

## СВЕРХТЕКУЧЕСТЬ НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ ЖИДКОГО МЕТАЛЛА И ТВЕРДОГО ТЕЛА

© 2014 Н. П. Углев, С. Н. Углев

ООО «КЦН «Матрица», Куйбышева, 47, 614016 Пермь, Россия

e-mail: ouglev@mail.ru

Поступила 11.10.2014 г.

**Аннотация.** Рассмотрены возможные физические механизмы, приводящие к функциональному расслоению жидких металлических смесей при выдержке их в капиллярах различного размера, формы и ориентации. Показано, что в рамках известных физических законов эффект частичного расслоения не может быть объяснён, что требует введения для жидких металлов как минимум ещё одного, ранее не известного свойства. Предположено, что в составе структуры металла присутствуют атомы в особом двумерном состоянии, не имеющие силового взаимодействия с соседними атомами, в связи с чем они обладают свойством сверхтекучести на межфазной границе между металлом и стенкой капилляра. Это предположение позволяет объяснить наблюдаемое поведение расплавов в капиллярах.

**Ключевые слова:** жидкость, капилляр, расслоение, сверхтекучесть, металлические расплавы, конвекция, седиментация, Марангони эффект.

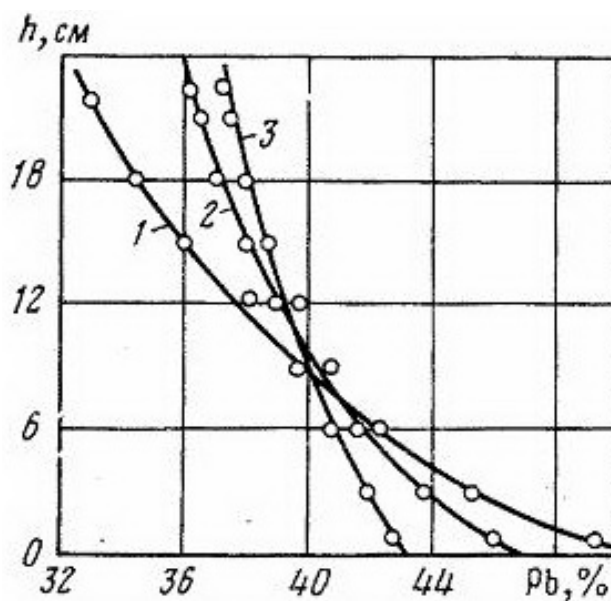
### ВВЕДЕНИЕ

Одним из необъяснённых качественно и количественно свойств простой жидкости является способность металлических расплавов, помещённых на некоторое время в вертикальный капилляр из инертного материала, к частичному расслоению по высоте. Этот эффект выявлен для многих бинарных металлических расплавов, однако основной массив экспериментальных данных получен для смесей олова и свинца. Разнообразные исследования этого эффекта были выполнены, в основном, более 30 лет тому назад, после чего тема была практически забыта.

В классическом эксперименте капилляры из кварца или алунда, заполненные сплавом, помещали в вертикальном положении в электронагревательную печь, где выдерживались 0.5—3 часа, после чего их резко охлаждали для фиксации состояния образца и проводили химический анализ содержимого по высоте. Результаты типичного эксперимента [1] представлены на рис. 1.

В результате подобных экспериментов было выяснено, что конечное распределение концентрации по высоте асимптотически приближается к равновесному, имеющему вид барометрической кривой [2] для распределения блоков металлов (кластеров) двух разных составов с разной плот-

ностью [3], содержащих  $10^3$ — $10^4$  атомов металлов. В специальных экспериментах было показано, что эффект капиллярного расслоения (КР) характерен именно для жидкого состояния и не связан с процессами кристаллизации расплава. Скорость переноса при КР на 1—2 порядка превышает диф-



**Рис. 1.** Влияние температуры на распределение свинца по высоте вертикального капилляра для сплава Sn+40%Pb (мас). 1—200 °C; 2—250 °C; 3—350 °C (60 мин)

фузионный перенос и направлена в противоположную сторону. На рис. 2 показано распределение концентрации по высоте вертикального капилляра на границе между чистым жидким оловом и жидким свинцом после выдержки капилляра диаметром 3 мм при 350 °С 180 мин., полученное нами в сравнительном эксперименте.

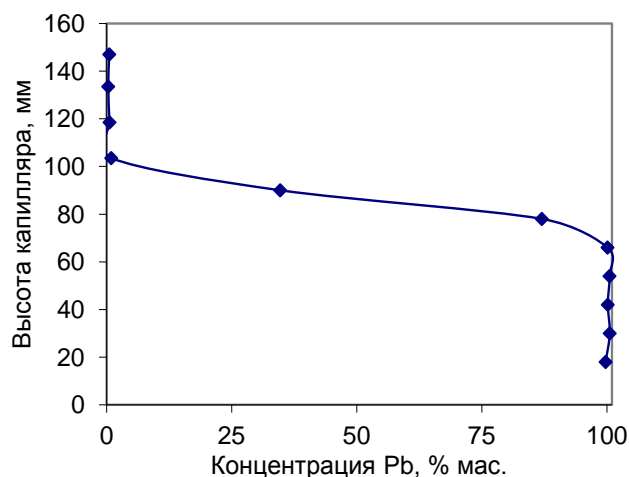


Рис. 2. Взаимная диффузия на границе между оловом и свинцом при 350 °С. Вертикальный капилляр (180 мин)

Обращает на себя внимание, также, обратная зависимость эффективности КР от температуры, если за эффективность принимать величину достигнутого перепада концентрации, или среднего коэффициента наклона (КН) полученной кривой. Эта особенность сразу исключает диффузию атомов из возможных механизмов этого эффекта.

