

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
КАБАРДИНО-БАЛКАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. Х. М. БЕРБЕКОВА**

На правах рукописи



Хасанов Асламбек Идрисович

**ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ДОБАВОК ЛИТИЯ, КАЛЬЦИЯ, ВИСМУТА, СЕРЕБРА
И НИКЕЛЯ НА ПЛОТНОСТЬ И ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ
СВИНЦА И СМАЧИВАНИЕ ИМ СПЕЦСТАЛЕЙ**

01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Научный руководитель: кандидат
физико-математических наук, доцент
Кутуев Руслан Азаевич

Нальчик – 2016 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
Глава 1. Современное состояние исследований поверхностного натяжения свинцовых сплавов и смачивание ими поверхности реакторных сталей	10
1.1. Краткие сведения о поверхностных свойствах расплавов.....	11
1.2. Некоторые соотношения по поверхностному натяжению бинарных металлических сплавов.....	18
1.3. Поверхностное натяжение свинца с малыми добавками примесных атомов.....	26
1.4. Политермы углов смачивания реакторных сталей свинец – висмутовой эвтектикой.....	35
1.5. Влияние магнитного поля на кинетику растекания	38
Выводы к первой главе	45
Глава 2. Методика экспериментальных исследований	46
2.1. Характеристика образцов для исследований.....	46
2.2. Метод лежащей капли для измерения поверхностных свойств.....	47
2.3. Блок схема экспериментальной установки.....	51
2.4. Программный комплекс для оценки поверхностных свойств металлических расплавов.....	54
2.5. Блок схема установки для изучения поверхностных свойств металлических расплавов в электромагнитных полях.....	59
2.6. Изготовление термопар и их классы точности.....	61
Выводы ко второй главе	66

Глава 3. Результаты экспериментальных исследований влияния малых примесей на плотность и поверхностное натяжение свинца и смачивания расплавами металлических поверхностей.....	67
3.1. Плотность и поверхностное натяжение свинца с малыми добавками висмута, серебра и никеля.....	67
3.2. Политермы плотности и поверхностного натяжения расплавов системы свинец–кальций.....	78
3.3. Политермы плотности и поверхностного натяжения свинца, висмута и свинец–висмутовой эвтектики.....	83
3.4. Смачивание конструкционных реакторных сталей жидкими свинцом и висмутом при высоких температурах....	86
3.5. Политермы угла смачивания стали 12X18H9T свинцом с малыми добавками лития.....	95
3.6. Кинетика капиллярного впитывания в электромагнитных полях....	97
Выводы к третьей главе.....	102
Заключение.....	103
Направления дальнейших исследований.....	105
Список сокращений и обозначений.....	106
Список литературы.....	110

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Исследования поверхностных свойств металлических систем определяется необходимостью решения не только фундаментальных теоретических задач (построение теории поверхностных явлений), но и рядом практических реализаций: оптимизация технологических процессов (металлизация, пайка), получение новых композиционных материалов методом пропитки, проектирование и создание новых металлических теплоносителей. В реакторах на быстрых нейтронах в качестве теплоносителей, в основном, используются сплавы на основе свинца. Применение тяжелых теплоносителей связано с проблемой зернограничной коррозии реакторных сталей. В связи с этим, разрабатываются как новые, более радиационно- и коррозионностойкие реакторные стали, так и наиболее эффективные и пожаробезопасные металлические теплоносители.

Поверхностные свойства металлических систем исследовались во многих работах, однако целый ряд вопросов по поверхностному натяжению (ПН) свинца освещены не достаточно полно. В связи с развитием атомной энергетики в последнее время созданы новые реакторные высоконикелевые и ферритно-мартенситные стали, однако политермы углов смачивания новых реакторных материалов свинцом и висмутом изучены не в полной мере.

При исследовании поверхностных свойств часто применяются стеклянные приборы, что ограничивает проведение экспериментов в области высоких температур. Обработка контура капли обычно проводится без использования современных методик, что отрицательно сказывается на погрешности оценки ПН. Производительность труда при этом невысокая, а приобретение фотопластинок и химических реактивов требует высоких материальных затрат. Поэтому при изучении ПН жидкометаллических расплавов необходим переход на современные информационные технологии.

Работа выполнялась при поддержке Федеральной Целевой Программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы» Минобрнауки РФ, (госконтракт № 16.551.11.7030), и при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, грант РФФИ № 05-08-18038-а «Теоретические и экспериментальные исследования влияния малых добавок щелочных металлов на поверхностные свойства свинца, алюминия и индия».

Степень разработанности темы диссертации

Поверхностные свойства сплавов на основе свинца изучались во многих работах. Однако, политермы ПН сплавов Pb–Ni, Pb–Ag, Pb–Bi, Pb–Li, Pb–Ca в области малых концентраций второго компонента изучены пока недостаточно, в то время как в этих системах могут проявляться «осцилляции» на изотермах ПН, температурная буферность ПН и другие эффекты. Экспериментальное исследование указанных явлений позволяет расширить наши представления о поверхностных явлениях в металлических сплавах. Пока недостаточно изучены политермы углов смачивания новых реакторных сталей тяжелыми теплоносителями на основе свинца.

Целью работы являлось исследование влияния малых добавок лития, кальция, висмута, серебра и никеля на плотность и поверхностное натяжение свинца, а также углы смачивания свинцовыми расплавами реакторных сталей.

В работе решались следующие **задачи**:

- Методом лежащей капли исследовать температурную зависимость плотности и поверхностного натяжения разбавленных сплавов свинец–висмут, свинец–серебро, свинец–никель и свинец–кальций;
- Исследовать политермы плотности и поверхностного натяжения свинец–висмутовой эвтектики;
- Исследовать температурные зависимости углов смачивания расплавами свинец–висмут, свинец–литий стали 12X18Н9Т;

- Исследовать температурные зависимости углов смачивания новых реакторных высоконикелевых и ферритно-мартенситных сталей свинцом и висмутом;
- Теоретически исследовать влияние электромагнитных полей на капиллярное впитывание металлических систем.

Объекты исследования: металлы высокой чистоты (свинец, висмут); сплавы Pb–Bi, Pb–Ag, Pb–Ni, Pb–Ca, Pb–Li; новые реакторные высоконикелевые и ферритно-мартенситные стали.

Научная новизна работы

В ходе выполнения поставленных задач:

1. Методом лежащей капли получены политермы плотности и ПН разбавленных расплавов свинец–серебро, свинец–никель, свинец–кальций, свинец–висмут в широком интервале температур. Политермы плотности и ПН систем расплавов Pb–Ni, Pb–Ag, Pb–Ca описываются нелинейными уравнениями;
2. Установлено, что политермы ПН расплавов систем свинец–серебро и свинец–никель имеют максимум. Это объясняется перераспределением инактивных никеля и серебра между объемом и поверхностью расплава в соответствии с адсорбционным уравнением Гиббса;
3. Получены политермы углов смачивания расплавленным свинцом и висмутом новых высоконикелевых и ферритно-мартенситных реакторных сталей, обнаружены области резкого снижения углов смачивания;
4. Изучены политермы углов смачивания графита свинцом и показано, что в исследованном интервале температур угол смачивания $\theta > 140^\circ$;
5. Получены политермы углов смачивания стали 12X18H9T расплавами Pb–Li и Pb–Bi. Показано, что углы смачивания θ снижаются с увеличением температуры T , зависимость $\theta(T)$ близка к линейной;
6. Исследован процесс движения проводящей жидкости внутри цилиндрического капилляра, находящегося под воздействием внешнего магнитного поля. Показано, что с увеличением магнитного поля скорость капиллярного впитывания снижается.

Теоретическая и практическая значимость работы

Данные по политермам плотности и ПН свинцовых расплавов могут найти применение при разработке новых теоретических моделей поверхностных свойств жидкометаллических систем.

Полученные результаты по политермам углов смачивания свинцом и висмутом реакторных сталей могут быть реализованы при конструировании тяжелых теплоносителей для атомных реакторов.

Материалы работы использовались в учебном процессе при чтении спецкурсов в ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова» и ФГБОУ ВО «Чеченский государственный университет».

Методология и методы исследования

Исследование политерм углов смачивания подложек, плотности и ПН расплавов проводилось с использованием вакуумной установки с водоохлаждаемым корпусом методом лежащей капли в атмосфере гелия.

Фотографии капель, полученные с помощью цифровых фотокамер при измерениях угла смачивания, обрабатывались в среде CorelDraw, а при измерениях ПН методом численного интегрирования уравнения Юнга-Лапласа.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Данные по температурной зависимости плотности и поверхностного натяжения расплавов свинец–серебро, свинец–никель, свинец–кальций, свинец–висмут (с малыми добавками второго компонента) в широком интервале температур;
2. Выявленные максимумы на политермах поверхностного натяжения расплавов свинец–серебро и свинец–никель;
3. Установленные области резкого снижения углов смачивания новых высоконикелевых и ферритно-мартенситных реакторных сталей жидкими свинцом и висмутом;
4. Установленные закономерности кинетики капиллярного впитывания

металлических систем в электромагнитных полях.

Соответствие диссертации Паспорту научной специальности

Сформулированные в диссертации научные положения и полученные соискателем результаты соответствуют пункту 1 паспорта специальности 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника:

- Фундаментальные, теоретические и экспериментальные исследования молекулярных и макросвойств веществ в твердом, жидком и газообразном состоянии для более глубокого понимания явлений, протекающих при тепловых процессах и агрегатных изменениях в физических системах.

Степень достоверности и обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, подтверждается использованием современных экспериментальных методов измерения поверхностных свойств, основанных на новых информационных технологиях; согласием результатов, полученных различными методами; использованием аппаратуры, прошедшей метрологическую аттестацию, полученную хорошую воспроизводимость результатов измерений; согласованностью анализа и экспериментальных результатов с известными теоретическими положениями.

Личный вклад автора. Все представленные в диссертационной работе результаты получены в основном автором лично. Экспериментальные данные по ПН эвтектического расплава Pb–Bi и расплавов Pb–Ca получены совместно с А. З. Кашежевым и Р. А. Кутуевым.

Апробация результатов работы. Материалы диссертации докладывались на Международной конференции «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах» (Махачкала, 2001); Региональной научно-практической конференции «Вузовская наука – народному хозяйству» (Грозный, 2002); 11-ой Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ

(РКТС–11, Санкт-Петербург, 2005); 11-й и 13-й Российских конференциях «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов» (МИШР–11, МИШР–13, Екатеринбург, 2004, 2011); 1-й научной конференции «Физическая химия поверхностных явлений и адсорбции» (Плес Ивановской обл., 2010); Научно-технической конференции «Теплофизические экспериментальные и расчетно-теоретические исследования в обоснование характеристик и безопасности ядерных реакторов на быстрых нейтронах» (Теплофизика – 2011, Обнинск, 2011); Международном, междисциплинарном симпозиуме «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (ФПЯ и ФП–2013, Туапсе, 2013); Научно-технической конференции «Теплофизика реакторов на быстрых нейтронах» (Теплофизика – 2014, Обнинск, 2014); Всероссийской научно-практической конференции «Актуальные проблемы современного материаловедения» посвященной 80-летию Заслуженного деятеля науки РФ, д.х.н., проф. Х. И. Ибрагимова (Грозный, 2015); 19-м международном, междисциплинарном симпозиуме «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (ODPO-19, Туапсе, 2016).

Публикации. По теме диссертации **опубликовано** 17 работ, из них 4 – в журналах из списка ВАК, получен патент на изобретение.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 127 страницах машинописного текста, содержит 55 рисунков и 12 таблиц, состоит из введения, трех глав, выводов к каждой главе, заключения, списка сокращений и обозначений, и списка литературы из 160 наименований.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ СВИНЦОВЫХ СПЛАВОВ И СМАЧИВАНИЕ ИМИ ПОВЕРХНОСТИ РЕАКТОРНЫХ СТАЛЕЙ

Многие направления современной техники и технологии производства требуют глубокого изучения взаимодействия металлических расплавов с твердыми поверхностями. Одна из наиболее важных характеристик, позволяющих оценить степень и скорость взаимодействия системы металлический расплав – твердое тело, особенно в случае краевых углов, близких к нулю, – кинетика растекания и смачивания. Под кинетикой растекания жидкой капли по плоской твердой поверхности понимают скорость изменения радиуса, или, в случае несимметричной капли, площади ее основания со временем. Кинетикой смачивания жидкостью подложки называют скорость изменения контактного угла капли со временем.

Знание закономерностей смачивания и растекания жидких металлов по поверхности металлов и диэлектриков играет существенную роль во многих технологических процессах (пайка, сварка, нанесение металлических покрытий, производство металлокерамических изделий и др.), а также в различных областях современной техники, например, при разработке теплоносителей в ядерных и других энергетических установках. Все это требует всестороннего изучения внутренних и внешних факторов, влияющих на закономерности распространения расплавленных металлических систем по твердой поверхности, что обусловило значительный интерес к данной тематике в последние годы. Исследования показали, что кинетика растекания зависит от многих факторов: вязкости и массы жидкости, микрорельефа твердой поверхности тела, поверхностного натяжения на границе раздела контактирующих фаз и др.

1.1 Краткие сведения о поверхностных свойствах расплавов

Смачивание и растекание. Феноменологическую (капиллярную) теорию смачивания создали Т. Юнг (1804) и П.-С. Лаплас (1805) [6]. Краевой угол смачивания θ_0 между касательной АВ к искривленной поверхности жидкости и смоченной площадью АА характеризует степень взаимодействия жидкости с твердым телом (рисунок 1.1). Линией трехфазного контакта (ЛТК) называется периметр основания капли (граничный контур).

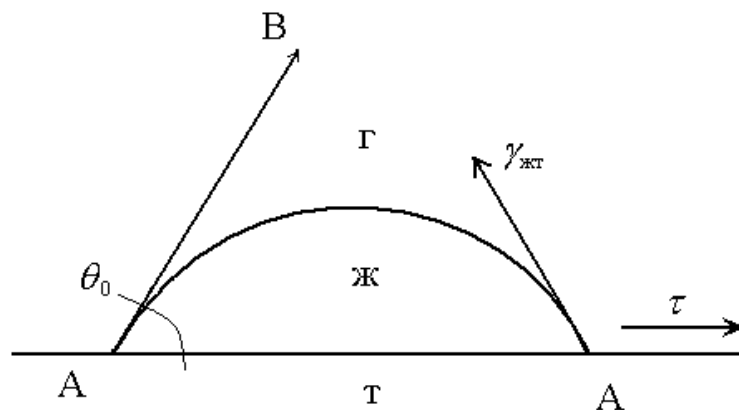


Рисунок 1.1 – Схема смачивания жидкой каплей твердой гладкой подложки [6]

Центральным положением теории Юнга-Лапласа является утверждение, что краевой угол θ определяется соотношением значений удельной свободной энергии на границе твердое тело – газ, твердое тело – жидкость и жидкость – газ.

Закон смачивания Юнга для гладкой, недеформированной поверхности имеет вид

$$\cos \theta_0 = \frac{\tau}{\gamma_{жг}} \quad (1.1)$$

где τ (в мН/м) – сила адгезии, $\gamma_{жг}$ (в мН/м) – сила ПН жидкости.

В более общей форме равновесный краевой угол был впервые определен исходя из термодинамических представлений Дж. У. Гиббсом (1878) с учетом условия минимума свободной поверхностной энергии F_n трехфазной системы газ

– жидкость – твердое тело:

$$F_n = f_{тг} \omega_{тг} + f_{тж} \omega_{тж} + f_{жг} \omega_{жг}, \quad (1.2)$$

где $\omega_{тг}$, $\omega_{тж}$, $\omega_{жг}$ (в m^2) – площади контакта на межфазных границах; $f_{тг}$, $f_{тж}$, $f_{жг}$ (в $мДж/м^2$) – удельные межфазные энергии. Для расплавов $|f_{жг}| = |\sigma_{жг}|$ и из условия минимума (F_n) следует

$$\cos\theta_0 = \frac{\sigma_{тг} - \sigma_{тж}}{\sigma_{жг}} \quad (1.3)$$

где σ - поверхностное натяжение

Выражение (1.3) называется уравнением основного закона смачивания или закон Юнга.

Реальные поверхности имеют неровности, шероховатости, которые влияют на смачивание. С одной стороны, шероховатости увеличивают реальную поверхность по сравнению с идеально гладкой. С другой стороны, шероховатости могут повлиять на кинетику растекания, как, например, в случае канавки с сечением в виде равнобедренного треугольника глубиной z (рисунок 1.2). Вдоль канавки жидкость растекается беспрепятственно, в то же время, если канавка перпендикулярна направлению растекания может остановить процесс распространения жидкости.

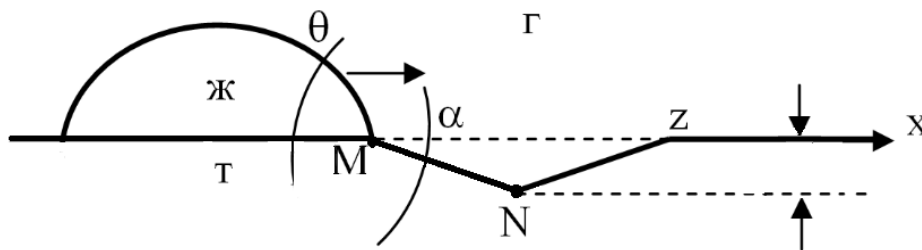


Рисунок 1.2 – Схема смачивания жидкой каплей шероховатой поверхности [6]

Пусть жидкость натекает на твердую поверхность в направлении x (рисунок 1.2). Самопроизвольное растекание, с точки зрения термодинамики, происходит тогда, когда свободная поверхностная энергия F_n уменьшается: $dF_n/dx < 0$. Это условие нарушается при смачивании шероховатой поверхности, вследствие затекания жидкости в канавку ее поверхность увеличивается больше,

чем при перемещении ЛТК по гладкой поверхности (пунктир на рисунке 1.2).

Сила поверхностного натяжения действует по отношению к новому направлению растекания MN под углом $(\theta - \alpha)$. В соответствии с законом (1.3), можно найти условие перетекания: $\theta > (\theta_0 + \alpha)$. При $\theta < (\theta_0 + \alpha)$ возникает барьер, перейти который ЛТК может только при внешних воздействиях (например, при вибрациях). Отсюда краевой угол натекания $\theta_n = \theta_0 + \alpha$.

Аналогичным способом найдем краевой угол отекания: $\theta_{om} = \theta_0 - \alpha$.

Реальные поверхности могут быть неоднородными вследствие различия в кристаллической структуре и химическом составе, что также влияет на углы смачивания.

Рассмотрим гетерогенную поверхность, состоящую из участков двух типов I и II. Введем следующие обозначения поверхностной энергии: $\sigma'_{тг}$, $\sigma'_{тж}$ и $\sigma''_{тг}$, $\sigma''_{тж}$; доли участков I и II обозначим φ_1 и φ_2 , $(\varphi_1 + \varphi_2) = 1$. Для неоднородностей размером менее 10 нм в закон Юнга (1.3) обычно вводят усредненные значения энергий $\sigma_{тг}$ и $\sigma_{тж}$, которые рассчитываются из аддитивных вкладов участков I и II:

$$\sigma_{тг} = \varphi_1 \sigma'_{тг} + \varphi_2 \sigma''_{тг}$$

$$\sigma_{тж} = \varphi_1 \sigma'_{тж} + \varphi_2 \sigma''_{тж}$$

Подставляя эти соотношения в (1.3), получим уравнение для равновесного угла θ_0^r :

$$\theta_0^r = \varphi_1 \cos \theta_0' + \varphi_2 \cos \theta_0'', \quad (1.4)$$

где θ_0' и θ_0'' – равновесные углы данной жидкости на однородных поверхностях I и II. При большом размере участков I и II (начиная примерно с 0,1 мкм) образуется гистерезис краевых углов и уравнение (1.4) неприменимо.

С краевыми углами смачивания связана работа адгезии. Работа адгезии W_A определяет прочность сцепления поверхностных частиц жидкой и твердой фаз. Пусть ω – площадь смоченной поверхности, тогда изменение свободной поверхностной энергии есть:

$$\Delta F = \sigma_{12}\omega - (\sigma_{13} - \sigma_{23})\omega \quad (1.5)$$

Для работы адгезии справедливо уравнение Дюпре:

$$W_A = -(\Delta F / \omega) = \sigma_{13} + \sigma_{23} - \sigma_{12} \quad (1.6)$$

Если рассматривается взаимодействие частиц жидкости между собой, то говорят о когезии, которая определяется как

$$W_K = 2\sigma_{23} \quad (1.7)$$

С учетом уравнения Юнга (1.3) можно записать:

$$W_A = \sigma_{23}(1 + \cos\theta) \quad (1.8)$$

Выражение (1.8) называют уравнением Дюпре-Юнга, которым часто пользуются для расчета работы адгезии на границе твердое тело – жидкость.

Учитывая (1.7) и (1.8), получаем

$$\cos\theta = 2W_A / W_K - 1 \quad (1.9)$$

Из (1.9) следует, что θ определяется соотношением энергий взаимодействия частиц жидкости с поверхностью твердого тела (W_A) и частиц жидкости между собой (W_K). При $W_A \approx W_K$ имеет место полное смачивание ($\theta = 0^\circ$). В отсутствии взаимодействия (притяжения) между жидкостью и твердым телом наблюдается абсолютное несмачивание ($\theta = 180^\circ$).

Для оценки углов смачивания и энергии адгезии необходимы надежные данные по поверхностному натяжению металлов и сплавов.

Поверхностное натяжение чистых металлов. Наиболее надежные экспериментальные результаты по поверхностному натяжению и температурному коэффициенту поверхностного натяжения (ТКПН) для металлов обобщены в работе С. И. Попеля [1].

С повышением температуры ПН большинства металлов убывает линейно:

$$\sigma = \sigma_0 - (d\sigma/dT)(T - T_{пл}), \quad (1.10)$$

где $T_{пл}$ – температура плавления.

Значения ТКПН ($d\sigma/dT$) находятся в диапазоне 0,03 – 0,70 мН/(м×К) (таблица 1.1). Уменьшение поверхностного натяжения обусловлено увеличением межчастичных расстояний, связанных с уменьшением взаимодействий и разупорядочением структуры материала. Второй причиной снижения ПН может

быть неподдающаяся количественному учету, неконтролируемая десорбция поверхностно-активных примесей. Скорее всего именно этим, по-видимому, и объясняется значение $d\sigma/dT > 0$ чистого цинка, полученное в некоторых работах, а также нелинейность политерм ПН щелочных металлов и ртути. Х. И. Ибрагимов объяснял нелинейность $\sigma(T)$ и высокие значения $d\sigma/dT$ ртути слабым перекрытием s - p энергетических зон электронного спектра [10].

В таблице 1.1 показаны значения поверхностного натяжения и температурного коэффициента поверхностного натяжения металлов, полученные С. Н. Задумкиным и П. П. Пугачевичем [11]:

$$\sigma = \alpha_U \bar{N}^{(\omega)} \{(\Delta H_0)_c - \Delta H_{пл} - [3kT \ln 2 + (3A/N_A)(k\alpha_l d\theta_D/h)]\}, \quad (1.11)$$

$$d\sigma/dT \approx -\{\alpha_U \bar{N}^{(\omega)} [3k \ln 2 + (6AT/N_A)(k\alpha_l d\theta_D/h)^2 + 2\alpha_l \sigma]\} \quad (1.12)$$

здесь α_U – средняя доля недостающих соседей у поверхностной частицы металла, $\bar{N}^{(\omega)}$ – среднее число атомов на, $(\Delta H_0)_c$ – теплота сублимации, в расчете на 1 атом, $\Delta H_{пл}$ – теплота плавления, d – среднее расстояние между атомами, θ_D – характеристическая температура по Дебаю, α_l – термический коэффициент линейного расширения.

Большинство значений ТКПН металлов требует уточнения, т.к. их точность необходима для проверки соотношений полученных в рамках термодинамики поверхностных явлений.

Литературные данные по поверхностному натяжению многих металлов совпадают с наиболее обоснованными расчетными. В работе [12] выявлена закономерность, согласно которой значение σ снижается с увеличением главного квантового числа для элементов I-й и III-й группы.

В работах [13–15] установлены корреляции σ с атомным объемом и другими физико-химическими свойствами металлов.

Н. Эстатопулос и др. [15] в рамках модели оборванных связей оценили ТКПН вблизи точки плавления чистых металлах и получили хорошее согласие с экспериментом (см. таблицу 1.1).

Таблица 1.1 – Сопоставление теоретически оцененных ТКПН с экспериментальными данными [15]

№п/п	Группы хим. эл-ов	Металл (чистота, %)	Расчет		Эксперимент	
			ПН (1.11)	ТКПН (1.12)	ПН	ТКПН
1	I	Li (99,5)	392	0,15	406	0,14
2		Na (99,96)	196	0,105	208	переменный
3		K (99,98)	95	0,071	102	переменный
4		Rb	77	0,068	86	0,06
5		Cs (99,99)	60	0,056	72	0,05
6		Cu (99,999)	1320	0,023	1350	0,24
7		Ag (99,99)	898	0,123	910	0,125
8		Au	1078	0,11	1170	0,10
9	II	Be	1150	0,156	1100	не определялся
10		Mg (99,91)	563	0,31	580	0,18
11		Ca	312	0,062	337	0,068
12		Sr	230	0,06	285	0,06
13		Ba	197	0,047	224	0,095
14		Zn (99,9999)	754	0,208	806	-0,25
15		Cd (99,999)	540	0,10	642	0,20
16		Hg	480	0,25	484	0,212
17	III	Sc	1050	0,103	940	0,12
18		La	720	0,09	730	0,10
19		B (99,8)			1060	не определялся
20		Al (99,99)	837	0,13	860	0,14
21		Ga (99,9999)	727	0,084	715	0,10
22		In (99,999)	586	0,12	556	0,10
23		Tl (99,999)	412	0,135	462	0,09
24	IV	Ti (99,92)	1280	0,115	1650	0,26
25		Zr (99,92)	1380	0,106	1480	0,20
26		Hf (97,5)	1830	0,13	1630	0,21
27		Si (99,999)	710	0,095	725	0,14
28		Ge(99,999)	620	0,092	616	0,094
29		Sn (99,999)	525	0,076	580	0,09
30	IV	Pb (99,999)	462	0,10	470	0,085
31	V	V (99,8)	1790	0,117	1950	0,31
32		Nb (99,95)	2060	0,17	2010	не определялся
33		Ta (99,94)	2210	0,17	2150	0,25
34		As	128	0,040		
35		Sb (99,995)	358	0,051	350	0,034
36		Bi (99,9999)	398	0,052	390	0,076

№п/п	Группы хим. эл- ов	Металл (чистота, %)	Расчет		Эксперимент	
			ПН (1.11)	ТКПН (1.12)	ПН	ТКПН
37	VI	Cr (99,98)	1490	0,14	1520	не определялся
38		Mo (99,99)	1900	0,18	2250	не определялся
39		W (99,996)	2440	0,17	2500	0,29
40		Te	260	0,046	180	не определялся
41	VII	Mn (99,93)	1030	176	1100	0,315
42		Re	2480	0,18	2610	не определялся
43	VIII	Fe (99,99)	1680	0,13	1850	0,35
44		Ru (99,98)	2430	0,23	2250	0,31
45		Os (99,98)	2350	0,20	2500	0,33
46		Co (99,99)	1860	0,17	1850	0,40
47		Rh (99,85)	1850	0,125	1915	0,66
48		Ir (99,8)	2220	0,15	2250	0,31
49		Ni (99,99)	1870	0,16	1770	0,39
50		Pd (99,8)	1340	0,14	1500	0,28
51		Pt (99,8)	1740	0,13	1800	0,17
52		Th	1180	0,105		
53		U	1270	1,17	1550	0,14
54		Ce			707	0,08
55		Nd	600	0,05	688	0,5
56		Pr	680	0,047	690	0,07
57		Sm	400		430	0,07
58		Eu	250	0,041	263	0,05
59		Gd	640		665	0,06
60		Tb	620		670	0,06
61		Yb	268	0,59	320	0,10
62		Lu	934	0,058	940	0,07
63		Y			872	0,09
64		Dy			650	0,13
65		Ho			650	0,12
66		Er			640	0,12

1.2 Некоторые соотношения по поверхностному натяжению бинарных металлических сплавов

Термодинамические уравнения изотерм ПН. Для описания концентрационной и температурной зависимости ПН в литературе приводится большое количество уравнений. Существуют методы прогноза, которые с приемлемой точностью описывают концентрационную зависимость ПН многокомпонентных расплавов. Эти методы являются полуэмпирическими и зачастую не имеют физического обоснования. Тем не менее с помощью этих уравнений удастся с достаточной точностью определить значения ПН в определенном интервале концентраций компонентов. В последнее время предпринимаются попытки получения более обоснованных описаний поверхностных свойств.

В работе [16] в рамках метода слоя конечной толщины для изотермы межфазного натяжения многокомпонентных фаз получено уравнение

$$d\sigma = \frac{RT}{\omega_n} \left(\frac{da_n^\omega}{a_n^\omega} - \frac{v_n^\beta - v_n^\omega}{v_n^\beta - v_n^\alpha} \frac{da_n^\alpha}{a_n^\alpha} - \frac{v_n^\omega - v_n^\alpha}{v_n^\beta - v_n^\alpha} \frac{da_n^\beta}{a_n^\beta} \right), \quad (1.13)$$

где ω_n – молярная поверхность, v_n^j и a_n^j – парциальные молярные объемы и термодинамические активности ($j=\alpha, \beta, \omega$) компонентов;

Из уравнений (1.13) с помощью некоторых приближений можно получить известные термодинамические соотношения. Например, в модели жесткой системы, предполагая, что молярные поверхности компонентов и молярные объемы с аналогичными для чистых компонентов $V_n = V_m$, $\omega_n \approx \omega_{on}$, можно получить уравнение для межфазного натяжения [17]:

$$\sigma = \sigma_{on} + \frac{RT}{\omega_{on}} \ln \frac{a_n^\omega}{(a_n^{(\alpha)})^{\rho_n} (a_n^\beta)^{(1-\rho_n)}}, \quad (1.14)$$

где σ_{on} – ПН между фазами α и β при температуре ниже, чем если бы они состояли из чистого n -го компонента; ω_{on} – молярная площадь поверхности компонента на межфазной границе.

$$\rho_n = (v_{on}^\beta - v_{on}^\alpha) / (\omega_{on}^\beta - \omega_{on}^\alpha), \quad (1.15)$$

Для внешней поверхности $1 - \rho_n \approx 0$, для границ зерен $a_n^{(\alpha)} = a_n^{(\beta)}$, в обоих случаях приходим к уравнению Батлера-Жуховицкого [18, 25], которое используется как для анализа поверхностных явлений как в жидкой, так и в твердой фазах [18, 19] в виде:

$$\sigma = \sigma_i + \frac{RT}{\omega_{0i}} \ln \frac{a_i^\omega}{a_i}, \quad (1.16)$$

где a_i^ω – активность i -го компонента поверхностного (или зернограничного) раствора; σ_i – ПН чистого i -го компонента; ω_{0i} – молярная площадь поверхности i -го компонента.

Из условия минимума потенциала Гиббса можно получить соотношение, связывающее составы сосуществующих фаз [16].

Обобщив эти уравнения на случай бинарных твердых растворов получим соотношения:

$$\frac{a_1^\omega}{a_2^\omega} = \frac{a_1}{a_2} \exp \left[\frac{(\sigma_1 - \sigma_2)\omega}{RT} \right], \quad (1.17)$$

где a_1^ω, a_2^ω – активности 1 и 2-го компонента в поверхностном слое; a_1, a_2 – активности в объеме фаз.

Последовательным введением различных представлений о структуре поверхностного слоя, можно получить и другие известные уравнения, например, Хора-Мельфорда, Попеля-Павлова и пр., которые приводятся в Приложении 1 известной монографии С. И. Попеля [1]. Для многих типов изотерм ПН эти уравнения удовлетворительно описывают экспериментальные кривые [17-25].

А. А. Жуховицким получено уравнение для тройной системы в случае

равенства молярных площадей (Жуховицкий, А. А. Поверхностное натяжение растворов // ЖФХ. – 1943. Т.17. Вып. 5-6. – С.214-238).

$$\sigma = \sigma_1 - \frac{RT}{\omega} \ln \left[x_1 + x_2 \exp\left(\frac{\sigma_1 - \sigma_2}{RT} \omega\right) + x_3 \exp\left(\frac{\sigma_1 - \sigma_3}{RT} \omega\right) \right], \quad (1.18)$$

удовлетворительно описывающее изотермы ПН идеальных растворов.

Уравнение Жуховицкого можно получить из уравнения Батлера [25] если принять $a_i^\omega = x_i^\omega$, т.е. рассматривать поверхностный слой как идеальный. Предполагая равенство площадей, занимаемых одним молеком компонентов, $\omega_i^{(0)} = \omega$, и приняв $\sum_{i=1}^k x_i^\omega = 1$, из уравнения Батлера следует выражение:

$$\exp\left(-\frac{\sigma\omega}{RT}\right) = \sum_{i=1}^k a_i \exp\left(-\frac{\sigma_i^{(0)}\omega}{RT}\right), \quad (1.19)$$

что является обобщением уравнения Гугенгейма.

Следовательно величину $\bar{\omega}_i$ можно приближенно оценить из соотношения

$$\omega = f N_A^{1/3} \bar{V}_i^{2/3}, \quad (1.20)$$

где f – коэффициент упаковки; N_A – число Авогадро; \bar{V}_i – парциальный молярный объем i -го компонента.

В работе Р. Х. Дадашева и сотр. [8] для расчета парциально-молярных величин в многокомпонентных растворах получено более строгое уравнение для их концентрационной зависимости соответствующих молярных свойств

$$\bar{\omega}_i = \frac{1}{n} N_A^{1/3} \left[\frac{V^\omega + 2\bar{V}_i^\omega}{3(V^\omega)^{1/3}} \right]. \quad (1.21)$$

Так как в формуле (1.21) используются экспериментально трудно определяемые молярные V^ω и парциально-молярные \bar{V}_i^ω объемы в поверхностном слое, то для вычисления $\bar{\omega}_i$ предлагается другое соотношение. В случае малых отклонений изотерм молярного объема от аддитивных прямых, в формуле (1.21) V^ω и \bar{V}_i^ω в поверхности заменяют их значениями:

$$\bar{\omega}_i = \frac{f}{n} N_A^{1/3} \left[\frac{V + 2V_i}{3(V)^{1/3}} \right] \quad (1.22)$$

Уравнение (1.22) позволяет описать особенности на изотермах ПН, но не применимо для изотерм ПН целого ряда двойных и многокомпонентных систем, в частности ртутных систем.

Изотермы поверхностного натяжения, вытекающие из уравнения Гиббса. Многие уравнения, используемые для расчета ПН расплавов, базируются на адсорбционном уравнении Гиббса:

$$d\sigma = \sum_{i=1}^n \Gamma_i d\mu_i, \quad (1.23)$$

где σ – ПН, Γ_i и μ_i – адсорбция и химический потенциал i -го компонента.

Профессор В. К. Семенченко внес значительный вклад в развитие теории поверхностных явлений [26]. Исходя из фундаментального уравнения (1.23), он получил выражение для поверхностной концентрации, адсорбции и ПН в растворах. Если ввести величину δ как толщину переходного слоя, то, пренебрегая содержанием компонентов в паровой фазе, можно выразить адсорбцию в виде:

$$\Gamma_i = \delta(c_i^\omega - c_i), \quad (1.24)$$

где c_i^ω, c_i – объемно-молярные концентрации i -го компонента в поверхностном слое и объеме соответственно.

Учитывая равенство химпотенциалов каждого компонента в поверхностном слое и объеме, и, полагая $V_i \approx V_i^\omega$, В.К. Семенченко получил

$$c_i^\omega = \frac{F c_i}{1 + (F - 1) V_i c_i}, \quad (1.25)$$

где $F = \frac{a_1 a_i^\omega}{a_1^\omega a_2}$, a_i и a_i^ω – коэффициенты активности в объеме и в поверхностном слое.

Если допустить равенство эффективных молярных объемов компонентов в объеме и поверхностном слое, с учетом (1.24) можно прийти в формуле для ПН:

$$\sigma = \sigma_2 - \frac{\delta RT(V_2 F - V_1)}{V_1 V_2 (F - 1)} \ln[1 + (F - 1)V_1 c_1] + \frac{V_2 - V_1}{V_2} \delta RT \quad (1.26)$$

При $V_1 = V_2$ уравнение (1.26) переходит в уравнение Шишковского [27]:

$$\sigma = \sigma_2 - \frac{\delta RT}{V_2} \ln[1 + (F - 1)V_2 c_1] \quad (1.27)$$

Практическое использование уравнений (1.25) – (1.27) ограничено неизвестным значением F . В. К. Семенченко предложил представить потенциальную энергию молекулы в виде произведения напряженности молекулярного поля φ на обобщенный момент молекулы.

С учетом этого для F можно получить:

$$F = \exp\left[\frac{\Delta\varphi(m_2 - m_1)}{kT}\right] \quad (1.28)$$

Для идеальных тройных систем В. К. Семенченко и В. Б. Лазарев [26] вывели уравнения изотерм поверхностного натяжения, учитывающие содержание компонентов в жидкой и паровой фазе

$$\sigma = \sigma_1 - \frac{RT}{\omega} \ln[1 + (F_2 - 1)N_2 + (F_3 - 1)N_3], \quad (1.29)$$

где $F_i = \exp\left[\frac{(\sigma_i - \sigma_1)\omega}{RT}\right]$.

В этом уравнении появляются слагаемые, зависящие линейно от концентраций первого c_1 и второго c_2 компонентов.

$$\begin{aligned} \sigma = \sigma_0 - \delta RT v_0 \left[\left(F_1 - \frac{1 - k_1}{1 - k_0} \right) \frac{1}{\alpha_1} \ln \left(1 + \frac{\alpha_1}{v_0^\omega} c_1 + \frac{\alpha_2}{v_0^\omega} c_2 \right) - \right. \\ \left. - \delta RT \left[\frac{k_0 - k_1}{1 - k_0} c_1 + \frac{k_0 - k_2}{1 - k_0} c_2 \right] \right], \end{aligned} \quad (1.30)$$

где $k_i = \frac{c_i''}{c_i'}$ - константа распределения.

