

ФГБОУ ВО

«Чеченский государственный университет имени А.А. Кадырова»

На правах рукописи

Кутуев Руслан Азаевич

**ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ И
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ
ЛЕГКОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ**

1.3.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Научный консультант
док. физ. – мат. наук, профессор
Дадашев Р. Х.

Грозный – 2023

Оглавление

Общая характеристика работы	5
ГЛАВА 1. Термодинамические подходы к исследованию границ раздела многокомпонентный раствор-насыщенный пар.....	21
1.1 Метод избыточных величин Гиббса в термодинамике поверхностных явлений.....	21
1.2 Расстояние между различными положениями разделяющей поверхности в двойных системах.....	31
1.3. Концентрация компонентов в поверхностном слое многокомпонентного раствора и методы его определения	38
1.4. Молярная поверхность, толщина поверхностного слоя и их зависимость от состава многокомпонентного раствора [54]	44
Результаты и выводы:	51
ГЛАВА 2. Методические особенности определения поверхностного натяжения, плотности жидких металлов и сплавов и смачиваемости ими твердых поверхностей	53
2.1. Особенности измерения поверхностного натяжения методом большой капли	55
2.2. Особенности обработки профиля лежащей капли при измерении контактных углов смачивания.....	66
2.3. Комбинированные приборы для исследования температурной и концентрационной зависимости ПН и плотности расплавов двойных и многокомпонентных систем	71
2.4. Анализ и оценка погрешности измерения поверхностного натяжения методом максимального давления в капле	79
Результаты и выводы:	89
ГЛАВА 3. Поверхностное натяжение и плотность двойных систем (индий- олово, таллий-свинец, индий-таллий, олово-таллий, галлий-висмут и медь- алюминий) с особенностями на изотермах поверхностного натяжения.....	91

3.1. Поверхностное натяжение и плотность двойных систем индий - олово и таллий – свинец	92
3.1.1. Экспериментальные данные по политермам и изотермам ПН и плотности расплавов индий - олово, полученные в комбинированном приборе [85]	95
3.1.2. Поверхностное натяжение и плотность разбавленных расплавов Sn - In	101
3.1.3. Изотермы ПН и молярных объемов бинарной системы таллий - свинец	105
3.2. Изотермы поверхностного натяжения и молярных объемов системы индий - таллий и олово - таллий	109
3.3. Поверхностное натяжение и молярные объемы расплавов двойной системы галлий - висмут	120
3.4. Политермы поверхностных свойств сплавов медь - алюминий	126
Результаты и выводы:	133
ГЛАВА 4. Поверхностные свойства многокомпонентных систем	135
4.1. Состояние исследований поверхностного натяжения и плотности тройных и четверных металлических систем	138
4.1.1 Системы на основе расплавов индий-олово	150
4.1.2 Системы на основе серебра	155
4.2. Поверхностное натяжение и плотность расплавов индий – олово - свинец - висмут	164
4.3. Адсорбционные явления в четырехкомпонентных растворах индий – олово – свинец - висмут	179
4.4. Плотность и поверхностное натяжение расплава цинк – алюминий – молибден - магний	189
Результаты и выводы:	194
ГЛАВА 5. Поверхностное натяжение и плотность расплавов на основе свинца	195

5.1. Поверхностное натяжение и плотность двойных систем на основе свинца (обзор литературных данных)	196
5.2. Поверхностные свойства и молярные объемы разбавленных растворов натрия в свинце.....	207
5.2.1. Температурная зависимость плотности разбавленных растворов свинец - натрий	210
5.2.2. Поверхностное натяжение и адсорбция в разбавленных растворах натрия в свинце.....	218
5.3. Температурная зависимость поверхностного натяжения и плотности эвтектического расплава свинец - висмут и висмутистого свинца	231
Результаты и выводы:	238
ГЛАВА 6. Смачивание жидкими металлами и сплавами твердых поверхностей алюминия, меди и конструкционных сталей	241
6.1. Температурная зависимость угла смачивания цинком и сербской бронзой поверхности вольфрам - кобальтовых сплавов	245
6.2. Температурные зависимости углов смачивания меди жидкой сербской бронзой.....	253
6.3. Политермы углов смачивания поверхности стали 12X18H9T сербской бронзой.....	256
6.4. Политермы углов смачивания сербской бронзой поверхности алюминия	262
6.5. Контактный угол смачивания висмутистым свинцом некоторых реакторных сталей.....	264
6.6. Смачивание расплавами алюминий-медь твердых поверхностей сплавов никель - хром, кобальт - хром, нержавеющей стали 25X18H9C2 и титана	266
Результаты и выводы:	270
Основные результаты и выводы:.....	272
Список обозначений и сокращений:	277
Список литературы	278

Общая характеристика работы

Легкоплавкие металлы и их сплавы имеют широкую область применения в различных отраслях современной техники. Их используют для изготовления моделей литейных форм, в различных датчиках, клапанах и предохранителях, в качестве рабочего тела термометров, для уплотнений соединений в вакуумных установках, в микроэлектронике, при производстве композитных материалов и т.д. Двойные и многокомпонентные расплавы на основе легкоплавких металлов нашли широкое применение и в качестве теплоносителей в ядерных реакторах. Для определения и прогнозирования оптимальных составов этих сплавов, удовлетворяющих жестким требованиям ядерных технологий, необходимы всесторонние исследования их физико-химических и поверхностных свойств. Особенно это относится к исследованиям свойств и процессов, протекающих на границе раздела фаз, важнейшими характеристиками которой являются поверхностное натяжение (ПН) и краевой угол смачивания.

Поверхностное натяжение является наиболее точно измеряемым свойством поверхностного слоя жидкости, температурная и концентрационная зависимости которого позволяют получить ценную информацию о строении и свойствах границы раздела фаз. В термодинамике поверхностных явлений разработаны и успешно развиваются два метода изучения свойств и процессов, протекающих на границе раздела фаз: метод Гиббса и метод слоя конечной толщины [1, 2]. В рамках этих методов получены термодинамические уравнения и неравенства, позволяющие определить по концентрационной зависимости поверхностного натяжения основные свойства поверхностного слоя двухкомпонентных растворов. Однако эти методы разработаны для двухкомпонентных систем, и их

использование для определения поверхностных свойств расплавов с большим числом компонентов требует специального рассмотрения.

С увеличением числа компонентов растёт и число неизвестных как в адсорбционном уравнении Гиббса, так и в фундаментальном уравнении метода слоя конечной толщины. В методе слоя конечной толщины к этим сложностям добавляется и проблема, связанная с тем, что в фундаментальное уравнение, в отличие от адсорбционного уравнения Гиббса, входит молярная поверхность, зависимость которой от состава многокомпонентного расплава так же неизвестна.

Отсутствие надежных методов определения свойств поверхности многокомпонентных расплавов существенно замедляет процесс накопления данных по свойствам этих расплавов, что затрудняет проведение анализа процессов, протекающих на границе раздела фаз, и тем самым тормозит как развитие теории поверхностных явлений, так и использование этих сплавов на практике. В связи с этим разработка вышеуказанных методов для систем с неограниченным числом компонентов приобретает особую актуальность.

Как отмечено выше, важнейшей характеристикой границы раздела фаз, наряду с поверхностным натяжением, является краевой угол смачивания [3]. По температурной зависимости краевого угла смачивания можно судить о характере взаимодействия жидкости с твердой поверхностью. При достижении определённой температуры, которую называют критической температурой смачивания, значения краевых углов смачивания скачкообразно уменьшаются. Это явление, названное порогом смачивания, обусловлено образованием при этой температуре на границе раздела жидкая фаза – твердая поверхность новых химических соединений.

Результаты исследования зависимости краевых углов смачивания от температуры необходимы для решения широкого круга научных и прикладных задач. В частности, по температурной зависимости краевого угла смачивания можно найти важные физические величины: критическую

температуру смачивания; критическое поверхностное натяжение смачивания; теплоту смачивания жидкостью твердого тела и т.д. [4].

В последние годы в результате внедрения современных методов анализа твердой поверхности существенно расширился арсенал средств изучения степени воздействия жидкости на твердую поверхность. Эффективной и весьма информативной при этом оказалась методика исследования свойств и процессов, протекающих на границе раздела жидкость – твердая поверхность, сочетающая экспериментальное изучение температурной зависимости краевого угла смачивания с исследованиями структуры и свойств твердой поверхности до и после воздействия на неё жидких металлов и сплавов современными методами анализа [5, 6].

Степень смачиваемости жидкими металлами и сплавами поверхностей конструкционных материалов является одним из основных факторов, определяющих эффективность теплоотвода со стенок тепловыделяющих элементов ядерных установок. Установлено, что теплоотвод от стенок атомного реактора возрастает по мере уменьшения угла смачивания. При плохом смачивании теплоотвод со стенок ядерных установок ухудшается, но при этом повышается коррозионная стойкость материала [7 – 10]. Таким образом, смачиваемость конструкционных материалов жидкометаллическими расплавами играет весьма важную роль в оценке эффективности использования различных конструкционных материалов, и ее изучение также является актуальной задачей.

К числу наиболее перспективных материалов для использования в качестве теплоносителей в ядерных реакторах относятся сплавы на основе свинца, висмута, с добавками индия, олова и щелочных металлов. Критический анализ экспериментальных данных, имеющихся в научной литературе, показывает, что, несмотря на достаточно большое количество работ, посвященных изучению поверхностных свойств металлов и сплавов [11 – 24], особенности температурной и концентрационной зависимостей

поверхностного натяжения, плотности этих расплавов и угла смачивания ими реакторных сталей изучены недостаточно полно. Такая ситуация существенно тормозит решение проблемы выбора оптимальных составов для использования их в качестве теплоносителей в высокоэнергетических ядерных установках.

В связи с этим систематические исследования поверхностных свойств перспективных в плане использования в качестве теплоносителей в высокоэнергетических установках расплавов In - Sn, In - Tl, Sn - Tl, Ga - Bi, Pb - Bi, Pb - Na, Pb - Tl, Cu - Al, Zn - Al - Mo - Mg и In - Sn - Pb - Bi и угла смачивания ими реакторных сталей, являются актуальной задачей.

Исходя из этого в работе поставлена цель –

выявить закономерности влияния температуры и состава на физико-химические и поверхностные свойства расплавов на основе свинца, висмута, индия, олова, алюминия и цинка, а также влияние этих факторов на смачиваемость ими твердых поверхностей: реакторных сталей, алюминия, меди, титана и сплавов кобальт - вольфрам, кобальт - хром, никель - хром.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

– проведен критический анализ основных положений и понятий теории капиллярности Гиббса и определена зависимость расстояния между различными положениями разделяющей поверхности от состава экспериментально изученных двойных систем;

– разработан метод для вычисления свойств межфазного слоя расплавов с неограниченным числом компонентов, который позволяет вычислить по изотермам поверхностного натяжения следующие величины: молярную поверхность, эффективную толщину и усредненный состав поверхностного слоя многокомпонентных растворов;

– используя наиболее точные методы измерения ПН (метод большой капли и метод максимального давления в капле), изучены температурные и концентрационные зависимости ПН и плотности двойных систем: Ga - Bi, In - Tl, Sn - Tl, Sn - In, Pb - Tl, изотермы ПН которых, согласно имеющимся

литературным данным, характеризуются экстремумами в виде максимума и минимума (Ga - Bi), пологими минимумами в области средних составов (Sn - In, In - Tl, Sn - Tl, Pb - Tl), а также двойной системы Cu - Al, изотерма ПН которой характеризуется особенностью в виде точки перегиба. По полученным экспериментальным данным рассчитаны основные свойства поверхностного слоя этих расплавов;

- экспериментально изучены зависимости плотности и ПН четырехкомпонентного расплава сербской бронзы (98,13 масс. %Zn – 0,56 масс. % Al – 0,597 масс. % Mo – 0,249 масс. % Mg) от температуры в диапазоне 650–950 К;

- экспериментально изучены зависимости ПН и плотности четырехкомпонентных расплавов In – Sn – Pb - Bi от состава и температуры в диапазоне 473 – 753 К;

- по разработанным методам, используя полученные экспериментальные результаты, проведены расчеты молярной площади, эффективной толщины и усредненного состава поверхностного слоя четырехкомпонентных расплавов In – Sn – Pb - Bi;

- методом большой капли измерены зависимости ПН и плотности чистых металлов: свинец, висмут и расплавов свинец - висмут (висмутистый свинец, свинец - висмутовая эвтектика) от температуры, а также зависимости ПН и плотности разбавленных растворов двойной системы Pb - Na от температуры и состава;

- экспериментально исследованы закономерности смачивания жидкими расплавами твердых поверхностей: расплавом Pb - Bi (10,6% Bi) - реакторных сталей ЭК - 181, ЭП - 753А, ЭК - 173, ЭП - 753ТЮР, ЭК - 450; расплавом сербской бронзы - поверхности вольфрам-кобальтовых твердых сплавов, алюминия, меди и стали 12Х18Н9Т; расплавом цинка - вольфрам-кобальтовых твердых сплавов; расплавами Cu - Al - подложек из Ni - Cr, Co - Cr, стали 25Х18Н9С2 и титана.

Объекты исследования

Расплавы двойных систем Ga - Bi, Pb - Na, Pb - Tl, Pb - Bi, In - Tl, Sn - Tl, Sn - In, Cu - Al, In - Sn - Bi - Pb, сплав: 98,13 масс. % Zn - 0,56 масс. % Al - 0,597 масс. % Mo - 0,249 мас. % Mg (сербская бронза); реакторные стали: ЭП - 753А, ЭП - 753ТЮР, ЭК - 173, ЭК - 181, ЭК - 450; медь, алюминий, цинк.

Научная новизна результатов диссертационной работы, в ходе выполнения которой впервые:

1. Проведен критический анализ основных положений и понятий теории капиллярности Гиббса и определена зависимость расстояния между различными положениями разделяющей поверхности от состава экспериментально изученных двойных систем. Показано, что максимальное расстояние между положениями разделяющей поверхности, соответствующими различным вариантам определения адсорбции по Гиббсу, Гуггенгейму и Адаму (*N*, *M* и *V*-варианты), не превышает толщину нескольких атомных слоев, т.е. ни одна из рассматриваемых поверхностей при изменении состава бинарной системы не выходит за пределы физической границы раздела фаз;

2. Разработан метод для вычисления свойств межфазного слоя расплавов с неограниченным числом компонентов, который позволяет вычислить по изотермам поверхностного натяжения следующие величины: молярную поверхность, эффективную толщину и усредненный состав поверхностного слоя многокомпонентных растворов;

3. В широкой области концентрации экспериментально определены изотермы и политермы ПН и плотности расплавов: Ga - Bi, Pb - Tl, In - Sn, In - Tl, Sn - Tl, Cu - Al. При этом измерения ПН расплавов индий-олово проведены на одних и тех же образцах двумя независимыми методами – методом максимального давления в капле и методом большой капли.

Полученные экспериментальные результаты показывают следующее:

– изотермы ПН двойных систем Pb - Tl, In - Sn характеризуются минимумом в области средних составов, а молярные объемы имеют

небольшие отклонения от аддитивных значений (положительные в системе индий-олово и знакопеременные в расплавах таллий - свинец). С ростом температуры глубина минимума на изотермах ПН обеих систем уменьшается, а молярные объемы приближаются к аддитивным величинам;

- изотермы ПН двойной системы медь - алюминий при 0,38 мол. долей алюминия характеризуются точкой перегиба;

- концентрационные зависимости ПН двойных систем индий - таллий, олово - таллий и галлий - висмут передаются гладкими кривыми без экстремумов, а изотермы молярных объемов этих систем в пределах погрешности измерения совпадают с аддитивными прямыми;

- по полученным экспериментальным данным определены термодинамические параметры поверхностного слоя изученных двойных систем, что позволило выявить закономерности изменения с составом бинарного расплава различных вариантов адсорбции компонентов, усредненного состава поверхностного слоя, расстояния между различными положениями разделяющей поверхности Гиббса;

4. Экспериментально изучены температурные и концентрационные зависимости поверхностного натяжения и плотности четырехкомпонентной системы In – Sn – Pb - Bi. Выявлено, что на разрезах концентрационного тетраэдра с постоянным содержанием висмута (0,05 молярных долей) «впадина» на изотермической поверхности ПН исчезает. Аналогичное явление наблюдается также на разрезах четверной системы с постоянным содержанием свинца. Однако, в этом случае «впадина» исчезает только при содержании свинца, равном 0,1 молярных долей.

5. По разработанным методам, используя полученные экспериментальные данные, определены концентрационные зависимости термодинамических параметров поверхностного слоя четверных расплавов In-Sn – Pb - Bi.

Выявлено следующее:

– во всей области составов поверхностный слой четырехкомпонентных расплавов обогащён атомами висмута, т. е. висмут на всех расплавах этой системы адсорбируется положительно;

– адсорбционные процессы в расплавах индий-олово-свинец-висмут характеризуются такими явлениями, как концентрационная буферность и подавление адсорбции одного компонента другим;

– зависимость эффективной толщины поверхностного слоя расплавов от молярных долей висмута как в объеме, так и в поверхностном слое, передается аддитивной функцией;

6. Экспериментально измерена температурная зависимость ПН и плотности расплава сербской бронзы. Политерма поверхностного натяжения этого расплава при температуре $820 \pm 10\text{K}$ характеризуется максимумом. Выявлено, что появление этого экстремума на политерме ПН связано с бесконтрольным образованием оксидной пленки на начальном этапе плавления легкоплавкого металла.

7. Экспериментально определены температурные и концентрационные зависимости ПН и плотности свинца, висмута, висмутистого свинца ($\text{Bi} - 10,6$ масс. %) и разбавленных растворов $\text{Pb} - \text{Na}$. Температурные зависимости ПН чистых металлов (свинец, висмут), висмутистого свинца линейные.

Температурная зависимость поверхностного натяжения, плотности разбавленных растворов натрия в свинце изучена нами как в режиме нагревания, так и в режиме охлаждения. При этом в интервале концентрации натрия от 0,0021 до 0,0024 мол. долей как в режиме нагревания, так и в режиме охлаждения изотермы и политермы ПН и плотности характеризуются наличием точки перегиба. Локальными максимумами характеризуются и изотермы адсорбции натрия в этих расплавах.

8. Экспериментально изучены температурные зависимости краевых углов смачивания:

– сербской бронзой – меди, алюминия, стали 12Х18Н9Т и твердых сплавов вольфрам – кобальт;

- цинком – поверхности твердых сплавов вольфрам - кобальт;
- висмутистым свинцом – реакторных сталей ЭК - 181, ЭП - 753А, ЭК - 173, ЭП - 753ТЮР и ЭК - 450;

– расплавами алюминий - медь с содержанием меди 0,207, 0,33 и 0,5 масс. долей подложек из Ni - Cr, Co - Cr, стали 25Х18Н9С2 и титана.

Впервые установлено следующее:

– температурная зависимость краевого угла смачивания сербской бронзой поверхности вольфрам - кобальтовых подложек имеет нелинейный характер. При этом, углы смачивания сербской бронзой вольфрам - кобальтовых подложек в интервале температур от 730 до 850 К ниже, чем значения углов смачивания этой же поверхности цинком;

– порогом смачивания характеризуются температурные зависимости краевого угла смачивания:

сербской бронзой поверхностей меди (при 813 К), стали марки 12Х18Н9Т (при 1050 К) и алюминия (при 780 К);

висмутистым свинцом поверхностей сталей ЭК - 181, ЭП - 753А, ЭК - 450 в интервале от 900К до 1000К;

расплавом медь - алюминий (0,5 масс. долей меди) поверхностей титана, стали 25Х18Н9С2, Ni - Cr при температурах 925К, 950К, 1025К, соответственно;

– линейной зависимостью характеризуются политермы краевого угла смачивания:

висмутистым свинцом поверхностей стальных подложек ЭК - 173 и ЭП - 753ТЮР;

расплавами алюминий - медь (0,207 и 0,33 масс. долей меди) твердых поверхностей Ni - Cr, Ti и стали 25Х18Н9С2;

расплавом алюминий - медь (0,5 масс. долей меди) твердой поверхности Co - Cr.

– стальные подложки ЭК - 173, ЭП - 753ТЮР в изученном интервале температур практически не смачиваются висмутистым свинцом.

9. Морфология капли сербской бронзы и твердой поверхности меди, стали 12Х18Н9Т и алюминия после их взаимодействия исследована нами с помощью растрового электронного микроскопа PHENOMG2 Pure с разрешением 20 нм. Выявлено, что на твердых поверхностях, в результате воздействия на них сербской бронзой, образуются новые структурные образования различных форм (пирамидальные, сферические, пластинчатые), размеры которых колеблются от 0,5 до 4 мкм;

Теоретическая и практическая ценность результатов

Сделанный в работе вывод о том, что ни одна из рассматриваемых разделяющих поверхностей Гиббса при изменении состава бинарной системы не выходит за пределы физической границы раздела фаз, доказывает равнозначность существующих вариантов определения адсорбции (относительная адсорбция Гиббса, N, M и V-варианты адсорбции по Гуггенгейму и Адаму), что имеет научное и практическое значение.

Разработанные автором методы позволяют определить по концентрационной зависимости ПН следующие термодинамические параметры поверхностного слоя многокомпонентных расплавов: молярные и парциально-молярные поверхности, эффективную толщину и усредненный состав поверхностного слоя.

Эти методы нашли применение при определении термодинамических параметров свойств поверхностного слоя и теоретическом анализе адсорбционных процессов в многокомпонентных растворах.