#### Возможные механизмы расслоения

Теоретически возможно предложить ограниченное количество механизмов расслоения металлов в капиллярах. Все они могут быть проверены количественным расчётом, или экспериментально.

1. Седиментационный механизм, — заключающийся в разнонаправленном движении отдельных атомов или их группировок с различной плотностью под действием силы тяжести и силы Архимеда.

2. Конвекционный механизм, — заключающийся в предварительном пространственном разделении разнородных атомов или их группировок на отдельные протяженные зоны с различной плотностью, с последующим течением этих зон в противоположных направлениях. Особенно это может быть актуально для наклонных капилляров (ниже).

3. Термодиффузионный механизм, — возникающий из-за изменения химического потенциала

атомов при наложении градиента температуры по длине капилляра.

4. Поверхностное концентрирование металла с меньшей поверхностной энергией на границе металл-стенка (капилляра) с последующим течением этой плёнки вверх или вниз из-за разности плотностей расплава на периферии и в центре образца (вариант механизма № 2).

5. Расслоение на основе механизма Марангони-Гиббса, заключающееся в непрерывном течении одного из компонентов в область с повышенной температурой для уменьшения поверхностной энергии системы при наличии градиента температуры по образцу (вариант механизма № 4).

Чаще всего для объяснения КР привлекают механизмы № 2 и № 5.

#### Обсуждение возможных механизмов КР

Седиментационный механизм (№ 1) рассмотрен ранее на трёх структурных уровнях [1, 6]. Простая оценка по формуле Стокса показывает, что осаждение (или всплытие) отдельных атомов не обеспечивает кинетические параметры процесса (разность концентраций по высоте капилляра 10—15% мас. за 1—2 часа эксперимента) — расхождение величин составляет 11—12 порядков: подставляя в формулу Стокса значение радиуса атома свинца  $r$ , м, (вычисленного из величины атомного объёма в точке плавления [4]), с учётом вязкости олова  $\eta \approx 1.4$  спз при температуре 400 °С [5], получим оценку скорости осаждения атома ( $v$ , м/с):

$$v = \frac{2 \cdot r^2 \cdot (\rho_1 - \rho_2) \cdot g}{9 \cdot \eta} = \frac{2 \cdot (1,62 \cdot 10^{-10})^2 \cdot (10000 - 7000) \cdot 9,81}{9 \cdot 1,4 \cdot 10^{-3}} = 1,2 \cdot 10^{-13} \text{ м/с} \quad (1)$$

Характерная длительность эксперимента составляет  $10^4$  с, характерная высота капилляра 0.2 м.

Даже для частиц радиусом 50 нанометров ( $\approx 10^7$  атомов) [3] при расчёте по уравнению Стокса кинетические расхождения с экспериментальными данными по КР составляют 2—4 порядка, поэтому этот механизм далее не рассматривается [6]. (см. также обсуждение конвекционного механизма ниже):

$$v = \frac{2 \cdot (50 \cdot 10^{-9})^2 \cdot (10000 - 7000) \cdot 9,81}{9 \cdot 1,4 \cdot 10^{-3}} = 1,17 \cdot 10^{-8} \text{ м/с}$$

За период эксперимента кластер подобного размера сместится на 0.1 мм.

Расплавы олова со свинцом не являются молекулярными растворами — на микрофотографиях образцов, закалённых из жидкого состояния, видно, что структура сплава представляет собой смесь крупных (1—3 микрона) блоков двух видов, состоящих преимущественно из чистых металлов ( $\approx 95\%$  мас). Расчет по формуле Стокса, с учётом сил Архимеда, показывает, что частицы такого размера способны переместиться под действием силы тяжести в среде соответствующей вязкости ( $\eta \approx 1.4$  спз) за полчаса на 10—30 мм, что может привести к некоторому распределению концентрации по высоте, по крайней мере, в области верхнего и нижнего концов капилляра. С целью оценки этой возможности нами проведён эксперимент с капилляром диаметром 1.01 мм, длиной 350 мм, который 30 минут выдержали в горизонтальном положении при 250 °С и быстро (за 2—3 сек) охладили до кристаллизации. Далее, образец в капилляре, не меняя ориентации, разрезали по вертикальной плоскости, проходящей через ось капилляра. Микроструктура верхнего и нижнего краёв образца, вырезанного из середины капилляра, представлена на рис. 3 и 4. Учитывая оценку перемещения блоков, представленную выше, следовало бы ожидать полного расслоения расплава в тонком капилляре: сверху олово, снизу свинец, однако видимой разницы в структуре сплава не зафиксировано. По-видимому, взаимное перемещение блоков затрудняется энергетическим барьером, связанным с необходимостью изменения формы и поверхностной энергии этих структурных элементов [6]. Аналогичные результаты получены нами и для вертикальных капилляров в зоне 3—5 мм от концов капилляра [7].