Интегрируя адсорбционное уравнение (1.23) по изменению состава поверхностного слоя, в [8] получено выражение:

$$\sigma = \sigma_1 + \frac{RT(m - 1)}{\omega_1 m - \omega_2} \ln \frac{\omega_1 + (\omega_2 - \omega_1)x_2}{\omega_1[1 + (m - 1)x_2]} \quad (1.31)$$

Уравнение (1.31) получено в приближении монослоя. При этом предполагается, что ω аддитивно складывается из молярных поверхностей чистых компонентов:

$$\omega = \sum_{i=1}^n \omega_i x_i. \quad (1.32)$$

Предположение (1.32) ограничивает применение (1.31) для оценок ПН. С учетом (1.31) рассчитывают изотермы ПН, близкие к аддитивным линиям.

В монографии Р. Х. Дадашева [8] получено уравнение изотерм ПН, в котором учтена зависимость молярной площади от состава. В работе А. И. Русанова [2] показано, что для бинарных систем зависимость поверхностного состава x_2^ω от состава в объеме фазы x_2 можно выразить уравнением:

$$\frac{x_2^\omega}{x_1^\omega} = m \frac{x_2}{x_1}, \quad (1.33)$$

где m – постоянный коэффициент, не зависящий от состава растворов.

С учетом (1.33) можно получить дифференциальное уравнение [8]:

$$d\sigma = -\frac{m-1}{1+(m-1)x_2} \frac{RT}{\omega} dx_2 \quad (1.34)$$

Интегрируя выражение (1.34), можно найти концентрационную зависимость ПН в предположении, что молярная площадь – это среднее значение суммы

чистых компонентов: $\omega = \frac{\omega_1 + \omega_2}{2} = const$, и, проинтегрировав (1.30), можно

прийти к известному выражению для изотерм ПН идеальных двойных систем:

$$\sigma = \sigma_1 - \frac{RT}{\omega} \ln \left[1 + x_2 \left(\left(\exp \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{RT} \omega \right) - 1 \right) \right] \quad (1.35)$$

С учетом (1.32), интегрируя (1.35), получаем уравнение:

$$\sigma = \sigma_1 + \frac{RT(m-1)}{\omega_1 m - \omega_2} \ln \frac{\omega_1 + (\omega_2 - \omega_1)x_2}{\omega_1 [1 + (m-1)x_2]} \quad (1.36)$$

Применение (1.32) ограничивает границы применимости полученных уравнений для расчета ПН двойных систем. Поэтому для оценки молярной

площади чаще применяют более строгое выражение, полученное Батлером.

$$\mu_i^{\omega} - \mu_i = \sigma \bar{\omega}, \quad (1.37)$$

где μ_i^{ω} и μ_i – химические потенциалы i -го компонента в поверхностном слое и в объеме раствора соответственно; $\bar{\omega}$ – парциально молярная площадь. Из (1.37), с учетом $\omega = \sum_{i=1}^n \bar{\omega}_i x_i^{\omega}$, вытекает соотношение для молярной площади идеальных растворов:

$$\omega = \frac{1}{\sigma} \sum_{i=1}^k \sigma_i \omega_i x_i^{\omega} + x_i^{\omega} RT \ln \frac{x_i^{\omega}}{x_i} \quad (1.38)$$

Для оценки ПН двойных систем в работе [8] получена формула

$$\sigma = \sigma_1 \left[\frac{\sigma_1 \omega_1}{\sigma_1 \omega_1 + (\sigma_2 \omega_2 m - \sigma_1 \omega_1 + mRT \ln m) x_2} \right]^{\frac{(m-1)RT}{\sigma_2 \omega_2 m - \sigma_1 \omega_1 + mRT \ln m}} \quad (1.39)$$

Параметр m в (1.39) вычисляется методом итерации из граничного условия $\sigma = \sigma_2$ при $x_2 = 1$.

$$\sigma_2 = \sigma_1 \left[\frac{\sigma_1 \omega_1}{\sigma_2 \omega_2 m + mRT \ln m} \right]^{\frac{(m-1)RT}{\sigma_2 \omega_2 m - \sigma_1 \omega_1 + mRT \ln m}} \quad (1.40)$$

Поверхностное натяжение химически взаимодействующих бинарных сплавов изучалось В. К. Семенченко и Н. В. Кузнецовой [26]. Константа равновесия K считается постоянной и известной. Если воспользоваться уравнением адсорбции

$$\Gamma_i = \frac{N}{\omega} (x_i^{\omega} - x_i) \quad (1.41)$$

то уравнение для ПН из [26] можно записать в виде:

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{RT}{\omega} \ln [1 + \sum (e^{\Delta_i} - 1) x_i], \quad (1.42)$$

$$\text{где } \Delta_i = -\frac{1}{RT} [(\bar{\varepsilon}_{q_i}^{\omega} - \bar{\varepsilon}_{q_0}^{\omega}) - (\bar{\varepsilon}_{q_i} - \bar{\varepsilon}_{q_0})], \quad (1.43)$$

$e^{\Delta_i} = F_i = \frac{f_i f_0^\omega}{f_i^\omega f_0}$ – потенциальная энергия, f_i^ω и f_i – термодинамическая

активность веществ в поверхностном слое и объема раствора соответственно.

В работе [1] П. С. Попель и В. В. Павлов показали, что ТКПН может быть записан в виде

$$\frac{d\sigma}{dT} = \frac{1}{\omega} \sum_{i=1}^k x_i^\omega \bar{\omega}_i \frac{d\bar{\sigma}_i}{dT} - \frac{1}{\omega} \sum_{i=1}^k (\sigma - \bar{\sigma}_i) \frac{d\bar{\omega}_i}{dT} + \frac{1}{T\omega} \sum_{i=1}^k x_i^\omega \bar{\omega}_i (\sigma - \bar{\sigma}_i), \quad (1.44)$$

где σ – поверхностное натяжение состава, T – температура в К, x_i^ω – поверхностная концентрация i -го компонента, $\bar{\omega}_i$ – парциальные поверхности i -го компонента ($\omega = \sum_{i=1}^k x_i^\omega \bar{\omega}_i$), $\bar{\sigma}_i$ – параметр, характеризующий работу выхода моля i -го компонента из объема раствора на поверхность, k – число компонентов системы.

В формуле (1.44) первое слагаемое связано с изменением работы, необходимой для переноса компонентов из глубины раствора в поверхностный слой при изменении температуры; второе слагаемое связано с изменением парциальных площадей вследствие теплового расширения; третье слагаемое связано с изменением адсорбции компонентов.

Поверхностное натяжение может как повышаться, так и понижаться с изменением температуры. При определенных концентрациях ТКПН обращается в нуль (явление температурной буферности натяжения), т. е. для раствора существует такая температура T_0 , при которой $d\sigma/dT = 0$ (см. рисунок 1.3).

Область положительных ТКПН в одних системах располагаются ниже температуры ликвидуса, тогда как в других, при незначительном перегреве – над ликвидусом. Оба эти случая выявляются экспериментально не для любой системы, т. к. область отрицательных значений ТКПН может уходить в область высоких температур.

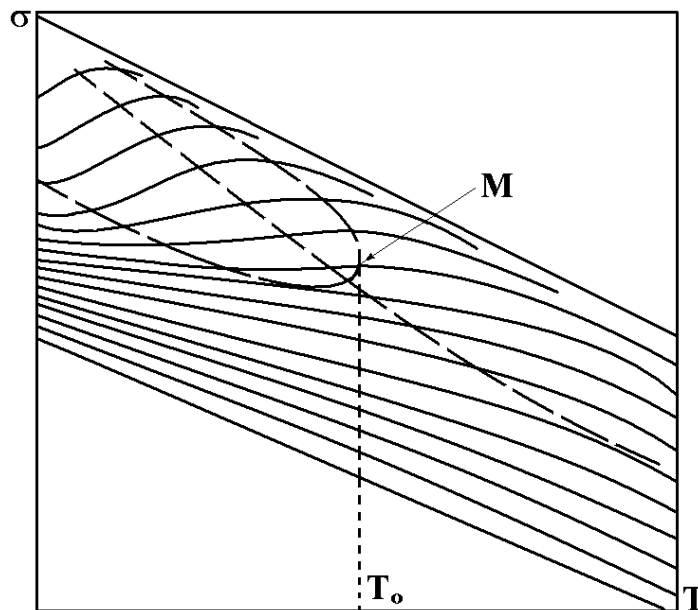


Рисунок 1.3 – Политермы ПН бинарного раствора:
 М – точка температурной буферности (по [20])

1.3 Поверхностное натяжение свинца с малыми добавками примесных атомов

Влияние добавок второго компонента на ПН свинца изучалось во многих работах [1, 28-73].

Температурные и концентрационные зависимости ПН для жидких сплавов Pb–In получены методом лежащей (большой) капли в работах [28–31], а для твердого состояния в работе [32]. Для приготовления сплавов использовались: индий марки In 00 и свинец марки С 00 по ГОСТу 37, 78-77. Перед измерением сплавы подвергались термовакuumной обработке в течение 5-6 часов при температуре 1000 К и давлении $\sim 10^{-7}$ Па.

Погрешность измерения ПН сплавов составила $\sim 1\%$. Установлено, что политермы ПН чистого индия и всех его сплавов линейно убывают с увеличением

температуры. Свинец проявляет значительную поверхностную активность, по данным работы [28], ~ 950 мН / (мхат. долей), по [33, 34] – ~ 6500 мН / (мхат. долей), ~ 300 мН / (мхат. долей) и 3000 мН / (мхат. долей) соответственно, но ниже данных [35]. Надо отметить, что свинец поверхностно активен как в сплавах Pb–In, так и в твердом состоянии [32, 36].

В работе Ли и др. [37] определены ПН и вязкость различных сплавов олова с использованием метода расчета CALPHAD, а также представлены экспериментальные результаты по политермам и изотермам ПН, полученные при помощи метода лежащей капли (рисунки 1.4–1.5) при давлении $1,33$ Па. На рисунке 1.4 показаны результаты исследования поверхностных свойств расплавов Sn–Pb в вакууме и различных газовых средах.

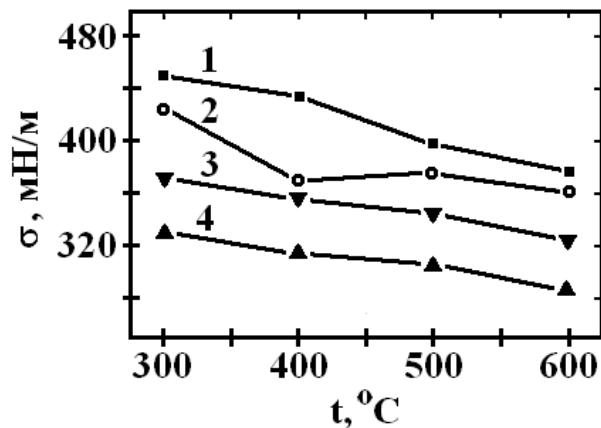


Рисунок 1.4 – Политермы ПН сплавов системы олово – свинец эвтектического состава: 1 – вакуум $1,33$ Па, 2 – вакуум $13,3$ Па, 3 – атмосфера азота, 4 – обыкновенная среда. Данные работы [37]

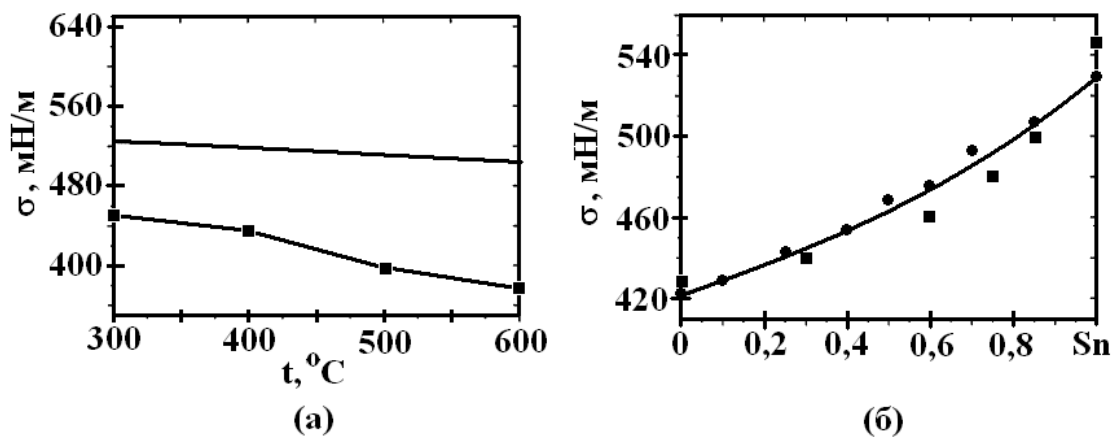


Рисунок 1.5 – Температурная и концентрационная зависимости ПН сплава Sn–Pb [37]

В таблице 1.2 приведены данные о поверхностных характеристиках эвтектических сплавов олово–свинец и олово–серебро, полученные Дж. Парком с соавторами в работе [38].

Таблица 1.2 – Расчетные и экспериментальные данные по ПН (в мН/м) эвтектических сплавов на основе олова [38].

Система	Φ(1)	Φ(2)	Φ(3)	Φ(4)	Эксперимент
Sn–Ag (250 °C)	466	470 (± 0,077)	450	497 (± 0,029)	480 (± 0,04)
Sn–Pb (235 °C)	513 (± 0,123)	458 (± 0,047)	422	499 (± 0,029)	420 (±0,03)

В работе [40] проведена оценка ПН сплавов Pb–Sn статистическими методами. Достигнуто хорошее согласование с экспериментальными данными (рисунок 1.6).

В работе [42] изучено смачивание расплавами Sn–Pb никеля и его сплавов. Показано, что одним и тем же расплавом Sn–Pb смачиваются лучше подложки Ni, затем Ni–Co и Ni – 7 ат. % V. При смачивании одной и той же подложки смачивающие свойства у расплавов Sn – 37 ат. % Pb, лучше, чем у Sn.

Политермы и изотермы ПН сплавов системы Sn–Pb, полученные в работе [28] методом большой капли, показаны на рисунке 1.7. Видно, что политермы ПН чистого олова и его сплавов со свинцом представляют собой прямые линии. Данные по чистому олову хорошо согласуются с литературными [43, 44].

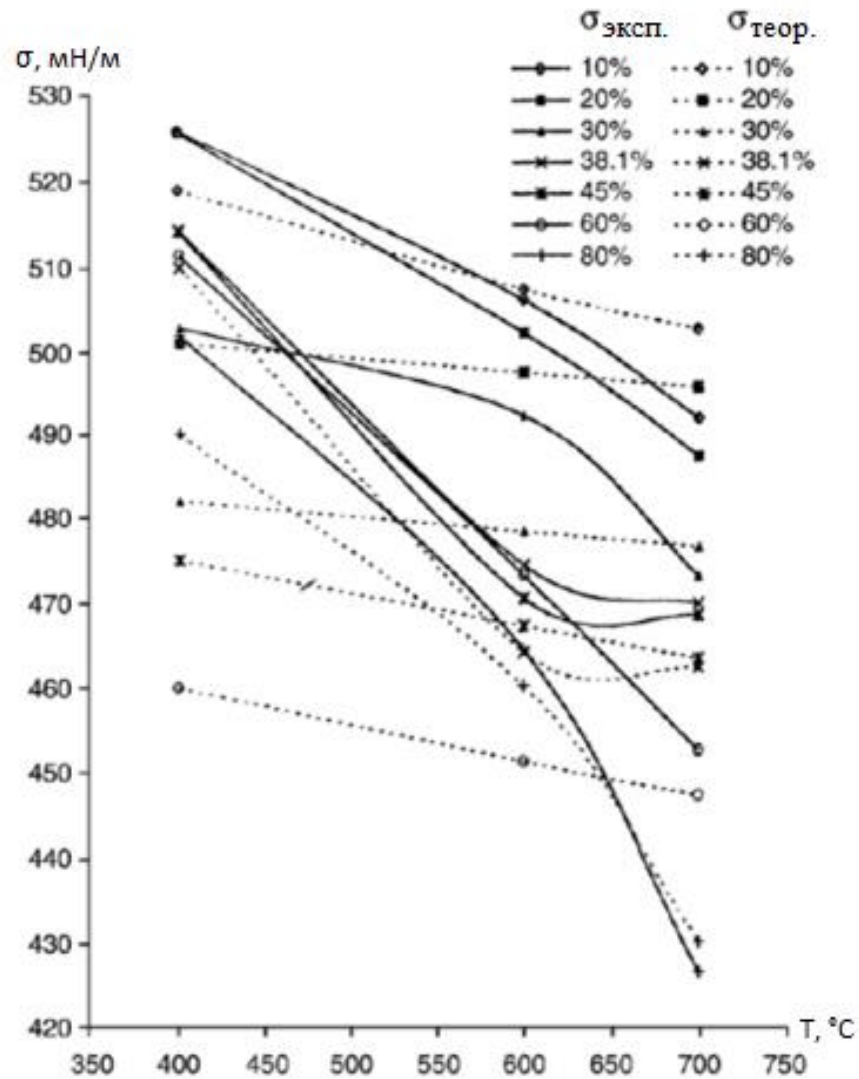


Рисунок 1.6 – Значения поверхностного натяжения жидких сплавов Pb–Sn [40]

На рисунке 1.8 приведена изотерма ПН сплавов Sn–Pb при $T = 573 \text{ K}$ [53]. Видно, что добавка 5 ат.% свинца при данной температуре понижает ПН сплава на 30 мН/м. Предельная поверхностная активность (ППА) свинца в сплавах с оловом достигает 1200 мН / (м×ат. долей).

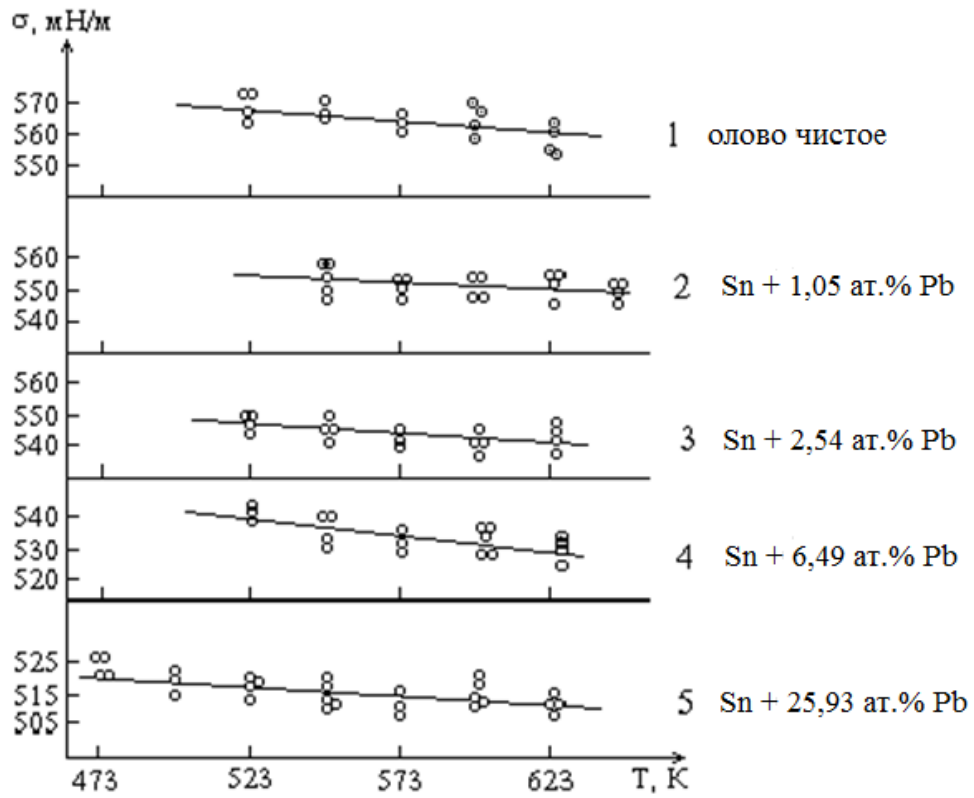


Рисунок 1.7 – Концентрационные и температурные зависимости ПН олова и его сплавов [29]

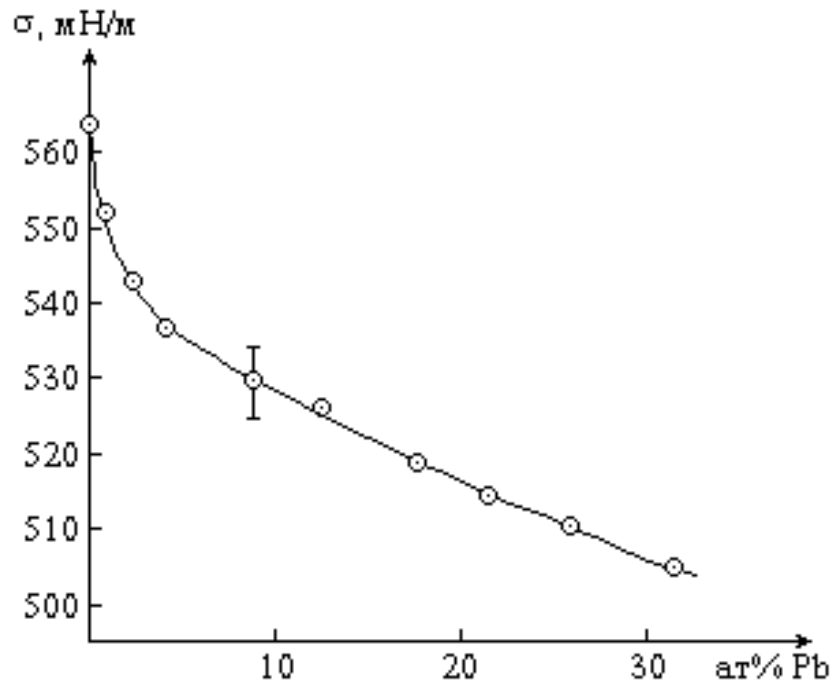


Рисунок 1.8 – Изотерма ПН сплавов системы Sn–Pb при температуре 573 К [53]

В связи с использованием эвтектики системы Pb–Bi в атомных энергетических установках, она изучалась в ранних работах [45–67].

А. Г. Мозговым и др. [43] методом большой (лежащей) капли изучены политермы ПН расплавленной эвтектики системы Pb (44,6 мас.%) – Bi (55,4 мас.%), приготовленной из свинца марки С00 (чистотой 99,9985%) [47] и висмута марки Ви00 (чистотой 99,98%) [48]) в интервале температур от точки плавления до 623 К. Перед измерениями расплав выдерживался не менее 1 часа, так как жидкие системы Pb–Bi имеют значительную концентрационную неоднородность [49, 50].

ПН расплавленной свинец–висмутовой эвтектики исследовали в температурном интервале 398–626 К.

Уравнение аддитивности ПН системы Pb–Bi:

$$\sigma = \sigma_1 x_1 + \sigma_2 x_2, \quad (1.45)$$

где σ_1 , σ_2 – ПН свинца и висмута соответственно; x_1 , x_2 – их мольная концентрация в свинец–висмутовом эвтектике. Значения поверхностного натяжения расплавленных свинца и висмута указаны из работы [51]. Из рисунка 1.9 видно, что результаты проведенных измерений поверхностного натяжения расплавленной свинец–висмутовой эвтектики лежат на 0,5–1,5% ниже закона аддитивности. На рисунке 1.10 приведены наиболее достоверные данные по ПН эвтектики системы Pb–Bi из справочного издания [54].

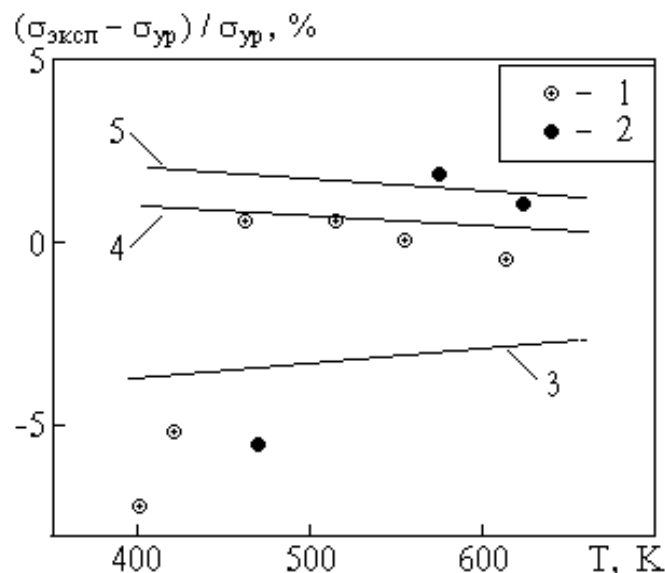


Рисунок 1.9 – Отклонение ПН жидких расплавов Pb–Bi околоэвтектических составов по данным различных авторов:

1 – [55]; 2 – [56]; 3 – [57]; 4 – [52]; 5 – уравнение аддитивности (1.45)

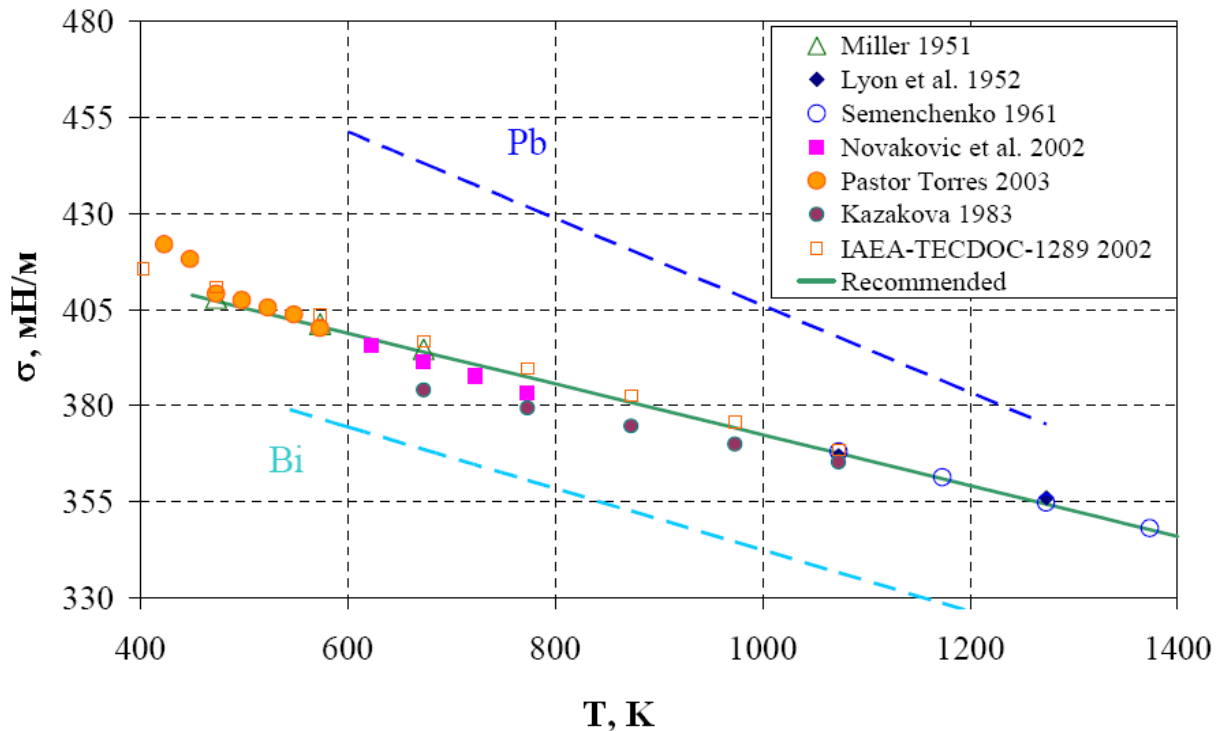


Рисунок 1.10 – ПН эвтектики системы свинец–висмут. Сплошная линия – рекомендованные значения ПН [54]

На рисунке 1.11 приведены политермы плотности и ПН эвтектики сплава $\text{Bi}_{56}\text{Pb}_{44}$, полученные в работе [59]. Видно, что это линейные зависимости с отрицательным угловым коэффициентом. Для сравнения на рисунке 1.11 приводятся данные других авторов [58–65].

Температурные коэффициенты $d\sigma/dT$ и dp/dT удовлетворительно согласуются с литературными данными. В работе [59] приводятся также данные по политермам плотности и ПН тройной эвтектики $\text{Bi}_{46}\text{Pb}_{29}\text{Sn}_{25}$ (рисунок 1.12).

В работе Х. И. Ибрагимова и сотрудников [73] изучены концентрационная и температурная зависимости ПН системы Pb-Hg . Изотерма ПН системы нелинейная и имеет пологий максимум при содержании ртути в расплаве, немного меньшем 0,4 мол. доли, приведенная на рисунке 1.13.

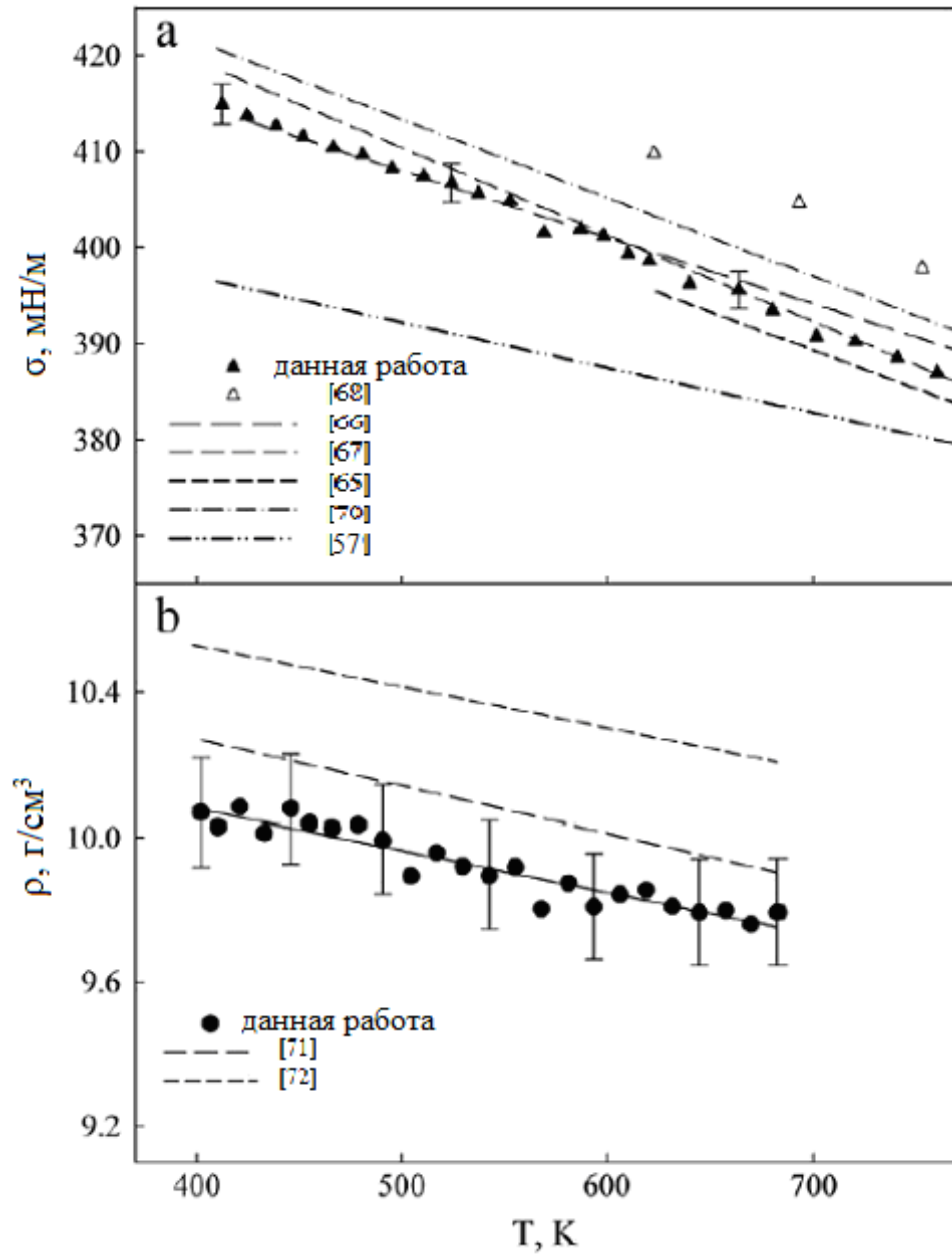


Рисунок 1.11 – Температурная зависимость ПН (a) и плотности (b) для жидкого эвтектического сплава $\text{Bi}_{56}\text{Pb}_{44}$: (▲) – ПН; (●) – плотность [59]

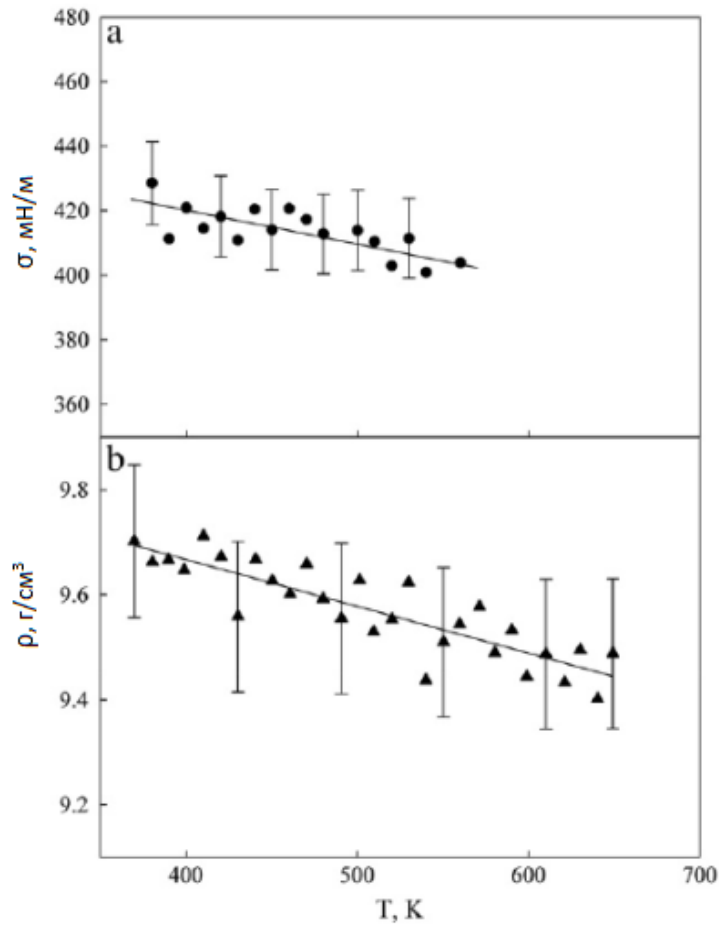


Рисунок 1.12 – Температурная зависимость ПН (а) и плотности (б) для жидкого эвтектического сплава $\text{Bi}_{46}\text{Pb}_{29}\text{Sn}_{25}$: (▲) – ПН; (●) – плотность [59]

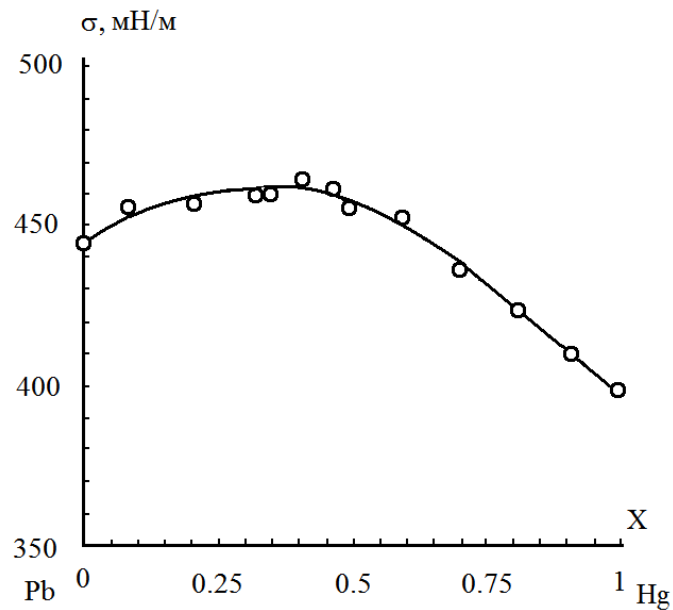


Рисунок 1.13 – Изотерма ПН системы ртуть–свинец [73]

В таблице 1.3 приводятся данные по плотности расплавов Hg–Pb [73], из которых следует, что ρ линейно повышается с уменьшением содержания ртути.

Таблица 1.3 – Плотность расплавов свинец–ртуть [73]

x_{Hg} , МОЛ. ДОЛИ	α_{Hg}	x_{Pb} , МОЛ. ДОЛИ	α_{Pb}	ρ , г/см ³	σ , мН/м	x_{Hg} , МОЛ. ДОЛИ	α_{Hg}	x_{Pb} , МОЛ. ДОЛИ	α_{Pb}	ρ , г/см ³	σ , мН/м
0	0	1	1	10,78	445,4	0,6	0,77	0,4	0,44	11,93	451,4
0,1	0,13	0,9	0,9	11,06	451,4	0,7	0,85	0,3	0,38	12,08	440,6
0,2	0,29	0,8	0,78	11,28	457,1	0,8	0,9	0,2	0,33	12,26	426,9
0,3	0,45	0,7	0,68	11,47	460,9	0,9	0,94	0,1	0,29	12,48	411,6
0,4	0,59	0,6	0,59	11,63	461,6	1	1	0	0	12,75	396,6
0,5	0,7	0,5	0,51	11,78	458,5						

1.4 Политермы углов смачивания реакторных сталей свинец–висмутовой эвтектикой

Смачивание жидкими расплавами твердых поверхностей в последнее время изучалось в работах [74–83]. Тем не менее наличие оксидных пленок, как на подложках, так и на капле расплава, а также влияние растворимости подложки на углы смачивания до конца не изучено. Особенно актуальна эта проблема при смачивании расплавами Pb–Bi.