Результаты расчетов поверхностных свойств многокомпонентных систем и полученные в работе экспериментальные данные по температурной зависимости ПН, плотности жидких металлов и сплавов и угла смачивания ими твердых поверхностей расширяют базу данных по свойствам межфазной границы, что может служить экспериментальной основой для разработки новых теоретических моделей.

Данные по температурной зависимости поверхностного натяжения и плотности расплавов сербской бронзы и висмутистого свинца могут

использоваться на заводе «Электроцинк» (г. Владикавказ). Данные по температурной зависимости краевых углов смачивания расплавами Pb – 10,6 масс. % Bi новых реакторных сталей могут найти применение при разработке тяжелых жидкометаллических теплоносителей для высокоэнергетических ядерных установок. Данные по взаимодействию цинка с вольфрам-кобальтовыми твердыми сплавами могут найти применение при получении микропорошков твердых сплавов, в частности на заводе «Победит» (г. Владикавказ).

Экспериментальные данные по ПН, плотности и смачиваемости расплавами медь-алюминий (дюралюминий, алюминиевые бронзы) твердых подложек могут быть необходимыми для решения целого ряда прикладных задач, так как эти сплавы нашли широкое применение в различных отраслях промышленности. В частности, они применяются при изготовлении ёмкостей для жидкого кислорода и водорода, в авиапромышленности для изготовления некоторых деталей турбореактивных двигателей и в электротехнике. Расплавы этой системы нашли применение также в качестве высокотемпературных припоев для пайки титана, нержавеющей сталей и твердых сплавов.

Методология и методы исследования

Для изучения зависимости ПН от состава и температуры в работе применялись методы большой капли и максимального давления в капле. Температурная зависимость плотности металлов и сплавов определялась методом большой капли или усовершенствованным ареометром. Температурная зависимость краевого угла смачивания жидкими металлами и сплавами изучена методом лежащей капли.

При измерении краевого угла смачивания и ПН методом лежащей капли обработка профиля капли проводилась с использованием современных информационных технологий на базе CorelDraw. При этом применялось программное приложение IMAGEJ.

Для изучения структуры поверхностей закристаллизовавшейся капли и твердых сплавов до и после воздействия на них жидкого расплава использовались рентгенофазовый анализ, атомно-силовая и растровая электронная микроскопия.

Положения, выносимые на защиту:

1. Значение максимального расстояния между различными положениями разделяющей поверхности Гиббса, не превышает толщину нескольких атомных слоёв, т. е. ни одна из рассматриваемых поверхностей при изменении состава бинарной системы не выходит за пределы физической границы раздела фаз.

2. Метод вычисления свойств межфазного слоя расплавов с неограниченным числом компонентов, который позволяет вычислить по изотермам поверхностного натяжения следующие величины: молярную поверхность, эффективную толщину и усреднённый состав поверхностного слоя многокомпонентных растворов.

3. Концентрационные зависимости ПН в бинарных расплавах индий-олово и свинец - таллий характеризуются минимумом в области эквимолярного состава, а значения молярных объемов имеют небольшие отклонения от аддитивных величин (положительные в системе индий-олово и знакопеременные в расплавах таллий-свинец).

4. Зависимость ПН двойных систем индий-таллий, олово-таллий и галлий-висмут от состава передаются гладкими кривыми без экстремумов, а концентрационная зависимость молярного объема этих расплавов в пределах погрешности измерения описывается аддитивной функцией.

5. В четырехкомпонентной системе индий-олово-свинец-висмут с ростом концентрации свинца или висмута рельеф изотермической поверхности ПН выравнивается, т. е. «впадина» на изотермической поверхности ПН, образующая минимум на изотермах ПН боковой системы индий-олово, сглаживается. Зависимость молярного объема от содержания висмута в четырехкомпонентной системе линейная.

6. Адсорбция висмута в этой системе положительна, а адсорбционные процессы характеризуются такими явлениями, как концентрационная буферность и подавление адсорбции одного компонента адсорбцией более поверхностно активного.

7. В разбавленных расплавах Pb - Na в интервале концентрации натрия от 0,0021 до 0,0024 мол. долей как в режиме нагревания, так и в режиме охлаждения изотермы ПН и плотности характеризуются наличием точки перегиба. Локальными максимумами в указанном интервале концентрации характеризуются и изотермы адсорбции натрия в этих расплавах.

8. Температурные зависимости поверхностного натяжения сербской бронзы (98,13 масс.% Zn – 0,56 масс.% Al – 0,597 масс.% Mo – 0,249 масс.% Mg) и краевого угла смачивания этим расплавом поверхности вольфрам-кобальтовых подложек имеет нелинейный характер, а политермы краевого угла смачивания сербской бронзой поверхностей меди, стали марки 12X18H9T и алюминия характеризуются порогами смачивания при температурах 813 К, 1050 К и 780 К, соответственно.

9. Политермы краевых углов смачивания висмутистым свинцом поверхностей стальных подложек ЭК - 173 и ЭП - 753ТЮР линейные, а политермы краевого угла смачивания этим расплавом стальных подложек ЭК - 450, ЭК - 181, ЭП - 753А характеризуется порогом смачивания в интервале температур 1000 К – 1025 К.

10. Политермы краевого угла смачивания расплавами алюминий - медь (0,207 масс. дол. Cu и эвтектикой Al - Cu) твердых поверхностей Ni - Cr, стали 25X18H9C2 и Ti в изученном интервале температур линейные. Температурные зависимости краевого угла смачивания расплавом медь - алюминий (0,5 масс. дол. Cu) поверхностей Ti, стали 25X18H9C2 и сплава Ni - Cr характеризуются порогом смачивания при температурах 925 К, 950 К, 1025 К, соответственно.

Достоверность и обоснованность полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, обеспечивается

использованием надёжных методов исследований и современных информационных технологий и подтверждается согласованностью полученных экспериментальных данных с результатами известных теоретических моделей и экспериментальными данными, полученными другими авторами.

Личный вклад автора

Личный вклад автора состоит в получении из фундаментального термодинамического уравнения метода слоя конечной толщины систем уравнений и разработке на этой основе новых методов расчета термодинамических параметров поверхностного слоя многокомпонентных растворов, в формулировке идей экспериментов, анализе и сравнении результатов теоретических и экспериментальных исследований.

Основные результаты диссертационной работы получены автором лично или при его непосредственном участии. Теоретические исследования адсорбционных процессов в многокомпонентных расплавах и часть трудоемких экспериментальных исследований были проведены совместно с соавторами научных публикаций. Экспериментальные исследования температурной и концентрационной зависимости ПН и плотности двухкомпонентных систем индий - таллий, олово - таллий, свинец - таллий и четырехкомпонентных расплавов индий – олово – свинец - висмут проведены автором лично. Экспериментальные исследования зависимости ПН и плотности расплавов сербской бронзы, двойных систем галлий - висмут, индий - олово, свинец - висмут, медь - алюминий, свинец - натрий и угла смачивания жидкими сплавами твердых подложек из различных материалов выполнены совместно с соавторами.

Апробация результатов работы

Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на Межвузовской научной конференции, посвященной 15-летию ЧГПИ, Грозный, 1996; Региональной научно-практической конференции, посвященной 25-летию образования ЧГУ, Грозный: ЧГУ, 1997; 9-ой

Всероссийской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов», Екатеринбург, 1998; Региональной научно-практической конференции, посвященной 60-летию ЧГУ, Грозный, 1998; Международном семинаре «Теплофизические свойства веществ», Нальчик: КБГУ, 2001.; X-ой Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов», Екатеринбург, УрОРАН, 2001; Всероссийской научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Перспектива-2002, Нальчик: КБГУ, 2002; Российской межотраслевой конференции «Теплофизика», Обнинск, 2002; Всероссийской научной конференции, Грозный, 25 – 27 декабря 2002; Всероссийской научно-технической конференции «Физические свойства металлов и сплавов», Екатеринбург, 2005; XI Российской конференции «Теплофизические свойства веществ и материалов», Санкт-Петербург, 2005; Международном семинаре «Теплофизические свойства веществ», Нальчик: КБГУ, 2006; Международной конференции ЛАМ 13, 2007; Российской научно-технической конференции «Физические свойства металлов и сплавов», Екатеринбург, 2007; 13 th International Conference on Liquid and Amorphous Metals, Екатеринбург, 2008; 11 международном симпозиуме «Упорядочение в минералах и сплавах» ОМА-11, Ростов-на-Дону – Лоо, 2008; 12 Российской конференции МИШР – 12, Екатеринбург, УрОРАН, 2008; XII Российской Конференции по теплофизическим свойствам веществ, С.-Петербург, 2008; Всероссийской научно-практической конференции «Наука и образование в Чеченской Республике: состояние и перспективы развития», Грозный, 2011; 14-ом Международном симпозиуме «Упорядочение в минералах и сплавах» (ОМА-14), 2011, Ростов-на-Дону – Лоо; Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов», Екатеринбург, УрОРАН, 2011; Научно-технической конференции «Теплофизические экспериментальные и расчетно-теоретические исследования в обоснование характеристик и безопасности ядерных реакторов на быстрых нейтронах» (Теплофизика), Обнинск, 2011;

VI Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике», 1 – 6 июня 2014, Нальчик, Россия, 2014; XIV Российской конференции (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (РКТС-14) 15 – 17 октября 2014, Казань, 2014; VIII Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике», Нальчик, КБГУ, 2016, Втором, Третьем, Четвертом, Пятом, Шестом, Седьмом и Восьмом Международных междисциплинарных симпозиумах «Физика поверхностных явлений и межфазных границ, фазовые переходы» (PSP&PT), 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018 гг. соответственно; Международный симпозиум по инженерии и наукам о Земле (ISEES), 2019, 2020, 2021 гг, соответственно.

Публикации

По теме диссертации опубликованы 60 работ. Из них 27 в изданиях, входящих в список ВАК, Web of Science и Scopus.

Объем и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, шести глав, разбитых на параграфы, заключения и библиографии. Общий объем диссертации, включая 80 рисунков и 18 таблиц, составляет 314 страниц. Библиография содержит 347 наименования, в число которых включены 60 работ автора по теме диссертации.

ГЛАВА 1. Термодинамические подходы к исследованию границ раздела многокомпонентный раствор-насыщенный пар

В термодинамике межфазных явлений достаточно полно разработаны и широко используются на практике два метода исследования процессов, протекающих в межфазном слое. Это, прежде всего, метод избыточных величин Гиббса, разработанный Дж. Гиббсом еще в конце XIX века [2], и метод слоя конечной толщины, разработанный голландскими физиками Ван-дер-Ваальсом [25] и Гутгенгеймом [26] и существенно развитый с распространением его для искривленных поверхностей А.И. Русановым [1, 27 – 29].

Метод слоя конечной толщины рассматривает межфазную зону неоднородности как однородную фазу, ограниченную двумя математическими поверхностями, расстояние между которыми принимается за толщину поверхностного слоя. Сравнительный анализ преимуществ и недостатков этих методов подробно рассматривается в работах [30 – 32], поэтому мы ограничимся кратким рассмотрением принципиально важных аспектов каждого из этих методов.

1.1 Метод избыточных величин Гиббса в термодинамике поверхностных явлений

Метод избыточных величин Гиббса прежде всего опирается на фундаментальные термодинамические понятия, введенные Гиббсом. Это такие понятия, как разделяющая поверхность (математическая поверхность, мысленно проведенная между сосуществующими фазами), идеализированная система сравнения и избыточные термодинамические величины, которые количественно характеризуют отличие реальной системы от идеализированной системы сравнения. В методе Гиббса, как в термодинамическом методе, полностью снимаются вопросы, связанные со

структурой и строением сосуществующих фаз и неоднородного переходного слоя. В этом проявляются как преимущества, обусловленные общностью полученных уравнений и сделанных выводов, так и недостатки, связанные с отсутствием сведений о распределении вещества в переходном слое и его физических характеристиках.

Реальная двухфазная система в методе Гиббса сравнивается с идеализированной системой сравнения, которая состоит из совокупности двух фаз с четко проведенной между ними геометрической поверхностью, которая не имеет толщины. Эту поверхность, мысленно проведенную между фазами, Гиббс назвал разделяющей поверхностью. Значения плотностей экстенсивных свойств в сосуществующих фазах идеализированной термодинамической системы сравнения считаются постоянными вплоть до разделяющей поверхности. На разделяющей поверхности профили локальных плотностей экстенсивных свойств претерпевают скачок от их значения в фазе α до значения в фазе β . Из определения разделяющей поверхности вытекает, что экстенсивные величины должны зависеть от расположения разделяющей поверхности между фазами.

Не секрет, что весьма сложные и абстрактные положения термодинамической теории капиллярности Гиббс изложил кратко и конспективно. При этом, к сожалению, до настоящего времени мало работ, в которых дается строгое и вместе с тем доступное изложение термодинамической теории Гиббса. По этой причине некоторые положения термодинамической теории капиллярности, как не раз отмечалось в литературе [28, 29, 32], воспринимаются неточно, что влечет за собой ошибочные выводы и связанные с этим возражения и недоразумения [33, 34].

В некоторых работах при изложении теории капиллярности Гиббса делаются попытки обойти сложные и принципиально важные вопросы, связанные с разделяющей поверхностью, идеализированной термодинамической системой сравнения и избыточными величинами. Такое, на первый взгляд, «упрощенное» изложение теории Гиббса приводит в

последующем к необходимости введения необоснованных предположений, допущений и некорректных выводов. В частности, при вычислении адсорбции компонентов в бинарных системах некоторые авторы вынуждены делать выводы о том, что адсорбционное уравнение Гиббса справедливо только для разбавленных растворов [34].

Вместе с тем необходимо отметить, что метод Гиббса является строго термодинамическим методом, и уравнения, полученные этим методом, являются фундаментальными. Эти уравнения, за исключением специально оговоренных случаев, справедливы для границ раздела многофазных многокомпонентных систем, в частности растворов во всей области концентрации компонентов.

В связи с этим проведем анализ понятийного аппарата теории Гиббса и рассмотрим особенности применения метода Гиббса для описания процессов, протекающих в межфазном слое. Прежде всего отметим, что физическая граница раздела однородных фаз, которую Гиббс назвал поверхностью разрыва, представляет собой переходный слой, который характеризуется сильной неоднородностью в направлении от одной фазы к другой. Применение к этому неоднородному слою законов равновесной термодинамики не совсем корректно и требует специальных оговорок.

Как подчеркнуто выше, Гиббсом введены понятия «разделяющая поверхность», «идеализированная система сравнения» и «избыточные термодинамические величины», являющиеся основными и фундаментальными в термодинамической теории Гиббса. Поэтому остановимся на них подробнее.

Разделяющая поверхность по определению Гиббса – это геометрическая поверхность, расположенная параллельно и воспроизводящая форму границы раздела фаз. Особенностью этой поверхности является то, что в термодинамической системе сравнения плотности экстенсивных свойств (числа частиц, внутренней энергии, энтропии и т.д.) считаются постоянными вплоть до этой поверхности. На

разделяющей поверхности плотности локальных свойств претерпевают скачок.

Термодинамическая система сравнения – это «термодинамическая система, объем и форма которой такие же, как и у реальной, но свойства фаз (плотность, число частиц компонентов в единице объема, энтропия и энергия единицы объема) постоянны вплоть до выбранной разделяющей поверхности» [14 стр. 12].

Следовательно, идеализированная система сравнения – это термодинамическая система, которая состоит из двух соприкасающихся однородных фаз, лишенных поверхности разрыва, т.е. неоднородной границы раздела.

В реальной термодинамической системе свойства фаз сложным образом меняются при переходе от одной фазы к другой. В связи с этим свойства реальной системы и идеализированной системы отличаются друг от друга. Количественно эти отклонения характеризуют избыточные величины, которые определяются как разность свойств реальной и идеализированной системы сравнения. Следовательно, избыточные величины характеризуют вклад, вносимый поверхностью разрыва (областью неоднородности между фазами) в экстенсивные свойства двухфазной системы в целом. Так, для избыточного числа частиц i -го компонента в многокомпонентной двухфазной системе можно записать:

$$N_{i\omega} = N_i - N_i^\alpha - N_i^\beta, \quad (1.1)$$

где N_i – число частиц i -го компонента в реальной двухфазной системе, включая физическую границу раздела фаз, N_i^α и N_i^β – число частиц i -го компонента в фазах α и β идеализированной системы сравнения. Очевидно, что сумма $N_i^\alpha + N_i^\beta$ дает значения общего числа частиц i -го компонента в системе сравнения, а $N_{i\omega}$ – избыточное число частиц i -го компонента, которое характеризует отличие реальной системы от системы сравнения.

Избыточные термодинамические величины, согласно теории капиллярности, связаны фундаментальным уравнением Гиббса:

$$d\sigma = -S_\omega dT - \sum_{i=0}^n \Gamma_i d\mu_i, \quad (1.2)$$

где σ – поверхностное натяжение, T – абсолютная температура, μ_i – химический потенциал i -го компонента, $S_\omega = \frac{s-s^\alpha-s^\beta}{A}$ – избыточная энтропия единицы площади поверхности, A – площадь разделяющей поверхности, $\Gamma_i = \frac{N_i - N_i^\alpha - N_i^\beta}{A}$ – избыточное число частиц i -го компонента, приходящихся на единицу площади поверхности. Эту величину Гиббс назвал адсорбцией.

Таким образом, избыточные величины, к которым относится и адсорбция компонента, определяются как разность экстенсивных свойств реальной двухфазной системы и идеализированной системы сравнения. Они характеризуют вклад, вносимый поверхностью разрыва в экстенсивные свойства двухфазной системы.

При этом принципиально важным является то, что экстенсивные свойства системы сравнения, а, следовательно, и значения избыточных величин, как будет показано ниже, зависят от положения разделяющей поверхности. Таким образом, можно констатировать, что пока не будет зафиксировано положение разделяющей поверхности, избыточные величины, к которым относится и адсорбция, нельзя считать физическими величинами. Однако после фиксации положения разделяющей поверхности избыточные величины принимают строго определенные значения, они функционально связаны с физическими свойствами поверхности разрыва, а, следовательно, являются реальными физическими величинами. Поэтому вопрос о способах фиксации положения разделяющей поверхности в теории Гиббса имеет важное значение и требует отдельного рассмотрения.

Следует отметить, что избыточные величины и зависимость их от положения разделяющей поверхности были рассмотрены в работах [14, 31, 35 - 37]. Следуя логике авторов этих работ, рассмотрим этот вопрос на примере адсорбции компонентов в двухкомпонентной двухфазной системе. Так как адсорбция является избыточной величиной, то сделанные выводы

имеют общий характер, т.е. они справедливы для всех избыточных величин.

Пусть имеется двухфазная двухкомпонентная система жидкость-пар в состоянии термодинамического равновесия. Жидкую фазу обозначим через α , а паровую – через β . Проведём ось Z перпендикулярно к поверхности разрыва из фазы α в фазу β . Начало отсчёта на этой оси расположим в пределах поверхности разрыва. Если обозначить через $n_i(z)$ локальную плотность числа частиц i -го компонента, то для общего числа частиц этого компонента в двухфазной системе можно записать

$$N_i = A \int_{z^\alpha}^{z^\beta} n_i(z) dz, \quad (1.3)$$

где $n_i(z)$ – профиль локальной плотности числа частиц, т.е. функциональная зависимость локальной плотности числа частиц от координаты z , а z^α и z^β координаты границ фаз α и β . Следовательно, протяжённость двухфазной системы в целом определяется разностью $(z^\beta - z^\alpha)$.

Построим систему сравнения с разделяющей поверхностью, расположенную в точке $z = z_1$. По определению, в системе сравнения плотность числа частиц i -го компонента в фазе α (границы этой фазы определяются координатами « z^α », « z_1 ») постоянна и равна n_i^α . В фазе β (от « z_1 » до « z^β ») эта величина также постоянна и равна n_i^β .

Относительно этой системы сравнения избыточное число частиц i -го компонента $N_{i\omega}^0$, отмеченное верхним индексом "0", равно:

$$N_{i\omega}^0 = \int_{z^\alpha}^{z_1} [n_i(z) - n_i^\alpha] dz + \int_{z_1}^{z^\beta} [n_i(z) - n_i^\beta] dz. \quad (1.4)$$

Избыточное число частиц i -го компонента в выражении (1.4) получено для случая, когда положение разделяющей поверхности задано координатой z_1 .

Переместим мысленно разделяющую поверхность на расстояние $\Delta z = z_1 - z_2$ от фазы α к фазе β . Тогда для избыточного числа частиц можно записать:

$$N_{i\omega} = \int_{z^\alpha}^{z_2} [n_i(z) - n_i^\alpha] dz + \int_{z_2}^{z^\beta} [n_i(z) - n_i^\beta] dz. \quad (1.5)$$

Из выражения (1.5) несложно получить уравнение:

$$N_{i\omega} = \int_{z^\alpha}^{z_1} [n_i(z) - n_i^\alpha] dz + \int_{z_1}^{z^\beta} [n_i(z) - n_i^\beta] dz + \int_{z_1}^{z_2} [n_i(z) - n_i^\alpha] dz - \int_{z_1}^{z^2} [n_i(z) - n_i^\beta] dz. \quad (1.6)$$

Из (1.4) и (1.6) имеем:

$$N_{i\omega} = N_{i\omega}^0 + \int_{z_1}^{z_2} [n_i(z) - n_i^\alpha - n_i(z) + n_i^\beta] dz \quad (1.7)$$

или

$$N_{i\omega} = N_{i\omega}^0 - (n_i^\alpha - n_i^\beta) \Delta z, \quad (1.8)$$

где $\Delta z = z_1 - z_2$ – расстояние между положениями разделяющей поверхности, которые соответствуют значениям избыточных величин $N_{i\omega}$ и $N_{i\omega}^0$.