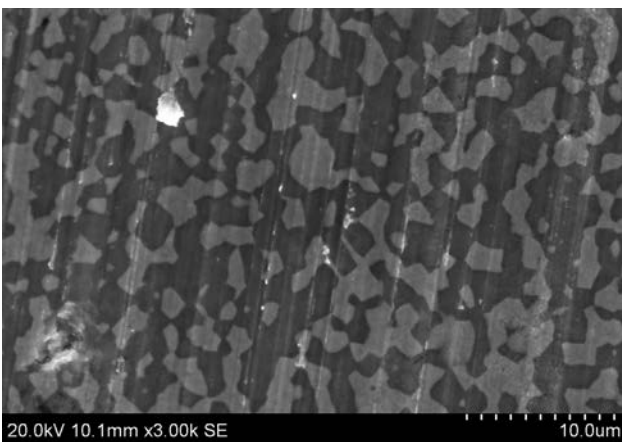


Рис. 3. Структура верха горизонтального образца. От центра вверх на  $0.9R$ . Ось капилляра на фотографиях ориентирована вертикально

Термодиффузионный механизм (№ 3) трудно поддаётся оценке, однако в работе [8] нами показано, что кинетические расхождения между расчётными и экспериментальными результатами практически непреодолимы, особенно, если учесть, что возможный градиент температуры по образцу не превышал 5 °С [1]. Поскольку термодиффузия является вариантом диффузии, то температурная зависимость КР, как уже было указано выше, также исключает её из возможных механизмов этого эффекта.

Вилсон [4] также отмечает, что эффект термодиффузии в жидких металлах мал по величине и труден для экспериментального определения.

Поверхностное концентрирование (№ 4). Оценка адсорбции свинца, выполненная нами на основании экспериментальных данных [9] по уравнению Гиббса, показывает, что, если концентрирование свинца происходит в слое толщиной в 2—3 атома, то изменение его концентрации действительно может достигнуть необходимых 10—12% мас., однако расчетная скорость течения такой кольцевой плёнки [10] имеет порядок  $3 \cdot 10^{-12}$  м/с. Если концентрирование свинца проходит в слое толщиной  $10^{-6}$  м, скорость течения скин-слоя увеличится на 3 порядка, однако и изменение концентрации уменьшится в 1000 раз, что потребует многократного увеличения длительности течения, чтобы достигнуть экспериментальной эффективности КР. Таким образом, и механизм № 4 отпадает по кинетическим соображениям [11].

Механизм Марангони-Гиббса (№ 5). При отсутствии смачивания материала стенки металлическим расплавом механизм Марангони-Гиббса локализуется в межфазной плёнке, находящейся

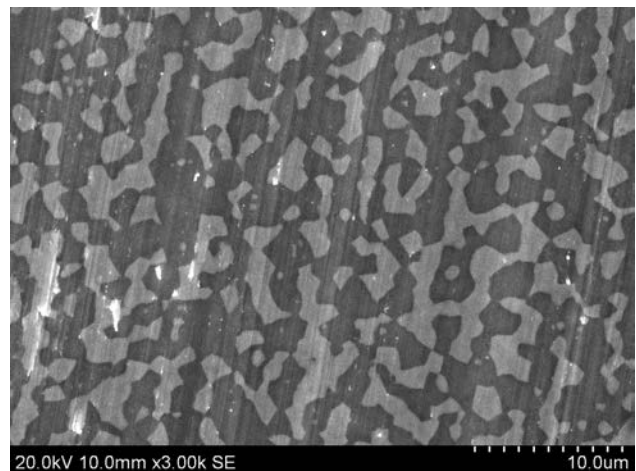


Рис. 4. Структура низа горизонтального образца. От центра вниз на  $0.5R$

между стенкой капилляра и жидким образцом. Температурный градиент по длине образца, вызывающий поверхностное движение атомов, одновременно является и «движущей силой» процесса термодиффузии, результаты которого в данном случае невозможно отделить от результатов действия эффекта Марангони. Известно, что в жидких металлах эффект Соре слаб и чрезвычайно труден для измерения [4]. Химический потенциал атомов на поверхности и в объёме жидкого расплава при равновесии одинаков, поэтому нет никаких оснований ожидать, что возможный незначительный градиент температуры по длине образца должен быть компенсирован столь значительным изменением концентрации компонентов. Тем не менее, экспериментальная проверка механизма Марангони-Гиббса проведена нами в электронагреватель-

ной печи с секционированной обмоткой. При включении определённой внешней нагрузки параллельно одной из средних нагревательных секций, в средней части печи формируется зона с управляемым градиентом температуры.

Результаты экспериментов при различных наклонных печи (капилляров с расплавом) и различных направлениях градиента температуры содержатся в табл. 1 и на рис. 5. Дополнительно на рис. 6 представлено влияние диаметра и длины капилляров на КР в условиях отсутствия градиента температуры при вертикальном расположении капилляров.

На основании результатов эксперимента можно сформулировать однозначный вывод об отсутствии влияния эффекта Марангони-Гиббса на КР, а те небольшие отклонения, которые имеются в таблице, полностью объясняются собственным влияни-

**Таблица 1.** Влияние направления градиента температуры по длине капилляра на эффективность процесса расслоения расплавов олово+40% мас. свинца

Градиент температуры по длине капилляра	Интенсивность расслоения (КН,%/мм) для <b>вертикального</b> расположения капилляров		
	+0.35, °C/мм (верх горячее)	КН= <b>0.018</b> $d = 1.925$ мм; $L = 147$ мм	КН= <b>0.023</b> $d = 1.6$ мм; $L = 84$ мм
-0.135, °C/мм (низ горячее)	КН= <b>0.016</b> $d = 1.925$ мм; $L = 167$ мм	КН= <b>0.023</b> $d = 1.7$ мм; $L = 96$ мм	КН= <b>0.0097</b> $d = 1.4$ мм; $L = 160$ мм
0, °C/мм (отсутствие градиента)	КН= <b>0.030</b> $d = 1.90$ мм; $L = 102$ мм	—	—