Сплав свинец–висмут эвтектического состава применяется как теплоноситель в ядерных энергетических установках [84, 85], однако обладает высокой коррозионной активностью [86–88] в контакте с реакторными сталями, которые продолжают разрабатывать в направлении повышения их коррозионной стойкости.

В настоящее время широко изучаются физико-химические свойства расплавов системы свинец–висмут, такие как плотность, поверхностное

натяжение, углы смачивания свинец–висмутовыми расплавами реакторных сталей, вязкость, теплоемкость и теплопроводность [52, 86–99].

На сегодняшний день разработаны новые ферритно-мартенситные (марки ЭК–181, ЭП–450) и высоконикелевые (марки ЭК–173, ЭП–753) реакторные стали. Электросопротивление и тепловое расширение указанных реакторных сталей изучалось в [100].

На рисунке 1.14 приводятся политермы углов смачивания сталей свинец–висмутовой эвтектикой.

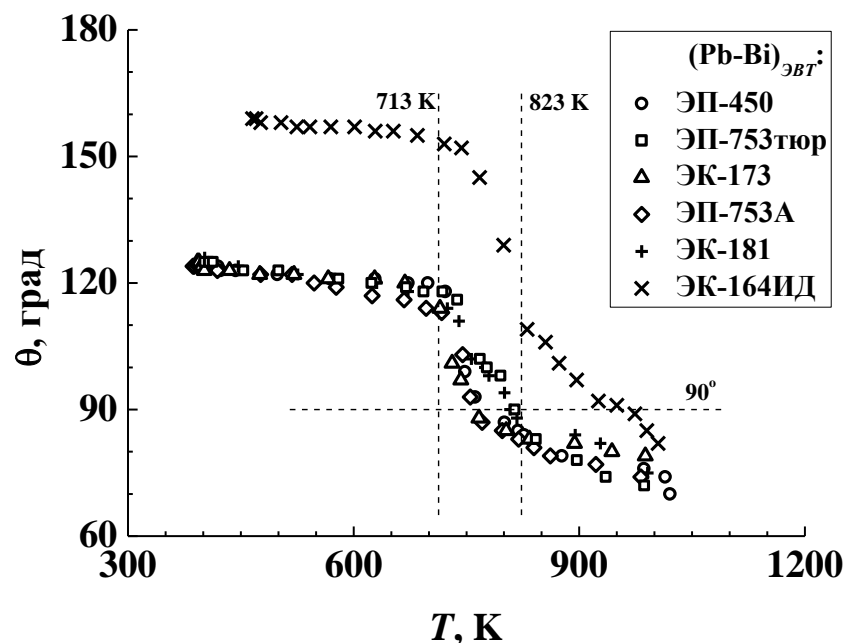


Рисунок 1.14 – Температурная зависимость углов смачивания реакторных сталей свинец–висмутовой эвтектикой [99]

Из рисунка 1.14 видно, что на зависимостях $\theta(T)$ наблюдаются пороги смачивания. При температурах от 700 до 800 К свинец–висмутовая эвтектика начинает смачивать подложки из реакторных сталей, за исключением стали ЭК–164ИД. У стали ЭК–164ИД смачивание начинается только при температурах около 1000 К (рисунок 1.14). В работах П. В. Проценко и др. [101, 102] показано, что пороги смачивания связаны с разрушением оксидов хрома (при температурах 1023–1173 К), угол смачивания снижается до 70–65°, снижение углов смачивания 80–85° объясняется разрушением оксидных пленок сплавов Pb–Bi.

Подобные выводы вытекают из работ [103, 104], где показано, что как аустенитная [84] так и мартенситная [103] стали начинают растворяться в жидкой свинец–висмутовой эвтектике при 723 К.

Снижение угла смачивания при температурах 700–800 К эвтектики системы Pb–Bi можно объяснить разрушением оксидной пленки (PbO), а пороги смачивания при $T > 823$ К – растворением оксидной пленки подложки. Известно [103], что разрушение оксидных пленок в вакууме происходит интенсивнее, а вот в атмосфере инертных газов [96] «Пороги смачивания» часто не обнаруживаются.

На рисунке 1.15 приведена зависимость угла смачивания от температуры стали марки ЭП–753тюр чистыми свинцом, висмутом и свинец–висмутовой эвтектикой, из которого следует, что закономерности смачивания чистыми металлами свинцом, висмутом и свинец–висмутовой эвтектикой во многом подобны.

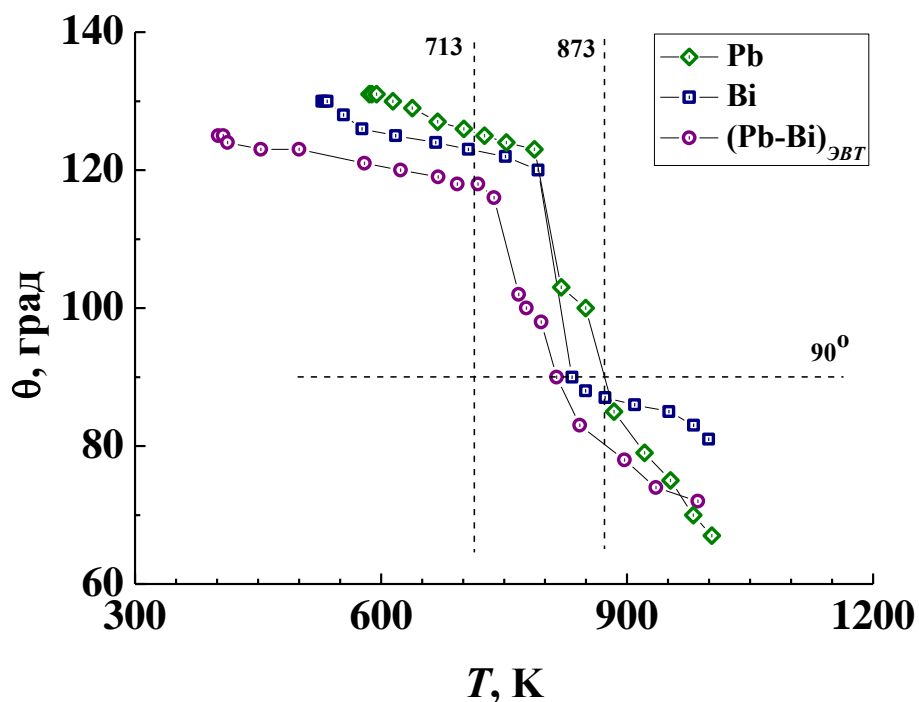


Рисунок 1.15 – Политермы угла смачивания жидкими свинцом, висмутом и свинец–висмутовой эвтектикой реакторной стали ЭП–753тюр [99]

Значения температуры, при которых отмечается начало порога смачивания, неодинаковы, что указывает на необходимость при объяснении зависимостей $\theta(T)$ учета состава расплава.

Эвтектический состав Pb–Bi имеет более низкое ПН и более низкую $T_{пл}$, что приводит к более низким значениям углов смачивания по сравнению с чистыми компонентами.

1.5 Влияние магнитного поля на кинетику растекания

Одним из необходимых термодинамических условий растекания жидкой капли является наличие положительного коэффициента растекания

$$\Delta\sigma = k\sigma_l (\cos \theta_0 - \cos \theta) > 0 \quad (1.46)$$

где k - коэффициент шероховатости твердой поверхности, σ_l - поверхностное натяжение жидкости (на границе с паровой фазой), θ_0 - равновесный краевой угол, θ - мгновенное значение контактного угла.

Впервые теоретический и экспериментальный анализ растекания металлической капли по твердой поверхности был проведен Е. Д. Щукиным с сотрудниками [74, 105]. Изучая закономерности растекания каплей ртути по поверхности поликристаллических образцов цинка, ими было обнаружено наличие нескольких стадий, соответствующих различным режимам растекания и определяемых действующими силами.

В последующих работах названных и других авторов [75, 106–111] продолжены исследования влияния различных внутренних (поверхностное натяжение, вязкость, диффузия, растворение, химические взаимодействия) и внешних (гравитационное и электрическое поля) факторов, определяющих поведение металлической жидкости на твердой поверхности.

В работе [112] теоретически была показана возможность влияния на кинетику растекания металлической капли магнитного поля. Считая, что влияние магнитного поля может осуществляться через пондеромоторные силы и

рассматривая в качестве движущих сил растекания силы поверхностного натяжения, вязкого трения и силы Лоренца, на основе решения системы уравнений Навье-Стокса и неразрывности было получено уравнение

$$t = \frac{\alpha m H^2}{\pi \Delta \sigma^2} \int_{r_0}^r \frac{1}{r} \left[\exp \left(2 \sqrt{\frac{2\alpha}{\mu c^2} \frac{Hm}{\pi r}} \right) + 1 \right] \left[\exp \left(\sqrt{\frac{2\alpha}{\mu c^2} \frac{Hm}{\pi r}} \right) - 1 \right]^{-2} dr, \quad (1.47)$$

где t – время растекания, r – мгновенное значение радиуса растекания, r_0 – начальный радиус растекания, μ – вязкость жидкости, m – масса капли, α – удельная электропроводность жидкости, ρ – плотность жидкости, c – скорость света в вакууме, H – напряженность магнитного поля.

Уравнение (1.47) после разложения подынтегральной функции в ряд и сохранения трех первых членов, вполне обеспечивающих выявление качественного влияния магнитного поля на закон растекания, принимает вид

$$t = \frac{\pi \rho \mu}{m \Delta \sigma} (r^4 - r_0^4) + \frac{5}{6} \frac{\alpha m H^2}{\pi \rho c^2 \Delta \sigma} \ln \frac{r}{r_0} \quad (1.48)$$

Из (1.48) следует, что при возрастании напряженности магнитного поля растет зависимость растекания от времени, по сравнению с растеканием в отсутствие поля, так как при $H \rightarrow 0$

$$t = \frac{\pi \rho \mu}{m \Delta \sigma} (r^4 - r_0^4) \quad (1.49)$$

Результат (1.51) можно интерпретировать как эквивалентное увеличение вязкости жидкости и ввести эффективную вязкость μ^* , значение которой будет изменяться по мере растекания. Из (1.19) получим

$$t = \frac{\pi \rho \mu^*}{m \Delta \sigma} (r^4 - r_0^4), \quad (1.50)$$

где

$$\mu^* = \mu \left[1 + \frac{5}{6} \frac{\alpha m^2 H^2 \ln \frac{r}{r_0}}{\mu \pi^2 \rho^2 c^2 (r^4 - r_0^4)} \right] \quad (1.51)$$

В свою очередь уравнение (1.50) можно преобразовать к виду

$$r = \left(\frac{m\Delta\sigma}{\pi r \mu^*} \right)^{1/4} \tau^{1/4}, \quad (1.52)$$

$$\text{где } \tau = t + \frac{\pi r \mu^* r_0^4}{m\Delta\sigma}.$$

В работе С. Н. Задумкина и А. С. Хатажукова [113] поставлена задача экспериментальной проверки выводов [112]. С этой целью была создана установка, дающая возможность исследовать кинетику растекания легкоплавких металлов в магнитном поле [113].

Установка (рисунок 1.16) состоит из крестообразной стеклянной ячейки 1 с окнами 2 для съемки двумя кинокамерами во взаимно перпендикулярных направлениях и освещения. Для освещения служит лампа мощностью 300 Вт. Сплав разогревался при помощи тонкостенной печи 3 с бифилярной обмоткой для исключения появления внутри печки собственного магнитного поля. Температура измерялась с использованием термопары 4 (хромель–алюмель). Градиент измерения составлял не более 0,5 град/мм, при $t = 300\text{--}400^\circ\text{C}$. Ячейка откачивалась с помощью вакуумного насоса до $0,133\text{--}0,267 \cdot 10^{-2}$ Па и соединялась с вакуумной системой коваровым фланцем 5. Для очистки расплава от окисной пленки используется капилляр 6. Расплав подается через капилляр 6 с помощью микрометрического винта 7, действующего на подвижный шток 9 с сильфоном 8. Капля формируется на подложке 10, изготовленной в виде пластинки, размеры которой – $80 \times 10 \times 2$ мм. Подложка, относительно конца капилляра, перемещалась с помощью магнитной системы 11.

Между полюсами мощного электромагнита размещается измерительная ячейка 12 для изучения кинетики растекания в магнитном поле, полюса расположены в таком положении, что пронизывают подложку в вертикальном направлении (силовые линии магнитного поля напряженностью 15000 Э). Градиент напряженности поля в измеряемой области составляет 5 Э/мм.

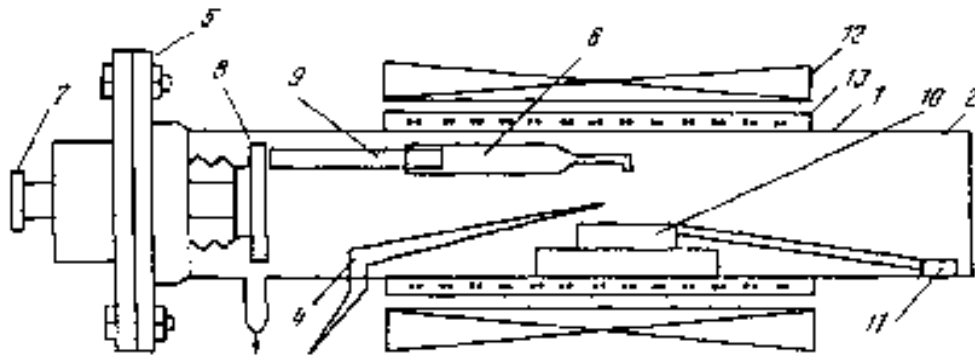


Рисунок 1.16 – Схема экспериментальной установки по изучению растекания в магнитных полях [113]

Перед измерением расплав выдерживался при заданной температуре в течение нескольких часов, после чего медленно выдавливался из капилляра и в момент касания капель подложки включались кинокамеры «СКС–1М» (1000 кадр/с) и «Красногорск» 48 кадр/с).

Обмер фотографий капли проводили с использованием микроскопа УИМ–21. Погрешность в определении θ составила не более 2%. Данная методика использовалась в работе [122] при измерении скорости растекания жидкого индия, галлия, сплава индий–никель (2 атм.% Ni) и сплава индий–висмут (34 ат.% Bi) по поверхности меди марки МБ. С помощью рентгеноспектрального анализа определяли химический состав исследованных сплавов. Использовались металлы чистотой не менее 99,999%. Перед измерением подложки из меди полировались до 9–10 класса чистоты.

Использовались капли индия, галлия и сплавов индия с никелем и висмутом массой равной 90, 106, 92 и 80 мг соответственно, а максимальные диаметры растекания составили 5–5,2; 4,5–5; 4–4,2; 4,8–5 мм.

Напряженность магнитного поля при изучении кинетики растекания капель индия составляло 5000, 10000 и 15000 Э, а во всех оставшихся случаях только при значении 15000 Э.

Температура, при которой были проведены все опыты составляла 300°C. Было установлено, что процесс растекания во всех случаях, в основном завершался за 1,5–2 с. После отключения поля и длительной выдержке, конечные значения контактных углов смачивания не имели зависимости от того, происходило растекание в магнитном поле или без него. Для чистого индия и галлия, а также сплавов индия с никелем и висмутом были равны 50, 60, 62 и 35° соответственно.

На рисунках 1.17 и 1.18 представлены результаты обработки эксперимента в виде зависимостей логарифма радиуса растекания от логарифма времени и значений контактных углов от времени. После выявления основных стадий растекания методом спрямления, экспериментальные данные обработаны методом наименьших квадратов и получены соответствующие аналитические выражения зависимости радиуса растекания от времени в виде:

$$r = A\tau^n \quad (1.53)$$

Из рисунков 1.17 и 1.18 видно, что магнитное поле приводит к уменьшению скорости растекания исследованных расплавов в одних случаях и, наоборот, к увеличению скорости в других случаях. Коэффициенты A при τ в магнитном поле для индия уменьшаются в пределах от 5 до 18%, для галлия – 10%, сплава индия с никелем – 26%. В случае расплава индий–висмут наблюдается увеличение скорости растекания на 5%.

Показатель степени n , равный 1/8, свидетельствует о том, что при частоте съемки 48 кадр/с кинокамера успевает зафиксировать лишь заключительную стадию растекания, на которой основную роль играет вес капли. Съемка с частотой 1000 кадр/с в случае растекания каплей индия по поверхности меди позволила зафиксировать более быструю стадию растекания, предшествующую его завершению, при которой показатель степени n равен 1/4. По-видимому, эта стадия соответствует вязкостному режиму растекания. Зависимость скорости растекания индия по поверхности меди от напряженности магнитного поля нелинейная.

Добавки никеля и висмута к индию приводят к сильному изменению степени τ (см. рисунки 1.17 и 1.18). По-видимому, в этих случаях изменяется механизм растекания.

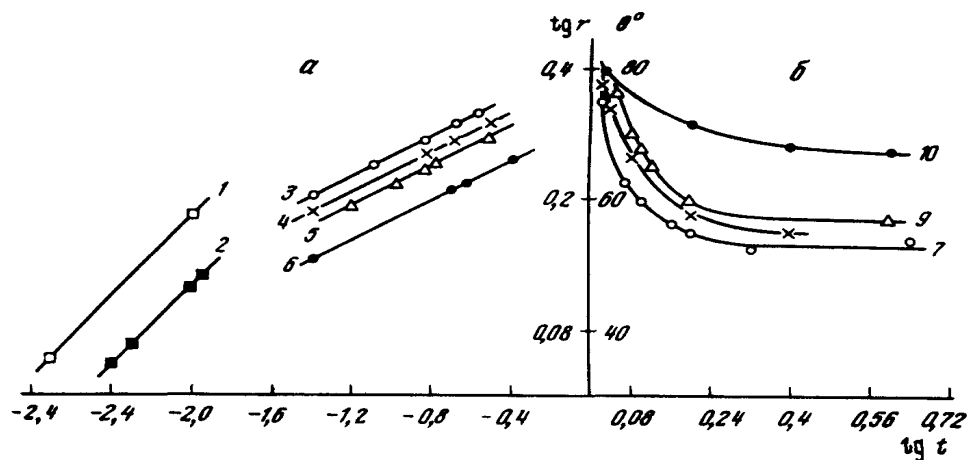


Рисунок 1.17 – а) зависимость радиуса растекания r [мм], капля индия по поверхности меди от времени t [с]: 1–2 – первая стадия растекания при $H = 0$ и $H = 15000$ Э; 3–6 – вторая стадия растекания соответственно при $H = 0, 5000, 10000, 15000$ Э соответственно; б) зависимость контактного угла θ капля индия на поверхности меди от времени t [с]; 7–10 – соответственно при $H = 0, 5000, 10000, 15000$ Э [113]

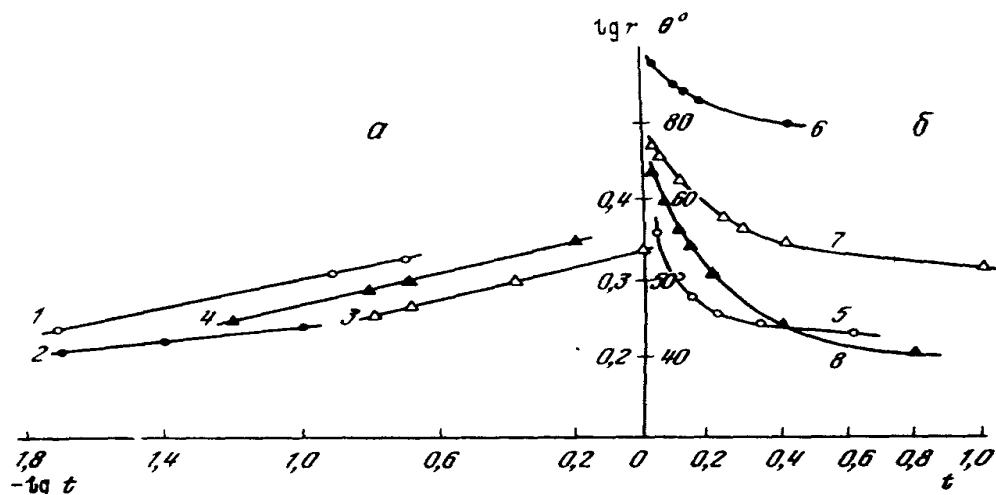


Рисунок 1.18 – а) зависимость радиусов растекания r , мм, расплавов индий–никель и индий–висмут по поверхности меди от времени t [с]; 1,2 – для расплава индий–никель соответственно при $H = 0$ и $H = 15000$ Э; 3,4 – для расплава индий–висмут соответственно при $H = 0, 15000$ Э; б) зависимость контактного угла θ расплавов индий–никель и индий–висмут на поверхности меди от времени t [с]; 5,6 – для расплавов индий–никель соответственно при $H=0$ и $H=15000$ Э; 7,8 – для расплава индий–висмут соответственно при $H = 0$ и $H = 15000$ Э [113]

Исходя из общих соображений и анализа экспериментальных результатов, можно заключить, что при растекании металлических расплавов по твердой поверхности в магнитном поле, кроме обычно рассматриваемых, действуют еще две силы: сила возникающая за счет градиента магнитного поля и сила Лоренца, приводящая к кажущемуся увеличению вязкости расплава. Направление второй силы зависит от магнитной природы вещества. При растекании капель индия и галлия, по-видимому, преобладает первая сила. В случае растекания сплава индий–никель при температуре ниже точки Кюри в расплаве возникают микрообласти, ориентирующиеся своим магнитным моментом вдоль силовых линий, и капли как бы вытягиваются вдоль этих линий (усиление эффекта, возникающего за счет силы Лоренца). В случае висмут–индий преобладает диамагнитный эффект и скорость растекания в магнитном поле увеличивается по сравнению с $H = 0$.

Выводы к первой главе

1. Проведенный анализ литературных данных по поверхностным свойствам свинцовых расплавов указывает на то, что влияние малых добавок второго компонента на политермы ПН сплавов на основе свинца изучено недостаточно. В частности, экспериментально мало изучен эффект температурной буферности поверхностного натяжения, например в системе Pb–Ca. Исследования политерм ПН эвтектики Pb–Bi часто ограничены узким температурным интервалом. Недостаточно данных по поверхностным свойствам в области высоких температур. Наличие оксидов на поверхности свинца могут приводить к особенностям на изотермах ПН.
2. Недостаточно данных по политермам ПН расплавов на основе свинца с малыми добавками щелочных и щелочноземельных металлов.
3. При исследованиях ПН жидкометаллических расплавов методом лежащей капли обмер капель во многих работах проводится с применением фотопластинок и с использованием измерительных микроскопов. Использование автоматизированных комплексов позволило бы проводить более точные оценки поверхностного натяжения и углов смачивания.
4. Недостаточно данных по влиянию магнитного поля на поверхностные свойства жидких расплавов. Мало изучена зависимость скорости растекания и капиллярного впитывания от напряженности магнитного поля.

В связи с вышеизложенным в работе ставилась цель: исследовать влияние малых примесей и температуры на плотность и поверхностное натяжение свинца и углы смачивания свинцовыми сплавами новых реакторных сталей.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В настоящем разделе приводится описание методики экспериментальных исследований плотности и поверхностного натяжения металлических расплавов, смачиванию ими металлических подложек. Особое внимание уделено описанию автоматизированного программного комплекса, используемого в настоящей работе.

2.1 Характеристика образцов для исследований

Сплавы на основе свинца для исследования ПН (а также политерм угла смачивания) готовились из свинца С0000 чистоты 99,9999 мас. %, серебра Ср99,99 чистоты 99,999 мас. %, висмута Вi00 чистоты 99,99 мас. %, лития ЛЭ–1 чистотой 99,99% и порошкового никеля технической чистоты. Сплавы выплавлялись в кварцевых пробирках в вакууме $\sim 0,01$ Па.

Сплавы систем свинец–кальций готовились из чистых навесок свинца (чистота 99,9999 мас.%), кальция (чистота 99,99 мас.%) в Харьковском физико-техническом институте низких температур им. Б. И. Веркина [114].

При изучении углов смачивания подложки из реакторной стали размером 15×15 мм полировались до 12 класса чистоты и затем промывались в спирте и дистиллированной воде.

Плотность ρ , поверхностное натяжение σ и краевой угол смачивания θ , изучались методом лежащей капли в интервале температур от точки плавления до 1273 К в вакууме $\sim 0,01$ Па или гелиевой атмосфере с помощью

высокотемпературной вакуумной установки. При исследовании сплавов с высоколетучими компонентами измерения проводились в гелиевой атмосфере. Установка предварительно дважды «промывалась» гелием. На подложку или графитовую чашечку с целью очистки их от оксидов капли подавались через капилляры. Перед съемкой с использованием цифровой фотокамеры (разрешением 6,1 Мп) капля выдерживалась при заданной температуре 5–15 минут. Полученное изображение капли обрабатывалось в графическом редакторе CorelDraw с применением автоматизированного программного комплекса для определения теплофизических свойств жидкости.

2.2 Метод лежащей капли для измерения поверхностных свойств

В настоящее время существуют различные статические и динамические способы измерения плотности и ПН жидких металлов и сплавов. Наиболее распространенными являются статические методы: метод лежащей капли и метод максимального давления в газовом пузырьке [115].

Порядка 40% всех данных по плотности получено с использованием метода лежащей (большой) капли. В этом методе вначале определяется плотность жидкой капли известной массы, по размерам и форме оценивается объем. Форма капли подчиняется первому уравнению капиллярности (формула Лапласа):

$$p_1 - p_2 = \sigma_{12} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \quad (2.1)$$

где p_1 и p_2 – давление соответственно с вогнутой и выпуклой сторон поверхности жидкости; σ_{12} – ПН жидкости на границе с газовой средой; r_1 и r_2 – радиусы кривизны поверхности капли.

В соответствии с выбором начала координат в точке, и где пренебрегая размерными эффектом и анизотропией фаз, из (2.1) имеем:

$$(\rho' - \rho'')gZ = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) - g \cos(\hat{g}\hat{n}) \sum m_i \Gamma_i, \quad (2.2)$$

где ρ' и ρ'' – плотности фаз (') и (''); g – ускорение свободного падения; r_1 и r_2 – радиусы кривизны поверхности капли; Γ_i – адсорбция i - го компонента.

Отбрасывая адсорбционные члены, получаем дифференциальное уравнение Лапласа, как частную форму i - го уравнения капиллярности

$$\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} = \frac{g(\rho' - \rho'')}{\sigma} \cdot Z, \quad (2.3)$$

$$\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} = \frac{Z}{a^2} \quad (2.4)$$

где $a = \sqrt{\frac{\sigma}{g(\rho' - \rho'')}}$ – капиллярная постоянная. Из дифференциальной геометрии известно, что главная кривизна равна:

$$\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} = \frac{\frac{\partial^2 z}{\partial x^2} \left[1 + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)^2 \right] + \frac{\partial^2 z}{\partial y^2} \left[1 + \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)^2 \right] - 2 \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right) \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right) \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}}{\left[1 + \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)^2 \right]^{2/3}} \quad (2.5)$$

В частном случае поверхности $Z = f(x, y)$, слабо отклоняющейся от плоскости $Z=0$, имеет приближенно

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 Z}{\partial y^2} = \frac{Z}{a^2} \quad (2.6)$$

Дифференциальное уравнение второго порядка в частности производных (2.4) не имеет точного решения. Лишь для некоторых наиболее элементарных форм оно может быть решено в квадратурах. На решении уравнения (2.4) основаны многие методы определения σ жидкостей.

Численное интегрирование уравнения Лапласа впервые осуществили Ф. Башфорт и Дж. Адамс [116], Ю. Н. Иващенко и В. Н. Еременко в дальнейшем усовершенствовали методику оценки объема капли [83].

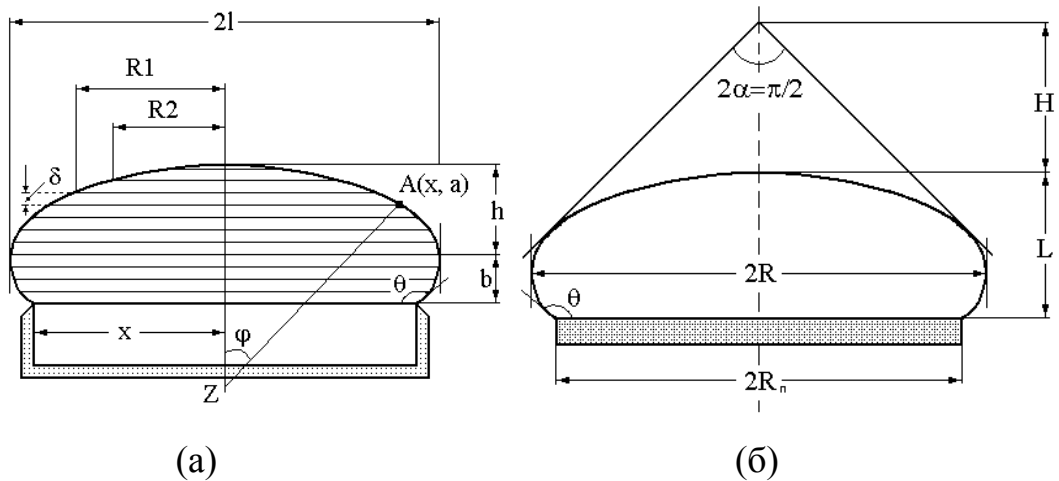


Рисунок 2.1 – Схема обмера капли по Ю.Н. Иващенко (а) [83] и Д.В. Хантадзе (б) [117]

Делением массы капли на сумму объемов капли и чашки находят плотность. Объем чашки находят как правило путем калибровки по ртути.

Метод оценки объема капли, как объема усеченного эллипсоида вращения предложил Д. В. Хантадзе [117], так как погрешность вычисления объема капли определяется ошибкой в измерении линейных размеров капли.

На рисунке 2.1(б) показана схема обмера жидкой капли и основные ее геометрические параметры, измеряемые на измерительном микроскопе. Объем V_0 эллипсоида вращения, имеющий большую (l) и малую (h) полуоси, а также высоту усеченности (b), равен:

$$V_0 = \pi l^2 \left(h + b - \frac{h^3 + b^3}{3h^2} \right) \quad (2.7)$$

В ходе эксперимента измеряются параметры l , h , b , краевой угол смачивания θ , а объем V_0 рассчитывается по формуле (2.7). По значениям l/h и θ на графике (рисунок 2.2) определяется отношение V_0/V и находится истинный объем капли V . Погрешность в определении θ незначительно влияет на точность вычисления объема капли, при этом точность измерений параметров $Z_\theta = h + b$ и l выше, чем h и b .

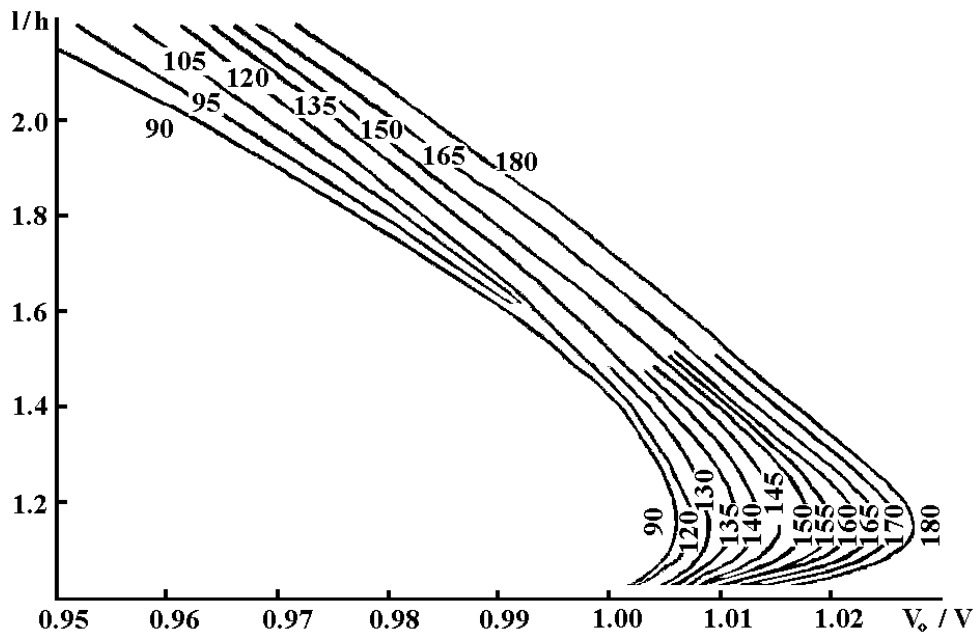


Рисунок 2.2 – График для расчета объема капли по методу [117]

Достоинствами метода лежащей капли для оценки поверхностного натяжения жидких металлов и сплавов являются:

- статичность, небольшой объем исследуемых металлов и простота измерений;
- возможность выбора различных пар чашка – подложка;
- возможность измерений как в вакууме, так и в газовой среде.

К **недостаткам** этого метода отнести:

- затруднение с обновлением поверхности капли;
- трудности юстировки капли;
- затруднение с проведением сплавов гомогенизации состава.

Для сведения к минимуму указанных недостатков **необходимо**:

- предварительная термовакuumная обработка исследуемой капли и узлов измерительной ячейки;
- жидкая капля должна формироваться с помощью специальных чашечек с кромкой строго круговой формы;
- при фотографировании капель необходимо учитывать, что чем меньше капля, тем выше погрешность.

2.3 Блок схема экспериментальной установки

Оценка поверхностного натяжения (ПН) жидких металлических систем и углов смачивания ими твердых поверхностей проводились на оригинальной установке, включающей вакуумный пост, нагреватель, корпус и фотосистему (рисунок 2.3 а). Корпус изготовлен в форме вертикального цилиндра, выполненного из нержавеющей стали марки 12Х18Н9Т. Нижнее основание неподвижно закрепляется на опорной плите, остальная часть поднимается с помощью противовеса. В корпус установки вмонтированы окна, которые использовались для подсветки и фотографирования капли. Внутри корпуса размещена электронагревательная печь.

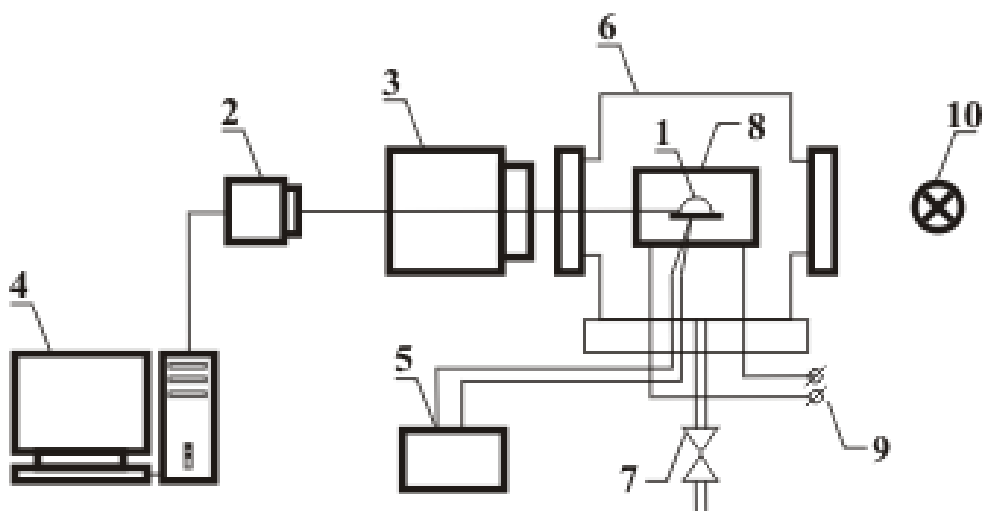


Рисунок 2.3 а – Схема (принципиальная) экспериментальной установки

1 – капля исследуемого вещества в графитовой чашечке, 2 – цифровая камера, 3 – катетометр, 4 – ПЭВМ, 5 – цифровой вольтметр с термопарой, 6 – корпус установки, 7 – вентиль вакуумпровода, 8 – нагреватель, 9 – выходы к трансформатору, 10 – осветитель

Схема подколпачного устройства показана на рисунке 2.3 б.

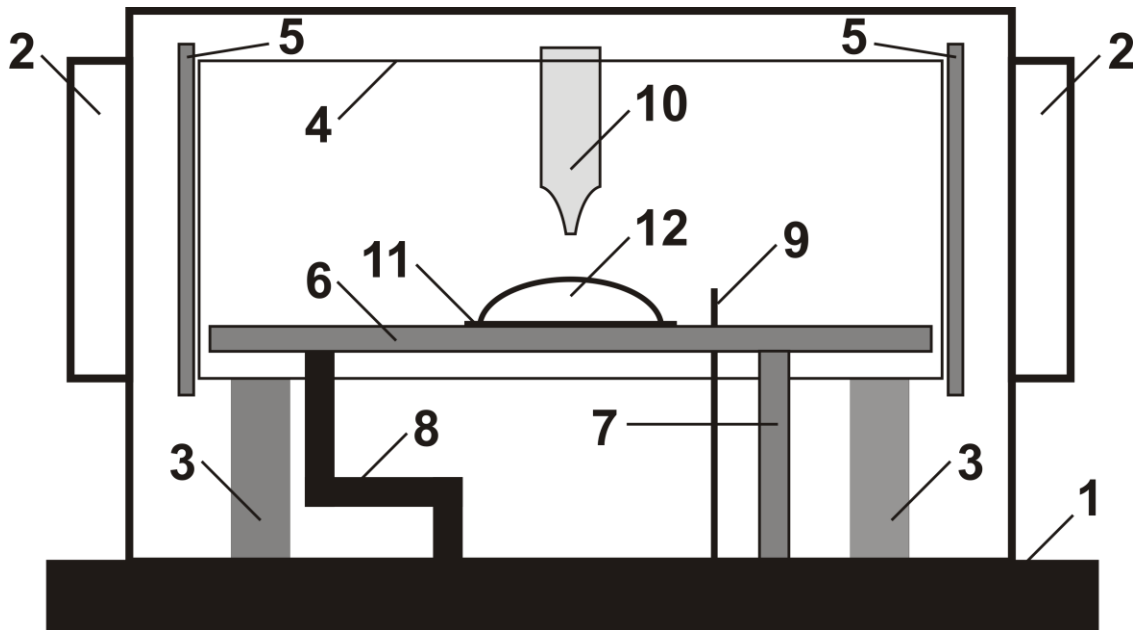


Рисунок 2.3 б. Схема подколпачного устройства

1 – корпус, 2 – просмотровые окошки, 3 – силовые электроды, 4 – цилиндрическая печь из молибденовой жести, 5 – подвижные заслонки, 6 – рабочий столик, 7 – неподвижный держатель столика, 8 – подвижные (2) держатели столика, 9 – термопара, 10 – кварцевый капилляр, 11 – исследуемая подложка, 12 – капля

Обработка контура капли проводилась двумя способами. Первый, по методике Д. В. Хантадзе [117], а второй, с использованием программного комплекса, основанного на идеологии численного интегрирования уравнения Юнга-Лапласа (см. например, работы [20 – 23, 75, 118, 121]).