Следовательно, зависимость адсорбции от положения разделяющей поверхности, заданной координатой z , имеет вид:

$$\Gamma_i = \Gamma_i^0 - (n^\alpha - n^\beta) \Delta z, \quad (1.9)$$

где $\Gamma_i = \frac{N_{i\omega}}{A}$, A – площадь разделяющей поверхности.

Из последнего выражения видно, что зависимость адсорбции от положения разделяющей поверхности, заданной нормальной к поверхности координатой z , определяется линейной функцией. При этом эта зависимость не зависит от вида профиля локальной плотности компонентов, т.е. каким бы сложным ни был профиль локальной плотности, зависимость избыточных величин от положения разделяющей поверхности передается линейной функцией. Этот результат позволяет зафиксировать разделяющую поверхность удобным для решения конкретной задачи образом.

Аналогичный результат можно получить при рассмотрении любого избыточного свойства.

Для наглядности на рисунке 1.1 приведены графики, которые характеризуют зависимость адсорбции компонентов в бинарной системе от положения разделяющей поверхности.

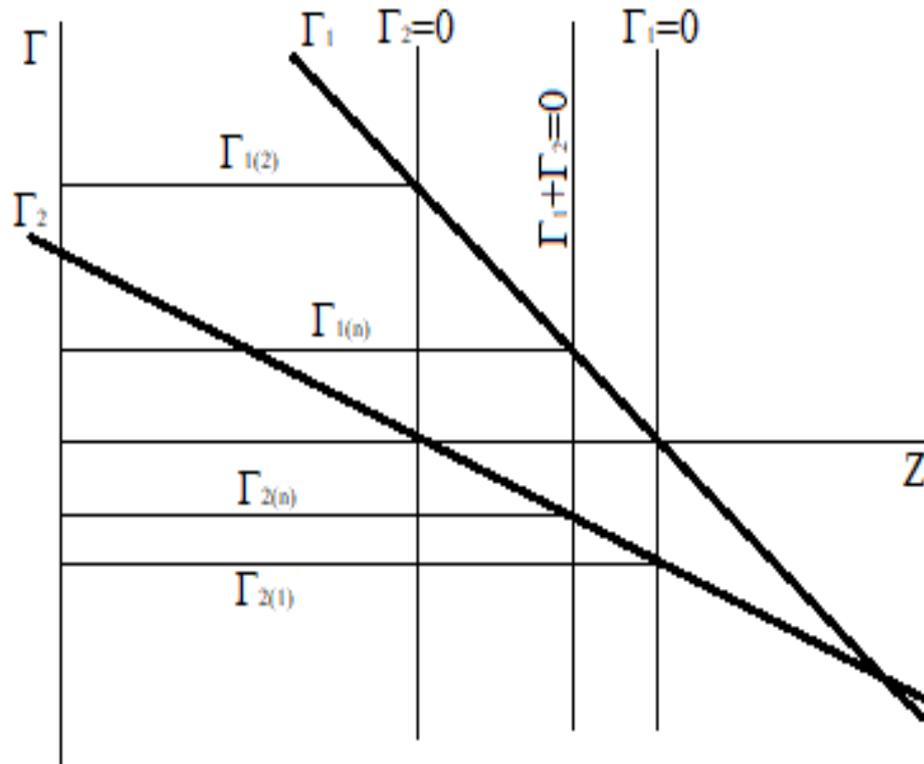


Рисунок 1.1 – Зависимость адсорбции компонентов в двухкомпонентной двухфазной системе от положения разделяющей поверхности и различные способы её фиксации

К сожалению, в литературе недостаточное внимание уделено теоретическому анализу этих зависимостей и различным способам фиксации положения разделяющей поверхности. Поэтому анализ и подробное рассмотрение взаимного расположения прямых $\Gamma_1(z)$ и $\Gamma_2(z)$ представляет интерес. Действительно, как видно из (1.9), угловой коэффициент прямых определяется разностью плотности числа частиц компонента в сосуществующих фазах $(n_i^\alpha - n_i^\beta)$ и его значение зависит от состава

раствора. Разность плотностей числа частиц в фазах для разных компонентов будет различной, а это означает, что эти прямые должны пересекаться во всей области концентрации компонентов, за исключением случая, когда выполняется условие $(n_i^\alpha - n_i^\beta) = (n_1^\alpha - n_1^\beta)$. Если при какой-то концентрации компонента (эта концентрация, по-видимому, должна находиться вблизи эквимолярного состава) выполняется это условие, то прямые $\Gamma_1(z)$ и $\Gamma_2(z)$ будут параллельными друг к другу. Однако, как несложно убедиться, параллельное расположение этих прямых не влияет на способ фиксации положения разделяющей поверхности.

Полученные результаты, а точнее линейная зависимость избыточной адсорбции от нормальной координаты z , позволяет зафиксировать положения разделяющей поверхности таким образом, чтобы это приводило к удобству решения поставленной задачи. В связи с этим остановимся на основных способах фиксации положения разделяющей поверхности, которые широко используются на практике.

Дж. Гиббс предложил зафиксировать положение разделяющей поверхности так, чтобы значение избыточной адсорбции одного из компонентов равнялась нулю. Адсорбцию других компонентов относительно этой поверхности называют относительной адсорбцией Гиббса.

Позднее авторами [38] были предложены другие варианты определения адсорбции, которые отличаются друг от друга только способом фиксации положения разделяющей поверхности. Их называют N , V и M -вариантами адсорбции Гуггенгейма и Адама и они соответствуют положениям разделяющей поверхности, заданными условиями: $\sum_{i=0}^n \Gamma_i M_i = 0$ (M_i – мольная

масса i -го компонента); $\sum_{i=0}^n \Gamma_i V_i = 0$ (V_i – мольный объем i -го компонента). Эти варианты в научной литературе называют V и M -вариантами адсорбции по Гуггенгейму и Адаму.

Таким образом, предложенные Гуггенгеймом и Адамом варианты

адсорбции отличаются от относительной адсорбции лишь способом фиксации положения разделяющей поверхности, что видно из рисунка 1, на котором для наглядности обозначено положение разделяющей поверхности, заданное условием ($\Gamma_{1(n)} + \Gamma_{2(n)} = 0$). Аналогично можно представить и положения разделяющей поверхности, соответствующие M и V -вариантам адсорбции.

К сожалению, в научной литературе до сих пор отсутствует единый подход и при обозначении адсорбции. Так, для N -варианта адсорбции i -го компонента одинаково используются следующие обозначения: $\Gamma_{i(n)}$, Γ_i^n , Γ_i^N и т.д. Аналогичная картина наблюдается и при обозначении остальных вариантов определения адсорбции, что не способствует решению вопросов, связанных с анализом адсорбционных процессов в двойных и многокомпонентных системах.

В научной литературе обсуждался вопрос о преимуществах и недостатках того или иного способа фиксации положения разделяющей поверхности. При этом важным критерием оценки преимущества рассматриваемого способа фиксации разделяющей поверхности считается её близость к физической границе раздела фаз и независимость ее положения от состава раствора. Эти вопросы будут подробно рассмотрены в следующем параграфе, а здесь ограничимся констатацией выводов относительно преимуществ различных вариантов адсорбции по Гуттенгейму и Адаму.

Как показано выше, различные варианты адсорбции по Гиббсу и Гуттенгейму и Адаму отличаются друг от друга только способом фиксации, т.е. расположением разделяющей поверхности, относительно которой определяются избыточные величины. Авторы [28, 39, 40] на основе анализа различных вариантов определения адсорбции пришли к выводу о том, что существующие способы фиксации разделяющей поверхности равнозначны и выбор того или иного способа должен определяться удобством решения поставленной задачи. Однако практика проведения расчетов свойств поверхности показывает, что для вычисления состава поверхностного слоя

удобнее пользоваться N -вариантом адсорбции по Гуттенгейму и Адаму. Авторы [40] отмечают, что логичнее зафиксировать эту поверхность в зоне неоднородности, то есть внутри физической границы раздела фаз. При этом положение этой поверхности не должно зависеть от состава раствора. По мнению этих авторов, положение разделяющей поверхности, соответствующее относительной адсорбции Гиббса ($\Gamma_i=0$), с изменением состава в бинарной системе может отдаляться от физической границы раздела фаз. Эта ситуация, по их мнению, сильно затрудняет интерпретацию полученных результатов. Поэтому удобной они считают ту разделяющую поверхность, положение которой не зависит или почти не зависит от состава расплава. В двухфазной системе раствор-насыщенный пар вдали от критической температуры этим условиям, по их мнению, удовлетворяет разделяющая поверхность, соответствующая V -варианту адсорбции по Гуттенгейму и Адаму, которую они предлагают назвать физической разделяющей поверхностью.

Действительно, как подчеркнуто авторами, «если процесс адсорбции на границе расплава с разряженным паром не сопровождается изменением межмолекулярных расстояний (что возможно в силу малой сжимаемости жидкости), то положение физической разделяющей поверхности совпадает с имеющейся в рассматриваемом случае резкой границей двух фаз» [40]. Однако эти выводы авторов до сих пор не подтверждены теоретическими выкладками или расчётами на основе результатов экспериментальных исследований. Исходя из этого, вопросам определения расстояния между различными положениями разделяющей поверхности и её зависимости от состава двойной системы посвящен следующий параграф.

1.2 Расстояние между различными положениями разделяющей поверхности в двойных системах

Как отмечено выше, одним из критериев оценки преимущества того или иного способа фиксации положения разделяющей поверхности, по мнению авторов [40], является её близость к поверхности раздела фаз (область неоднородности между фазами) и независимость её положения от состава раствора. Поэтому вычисление расстояния между положениями разделяющей поверхности, соответствующими различным вариантам определения адсорбции, и определение её зависимости от состава раствора представляет определенный научный интерес.

Исходя из этого нами были получены формулы и проведены расчеты концентрационной зависимости расстояния между положениями разделяющей поверхности, соответствующими относительной адсорбции Гиббса, N , M и V -вариантам адсорбции Гуттенгейма и Адама в двойных системах галлий - висмут, индий - таллий, олово - таллий и индий - олово, изотермы ПН которых определена нами экспериментально [41 – 45].

Выражение (1.9), полученное выше, устанавливает зависимость адсорбции компонента от координаты z , которая определяет положение разделяющей поверхности. Это выражение можно использовать и для решения обратной задачи, т.е. для определения расстояния между различными положениями разделяющей поверхности. Действительно, из выражения (1.9) несложно получить формулы для определения расстояния между положениями разделяющей поверхности, соответствующими различным вариантам определения адсорбции, а также найти концентрационную зависимость этого расстояния в бинарных системах.

Первая попытка определения расстояния между разделяющими поверхностями, соответствующими относительной адсорбции Гиббса и N -варианту адсорбции Гуттенгейма и Адама, была предпринята автором [14]. В этой работе для двойных систем индий - таллий и олово - таллий были проведены расчеты расстояния между разделяющими поверхностями, соответствующими относительной адсорбции Гиббса ($\Gamma_{Tl} = 0$) и N -варианту адсорбции Гуттенгейма и Адама ($\Gamma_{Tl(n)} + \Gamma_{In(n)} = 0$). Однако по результатам

проведенных расчетов автор пришел к ошибочному выводу о том, что разделяющая поверхность, соответствующая относительной адсорбции Гиббса ($\Gamma_{Tl} = 0$), при уменьшении содержания этого компонента в расплавах отдалается от границы раздела фаз и при приближении к чистому первому компоненту стремится к бесконечности. Как будет показано ниже, этот вывод не соответствует действительности.

Нами проведены расчеты концентрационной зависимости расстояния между различными положениями разделяющей поверхности в экспериментально изученных двойных системах: индий-олово, галлий-висмут, индий-галлий и олово-галлий.

Как отмечалось выше, концентрационная зависимость ПН этих систем была изучена нами экспериментально. Выбор этих систем не был случайным. Система индий-олово характеризуется слабой знакопеременной адсорбцией компонентов (N -вариант по Гуттенгейму и Адаму). В системе висмут-галлий наблюдается сильная положительная адсорбция висмута, а в системе таллий-индий и таллий-олово поверхностно активный таллий характеризуется умеренной положительной адсорбцией. На наш взгляд, выбор в качестве объектов исследования систем с разными видами изотермам адсорбции будет способствовать объективности результатов обобщения полученных данных.

Из выражения (1.9) для расстояния между различными положениями разделяющей поверхности имеем:

$$\Delta z = - \frac{\Delta \Gamma_i}{n_i^\alpha - n_i^\beta}, \quad (1.10)$$

где $\Delta \Gamma_i$ – разность значений адсорбции i -го компонента относительно различных положений разделяющей поверхности, расстояние между которыми равно Δz ; n_i^α , и n_i^β – плотность числа частиц i -го сорта в жидкой и паровой фазах.

Так как вдали от критического состояния $n_i^\alpha \gg n_i^\beta$, то последнее выражение примет вид

$$\Delta z = -\frac{\Delta \Gamma_i}{n_i^\alpha}, \quad (1.11)$$

Преобразуем последнее выражение таким образом, чтобы в нем фигурировали физические величины, значения которых можно найти. Для этого выразим n_i^α через экспериментально определяемые физические величины.

Для простоты рассмотрим двухкомпонентную систему. Тогда для плотности числа частиц i -го сорта в фазе α можно записать (индекс α мы намеренно опускаем, так как плотностью числа частиц в фазе β мы пренебрегли):

$$n_i = \frac{N_i}{V} = \frac{N x_i}{V_m \nu} = \frac{N_A \nu x_i}{V_m \nu} = \frac{N_A}{V_m} x_i, \quad (1.12)$$

где N_i – число частиц i -го сорта, N – общее число частиц, ν и V_m – число молей и молярный объем, соответственно, x_i – молярная доля, N_A – число Авогадро.

С учетом (1.12) для числа молей i -го компонента в единице объема жидкой фазы получим:

$$\nu_i = \frac{n_i}{N_A} = \frac{x_i}{V_m}.$$

Следовательно, для n_1 и n_2 , ν_1 и ν_2 , справедливы следующие выражения:

$$n_1 = \frac{N_A}{V_m} x_1; \quad \nu_1 = \frac{x_1}{V_m}$$

и

$$n_2 = \frac{N_A}{V_m} x_2; \quad \nu_2 = \frac{x_2}{V_m},$$

где n_1 и n_2 – число частиц (атомов или молекул) в единице объема, ν_1 и ν_2 – число молей в единице объема, V_m – молярный объем раствора, N_A – число Авогадро.

Подставим полученные выражения в (1.10). Тогда для расстояния между различными положениями разделяющей поверхности имеем:

$$\Delta z = -\frac{\Delta\Gamma_2}{n_2^\alpha} = -\frac{\Delta\Gamma_2 V_m}{N_A x_2}. \quad (1.13)$$

Адсорбция в (1.13) выражена в числах частиц на единицу площади. Если адсорбцию выразить в числах молей на единицу площади, то из последнего выражения получим:

$$\Delta z = -\frac{\Delta\Gamma_2}{x_2} V_m. \quad (1.14)$$

Полученные формулы связывают расстояние между различными положениями разделяющей поверхности с адсорбцией компонента относительно этих поверхностей. Адсорбция компонента, согласно адсорбционному уравнению Гиббса, непосредственно связана с зависимостью ПН и химических потенциалов от состава. Следовательно, полученные соотношения (1.13, 1.14) позволяют найти расстояние между различными положениями разделяющей поверхности по изотермам ПН и коэффициентов термодинамических активностей компонентов в исследуемых двойных системах.

Нами проведены расчеты различных вариантов адсорбции компонентов и расстояния между различными положениями разделяющей поверхности в двойных системах индий-олово, индий-галлий, олово-галлий и галлий-висмут, ПН которых исследовано нами экспериментально.

Изотермы расстояния между различными положениями разделяющей поверхности (рис. 1.2 и 1.3), как и изотермы адсорбции компонентов, имеют сложный вид. В системе галлий-висмут изотермы этого расстояния по виду близки к концентрационной зависимости адсорбции (N -варианта Гуттенгейма-Адама) поверхностно активного висмута. Максимальное значение этого расстояния (Δz_{\max}) во всех исследованных системах не превышает 10^{-8} м и достигается примерно при максимальном значении адсорбции поверхностно активного компонента (олова, таллия и висмута). Дальнейшее увеличение содержания второго компонента приводит к

постепенному уменьшению значения ΔZ до нуля, т.е. к сближению этих поверхностей.

В заключение следует отметить, что адсорбцию 2-го компонента относительно разделяющей поверхности, положение которой задано условием $\Gamma_1 = 0$, при $x_2 = 1$ (чистый второй компонент), невозможно определить. Обусловлено это тем, что условие $\Gamma_1 = 0$ и положение разделяющей поверхности, заданное этим условием, при отсутствии в растворе первого компонента, становятся неопределенными.

В термодинамическом отношении все способы определения адсорбции равнозначны и отличаются друг от друга только методом фиксации разделяющей поверхности. При этом, как показывают результаты расчетов, значение расстояния между рассмотренными разделяющими поверхностями (Гиббса, Гуггенгейма и Адама) во всем концентрационном интервале не превышает размеры одного слоя атомов.

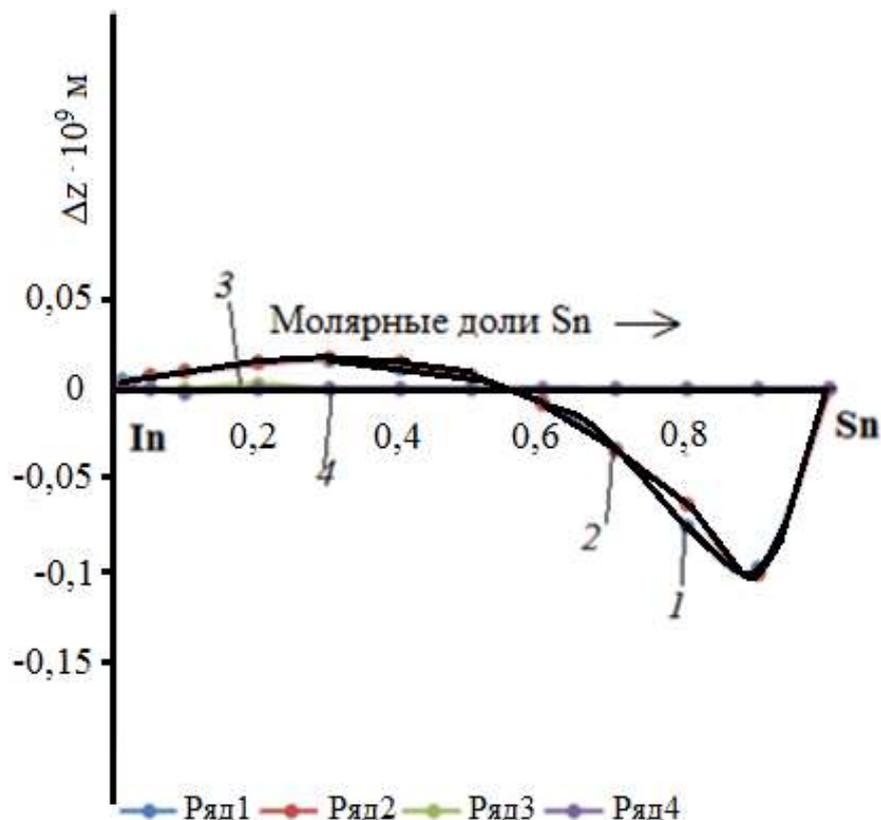


Рисунок 1.2 – Концентрационная зависимость расстояния между различными положениями разделяющей поверхности в системе индий - олово при $T = 773$

К: 1 – между разделяющими поверхностями, соответствующими N -варианту адсорбции олова и относительной адсорбции олова ($\Gamma_{In} = 0$), 2 – между разделяющими поверхностями, соответствующими V -варианту адсорбции олова и относительной адсорбции олова ($\Gamma_{In} = 0$), 3 – между разделяющими поверхностями, соответствующими V и N -вариантам адсорбции олова, 4 – между разделяющими поверхностями, соответствующими V и M -вариантам адсорбции олова

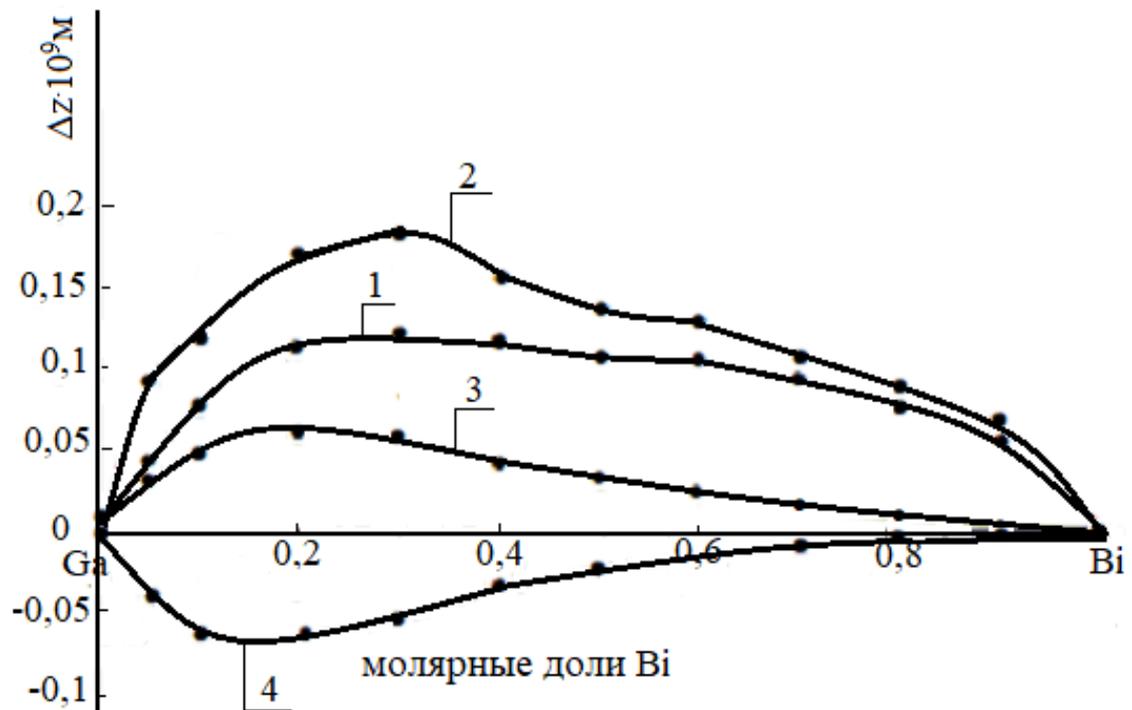


Рисунок 1.3 – Концентрационная зависимость расстояния между различными положениями разделяющей поверхности в системе галлий-висмут при $T=773$ К:

К:

1 – между разделяющими поверхностями, соответствующими N -варианту адсорбции висмута и относительной адсорбции висмута; 2 – между разделяющими поверхностями, соответствующими V -варианту адсорбции висмута и относительной адсорбции висмута; 3 – между разделяющими поверхностями, соответствующими V - и N -вариантам адсорбции висмута; 4 – между разделяющими поверхностями, соответствующими V - и M -вариантам адсорбции висмута

Так как физическая разделяющая поверхность (V -вариант Гуттенгейма и Адама) с изменением состава бинарной системы не отдалается от физической границы раздела фаз [40], то полученный результат дает нам основание считать, что и остальные разделяющие поверхности находятся в области неоднородности между фазами. Поэтому выбор положения разделяющей поверхности должен определяться удобством решения поставленной задачи [42].

