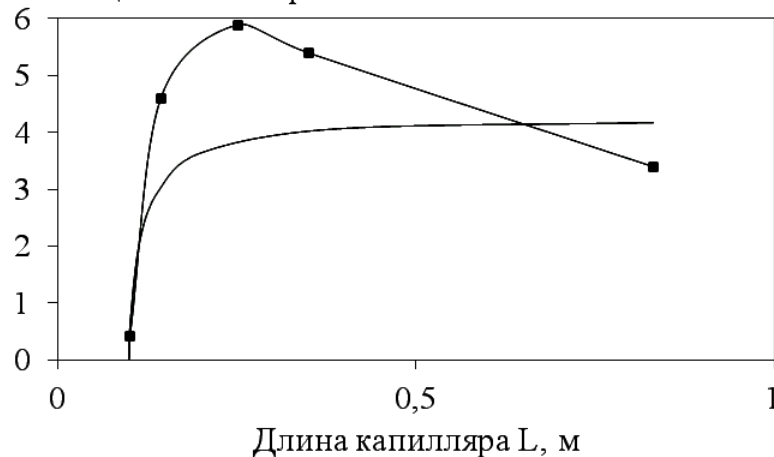


Рис. 6. Влияние длины образца на скорость расслоения при постоянном перепаде высот C – разность концентраций олова по концам капилляра, % масс (эксперимент-квадратики, теория – сплошная линия), L – длина образца в капилляре, м. Диаметр капилляров 1,95 мм, температура 257°C , длительность – 120 мин, смесь $\text{Sn} + 40\%$ масс Pb .

Увеличение скорости расслоения при увеличении высоты вертикального капилляра (см. рис. 5) указывает на влияние механического ускорения на скорость движения атомов или кластеров, в то время как гидродинамический механизм, рассмотренный выше, приводит к независимой от высоты скорости потока.

Эксперимент, представленный на рис. 6, был проведён с капиллярами одинакового диаметра, но разной длины. При этом наклон капилляров (и нагревательной печи, соответственно) выбирали таким образом, чтобы перепад уровней расплава по концам капилляра оставался всегда постоянной величиной, равной 0,1 м. Это позволило зафиксировать «движущую силу» процесса расслоения ΔP_2 (уравнение (2)). Эксперимент позволил выявить сильное влияние наклона капилляра на процесс расслоения вблизи значения $\alpha = \pi/2$, а также влияние длины образца «в чистом виде» – увеличение его длины в 3 раза от максимума при 0,25 м, приводит примерно к 30–40% уменьшению скорости расслоения.

3. Анализ результатов

Возможно, существуют иные механизмы расслоения, позволяющие обобщить и объяснить полученный экспериментальный материал (см. также [4, 5]), однако, по нашему мнению, наиболее простым является предложенный нами ранее [2, 6, 7] вариант течения межфазного слоя толщиной в один атом. При этом следует принять, что атомы поверхностного слоя расплава не взаимодействуют с веществом сосуда и атомами расплава, представляя собой нечто вроде двумерного идеального газа, относительно свободно перемещающегося в межфазном пространстве. Такие частицы взаимодействуют с другими кинетически, но не имеют силового потенциального взаимодействия.

Близкие модели для жидких металлов предлагались и ранее. Так, в работе [8] И.А. Новохатский и В.И. Архаров допускали, что жидкий металл состоит из двух составляющих: кластерной и моноатомной. На основании аналогичной модели жидкого металла ранее нами была предложена формула для вычисления решёточной составляющей теплоёмкости простых жидкостей, хорошо описывающая экспериментальные данные для широкой группы металлов [9]. Двухструктурная модель позволяет получить уравнение состояния простого вещества, охватывающее все три его агрегатные составляющие и фазовые переходы между ними [10]. Двухструктурная модель лежит также в основе теории сверхтекучести жидкого гелия. Во всех этих случаях явно или неявно предполагается, что атомы жидкого металла могут находиться в двух различающихся квантовых состояниях. Таким образом, гипотеза о

существовании в жидкости, в том числе и жидких металлах, двух независимых структур достаточно часто привлекается для описания их физических свойств.