Фотография капли расплава, и ее параметры (необходимые для расчета плотности согласно традиционному подходу) показаны на рисунке 2.4

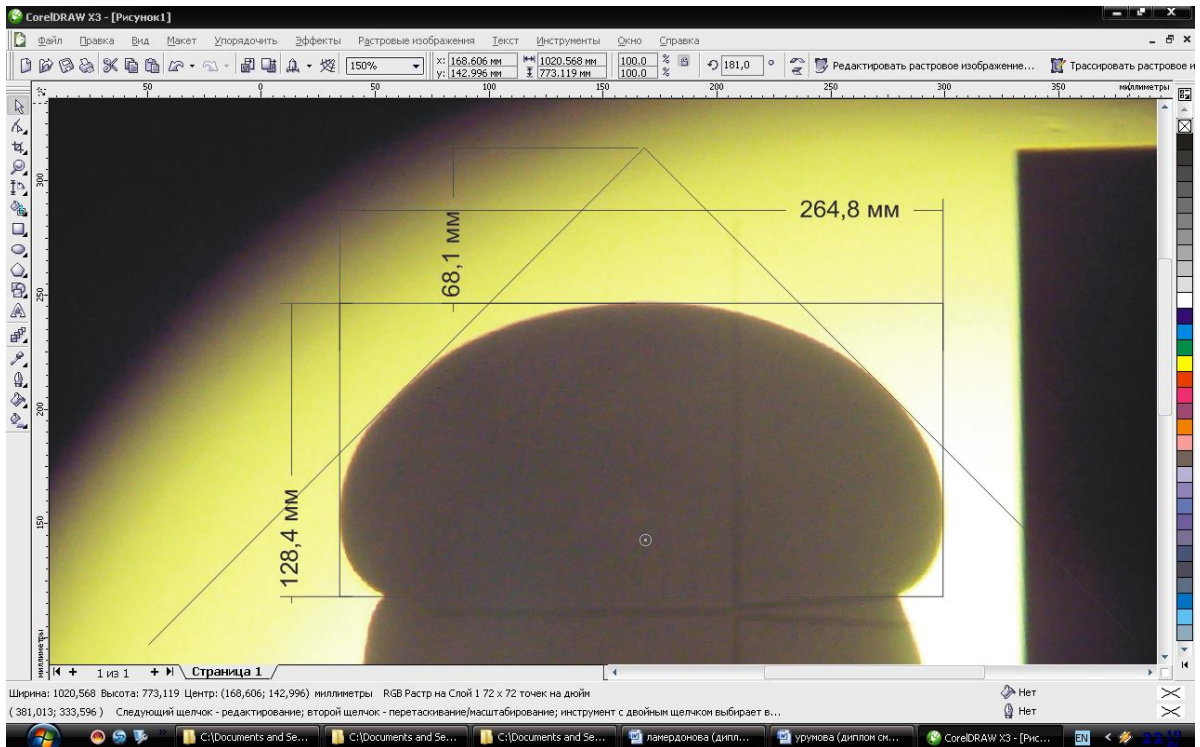


Рисунок 2.4 – Фотография капли (расплава)

$$\text{Плотность капли определяется по формуле: } \rho = \frac{m}{v_0 + v_1}, \quad (2.8)$$

где m – масса капли, которая находится с помощью поверенных весов с точностью до 10^{-4} г; V_0 – объем расплава в графитовой чашке, который калибруется по ртути и считается известным до опытов входным параметром; V_1 – объем вещества капли, выступающего над кромкой графитовой чашки и находится при помощи соотношения:

$$V_1 = \frac{\pi r^2}{k^3} \left(z - \frac{h^3 - (z-h)^3}{3h^2} \right), \quad (2.9)$$

где r , z , h – параметры капли, k – коэффициент увеличения, равный отношению радиуса капли на снимке к радиусу остывшей капли.

В настоящей работе для обработки цифрового изображения капли применялись программные средства, позволяющие автоматизировать методику измерений.

2.4 Программный комплекс для оценки поверхностных свойств металлических расплавов

В работе использовался программный комплекс разработанный в виде Windows приложения с использованием среды программирования Delphi Л. Б. Директором и И. Л. Майковым в Объединенном институте высоких температур РАН, г. Москва [121, 156].

В своей основе различные способы (статические, динамические) оценки теплофизических свойств расплавов включают в себя анализ динамического изменения формы капли, получаемого с использованием цифровых устройств для скоростного захвата видеоизображения. При реализации таких способов возникают дополнительные проблемы, связанные с осуществлением цифровой обработки немалого количества видеокладов. Несмотря на использование современных, мощных персональных компьютеров и большого количества стандартных прикладных программ занимает огромное время ручная обработка такого объема информации [156]. Очевиден переход на новые, быстродействующие информационные технологии и программные продукты при определении теплофизических свойств металлических расплавов.

В структуру программного комплекса входят три блока:

1. Блок обработки изображений. Первоначальные данные представляются в виде растровых точечных графических файлов в формате Bitmap Picture (BMP). Загружаются графические файлы, содержащие изображения меридионального сечения капли, выделение профиля и определяется граница капли. В начале проводится цифровая обработка изображения с использованием высокочастотного фильтра, позволяющая, при достаточно широкой вариации параметров фильтра минимизировать ошибку определения объема капли. Затем определяется контур капли методом пространственного дифференцирования. Это позволяет установить зависимость диаметра горизонтального сечения от высоты

капли. Полученные и обработанные изображения передаются в вычислительный блок. От скорости обработки этих данных в основном зависит общая производительность программного комплекса.

2. *Блок производства вычислений.* Полученные изображения обрабатываются поочередно, как показано на рисунке 2.5, происходит считывание изображений эталона и рассчитываются масштабные коэффициенты, далее вычисляются теплофизические свойства расплава. Данная реализация возможна за счет линейных моделей оценки коэффициентов ПН (учитывается гравитационная поправка). Значительное увеличение времени расчета возможно при использовании более сложных моделей (нелинейные Модели).

3. *Блок отображения конечных результатов.* Выводятся данные по поверхностным натяжениям в виде сформированного файла отчета обработки.

Блок-схема программного комплекса по определению теплофизических свойств расплавов приведена на рисунке 2.5.

На начальной стадии вычислений темно-серое фотоизображение конвертируется в монохромное черно-белое, при этом выбирается усредненное значение цветовой палитры. В итоге выводится определенная грань белого черного и цветов изображения (рисунок 2.6). При переводе изображения из серого в монохромное, выбор граничного цвета вносит определенную ошибку в результат (относительная погрешность определения объема капли составляет 0,2 %).

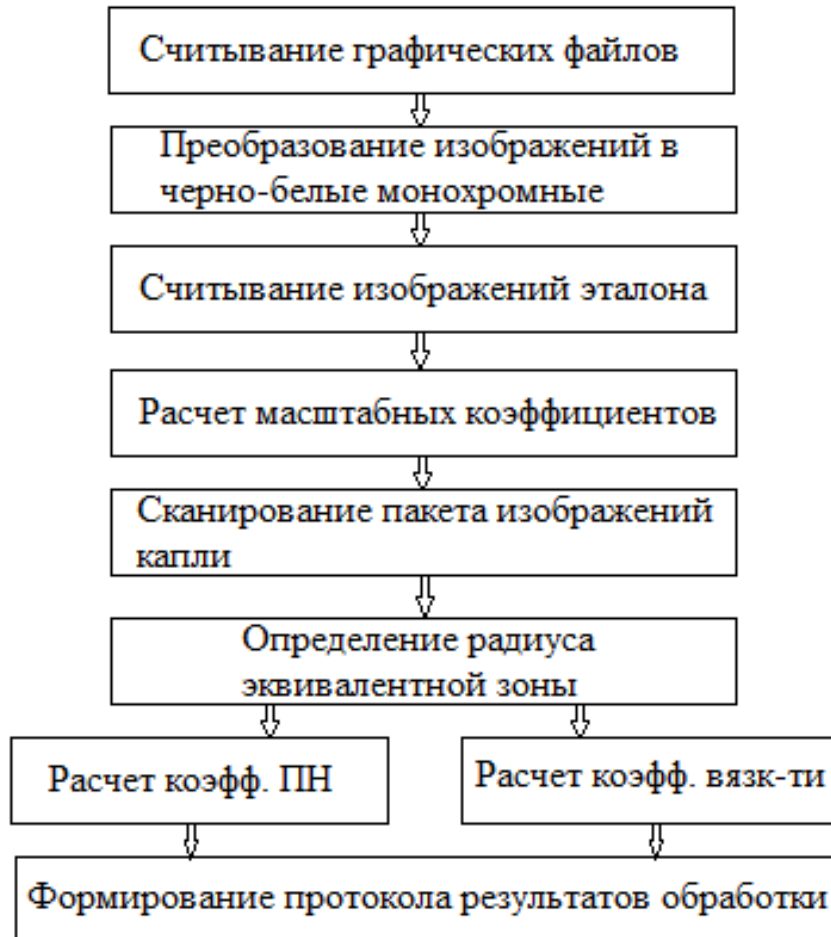


Рисунок 2.5 – Блок-схема программного комплекса

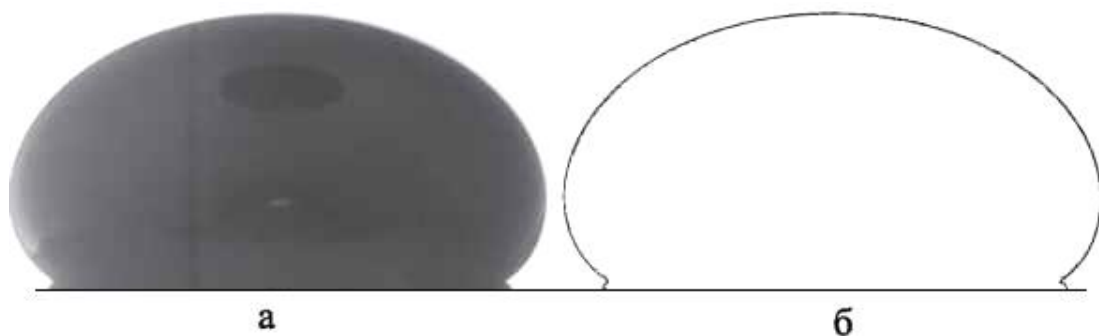


Рисунок 2.6 – Фотоизображение капли: а – до обработки (растровое изображение); б – после обработки (меридионального сечения с определенным контуром капли)

Методом предварительной съемки калиброванного эталонного стального шарика определяется масштабный коэффициент для пересчета пикселей в миллиметры. В пикселях представлены геометрические размеры капли, что дает

возможность не привязываясь к разрешению матрицы конкретной видеокамеры оценить погрешности обработки.

Результатами цифровой обработки фотоизображений являются найденные параметры капли: объем – как функции времени, площадь поверхности и радиус.

В случае выполнении условия $R_0/a < 0,05$ (где $a = \sqrt{2\sigma/(\rho g)}$ – капиллярная постоянная, g – ускорение свободного падения) ошибка в вычислениях коэффициента поверхностного натяжения составляет менее 2 %

Для определения поверхностного натяжения в любом из методов необходимо знать капиллярную постоянную, которая, в свою очередь, зависит от плотности вещества.

Соответствующий Юнговский объем выводится на экран. Полученная информация записывается в два файла: в один подробно выводятся все расчетные параметры, в другой – конечный результат для построения температурной или иной зависимости ПН. После окончания расчета ПН окно программы принимает вид, показанный на рисунке 2.7.

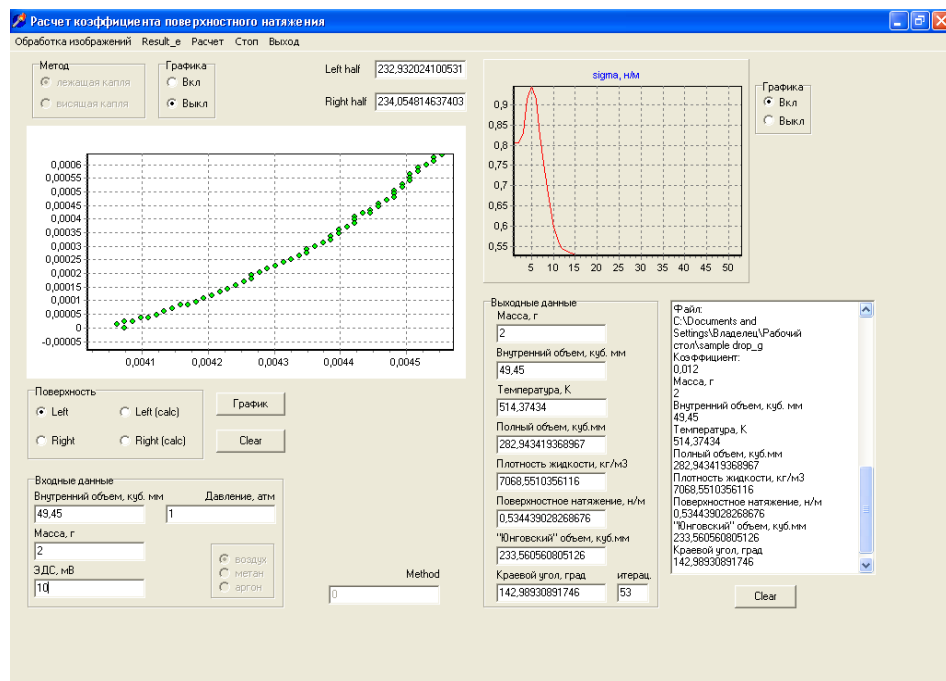


Рисунок 2.7 – Окно программного комплекса по завершении расчета ПН

Работа программно-вычислительного комплекса была показана при оценке политерм плотности и поверхностного натяжения жидкой свинец–висмутовой

эвтектики, полученные при давлении 0,01 Па в интервале температур 465–951 К (рисунки 2.8, 2.9) [121].

Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными [92].

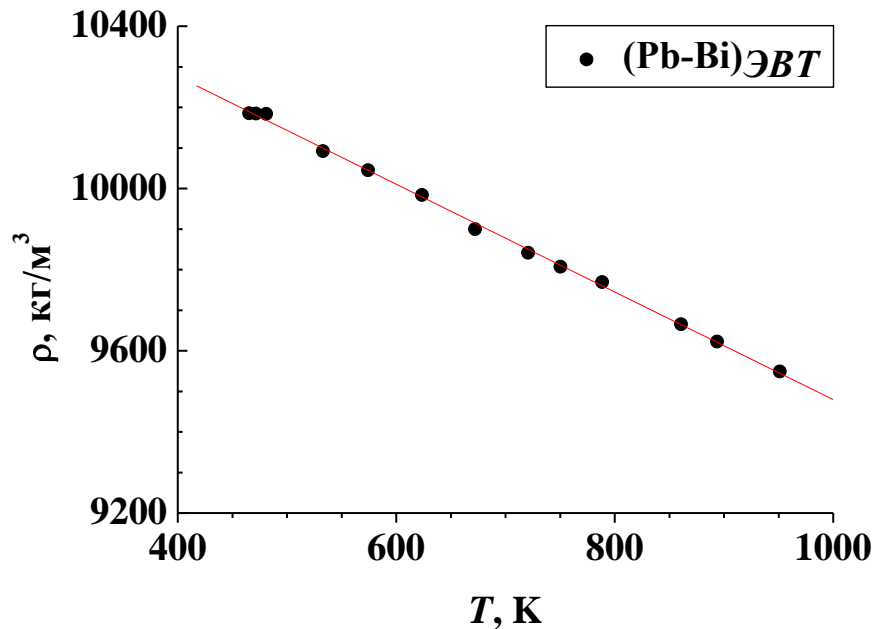


Рисунок 2.8 – Плотность системы $(\text{Pb-Bi})_{\text{ЭВТ}}$

$$\rho = 10807,22 - 1,328 \cdot T \text{ [кг/м}^3\text{]}$$

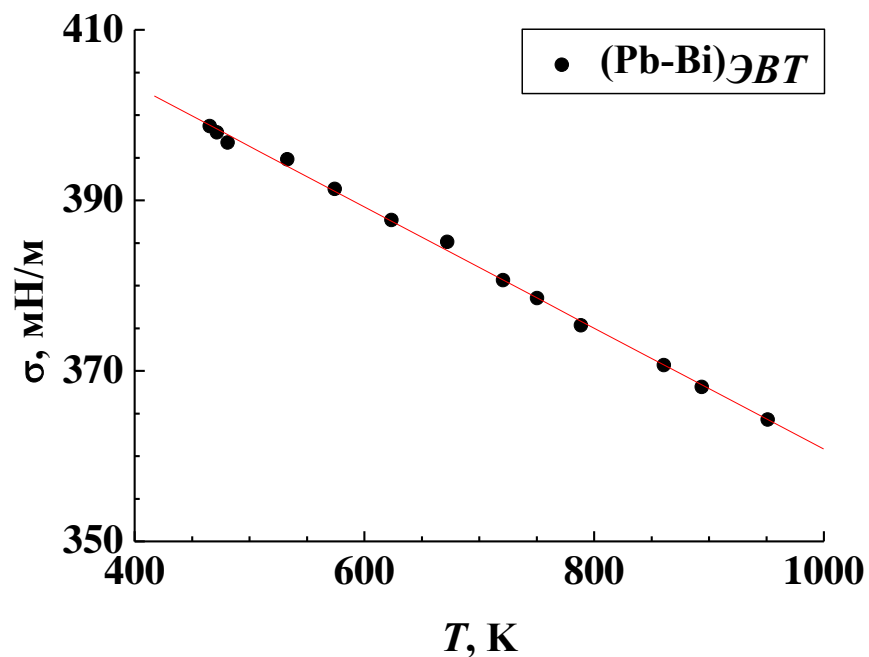


Рисунок 2.9 – Поверхностное натяжение системы $(\text{Pb-Bi})_{\text{ЭВТ}}$

$$\sigma = 431,87 - 0,0711 \cdot T \text{ [мН/м]}$$

2.5 Блок схема установки для изучения поверхностных свойств металлических расплавов в электромагнитных полях

Кинетика растекания металлических расплавов по поверхности твердого тела зависит от многих факторов, в том числе от внешних электрического и магнитного полей [6, 122], что можно использовать для управления процессом растекания. В работе [123] рассмотрена математическая модель квазистационарного процесса растекания в электромагнитном поле, в которой в отличие от известных работ учитывается одновременно влияние поверхностных, пондеромоторных и гравитационных сил, при этом показано, что закономерность растекания подчиняется уравнению:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{m\Delta\sigma_{ef}}{\pi\rho\eta_{ef}r^3}, \quad (2.10)$$

где r – радиус проводящей капли массой m и плотности ρ в момент времени t ;

$$\Delta\sigma_{ef} = \Delta\sigma \left(1 + \frac{\gamma E_\varphi H_z m}{\Delta\sigma(\rho cr)} + \frac{gm^2}{2\Delta\sigma(\pi^2 \rho r^4)} \right), \Delta\sigma = k(\sigma_{13} - \sigma_{12}) - \sigma_{23},$$

$$\eta_{ef} = \eta \left(Ha^2 \left(\frac{r_m}{r} \right)^4 \left[\exp \left(2\sqrt{2} Ha \frac{r_m}{r} \right) + 1 \right] \left[\exp \left(\sqrt{2} Ha \frac{r_m}{r} \right) - 1 \right]^{-2} \right), \quad (2.11)$$

γ, η – удельная проводимость и вязкость проводящей капли, c – скорость света, g – ускорение свободного падения, $Ha = \frac{\delta_m H_z}{c} \sqrt{\frac{r}{\eta}}$ – число Гартмана, δ_m – характерный размер (высота слоя покрытия при $r = r_m$, где r_m – максимальный радиус растекания), σ_{ij} – удельная межфазная поверхностная энергия на границе раздела i – той и j – той фаз ($i(j) = 1$ – твердое тело, $i(j) = 2$ – жидкость, $i(j) = 3$ – окружающая среда), k – коэффициент шероховатости.

Для проверки закономерности растекания (2.10) была модернизирована экспериментальная установка [122], при помощи которой все необходимые

тензиометрические измерения проводились в реальном масштабе времени с использованием видеокамеры, совмещенной с персональным компьютером на базе процессора «Pentium–IV».

Блок-схема модернизированной измерительной установки [124], позволяющей получать оцифрованное изображение зоны трехфазного контакта в статике и динамике с помощью оптической системы, видеокамеры и соответствующего цифрового видеопроцессора, преобразующего аналоговое видеоизображение в цифровое, представлена на рисунке 2.10.

Преимущество данной установки от приведенной в [122] в том, что отпадает необходимость обработки киноплетки и обсчет кинокадров на микроскопе «УИМ–21». Используемая методика позволяет значительно сократить сроки обработки экспериментальных данных, производить более точные измерения линейных размеров капли по ее контуру (рисунок 2.10) и угла смачивания, осуществлять арифметические и логические операции с видеоизображениями, устранять некоторые недостатки в полученном изображении.

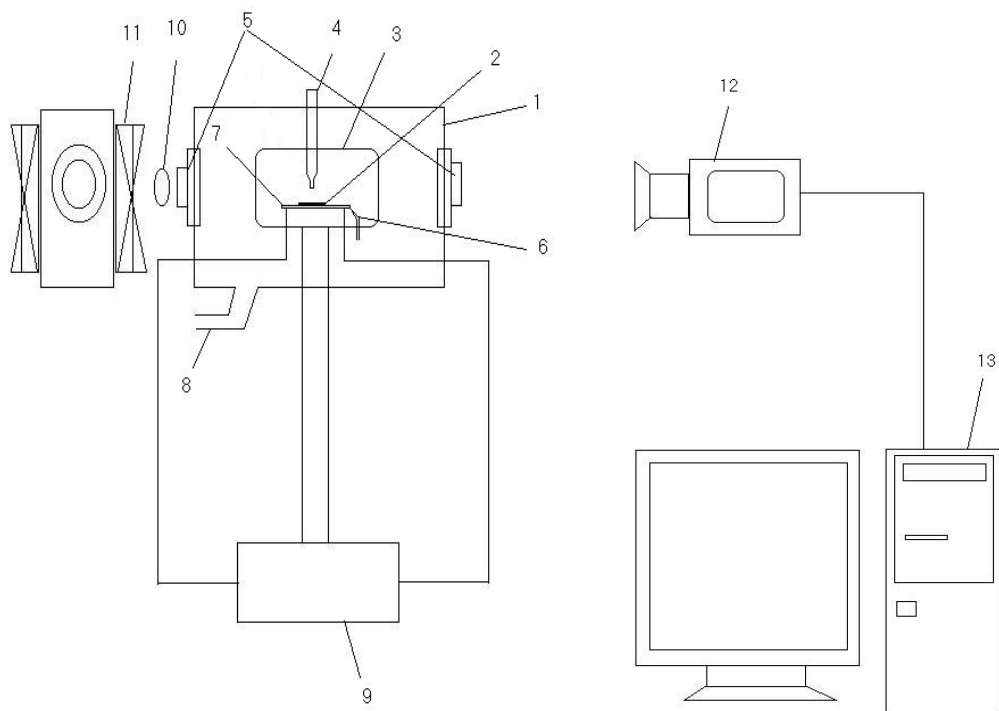


Рисунок 2.10 – Блок схема измерительной установки, для изучения растекания в магнитном поле: 1 - измерительная ячейка, 2 - исследуемая капля металлического

расплава, 3 – печь, 4 – капилляр, 5 – окна для освещения и съемки, 6 – термопара, 7 – токопроводящая подложка, 8 – к вакуумному насосу, 9 – источник питания, 10 – лампа освещения, 11 – электромагнит, 12 – видеокамера, 13 – персональный компьютер

2.6 Изготовление термопар и их классы точности

В проведенных экспериментах по исследованию политерм ПН и плотности, а также угла смачивания нами использовались термопары различного класса точности, как готовые (промышленные) хромель–алюмель термопары (ТХА), так и изготовленные по собственной методике, при непосредственном участии автора и защищенной патентом на изобретение, хромель–копель термопары (ТХК) [151]. Изобретение относится к области термометрии и может быть использовано для изготовления термопар.

Известен способ [152] для изготовления термопар, при котором диффузионной сваркой сваривают встык торцами два прутка из разных металлов или сплавов. Токарным резцом снимают слой соединенных металлов так, чтобы сварной шов был расположен вдоль полученной ленты. Недостаток известного способа заключается в том, что необходимо иметь для изготовления термопары дорогостоящее технологическое оборудование.

Также известен другой способ [153], при котором термопара содержит положительный и отрицательный термоэлектроды, которые при помощи конусообразных переходов переходят в микропровода, соединенные друг с другом в горячий спай. Недостатком данного способа является сложность изготовления.

Наиболее близким по техническому решению является способ [154] изготовления термопар, который включает предварительное скручивание термоэлектродов с образованием точек контакта и пропускание по термоэлектродам импульса тока, который спаивает их в местах контакта. Недостатком данного способа является малая чувствительность термопар. Технический результат – повышение чувствительности термопар и уменьшение инерционности.

Данное [151] техническое решение заключается в том, что перед изготовлением термопар готовят два проводника из разных сплавов диаметром 0,3 мм, осуществляют проковку термоэлектродов, которые сплющивают до толщины 9–10 мкм на месте спая и соединяют в неразъёмное соединение с помощью точечной сварки, сжимая контакты усилием примерно 1 кг/мм² и пропускают ток. Используют два проводника из разных сплавов: первый – хромель, второй – копель.

Предложенный способ изготовления термопар позволяет повысить чувствительность и надежность термопары, а также уменьшить ее инерционность. Высокая чувствительность достигается в результате увеличения площади диффузии, а инерционность уменьшается за счет уменьшения диаметра термоэлектродов в местах контакта. Ввиду того, что сопротивление на месте контакта двух проводников выше, чем сопротивление витка трансформатора, происходит нагрев и оплавление термоэлектродов. Иначе говоря, это оплавление есть диффузия, т. е. возникает термоЭДС. В результате получается термопара в виде полоски. Также с помощью данного способа можно изготовить термопару в виде тончайшей иглы или лепестка.

Неоднородность материалов термоэлектродов, изменения температуры свободных концов, шунтирующее влияние сопротивления межэлектродной изоляции, временные изменения свойств термоэлектродов и т. п. являются основными причинами возникновения погрешностей термоэлектрических преобразователей температуры [157].

Наиболее существенными могут оказаться погрешности обусловленные загрязнением термоэлектродов в зоне градиента температур, примесями из окружающей среды или защитных оболочек, вызванные временным изменением свойств термоэлектродов, изменением процентного соотношения между компонентами термоэлектродов в результате испарения некоторых компонентов и т. д. Классы точности, диапазон измерений и предел допустимых отклонений показаны в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Классы точности некоторых термопар [157]

Класс	Тип термоэлектрического преобразователя	Диапазон измерений, K	Предел допустимых отклонений $\pm \Delta t, K$	Буквенное обозначение
3	ТХК (хромель–копель)	73–173 173–473	$0,015 \cdot T $ 2,5	L
2	ТХК (хромель–копель)	233–573 573–1073	2,5 $0,0075 \cdot T $	L
3	ТХА (хромель–алюмель)	73–106 106–313	$0,015 \cdot T $ 2,5	K
2	ТХА (хромель–алюмель)	233–606 606–1473	2,5 $0,0075 \cdot T $	K
1	ТХА (хромель–алюмель)	233–648 648–1273	1,5 $0,004 \cdot T $	K

Термопары градуируют при нулевой температуре по Цельсию свободных концов. При температуре свободных концов, отличных от нуля, появляются дополнительные погрешности, устранить которые можно путем термостатирования свободных концов. Здесь можно отметить, что термоэлектроды не всегда можно сделать достаточно длинными для термостатирования свободных концов. Термоэлектроды термопар из благородных металлов экономически нецелесообразно делать длинными.

На рисунках 2.11 и 2.12 показаны аппроксимации хромель–копель и хромель–алюмель термопар соответственно. В обоих случаях видна линейная зависимость напряжения от температуры. В таблице 2.2 приведены основные значения термоЭДС стандартных термопар [158].

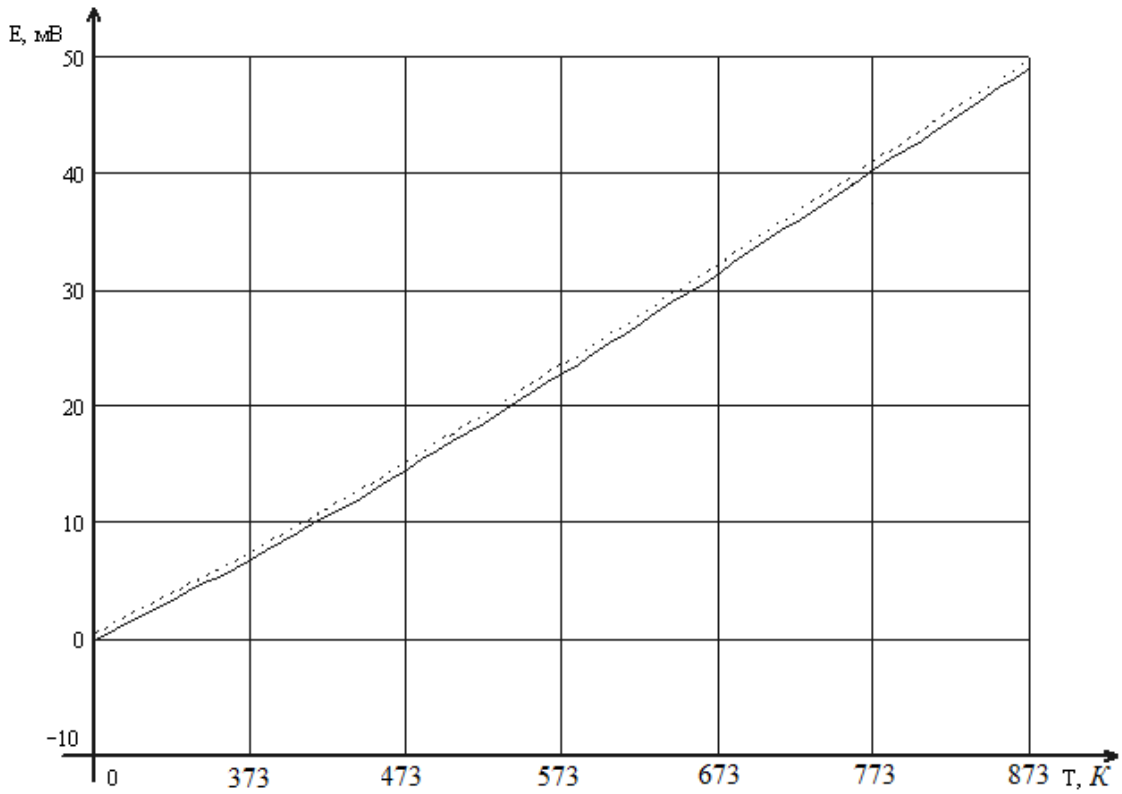


Рисунок 2.11 – Аппроксимирующая зависимость хромель–копель термопар ТХК (L) [157]

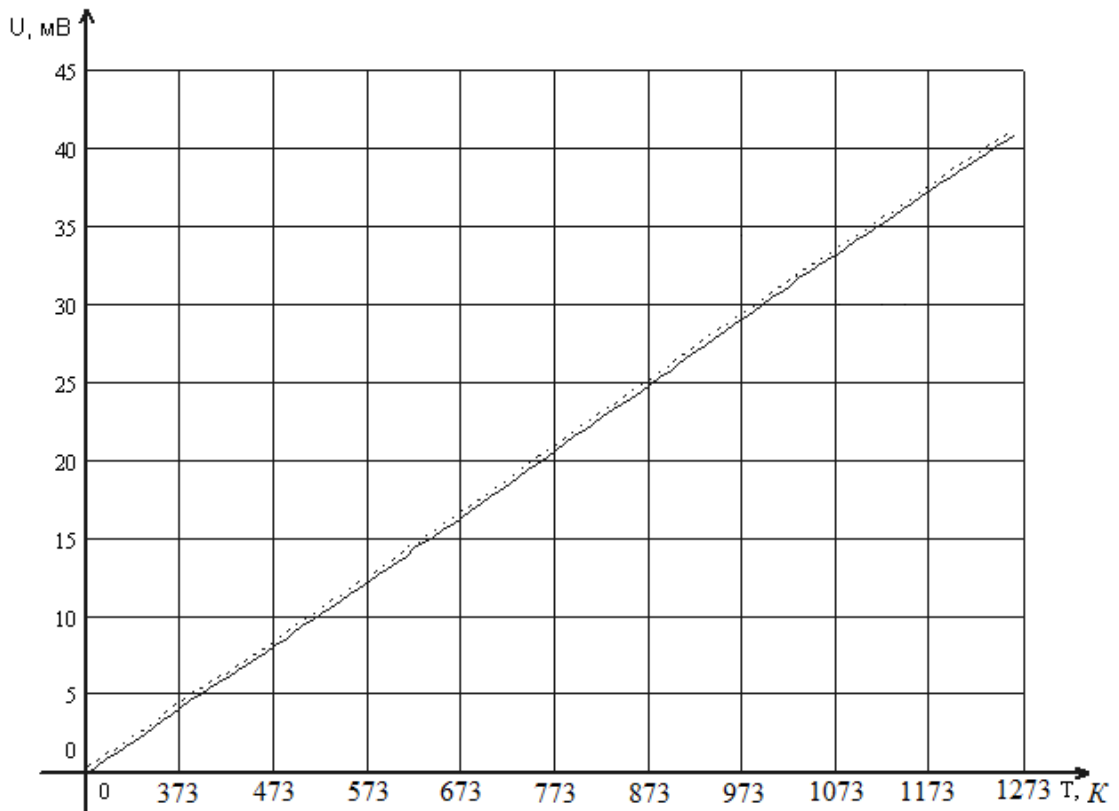


Рисунок 2.12 – Аппроксимирующая зависимость хромель–алюмель термопар ТХК (L) [157]

Таблица 2.2 – Основные значения термоЭДС стандартных термопар [158]

Стандарт	ANSI	ДСТУ IEC	ДСТУ IEC	ДСТУ IEC	ДСТУ IEC	ДСТУ IEC,D	ANSI	ДСТУ IEC
ТП		ТМК	ТМК _H	ТЖК	ТХК _H	ТХК		ТХА
T, K	M	M	T	J	E	L	P	K
73		-6,151	-5,603	-7,890	-8,825	-9,488		-5,891
123		-5,112	-4,648	-6,500	-7,279	-7,831		-4,913
173		-3,718	-3,379	-4,633	-5,237	-5,641		-3,554
223	-1,732	-2,002	-1,819	-2,431	-2,787	-3,004		-1,889
273	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
323	1,951	2,254	2,036	2,585	3,048	3,306	1,575	2,023
373	4,091	4,725	4,279	5,269	6,319	6,861	3,300	4,096
423	6,381		6,704	8,010	9,789	10,624	5,154	6,138
473	8,777		9,288	10,779	13,421	14,561	7,115	8,138
523	11,225		12,013	13,555	17,181	18,643	9,163	10,153
573	13,663		14,862	16,327	21,036	22,843	11,281	12,209
623	16,002		17,819	19,090	24,964	27,135	13,454	14,293
673	18,181		20,872	21,848	28,946	31,491	15,667	16,397
723	20,399			24,610	32,965	35,888	17,905	18,516
773	22,703			27,393	37,005	40,300	20,158	20,644
823	25,095			30,216	41,053	44,710	22,414	22,776
873	27,574			33,102	45,093	49,107	24,663	24,905
923	30,135			36,071	49,116	53,485	26,895	27,025
973	32,769			39,132	53,112	57,841	29,101	29,129
1 023	35,470			42,281	57,080	62,169	31,272	31,213
1 073	38,228			45,494	61,017	66,442	33,406	33,275
1 123	41,036			48,715	64,922		35,502	35,313
1 173	43,884			51,877	68,787		37,556	37,326
1 223	46,768			54,956	72,603		39,565	39,314
1 273	49,680			57,953	76,373		41,529	41,276
1 323	52,617			60,890			43,443	43,211
1 373	55,574			63,792			45,308	45,119
1 423	58,549			66,679			47,123	46,995
1 473	61,537			69,553			48,887	48,838
1 523	64,530						50,599	50,644
1 573	67,523						52,258	52,410
1 623	70,511						53,863	54,138
1 673	73,503							

Выводы ко второй главе

1. Показаны преимущества и недостатки метода лежащей капли для измерения поверхностного натяжения и плотности жидких сплавов.
2. Описана блок-схема экспериментальной установки, позволяющей проводить высокотемпературные исследования политепм плотности и ПН жидкометаллических систем как в атмосфере инертных газов, так и в вакууме.
3. Рассмотрен программный комплекс, позволяющий оценивать плотность и ПН в широком интервале температур и давлений.
4. Описан способ изготовления термопар, защищенный патентом на изобретение. Предложенный способ позволяет повысить чувствительность и надежность термопар, а также уменьшить их инерционность.

При помощи описанного автоматизированного комплекса для определения теплофизических величин получено большинство оригинальных результатов настоящего исследования.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ВЛИЯНИЯ МАЛЫХ ПРИМЕСЕЙ НА ПЛОТНОСТЬ И ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ СВИНЦА И СМАЧИВАНИЕ РАСПЛАВАМИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

3.1 Плотность и поверхностное натяжение свинца с малыми добавками висмута, серебра и никеля

Поверхностное натяжение бинарных сплавов на основе свинца изучалось в следующих работах [1, 4, 18, 57, 125], однако влияние малых примесей таких элементов как Bi, Ni, Ag на плотность и ПН изучено недостаточно. Вместе с тем, подобные данные необходимы для разработки новых припоев, теплоносителей для высокоэнергетических установок, систем металлизации. При работе со свинцовыми системами возникают затруднения, связанные с образованием оксидов, которые начинают разрушаться только при температуре 773–873 К [102]. В связи с этим известные данные по ПН расплавов на основе свинца часто отличаются.