1.3. Концентрация компонентов в поверхностном слое многокомпонентного раствора и методы его определения

Метод слоя конечной толщины, разработанный голландскими физиками и существенно развитый в работах А.И. Русанова [1, 27 – 29, 46, 47], базируется на специфических категориях, к которым относятся такие понятия, как молярная и парциально-молярная поверхность, состав и эффективная толщина поверхностного слоя. В работе [14] на основе анализа существующих подходов к определению толщины поверхностного слоя показано, что в научной литературе отсутствует однозначное мнение относительно количественной оценки значения толщины межфазного слоя. Так как действие одной фазы в принципе распространяется на всю вторую фазу, то некорректно говорить о точном расположении границы поверхностного слоя и однородной фазы, и при определении толщины межфазного слоя речь может идти только об эффективной толщине этого слоя, за пределами которого отличия локальных свойств от свойств однородной фазы становятся несущественными. Этим в принципе обусловлены и разногласия в определении значения толщины поверхностного слоя.

При анализе этих вопросов нельзя обойти вниманием разработанный А.И. Русановым критерий "симбатности", который позволяет найти минимально возможную (с точки зрения термодинамики) толщину межфазного слоя. Следует отметить, что критерий симбатности не решает

вопрос о толщине поверхностного слоя, а лишь определяет её нижнюю границу с точки зрения устойчивости этого слоя. Этот критерий имеет важное значение при анализе поверхностных явлений. Достаточно сказать, что использование на практике этого критерия привело к выводу об ошибочности модели мономолекулярного поверхностного слоя для большого класса бинарных растворов [14, 28, 48]. Критерий «симбатности» А.И. Русанова, как аналог закона Коновалова, справедлив только для бинарных систем. В многокомпонентных системах возможность использования этого критерия требует специального рассмотрения.

Задачи, связанные с вычислением состава поверхностного слоя двух - и трехкомпонентных растворов по концентрационной зависимости поверхностного натяжения, решены автором [28]. В дальнейшем автором [48] были усовершенствованы методы вычисления практически важных свойств поверхности двойных систем по данным о концентрационной зависимости ПН и молярных объемов. Однако эти методы без специального рассмотрения не могут быть использованы для вычисления и анализа термодинамических свойств поверхностного слоя многокомпонентных растворов.

Исходя из фундаментального уравнения слоя конечной толщины, которое является аналогом уравнения Гиббса, нами получены системы линейных уравнений для определения свойств поверхностного слоя многокомпонентных растворов [49 – 53]. С помощью этих методов, используя полученные нами результаты по температурной и концентрационной зависимости поверхностного натяжения, нами рассчитаны изотермы указанных свойств в бинарных и многокомпонентных системах.

В рамках метода слоя конечной толщины А.И. Русанов получил термодинамические уравнения, которые связывают температуру, давление, ПН и составы сосуществующих фаз [28]. Эти уравнения имеют

фундаментальный характер и лежат в основе термодинамического метода слоя конечной толщины:

$$\omega d\sigma = -S_{\alpha\omega}dT + V_{\alpha\omega} + V_{\alpha\omega}dP + \sum_{i,k=1}^{n-1} (x_i - x_i^\omega)g_{ik}dx_k,$$

$$\omega d\sigma = (S_{\alpha\beta} - S_{\alpha\omega})dT - (V_{\alpha\beta} - V_{\alpha\omega})dP + \sum_{i,k=1}^{n-1} (x_i - x_i^\omega)g_{ik}dx_k, \quad (1.15)$$

где g_{ik} – вторая производная от термодинамического потенциала Гиббса по молярным долям, ω – молярная поверхность, x_i и x_i^ω – молярные доли i -го компонента в растворе и в поверхностном слое, соответственно, $S_{\alpha\omega}$, $V_{\alpha\omega}$ – дифференциальные молярные энтропийные и молярные объемные эффекты переходов α - ω , $S_{\alpha\beta}$, $V_{\alpha\beta}$ – дифференциальные молярные энтропийные и объемные эффекты переходов α - β .

Не останавливаясь подробно на этих уравнениях и входящих в них физических величинах, анализ которых дается в монографии [28], отметим, что после исключения из (1.15) dP с учетом неравенства при $V_{\alpha\omega} \ll V_{\alpha\beta}$, для изотермического процесса ($T = const$) можно получить уравнение

$$\omega d\sigma = - \sum_{i,k=1}^{n-1} (x_i^\omega - x_i) g_{ik} dx_k, \quad (1.16)$$

По этому уравнению проведены расчеты состава поверхностного слоя бинарных растворов, по которым имеются экспериментальные данные по концентрационной зависимости ПН.

В случае двухкомпонентных систем уравнение (1.16) содержит одно неизвестное значение молярной доли компонента в поверхностном слое. С увеличением числа компонентов увеличивается и число неизвестных в этом уравнении, и его решение относительно молярных долей компонентов в поверхностном слое требует дополнительных условий.

Однако в многокомпонентной системе появляется возможность изменения состава по различным направлениям, что позволяет получить из

Рассмотрим случай идеальных растворов, для которых $\mu_i = \mu_{i0} + RT \ln x_i$. Для идеальных систем можно записать выражение:

$$g_{ik} = RT \left[\left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial x_k} \right)_{x_j} + \left(\frac{\partial \ln x_n}{\partial x_k} \right)_{x_j} \right], \quad (1.18)$$

$$g_{ik} = \begin{cases} RT \left(\frac{1}{x_k} + \frac{1}{x_n} \right) & \text{при } i = k, \\ \frac{RT}{x_n} & \text{при } i \neq k. \end{cases} \quad (1.19)$$

Подставляя выражение (1.19) в систему линейных уравнений (1.17) и решая её относительно молярных долей компонентов в поверхностном слое, имеем:

$$x_m^\omega = x_m - \omega \frac{x_m(1-x_m)}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_m} \right)_{K_{ij}}, \quad (1.20)$$

$$x_m^\omega = x_m - \frac{x_m}{RT} \left[\left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_m} \right)_{x_{k \neq m \neq n}} - \sum_{i=1}^{n-1} x_i \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_i} \right)_{x_{k \neq m \neq n}} \right]. \quad (1.21)$$

Анализ полученных формул показывает, что использование выражения (1.20) значительно снижает ошибку определения состава поверхностного слоя по сравнению с (1.21), так как в это выражение входит только значение одной частной производной. Использование выражения (1.21) существенно увеличивает погрешность определения концентрации компонентов в поверхностном слое, так как в это выражение входит $n - 1$ частных производных, суммарная ошибка определения которых значительно выше.

Таким образом, если известна зависимость поверхностного натяжения от состава многокомпонентного раствора, то полученная система уравнений (1.17) позволяет найти состав поверхностного слоя. Предполагается, что значения коэффициентов термодинамических активностей, необходимые для вычисления g_{ik} в реальных растворах, известны. Однако при этом как в двойных, так и в многокомпонентных системах возникают трудности, связанные с необходимостью знания зависимости молярной поверхности от состава раствора.

Как отмечалось выше, из-за невозможности экспериментального определения молярной поверхности делаются различные предположения относительно этой зависимости. В большинстве случаев зависимость молярной площади от состава принимают аддитивной функцией состава раствора, хотя логичнее считать молярную поверхность аддитивной относительно усредненного состава поверхностного слоя. В частности, при вычислении состава поверхностного слоя двойных систем в работе [29] отклонения молярных поверхностей от аддитивности учитываются по объемному эффекту смешения. Аналогично можно поступить и при расчётах состава поверхностного слоя многокомпонентных систем. Действительно, концентрационную зависимость молярной поверхности можно представить в виде

$$\omega = \sum_{i=1}^n \omega_i x_i + \Delta\omega, \quad (1.22)$$

где $\Delta\omega$ – характеризует отклонение молярных поверхностей от аддитивности, ω_i – молярные поверхности чистых компонентов. Если предположить, что зависимость молярного объема от состава в поверхностном слое такая же, как и в объеме расплава, то решая методом последовательных приближений систему уравнений (1.17) с учетом (1.22), можно найти молярные доли компонентов в поверхностном слое. При этом поправку на отклонение молярной поверхности от аддитивности находят из известного выражения

$$\Delta\omega = \frac{1}{n} N_A^{1/3} \Delta V^{2/3} \quad (1.23)$$

где, N_A – число Авогадро, ΔV – отклонение молярного объема от аддитивности, n – толщина поверхностного слоя, выраженная в числах монослоев.

Значение толщины поверхностного слоя строго неопределимо. Поэтому вычисления молярной поверхности проводят для определённой модели поверхностного слоя [48]. Обычно ограничиваются моделью мономолекулярного поверхностного слоя. Толщина поверхностного слоя

является термодинамическим параметром поверхностного слоя, его значение зависит от состава раствора, и определение этой зависимости имеет большое научное значение.

В связи с этим решение вопроса о концентрационной зависимости молярной площади и толщины поверхностного слоя имеет научное и практическое значение. Для двухкомпонентных систем в работе [48] получена формула для определения зависимости толщины поверхностного слоя от состава по изотермам ПН. Однако использование этого метода в случае многокомпонентных систем требует специального рассмотрения. Этим вопросам посвящен следующий параграф нашей работы.

1.4. Молярная поверхность, толщина поверхностного слоя и их зависимость от состава многокомпонентного раствора [54]

Среди приближенных методов оценки молярной поверхности заслуживает внимания способ, предложенный в работе [48], где из выражения Дж. Батлера [55] $\mu_i^\sigma - \mu_i = \sigma \bar{\omega}_i$ и уравнений для вычисления состава поверхностного слоя [28] получены формулы, позволяющие без дополнительных предположений определять состав и эффективную толщину поверхностного слоя двойных расплавов. Случай раствора с числом компонентов более двух, насколько нам известно, никем не рассмотрен. Поэтому решим эту задачу для случая неограниченного числа компонентов.

Для определения состава поверхностного слоя по уравнениям (1.17) необходимы данные о зависимости молярной поверхности от состава

$$\omega = \frac{f}{n} N_A^{1/3} \Delta V^{2/3}, \quad (1.24)$$

где V – молярный объем раствора, f – коэффициент упаковки, равный отношению плотностей поверхностного слоя и объемной фазы, N_A – число Авогадро.

Из выражения (1.24) видно, что молярная поверхность обратно пропорциональна толщине поверхностного слоя, значение которой обычно принимают равным единице. Однако это предположение не выполняется для многих систем. Как отмечено выше, толщина поверхностного слоя является термодинамическим параметром поверхностного слоя, значение которой зависит от состава раствора.

Для решения этой задачи систему линейных уравнений (1.17) нужно дополнить еще одним независимым уравнением, содержащим молярные поверхности. В качестве такого уравнения, как это сделано автором [48] в случае бинарных систем, воспользуемся известным выражением, основанным на идее Дж. Батлера о выделении из химического потенциала компонента в поверхностном слое члена, связанного с поверхностным натяжением [55]:

$$\mu_i^\omega - \mu_i = \sigma \bar{\omega}_i, \quad (1.25)$$

где $\bar{\omega}_i$ – парциально-молярная поверхность i -го компонента.

Термодинамическая обоснованность этого выражения широко обсуждалась в научной литературе [28, 30, 56, 57]. В работе [28] было показано, что оно справедливо для жесткого несжимаемого поверхностного слоя. Выразим из (1.25) парциально-молярную поверхность i -го компонента $\bar{\omega}_i$ и подставим её в известное термодинамическое тождество

$$\omega = \sum_{i=1}^n \bar{\omega}_i x_i^\omega, \quad (1.26)$$

где x_i^ω – молярные доли i -го компонента в поверхностном слое.

При этом получается выражение

$$\omega = \frac{1}{\sigma} \sum_{i=1}^n (\mu_i^\omega - \mu_i) x_i^\omega \quad (1.27)$$

которое с учетом выражения для разности химических потенциалов $\mu_i^\omega - \mu_i = \sigma_i \bar{\omega}_i + RT \ln \frac{a_i^\omega}{a_i}$ принимает вид:

$$\omega = \frac{1}{\sigma} \sum_{i=1}^n \left(\sigma_i \bar{\omega}_i + RT \ln \frac{a_i^\omega}{a_i} \right) x_i^\omega, \quad (1.28)$$

где σ_i и $\bar{\omega}_i$ – поверхностное натяжение и парциально-молярные поверхности чистых компонентов, a_i^ω и a_i – термодинамические активности компонентов в поверхностном слое и объемной фазе, соответственно.

Подставив вместо молярной поверхности соотношение (1.28), из выражений (1.17) можно получить системы линейных уравнений:

1) Для первого способа изменения состава при $F_m = k_{rj} = const$

$$\begin{aligned} \frac{1}{x_m} \left(\frac{d \ln \sigma}{d \ln x_m} \right)_{K_{rj}} \sum_{i=1}^n \left(\sigma_i \omega_i + RT \ln \frac{a_i^\omega}{a_i} \right) x_i^\omega \\ = - \sum_{i,k=1}^{n-1} (x_i^\omega - x_i) g_{ik} \left(\frac{\partial x_i}{\partial x_m} \right)_{K_{rj}}, \quad (1.29) \end{aligned}$$

$m=1, 2, \dots, n-1$.

2) При изменении состава по линиям $F_m = x_m = const, m \neq r \neq j$

$$\begin{aligned} \frac{1}{x_m} \left(\frac{d \ln \sigma}{d \ln x_m} \right)_{X_{r \neq m j}} \sum_{i=1}^n \left(\sigma_i \omega_i + RT \ln \frac{a_i^\omega}{a_i} \right) x_i^\omega = \\ = \sum_{i,k=1}^{n-1} (x_i^\omega - x_i) g_{ik} \left(\frac{\partial x_i}{\partial x_m} \right)_{X_{r \neq m j}}, \quad (1.30) \end{aligned}$$

В выражениях (1.29) и (1.30) m принимает $n-1$ значений, и мы получаем систему линейных уравнений относительно молярных долей и коэффициентов термодинамических активностей компонентов в поверхностном слое. Эти системы уравнений отличаются друг от друга тем, что частные производные в них берутся при разных способах изменения состава.

Значения неизвестных величин несложно найти, решая системы уравнений (1.29) или (1.30) методом последовательных приближений. В первом приближении, следуя логике А.А. Жуховицкого [57], поверхностную фазу принимают за идеальный раствор ($a_i^\omega = x_i^\omega$) и из (1.29) или (1.30)

находят значения молярных долей компонентов в поверхностном слое x_i^ω . По полученным значениям x_i^ω находят значения a_i^ω . Для этого необходимо допустить, что зависимости коэффициентов активности от концентрации компонента в поверхностном слое и объеме раствора одинаковы. По этим значениям из системы уравнений (1.29) или (1.30) находят более уточненные значения x_i^ω и т.д. Для подавляющего большинства тройных и четверных систем (системы с большим числом компонентов никем не изучены) при расчетах достаточно одного – двух циклов, так как продолжение расчетов к существенным поправкам не приводит.

Подводя итог, отметим, что полученные системы линейных относительно молярных долей компонентов в поверхностном слое уравнений позволяют вычислить значения концентрации компонентов в поверхностном слое. При этом полностью снимается вопрос о концентрационной зависимости молярной поверхности в этих растворах. Помимо этого, эти уравнения дают возможность исследователю найти зависимость молярной поверхности и эффективной толщины поверхностного слоя от состава раствора. К сожалению, несмотря на важность и относительную простоту полученных уравнений, экспериментаторы редко извлекают информацию о свойствах поверхностного слоя из полученных ими опытных данных.

Выше были получены выражения для реальных многокомпонентных растворов. Но эти уравнения значительно упрощаются, если сделать некоторые вполне допустимые предположения. Рассмотрим некоторые из них.

Для большого класса растворов наблюдаются незначительные отклонения этих систем от идеальности. С другой стороны, еще А.А. Жуховицким [57] было замечено, «...что вероятность образования идеального поверхностного слоя на границе жидкого раствора с паром больше, чем вероятность образования объемного идеального раствора, так как на свободной поверхности раствора атомы обладают дополнительными степенями свободы». Отсюда следует, что за исключением случаев,

К сожалению, из полученных уравнений нельзя получить явное выражение для молярных долей компонентов в поверхностном слое. С другой стороны, эти уравнения содержат молярные площади чистых компонентов, значения которых можно определить только в рамках выбранной модели поверхностного слоя.

Рассмотрим этот вопрос подробнее. Молярная площадь связана с молярным объёмом следующим выражением:

$$\omega = \frac{f}{n} N_A^{1/3} V^{2/3},$$

где V – молярный объём раствора, f – коэффициент упаковки, который учитывает отличие плотности поверхностного слоя от плотности объемной фазы, N_A – число Авогадро, n – толщина поверхностного слоя, выраженная в числах монослоёв.

Как видно из последнего выражения, оно содержит две экспериментально неопределимые величины. Это – коэффициент упаковки и эффективная толщина поверхностного слоя. Значение коэффициента упаковки как параметра выбранной модели поверхностного слоя обычно задается. В большинстве случаев при расчетах молярной площади принимается, что f и n равны единице. Однако эта модель поверхностного слоя, не описывает свойства и процессы, протекающие на границе раздела многих реальных систем. Поэтому создание более строгой модели поверхностного слоя, которая позволяет определить эффективную толщину поверхностного слоя и её зависимость от температуры, имеет научное и практическое значение.

Толщина поверхностного слоя является важным термодинамическим параметром поверхностного слоя. Однако до сих пор в научной литературе нет даже однозначного подхода к точному определению этой величины. В методе слоя конечной толщины, в отличие от метода Гиббса, рассматриваются две разделяющие поверхности. Расстояние между ними принято считать эффективной толщиной поверхностного слоя. При этом

неопределенным остается вопрос о фиксации положений этих поверхностей. Обусловлено это тем, что локальные плотности экстенсивных свойств приближаются к своим значениям в объеме раствора асимптотически, что не дает возможности точной фиксации положений разделяющих поверхностей. Существуют различные подходы к решению этой проблемы, критический анализ которых дается в работе [14]. Большая часть этих методов базируется на анализе профиля локальных свойств. Однако среди этих методов можно выделить интегральные методы определения эффективной толщины поверхностного слоя. Один из таких методов был предложен автором [48]. Значение усреднённой плотности поверхностного слоя отличается от плотности жидкой фазы. Следовательно, задавая априорно зависимость плотности поверхностного слоя от плотности жидкой фазы, по выражению для молярной площади (1.24) можно определить толщину поверхностного слоя чистого компонента. В рамках этой модели автором [48] были определены значения толщины поверхностного слоя некоторых легкоплавких металлов. Полученные результаты показали, что толщина поверхностного слоя исследованных металлов почти не зависит от температуры, а при температуре плавления значение толщины поверхностного слоя изученных металлов меняется от одного до нескольких атомных слоев. Исключение составляет чистая ртуть, толщина поверхностного слоя которой зависит от температуры и при температуре 300 К равна нескольким слоям атомов.

Не останавливаясь подробно на этих методах, отметим, что в данной работе мы, следуя логике автора [48], расчеты значений молярных площадей чистых компонент провели в рамках этой модели, т.е. в предположении, что плотность поверхностного слоя составляет 95 % от плотности жидкой фазы. Очевидно, что эта модель, как и большинство подобных моделей, имеет свои преимущества и недостатки. При этом основным преимуществом этого подхода является то, что в рамках предложенной модели по полученным выше системам уравнений можно найти закономерности изменения

молярных площадей и толщины поверхностного слоя от состава многокомпонентного раствора. Подобные расчеты были проведены нами для четырехкомпонентной системы индий – олово – свинец – висмут, концентрационная зависимость ПН которой была определена экспериментально. Полученные результаты и их анализ дается в четвертой главе диссертации.