Градиент температуры по длине капилляра	Интенсивность расслоения (КН,%/мм) для <b>наклонного (45°)</b> расположения капилляров	
	+0.062, °C/мм (верх горячее)	КН= <b>0.071</b> $d = 2.1$ мм; $L = 140$ мм
-0.075, °C/мм (низ горячее)	КН= <b>0.070</b> $d = 2.1$ мм; $L = 143$ мм	КН= <b>0.045</b> $d = 1.3$ мм; $L = 144$ мм

Градиент температуры по длине капилляра	Интенсивность расслоения (КН,%/мм) для <b>горизонтального</b> расположения капилляров	
	0.068, °C/мм	КН= <b>-0.0014</b> $d = 2.0$ мм; $L = 165$ мм



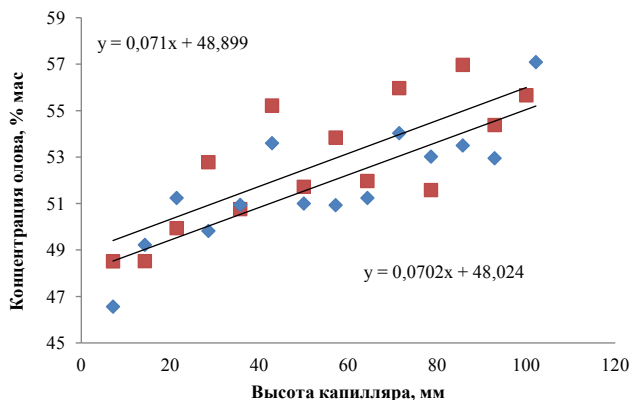
ем диаметра и длины капилляра, а также естественной погрешностью эксперимента. Одновременно эти результаты закрывают вопрос и о термодиффузионном механизме КР.

**Конвекционный механизм (№ 2).** При наклоне капилляра скорость КР увеличивается в несколько раз, хотя пределы расслоения, к которым стремится распределение концентрации компонентов по высоте, не изменяются.

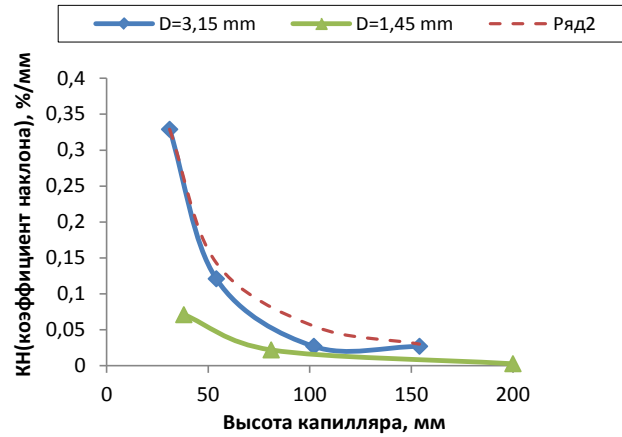
На рис. 7. представлены результаты исследования влияния диаметра капилляров на скорость расслоения при вертикальном и наклонном положении последних, а также теоретическая зависимость.

Самостоятельный интерес представляют результаты для вертикального положения капилляров. Они дополнительно и однозначно подтверждают, что механизм КР не может быть связан с объёмными процессами диффузии (в том числе и с термодиффузией), а также с седиментационными процессами, которые в принципе не зависят от площади действия (см. также рис. 6), в то время как в эксперименте показано, что скорость расслоения зависит от диаметра капилляра и, следовательно, от его площади.

Для наклонных капилляров при гипотетическом самопроизвольном концентрировании компонентов в отдельных зонах образца, последние имеют возможность макрорасслоения за счёт сил гравитации и Архимеда, аналогично механизму № 4, рассмотренному выше. В реальном случае это означает, что области с меньшей плотностью могут всплывать под верхнюю внутреннюю стенку наклонного капилляра, образуя на ней «лёгкий слой», в то время как тяжёлый компонент образует аналогичный «тяжёлый слой» на нижней стенке ка-



**Рис. 5.** Распределение концентрации олова по высоте при разнонаправленных градиентах температуры для наклонного (45°) капилляра. (Квадратики: температура верхней части капилляра выше; КН = 0.071 %/мм)



**Рис. 6.** Влияние диаметра и длины капилляра на процесс расслоения при вертикальном расположении капилляра для сплава олово+ 40% мас. свинца. T=230 °С. Пунктир — уравнение (4)

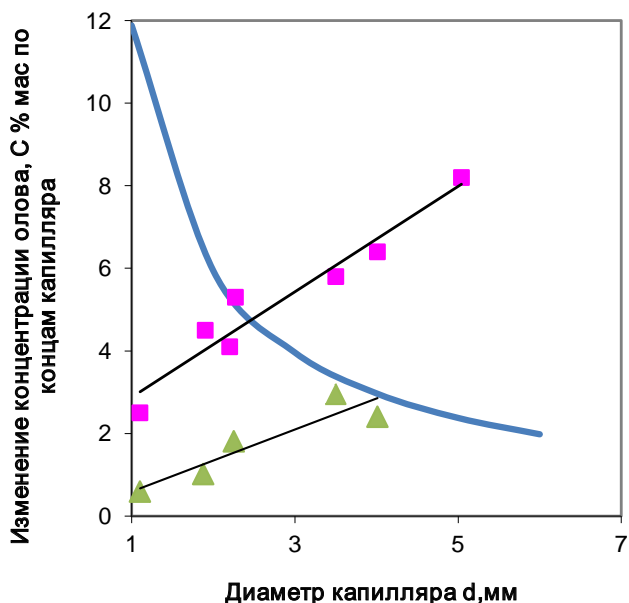
пилляра, реализуя известный в технике «тонкослойный отстойник». Из-за нарушения гидростатического равновесия, как и в механизме № 4, эти слои приходят в движение: легкий слой течёт вверх, а тяжёлый — вниз, в результате чего следует ожидать практически полного разделения компонентов (напоминаем — в эксперименте нет полного разделения, а есть гладкое распределение барометрического типа).