В работе [126] нами исследовались политермы поверхностного натяжения жидких сплавов Pb–0,1 ат. % Bi; Pb–0,5 ат. % Bi; Pb–1,0 ат. %, Pb–0,01 ат. % Ni; Pb–0,05 ат. % Ni; Pb–0,10 ат. % и Pb–0,01 мас. % Ag; Pb–0,05 мас. % Ag; Pb–0,10 мас. % Ag. Расплавы данных систем получали сплавлением исходных чистых навесок свинца марки С0000 (99,9999 мас.%), висмута марки Bi00 (99,98 мас.%), серебра марки Sp99,99 (99,99 мас.%) и порошкового никеля технической чистоты в кварцевых ампулах.

Концентрации расплавов Pb–Ni выбирались ниже предела растворимости, так как никель в твердом состоянии малорастворим в свинце (пределы растворимости 0,68 ат.% Ni при 600 К) [127, 160].

В процессе плавки расплав подвергался интенсивному перемешиванию. Затем закристаллизовывался, получившийся слиток извлекался из ампулы, и из него брались навески для исследования ПН. Измерения ПН проводили методом большой (лежащей) капли в вакууме 10^{-2} Па с использованием графитовой подложки [108]. В чашечку из графита с целью устранения оксидов капля расплава подавалась через кварцевый капилляр. Перед началом измерений в камеру запускался гелий и затем вновь производилась откачка до 10^{-2} Па. Сплавы выдерживались при заданной температуре 1 час. На рисунках 3.1–3.3 показаны политермы ПН расплавов систем Pb–Bi, Pb–Ag и Pb–Ni.

Из рисунка 3.1 видно, что ПН свинца с добавками висмута понижается с увеличением температуры, зависимости $\sigma(T)$ близки к линейным. Подобные закономерности для системы Pb–Bi наблюдались в работах [4, 53]. С повышением температуры политермы расплавов с разными концентрациями «сходятся».

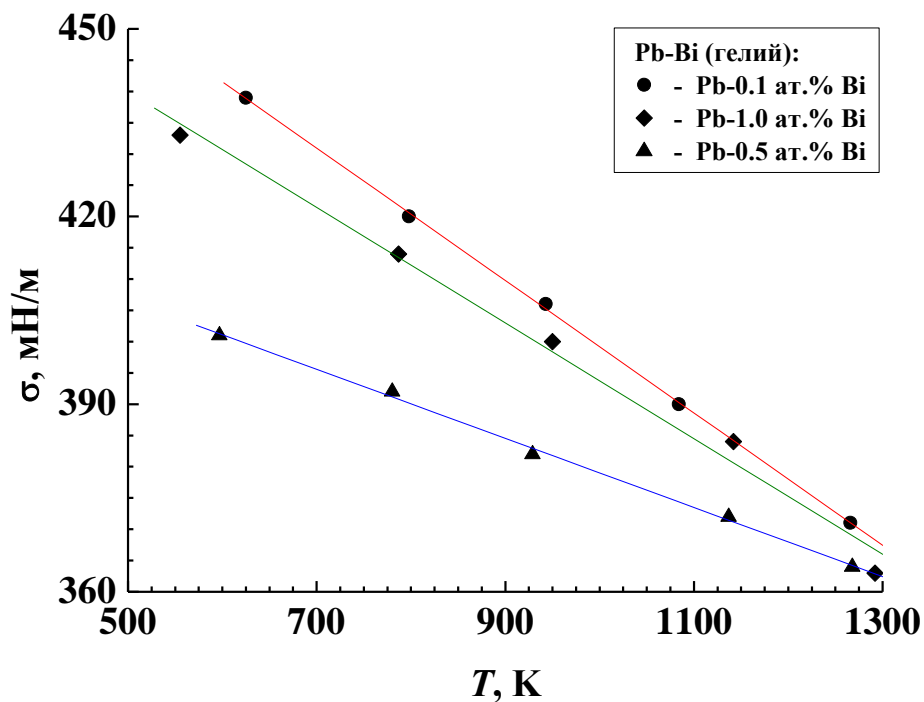


Рисунок 3.1 – Политермы ПН расплавов системы свинец–висмут

$$(\sigma_{\text{Pb}} = 470 \text{ мН/м}, \sigma_{\text{Bi}} = 358 \text{ мН/м})$$

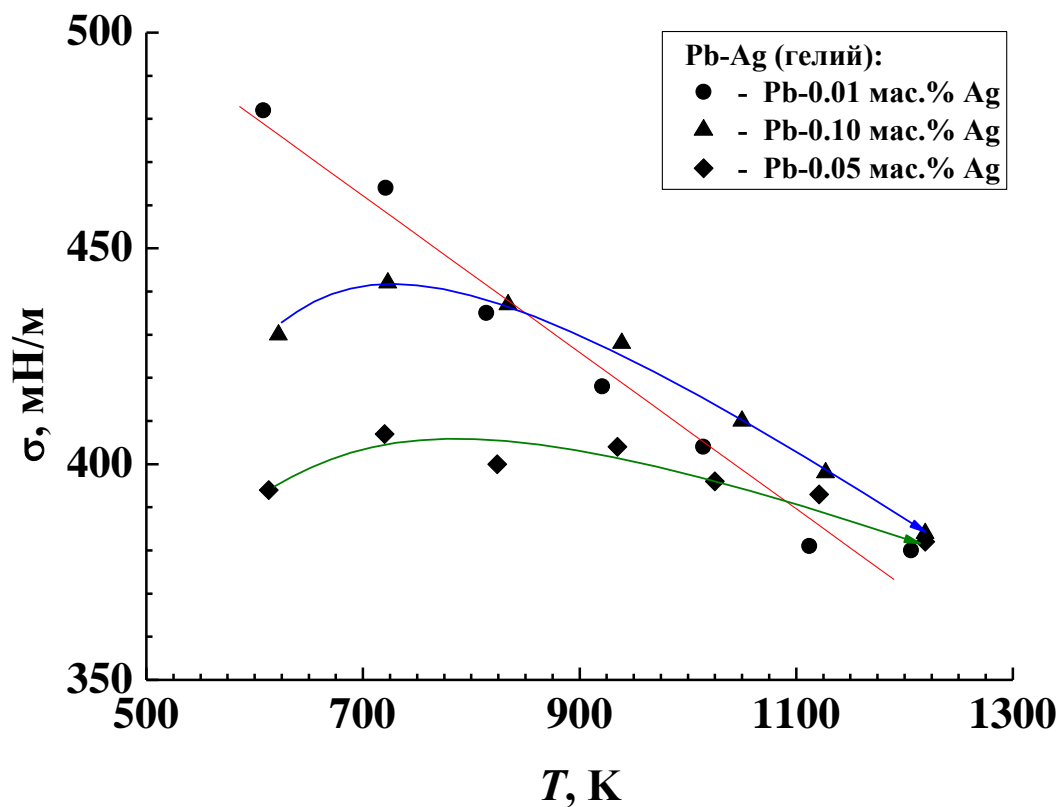


Рисунок 3.2 – Политермы ПН расплавов системы свинец–серебро
 $(\sigma_{\text{Pb}} = 470 \text{ мН/м}, \sigma_{\text{Ag}} = 910 \text{ мН/м})$

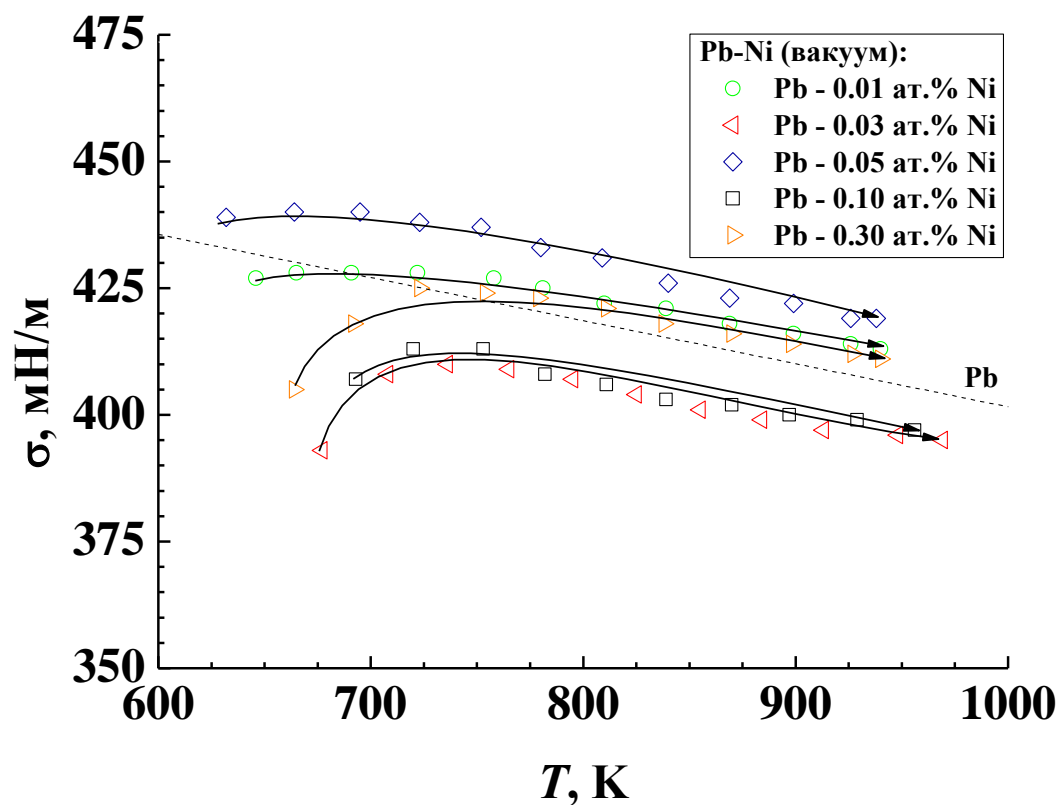


Рисунок 3.3 – Политермы ПН расплавов системы свинец–никель
 $(\sigma_{\text{Pb}} = 470 \text{ мН/м}, \sigma_{\text{Ni}} = 1770 \text{ мН/м})$

Данные температурных зависимостей ПН для системы Pb–Bi в области малых добавок висмута были обработаны методом наименьших квадратов. Коэффициенты аппроксимирующего полинома приводятся в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Коэффициенты A и B в уравнении $\sigma = A - B T$ для ПН в системе Pb–Bi в области малых концентраций висмута

Расплав	A , мН/м	B , мН/(м×К)
0,1 ат.% Bi	505,1	0,106
0,5 ат.% Bi	434,2	0,055
1,0 ат.% Bi	486,1	0,092

Из рисунка 3.2 видно, что политерма ПН расплава Pb–0,01мас.% Ag близка к линейной, на политермах ПН расплавов Pb–0,05мас.% Ag и Pb–0,1 мас.% Ag наблюдается нелинейность.

Одной из причин этому является то, что серебро – инактивная добавка к свинцу ($\sigma_{Ag} > \sigma_{Pb}$).

Из распределения Лэнгмюра-Маклина: $\frac{x^{\omega}}{1-x^{\omega}} = \frac{x_0}{1-x_0} \exp\left\{-\frac{Q}{kT}\right\}$ (Q – энергия взаимодействия примеси с поверхностью), для малых концентраций примеси $x \ll 1$, $x^{\omega} \ll 1$, вытекает распределение Больцмана: $\frac{x^{\omega}}{x_0} = \exp\left\{-\frac{Q}{kT}\right\}$. Так как для инактивных примесей $Q > 0$, при повышении температуры показатель в экспоненте будет уменьшаться и, следовательно, концентрация инактивных примесей будет увеличиваться (см. рисунок 3.4), что будет приводить к росту ПН. Но, с другой стороны, при повышении температуры ПН должно понижаться. Эти два конкурирующих процесса и приводят к появлению нелинейной зависимости ПН.

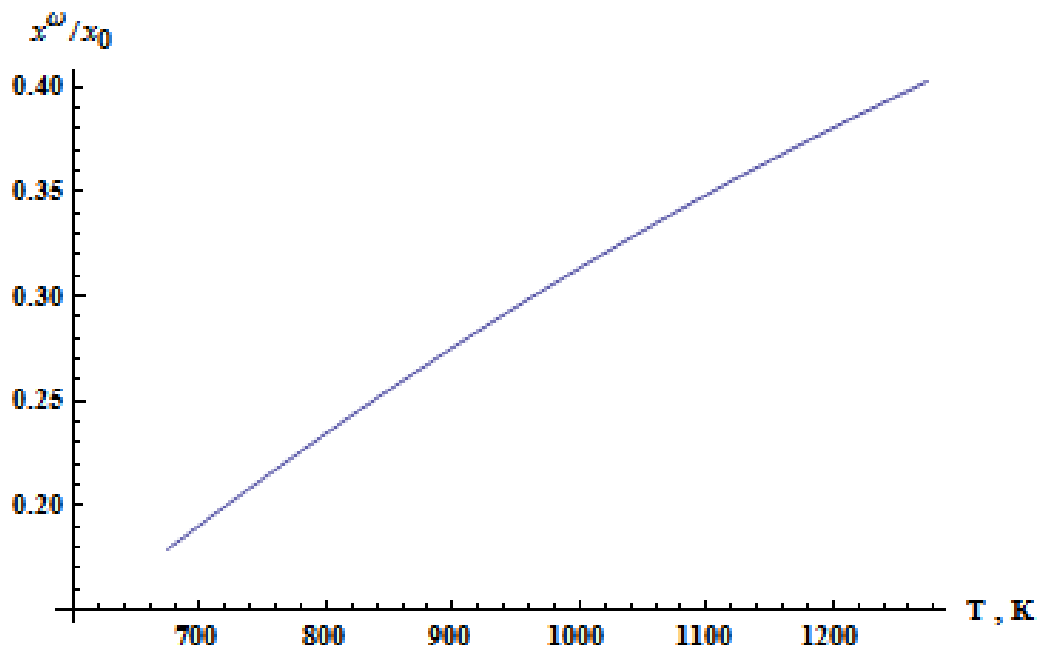


Рисунок 3.4 – Температурная зависимость поверхностной относительной концентрации инактивной добавки в расплавах на основе свинца (теплота адсорбции в расчете на атом принята равной $Q = 0,1\text{эВ}$)

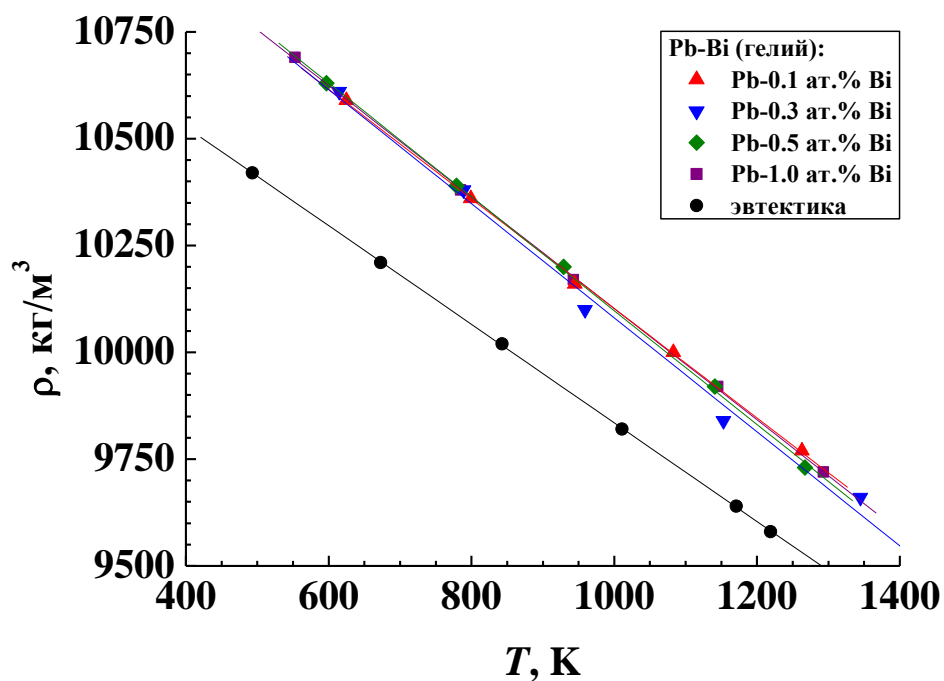


Рисунок 3.5 – Политермы плотности расплавов системы свинец–висмут

На рисунках 3.5 – 3.7 представлены политермы плотности расплавов систем свинец–висмут, свинец–серебро и свинец–никель.

Из рисунка 3.5 видим, что политермы плотности линейны с отрицательным угловым коэффициентом. Для сравнения здесь отложены данные по политермам плотности эвтектики системы свинец–висмут.

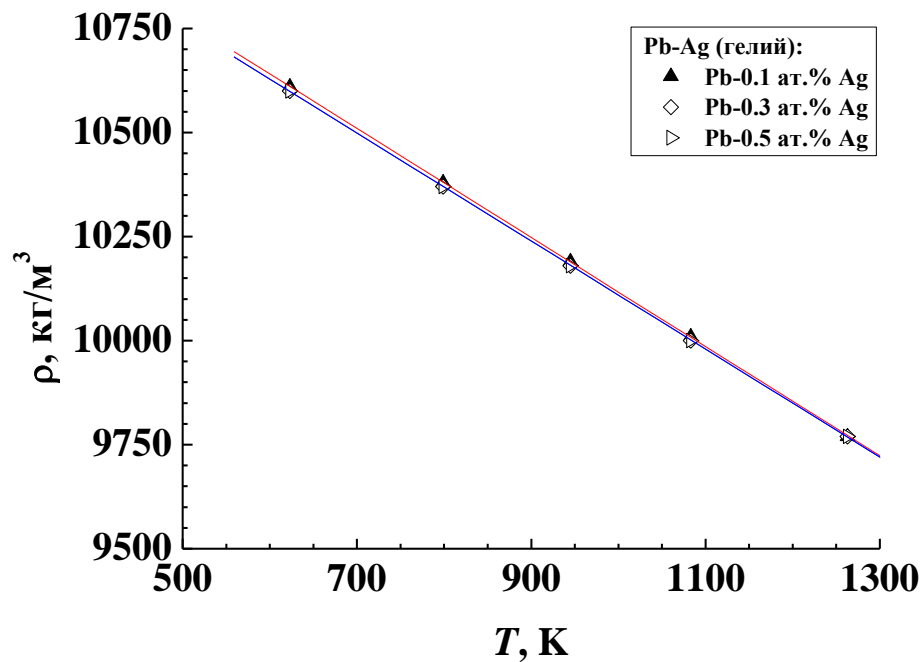


Рисунок 3.6 – Политермы плотности расплавов системы свинец–серебро

На рисунке 3.6 приводятся политермы плотности расплавов Pb–Ag. Так как концентрация серебра мала, то политермы плотности практически «сливаются» и линейны аналогично системе Pb–Bi.

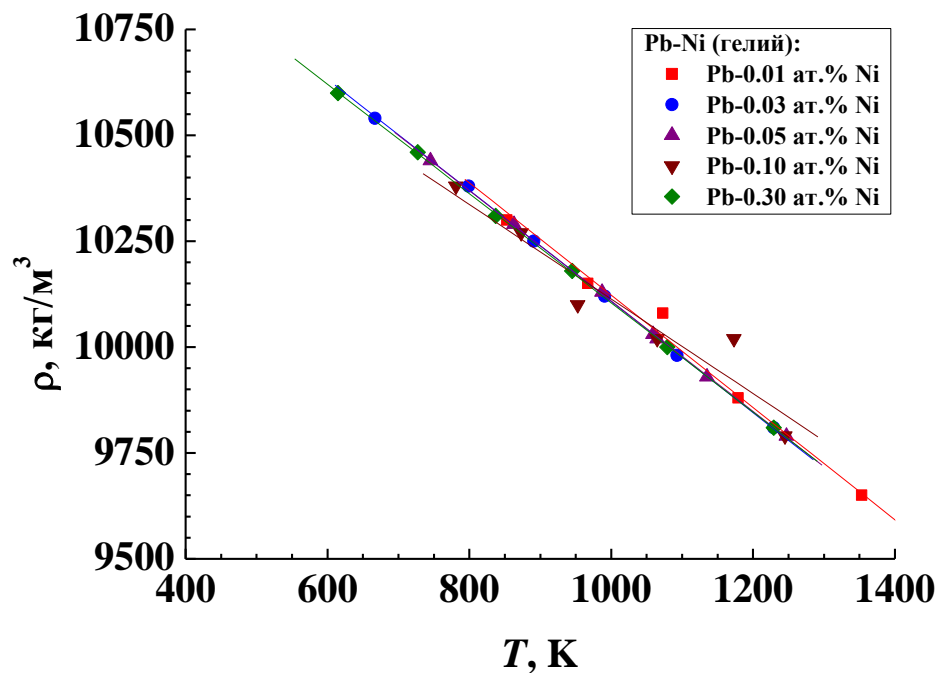


Рисунок 3.7 – Политермы плотности расплавов системы свинец–никель

Политермы плотности системы Pb–Ni (рисунок 3.7) близки к линейным, а политермы ПН нелинейны (рисунок 3.3), так как никель является инактивной добавкой к свинцу ($\sigma_{Ni} > \sigma_{Pb}$). При температурах менее 700 К ПН большинства сплавов ниже ПН свинца. Это объясняется наличием эвтектики в системе свинец–никель в области изученных концентраций.

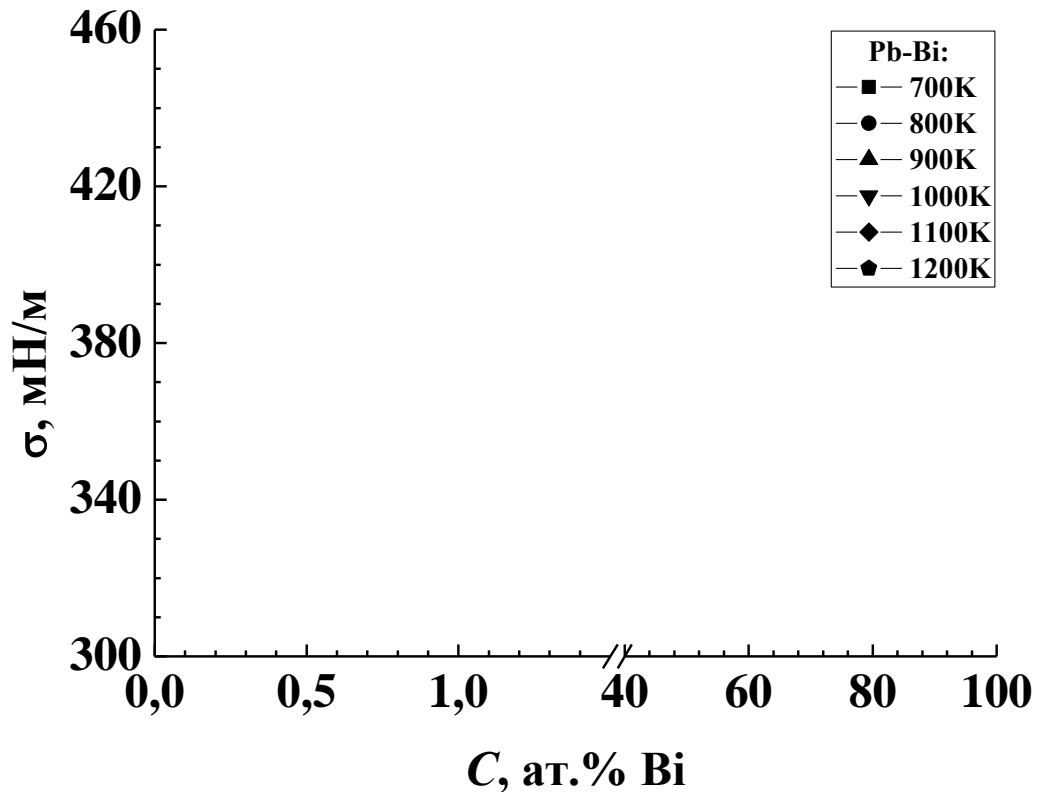


Рисунок 3.8 – Изотермы ПН расплавов свинец–висмут

На рисунке 3.8 приводятся изотермы ПН расплавов Pb–Bi, из которого видно, что в области концентрации 0,5 ат. % Bi в свинце наблюдается минимум ПН.

На рисунке 3.9 показана диаграмма состояния системы Pb–Bi, видно, что в области малых концентраций Bi в Pb никаких особенностей на диаграмме состояния нет. Ход изотерм Pb–Bi можно объяснить видимо процессами самоорганизации на поверхности расплава. Подобное поведение обнаружено в работе [131].

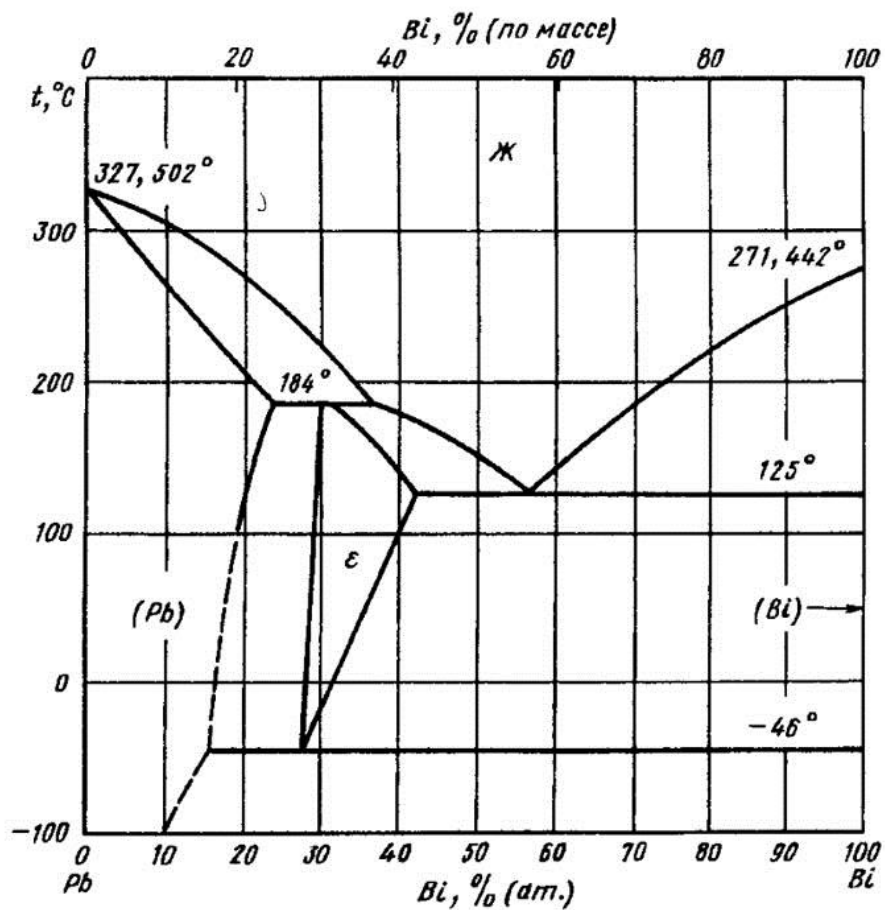


Рисунок 3.9 – Диаграмма состояния системы висмут–свинец

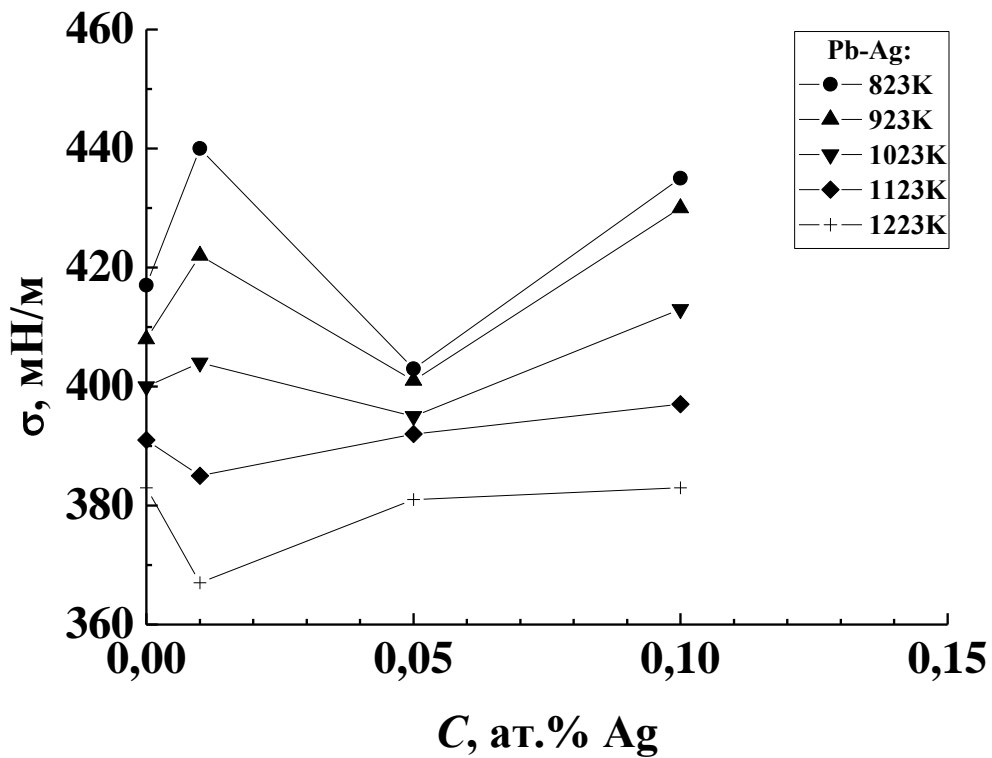


Рисунок 3.10 – Изотермы ПН расплавов свинец–серебро

На рисунке 3.10 приводятся изотермы ПН расплавов Pb–Ag, видно, что значения ПН «осциллируют» с увеличением концентрации Ag. Последнее объясняется процессами упорядочения–разупорядочения в системе свинец–серебро.

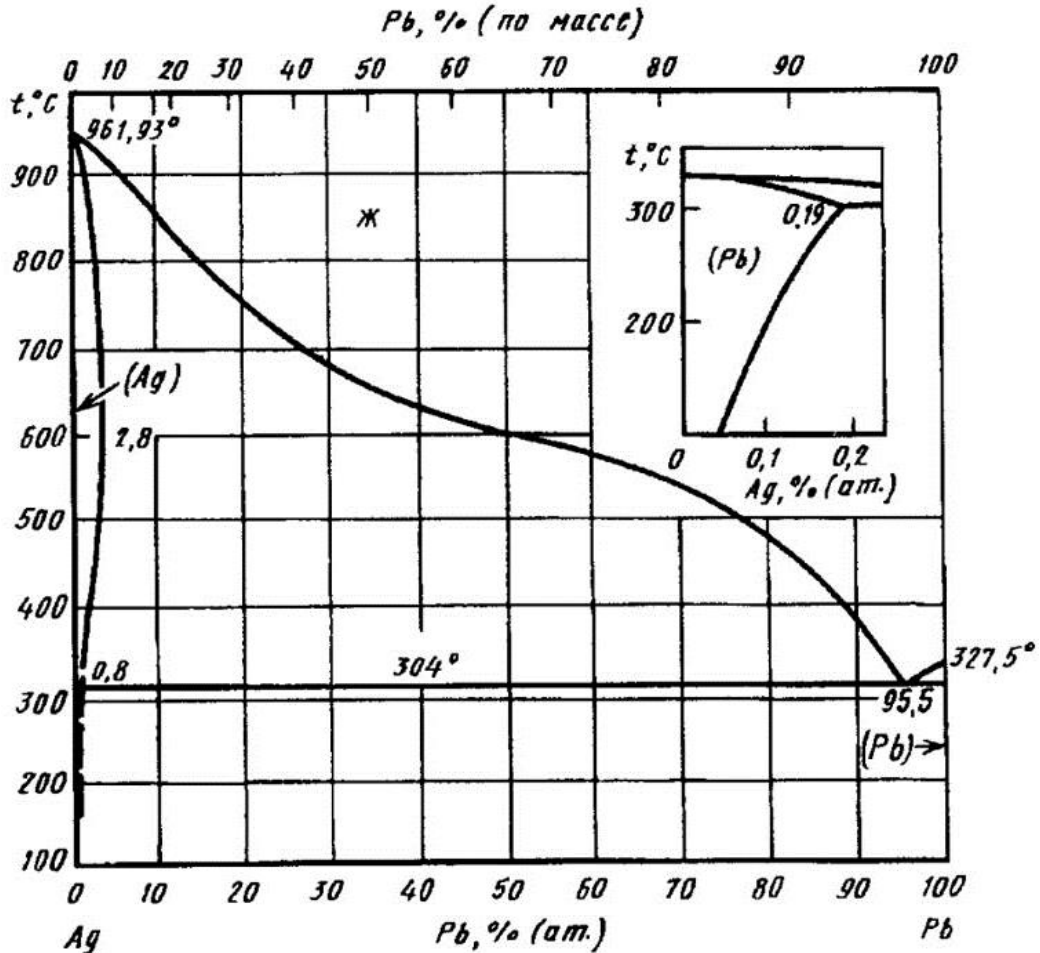


Рисунок 3.11 – Диаграмма состояния системы свинец–серебро

На рисунке 3.11 показана диаграмма состояния системы Pb–Ag. В области малых концентраций Ag в свинце наблюдается эвтектика при 95,5 ат.% Pb. Видимо минимум наблюдаемый на изотерме ПН связан с влиянием эвтектики на ход изотермы ПН [126].

Изотермы ПН расплавов Pb–Ni приводятся на рисунке 3.12, видно, что добавки Ni снижают ПН Pb–Ni, несмотря на то, что $\sigma_{\text{Ni}} > \sigma_{\text{Pb}}$. Это объясняется тем, что в области малых добавок Ni имеется эвтектика (см. рисунок 3.13), поэтому у сплавов околоэвтектического состава температура плавления и ПН ниже чем у свинца.

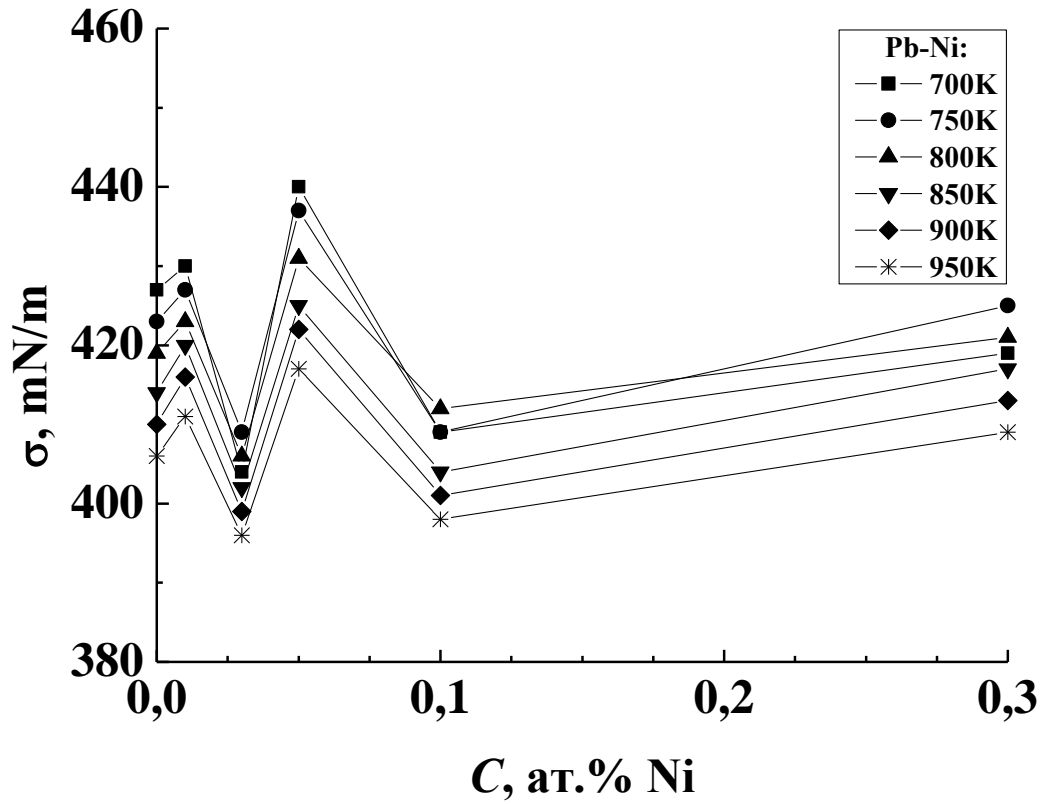


Рисунок 3.12 – Изотермы ПН расплавов свинец–никель

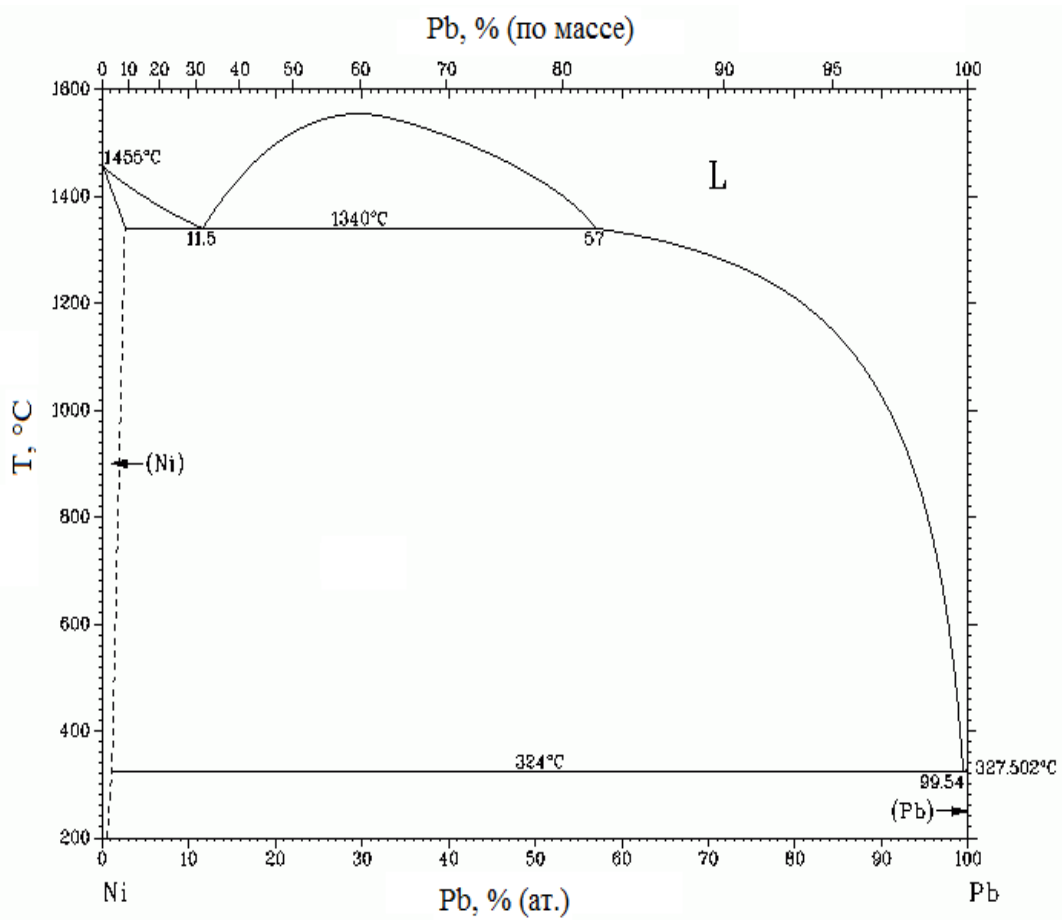


Рисунок 3.13 – Диаграмма состояния системы никель–свинец

Зависимости $\sigma(T)$ свинца с добавками Ag и Ni нелинейны (см. рисунки 3.2–3.3), куполообразны.