Таким образом, полученные выше системы линейных уравнений позволяют найти зависимость молярной поверхности, состава и эффективной толщины поверхностного слоя от состава жидкой фазы. Для таких расчетов необходимы данные по ПН, которые находят экспериментальным путем. При этом необходимо отметить, что для расчетов указанных свойств поверхностного слоя многокомпонентных систем необходимы данные по значениям эффективной толщины поверхностного слоя чистых компонент. Эти данные можно найти по температурной зависимости ПН чистых компонент в рамках определенной модели поверхностного слоя. Как будет показано ниже, при проведении подобных расчетов в четырехкомпонентной системе индий-олово-свинец-висмут мы исходили из предположения о том, что плотность поверхностного слоя составляет 95% от плотности жидкой фазы. При этом открытым остается вопрос о температурной зависимости эффективной толщины поверхностного слоя. Однако, как показано автором [14], в рамках предложенной модели можно найти зависимость эффективной толщины поверхностного слоя от температуры.

Результаты и выводы:

– на основе критического анализа основных положений и понятий теории капиллярности Гиббса (разделяющая поверхность, идеализированная термодинамическая система сравнения и избыточные величины) разработан метод вычисления расстояний между различными положениями разделяющей поверхности Гиббса и её зависимости от состава расплава;

– по полученным формулам проведены расчеты концентрационной зависимости расстояний между различными положениями разделяющей поверхности Гиббса в экспериментально изученных нами двойных системах;

– в рамках метода слоя конечной толщины получены системы уравнений, на основе которой разработан метод определения термодинамических параметров поверхностного слоя (молярная поверхность, эффективная толщина и усредненный состав поверхностного слоя) реальных и идеальных многокомпонентных растворов по данным о концентрационной зависимости поверхностного натяжения.

ГЛАВА 2. Методические особенности определения поверхностного натяжения, плотности жидких металлов и сплавов и смачиваемости ими твердых поверхностей

В последние годы разработано большое количество надежных и достаточно точных методов измерения ПН жидкостей, которые подробно рассмотрены и проанализированы в работе [58].

Среди методов измерения ПН жидкостей особое место занимают метод максимального давления в капле и метод большой капли. Достаточно отметить, что подавляющее большинство надежных экспериментальных данных по σ и ρ жидкостей получено этими методами. Методами большой капли [59 – 62] и максимального давления в капле [63 – 66] осуществлены измерения ПН и плотности большого количества металлов и сплавов. Преимущества этих методов заключаются в том, что они хорошо обоснованы теоретически, технически достаточно совершенны и относительно просты в использовании.

Метод максимального давления в капле, наряду с методом большой капли, широко используется на практике как один из точных методов измерения ПН. Однако этот метод имеет один принципиальный недостаток – он реализован в стеклянных приборах, что накладывает ограничения на верхнюю границу температурного интервала измерений поверхностного натяжения. Поэтому с помощью этих приборов можно измерять ПН жидкостей до температуры размягчения стекла (то есть ниже 800 К).

Уступая гравитационной методике П.П. Пугачевича по точности измерения, метод большой капли имеет целый ряд преимуществ, к главным из которых относится значительно более широкий температурный интервал измерений и возможности измерения ПН жидкостей в переохлажденном состоянии [67]. Кроме того, метод большой капли, в отличие от гравитационной методики, позволяет проводить измерения ПН и при смачивании жидкостью материала подложки.

Возможность использования современных информационных технологий способствовала тому, что на базе этого метода в последние годы начали выпускать научные приборы, позволяющие проводить исследования поверхностных свойств жидкостей и растворов. В частности, фирмой КРУСС выпускаются уникальные автоматизированные приборы для изучения ПН, контактного угла смачивания и плотности жидкостей методом большой капли [68].

Выбор метода измерения ПН и плотности определяется поставленными задачами и особенностями изучаемого объекта, а также интервалом температур, в котором планируется проводить измерения. Поэтому при выборе метода измерения ПН необходимо учесть специфику решаемой задачи и особенностей изучаемого объекта, а также интервал температур, в котором планируется проводить исследования.

Как отмечено выше, при невысоких температурах исследований экспериментаторы отдают предпочтение методу максимального давления в капле, так как он превосходит по точности все известные методы измерения поверхностного натяжения. При высокотемпературных исследованиях, а также при измерении ПН и плотности металлов в переохлажденном состоянии [67, 69] преимущества метода большой капли неоспоримы.

В данной работе решается задача экспериментального определения температурной зависимости ПН и плотности металлов и сплавов и угла смачивания ими твердых поверхностей. Так как жидкие металлы и сплавы интенсивно окисляются в атмосфере, то измерения указанных свойств необходимо проводить в вакууме или в инертной среде. С другой стороны, часть изучаемых металлов имеет высокие температуры плавления, что накладывает дополнительные ограничения при выборе метода исследования.

С учетом перечисленных требований и особенностей объектов исследования можно заключить, что для решения поставленных в работе задач наиболее подходящими являются метод максимального давления в капле и метод большой капли. Сравнительный анализ методических

особенностей измерения поверхностного натяжения этими методами представляет определенный научный и практический интерес [64].

Исходя из изложенного, измерения ПН легкоплавких металлов и их двойных и четырехкомпонентных расплавов нами проводились методом максимального давления в капле. При этом были использованы сконструированные в наших лабораториях комбинированные приборы, изготовленные из боросиликатного молибденового стекла.

Температурная зависимость ПН и плотности расплавов висмут-свинец, алюминий-медь, сербской бронзы, а также краевого угла смачивания жидкими металлами и сплавами твердых поверхностей измерена нами методом большой капли.

Таким образом, в зависимости от решаемой задачи и объекта исследования для экспериментальных исследований нами использованы как метод максимального давления в капле, так и метод большой капли. Краевой угол смачивания измеряется методом лежащей капли. Поэтому ниже дается анализ особенностей измерения плотности, ПН и краевого угла смачивания указанными методами.

2.1. Особенности измерения поверхностного натяжения методом большой капли

Как отмечено выше, метод большой капли нашел широкое применение при исследовании поверхностных свойств (ПН, контактного угла смачивания) и плотности веществ в жидком состоянии. Достаточно сказать, что этим методом определено около 40% значений плотности веществ в жидком состоянии [69]. Прежде чем приступить к описанию экспериментальной установки, кратко рассмотрим теоретические основы метода большой капли.

Согласно уравнению Лапласа, избыточное давление, обусловленное кривизной поверхности жидкости в данной точке поверхности и поверхностное натяжение σ_{12} , связаны уравнением

$$\Delta p = \sigma_{12} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right). \quad (2.1)$$

В состоянии равновесия избыточное давление уравновешивается гидростатическим давлением:

$$\Delta p = \Delta \rho g z, \quad (2.2)$$

где g – ускорение свободного падения, $\Delta \rho = \rho_2 - \rho_1$, ρ_1 и ρ_2 – значения плотностей фаз; z – координата точки А на поверхности капли. Примем начало отсчета ($z=0$) на вершине капли.

Приравнявая (2.1) и (2.2), получим:

$$\sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \Delta \rho g z. \quad (2.3)$$

Если ввести капиллярную постоянную,

$$a^2 = \frac{\sigma}{\Delta \rho g} \quad (2.4)$$

то выражение (2.3) запишется в следующем виде:

$$\frac{z}{a^2} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}. \quad (2.5)$$

Радиусы кривизны можно выразить через производные. Тогда уравнение (2.5) примет вид:

$$\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} = \frac{\frac{\partial^2 z}{\partial x^2} \left[1 + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)^2 \right] + \frac{\partial^2 z}{\partial y^2} \left[1 + \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)^2 \right] - 2 \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right) \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right) \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}}{\left[1 + \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)^2 \right]^{2/3}} \quad (2.6)$$

В частном случае, когда поверхность $z = f(x, y)$ незначительно отклоняется от плоскости $z=0$, имеем

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 z}{\partial y^2} = \frac{z}{a^2}. \quad (2.7)$$

Уравнение второго порядка (2.7) в частных производных решается приближённо. Следует отметить, что оно решается в квадратурах, но только лишь для некоторых элементарных форм.

Уравнение (2.5) используется в различных методах определения ПН жидкостей. Ф. Башфорт и Дж. Адамс [70] впервые осуществили для уравнения Лапласа (2.5) численное интегрирование. Дальнейшее усовершенствование метода определения объема капли проведено Ю. Н. Иващенко и В. Н. Еременко [71].

Зная массу капли и сумму объемов чашки и выступающей части капли, можно определить значение плотности. Собственный объем чашки определяется калибровкой по чистой ртути.

В связи с тем, что погрешность вычисления объема капли определяется ошибками измерений ее линейных размеров, Д.В. Хантадзе [72] предложил оценивать объем выступающей части капли как объем усеченного эллипсоида вращения.

На рисунке 2.1 представлено изображение капли с указанием необходимых для расчетов поверхностного натяжения и плотности геометрических параметров. Значения этих параметров капли определены с помощью микроскопа. Объем выступающей части капли V_0 вычисляют в предположении, что капля имеет форму эллипсоида вращения:

$$V_0 = \pi l^2 \left(h + b - \frac{h^3 + b^3}{3h^2} \right), \quad (2.8)$$

где l – большая полуось, h – малая полуось, b – высота капли.

Значения параметров h , b , l определяются с помощью микроскопа УИМ-23. Измерив угол смачивания θ и рассчитав по формуле (2.8) объем V_0 , с помощью графика, приведенного на рисунке 2.2, по значениям l/h и θ можно определить отношение V_0/V и действительный объем капли V .

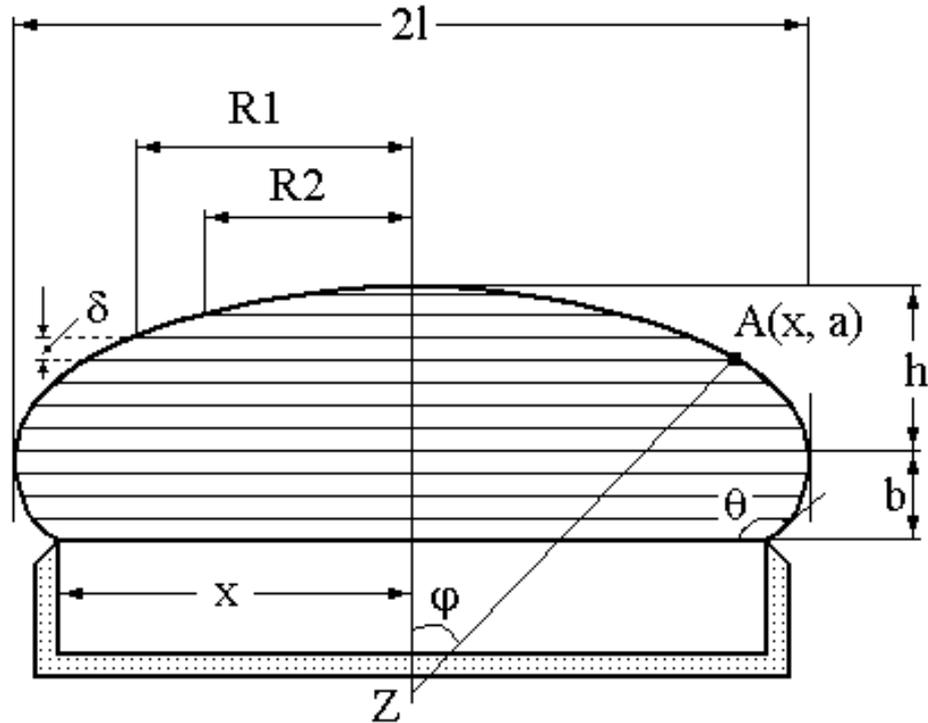


Рисунок 2.1 – Геометрические параметры капли, необходимые для вычисления плотности по методу Д.В. Хантадзе [72]

Как подчеркнуто выше, критический анализ основных методов измерения поверхностного натяжения жидкостей дается в работах [14, 58, 73].

Поэтому, не останавливаясь подробно на анализе преимуществ и недостатков различных методов измерения поверхностного натяжения, отметим, что к преимуществам метода большой капли можно отнести следующие:

- простоту измерений, статичность;
- относительно небольшое количество металла, необходимого для измерения ПН;
- возможность проведения эксперимента как в вакууме, так и в различных средах.

Недостатками данного метода можно считать:

- трудности обновления поверхности капли [74, 75];

- сложность юстировки капли;
- сложность с проведением гомогенизации исследуемых сплавов [76].

Для уменьшения влияния указанных факторов на измеряемое значение поверхностного натяжения необходимо:

- провести предварительную термовакуумную обработку измерительной ячейки с каплей при относительно высоких температурах;
- минимизировать эллиптичность, т.е. обеспечить строго круговую форму кромки специальных чашечек для формирования жидкой капли;
- готовить чашки оптимальных размеров с учетом зависимости погрешности при фотографировании каплей от ее размеров.

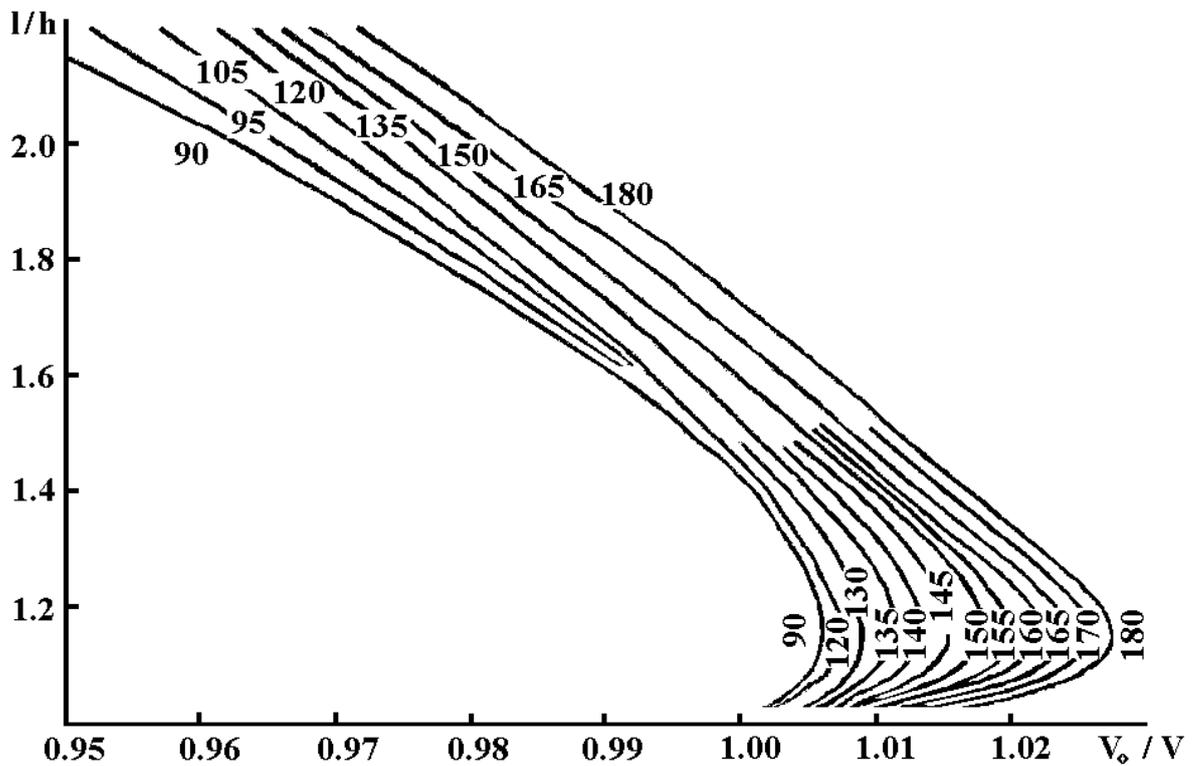


Рисунок 2.2 – Диаграмма для определения объема выступающей части капли по методу Д. В. Хантадзе [72]

Известно, что погрешность измерения ПН зависит от размеров капли (погрешность увеличивается по мере уменьшения размеров капли, а также и при слишком больших размерах капли), а, следовательно, существуют оптимальные размеры, при которых ошибка измерения ПН или определения

капиллярной постоянной минимальна [60, 62].

В связи с этим целесообразно подробно рассмотреть особенности экспериментальной установки и методические особенности измерения на этой установке поверхностного натяжения и контактных углов смачивания жидкостями твердых поверхностей.

Блок-схема экспериментальной установки

Измерения ПН, плотности были проведены методом большой капли, а краевого угла смачивания методом лежащей капли на высокотемпературной вакуумной установке.

Измерения проводились в гелиевой атмосфере, или в вакууме $\sim 0,01$ Па в температурном интервале от $T_{пл.}$ до 1273К. При изучении свойств металлов и расплавов с участием компонентов, обладающих высокой летучестью, измерения проводились в атмосфере гелия. Для очистки от кислорода экспериментальная установка предварительно дважды подвергалась «промывке» гелием. Подложки из реакторных сталей для исследования смачиваемости были приготовлены в лабораториях ОИВТ РАН.

Подложки (15×15 мм) подвергались тщательной полировке, соответствующей 12 классу. После этого подложки промывались в спирте, а затем и в дистиллированной воде.

Для исключения или сведения к минимуму появления оксидов на поверхностях капель все исследуемые расплавы подавались на подложки или в графитовые чашки через тонкие (диаметром менее 0.5 мм) фильтрующие капилляры. Такая процедура значительно очищает изучаемые расплавы от оксидов (в виде поверхностных окисленных пленок), поскольку оксиды хорошо смачивают стенки загрузочного бункера и материал капилляров, что способствует их прилипанию при переплавке к этим поверхностям.

Измерения ПН, плотности и краевого угла смачивания жидкими металлами и расплавами поверхностей твердых тел проводились на экспериментальной установке (рис. 2.3), состоящей из следующих узлов:

– вакуумной системы;

- высокотемпературной водоохлаждаемой камеры с нагревателем;
- измерительного столика с подведенной к нему снизу термопарой;
- кварцевый заправочный бункером с оттянутым нижним кончиком в форме капилляра, располагаемого точно над центром подложки для формирования капли;
- оптической системы фотофиксации контура лежащей капли.

Корпус установки сделан из нержавеющей стали. Конструкционно представляет собой расположенный вертикально двойной цилиндр. Нижнее основание корпуса плотно закрепляется на опорной плите. Для фотографирования и подсветки капли в корпус экспериментальной установки вмонтированы специальные окна. Внутри корпуса находится электронагревательная печь.

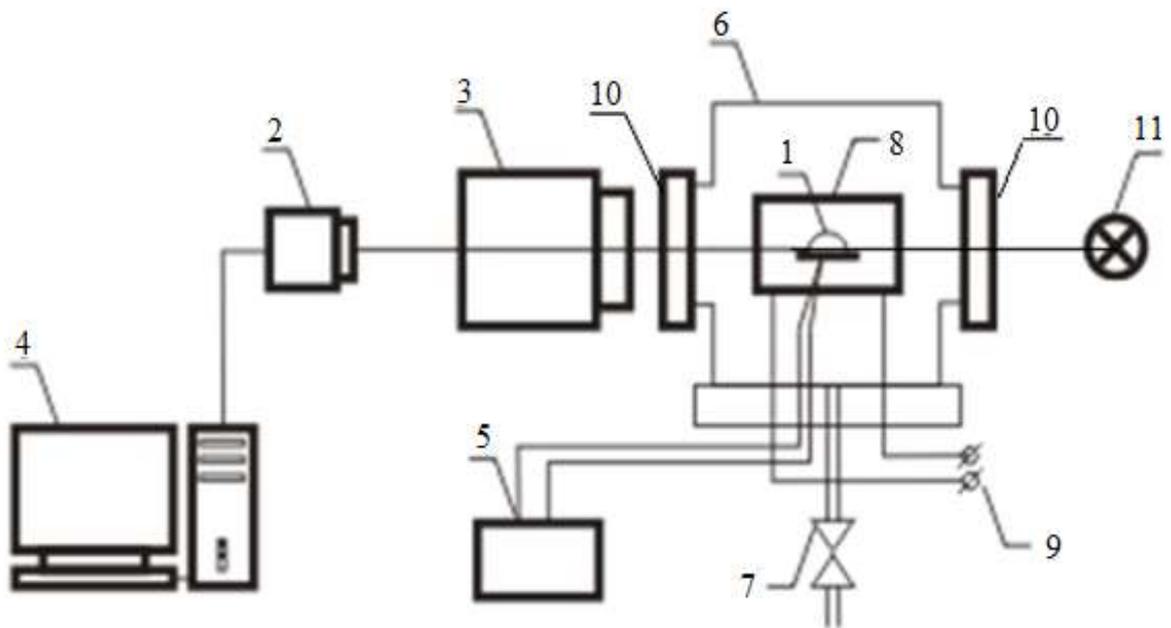


Рисунок 2.3 – Принципиальная схема установки, предназначенной для определения зависимости поверхностного натяжения, плотности и контактного угла смачивания от температуры: 1 – капля жидкого металла, 2 – камера, 3 – катетометр, 4 – ПЭВМ, 5 – вольтметр с термопарой, 6 – корпус, 7 – вентиль, 8 – нагреватель, 9 – выход к трансформатору, 10 – окна, 11 – источник света

Фотосъемка контура (профиля) капель проводилась с помощью цифровой фотокамеры с разрешением 6,1 Мп. После достижения необходимой равновесной температуры для дегазации измерительной камеры и последующей гомогенизации исследуемых сплавов капля жидкого образца выдерживалась не менее 10 минут.