Рассмотрим в этом приближении экспериментальные данные для расплавов олова со свинцом, представленные выше:

В межфазном пространстве между образцом и стенкой капилляра находятся два сорта атомов с особыми свойствами, имеющие различные массы и объёмы. Они могут находиться только в слое толщиной в один атом, поскольку при отсутствии потенциального взаимодействия подобные атомы не в состоянии организовать какую-то устойчивую структуру, противостоящую гидростатическому давлению жидкого образца.

Очевидно, что под действием сил тяжести будет протекать процесс разделения компонентов – тяжёлые атомы будут опускаться вниз, а лёгкие – подниматься вверх в соответствии с действующими в смеси силами Архимеда. Если это движение имеет организованный характер, то можно представить, что на границе двумерных разнонаправленных потоков установится определённое касательное напряжение, а скорость направленного смещения атомов в этой области будет нулевой. По законам гидродинамики, касательное напряжение в обоих потоках изменяется прямолинейно и в центре потока равно нулю [3,11]. Эта ситуация соответствует классическому закону параболического распределения скоростей внутри однонаправленного потока. Величина касательного напряжения является собственной функцией внешних характеристик атомов, величины действующего ускорения и условий течения (наклона капилляра), и остаётся постоянной при изменении диаметра или длины капилляра. В случае наклонного положения капилляра структура потоков имеет строго регулярный характер, поскольку легкие и тяжелые атомы имеют возможность течь раздельно по верхней и нижней поверхностям раздела фаз без столкновений между ними. В то же время, для вертикального положения формирование потока с регулярной структурой маловероятно из-за столкновений атомов при встречном движении, и он, вероятно, распадается на несколько отдельных струй с шириной меньше, чем половина периметра капилляра. Это подтверждается экспериментально – скорость расслоения при наклонном положении в несколько раз больше, чем при вертикальном положении капилляров (см. рис. 3, 4). Это же подтверждается и сильной зависимостью скорости расслоения от угла наклона в области вертикального положения капилляров (см. рис. 6).

Эпюра скоростей течения, построенная на половине внутреннего периметра капилляра πR (см. рис. 7), может быть описана выражением:

$$W(x) = a\left(\frac{\pi R}{2}\right)^2 - ax^2, \quad (9)$$

Величина потока определяется как интеграл этой величины в пределах $\pm \pi R/2$ и, с точностью до постоянного множителя, пропорциональна $a\pi^3 R^3/6$. Разделив это выражение на площадь действия, т.е. на πR^2 , получаем зависимость скорости расслоения от радиуса как $\approx bR$, что соответствует экспериментальным зависимостям (см. рис. 3,4).

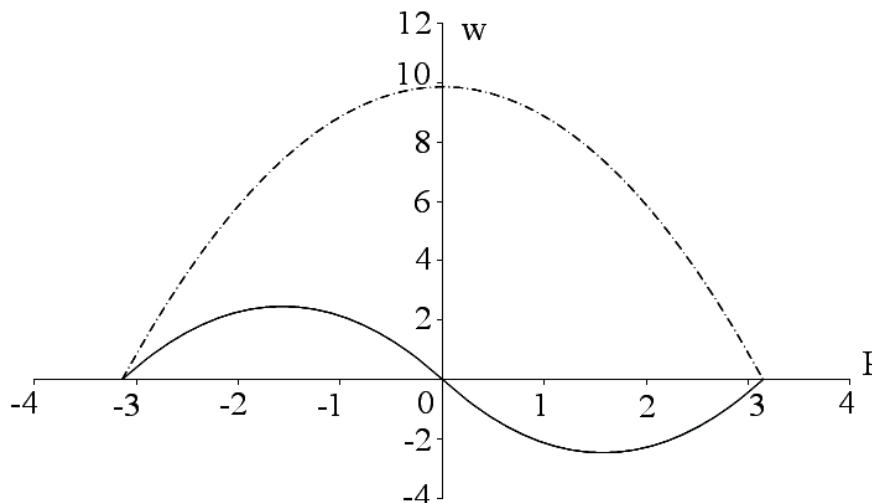


Рис. 7. Эпюры скоростей двумерных потоков для капилляров $R=2\text{ мм}$ и $R=1\text{ мм}$, w – относительная скорость течения; P – периметр потока (развёртка внутренней окружности капилляра), мм.