Из адсорбционного уравнения Гиббса:

$$d\sigma + s^{\omega}dT + \sum_i \Gamma_i d\mu_i = 0 \quad (3.1)$$

следует, что ПН зависит как от температуры, так и от концентрации второго компонента. В уравнении (3.1) Γ_i , μ_i – адсорбция и химический потенциал i -го компонента, s^{ω} – избыточная удельная поверхностная энтропия (энтропия образования единицы поверхности).

В чистых металлах тангенс угла наклона зависимости $\sigma(T)$ равен избыточной удельной энтропии образования единицы поверхности $s^{\omega} = -d\sigma / dT$. Так как $d\sigma / dT < 0$, то $s^{\omega} > 0$, т. е. образование поверхности сопровождается ростом энтропии.

Температурные зависимости $\sigma(T)$ в системе Pb–Bi (в которой $\sigma(\text{Bi}) < \sigma(\text{Pb})$) можно трактовать следующим образом. При сравнительно низких температурах атомы поверхностно активного Bi обогащают поверхность, что приводит к снижению ПН. С увеличением температуры Bi десорбируется с поверхности, во всех трех расплавах на поверхности остаются в основном из атомов Pb, что и приводит к схождению политерм при высоких температурах. В расплавах Pb–Ni, Pb–Ag инактивными являются Ni и Ag (примеси с более высокими значениями ПН). Поверхностная концентрация инактивных примесей увеличивалась с повышением температуры, что приводит к росту ПН. В то же время рост температуры должен приводить к снижению ПН. Конкуренцией этих двух процессов можно объяснить нелинейную температурную зависимость ПН в рассматриваемых системах. На концентрационных зависимостях ПН рассмотренных систем наблюдаются минимумы. В работе [129] также наблюдаются подобные особенности, например, в системе Sn–Pb, и объясняются возможностью возникновения процессов упорядочения в поверхностном слое, по мере увеличения концентрации второго компонента в расплаве [131], т. е. уменьшением поверхностной энтропии s^{ω} . Это связано вероятнее всего

образованием упорядоченных группировок на поверхности расплавов при $T < 900$ К (наличие оксида свинца). Увеличение температуры приводит к «разрушению» упорядоченных групп и возрастанию поверхностной энтропии. В рамках сеточной модели поверхностного слоя жидких металлов возможно количественное описание подобных явлений [132].

3.2 Политермы плотности и поверхностного натяжения расплавов системы свинец–кальций

В работах по поверхностным свойствам расплавов [1, 8] не достаточно внимания уделено изучению влиянию малых добавок щелочных и щелочноземельных элементов на ПН свинца. В представленной работе [137] предпринимается попытка исследования политермы поверхностного натяжения расплава системы свинец–кальций.

Измерения поверхностного натяжения проводились методом лежащей капли в гелиевой атмосфере. Определение параметров капли производилось с применением автоматизированного программного комплекса для определения теплофизических свойств веществ [121].

Сплавы свинец–кальций готовились в ФТИНТ им. Б. И. Веркина НАН Украины (г. Харьков) и хранились в силиконовом масле. Перед началом эксперимента воздух в установке откачивался в течение 40 минут до давления 0,01 Па, и установка дважды «промывалась» гелием. Далее капля расплава подавалась в чашечку из графита через воронку с изогнутым капилляром. При заданной температуре капля выдерживалась в течении 5 минут. Интервал между соседними съемками составлял 2 минуты.

Для выяснения степени взаимодействия капли с веществом подложки был произведен опыт по смачиванию графита чистым свинцом, результаты которого приведены на рисунке 3.14.

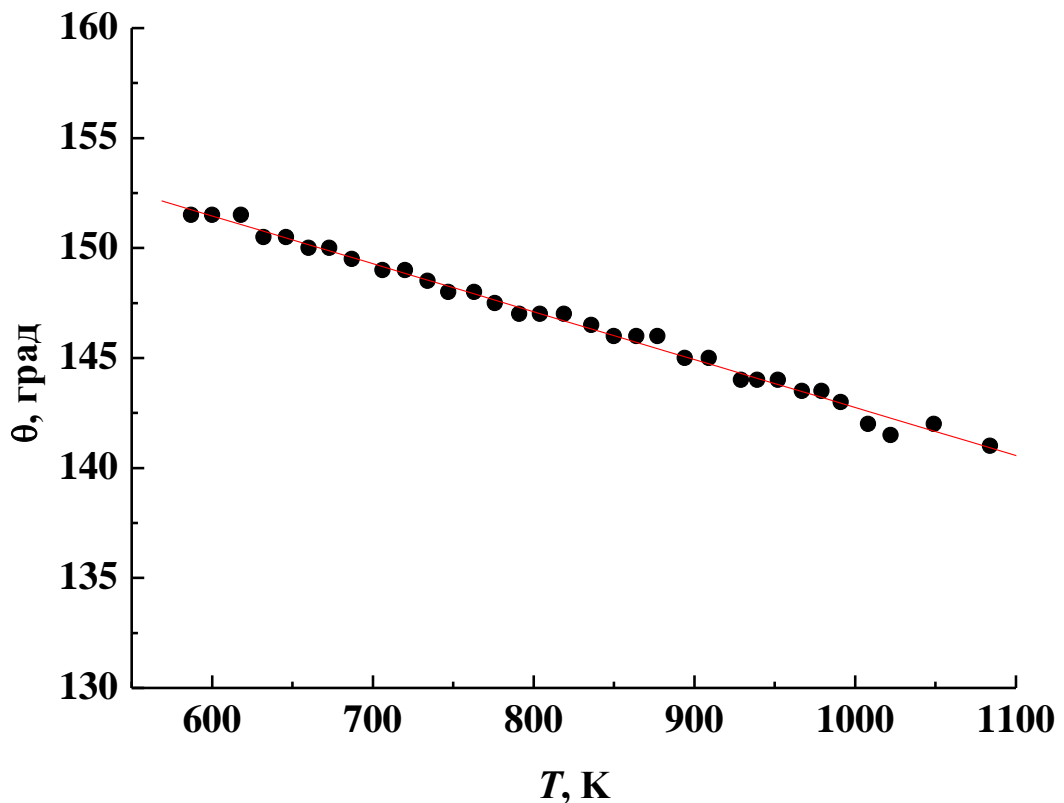


Рисунок 3.14 – Политерма угла смачивания графита свинцом

На рисунке 3.14 видно, что с увеличением температуры значение угла смачивания графита свинцом линейно понижается и функциональная зависимость $\theta(T)$ имеет вид $\theta = 165 - 0,022 T$. Во всем исследованном интервале температур $\theta > 140^\circ$, что означает отсутствие наблюдаемого межфазного взаимодействия между свинцом и графитом.

Система Pb–Ca относится к малоизученным (см. диаграмму состояния системы свинец–кальций, рисунок 3.15). Высокое парциальное давление кальция над жидкими сплавами Pb–Ca затрудняет изучение поверхностных свойств.

Значения плотности изученных сплавов Pb–Ca описываются линейной зависимостью, см. рисунок 3.16, а коэффициенты уравнений $\rho = P - Q T$ приведены в таблице 3.2.

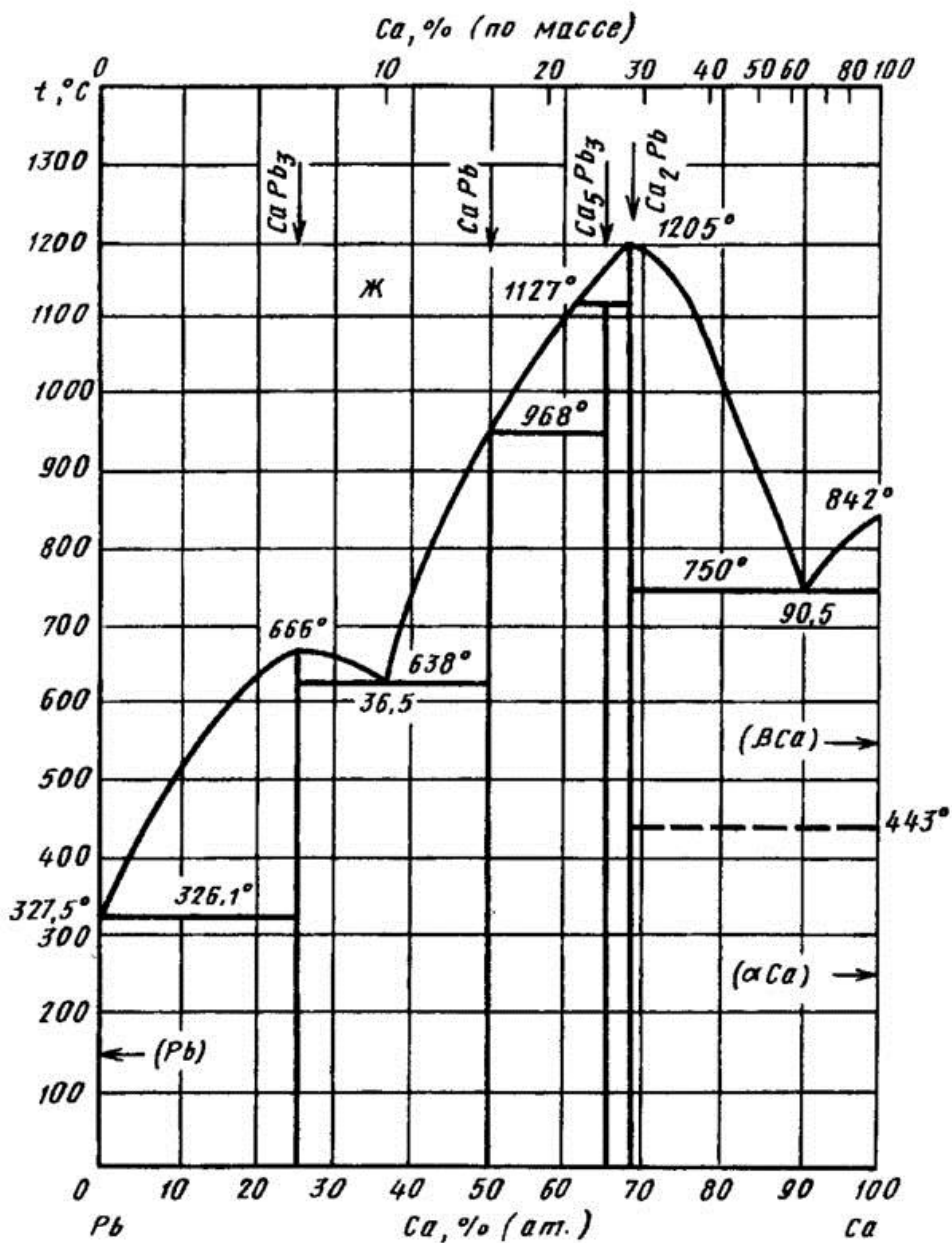


Рисунок 3.15 – Диаграмма состояния системы свинец–кальций

Таблица 3.2 – Коэффициенты уравнений $\rho = P - Q T$ в системе Pb–Ca

Расплав	P , кг/м ³	Q , кг/(м ³ ×К)
Pb	11 400	1,24
Pb-Ca (0,01 мас.%)	11 389	1,24
Pb-Ca (0,019 мас.%)	11 370	1,22
Pb-Ca (0,19 мас.%)	11 332	1,21

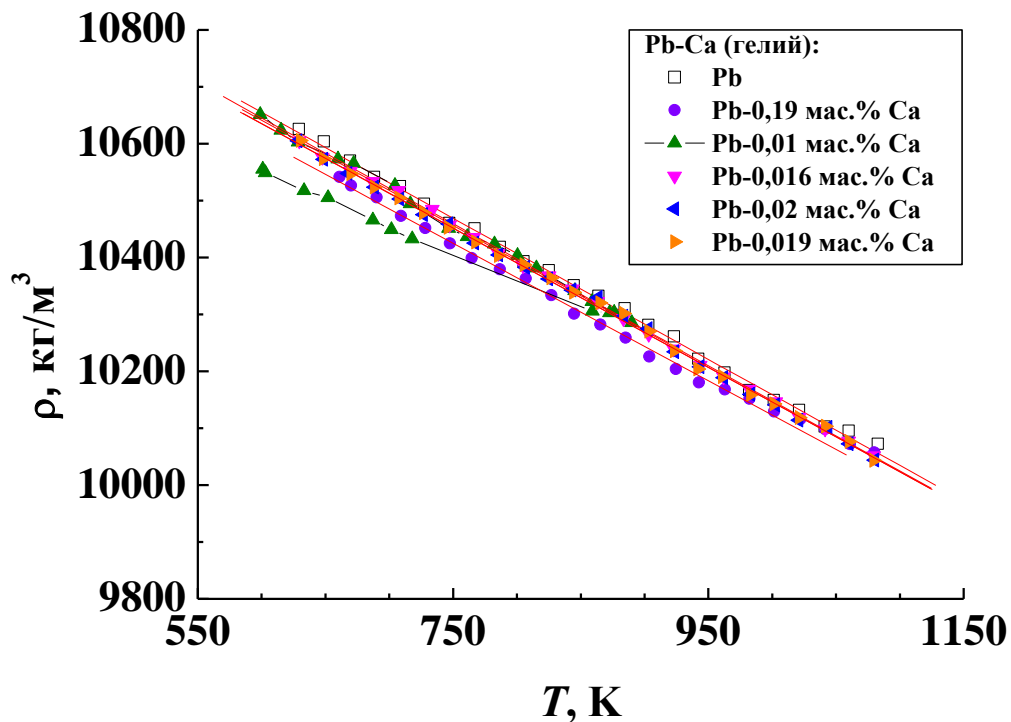


Рисунок 3.16 – Политермы плотности расплавов системы свинец–кальций

На рисунках 3.17, 3.18 представлены результаты измерений ПН сплавов системы Pb–Ca. Температурный коэффициент ПН для чистого свинца $d\sigma/dT < 0$. Малые добавки кальция к свинцу (рисунок 3.17) приводят к изменению знака температурного коэффициента ПН: $d\sigma/dT > 0$. Различный ход политерм ПН можно объяснить наличием температурной буферности [20] на основе уравнения С. И. Попеля и В. В. Павлова [1]:

$$\frac{d\sigma}{dT} = \frac{1}{\omega} \sum_{i=1}^k x_i^{\omega} \bar{\omega}_i \frac{d\bar{\sigma}_i}{dT} - \frac{1}{\omega} \sum_{i=1}^k x_i^{\omega} (\sigma - \bar{\sigma}_i) \frac{d\bar{\omega}_i}{dT} + \frac{1}{T\omega} \sum_{i=1}^k x_i^{\omega} \bar{\omega}_i (\sigma - \bar{\sigma}_i), \quad (3.2)$$

где $\bar{\sigma}_i$ – работа выхода моля i -го компонента из объема раствора на поверхность, σ – поверхностное натяжение, T – температура, x_i^{ω} – концентрация i -го компонента в поверхностной области, $\bar{\omega}_i$ – парциальные поверхности

($\omega = \sum_{i=1}^k x_i^{\omega} \bar{\omega}_i$), k – число компонентов системы.

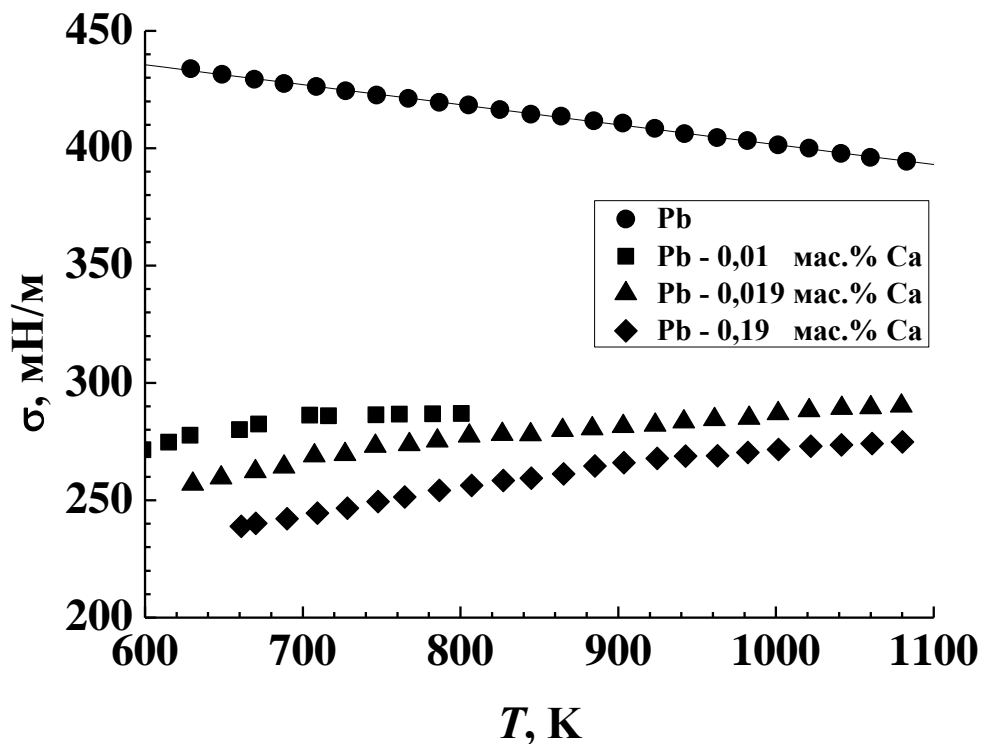


Рисунок 3.17 – Политермы ПН в системе свинец–кальций

$$(\sigma_{\text{Pb}} = 470 \text{ мН/м}, \sigma_{\text{Ca}} = 337 \text{ мН/м})$$

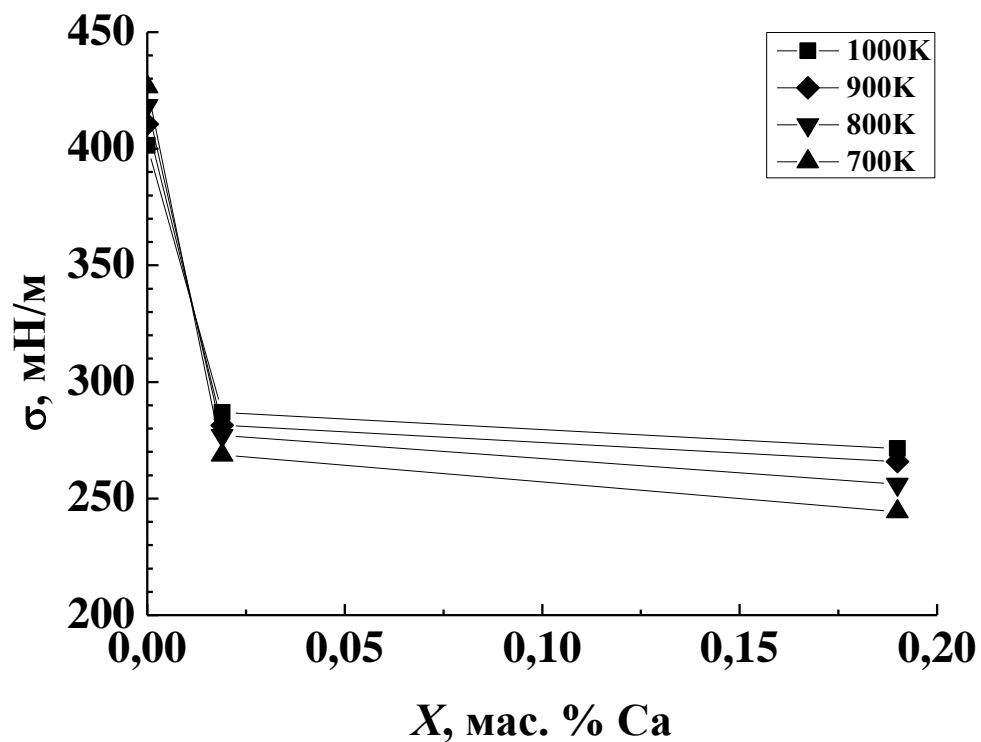


Рисунок 3.18 – Изотермы ПН расплавов свинец–кальций

ПН расплавов системы свинец–кальций ранее изучалось методом максимального давления в газовом пузырьке в работе [138]. Однако, политермы ПН в системе Pb–Ca в [138] отсутствуют. Для изотерм в интервале концентраций $0 < X < 1,4$ ат.% Ca при температуре $T = 698$ К уравнения $\sigma = 440 - 80 \ln(1 + 0,65X) + 6X$ соответствует уравнению В. К. Семенченко, полученному в рамках молекулярно-термодинамических представлений [27]: $\sigma = \sigma_0 - A \ln(1 + BX) + DX$. Анализ приведенных двух выражений для ПН сплавов системы Pb–Ca показывает, что коэффициенты σ_0 и A зависят только от температуры, а коэффициенты B и D – от температуры и концентрации добавки.

Рекомендуемое значение температурного коэффициента поверхностного натяжения для свинца чистотой 99,999 мас.% приводится в работе [1] и равно $-0,085$ мН/(м×К). Условия проведения эксперимента, наиболее близкие к нашим, были осуществлены в [134, 135]. С использованием графитовых подложек в атмосфере гелия получено значение $d\sigma/dT = -0,085$ мН/(м×К) [134], для интервала температур 823-1273 К $d\sigma/dT = -0,11$ мН/(м×К) [135].

3.3 Политермы плотности и поверхностного натяжения свинца, висмута и свинец–висмутовой эвтектики

В настоящей работе [130] изучаются ПН и плотность эвтектики Pb–Bi с применением более совершенной методики измерений с использованием современных информационных технологий.

Сплавы системы свинец–висмут готовились на основе высокочистых свинца (марки С0000, чистота 99,9999%) и висмута (марки Bi00, чистота 99,98 мас.%). Свинец–висмутовая эвтектика была предоставлена объединенным

институтом высоких температур (ОИВТ) РАН (г. Москва).

Химический состав исследуемого эвтектического сплава составлял Bi–55,4 мас. % и Pb–44,6 мас. %, с максимальным содержанием примеси остальных элементов не более 0,0004 %.

Измерения ПН и плотности проводились на высокотемпературной установке с использованием метода большой лежащей капли. Расплав помещался в графитовую чашечку с использованием капиллярной очистки и выдерживался в течение 40 минут при давлении 0,01 Па. Затем в камеру запускался гелий и производилось фотосъемка капли при помощи цифровой камеры. Каплю выдерживали при заданной температуре 5–8 минут, с интервалом последовательных съемок 10–15 минут.

Полученные изображения капли обрабатывались с применением автоматизированного программного комплекса, позволяющего значительно повысить производительность труда и снизить погрешности оценки.

На рисунках 3.19, 3.20 представлены результаты обмера фотографий. Видно, что с увеличением температуры плотность и ПН убывают.

Уравнения линейной аппроксимации поверхностного натяжения и плотности жидких свинца, свинец–висмутовой эвтектики и висмута, а также рекомендуемые выражения [136] приводятся в таблице 3.3. Очевидно хорошее согласие полученных результатов и литературных данных.

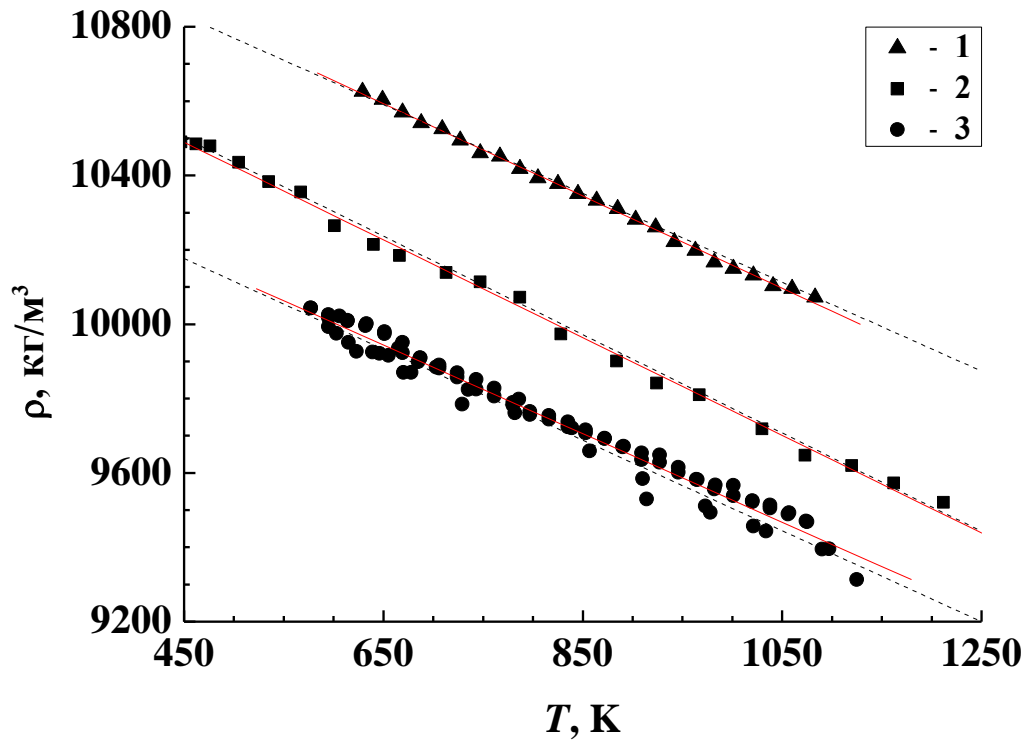


Рисунок 3.19 – Политермы плотности жидких сплавов системы Pb–Bi:

1 – Pb, 2 – $(\text{Pb-Bi})_{\text{ЭВТ}}$, 3 – Bi. Пунктир – данные [54]

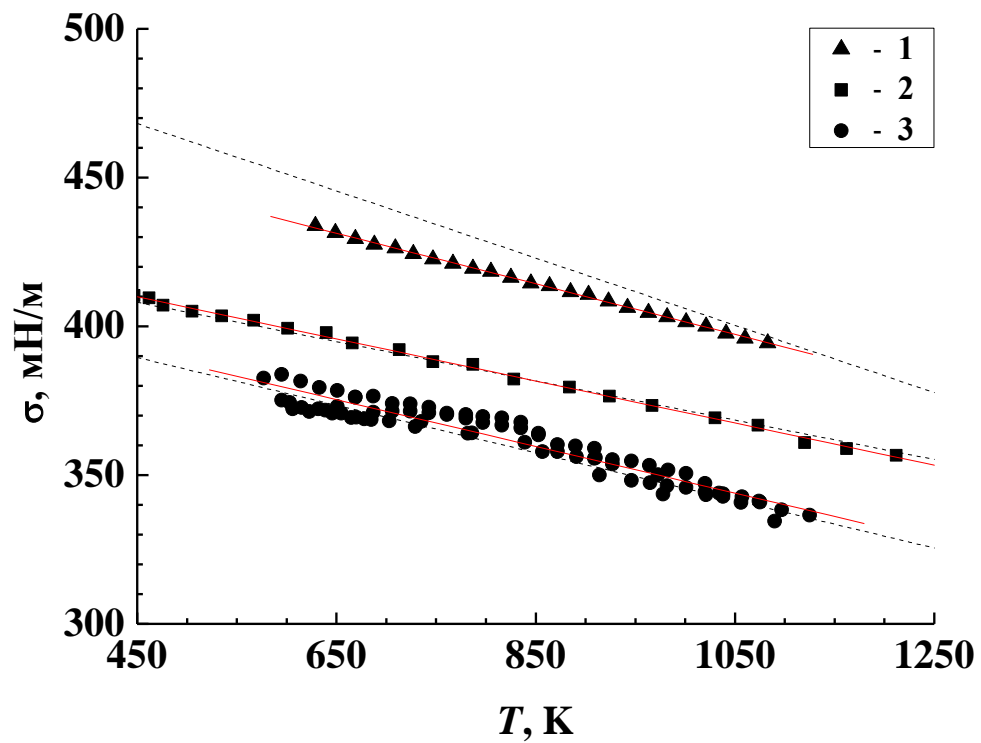


Рисунок 3.20 – Политермы ПН расплавов системы Pb–Bi:

1 – Pb, 2 – $(\text{Pb-Bi})_{\text{ЭВТ}}$, 3 – Bi. Пунктир – данные [54]

Таблица 3.3 – Коэффициенты уравнений $\rho = A - BT$ и $\sigma = A^* - B^*T$ для свинца, висмута и свинец–висмутовой эвтектики

Вещество	A , кг/м ³	B , кг/(м ³ ×К)	A^* , мН/м	B^* , мН/(м×К)
свинец [136]	11 399,88	1,24105	486,59	0,08505
	11 367	1,1944	519	0,113
эвтектика [136]	11 080,95	1,31406	441,77	0,07074
	11 096,95	1,3236	437,77	0,066
висмут [136]	10 718,06	1,19111	431,33	0,08414
	10 726	1,2208	425,5	0,080

3.4 Смачивание конструкционных реакторных сталей жидкими свинцом и висмутом при высоких температурах

Тяжелые теплоносители и в том числе свинец при взаимодействии с реакторными сталями обладают высокой коррозионной активностью [139]. Для повышения коррозионной стойкости стали легируют хромом, кремнием, никелем, алюминием и др. Добавка хрома формирует на поверхности стали оксидный слой $FeCr_2O_4$, устойчивый к растворению [140–142].

Большое значение, при конструировании новых коррозионно-устойчивых сталей, имеет знание закономерностей смачивания их расплавами свинца и висмутом [143].

В работе [104] изучалось влияние на процессы смачивания расплавленным свинцом железа и хромистых сталей оксидных пленок и образующихся интерметаллидов. Установлено, что при смачивании хромистой стали марки F82H свинцом в высоком вакууме $\sim 10^{-5}$ Па можно выделить три температурные области значений углов смачивания. Первая – при температурах до 823 К

значение угла смачивания составляет 145–150°. Вторая – при более высоких температурах 823–873 К углы смачивания снижаются до 90° и наблюдается порог смачивания. Третья область – углы смачивания снижаются до 60° при $T > 1123$ –1173 К. Первый порог смачивания связан с тем, что в процессе нагревания происходит разрушение менее стабильного оксида свинца $PbO \rightarrow Pb + O_2$. При $T > 1173$ К снижение значения угла смачивания до 60° объясняется разрушением нанометровой оксидной пленки Cr_2O_3 на поверхности стали.

Настоящая работа [144, 155] посвящена исследованию зависимости углов смачивания жидкими свинцом и висмутом новых реакторных высоконикелевых (марки ЭК–173 и ЭП–753) и ферритно-мартенситных (марки ЭК–181 и ЭП–450) сталей от температуры.

Химический состав рассмотренных сталей приводится в таблице 3.4. Подложки размером 15×15 мм, вырезанные из стальной жести толщиной 1,5–2 мм, предварительно полировались до 12 класса чистоты и промывались в спирте и дистиллированной воде.

Таблица 3.4 – Химический состав реакторных сталей

Содержание, масс.%					
Элемент	Сталь			Сталь ЭП–753	
	ЭК–181	ЭП–450	ЭК–173	отжиг	старение
B	0,004	0,004	–	–	0,005
C	0,14	0,14	0,05	0,012	0,027
N	0,044	–	0,006		0,007
O	0,001	–	–	0,01	–
Al	0,01	–	1,2	0,001	0,85
Si	0,37	0,20	0,07	0,03	0,006
P	0,007	0,017	0,006	0,009	0,005
S	0,007	0,009	0,006	0,008	0,005
Ti	–	–	2,10	–	1,21
V	0,29	0,22	0,14	–	0,13
Cr	11,2	12,95	17,9	0,008	18,11

Mn	0,94	0,31	1,67	1,70	1,48
Co	0,003	–	0,01	0,05	–
Ni	0,03	0,20	41,08	41,1	39,83
Cu	0,01	–	–	–	0,01
Zn	0,01	–	–	–	–
Nb	≤ 0,1	–	0,41	0,51	0,51
				41,1	
Mo	≤ 0,01	1,54	5,21	4,7	4,94
Ta	0,17	–	–	–	–
W	1,1	–	–	–	–
Ce	≤ 0,01	–	–	–	–

В опытах использовались Pb (марка С0000) и Bi (марка Bi00). В таблице 3.5 приведен химический состав исследованных чистых металлов

Таблица 3.5 – Химический состав исследованных тяжелых металлов

Примесный элемент	Содержание примеси, мас. %	
	висмут	свинец
Pb	1×10^{-2}	≥ 99.9985
Bi	≥ 99.98	5×10^{-4}
Fe	1×10^{-3}	1×10^{-4}
Cu	1×10^{-4}	1×10^{-5}
Ag	2×10^{-5}	1×10^{-5}
Cd	5×10^{-4}	5×10^{-5}
Sb	2×10^{-5}	1×10^{-4}
Hg	–	5×10^{-5}
Zn	5×10^{-4}	1×10^{-4}
As	7×10^{-5}	–
Tl	–	1×10^{-4}

Измерения краевого угла смачивания θ проводились методом лежащей капли в интервале температур от точки плавления до ~ 1100 К в вакууме $\sim 10^{-2}$ Па, погрешность измерений составляла не более 2 %. Перед измерениями θ капля выдерживалась при заданной температуре 5 мин.

На рисунке 3.21 и 3.22 показаны температурные зависимости углов смачивания реакторных сталей жидким свинцом и висмутом соответственно.

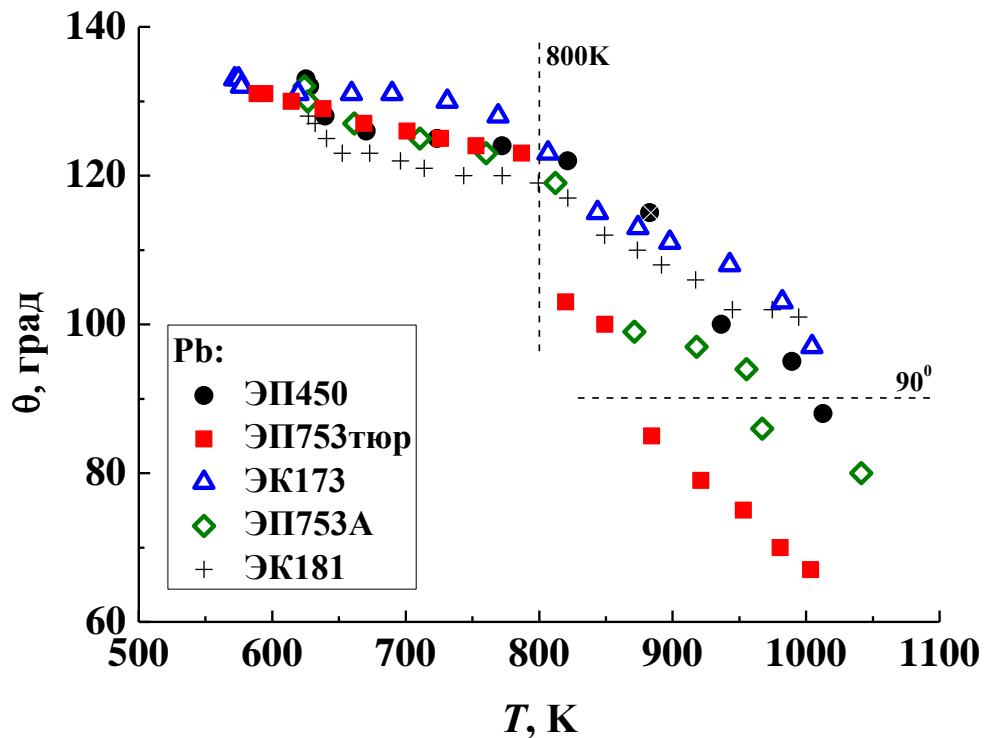


Рисунок 3.21 – Политермы угла смачивания реакторных сталей жидким свинцом

Как видно из рисунка 3.21 свинец смачивает ($\theta < \pi/2$) отожженную сталь марки ЭП–753 (кривая 2) при значениях температуры $T \geq 850$ К. Эта же сталь после старения начинает смачивать жидким свинцом только при $T > 950$ К. Стали марки ЭК–181 и ЭП–450 содержащие Si и марки ЭК-173, содержащие Al (1,2 мас.%) не смачиваются свинцом до ~ 1000 К (см. рисунок 3.21). Также эти стали плохо смачиваются Вi до температур 923–973К (рисунок 3.22). Это связано с тем, что примеси Al и Si накапливаются на межфазных границах, за счет поверхностной и зернограничной сегрегации, где образуют защитные оксидные пленки. Таким образом, стали марок ЭП–450 и ЭК–173 более устойчивы к растворению в расплавленных Pb и Вi при высоких температурах.