Для определения теплофизических свойств металлов и сплавов (плотность, поверхностное натяжение и контактный угол смачивания) использован программный комплекс, который позволил автоматизировать процедуры измерений исследуемых свойств. Для обработки контура капли применялся графический редактор CorelDraw в сочетании с программным комплексом, базирующимся на численном интегрировании уравнения Юнга-Лапласа [77 – 80], а плотность металлов и сплавов определялась методом Дж. В. Хантадзе [81].

Принципиально важной частью экспериментальных исследований поверхностного натяжения и плотности методом большой капли, от которого существенно зависит точность получаемых экспериментальных данных, является получение четкого изображения капли и её обработка [77 – 79]. Разработано множество различных математических программ для обработки цифровых изображений капли. Нами для этих целей использован программный комплекс в виде Windows-приложения с использованием среды программирования Delphi, который был разработан Л. Б. Директором, А.З. Кашежевым и И. Л. Майковым [82].

Рассмотрим этот комплекс подробнее.

Он состоит из трех блоков:

1. *Блок обработки изображений;*
2. *Блок производства вычислений;*
3. *Блок отображения конечных результатов.*

Блок обработки изображений

Обработка изображения капли проводится в следующем порядке. Исходные данные представляют собой растровые точечные графические

файлы в формате BMP. Первоначально идет загрузка файлов, которые содержат изображения меридионального сечения капли. Выделяется профиль и затем определяется граница капли. Высокочастотный фильтр за счет улучшения контрастности контура капли позволяет минимизировать погрешность измерения объема капли. Затем методом пространственного дифференцирования устанавливается контур капли, что позволяет определить зависимость между высотой капли и диаметром горизонтального сечения. Полученные и прошедшие обработку изображения передаются во второй вычислительный блок. Общая производительность программного комплекса зависит в основном именно от скорости обработки этих данных.

Блок производства вычислений

В следующем блоке (блоке проведения расчетов) изображения капли поочередно обрабатываются, производят фиксацию изображений эталона и расчет масштабных коэффициентов. Последним этапом является вычисление исследуемых свойств сплава. Реализация этого этапа на практике становится возможной благодаря использованию линейных моделей оценки коэффициентов поверхностного натяжения ПН (с учетом гравитационной поправки). При использовании сложных моделей (нелинейные модели) время расчета может увеличиться.

Блок отображения конечных результатов

В третьем блоке полученные результаты выводятся в виде готового файла отчета обработки.

На рисунке 2.4 представлена блок-схема вычислительного комплекса по определению значений исследуемых теплофизических характеристик сплавов (ПН, плотности и угла смачивания).

На начальном этапе вычислений темно-серое изображение на фотографии преобразуется в монохромное черно-белое. В итоге, как показано на рисунке 2.5, выводится граница белого и черного цветов изображения. При переводе полученного изображения капли из серого в черно-белое возникает ошибка в определении объема выступающей из

чашки-подложки части жидкого металла. Величина этой погрешности оценивается нами в 0,2 %.

Геометрические параметры капли представлены в пикселях, что позволяет оценить погрешности обработки, не увязывая ее с разрешением матрицы определенной видеокамеры. Для перевода пикселей в миллиметры необходимо определить масштабный коэффициент. Для этого проводится предварительное фотографирование эталонного стального шарика.

Таким образом, при цифровой обработке фотоизображений капли необходимо определить зависимость от времени радиуса, площади поверхности и объема капли.

При $R_0/\alpha < 0.05$ ($\alpha = \sqrt{2\sigma/(\rho g)}$ – капиллярная постоянная) ошибка в определении коэффициента ПН, согласно [62], оказывается менее 1 %.

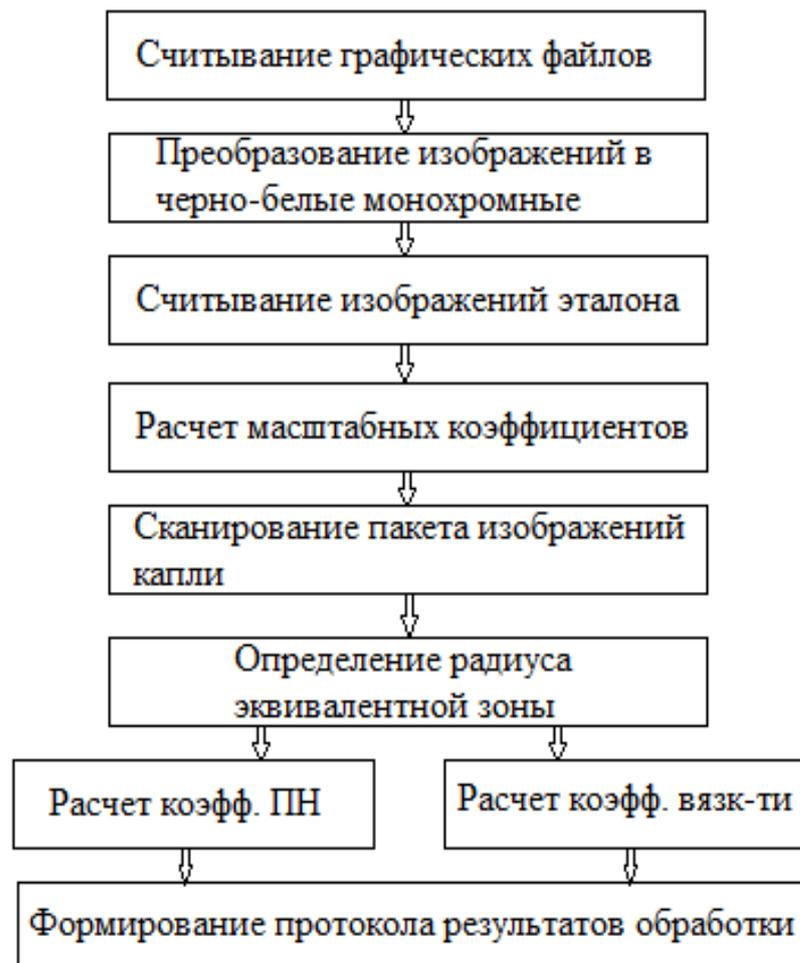


Рисунок 2.4 – Принципиальная схема использованного в работе программного комплекса

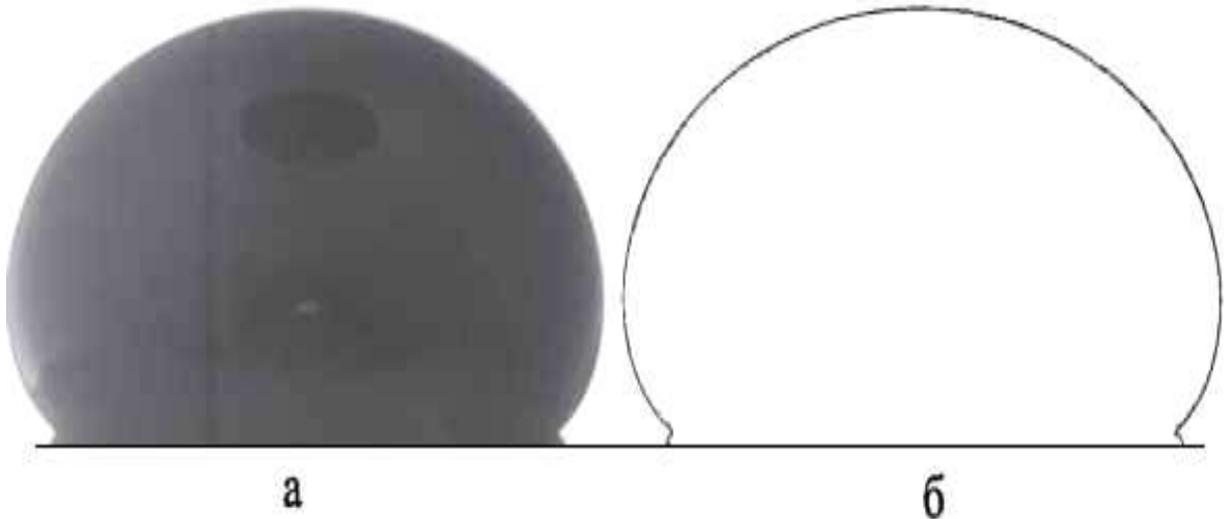


Рисунок 2.5 – Фотоизображение большой (лежащей) капли (меридиональное сечение): а – до обработки контура капли (растровое изображение), б – после обработки контура капли

При измерении поверхностного натяжения необходимо получить значение капиллярной постоянной и величину плотности исследуемого металла при данной температуре. В наших экспериментах соответствующий юнговский объем выводится на монитор. Полученная при этом информация распределяется по двум различным файлам. В одном из файлов показаны все параметры, необходимые для расчетов, а в другом файле выведены конечные результаты, которые позволяют исследователю построить зависимости ПН и плотности от состава и температуры. После завершения измерений ПН исследуемого металла или сплава окно программы принимает следующий вид:

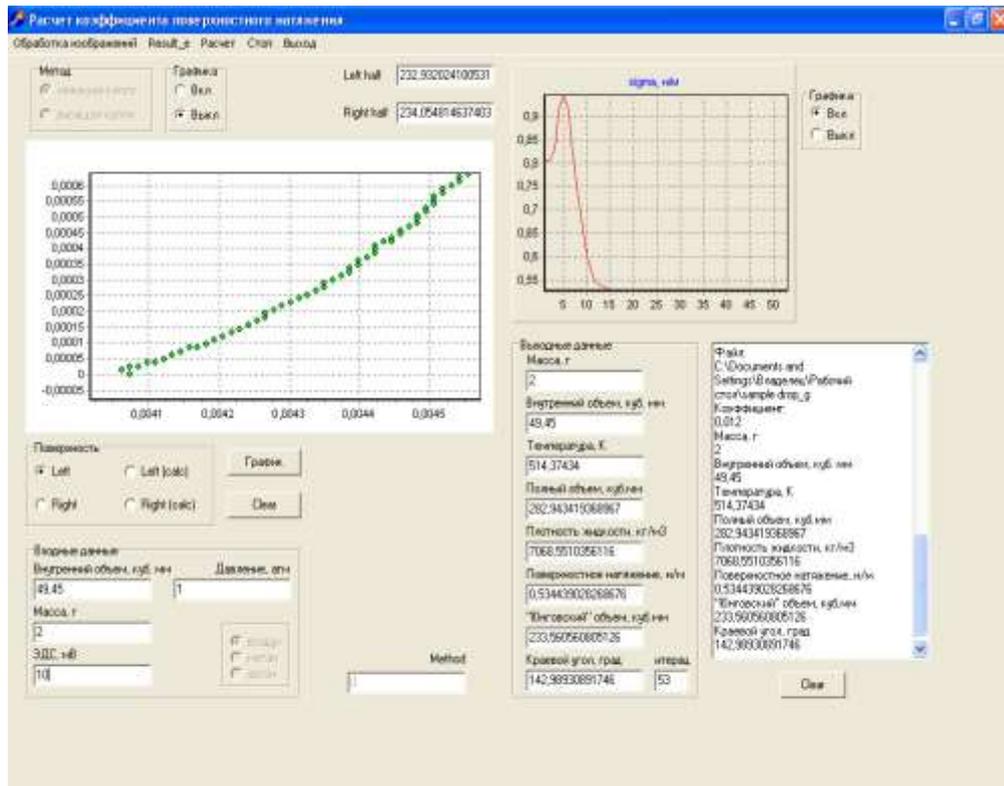


Рисунок 2.6 – Окно программного комплекса после завершения расчета поверхностного натяжения исследуемого металла или сплава

Как будет показано далее, использованная экспериментальная установка с программным обеспечением позволяет с достаточной точностью измерять зависимости поверхностного натяжения и плотности металлов и расплавов от температуры и состава. На этой установке нами измерены температурные зависимости краевого угла смачивания жидкими металлами и сплавами твердых поверхностей. Полученные результаты представлены в шестой главе. Рассмотрим подробно методику измерения краевого угла смачивания и особенности обработки профиля лежащей капли при этих измерениях.

2.2. Особенности обработки профиля лежащей капли при измерении контактных углов смачивания

Обработка профиля капли позволяет найти и значение контактного угла смачивания жидким металлом твёрдой подложки, изготовленной из исследуемого материала. При этом надёжность и точность результатов измерения контактного угла смачивания зависит как от качества снимков, так и от методов обработки профилей капель, полученных на фотографии. Для наглядности на рисунке 2.7 представлен снимок реальной капли металлического расплава свинец-висмут на твердой поверхности. Для измерения краевого угла смачивания профиль этой капли необходимо обработать по методике изложенной ниже. Существует множество методов для обмера полученных снимков. Нами для этих целей использовано два способа. В первом методе при обработке фотографии экваториального сечения исследуемой капли мы использовали приложение CorelDraw (рисунок 2.8). В этом методе измерение краевого угла смачивания производится с помощью измерительной линейки инструмента «Угол». При этом угол смачивания измеряется как с правой, так и с левой стороны капли. Результаты независимых измерений усреднялись и наносились на график температурной зависимости угла смачивания.

Следует отметить, что результаты, полученные при обработке одной и той же фотографии разными авторами, а также одним автором при разных подходах в принципе могут заметно различаться. Исходя из этого, при проведении экспериментальных исследований мы широко использовали новый автоматизированный метод определения контактного угла смачивания по исходным параметрам жидкой капли, которые определяются по профилю изображения. Для решения этих задач было использовано приложение ImageJ [83], (адрес в сети: bigwww.epfl.ch/demo/dropanalysis). Эта программа имеет широкий спектр возможностей (выделение контуров, фильтрации изображения, обеспечение четкости, резкости, Фурье-преобразования и т.д.), что обосновывает её применение при обработке различных изображений, получаемых в экспериментах. Использование программой дополнительных

плагинов: DropSnake и LB-ADSA позволяет измерить краевые углы смачивания для случаев $\theta > 90^\circ$ и $\theta < 90^\circ$, соответственно.

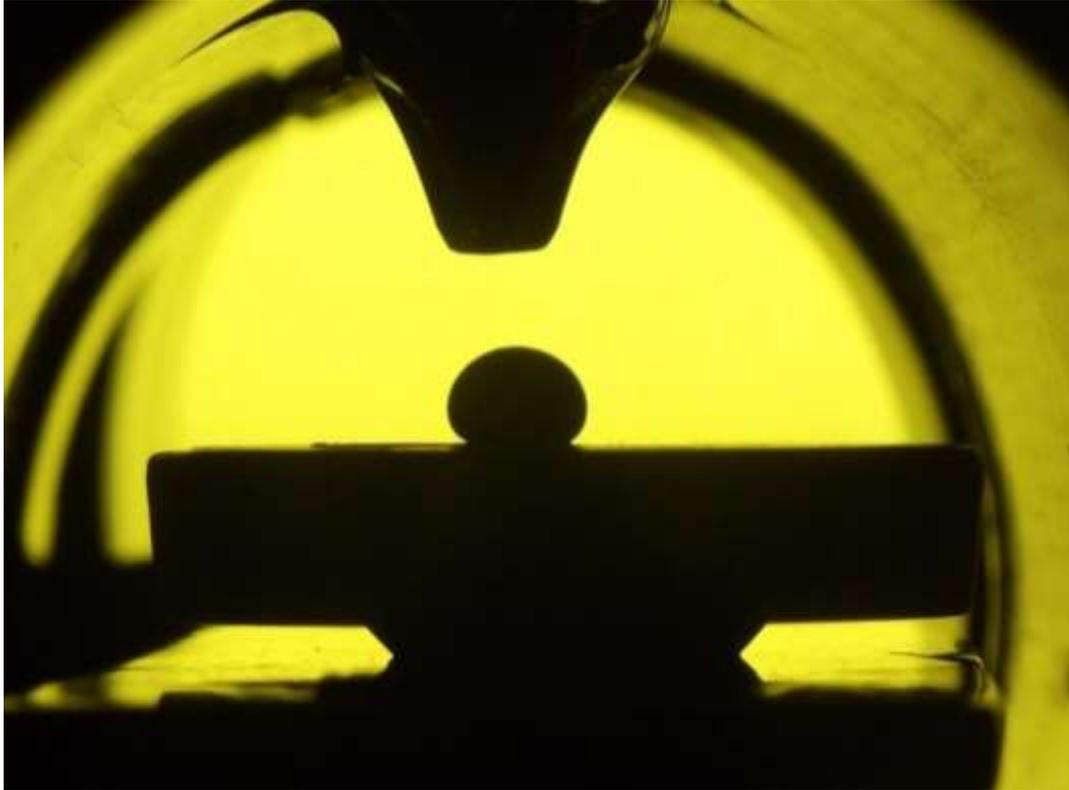


Рисунок 2.7 – Снимок капли металлического расплава свинец-висмут на твердой поверхности

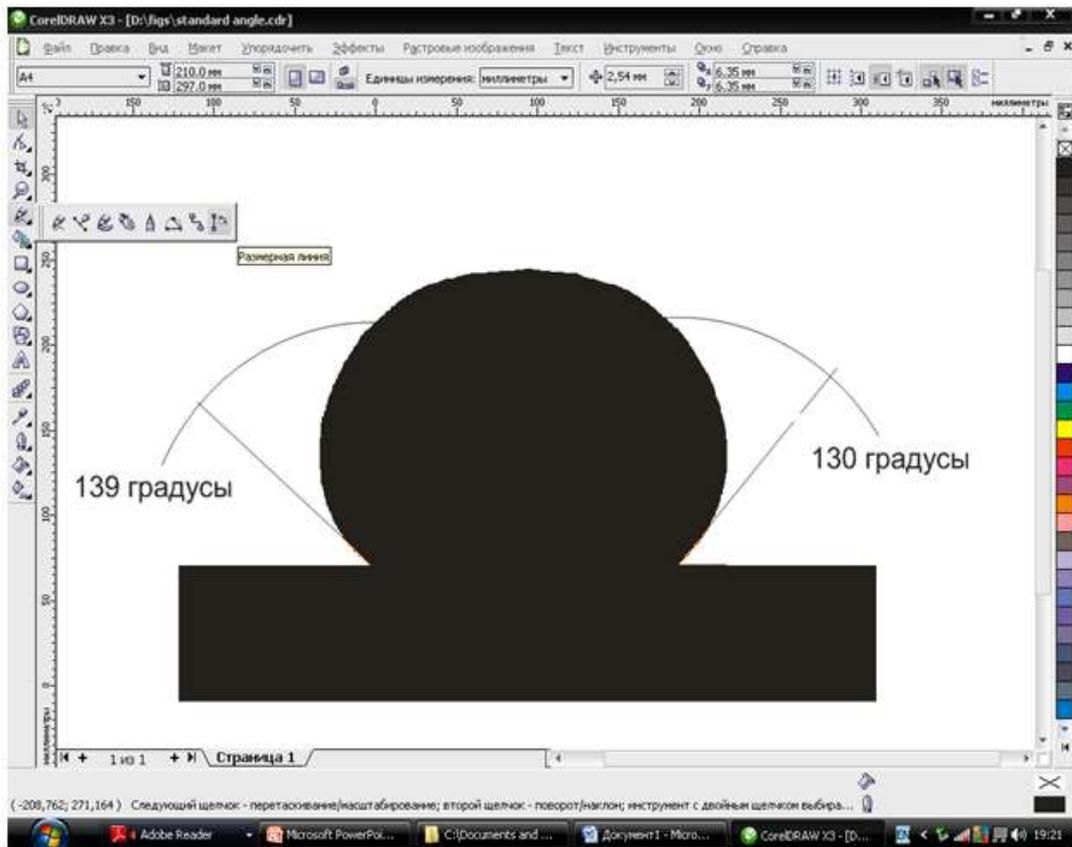


Рисунок 2.8 – Измерения краевого угла смачивания в среде CorelDraw

Сравнительный анализ рисунков (2.8) и (2.9), на которых изображена одна и та же капля, показывает, что результаты, полученные разными методами (CorelDraw и ImageJ), близки друг к другу, но величина краевого угла смачивания, полученная при автоматическом расчете, выше значения краевого угла смачивания, полученного методом CorelDraw (вверху рисунка 2.9 слева – красные цифры под синими).

Из рисунка 2.9 видно, что приложение IMAGEJ позволяет также получить изображение по зеркальной части капли вещества, что дает возможность определить межфазную границу, несимметричность капли, ее отклонение от горизонтальности и другие дефекты.