По обсуждаемому механизму должны протекать два самосогласованных процесса: во-первых, — всплытие легких микрообъёмов (и осаждение тяжёлых), во-вторых, — стекание образовавшихся плёнок вверх и вниз по стенкам капилляра. При согласовании длительности вертикального макрорасслоения с образованием слоя ( $\Delta\tau_2$ ) с длительностью стекания этого слоя ( $\Delta\tau_1$ ) (фактически — согласование материального баланса обоих процессов), можно получить приближённое выражение для вычисления разности концентрации по концам капилляра  $\Delta C$  от длительности процесса расслоения [6]:

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

Здесь  $\Delta V$  — объём стекающего слоя;  $V$  — объём капилляра, расположенного под углом  $\alpha$ ;  $r$  — радиус микрообъёмов (принято по фактическим данным рис. 3, 4);  $\eta$  — вязкость расплава;  $d$  — диаметр капилляра;  $\tau$  — длительность процесса КР.

Вычисленная приближённая теоретическая зависимость для наклонного капилляра (45°) представлена на рис. 7 в виде сплошной линии: она принципиально отличается от экспериментальных результатов.



**Рис. 7.** Влияние положения и диаметра капилляра на достигаемую разность концентрации компонентов. Треугольники — вертикальное положение, длина капилляров 185 мм. Квадратики — наклонное (45°) положение капилляров. Длина 143 мм. Сплошная линия — расчёт по выражению (2) для наклонного капилляра. Температура эксперимента — 270 °С, длительность расслоения 120 мин. Сплав олово+40% мас. свинца

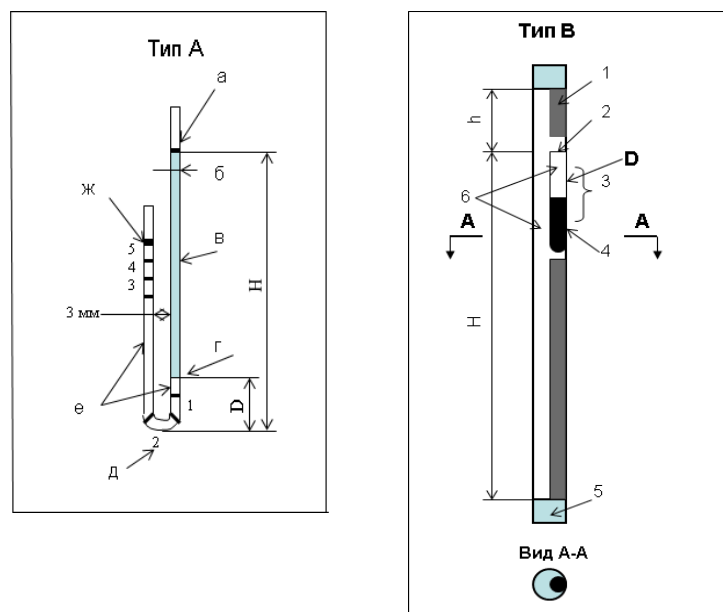
Для строго вертикального капилляра теоретической зависимости вообще не существует, в то время как в действительности расслоение происходит.

Таким образом, конвекционная модель КР также приводит к неразрешимым противоречиям с экспериментом и поэтому не может служить основой для объяснения этого эффекта.

#### Эксперименты с U-образными капиллярами

Варианты капилляров представлены на рис. 8. Основная идея эксперимента заключается в том, что поток легкого (капилляр типа «А»), или тяжелого (тип «В») компонента жидкого сплава из одного колена капилляра в другое ограничивали определённой длиной диффузионного мостика (на рис. 8 это величина  $D$ ), при этом исходная разность концентраций («движущая сила процесса диффузии») была одинаковой. В этом случае диффузионный приток компонента в соседнее колено капилляра практически одинаков и никак, в соответствии с теорией диффузии, не должен зависеть от наклона или длины колена-приёмника.

Тем не менее, при наклоне капилляра типа А (на 45° против часовой стрелки) поток олова увеличился в 30 раз (табл. 2). Удлинение и измене-



**Рис. 8.** Схемы U-образных капилляров. **Тип А:** а — верхняя граница олова; б — внутренний диаметр капилляра (1.2 мм); в — олово; г — граница раздела металлов; д — номера проб; е — свинец; ж — верхняя граница свинца.  $H=120-140$  мм;  $D = 15$  мм. **Тип В:** 1 — балласт; 2 — устье диффузионного источника; 3 — внутренняя ёмкость (пробирка) со свинцом; 4 — свинец; 5 — пробка; 6 — олово;  $D$  — диффузионный мостик

**Таблица 2.** Расслоение в U-образных капиллярах

Образец № (длина образца, мм)	Концентрация олова, % мас., для расположения капилляров:	
	вертикально	наклонно
5 (5)	0.145	5.71
4 (10)	0.213	5.96
3 (10)	0.185	5.85
2 (10)	0.632	10.350
1 (10)	6.328	21.86

ние ориентации капилляра типа В также приводит к увеличению массопереноса свинца более чем в 2 раза (площадь под кривой, рис. 9). Это указывает на изменение характера потока из-за изменения геометрии стока, что никак не может быть связано с диффузионным переносом металла по диффузионному мостику.