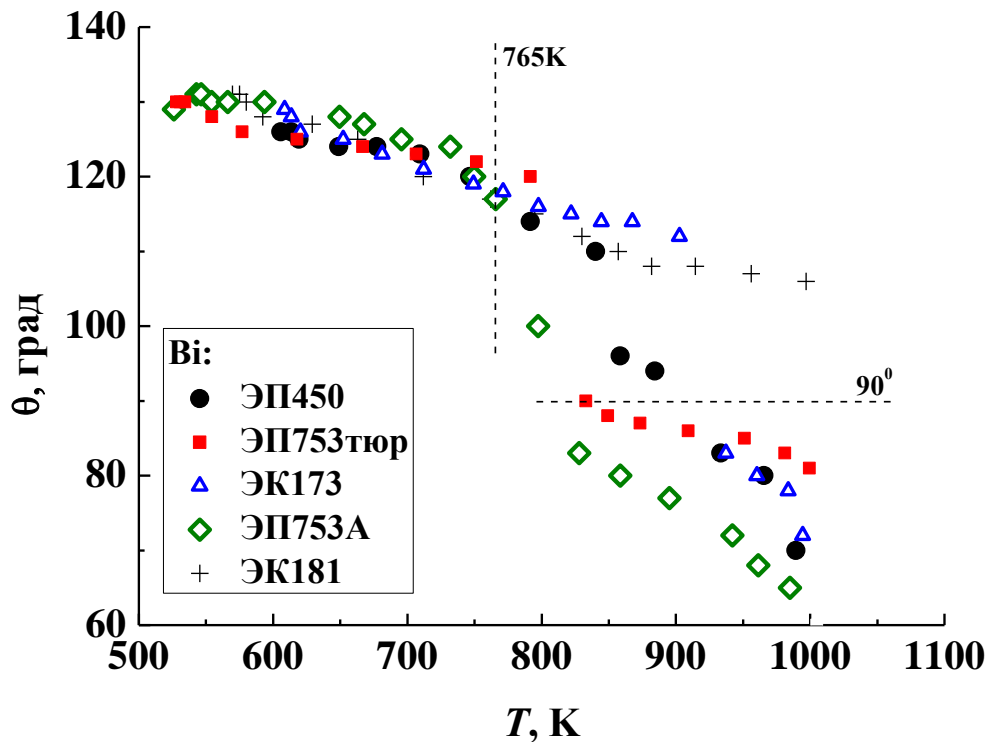


Рисунок 3.22 – Политермы угла смачивания реакторных сталей жидким висмутом

На рисунке 3.23 представлены результаты экспериментального определения угла смачивания θ поверхности конструкционной нержавеющей стали 12X18H9T исследованными образцами свинец–висмутовой эвтектики в широком интервале температур, полученные как при остаточном давлении паровой фазы $\sim 0,01$ Па (вакуум, непрерывная откачка), так и в защитной атмосфере гелия (марка А) [52]. Так же на рисунке 3.23 приводятся литературные данные.

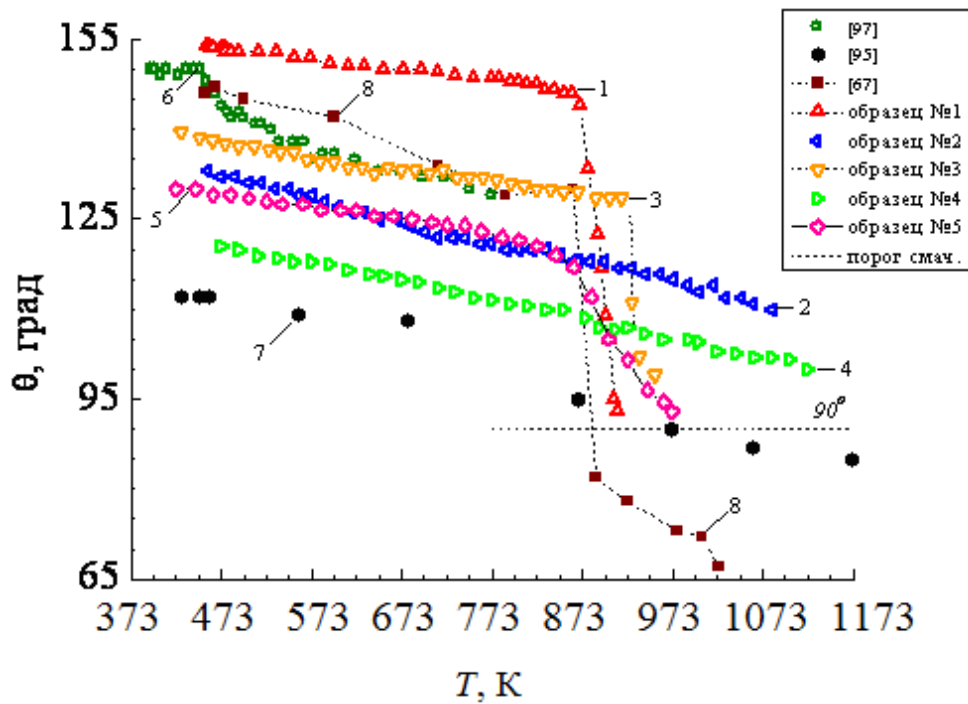


Рис. 3.23. Политермы угла смачивания поверхности стали 12Х18Н9Т расплавом свинец–висмут эвтектического состава. Кривые 1–5: исследованные в данной работе, 6–8: литературные данные

Из рисунка 3.23 видно, что в вакууме $\sim 0,01$ Па на политерме угла смачивания стали 12Х18Н9Т образцом № 1 в области температур свыше 873 К наблюдается падение угла смачивания от 145° до порога смачивания (92° , кривая 1). Для выяснения влияния газовой среды мы повторили опыт, но уже в вакууме с образцом № 3 (кривая 3). Кривые 2 и 4 соответствуют исследованным в вакууме $\sim 0,01$ Па и в гелии с эвтектикой собственного приготовления образцов № 2 и № 4. В изученном интервале температур при давлении остаточной паровой фазы в рабочей камере $\sim 0,01$ Па (при непрерывной откачке) смачивание стали 12Х18Н9Т образцом № 2 не наблюдается, изменение угла смачивания монотонное, линейное. Различие в ходе политерм (кривые 1 и 2) очевидно связано с качеством свинец–висмутовой эвтектики. В защитной гелиевой атмосфере ход политерм повторился, а именно, для образца № 3 снова обнаружилось резкое падение угла смачивания (до 96°), хотя и при более высокой температуре – порядка 923 К (кривая 3), в то время как для образца № 4 (идентичного образцу № 2) подобного скачка

обнаружено не было, зависимость угла смачивания от температуры снова оказалась линейной, без особенностей (кривая 4).

Следует отметить, что наличие инертной атмосферы привело в наших исследованиях, к понижению абсолютных значений угла смачивания, в среднем на 15 градусов.

Эксперимент с образцом № 5 показал, что ход политерм практически до порога смачивания линейный, но при температурах свыше 873 К характер смачивания меняется, угол смачивания плавно уменьшается от 123 до 93°, кривая 5 рис. 3.23.

Из рис. 3.23 следует, что политермы угла смачивания свинец – висмутовой эвтектикой поверхности стали 12Х18Н9Т, включая участки до резких скачков, могут быть описаны линейным аппроксимирующим уравнением, коэффициенты которого приводятся в таблице 3.6. Интересно отметить, что для образцов № 1, № 3, № 5 (производства ФЭИ им. А. И. Лейпунского, г. Обнинск) температурный коэффициент оказался одним и тем же: – 0,02 град / К, в описанных выше условиях опытов.

Несмотря на обнаружение резких скачков угла смачивания эвтектическим расплавом свинец–висмут поверхности стали 12Х18Н9Т в случае с образцами № 1, № 3 и № 5, смачивание подложки не обнаружено ни в одном из случаев: $\theta > 90^\circ$.

Таблица 3.6. Коэффициенты линейного аппроксимирующего уравнения вида $\theta = p + q T$ (где T в К) для угла смачивания свинец–висмутовой эвтектикой поверхности стали 12Х18Н9Т

Образец	Среда	p , град	q , град / К	Интервал температур, К
№1	вакуум ~ 0,01 Па	158,30	– 0,02	423–873*
№2	вакуум ~ 0,01 Па	138,70	– 0,035	423–1123
№3	гелий	141,54	– 0,02	423–923*
№4	гелий	127,25	– 0,03	423–1123

№5	гелий	133,99	– 0,02	423–873*
[1]	собств. пары	-	–	~393–773
[2]	вакуум ~ 0,01 Па	119,75	– 0,04	423–1173
[3]	вакуум (не указ.)	155,37	– 0,046	~423–873*

*На прямолинейных участках политермы угла смачивания, до резкого скачка

Существует разброс в политермах, полученных в разных работах (рисунок 3.23), однако пороги смачивания у всех кривых наблюдаются около 873 К. Подобные особенности на политермах углов смачивания подложек эвтектикой Pb–Bi наблюдались в работе [103]. Это объясняется тем, что при температуре 873 К происходит разрушение оксида хрома, который рекомбинирует в вакууме с хромом с образованием летучего оксида по следующей реакции: $Cr + Cr_2O_3 \rightarrow 3CrO$. Поэтому при температурах, превышающих 873 К, на поверхности хромистой стали 12Х18Н9Т происходит разрушение оксида хрома, растекание жидкой капли Pb–Bi и резко уменьшается значение угла смачивания. В специальных исследованиях [101] хромистых сталей показано, что термическая обработка подложек приводит к утоньшению оксидной пленки: если при 293 К толщина оксидного слоя составляет ~2 нм, то при 673 К в вакууме 10^{-4} Па она составляет 1,2–1,5 нм, а при 1173 К – 0,8–0,9 нм. В работе [101] использовались образцы, в которых содержание хрома составляло 7,5 %, тогда как изученная нами сталь 12Х18Н9Т содержит 12 % Cr, что должно привести к более сильной зависимости толщины окисных пленок от температуры. Необходимо отметить, что авторы [97, 67] неверно понимают аббревиатуру исследуемой стали: сталь 12Х18Н9Т содержит приблизительно 0,12 % углерода, 18 % хрома, 9 % никеля, менее 1 % титана, а не «12 % Cr», как это ошибочно указано в [67]. Если температура порогов смачивания имеет близкие значения по данным разных работ, то углы смачивания существенно отличаются, что объясняется, как различием условий проведения экспериментов, так и чистотой исходных металлов. Например, в [95] и в настоящей работе капля свинец–висмутовой эвтектики подается на подложку через кварцевый изогнутый капилляр и подложка до попадания на нее расплавленной капли находится в одинаковых

условиях по всему периметру. В отличие от методики [67, 72], где капля выдавливается через капилляр, в настоящей работе и в [95], капля подается естественным образом, т.е. в [67, 72] на капле остаются остатки материала оксидной пленки «продавленные» через капилляр, в то время как в [95] капля «очищается» от оксидов за счет капиллярных эффектов. Отметим, что в [95], а также в настоящей работе (образцы 2 и 4), использовалась эвтектика из высокочистых металлов, в то время как в [97, 67, 72] (а так же образцы № 1, № 3 и № 5) исследовалась эвтектика из металлов технической чистоты. В последнем случае согласие наших данных и результатов [67, 72, 159] можно считать удовлетворительным. Если же используется эвтектика из высокочистых металлов (образцы 2 и 4), то пороги смачивания отсутствуют.

В заключении отметим, что в работе представлены результаты экспериментального изучения смачиваемости конструкционной реакторной нержавеющей стали 12X18Н9Т расплавом свинец–висмут эвтектического состава различного приготовления в широком интервале температур как при давлении остаточной паровой фазы ~ 0.01 Па, так и в защитной атмосфере гелия. Показано, что на результаты исследований влияют как условия эксперимента, так и качество исходных образцов и полученных сплавов.

Смачивание подложек не обнаружено ни в одном из изученных случаев, хотя резкое падение угла смачивания, обусловленное, по-видимому, разрушением оксидных пленок, и выходом висмута на поверхность капли [144, 155].

3.5 Политермы угла смачивания стали 12X18H9T свинцом с малыми добавками лития

В литературе крайне редко встречаются данные о влиянии щелочных металлов на поверхностные свойства свинца. Вместе с тем расплавы свинец-литий (Pb–Li) являются перспективными теплоносителями в атомных и термоядерных реакторах [84].

В настоящей работе [81] экспериментально изучаются политермы углов смачивания (θ) расплавами Pb–Li стали 12X18H9T.

Растворы Pb–Li получали в вакууме из чистых исходных навесок свинца марки С0000 (99,9999 мас.%) и лития марки ЛЭ-1 (99,8 мас.%). Сначала сплавление навесок происходило в ампулах из молибденового стекла при изготовлении лигатуры, а затем навески лигатуры и свинца сплавляли в кварцевых ампулах. После кристаллизации слитки извлекались из ампул, а из слитков брались навески для исследований углов смачивания.

Измерения углов смачивания проводили в интервале от $T_{пл}$ до ~ 1300 К методом большой (лежащей) капли в атмосфере гелия. Исследуемый образец через стеклянную воронку подавался на подложку. Перед постановкой эксперимента производилась откачка камеры до достижения вакуума 10^{-2} Па. Затем напускался гелий и производилась откачка, после чего вновь напускался гелий. Сплавы выдерживались при заданной температуре 30 минут, после чего производилось фотографирование капли в измерительной ячейке. Постепенно, повышая температуру в ячейке до необходимой, снимали каждую следующую точку. Полученные снимки обмеряли на микроскопе «УИМ-21» и находили угол смачивания. Обмер каждого снимка производили 5 раз. По данным обмеров при помощи программы GRAF строили политермы. Погрешность определения угла смачивания составляет 2–3 %.

Результаты измерений представлены на рисунке 3.24. Приводятся политермы углов смачивания стали 12X18H9T расплавами Pb–Li: 1 – 0,03 ат.% Li, 2 – 0,1 ат.% Li, 3 – 0,3 ат.% Li, 4 – 0,5 ат.% Li. Видно, что политермы углов смачивания линейны. С увеличением температуры углы смачивания уменьшаются. С увеличением концентрации Li в расплавах также наблюдается понижение значений углов смачивания.

В таблице 3.7 приводятся уравнения политерм углов смачивания, полученных методом наименьших квадратов.

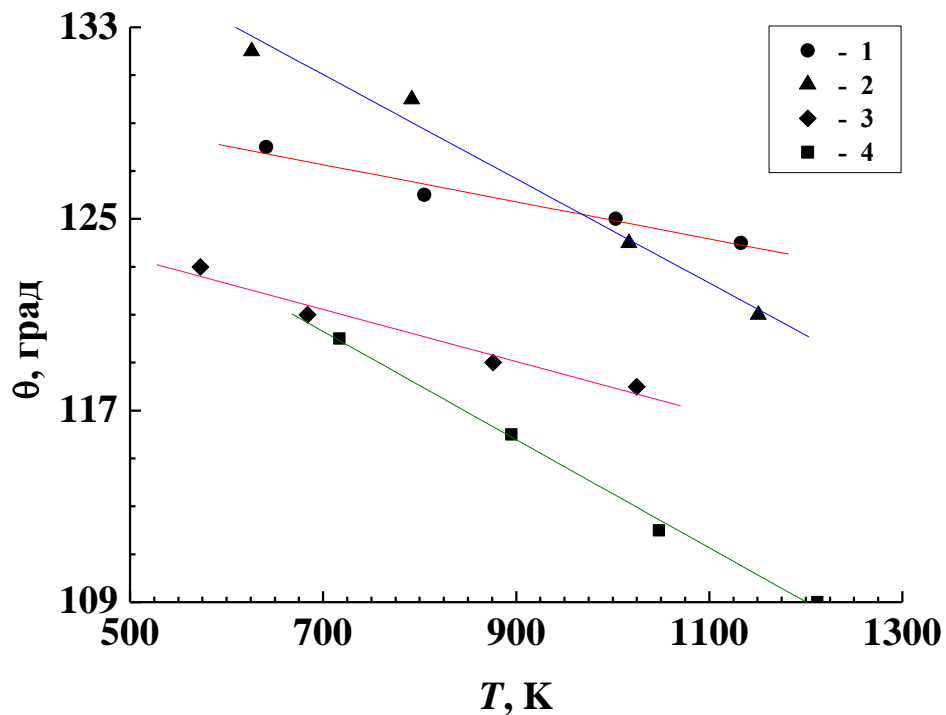


Рисунок 3.24 – Политермы углов смачивания расплавов Pb–Li:
1 – 0,03 ат.% Li; 2 – 0,1 ат.% Li; 3 – 0,3 ат.% Li; 4 – 0,5 ат.% Li

Таблица 3.7 – Коэффициенты аппроксимирующего уравнения $\theta = C - D T$ для углов смачивания расплавами Pb–Li стали 12X18H9T

Вещество	C, град	D, град/К
Pb–0,03 ат. % Li	133,7	0,008
Pb–0,10 ат. % Li	146,3	0,022
Pb–0,30 ат. % Li	128,8	0,011
Pb–0,50 ат. % Li	136,1	0,023

Полученные результаты по политермам углов смачивания расплавов Pb–Li могут быть использованы при разработке новых припоев на основе свинца, теплоносителей для атомных и термоядерных реакторов [145].

3.6 Кинетика капиллярного впитывания в электромагнитных полях

В работе [146] исследован процесс движения проводящей жидкости по капилляру, находящемуся под воздействием внешнего магнитного поля. В основу модели положена задача Коши для нелинейного дифференциального уравнения второго порядка, вопрос разрешимости которой исследован аналитическими методами, что позволяет проводить сравнительный анализ и сопоставлять полученные результаты с экспериментальными.

Рассмотрим нелинейное уравнение

$$\frac{d^2}{d\tau^2}(x^2) + \frac{1}{\varepsilon} \frac{d}{d\tau}(x^2) + \frac{2}{\varepsilon} x = \frac{2}{\varepsilon} \left[1 - \beta \cdot \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_\theta}\right) \right] \quad (3.3)$$

с начальными условиями

$$x|_{\tau=0} = 0, \quad \left. \frac{dx}{d\tau} \right|_{\tau=0} = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}, \quad (3.4)$$

где $\varepsilon, \beta, \tau_\theta$ – заданные числа, τ, x – безразмерные значения времени и перемещения жидкости внутри капилляра.

Задача Коши (3.3), (3.4) моделирует процесс ламинарного течения проводящей жидкости внутри цилиндрического капилляра во внешнем магнитном поле с учетом релаксации краевого угла смачивания [147], а ее решение представляет значительный интерес во многих современных нанотехнологиях [148].

Функции $x(\tau)$ и $x^2(\tau)$, которые удовлетворяют условиям Дирихле на отрезке $[0, 1]$, представим в виде рядов Фурье:

$$x = \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \cdot \sin(\pi n x), \quad x^2 = \sum_{n=1}^{\infty} \beta_n \cdot \sin(\pi n x), \quad (3.5)$$

$$\alpha_n = 2 \int_0^1 x \cdot \sin(\pi n x) dx = -\frac{2}{\pi n} \cos(\pi n),$$

где

$$\beta_n = 2 \int_0^1 x^2 \cdot \sin(\pi n x) dx = \frac{2}{\pi n} \left\{ \cos(\pi n) \left[\frac{2}{(\pi n)^2} - 1 \right] - \frac{2}{(\pi n)^2} \right\}.$$

С учетом (3.5) уравнение (3.3) запишем в виде

$$\begin{aligned} & \frac{d^2}{d\tau^2} \left[\sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \cdot \gamma_n \cdot \sin(\pi n x) \right] + \frac{1}{\varepsilon} \frac{d}{d\tau} \left[\sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \cdot \gamma_n \cdot \sin(\pi n x) \right] + \\ & + \frac{2}{\varepsilon} \left[\sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \cdot \sin(\pi n x) \right] = \frac{2}{\varepsilon} \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n(n+1)} \left[1 - \beta \cdot \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_\theta}\right) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (3.6)$$

где

$$\gamma_n = \frac{\beta_n}{\alpha_n} = 1 - \frac{2}{(\pi n)^2} \left[1 - \frac{1}{\cos(\pi n)} \right], \quad \forall n \in \mathbb{N}.$$

Применяя далее к (3.6) формально правило редукции [149], получим задачу Коши:

$$L[u_n] \equiv \frac{d^2 u_n}{d\tau^2} + \frac{1}{\varepsilon} \frac{du_n}{d\tau} + \frac{2}{\varepsilon \gamma_n} u_n = \frac{2(1-\beta)}{\gamma_n(1+n)n}, \quad \forall n \in \mathbb{N} \quad (3.7)$$

$$u_n|_{\tau=0} = 0, \quad \left. \frac{du_n}{d\tau} \right|_{\tau=0} = \frac{1}{n(n+1)\sqrt{\varepsilon}}, \quad (3.8)$$

где

$$x(\tau) = \sum_{n=1}^{\infty} u_n(\tau), \quad \text{а} \quad u_n(\tau) = \alpha_n \cdot \sin[\pi \cdot n \cdot x(\tau)].$$

Уравнения (3.7) относительно неизвестных функций $u_n(\tau)$ являются линейными, а их характеристические уравнения

$$k^2 + \frac{1}{\varepsilon}k + \frac{2}{\varepsilon\gamma_n} = 0, \quad \forall n \in \mathbb{N} \quad (3.9)$$

имеют корни

$$k_n^{(1)} = -\frac{1}{2\varepsilon}(1 - \sqrt{D_n}), \quad k_n^{(2)} = -\frac{1}{2\varepsilon}(1 + \sqrt{D_n}), \quad (3.10)$$

где $D_n = 1 - \frac{8\varepsilon}{\gamma_n}$.

С другой стороны, из (3.7) видно, что сопротивление среды характеризуется величиной $-\frac{1}{\varepsilon} \frac{du_n}{d\tau}$, а возмущающая сила убывает со временем по экспоненциальному закону.

Найдем решение (3.7), (3.8) для случаев $D_n > 0$ и $D_n < 0$ при $\tau_\theta \neq 2\varepsilon / (1 + \sqrt{D_n})$, $\forall n \in \mathbb{N}$, так как эти требования соответствуют наиболее характерным режимам протекания исследуемого процесса.

1. Требования $D_n > 0, \forall n \in \mathbb{N}$ соответствуют случаю, когда сопротивление среды велико и выполняются при значениях параметра системы $\varepsilon < \gamma_1 / 8 \approx 0,0743391$.

Решение задачи (3.7), (3.8) при этом имеет вид:

$$u_n(\tau) = \frac{1}{n(n+1)} - e^{-\frac{\tau}{2\varepsilon}} \left(c_n^{(1)} \cdot e^{\frac{\sqrt{D_n}\tau}{2\varepsilon}} - c_n^{(2)} \cdot e^{-\frac{\sqrt{D_n}\tau}{2\varepsilon}} \right) - \frac{\beta B_n}{n(n+1)} e^{-\frac{\tau}{\tau_\theta}}, \quad \forall n \in \mathbb{N}, \quad (3.11)$$

где

$$\begin{aligned} c_n^{(1)} &= -\Delta_n^{(1)} / \Delta_n, \quad c_n^{(2)} = \Delta_n^{(2)} / \Delta_n, \quad \Delta_n = -\sqrt{D_n} / (2\varepsilon), \\ \Delta_n^{(1)} &= -\left(b_n^{(1)} \cdot k_n^{(2)} - b_n^{(2)} \right), \quad \Delta_n^{(2)} = b_n^{(1)} \cdot k_n^{(1)} - b_n^{(2)}, \\ b_n^{(1)} &= \frac{\beta B_n - 1}{n(n+1)}, \quad b_n^{(2)} = \frac{1}{n(n+1)} \left[\frac{\beta}{\tau_\theta} B_n + \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \right], \quad B_n = \frac{2\tau_\theta^2}{2\tau_\theta^2 - \gamma_n \tau_\theta + \varepsilon \gamma_n}. \end{aligned}$$

Принимая во внимание принятые выше обозначения, на основании (3.11) окончательно получим выражение для кинетики капиллярного впитывания проводящей жидкости в магнитном поле в виде:

$$x(\tau) = 1 - e^{-\frac{\tau}{2\varepsilon}} \sum_{n=1}^{\infty} \left(c_n^{(1)} \cdot e^{\frac{\sqrt{D_n} \tau}{2\varepsilon}} - c_n^{(2)} \cdot e^{-\frac{\sqrt{D_n} \tau}{2\varepsilon}} \right) - \beta e^{-\frac{\tau}{\tau_0}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{B_n}{n(n+1)}, \quad (3.12)$$

Из (3.12) видно, что движение жидкости аperiodичное и не имеет колебательного характера.

2. Требования $D_n < 0, \forall n \in \mathbb{N}$ соответствуют случаю, когда сопротивление среды невелико и выполняются при значениях параметра системы $\varepsilon > \gamma_2 / 8 = 0,125$.

Решение задачи (3.7), (3.8) в указанном случае имеет вид:

$$u_n(\tau) = \frac{1}{n(n+1)} + e^{-\frac{\tau}{2\varepsilon}} A_n \sin(w_n \tau + \varphi_n) - \frac{\beta B_n}{n(n+1)} e^{-\frac{\tau}{\tau_0}}, \quad \forall n \in \mathbb{N}, \quad (3.13)$$

где

$$A_n = \sqrt{\left(c_n^{(3)} \right)^2 + \left(c_n^{(4)} \right)^2}, \quad \varphi_n = \arctg \frac{c_n^{(3)}}{c_n^{(4)}}, \quad w_n = \sqrt{-D_n} / (2\varepsilon),$$

$$c_n^{(3)} = b_n^{(1)}, \quad c_n^{(4)} = \frac{1}{w_n} \left[\frac{1}{2\varepsilon} b_n^{(1)} - b_n^{(2)} \right].$$

Из (3.13) видно, что решения соответствующих (3.7) однородных уравнений представляют собой уравнения колебания, амплитуда которых $A_n e^{-\frac{\tau}{2\varepsilon}}$ зависит от времени, причем $A_n e^{-\frac{\tau}{2\varepsilon}} \rightarrow 0$ при $\tau \rightarrow \infty$. При этом период затухания $T = 2\pi/w_n$, где w_n – частота колебания, φ_n – начальная фаза колебания. Принимая во внимание принятые выше обозначения, на основании (3.13) окончательно получим выражение для кинетики капиллярного впитывания проводящей жидкости в магнитном поле в виде:

$$x(\tau) = 1 - e^{-\frac{\tau}{2\varepsilon}} \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cdot \sin(w_n \tau + \varphi_n) - \beta e^{-\frac{\tau}{\tau_0}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{B_n}{n(n+1)} \quad (3.14)$$

Расчеты, проведенные на основе полученных решений (3.12) и (3.14) показывают, что они адекватно описывают наиболее характерные режимы протекания моделируемого процесса.

Анализ полученных решений позволяет утверждать, что при значениях параметра системы $0,0743391 \leq \varepsilon \leq 0,125$ имеет место неустановившийся переходный режим капиллярного впитывания, а с увеличением напряженности внешнего магнитного поля кинетика капиллярного впитывания в рассмотренных случаях замедляется. Такое движение можно интерпретировать как движение жидкости с эффективной вязкостью $\eta_e = \eta(1 + Ha^2/8)$, где Ha – число Гартмана, η – вязкость жидкости в отсутствии поля.

Повышение эффективной вязкости в магнитных полях проявляется и на уменьшении скорости растекания в металлах с добавками ферромагнитных материалов, что наблюдается экспериментально [122]. При смачивании меди индием с добавками никеля коэффициенты A и n в уравнении (1.54) в магнитном поле с напряженностью $H = 15\,000$ Э уменьшаются на 26 %.

Выводы к третьей главе

1. Исследованы политермы поверхностного натяжения свинца с малыми добавками Bi, Ag, Ni, Ca. В системе Pb–Ca наблюдалась температурная буферность. На политермах Pb–Ni, Pb–Ag, Pb–Ca обнаружены максимумы.
2. Исследованы политермы углов смачивания стали 12X18H9T расплавами Pb–Bi и Pb–Li. Показано, что с увеличением концентрации примесей углы смачивания уменьшаются.
3. Получены политермы угла смачивания жидкими свинцом и висмутом новых реакторных сталей. Обнаружены пороги смачивания, обусловленные наличием оксидных пленок.
4. Показано отсутствие межфазного взаимодействия между чистыми свинцом и графитом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Построены экспериментальные политермы плотности и ПН жидких сплавов на основе Pb с малыми добавками Ag, Bi, Ni, Ca. Показано, что политермы ПН сплавов систем Pb–Ni, Pb–Ag, Pb–Ca нелинейны.
2. С использованием автоматизированного программного комплекса уточнены данные по политермам плотности и ПН Pb, Bi и Pb–Bi эвтектики. Найденные значения температурных коэффициентов ПН ($d\sigma/dT$) и плотности ($d\rho/dT$) согласуются с литературными и рекомендуемыми значениями. Для сплава (Pb–Bi)_{эвт} получено значение $d\sigma/dT = -0,071$ мН/(м·К).
3. Исследованы политермы углов смачивания θ стали 12X18H9T расплавами Pb–Bi и Pb–Li. Получено, что с увеличением концентрации примесей и температуры θ уменьшаются. Установлены уравнения, описывающие линейную зависимость $\theta(T)$.
4. Исследованы политермы угла смачивания новых реакторных сталей жидкими Pb и Bi. Обнаружены пороги смачивания, обусловленные наличием оксидных пленок. Показано, что стали марки ЭК–181 и ЭП–450, содержащие Si и марки ЭК–173, содержащие Al (1,2 мас.%) не смачиваются Pb до 973–1023 К. И плохо смачиваются Bi до 923–973 К. Это связано с тем, что за счет поверхностной и зернограничной сегрегации примеси Al и Si накапливаются на межфазных границах, образуя защитные оксидные пленки. Таким образом, стали марок ЭП–450 и ЭК–173 более устойчивы к растворению в расплавленных Pb и Bi при высоких температурах.
5. Показано отсутствие межфазного взаимодействия между чистыми свинцом и графитом ($\theta > 140^\circ$) в широком интервале температур, что давало основание использовать графитовые чашечки для изучения ПН сплавов на основе Pb.

6. Получено выражение для кинетики капиллярного впитывания проводящей жидкости в магнитном поле. Показано, что с увеличением напряженности магнитного поля скорость капиллярного впитывания в рассмотренных случаях снижается.

НАПРАВЛЕНИЯ ДАЛЬНЕЙШИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В дальнейшем планируется перейти к изучению поверхностных свойств тройных сплавов Pb–Bi–Li, Pb–Bi–Na. Особое внимание будет уделено политермам ПН и плотности эвтектик этих систем, а также углов смачивания ими новых реакторных сталей. В методику измерений поверхностных свойств тяжелых теплоносителей будут внедряться новые информационные технологии.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

ПН – поверхностное натяжение

ТКПН – температурный коэффициент поверхностного натяжения

ЛТК – линия трехфазного контакта

ПС – поверхностный слой

ППА – предельная поверхностная активность

T – температура, К

σ – поверхностное натяжение, мН/м

$\sigma_{жг}$ – межфазное натяжение на границе жидкость – газ, мН/м

$\sigma_{тж}$ – межфазное натяжение на границе твердое – жидкость, мН/м

$\sigma_{тг}$ – межфазное натяжение на границе твердое – газ, мН/м

ρ – плотность, кг/м³

θ – угол смачивания, градусы

θ_0 – равновесный краевой угол, градусы

θ'_0 и θ''_0 – равновесные углы жидкости на однородных поверхностях I и II

$\theta = f(x)$ – динамический краевой угол, градусы

$\theta_{от}$ – угол оттекания, градусы

$\theta_{н}$ – угол натекания, градусы

$\omega_{тг}$, $\omega_{тж}$, $\omega_{жг}$ - площади контакта фаз твердое тело – газ, твердое тело – жидкость, жидкость-газ, м²

$f_{тг}$, $f_{тж}$, $f_{жг}$ – удельные свободные энергии этих поверхностей, мДж / м²

K – коэффициент шероховатости, безразмерная величина

F_n – поверхностная энергия, мДж / м²

W_A – работа адгезии, Дж

W_K – работа когезии, Дж

$d\sigma/dT$ – температурный коэффициент поверхностного натяжения, мН/(м·К)

α_U – средняя доля недостающих соседей у частицы в поверхности металла,

$\bar{N}^{(\omega)}$ – среднее число атомов на 1 см^2

$(\Delta H_0)_c$ – теплота сублимации расплава, переохлажденного до $T = 0$, отнесенная к 1 атому

$\Delta H_{пл}$ – теплота плавления

d – среднее расстояние между атомами

$\theta = kT$ – характеристическая температура по Дебаю

α_l – термический коэффициент линейного расширения

σ_i – поверхностное натяжение i -го компонента

ω_i – площадь, занимаемая молекулой i -го компонента в виде мономолекулярного слоя

a_i и a_i^{ω} – активности i -го компонента в объеме раствора и в поверхностном слое

N_A – число Авогадро

\bar{V}_i – парциальный молярный объем i -го компонента

Γ_i – адсорбция i -го компонента

δ – толщина переходного слоя

c_i^{ω}, c_i – объемно-молярные концентрации i -го компонента соответственно в поверхностном слое и объеме

x_2^{ω} – концентрация компонента 2 в поверхностном слое

x_2 – концентрация компонента 2 в объеме фазы

m – постоянный коэффициент, не зависящий от состава растворов

μ_i^{ω} и μ_i – химические потенциалы i -го компонента в поверхностном слое и в объеме раствора соответственно

$\bar{\omega}$ – парциально молярная площадь

γ_{\max} – коэффициент активности i -го компонента в точке максимума изотермы

f_i^{ω} и f_i – термодинамическая активность веществ в поверхностном слое и объема раствора соответственно

$\bar{\sigma}_i$ – параметр, характеризующий работу выхода моля i -го компонента из объема раствора на поверхность

k – число компонентов системы

T_i – температура ликвидуса i -го сплава

$T_{пл}$ – температура плавления

x_1, x_2 – мольная концентрация элементов в эвтектическом сплаве ($x_1 + x_2 = 1$)

t – время растекания

r – мгновенное значение радиуса растекания

r_0 – начальный радиус растекания

μ – вязкость жидкости

m – масса капли

α – удельная электропроводность жидкости

ρ – плотность жидкости

c – скорость света в вакууме

H – напряженность магнитного поля

R – радиус кривизны при вершине капли

a^2 – капиллярная постоянная, $a = \sqrt{\frac{2\sigma}{\rho g}}$

g – ускорение свободного падения

$\beta = (R/a)^2$ – параметр формы

r и R – максимальные радиусы самой капли и на фотоснимке

$K = R/r$ – коэффициент увеличения

$V = V_0 + V_1$ – полный объем капли

V_0 – объем вещества капли, заключенный во внутренней области графитовой чашки

V_1 – объем вещества капли, выступающего над кромкой графитовой чашки

γ, η – удельная проводимость и вязкость проводящей капли

\vec{E}, \vec{H} – векторы напряженности электрического и магнитного полей

$Ha = \frac{\delta_m H_z}{c} \sqrt{\frac{r}{\eta}}$ – число Гартмана

δ_m – характерный размер (высота слоя покрытия при $r = r_m$, где r_m – максимальный радиус растекания)

s^{ω} – энтропия образования единицы поверхности

$\varepsilon, \beta, \tau_0$ – заданные числа

τ, x – безразмерные значения времени и перемещения жидкости внутри капилляра

$T = 2\pi/\omega_n$ - период затухания

ω_n – частота колебания

φ_n – начальная фаза колебания

$\eta_e = \eta(1 + Ha^2/8)$ - эффективная вязкость

η – вязкость жидкости в отсутствии поля

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Попель, С. И. Поверхностные явления в расплавах / С. И. Попель. – М.: Металлургия, 1994. – 432 с.
2. Русанов, А. И. Межфазная тензометрия / А. И. Русанов, В. А. Порхаев. – СПб.: Химия, 1994. – 398 с.
3. Найдич, Ю. В. Поверхностные свойства расплавов и твердых тел и их использование в материаловедении / Ю. В. Найдич. – Киев: Наукова Думка, 1991. – 280 с.
4. Ниженко, В. И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов / В. И. Ниженко, Л. И. Флока. – М.: Металлургия, 1981. – 208 с.
5. Русанов, А. И. Лекции по термодинамике поверхностей / А. И. Русанов. – СПб.: Изд-во Лань, 2013. – 240 с.
6. Сумм, Б. Д. Гистерезис смачивания // Соросовский образовательный журнал. – 1999, – № 7. – С. 98–102.
7. Алчагиров, Б. Б. Смачиваемость поверхностей твердых тел расплавами щелочных металлов и сплавов с их участием. Эксперимент / Б. Б. Алчагиров, Х. Б. Хоконов // ТВТ. – 1994. – Т. 32. – № 5. – С. 756–783.
Алчагиров, Б. Б. Смачиваемость поверхностей твердых тел расплавами щелочных металлов и сплавов с их участием. Теория и методы исследований / Б. Б. Алчагиров, Х. Б. Хоконов // ТВТ. – 1994. – Т. 32. – №4. – С. 590 – 626.
8. Дадашев, Р. Х. Термодинамика поверхностных явлений / Р. Х. Дадашев. – М.: Физматлит, 2007. – 280 с.
9. Ашхотов, О. Г. Поверхностные характеристики жидких металлов / О. Г. Ашхотов // Поверхность. – 1996. – № 2. – С. 5 – 22.