При разделении потока на отдельные плоские струи, имеющие меньший периметр течения (для вертикальных капилляров), эпюры скоростей будет значительно ниже, что приведет к сокращению в несколько раз переносимого объёма и скорости процесса в целом (см. рис. 7).

Существенное влияние на скорость расслоения по предложенному выше механизму должна оказывать высота капилляра, поскольку средняя скорость «свободного падения» атомов в межфазном пространстве пропорциональна $\sqrt{2gh}$. Таким образом, скорость расслоения с увеличением высоты капилляра также должна увеличиваться как \sqrt{h} , что, в целом, соответствует экспериментальным результатам [5] (см. рис. 5).

4. Выводы

1. Экспериментальные результаты по влиянию внешних параметров, а также сравнение экспериментальных результатов с теоретическими зависимостями, полученными на основании уравнений гидродинамики,

полностью отвергают конвекционный механизм расслоения металлов в капиллярах;

2. Наиболее адекватный механизм расслоения может быть построен на основании предположения об особых свойствах атомов металлов, находящихся в межфазном слое толщиной в один атом между металлом и материалом капилляра (тигля);

3. Вероятнее всего, атомы в межфазном пространстве проявляют свойства идеального двумерного газа и не имеют потенциального взаимодействия с другими атомами.

Библиографический список:

1. **Углев, Н.П.** Механизм равновесного функционального расслоения бинарных металлических расплавов в капиллярах / Н.П. Углев, И.В. Гаврилин // Структура и свойства металлических и шлаковых расплавов: в 4 т.: труды XIII российской конференции, Екатеринбург (12-16 сентября 2011 года). – Екатеринбург: УрО РАН. – Т. 1: Моделирование и расчет структуры и свойств неупорядоченных систем в конденсированном состоянии. – 2011. – С. 118-121.
2. **Гаврилин, И.В.** Межфазное течение на границе жидкости и твёрдого тела / И.В. Гаврилин, Н.П. Углев // *Металлургия машиностроения*. – 2006. – № 6. – С. 20-23
3. **Лойцянский, Л.Г.** *Механика жидкости и газа* / Л.Г. Лойцянский. изд. 5-е, перераб. – М.: Наука, 1978. – 736 с.
4. **Гаврилин, И.В.** О ликвации в жидких эвтектических сплавах / И.В. Гаврилин, Т.Б. Фролова, В.П. Захаров // *Известия АН СССР. Металлы*. – 1984. – № 3. – С. 191-193.
5. **Гаврилин, И.В.** Седиментационный эксперимент при изучении жидких сплавов / И.В. Гаврилин // *Известия АН СССР. Металлы*. – 1985. – №2. – С. 66-73.
6. **Углев, Н.П.** О центрифугировании металлических расплавов / Н.П. Углев // *Известия АН СССР. Металлы*. – 1987. – № 2. – С. 45-46.
7. **Углев, Н.П.** О некоторых термодинамических и иных следствиях эффекта инерциально-поверхностной сепарации металлических расплавов / Н.П. Углев // *Депонент ВИНТИ*. 30.12.1986. – № 9026-В86.
8. **Новохатский, И.А.** Количественная оценка структурной микронеоднородности жидких металлов / И.А. Новохатский, В.И. Архаров // *Доклады АН СССР. Химия*. – 1971. – Т. 201. – № 4. – С. 905-908.
9. **Углев, Н.П.** Оценка отклонения от правила Коппа-Неймана для двойных металлических расплавов / Н.П. Углев // *Известия АН СССР. Металлы*. – 1979. – № 2. – С. 175-176.
10. **Магомедов, М.Н.** Трёхфазное уравнение состояния простого вещества / М.Н. Магомедов // Структура и свойства металлических и шлаковых расплавов: в 4 т.: труды XIII российской конференции, Екатеринбург (12-16 сентября 2011 года). – Екатеринбург: УрО РАН. – Т. 1: Моделирование и расчет структуры и свойств неупорядоченных систем в конденсированном состоянии. – 2011. – С. 58-61
11. **Циборовский, Я.** *Основы процессов химической технологии* / Я. Циборовский. – Л.: Химия, 1967. – 719 с.