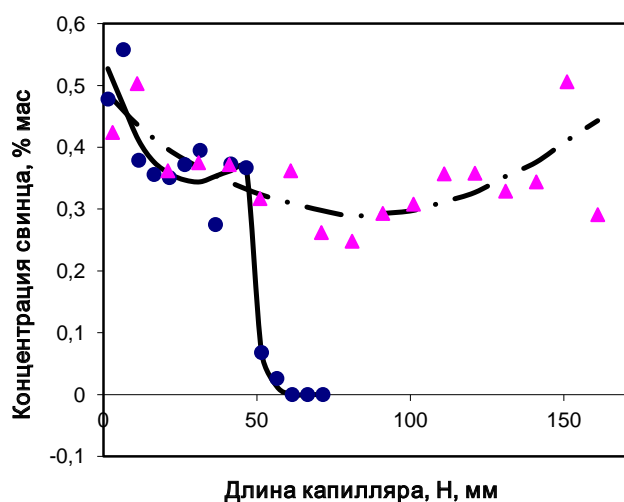
Атомы свинца от устья источника в капиллярах типа В имеют возможность далее двигаться по образцу олова за счёт диффузии либо вверх, либо вниз. В обоих направлениях следовало бы ожидать экспоненциального снижения концентрации, аналогичного рис. 2, чего, однако, не наблюдается в направлении вниз: для обоих типов капилляров: в зоне ниже устья источника концентрация свинца практически постоянна, а в самом низу обоих ка-

пилляров ( $H=0$ ) вообще наблюдается её резкое повышение.

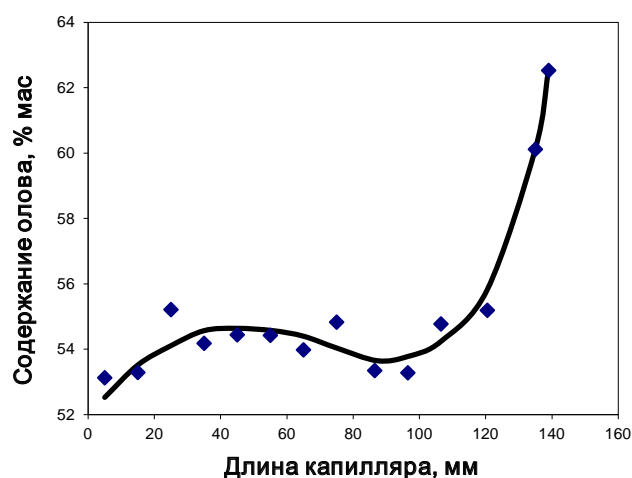
### Капилляр с насадкой

Стекланный капилляр с внутренним диаметром 3.25 мм при длине образца в нём 142 мм, был полностью заполнен нерегулярной насадкой — битым стеклом фракции от 1 до 3 мм. После заполнения расплавом эксперимент по расслоению проводили при наклоне  $45^\circ$  при  $243^\circ\text{C}$  в течение 120 минут.

Распределение концентрации олова по длине капилляра после расслоения представлено на рис. 10. Достигнутый перепад концентраций по концам капилляра составляет 9—10% мас; т. е., несмотря на многократное ухудшение условий для возможного объёмного (конвекционного) течения расплава, результаты эксперимента количественно соответствуют тому, что получается для свободного (без насадки) капилляра [1, 3].



**Рис. 9.** Распределение концентрации свинца по длине U-образных капилляров типа В. Кружки, сплошная линия — короткий наклонный капилляр ( $45^\circ$ ),  $H=50$  мм; Треугольники, пунктир — длинный вертикальный капилляр,  $H=166$  мм. Температура  $350^\circ\text{C}$ , длительность — 3 часа



**Рис. 10.** Распределение олова по длине наклонного капилляра с насадкой

Обращает на себя внимание *S*-образный вид кривой, указывающий на процесс медленного перемещения волны «избыточного олова» снизу вверх, а «избыточного свинца» — сверху вниз по капилляру. При этом в середине капилляра сформировалась устойчивая инверсионная зона по плотности: концентрация свинца (и плотность расплава) в верхней части этой зоны ( $H=90—100$  мм) выше, чем в нижней ( $H=40—50$  мм). Её существование подтверждает полное подавление сквозного (на всю длину капилляра) конвективного движения в расплаве, находящемся в капилляре.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В целом можно констатировать, что сплав олова со свинцом (а также и другие металлические расплавы [3]) во всех представленных выше экспериментах демонстрирует необычные свойства, которые не могут быть объяснены на основе известных свойств жидкостей [12]. По-видимому, для объяснения всех этих особенностей, следует разделить его, как минимум, ещё одним, ранее не известным свойством, позволяющим объяснить все особенности поведения расплавов в капиллярах.

Вероятно, существует альтернатива, с которой хотелось бы ознакомиться, однако, по нашему мнению, необходимым и достаточным является единственное предположение о существовании на границе расплава и стенкой капилляра моноатомного слоя атомов обоих компонентов, характеризующихся отсутствием силового взаимодействия с любыми соседними атомами. Это нечто вроде двумерного идеального газа, атомы которого способны только обмениваться импульсом при ударе. Назовём это *D*-состоянием атомов. Такая модель наиболее близка к ранней двухжидкостной модели Тиссы для сверхтекучего гелия.

Принимая указанный в начале статьи факт установления конечного концентрационного равновесия в виде функции от барометрического распределения для кластеров разнородных металлов, следует признать, что предполагаемые *D*-атомы ответственны только за перенос массы по высоте образца. «Движущей силой» этого процесса является разность химических потенциалов металлов в верхней и нижней частях капилляра.