10. Ибрагимов, Х. И. Интерпретация поверхностного натяжения ртути и амальгамных систем в рамках теории Мотта / Х. И. Ибрагимов // ЖФХ. – 1980. – Т. 54. – В. 1. – С. 170 – 174.
11. Задумкин, С. Н. Температурная зависимость поверхностного натяжения металлов / С. Н. Задумкин, П. П. Пугачевич // ДАН СССР. – 1962. – Т. 146. – № 6. – С. 1363–1366.
12. Самсонов, Г. В. Электронное строение и поверхностные свойства веществ / Г. В. Самсонов, А. Д. Панасюк, Г. К. Козина // Поверхностные явления в расплавах. – Киев: Наукова Думка, 1968. – С. 29–33.
13. Директор, Л. Б. Усовершенствованный метод лежащей капли для определения поверхностного натяжения жидкостей / Л. Б. Директор, В. М. Зайченко, И. Л. Майков // ТВТ. – 2010. – Т. 48, № 2 – С. 193 – 197.
14. Кашежев, А. З. Поверхностные свойства сплавов на основе свинца / А. З. Кашежев, Р. А. Кутуев, В. А. Созаев. – Грозный: Изд-во ЧГУ, 2013. – 144 с.
15. Eustathopoulos, N. Temperature coefficient of surface tension for pure liquid metals / N. Eustathopoulos, B. Drevet, E. Ricci // Journal of Crystal Growth. – 1998. – V. 191. – P. 268–274.
16. Шебзухов, А. А. Сегрегация, избыточное напряжение и адгезия на границе многокомпонентных конденсированных фаз / А. А. Шебзухов, А. М. Карачаев // Поверхность. – 1989. – № 5. – С. 58–67.
17. Фрадков, В. Е. Термодинамика границ зерен. Поверхностное натяжение и адсорбция в бинарных системах / В. Е. Фрадков, Л. С. Швиндлерман // Препринт ин-та физики твердого тела АН СССР. – 1980. – С. 1–24.
18. Бокштейн, Б. С. Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах / Б. С. Бокштейн, Ч. В. Копецкий, Л. С. Швиндлерман. – М.: Металлургия, 1986. – 224 с.
19. Ашавский, Б. С. Термодинамика поверхностных и зернограничных растворов в системе Cu-Ni / Б. С. Ашавский, Б. С. Бокштейн,

- Г. С. Никольский, С. Н. Холодов // Поверхность. – 1984. – № 8. – С. 107–112.
20. Аникин, Д. Ю. Алгоритм расчета плотности и поверхностного натяжения расплавов методом большой капли при формировании изображений в цифровом формате / Д. Ю. Аникин, М. Р. Филонов, С. В. Иванов, Ю. Б. Левин // Изв. вузов Черная металлургия. – 2003. – № 7. – С. 10–13.
21. Филонов, М. Р. Измерение плотности металлических расплавов методом лежащей капли с использованием цифровой фотокамеры / М. Р. Филонов // Материаловедение. – 2002. – № 1. – С. 13–17.
22. Майков, И. Л. Численная модель динамики капли вязкой жидкости / И. Л. Майков, Л. Б. Директор // Вычислительные методы и программирование. – 2009. – Т. 10. – С. 148–157.
23. Канчукоев, В. З. Определение профиля жидкой капли на твердой поверхности / В. З. Канчукоев // Письма в ЖТФ. – 2004. – Т. 30. – № 2. – С. 12–16.
24. Ниженко, В. И. К прогнозу изотерм поверхностного натяжения двойных металлических расплавов / В. И. Ниженко, Л. И. Флока / В кн.: Физика поверхностных явлений в расплавах. – Грозный: ЧИГУ. – 1997. – С. 37–47.
25. Butler, J. A. Thermodynamics of the surface of solutions / J. A. Butler // Proc. Roy. Soc. – London, – 1932. – V. A135. – P. 348–363.
26. Семенченко, В. К. Поверхностные явления в металлах и сплавах / В. К. Семенченко. – М.: Гостехтеориздат, 1957. – 132 с.
27. Дадашев, Р. Х. Расчет поверхностного натяжения расплавов многокомпонентных металлических систем / Р. Х. Дадашев, Д. З. Элимханов, Р. С. Джамбулатов // Актуальные проблемы современного материаловедения. – Грозный, 2015. – С. 100–107.
28. Шебзухова, И. Г. Поверхностная и межфазная энергия граней кристаллов р-металлов на границе с собственным паром и расплавом / И. Г. Шебзухова, Л. П. Арефьева, Х. Б. Хоконов // Известия вузов. Сев.-Кав. регион. Естественные науки. – 2011. – № 6. – С. 40–43.

29. Алчагиров, Б. Б. Поверхностное натяжение жидких сплавов бинарной системы индий–свинец / Б. Б. Алчагиров, О. И. Куршев, Т. М. Таова, Х. М. Гукетлов, З. А. Коков, Х. Б. Хоконов // Вестник КБГУ. Серия физические науки. – 2004. – В. 9. – С. 9–12.
30. Алчагиров, Б. Б. Метод большой капли для определения плотности и поверхностного натяжения металлов и сплавов / Б. Б. Алчагиров, Р. Х. Дадашев. – Нальчик: КБГУ, 2000. – 94 с.
31. Майков, И. Л. Экспериментальное определение динамической вязкости и поверхностного натяжения жидкости методом затухающих колебаний капли с большой начальной амплитудой / И. Л. Майков, Л. Б. Директор, А. А. Середа // Труды Международного семинара «Теплофизические свойства веществ (жидкие металлы и сплавы, наносистемы)». – Нальчик: КБГУ, 2006. – С. 67–70.
32. Таова, Т. М. Поверхностное натяжение системы индий-свинец в твердом состоянии / Т. М. Таова, Х. Н. Коков, Х. Б. Хоконов / Труды межвузовской научной конференции по физике межфазных явлений. – Нальчик: КБГУ, 1972. – С. 34–35.
33. Покровский, Н. Л. Исследование поверхностного натяжения системы In–Pb / Н. Л. Покровский, П. П. Пугачевич, Н. А. Голубев // ДАН СССР. – 1968. – Т. 181. – № 1. – С. 80–83.
34. Алчагиров, Б. Б. Исследование РВЭ бинарных систем индий–свинец, индий–олово и олово–свинец / Б. Б. Алчагиров, Х. Б. Хоконов, Х. Х. Калажоков // Поверхность. – 1982. – № 7. – С. 49–55.
35. Ашхотов, О. Г. Поверхностное натяжение сплавов индий–свинец / О. Г. Ашхотов, М. В. Здравомыслов, Р. В. Плющенко, А. В. Сардлишвили // ЖФХ. – 1997. – Т. 71. – № 1. – С. 129–132.
36. Коков, Х. Н. Исследование связи поверхностного натяжения и работы выхода электрона бинарных металлических систем / Х. Н. Коков, С. Н. Задумкин, Х. Б. Хоконов // Физика межфазных явлений. – Нальчик: КБГУ, 1977. – В. 2. – С. 44–48.

37. Lee, J. Use of thermodynamic data to calculate surface tension and viscosity of Sn-based soldering alloy systems / J. Lee, D. Lee // Journal of electronic materials. – 2001. – V. 30. – № 9. – P. 1112–1119.
38. Park, J. Y. The analysis of the withdrawal force curve of the wetting curve using 63Sn–37Pb and 96,5Sn–3,5Ag eutectic solders / J. Y. Park, C. S. Kang, J. P. Jung // Journal of electronic materials. – 1999. – V. 28. – № 11. – P. 1256–1262.
39. Goumiri, L. Tensions superficielles d'alliages liquides binaires presentant un caractere dimmiscibilite Al-Pb, Al-Bi, Al-Sn et Sn-Bi / L. Goumiri, J. C. Joud, P. Desre, J. M. Hichter // Surface Science. – 1979. – V. 83. – P. 471–478.
40. Shukla, R. K. Excess surface tension and molecular interactions of Pb-Sn molten mixture at elevated temperatures / R. K. Shukla, D. A. Narain, P. Awasthi // Journal of Molecular Liquids. – 2007. – V. 135. P. 1–4.
41. Chason, E. Whisker formation in Sn and Pb-Sn coatings: Role of intermetallic growth, stress evolution, and Plastic deformation process / E. Chason, N. Jadhav, W. L. Chan, L. Reinbold, K. S. Kumar // Appl. physics letters. – 2008. – V. 923 – P. 171901-R3.
42. Fu, Ch.-Ch. Investigations of wetting properties of Ni-V and Ni-Co alloys by Sn, Sn-Pb, Sn-Cu, and Sn-Ag-Cu solders / Ch.-Ch. Fu, Ch. Chen // Journal of the Taiwan Institute of chemical Engineers. 2011. – V. 42. P. 350–355.
43. Алчагиров, Б. Б. Поверхностное натяжение жидкой свинец-висмутовой эвтектики при технически важных температурах / Б. Б. Алчагиров, О. И. Куршев, А. Г. Мозговой // Перспективные материалы. – 2003. – № 6. – С. 50–54.
44. Somol, V. Poverchove napeti slitin Pb-Sn / V. Somol, M. Beranek // Hutnicke listy. – 1985. – V. 40. – № 4. – P. 278–280.
45. Арсентьев, П. П. Физико-химические методы исследований металлургических процессов / П. П. Арсентьев, В. В. Яковлев, М. Г. Крашениников и др. – М.: Металлургия, 1988. С. 90–94; 101–102.
46. Канчукоев, В. З. Оценка возможных погрешностей при анализе профилей поверхности малых капель металлов / В. З. Канчукоев. В. Н. Лесев, В. А.

- Созаев // Изв. высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. – 2009. – № 4. – С. 44–48.
47. ГОСТ 22861-93. Свинец высокой чистоты. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 1993. – 7 с.
48. ГОСТ 10928-90. Висмут. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 1990. – 6 с.
49. Каплун, А. Б. О причинах аномалий физических свойств металлических расплавов / А. Б. Каплун // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 1985. – № 7. – С. 30–35.
50. Алчагиров, Б. Б. Экспериментальное исследование поверхностного натяжения жидких свинца и висмута вблизи температуры плавления / Б. Б. Алчагиров, А. Г. Мозговой // ТВТ. – 2003. – Т. 41. – № 3. – С. 450.
51. Чиркин, В. С. Теплофизические свойства материалов ядерной техники / В. С. Чиркин. – М.: Атомиздат, 1988. – 484 с.
52. Кашежев, А.З. Политермы углов смачивания поверхности стали 12Х18Н9Т расплавами свинец–висмут эвтектического состава / А.З. Кашежев, Р.А. Кутуев, М.Х. Понежев, А.И. Хасанов, В.А. Созаев, А.Х. Шерметов // В кн.: Актуальные проблемы современного материаловедения. – Грозный, 2015. – С. 115–123.
53. Покровский, Н. Л. Исследование поверхностного натяжения растворов системы свинец–висмут / Н. Л. Покровский, П. П. Пугачевич, Н. А. Голубев // ЖФХ. – 1969. – Т. 43. – № 7. – С. 2158–2159.
54. Handbook on lead–bismuth eutectic alloy and lead properties, materials compatibility, thermal-hydraulics and technologies. Nuclear science / NEA Nuclear Science Committee. Nuclear energy agency. Organization for economic co-operation and development. OECD 2007. NEA no. 6195.
55. Клячко, Ю. А. О поверхностном натяжении эвтектических сплавов / Ю. А. Клячко, Л. Л. Кунин // ДАН СССР. – 1949. – Т. 64. – № 1. – С. 85–86.
56. Podgornik, A. Oberflächenspannungen der Blei-Wismut schmelzen / A. Podgornik, A. Smolej // Metall. – 1971. – В. 25. – № 9. – S. 1013–1014.

57. Казакова, И. В. Плотность и поверхностное натяжение расплавов системы Pb–Bi / И. В. Казакова, С. А. Лямкин, Б. М. Лепинских // ЖФХ. – 1984. – Т. 58. – № 6. – С. 1534–1535.
58. Plevachuk, Yu. Some physical data of the near eutectic liquid lead–bismuth / Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, S. Eckert, G. Gerbeth // Journal of Nuclear Materials. – 2008. – V. 373. – P. 335–342.
59. Plevachuk, Yu. Surface tension and density of liquid Bi–Pb, Bi–Sn and Bi–Pb–Sn eutectic alloys / Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, G. Gerbeth, S. Eckert, R. Novacovic // Surface science. – 2001. – V. 605. – P. 1034–1042.
60. Awe, O. E. Energetics of mixing in Bi–Pb and Sb–Sn liquid alloys / O. E. Awe, Y. A. Odusote, O. Akinlade, L. A. Hussain // Phisica B. – 2008. – V. 403. P. 2732–2739.
61. Novacovic, R. Surface and transport properties of Ag–Cu liquid alloys / R. Novacovic, E. Ricci, D. Giuranno, A. Passerone // Surf. Sci. – 2005. – V. 576. – P. 175–178.
62. Kuo, C. G. Characterization of lead–bismuth eutectic nanowires / C. G. Kuo, Y. Y. Hsu, M. K. Wu, C. G. Chao // Appl. Phis. A. – 2005. – V. 80. – P. 1501–1504.
63. Sobolev, V. P. Thermophysical properties of lead and lead–bismuth eutectic / V. P. Sobolev // Journal of Nuclear Materials. – 2007. – V. 362. – P. 235–247.
64. Sobolev, V.P. Thermodynamic properties and equation of state of liquid lead and lead-bismuth eutectic / V. P. Sobolev // Journal of Nuclear Materials. – 2008. – V. 376. – P. 358–362.
65. Giuranno, D. Surface tension and wetting behavior of molten Bi–Pb alloys / D. Giuranno, F. Gnecco, E. Ricci, R. Novakovic // Intermetallics. – 2003. – V. 11. – P. 1313–1317.
66. Кашежев, А. З. Плотность и поверхностное натяжение свинца с малыми добавками никеля / А. З. Кашежев, Р. А. Кутуев, М. Х. Понежев, В. А. Созаев, А. И. Хасанов // Тезисы докладов науч.-техн. конф. «Теплофизика реакторов на быстрых нейтронах». – Обнинск, 2014. – С. 169–171.

67. Алчагиров, Б. Б. Поверхностное натяжение жидких околоэвтектических сплавов системы свинец–висмут / Б. Б. Алчагиров, А. М. Чочаева, А. Г. Мозговой, М. Н. Арнольдov, В. Б. Бекулов, Х. Б. Хоконов // ТВТ. – 2003. – Т. 41. – № 6. – С. 852–859.
68. Abdel-Aziz, A.-H. K. Kirshah M.B., Metallkde Z. The density and temperature dependence of the surface tension of molten bismuth, lead and bismuth–lead alloys / A.-H. K. Abdel-Aziz, M. B. Kirshah, Z. Metallkde // – 1977, – V. 68, – № 6. P. 437–439.
69. Egry, I. Surface tension of liquid metals and alloys – Recent developments / I. Egry, E. Ricci, R. Novakovic, S. Ozawa // Advances in Colloid and Interface Science. – 2010. – V. 159. P. 198–212.
70. Morita, K. Thermophysical properties of lead-bismuth eutectic alloy in reactor safety analyses / K. Morita, W. Maschek, M. Flad, Y. Tobita, H. Yamano // J. Nucl. Sci. Technol. 2006. – V.4 3(5). P. 526–536.
71. Кашежев, А. З. Политермы плотности и поверхностного натяжения сплавов на основе свинца / А. З. Кашежев, Р. А. Кутуев, М. Х. Понежев, В. А. Созаев, А. И. Хасанов // Известия РАН. Сер. физическая. – 2012. – Т. 76. – № 6. – С. 881–883.
72. Алчагиров, Б. Б. Экспериментальная установка для изучения смачиваемости поверхностей твердых тел жидкометаллическими расплавами / Б. Б. Алчагиров, Ф. Ф. Дышекова, Р. Х. Архестов, Ж. М. Хубиева, З. А. Кокоев // Труды международного, междисциплинарного симпозиума «Физика поверхностных явлений межфазных границ и фазовые переходы» 2014. – Нальчик – Ростов-на-Дону – Грозный – п. Южный. – Вып. 4. – Т. 1. – С. 203–206.
73. Ибрагимов, Х. И. Термодинамические свойства поверхностного слоя расплавов системы ртуть–свинец / Х. И. Ибрагимов, С. З. Караева, Б. Х. Паскачева // Адгезия расплавов и пайка материалов. – 2004. – Вып. 37. С. 16–21.

74. Найдич, Ю. В. Контактные явления в металлических расплавах / Ю. В. Найдич. – Киев: Наукова Думка, 1972. – 196 с.
75. Емельяненко, А. М. Анализ смачивания как эффективный метод изучения характеристик покрытий, поверхностей и происходящих на них процессов (обзор) / Емельяненко А. М., Бойнович Л. Б. // Заводская лаборатория (Диагностика материалов). – 2010. – Т. 76. – № 9. – С. 27–36.
76. Быховский, А. И. Растекание / А. И. Быховский. – Киев: Наукова Думка, 1989. – 191 с.
77. Дмитриев, А. С. Введение в нанотеплофизику / А.С. Дмитриев. - М.: Бином. Лаборатория знаний, 2015. – 280 с.
78. Wojewoda-Budka, J. TEM characterization of the reaction products formed in Al–Cu/SiO₂ Couples due to high temperature interaction / J. Wojewoda-Budka, N. Sobczak, L. Litynska-Dobrzynska, B. Onderka, R. Nowak // J. Mater. Sci. – 2012. – V. 47(24). P. 8464–8471.
79. Киселев В. И., Соколов В. И., Шалгунов С. И. Способ измерения коэффициента поверхностного натяжения, статического и динамического краевых углов смачивания. Патент 2004109713/28 от 01.04.2004.
80. Привалова, Т. П. Определение кривизны поверхности капель с помощью интерференционной картины / Т. П. Привалова, Н. И. Ширяева, А. М. Панфилов, Г. П. Вяткин // Адгезия расплавов и пайка материалов. – Киев: Наукова Думка, 1984. – В. 13. – С. 25 – 27.
81. Губжоков, М. М. Поверхностное натяжение, плотность свинцово–литиевых расплавов и смачивание ими стали 12Х18Н9Т / М. М. Губжоков, Х. И. Ибрагимов, В. З. Канчукоев, М. Х. Понежев, А. Б. Созаева, В. А. Созаев, А. И. Хасанов // Вестник КБГУ. – Нальчик, 2005. Серия физ. науки. – Вып. 10. – С. 8–11.
82. Камболов, Д.А. Смачивание высоконикелевых и феритно-мартенситных сталей висмутистым свинцом / Д.А. Камболов, А.З. Кашежев, Р.А. Кутуев, М.Х. Понежев, В.А. Созаев, А.Х. Шерметов // Известия РАН. Сер. физическая. – 2012. – Т. 76. – №13. – С. 59–61.

83. Иващенко, Ю. Н. Вычисление краевого угла смачивания плотности жидкости по размерам лежащей капли / Ю. Н. Иващенко, В. Н. Еременко // Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии. – Киев: Изд. АН УССР, 1963. – С. 418–421.
84. Субботин, В. И. Физико-химические основы применения жидкометаллических теплоносителей / В. И. Субботин, М. Н. Ивановский, М. Н. Арнольдов. – М.: Атомиздат, 1970. – 295 с.
85. Драгунов, Ю. Г. Реактор на быстрых нейтронах со свинцовым теплоносителем (БРЕСТ) / Ю. Г. Драгунов, В. В. Лемехов, А. В. Моисеев, В. С. Смирнов // Тезисы докладов научно-технической конференции «Теплофизика реакторов на быстрых нейтронах». – Обнинск, 2014. – С.16–19.
86. Delofree, P. Corrosion and deposition of ferrous alloys in molten lead-bismuth / P. Delofree, A. Terlain, F. Barbier // Journal of nuclear materials. – 2002. – V. 301. – P. 35–39.
87. Benamati, G. Temperature effect on corrosion mechanism of austenitic and martensitic steels in lead-bismuth / G. Benamati, C. Fazio, H. Piankova, A. Rusanov // Journal of nuclear materials. – 2002. – V. 301. – P. 23–27.
88. Benamati, G. Corrosion behavior of steels and refractory metals in flowing lead – bismuth eutectic at low oxygen activity / G. Benamati, A. Gessi // Journal of materials science. – 2005. – V. 40. – P. 2465–2470.
89. Eustathopoulos, N. Wettability at High Temperatures / N. Eustathopoulos, M. Nicholas, B. Drevet // – Pergamon, Oxford, 1999.
90. Seetharaman, S. Fundamentals of metallurgy / S. Seetharaman // – Cambridge: Woodhead Publishing Limited and Maney Publishing, 2005.
91. Кашежев, А. З. Влияние щелочных и щелочноземельных элементов на поверхностное натяжение свинца, олова и индия / А. З. Кашежев, Р. А. Кутуев, М. Х. Понежев, В. А. Созаев // Расплавы. – 2013. – № 5.– С. 1–12.

92. Yagodin, D. Temperature dependence of density and ultrasound velocity of the eutectic Bi-44,6 wt.% Pb melt / D. Yagodin, G. Sivkov, S. Volodin, P. Popel, A. Mozgovej // *Journal of Materials Science*. – 2005. – V. 40. – P. 2259–2261.
93. Алчагиров, Б. Б. Температурная зависимость плотности жидкого олова / Б. Б. Алчагиров, А. М. Чочаева // *ТВТ*. – 2000. – Т. 38. – № 1. – С. 48–52.
94. Филиппов, Е. С. Эффект последовательного чередования структур в жидких чистых металлах / Е. С. Филиппов, А. С. Тимошин, Г. П. Фурманов // *Изв. вузов. Черная металлургия*. – 1973. – № 11. – С. 141–146.
95. Губжоков, М. М. Политермы поверхностного натяжения сплавов свинец–висмут и угла смачивания свинцово-висмутовой эвтектикой стали 12Х18Н9Т / М. М. Губжоков, Х. И. Ибрагимов, В. З. Канчукоев, М. Х. Понежев, В. А. Созаев, А. И. Хасанов // *Вестник КБГУ. Серия физические науки*. – Нальчик: КБГУ, 2003. – В. 8. – С. 21 – 22.
96. Проценко, П. В. Смачивание поверхности зерен тугоплавких металлов легкоплавкими расплавами: дис. ... канд. хим. наук. П. В. Проценко. – М.: МГУ, 2002.
97. Алчагиров, Б. Б. Изучение смачиваемости поверхности нержавеющей стали 12Х18Н9Т эвтектическим расплавом висмут–свинец вблизи температуры плавления / Б. Б. Алчагиров, Т. М. Таова, М. М. Тлупова, Х. Б. Хоконов // *Вестник КБГУ. Серия физические науки*. – Нальчик: КБГУ, 2002. – В. 7. – С. 7–8.
98. P. Protsenko. Misorientation effects on grain boundary grooving of Ni by liquid Ag / P. Protsenko, Y. Kucherinenko, F. Robaut et al. // *Defects and Diffusion Forum*. – 2003. – V. 216. – P. 225–230.
99. Кашежев, А. З. Смачиваемость новых реакторных сталей тяжелым жидкометаллическим теплоносителем на основе свинец–висмутовой эвтектики / А. З. Кашежев, М. Х. Понежев, В. А. Созаев, А. Г. Мозговой // *Физикохимия поверхности и защита металлов*. – 2010. – № 6. С. 27–33.
100. Палчаев, Д. К. Формирование сечения рассеяния электронов на тепловых возбуждениях решетки в нержавеющей сталях / Д. К. Палчаев,

- М. Э. Исхаков, А. Г. Мозговой, Ж. Х. Мурлиева, М. П. Фараджева // Труды 12-го Международного симпозиума «Упорядочение в минералах и сплавах» (ОМА-2009), 10–16 сентября 2009. – Ростов-на-Дону–пос. Лоо. – 2009. – Т. 2. – С. 95–99.
101. Protsenko, P. Wetting of Fe–7.5 % Cr steel by molten Pb and Pb–17Li / P. Protsenko, A. Terlain, M. Jeymond, N. Eustathopoulos // J. of Nuclear Materials. – 2002. – V. 307. – P. 1396–1399.
102. Giuranno, D. Surface tension and wetting behaviour of molten Bi–Pb alloys / D. Giuranno, F. Gnecco, E. Ricci, R. Novarovic // Intermetallic. – 2003. – V. 11. – P. 1313–1317.
103. Protsenko, P. Wetting of W by liquid Pb and Pb–Bi alloys and surface interactions / P. Protsenko, A. Terline, N. Eustathopoulos // J. of Nuclear Materials. – 2007. – V. 360. – P. 265–271.
104. Protsenko, P. Surface and grain boundary wetting of Fe based solids by molten Pb and Pb–Bi eutectic / P. Protsenko, N. Eustathopoulos // J. Mater. Sci. – 2005. – V. 40. – P. 2383–2387.
105. Щукин, Е. Д. Закономерности, растекания ртути по поверхности цинка / Е. Д. Щукин, Ю. В. Горюнов, Г. И. Деньшикова // Коллоидный журнал. – 1963. – Т. 25, – № 1. – С. 108–114.
106. Елютин В. П. Определение скорости растекания жидкого титана по поверхности графита / В. П. Елютин, В. И. Костиков, М. А. Маурах // Сб. поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. – Нальчик. Каб.-Балк. кн. изд., 1965. С. 352–357.
107. Арсланов, В. В. / В. В. Арсланов, В. А. Огарев, Т. Н. Иванова, А. А. Трапезников // ЖТФ. – 1974. – Т. 48. – № 5. – С. 1219–1222.
108. Jin, T. P. The Kinetics of spreading / T. P. Jin // J. Phys. Chem. – 1969. – V. 73. – № 7. – P. 2413–2417.
109. Schonhorn, H. Kinetics of wetting of surfaces by polymer melts / H. Schonhorn, H. L. Frisch, T. K. Kwei // J. Appl. Phys. – 1966. – V. 37. – P. 4967–4973.

110. Рауд, Э. А. Растекание ньютоновской жидкости по поверхности твердого тела / Э. А. Рауд, Б. Д. Сумм, Е. Д. Щукин // ДАН СССР. – 1972. – Т. 205. – № 5. – С. 1134–1137.
111. Найдич, Ю. В. Поверхностные свойства расплавов твердых тел и их использование в материаловедении / Под редакцией Ю. В. Найдича АНУССР // – Киев: Наукова думка, 1991. – 280 с.
112. Бекулов, М. Т. Влияние магнитного поля на кинетику растекания / М. Т. Бекулов, С. Н. Задумкин, А. С. Хатажуков // Сб. К изучению поверхностных явлений в металлических расплавах. – Орджоникидзе: СОГУ, 1975. – С. 31–36.
113. Задумкин, С. Н. Влияние магнитного поля на кинетику смачивания и растекания некоторых легкоплавких металлов по твердой поверхности меди / С. Н. Задумкин, А. С. Хатажуков // Сб. Совместимость Киев: ИПТМ АНУССР, 1978. – С. 3–15.
114. Александров, Б. Н. Растворимость щелочных и щелочноземельных металлов в переходных металлах / Б. Н. Александров, Н. В. Далакова, М. В. Москалец // Металлы. – 1987. – № 3. – С. 198–206.
115. Алчагиров, Б. Б. Методы и приборы для изучения плотности металлов и сплавов: учебное пособие / Б. Б. Алчагиров, Б. С. Карамурзов, Х. Б. Хоконов / – Нальчик: КБГУ, 2000. – 92 с.
116. Bashfort, F. An attempt to test the theories of capillary action by comparing the theoretical and measured forms / F. Bashfort, J. C. Adams. – Cambridge: University Press, 1883. – 139 p.
117. Хантадзе, Д. В. Расчет объема лежащей капли / Д. В. Хантадзе // Физика металлов и материаловедение. – 1963. – Т. 15. – № 3. – С. 470.
118. Пономарева М. А., Якутенок В. А. Способы определения коэффициента поверхностного натяжения и угла смачивания. Патент 2011122481/28 от 02.06.2011 G01N13/02.

119. Филиппов, Е. С. Явление дискретного изменения объемных свойств и структуры в жидких сплавах / Е. С. Филиппов, А. К. Нестеренко // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1974. – № 1. – С. 119–124.
120. Форсайт, Дж. Машинные методы математических вычислений / Дж. Форсайт, М. Малькольм, К. Моулер. – М.: Мир, 1980. – 280 с.
121. Директор, Л. Б. Вычислительный комплекс для определения теплофизических свойств жидкостей / Л. Б. Директор, А. З. Кашежев, И. Л. Майков, А. Г. Мозговой, М. Х. Понежев, В. А. Созаев // Тезисы докладов Межведомственного семинара «Технология щелочных жидкометаллических теплоносителей» (Теплофизика–2009), 28–30 октября 2009. – Обнинск. – 2009. – С. 46–47.
122. Задумкин С. Н. Экспериментальное изучение влияния магнитного поля на кинетику растекания галлия, индия и сплавов индия по поверхности меди / Задумкин С. Н., Хатажуков А. С. // Коллоидный журнал. – 1979. – Т. 41. – № 1. С. 29–35.
123. Канчуков В. З. Растекание малых объемов металлических расплавов по поверхности твердого тела в магнитном поле / В. З. Канчуков, Б. С. Карамурзов, В. А. Созаев, В. В. Чернов // ТВТ. – 2002. – Т. 40. – № 4. – С. 563–567.
124. Ибрагимов, Х. И. Установка для изучения кинетики растекания металлических расплавов по поверхности твердого тела в электромагнитном поле / Х. И. Ибрагимов, В. З. Канчуков, М. Х. Понежев, В. А. Созаев, А. И. Хасанов // Труды Междунар. конф. «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах». – Махачкала, 2001. – С. 44–46.
125. Вьюхин В. В., Поводатор А. М., Цепелев В. С., Конашков В. В. Способ и устройство определения поверхностного натяжения и/или плотности металлических расплавов. Патент (11)2561313 МПК G01№13/02 10.06.2014.
126. Губжоков, М. М. Влияние малых примесей на поверхностное натяжение свинца / М. М. Губжоков, Х. И. Ибрагимов, В. З. Канчуков, М. Х. Понежев,

- В. А. Созаев, А. Б. Созаева, А. И. Хасанов // Расплавы. – 2006. – № 3. – С. 76–79.
127. Хансен, М. Структура двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко // М.: Металлургия, 1962. – Т. 2. – С. 1089–1090.
128. Орквасов, Т. А. Исследование температурной зависимости поверхностного натяжения алюминиевых сплавов / Т. А. Орквасов, М. Х. Понежев, В. А. Созаев, Х. Т. Шидов // ТВТ. – 1996. – Т. 34. – № 3. С. 492 – 495.
129. Алчагиров Б. Б. Влияние малых примесей свинца на поверхностное натяжение олова / Б. Б. Алчагиров, А. М. Чочаева, А. М. Таова // Вестник КБГУ. Серия Физические науки. – Нальчик: КБГУ, 2001. – С 20–21.
130. Кашежев, А. З. Плотность и поверхностное натяжение свинец–висмутовой эвтектики / А. З. Кашежев, Р. А. Кутуев, М. Х. Понежев, В. А. Созаев, А. И. Хасанов // Тезисы докладов науч.-техн. конф. «Теплофизические экспериментальные и расчетно-теоретические исследования в обоснование характеристик и безопасности ядерных реакторов на быстрых нейтронах» (Теплофизика – 2011). – Обнинск, 2011 С. 83–84.
131. Губенко, А. Я. Влияние примесей на объемные и поверхностные свойства жидких сплавов / А. Я. Губенко // Металлы. – 1986. – № 3. С. 25–31.
132. Сумм, Б. Д. Сеточная модель поверхностного слоя жидких металлов. / Б. Д. Сумм, Е. Д. Ильичев // Металлы. – 1986. – № 3. – С. 11.
133. Дриц, М. Е. Сплавы щелочных и щелочноземельных металлов / М. Е. Дриц, Л. А. Зусман. – М.: Металлургия, 1986. – 248 с.
134. Канчукоев, В. З. Политермы поверхностного натяжения и плотности расплавов системы свинец–литий / В. З. Канчукоев, М. Х. Понежев, А. Б. Созаева, В. А. Созаев // Теплофизика высоких температур. – 2009. – Т. 47. – № 92. – С. 311–314.
135. Joud, J. C. Determination de la tension superficielle des alliages Ag–Pb et Cu–Pb par la methode de la goutte posse / J. C. Joud, N. Eustathopoulos, A. Bricard, P. Desre // J. Chim Phys. et Phys.-Chim. Biol. – 1973. – V. 70. – P. 1290–1294.

136. Thermophysical and Electric Properties / In “Handbook on Lead-bismuth Eutectic Alloy and Lead Properties, Materials Compatibility, Thermal-hydraulics and Technologies”. OECD 2007. NEA No. 6195. – 2007. 693 p.
137. Кашежев, А. З. Температурная зависимость поверхностного натяжения сплава свинец–кальций / А. З. Кашежев, М. Х. Понежев, В. А. Созаев, А. И. Хасанов // Вестник ТвГУ, Серия физическая. – 2009. – № 41. – С. 71–75.
138. Константинов, Вс. А.: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. / Вс. А. Константинов: – М.: МГУ, 1950. 8 с.
139. Liquid metal coolants for fast reactors cooled by sodium, lead and lead-bismuth eutectic. IAEA nuclear energy series. NG-T-1.6, STI/PUB/1567. – 2012. – Vienna: International Atomic Energy.
140. Ghetta, V. Experimental setup for steel corrosion characterization in lead bath / V. Ghetta [at all] // Journal of Nuclear Materials, 2001. V. 296. P. 295–300.
141. Benamati, G. Behaviour of materials for accelerator driven systems in stagnant molten lead / G. Benamati [at all] // Journal of Nuclear Materials. – 2000. – V. 279. – P. 308–316.
142. Muller, G. Investigation on oxygen controlled liquid lead corrosion of surface treated steels / G. Muller, G. Schumacher, F. Zimmermann // Journal of Nuclear Materials. – 2000. – V. 278. – P. 85–95.
143. Eustathopoulos, N. Wettability at High Temperatures. / N. Eustathopoulos, M. Nicholas, B. Drevet. The Netherlands: Elsevier, 1999. – 418 p.
144. Кашежев, А. З. Экспериментальное исследование смачивания реакторных сталей расплавленным свинцом и висмутом / А. З. Кашежев, М. Х. Понежев, А. Г. Мозговой, В. А. Созаев, А. И. Хасанов // Теплофизика высоких температур. – 2010. – Т. 48.– № 5. – С. 1–4.
145. Грязнов, Г. М. Материаловедение металлических систем термоядерных реакторов / Г. М. Грязнов [и др.] // – М.: Энергоатомиздат, 1989.
146. Канчукоев, В. З. Кинетика капиллярного впитывания в электромагнитном поле / В. З. Канчукоев, Б. С. Карамурзов, В. А. Созаев, А. И. Хасанов //

- Материалы региональной научно-практической конференции «Вузовская наука народному хозяйству». – Грозный, 2002. – С.29–31.
147. Канчукоев, В. З. Учет релаксации краевого угла смачивания в процессе капиллярного впитывания в магнитном поле / В. З. Канчукоев, Б. С. Карамурзов, В. А. Созаев, В. В. Чернов // Вестник КБГУ. Сер. физическая. – Нальчик: КБГУ, 2003. – С. 8–11.
148. Гусев, А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев. – М.: Физматлит, 2005.
149. Тихонов, А. Н. Уравнения математической физики / Тихонов А. Н., Самарский А. А. – М.: Наука, 1972. – 736 с.
150. Кашежев, А. З. Плотность и поверхностное натяжение свинца с малыми добавками никеля / А. З. Кашежев, Р. А. Кутуев, М. Х. Понежев, В. А. Созаев, А. И. Хасанов // Тезисы докладов науч.-техн. конф. «Теплофизика реакторов на быстрых нейтронах» (Теплофизика 2014). – Обнинск, 2014. – С. 169-171.
151. Хасанов И., Хасанов А. И., Элимханов Д. З., Батаев Д. К-С., Мажиев Х. Н., Бекузарова С. А. Способ изготовления термопары. RU, МПК G01K 7/02, патент №2539999. 27.01.2015.
152. Горновой В. А., Сорокин А. Н., Дровосеков С. П., Сырцов А. Б., Никулин А. А. Способ изготовления термопар. RU, МПК 001K 7/02, патент №2114404 С1. 27.06.1998.
153. Способ изготовления термопары. RU, МИК G0 IK 7/02, заявка №92012267 А. 27.02.1995.
154. Бесогонов А. П., Третьяков А. В., Егоров В. Г. Способ изготовления термопары. RU, МПК G0 Ж 7/02, патент №2070823 С 1. 10.05.1996.
155. Кашежев, А. З. Смачивание стали 12Х18Н9Т свинец–висмутовой эвтектикой / А. З. Кашежев, Р. А. Кутуев, М. Х. Понежев, В. А. Созаев, А. И. Хасанов, А. Х. Шерметов // Вестник Академии наук Чеченской Республики. – Грозный, 2015. – № 4 (29). – С. 22–25.

156. Директор, Л. Б. Динамический метод определения теплофизических свойств жидкости / Л. Б. Директор, В. М. Зайченко, В. В. Качалов, И. Л. Майков // Научно-технический сборник «Вести газовой науки». – 2012. – № 3 (11). – С. 309–325.
157. Томилин, Е. М. Анализ характера поведения ЭДС хромель-копелевой термопары при повышении температуры её холодного конца / Е. М. Томилин, Н. И. Чичикало, В. Ю. Ларин // Наукові праці ДНТУ. Серія: «Обчислювальна техніка та автоматизація». – Вип. 106. – Донецьк: ДонНТУ, 2006. – 213 с.
158. ГОСТ Р 8.585-2001 ГСИ. Термопары. Номинальные статические характеристики преобразования. – М.: Стандартинформ, 2010, – 82 с.
159. Дышекова, Ф. Ф. К вопросу о степени смачивания конструкционных сталей 12X18H10T и ЭК–173 расплавами Pb–Bi с участием лития / Ф. Ф. Дышекова, Б. Б. Алчагиров, Т. М. Таова, Х. Б. Хоконов, О. Х. Кясова, М. М. Тлупова // Вестник Академии наук Чеченской Республики. – Грозный, 2016. – № 1 (30). – С. 20–31.
160. Кашежев, А. З. Поверхностные свойства свинца с малыми добавками никеля / А. З. Кашежев, Р. А. Кутуев, М. Х. Понежев, В. А. Созаев, А. И. Хасанов // Сборник трудов 19-го международного, междисциплинарного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (ODPO–19). – Ростов-на-Дону–Туапсе (п. Южный), 2016. – С. 320–323.