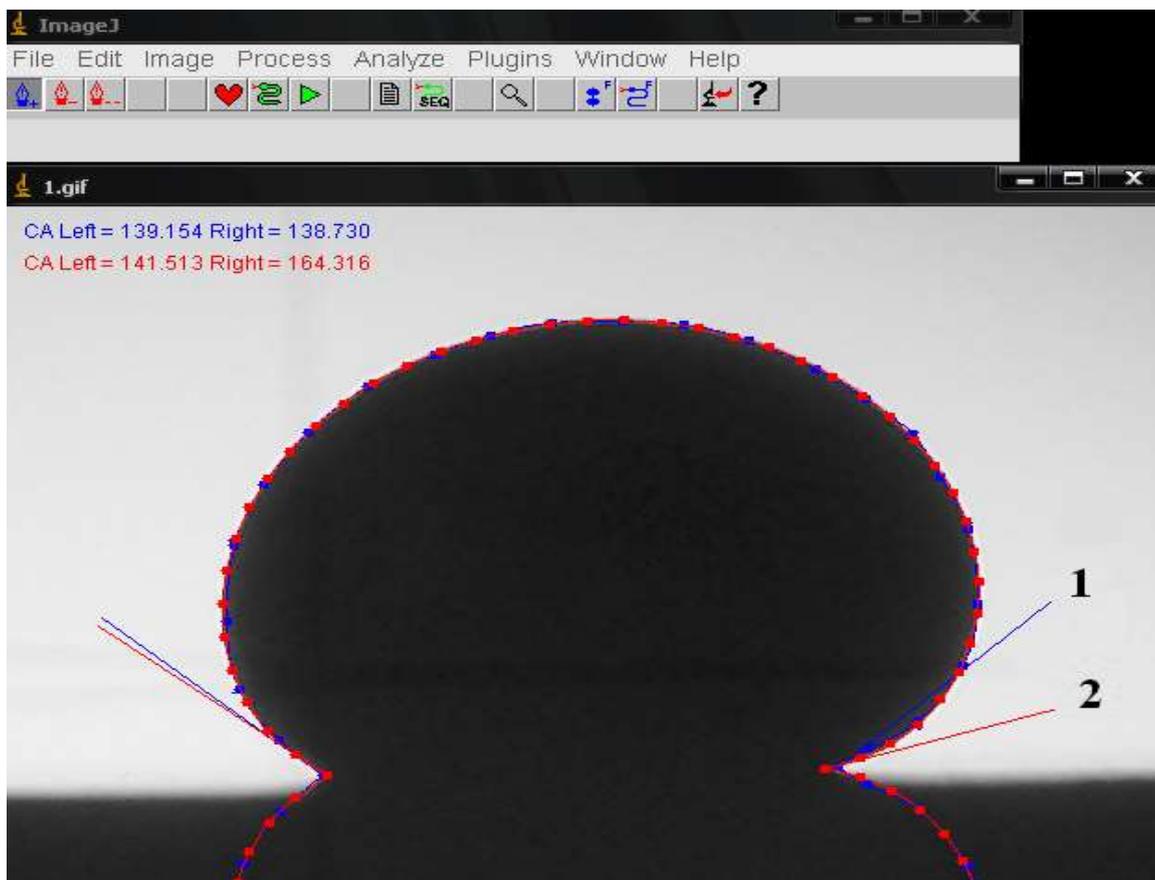


Рисунок 2.9 – Вид профиля капли. Краевой угол смачивания, вычисленный с помощью приложения ImageJ (1 – по традиционной методике, 2 – после обработки капли по описанной методике)

Принципиально важным преимуществом приложения ImageJ является наличие двух подпрограмм – DropSnake и LBADSA, которые используются в зависимости от параметров капли. Так, плагин DropSnake используется при отсутствии смачивания жидкостью твердой поверхности ($\theta > 90^\circ$). При этом нет необходимости в каких-либо допущениях, что позволяет применять эту подпрограмму для обработки не только осесимметричных, но и любых капель произвольной формы. В частности, этот плагин можно использовать и при измерении краевых углов смачивания как при натекании, так и при оттекании капель жидкости от твердой поверхности. Для этих целей в меню предусмотрена возможность настройки большого массива исходных параметров.

При $\theta < 90^\circ$ используется плагин LBADSA. Использование данной программы позволяет более точно определять значения краевого угла смачивания.

Таким образом, внедрение современных информационных технологий позволяет значительно повысить точность и надёжность экспериментальных данных по поверхностному натяжению и краевому углу смачивания, полученных методом большой капли. При этом отпадает необходимость трудоёмких процедур фотографирования и обработки полученных изображений капли.

2.3. Комбинированные приборы для исследования температурной и концентрационной зависимости ПН и плотности расплавов двойных и многокомпонентных систем

Методом максимального давления в капле нами изучены политермы и изотермы целого ряда двойных, тройных и четырехкомпонентной системы на основе легкоплавких металлов [43, 84, 85]. В связи с этим рассмотрим подробнее особенности измерения ПН методом максимального давления в капле и влияние различных факторов на результаты измерения ПН.

При определении ПН жидкости методом максимального давления в капле измеряется значение давления, которое необходимо для продавливания капли исследуемой жидкости через капилляр известного радиуса. Теоретические основы и допускаемые погрешности измерения ПН этим методом рассмотрены в работе [14].

Гравитационные приборы, сконструированные П.П. Пугачевичем, имеют один принципиальный недостаток, который заключается в том, что в них не было предусмотрено измерение значения плотности исследуемой жидкости, хотя её значение необходимо для расчёта ПН. Это вынуждало исследователей прибегать к различным методам оценки приближенных значений плотности, что заметно снижало точность определения ПН, или

определять значение плотности путем проведения дополнительных экспериментов, что занимало много времени и было связано с большими затратами высококвалифицированного труда. Поэтому для практических целей актуальной стала проблема совместного измерения поверхностного натяжения и плотности в одном и том же приборе при сохранении достигнутой точности измерения этих величин. Совместное измерение капиллярной постоянной и плотности позволяет получить сведения для сплава одного и того же состава в одних и тех же термовакуумных условиях, повышает производительность труда и сокращает расход материалов.

Эта проблема была успешно решена авторами [86 – 88], где дается подробное описание прибора, в котором предусмотрено проведение измерений температурной зависимости исследуемых свойств металла или сплава, переплавленного в прибор. Благодаря тому, что прибор изготовлен из стекла, переплавка металла или сплава в прибор и измерения ПН и плотности проводятся в глубоком вакууме. Указанные свойства в нем определялись наиболее точными методами: ПН – по гравитационной методике П.П. Пугачевича, а плотность – двухкапиллярным пикнометром. В этом приборе предусмотрена также возможность измерения работы выхода электрона методом Фаулера, для чего служит специальный баллон с кварцевым окошком.

Описанный в работе [86] прибор для измерения температурной зависимости ПН и плотности имеет целый ряд преимуществ перед другими, главным из которых является возможность измерения температурной зависимости ПН и плотности наиболее точными методами (ПН – методом максимального давления в капле, а плотность – двухкапиллярным пикнометром). Поэтому этот прибор широко применяется для исследования температурной зависимости ПН и плотности двойных расплавов и чистых металлов, температура плавления которых ниже 773°K .

Однако при определении изотерм ПН и плотности тройных и в особенности систем с большим числом компонентов необходимо измерить

ПН и плотность большого числа сплавов. Решение этой задачи с помощью описанного выше прибора сопряжено с большими трудностями, обусловленными необходимостью измерения температурной зависимости ПН и плотности каждого расплава в отдельности. Для проведения экспериментальных измерений исследуемые металлы и прибор необходимо предварительно подготовить. Процедура предварительной подготовки прибора к измерениям (промывка, сушка, обезгаживание при высоком вакууме), взвешивание и переплавка в вакууме изучаемых металлов занимает много времени и труда. Немаловажным обстоятельством является также и то, что при этом неэкономно тратятся и дорогостоящие металлы. Поэтому при переходе к изучению ПН и плотности многокомпонентных систем весьма актуальной стала проблема повышения производительности экспериментальных исследований при сохранении достигнутой точности. Эта задача была успешно решена в нашей лаборатории. Ниже дается описание прибора, который использован нами для исследования ПН и плотности тройных и четырехкомпонентных систем.

Поверхностное натяжение в усовершенствованном приборе [87] измеряется методом максимального давления в капле, а плотность – ареометром. При этом измерение плотности производится с учетом влияния теплового расширения стекла, из которого изготовлен ареометр, и капиллярных сил. Рассмотрим подробнее принцип работы и погрешности измерения ПН и плотности этим прибором.

Для измерения значения плотности пикнометром необходимы точные значения массы металла или сплава в пикнометре, что не позволяет использовать его в комбинированных приборах. Исходя из этого, плотность в обсуждаемом приборе измеряется ареометрическим методом. Уступая пикнометрическому методу определения плотности в точности измерений, ареометрический способ имеет целый ряд преимуществ, главным из которых является то, что использование для измерения плотности специальных ареометров позволяет решить проблему совместного измерения σ и ρ сплавов

различных концентраций, приготавливаемых в комбинированном приборе, не вскрывая, а, следовательно, и не нарушая в нем термовакuumные условия. Использование ареометра освобождает исследователя от необходимости взвешивания изучаемых металлов или сплавов после измерения температурной зависимости их плотности.

Измерения температурной и концентрационной зависимости ПН и плотности проводят в глубоком вакууме. Для этого предварительно в течение 15 – 20 часов проводят термовакuumную обработку прибора в вакууме 10^{-6} мм рт. ст. с одновременным прогревом до 773 – 793 К. После предварительной подготовки жидкие металлы и сплавы необходимого количества переплавляют в баллоны 3 и 4 через трубки 1 и 2, соответственно (рис. 2.10). Отпояв от вакуумного поста, прибор закрепляют в термостате в конструкцию которого входят и специальные смотровые окна. Проводится 2-х часовая выдержка при заданной температуре.

В начале эксперимента определяется ПН и плотность расплава, находящегося в резервуаре 3. Для этого поворотом прибора против часовой стрелки обеспечивается сток металла из резервуара 3 в резервуар 6. Затем возвращая прибор в первоначальное положение через трубку 7 и сужение 8 расплав переплавляется в капилляр 9 и манометрический баллон 10. Следующим шагом, с помощью катетометра определяется (относительно среза капилляра) высота столба сплава, при которой происходит срыв первой капли. Далее зная эту разность, а также радиус капилляра и плотность расплава, по формуле (2.17) можно рассчитать ПН.

Плотность расплава определяется следующим порядком. Расплав, уже полностью заполнивший резервуар 11 и частично резервуар 10 после срыва первой капли переводится в резервуар 17. Для этого прибор вращается вокруг оси УУ. Плотность расплава определяется по глубине погружения в него ареометра 18. Для учета влияния капиллярных сил на значение плотности используется капиллярный отвод 19.

Для того чтобы снова измерить плотность расплав, находящийся в резервуарах 10, 11, 17 переводится обратно в емкость 6. Для этого прибор поворачивают вокруг оси против часовой стрелки вплоть до обеспечения такого перехода. Таким образом измерения можно повторять многократно.

Основным достоинством данного прибора является возможность подготовки сплавов различных концентраций. Для этого поворотом прибора вокруг оси добиваются перехода нужного количества металла из резервуара 4 в микробюретку 22. Для определения объема перетекшего металла прибор возвращается в первоначальное положение. Зная объем и плотность, определяется масса добавленного металла. Следующим шагом данный металл переводится в резервуар 10, а оттуда в резервуар 6. Переводя несколько раз полученный сплав из 10 в 6 и наоборот, добиваемся его хорошего перемешивания. Затем заново проводим измерения. Описанная процедура позволяет готовить сплавы разных концентраций и проводить измерения температурной зависимости ПН и плотности этих расплавов.

После завершения эксперимента металл из разных резервуаров переводится в баллон 3, который после охлаждения отпаивается от прибора.

Электроды 12 и кварцевые окна 13 предназначены для измерения при необходимости методом Фаулера работы выхода электрона.

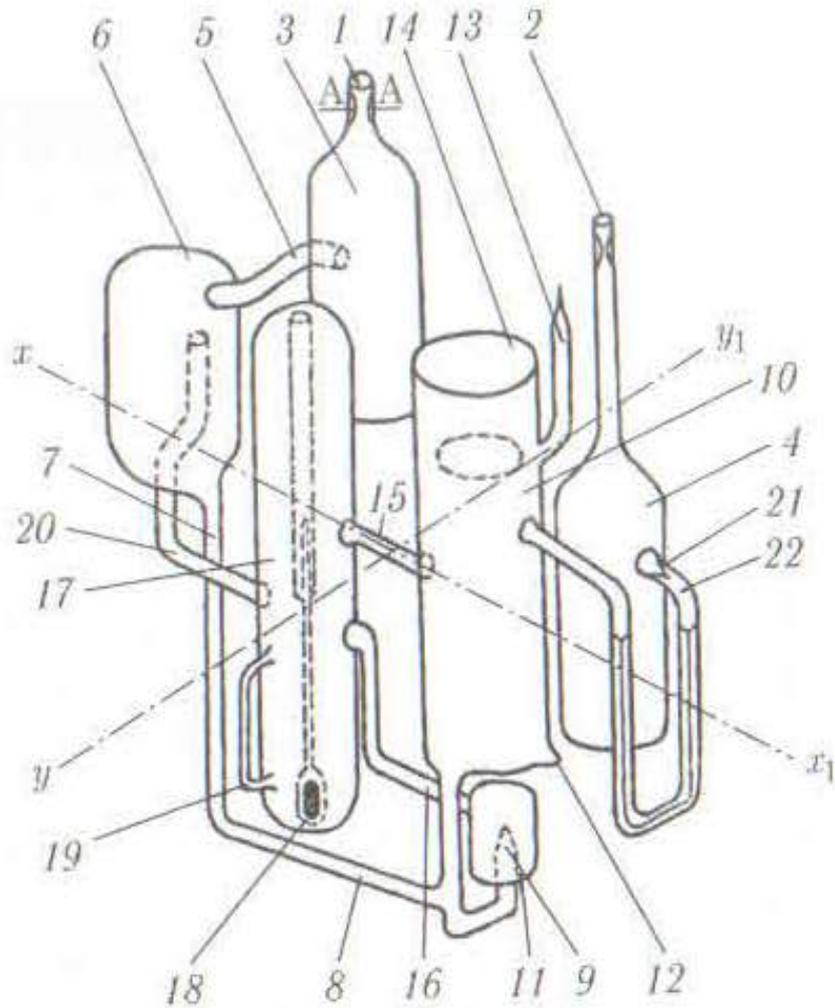


Рисунок 2.10 – Комбинированный прибор для определения концентрационной зависимости ПН ир n -компонентных сплавов

Определение погрешности измерения ПН методом максимального давления в капле – задача непростая, и её решение требует отдельного рассмотрения с учетом факторов, оказывающих влияние на результаты экспериментальных измерений.

Проведем анализ ошибок измерения плотности ареометром и состава сплава микробюреткой.

Плотность расплава при использовании ареометра определяется выражением:

$$\rho = \frac{P_0}{q(V_0 + \pi r h) - \pi k r \Delta h}, \quad (2.9)$$

где P_0 и V_0 – вес и объём ареометра, k , r – радиусы капиллярного отвода, стержня ареометра, соответственно, h – расстояние от поверхности металла в баллоне до заданной метки (иногда в качестве этой метки используют верхний конец стержня ареометра), Δh – разность между уровнями жидкости в ареометрическом баллоне и капиллярном отводе.

При расчетах погрешности измерения исходят из того, что капиллярный отвод и стержень ареометра имеют строго цилиндрическую форму. Это предположение строго не выполняется, что вносит дополнительную погрешность в измерение плотности. Эта ошибка обусловлена эллиптичностью радиусов капиллярных отводов и стержня ареометра. Для использованных нами капилляров и стержней эллиптичность диаметров составляла $\Delta D = 2 \times 10^{-5}$ м. Следовательно, за максимальную ошибку измерения радиуса можно принять это значение эллиптичности. Значения h и Δh определены катетометром с погрешностью $S_h = 5 \times 10^{-6}$ м. Ошибка измерения плотности: $\frac{S_\rho}{S} \times 100\% = 0,2\%$. Учитывая, что $\rho = 10^4$ кг/м³, получим $S_\rho = \pm 0,02 \times 10^3$ кг/м³. Таким образом, для доверительного интервала $0,04 \times 10^3$ кг/м³ плотность измеряется с надёжностью 95%.

Погрешность измерения состава сплава непосредственно определяется ошибкой измерения массы добавляемого компонента. Масса металла, добавленного через микробюретку, определяется выражением:

$$m_i = \rho_i A h, \quad (2.10)$$

где ρ_i – плотность добавляемого металла, A – площадь поперечного сечения капилляра микробюретки, h – расстояние от градуировочной метки до мениска расплавленного металла в микробюретке.

Ошибка измерения при этом равна:

$$\frac{S_{mi}^2}{m_i^2} = \frac{S_\rho^2}{\rho^2} + \frac{S_A^2}{A^2} + \frac{S_h^2}{h^2}. \quad (2.11)$$

Объём добавленного металла находят по данным предварительной градуировки микробюретки. Для этого мы использовали ртуть.

$$V = hA = \frac{m_{Hg}}{\rho_{Hg}}, \quad (2.12)$$

или

$$A = \frac{m_{Hg}}{\rho_{Hg}h}. \quad (2.13)$$

Отсюда

$$\frac{S_A^2}{A^2} = \frac{S_{m_{Hg}}^2}{m_{Hg}^2} + \frac{S_{\rho_{Hg}}^2}{\rho_{Hg}^2} + \frac{S_h^2}{h^2}. \quad (2.14)$$

Подставив (2.14) в (2.11), получим:

$$\frac{S_{m_1}^2}{m_1^2} = \frac{S_\rho^2}{\rho^2} + \frac{S_{m_{Hg}}^2}{m_{Hg}^2} + \frac{S_{\rho_{Hg}}^2}{\rho_{Hg}^2} + 2 \frac{S_h^2}{h^2}. \quad (2.15)$$

Из (2.15) видно, что погрешность измерения массы добавленного металла определяется точностью измерения плотности ртути и добавляемого металла.

Проведённые по (2.15) расчеты показали, что $S_m/m=0.002$.

Считая массу минимальной порции добавленного металла равной 10^{-3} кг, можно показать, что относительная ошибка определения концентрации $S_c/c = 0,0022$. Таким образом, дозировку расплавов с использованием микробюретки для расплава с концентрацией 1% можно проводить с точностью 0,022%, а для расплавов эквимольного состава с точностью 0,2%.

К недостатку метода использования микробюреток для изменения состава расплава следует отнести то, что ошибка измерения состава нового сплава включает в себя суммарную погрешность измерения состава предыдущих сплавов, что приводит к уменьшению точности определения состава нового сплава.

Таким образом, из вышеизложенного видно, что максимальная ошибка, допускаемая при измерении плотности ареометром, равна 0,2%, а погрешность определения состава расплава, приготовленного внутри прибора с использованием микробюретки, равна 0,22%.

2.4. Анализ и оценка погрешности измерения поверхностного натяжения методом максимального давления в капле

В методе максимального давления в капле ПН определяется по формуле Кантора [89, 90]. Рассмотрим обоснованность тех принципиальных допущений, которые сделаны при выводе этой формулы. При выводе этого выражения автор исходил из предположений о том, что максимальное давление в капле не зависит от угла смачивания и радиус капли равен внутреннему радиусу капилляра, на котором формируется капля. При этом для поверхностного натяжения автором получено выражение:

$$\sigma = \frac{rP_m}{2} \left[1 - \frac{2}{3} \frac{g(\rho_2 - \rho_1)}{P_m} r - \frac{1}{6} g^2 \frac{g(\rho_2 - \rho_1)^2}{P_m^2} r^2 \right], \quad (2.16)$$

где P_m – максимальное давление в капле, r – радиус капилляра, g – ускорение свободного падения, ρ_1 и ρ_2 – значения плотностей фаз

В случае границы раздела жидкость-пар ($\rho_1 \ll \rho_2$) вместо уравнения (2.16) имеем:

$$\sigma = \frac{r}{2} P_m \left[1 - \frac{2}{3} \frac{g\rho r}{P_m} - \frac{1}{6} \frac{g^2 \rho^2}{P_m^2} r^2 \right]. \quad (2.17)$$

Как показано в работах [14, 89, 90], выполнение требований, предъявляемых к капилляру, удовлетворяющему условиям на которых базируется формула (2.17), является непростой технической задачей. Эти проблемы детально проанализированы в работах [14, 90], что дает нам возможность не останавливаться на деталях подготовки и приготовления стеклянного прибора.

При расчетах поверхностного натяжения обычно пренебрегают вторым и третьим членами в выражении (2.17) и погрешность измерения определяют по формуле

$$\frac{S_\sigma}{\sigma} = \sqrt{\left(\frac{S_r}{r}\right)^2 + \left(\frac{S_\rho}{\rho}\right)^2 + \left(\frac{S_h}{h}\right)^2}, \quad (2.18)$$

где S_r , S_ρ и S_h – ошибки измерения радиуса капилляра, плотности и высоты столба металла над срезом капилляра, через который выдавливается металл.

Значение высоты столба металла h измеряют не менее 10 раз. При этом коэффициент вариации этой величины при доверительной вероятности 0,95 составил 0,1 %. Ошибка измерения плотности зависит от метода измерения. Вычисления ошибки измерения плотности ареометром показали, что $\frac{S_\rho}{\rho} \cdot 100\% = 0,2\%$.

Основной вклад в погрешность определения ПН методом максимального давления в капле вносит ошибка определения радиуса капилляра, через который выдавливается капля.

Изготовление капилляра нужного диаметра, который удовлетворяет строгим требованиям, – задача сложная и трудоемкая: для отбора капилляра нужного диаметра вытягиваются сотни капилляров разных диаметров. При этом к капилляру предъявляются жесткие требования, согласно которым должно быть исключено наличие внутренних сколов и эллиптичности. Отбор капилляров производится с помощью микроскопа. При наличии дефектов в виде сколов или трещин капилляр бракуется. Обусловлено это тем, что до настоящего времени не выяснена степень влияния внутренних дефектов на ошибку измерения поверхностного натяжения.

Средние радиусы капилляров, использованных нами для измерения ПН легкоплавких металлов, находились в пределах от $2 \cdot 10^{-4}$ м до $3 \cdot 10^{-4}$ м.