Рассмотрим с этих позиций представленные выше эксперименты по КР.

Скорость свободного движения атома металла с плотностью  $\rho_m$  для расплава с плотностью  $\rho_{cp}$ , в вертикальном зазоре высотой  $h$ , с учётом силы

Архимеда и силы тяжести, может быть грубо оценена по выражению:

$$v = \text{Sign}(\rho_{cp} - \rho_m) \sqrt{2 \frac{g^* h^* |\rho_{cp} - \rho_m|}{\rho_{cp}}} = \phi \cdot \sqrt{h}. \quad (3)$$

Изменение концентрации по концам капилляра, таким образом, будет пропорционально скорости перемещения **одноатомной** плёнки ( $v$ ) и её поперечному сечению ( $s$ ), длительности эксперимента ( $\tau$ ), и обратно пропорционально количеству вещества в капилляре, т. е. величине  $h$ :

$$\Delta c = \frac{v \cdot s \cdot \tau}{h} = \frac{s \cdot \tau \cdot \phi \cdot \sqrt{h}}{h} = \frac{\phi}{\sqrt{h}}. \quad (4)$$

Здесь  $\phi$  и  $\Phi$  — комплексные коэффициенты пропорциональности.

При **делении** оценочной величины  $\Delta c$  (4) на высоту капилляра ( $h$ ), получим расчётный коэффициент наклона (КН). Эта зависимость приведена пунктиром на рис. 6. Она качественно совпадает с экспериментальным результатом.

Оценка динамики расслоения по этому механизму даже в таком грубом приближении количественно близка к эксперименту.

Для наиболее часто фигурирующего в экспериментах расплава Sn+40% мас. Pb (модельной жидкости) расчётная скорость движения атомов свинца вниз примерно в полтора раза больше, чем для атомов олова вверх (3). Следовательно, изменение концентрации в верхней части капилляра должно проявляться значительно быстрее, чем внизу. Эта особенность, по нашему мнению, объясняет несимметричную форму кривой на рис. 10, а также несимметричные зависимости по динамике изменения перепада концентрации между концами капилляров, представленные ранее в [1].

При движении атомов разной массы и объёма в наклонном капилляре лёгкие и тяжёлые атомы имеют возможность распределиться за счёт сил Архимеда и силы тяжести на верхнюю и нижнюю внутренние поверхности капилляра и течь разделёнными потоками вверх и вниз, не мешая друг другу, в отличие от вертикального капилляра. По этой причине скорость КР в наклонных капиллярах в несколько раз больше, чем в вертикальных.

В соответствии с законами гидродинамики на границе встречных организованных потоков скорость движения атомов равна нулю, а в центре каждого потока скорость максимальна. Эпюра скоростей двумерных *D*-потоков при ламинарном течении по периметру капилляра ( $\pi R + \pi R$ ; полу-волна вверх и вниз) имеет параболический вид.



В этом приближении расход  $Q$  является интегралом скорости потока  $W$ :

$$W(x) = a\left(\frac{\pi R}{2}\right)^2 - ax^2 \quad (5)$$

Здесь  $R$ -радиус капилляра, величина « $x$ » изменяется в пределах от 0 до  $\pm\pi R/2$

При отнесении расхода  $Q = a\pi^3 R^3/6$  к площади действия, т. е., к  $\pi R^2$ , получается зависимость расхода от радиуса капилляра:  $Q(R) = bR$ , что качественно соответствует экспериментальным данным (рис. 7).

Изменение организации потоков при наклоне наиболее заметно по результатам экспериментов в U-образном капилляре (рис. 8, тип А). По нашему мнению, 30-кратное увеличение потока олова при наклоне капилляра связано именно с изменением его характера — это уже не диффузионный перенос, а организованное течение в виде непрерывной плёнки. При этом атомы олова одновременно диффундируют из текущей плёнки в объём и обратно, однако скорости этих процессов несопоставимы — по сути, течение происходит в адвективном режиме по отношению к диффузии. Именно по этой причине изменение условий стока (рис. 9) существенно увеличивает перенос свинца в области диффузионного мостика, и даже приводит к тому, что в нижней части капилляра (при  $H=0$ ) концентрация свинца становится даже больше, чем в устье диффузионного источника.

Наличие внутренней насадки (рис. 10) сравнительно мало сказывается на результатах КР, однако, многочисленные контакты стеклянных крупинки с внутренней поверхностью капилляра приводят к многократным разрывам фронта течения поверхностного сверхтекучего слоя. Это снижает среднюю скорость поверхностного потока, в связи с чем процессы диффузии компонентов в объём расплава по интенсивности приближаются к плёночному течению. Таким образом, КР в целом замедляется, и для достижения равновесного распределения требуется значительно большая длительность процесса.

## ВЫВОДЫ

1. Эффект частичного расслоения металлических расплавов в капиллярах не может быть объяснён на основе известных свойств жидкости.

2. Качественное и количественное описание эффекта КР может быть достигнуто при минимальном предположении о наличии в структуре жидкости, особенно на межфазной границе расплава со стенкой капилляра, атомов в особом  $D$ -состоянии, не имеющих силового взаимодействия с другими атомами системы.

3. Атомы в  $D$ -состоянии обладают свойством сверхтекучести.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаврилин И. В., Фролова Т. Б., Захаров В. П. // *Изв. АН СССР. Металлы*, 1984, № 3, с. 191—193.
2. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. *Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика*. Москва, Наука, 1964, с. 338.
3. Гаврилин И. В. // *Изв. АН СССР. Металлы*, 1985, № 2, с. 66—73.
4. Вилсон Д. Р. *Структура жидких металлов и сплавов*. Москва, Металлургия, 1972, с. 93.
5. Андронов В. Н., Чекин Б. В., Нестеренко С. В. *Жидкие металлы и шлаки*. Справочник, Москва, Металлургия, 1977. 128 с.
6. Углев Н. П. *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр.: под общей редакцией В. М. Самсонова, Н. Ю. Сдобнякова*. Тверь, Тверской государственный университет, 2013, вып. 5, с. 333.
7. Углев Н. П. // «Синтез знаний в естественных науках», сборник материалов Международной науч. конференции, Перм. гос. нац. иссл. ун-т; Пермь, 2011, т. 2, с. 564.
8. Углев Н. П. // *Изв. АН СССР. Металлы*, 1987, № 2.
9. Taylor J. W. *Acta Met.*, 1956, vol. 4, no. 5, p. 460.
10. Лойцянский Л. Г. *Механика жидкости и газа*. Москва, Наука, 1978, 736 с.
11. Uglev N. P. and Gavrilin I. V. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2008, vol. 98, 022013. DOI:10.1088/1742-6596/98/2/022013
12. Павлов В. В. *О «кризисе» кинетической теории жидкости и затвердевания*. Уральская гос. горно-геол. акад., Екатеринбург, 1997, 391 с.

## SUPERFLUIDITY AT INTERFACE OF LIQUID METAL AND SOLID BODY

©2014 N. P. Ouglev, S. N. Ouglev

«Matrix», LLC, str. Kuibysheva, 47, 614016 Perm, Russia

e-mail: ouglev@mail.ru

**Abstract.** The partial stratification of binary metal melts in capillaries under influence of gravity is research at present work. The theoretical or experimental investigation for five different mechanisms of stratification shows impossibility consistent explanation of this effect within the framework of the existing theories of liquid state. Examined mechanisms includes sedimentation of atoms, or clusters, convectional moving of layers of melts, Sore and Marangony-Gibbs effects, and exhaust practically all of well-known transfer properties of liquids. Some experiments for capillaries of special form (different size, shape, orientation, U-figurative, full of grains) have been carried out for determine the real mechanism of stratification. The results of analysis and experimental data requires introduction for liquid metal at least one more, earlier unknown property. It is assumed, that metal structure contains special D-atoms, not having force interaction with neighboring atoms, and in this relation, D-atoms have the property of superfluidity at interface of metal and capillary wall.

The results of investigations have interest for the theory of liquid state, and can be applied when manufacturing the castings wits a coordinate gradient of concentration.

Conclusion: The assumption for D-atom existing allows explain all the observed behavior of melts in capillaries.

**Keywords:** liquid, capillary, stratification, super fluidity, metal melts, convection, sedimentation, Marangony effect.

#### REFERENCES

- Gavrilin I. V., Frolova T. B., Zakharov V. P. *Izv. AN SSSR. Metally*, 1984, no. 3, pp. 191—193.
- Landau L. D., Lifshits E. M. *Teoreticheskaya fizika. T. 5. Statisticheskaya fizika*. Moscow, Nauka Publ., 1964, p. 338.
- Gavrilin I. V. *Izv. AN SSSR. Metally*, 1985, no. 2, pp. 66—73.
- Vilson D. R. *Struktura zhidkikh metallov i splavov*. Moscow, Metallurgiya Publ., 1972, p. 93.
- Andronov V. N., Chekin B. V., Nesterenko S. V. *Zhidkie metally i shlaki*. Spravochnik, Moscow, Metallurgiya Publ., 1977, 128 p.
- Uglev N. P. *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov: mezhvuz. sb. nauch. tr.: in V. M. Samsonova, N. Yu. Sdobnyakova (Ed.). Tver», Tverskoi gosudarstvennyi universitet, 2013, iss. 5, p. 333.*
- Uglev N. P. «*Sintez znanii v estestvennykh naukakh*», sbornik materialov Mezhdunarodnoi nauch. konferentsii, Perm. gos. nats. issl. un-t; Perm», 2011, vol. 2, p. 564.
- Uglev N. P. // *Izv. AN SSSR. Metally*, 1987, no. 2.
- Taylor J. W. *Acta Met.*, 1956, vol. 4, no. 5, p. 460.
- Loitsyanskii L. G. *Mekhanika zhidkosti i gaza*. Moscow, Nauka Publ., 1978, 736 p.
- Uglev N. P. and Gavrilin I. V. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2008, vol. 98, 022013. DOI:10.1088/1742—6596/98/2/022013
- Pavlov V. V. *O «krizise» kineticheskoi teorii zhidkosti i zatverdevaniya*. Ural'skaya gos. gorno-geolog. akad., Ekaterinburg. Publ., 1997, 391 p.

---

Углев Николай Павлович — к. х. н., доцент кафедры химическая технология Пермского национального исследовательского политехнического университета (ПНИПУ), научный руководитель частной научно-исследовательской фирмы ООО «Кооперативный центр НИОКР «Матрица»», г. Пермь; тел.: +7 (902) 4724502, e-mail: ouglev@mail.ru

Углев Сергей Николаевич — старший научный сотрудник научно-исследовательской фирмы ООО «Кооперативный центр НИОКР «Матрица»», г. Пермь

Uglev Nikolai P. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of Chemical Technology Department, Perm National Research Polytechnic University (PNIPU), Supervisor of the Private Research Company «Matrix», LLC, Perm; ph.: +7 (902) 4724502, e-mail: ouglev@mail.ru

Uglev Sergei N. — Senior Researcher «Matrix», LLC, Perm; e-mail: ouglev@mail.ru