При выборе капилляра необходимо учесть и немаловажное обстоятельство, связанное с максимальной высотой столба металла, при котором срывается капля. При больших радиусах капилляра эта высота незначительна, что уменьшает время формирования капли, а, следовательно, уменьшается и время проведения измерения. Недостаточное время формирования капли может негативно повлиять на конечные результаты, так как при этом нарушаются условия стационарности. Чрезмерное увеличение времени формирования капли также может негативно повлиять на результаты измерения ПН, так как при этом повышается вероятность

бесконтрольных внешних воздействий (к примеру, вибрации). В наших экспериментах высота столба металла колебалась от 3 до 6 см, а время проведения измерений – от 3 до 8 мин.

Существенное влияние на ошибку измерения поверхностного натяжения обсуждаемым методом вносит эллиптичность капилляра, через который выдавливается капля. Для точного определения величины этой ошибки необходимы специальные исследования. Поэтому исследователи ограничиваются указанием максимально возможной погрешности, которую можно найти, если предположить, что погрешность измерения радиуса капилляра равна разности длин большого и малого радиусов эллипса. Величина относительной эллиптичности капилляра определяется по формуле:

$$\Delta = \frac{r_{max} - r_{min}}{r_{cp}}. \quad (2.19)$$

Значение эллиптичности использованных нами капилляров не превышало 0,5 %. Поэтому мы приняли, что ошибка определения радиуса капилляра $S_r = 0,005$.

Нами определена максимальная погрешность измерения поверхностного натяжения методом максимального давления в капле. Однако случайная ошибка измерения поверхностного натяжения в одном и том же приборе определяется двумя последними членами в (2.18). Расчеты величины этой ошибки показали, что она равна 0,2 % или ± 1 мН/м. Поэтому неудивительно, что разброс экспериментальных данных вокруг среднего значения полученных в одном и том же приборе, не превышал интервал ± 1 мН/м.

В заключение особо следует отметить, что именно погрешности измерения плотности расплава (систематическая составляющая) и высоты гидростатического столба h (случайная ошибка) играют решающую роль при формировании полной ошибки измерения поверхностного натяжения методом максимального давления в капле.

Гравитационная методика П.П. Пугачевича, имея целый ряд преимуществ перед другими методами измерения ПН, имеет два принципиально важных недостатка. Это, прежде всего, узкий температурный интервал, в котором можно проводить измерения (от $T_{пл}$ до 773 К), обусловленный низкой температурой размягчения стекла, из которого изготовлены эти приборы. Использование кварцевых приборов несколько увеличивает верхний предел температурного интервала. Однако при высоких температурах кварц становится прозрачным для инертных газов (т.е. пропускает инертные газы), что приводит к ухудшению вакуума в приборе. Наличие инертных газов значительно осложняет процесс измерения ПН, так как в жидком металле появляются газовые пузыри, а это не может не сказаться на погрешности измерения ПН. Второй немаловажный недостаток этого метода обусловлен наличием огромных трудностей внедрения в измерительный процесс современных информационных технологии. Однако, несмотря на указанные недостатки, результаты экспериментальных измерений ПН этим методом при соблюдении всех методических рекомендации остаются высокоточными.

При анализе погрешностей измерения ПН этим методом следует обратить внимание на одно принципиально важное обстоятельство, которому исследователями не было уделено должное внимание. Критический анализ влияния различных факторов на ошибки измерения ПН показывает, что подавляющее большинство этих факторов приводит к понижению измеренного значения ПН. Каждый из этих факторов в отдельности не оказывает существенного влияния на конечные результаты. Однако, будучи направленными в сторону понижения конечного результата, они по совокупности (в сумме) могут привести к заметному снижению измеренного значения ПН. Поэтому нами подробно рассмотрены механизм и степень воздействия каждого из этих методов на результаты измерения ПН.

Для анализа и точного определения ошибки измерения физической величины необходимо найти функцию распределения погрешностей [14, 91 -

93]. Обычно при решении этой задачи исходят из того, что случайная ошибка измерения распределена по нормальному закону. При этом, как правило, отсутствуют какие-либо основания для таких предположений. В связи с этим экспериментальная проверка этой гипотезы представляет научный и практический интерес.

Для определения функции распределения ошибки измерения необходимо большое количество экспериментальных данных. Для решения этой задачи можно использовать имеющиеся экспериментальные данные, если они получены примерно в одинаковых термодинамических условиях.

При проведении экспериментальных исследований физической величины, поверхностного натяжения в нашем случае, измерение повторяется 8 – 10 раз. Следовательно, для определения функции распределения ошибки измерения можно воспользоваться выборками из 8 – 10 измерений. При этом среднее значение поверхностного натяжения (математического ожидания) будет различным. Однако вид функции распределения не определяется средним значением поверхностного натяжения. Поэтому отдельные выборки из 8 – 10 измерений могут быть приведены к нулевому значению поверхностного натяжения (математического ожидания), что позволяет собрать достаточный статистический материал для определения как экспериментальной, так и теоретической функции распределения. Так, на рисунке 2.11 изображена гистограмма, построенная автором [14] на базе 8000 измерений. Там же приведена кривая нормального распределения с дисперсией $0,32 \text{ мДж/м}^2$, что позволяет оценить случайную погрешность измерения ПН.

Таким образом, случайные погрешности измерения поверхностного натяжения обсуждаемым методом распределяются по нормальному закону. Однако суммарная ошибка измерения складывается как из случайной, так и систематической составляющей.

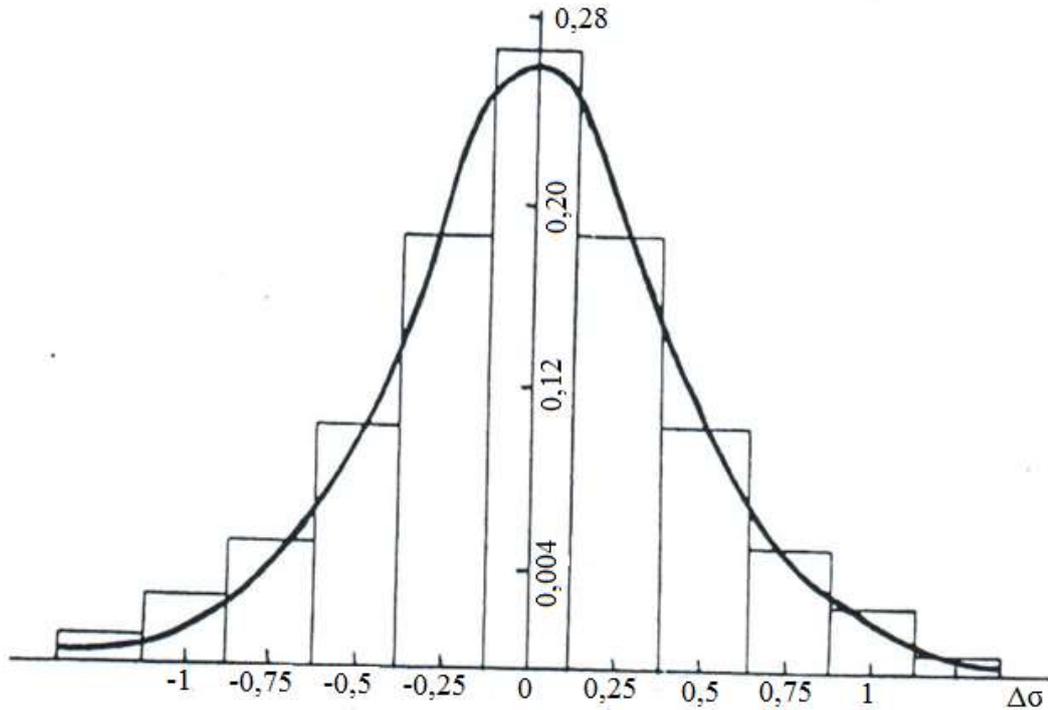


Рисунок 2.11 – Распределение погрешности измерения ПН методом максимального давления в капле и функция нормального распределения при $\sigma=0,32$ мН/м

Увеличивая количество измерений, случайную ошибку можно уменьшать до тех пор, пока она не станет пренебрежимо малой. В этом случае значение общей ошибки измерения определяется систематической погрешностью.

Систематическая ошибка измерения поверхностного натяжения методом максимального давления в капле [89] определяется следующими факторами:

- точностью измерения значений радиусов измерительных капилляров;
- эллиптичностью и наличием сколов на внутренних сечениях измерительных капилляров;
- точностью определения значения высоты столба жидкости над капилляром;

- отношением радиуса измерительного капилляра к диаметру сосуда манометрического баллона;
- наличием смачивания стекла расплавом (частичное смачивание, как правило, наблюдается при невысоком вакууме или при наличии оксидов);
- оптическими искажениями при прохождении света через стеклянные стенки манометрического и измерительного сосудов;
- преждевременным срывом капли с кончика капилляра, т.е. капля металла на кончике капилляра «лопается» под воздействием случайных факторов раньше времени, необходимого для достижения предельного давления;
- горизонтальностью установки кромки капилляра и горизонтальностью плоскости среза капилляра относительно его оси.

Рассмотрим степень влияния перечисленных факторов на точность измерения ПН жидких металлов. Эти факторы условно можно разбить на две группы.

В первую группу включены факторы, которые вызывают систематические погрешности, которые по определению принимают как положительные, так и отрицательные значения. Из перечисленных выше погрешностей к ним относятся ошибки, обусловленные следующими факторами:

- оптическими искажениями кромки капилляра, обусловленными неровностями стенок стеклянных трубок;
- погрешностями измерительных приборов при определении внутренних радиусов капилляров и высоты столба металла над кромкой капилляра;
- погрешностями, допускаемыми при фиксации высоты столба металла (раньше времени, необходимого для достижения предельного давления, или с опозданием).

Как отмечено выше, значения этих погрешностей, кроме погрешностей, обусловленных оптическими искажениями и ошибками фиксации высоты

столба металла, определяются точностью приборов, с помощью которых измеряются эти величины. Внутренний радиус капилляра и высота мениска определяются соответственно оптическим микроскопом и катетометром с достаточно высокой точностью. При многократном повторении измерений случайную составляющую погрешности измерения этих величин можно свести к минимуму, а систематическая ошибка может как повышать (быть положительной), так и понижать (быть отрицательной) измеряемое значение ПН.

Принципиально иная ситуация складывается при анализе влияния остальных факторов на измеряемое значение ПН. Отличие этих факторов, которые мы условно включили во вторую группу, в том, что они, на наш взгляд, не повышают, а понижают значение ПН.

Ко второй группе мы отнесли следующие факторы:

- наличие эллиптичности и сколов на внутренних сечениях капилляров;

- влияние мениска жидкости в манометрическом баллоне. С мениском жидкости связана ошибка, обусловленная наличием напорного давления из-за роста гидростатического столба;

- наличие хотя бы незначительного смачивания стекла расплавом (частичное смачивание наблюдается при невысоком вакууме, недостаточной чистоте металлов или при наличии оксидов). При этом следует отметить, что смачивание расплавом стекла может оказать влияние на ошибку измерения поверхностного натяжения [94, 95] как со знаком плюс, так и со знаком минус. При смачивании расплавом стекла радиус капли, которая формируется на кончике капилляра, согласно нашим наблюдениям, увеличивается, а при расчетах предполагается, что радиус капли равен радиусу капилляра. Следовательно, расчеты дадут нам несколько заниженные значения поверхностного натяжения. С другой стороны, если угол смачивания в манометрическом баллоне острый, то возникнет отрицательное лапласовское давление, которое приводит к тому, что

манометрический столб для продавливания капли будет завышенным. Таким образом, эта составляющая фактора смачивания оказывает влияние на измеряемое значение поверхностного натяжения со знаком плюс. Следовательно, знак суммарной ошибки, обусловленной смачиванием, определяется соотношением этих составляющих;

- влияние различных факторов, в частности вибрации, на устойчивость капли металла, который при наличии вибрации может сорваться со среза капилляра раньше времени, т.е. до достижения необходимого давления;

- отклонение измерительного капилляра от вертикальности в процессе измерений.

К сожалению, строгий учет влияния каждого из указанных факторов на погрешность измерения поверхностного натяжения – отдельная экспериментальная задача [63], решение которой выходит за рамки данного исследования. Поэтому мы попытались определить хотя бы знак погрешности.

Изложенные факторы оказывают неконтролируемое влияние на конечные результаты и приводят к погрешностям измерения ПН. Возникает вопрос: К какой группе относятся эти погрешности – к случайным или систематическим? Если бы они относились к случайным, то, увеличивая число измерений, экспериментатор мог бы свести их к минимуму. Однако это не так. Если отнести их к систематическим, то возникают проблемы, обусловленные тем, что большая часть из них не повышает, а понижает измеряемое значение ПН.

Следовательно, эти погрешности имеют свою специфику, и при анализе общей ошибки измерения ПН их надо рассматривать с учетом этих особенностей. Это означает, что ошибки измерения ПН, обусловленные этими факторами, нельзя отнести к случайным, так как значение этой погрешности не зависит от числа измерений. Они не являются и систематическими, так как всегда направлены в сторону понижения значения ПН.

Как отмечено выше каждый указанный фактор в отдельности не оказывает существенного влияния на конечные результаты. Однако они все направлены в сторону понижения значения ПН и по совокупности они приводят к заметному понижению измеренного значения ПН. С этим, на наш взгляд, связаны заниженные значения ПН, полученные методом максимального давления в капле, для всех легкоплавких металлов.

В заключение необходимо отметить, что систематическая ошибка измерения ПН, а, следовательно, несколько заниженные результаты по значениям ПН металлов практически не оказывают влияния на ошибку измерения температурного коэффициента ПН. Обусловлено это тем, что рассмотренные факторы оказывают почти одинаковое влияние на ПН металлов во всем температурном интервале. Этот результат имеет большое значение, так как температурный коэффициент ПН, будучи непосредственно связанным со значением избыточной энтропии, в отдельных случаях может дать большую информацию о структуре и адсорбционных процессах, протекающих в поверхностном слое, чем изотермы ПН расплавов. Поэтому точное измерение значения температурного коэффициента ПН, и в особенности определение его зависимости от концентрации расплава, имеет самостоятельное научное значение.

С другой стороны, разброс экспериментальных точек по значениям ПН, полученным в результате многократного повторения измерений методом максимального давления в капле, почти на порядок ниже, чем в методе большой капли. Действительно, в работе [14] на основе обработки большого количества экспериментальных данных показано, что случайная ошибка при измерении ПН методом максимального давления в капле пренебрежимо мала.

Таким образом, можно констатировать, что ошибки измерения ПН, обусловленные изложенными выше причинами, занимают особое положение среди погрешностей измерения ПН. Действительно, значения этих погрешностей не зависят от числа измерений, что свойственно случайной

ошибке, они действуют в направлении понижения значения ПН, что не позволяет отнести их и к систематическим погрешностям измерения ПН.

Сравнительный анализ экспериментальных данных по температурной зависимости ПН чистых металлов, полученных методами большой капли и максимального давления в капле, показывает, что они заметно отличаются друг от друга, а для некоторых металлов эти расхождения нередко выходят за рамки суммарной погрешности измерения ПН. При этом ПН изученных металлов, полученные методом большой капли, обычно численно превышают результаты измерения ПН методом максимального давления. Причина таких расхождений не выяснена до сих пор.

На наш взгляд, именно этими причинами можно объяснить положение о том, что значения ПН металлов и сплавов, полученные методом максимального давления в капле, несколько (примерно от 1 до 2 %) ниже, чем значения, полученные методом большой капли.

Отсюда вытекает вывод о том, что метод максимального давления в капле вследствие суммарного действия нескольких факторов, направленных на понижение ПН, дает заниженные значения ПН.

Результаты и выводы:

1. Проведен анализ методических особенностей измерения ПН, плотности жидких металлов и сплавов, а также угла смачивания ими твердых поверхностей методом большой капли и методом максимального давления в капле.

2. Дается подробное описание блок-схемы экспериментальной установки, порядка проведения измерений и программного комплекса, использованного для определения ПН и плотности жидких металлов и сплавов и угла смачивания ими твердых поверхностей.

4. Рассмотрены теоретические основы и методические особенности измерения ПН методом максимального давления в капле. Дается описание

комбинированного прибора, сконструированного на базе гравитационной методики измерения поверхностного натяжения П.П. Пугачевича.

5. Выявлены факторы, повышающие погрешности измерения ПН методом максимального давления в капле. Показано, что каждый фактор в отдельности не оказывает существенного влияния на получаемые экспериментальные результаты. Однако все эти факторы действуют в сторону уменьшения ПН, и в совокупности они могут привести к заметному понижению измеренного значения ПН на 1 – 2%.

ГЛАВА 3. Поверхностное натяжение и плотность двойных систем (индий-олово, таллий-свинец, индий-таллий, олово-таллий, галлий-висмут и медь-алюминий) с особенностями на изотермах поверхностного натяжения

Легкоплавкие металлы и сплавы на их основе находят широкое применение в различных отраслях современной техники. Этим обусловлен повышенный интерес исследователей к изучению их свойств [96 – 102].

Экспериментальному исследованию поверхностного натяжения и плотности бинарных расплавов легкоплавких металлов посвящено большое количество работ. Результаты, полученные авторами этих работ, подробно рассмотрены и систематизированы в монографиях [14, 30, 43], а также в справочнике [11]. Сравнительный анализ этих результатов показывает, что экспериментальные данные по изотермам поверхностного натяжения и плотности некоторых бинарных систем носят противоречивый характер. Так, по данным, полученным авторами [101, 102], изотермы ПН двойных систем таллий - олово, таллий - индий, индий - олово и таллий - свинец характеризуются минимумами в области средних составов, которые не описываются существующими теоретическими уравнениями и не связаны с какими-либо особенностями строения расплавов.

Изотерма поверхностного натяжения с изломом при 0,25 молярных долей алюминия получена авторами [103] в системе медь - алюминий. Согласно имеющимся экспериментальным данным, экстремумами (минимумом или максимумом) характеризуются изотермы поверхностного натяжения некоторых двойных систем на основе галлия [104]. Эти особенности не связаны с диаграммой состояния системы (т.е. с особенностями строения расплавов) и не находят серьезного теоретического обоснования.

В связи с этим нами поверхностное натяжение и плотность указанных систем изучены повторно [105]. Экспериментальные измерения

поверхностного натяжения и плотности проводились в комбинированном приборе, подробно описанном во второй главе. Для приготовления сплавов были использованы металлы высокой чистоты.

На изотермах ПН расплавов индий - олово был обнаружен минимум в области средних составов. При этом глубина минимума (8 – 10 Н/м) ненамного превосходила ошибку измерения поверхностного натяжения, что заметно осложняло решение вопроса о наличии или отсутствии этого минимума. Поэтому ПН расплавов индий - олово было измерено нами двумя независимыми методами: методом максимального давления в капле (во всем концентрационном интервале) и методом большой капли в небольшой области составов, прилегающих к чистому олову.

Исследование области небольших концентраций индия позволило найти знак предельной поверхностной активности индия на олове, а, следовательно, получить, хоть и косвенное, но экспериментальное подтверждение наличия экстремума (минимума) на изотермах ПН этой системы.

3.1. Поверхностное натяжение и плотность двойных систем индий - олово и таллий – свинец

Как отмечено выше, сплавы легкоплавких металлов, к которым относятся и расплавы двойной системы индий - олово, широко используются в различных отраслях современной техники. Поэтому изучению свойств этих расплавов уделяется достаточно большое внимание. Однако имеющиеся данные по изотермам ПН и плотности расплавов индий - олово не согласуются друг с другом [14, 101, 106]. Результаты, полученные различными авторами, отличаются друг от друга даже качественно.

В частности, для концентрационной зависимости плотности расплавов индий-олово авторами [107] получены данные, в пределах погрешности эксперимента, совпадающие с аддитивными. В работе [108] для плотности

этих расплавов получены положительные отклонения, а авторами [101] – отрицательные отклонения от аддитивных значений.

Качественно отличаются друг от друга и данные по изотермам ПН этой системы. Если в работе [107] показано, что изотермы ПН этих расплавов передаются гладкими кривыми, а автором [109] для изотерм ПН получена аддитивная прямая, то в работе [101] на изотермах ПН этой системы обнаружены минимумы в области эквимолярных составов. Сложные изотермы ПН, содержащие как минимум, так и максимум, получены в этой системе авторами [106, 110].

Особое место среди этих работ занимают исследования, проведенные авторами [111]. Ими методом ОЖЭ спектроскопии был определен состав поверхностного слоя расплавов индий-олово и, используя эти данные, по адсорбционному уравнению Гиббса рассчитаны изотермы поверхностного натяжения, т.е. авторами решена обратная задача. При этом они получили качественно новые результаты, которые свидетельствовали о том, что изотермы поверхностного натяжения этих расплавов характеризуются не минимумом, а максимумом в области средних составов.

Из вышеизложенного видно, что имеющиеся экспериментальные данные по изотермам поверхностного натяжения и молярным объемам расплавов индий-олово отличаются друг от друга качественно. Несогласованность экспериментальных данных по изотермам ПН, полученных разными авторами, может быть связана с тем, что значения ПН металлов индия и олова близки, и небольшие отклонения экспериментальных данных по ПН от идеальных (аддитивных) значений могут приводить к экстремуму. Однако обнаруженные особенности на изотермах ПН могут быть обусловлены и другими причинами, в частности особенностями структуры и строения расплавов. В связи с этим исследование ПН и плотности этих расплавов точными и надежными методами имеет научное и практическое значение.

Помимо этого, при исследовании ПН и плотности тройных расплавов

In – Sn - Pb по лучевым сечениям с постоянным отношением $X_{In} : X_{Sn} = \text{const}$ автором [14] измерены температурные зависимости ПН и плотности расплавов индий-олово. При этом для экспериментальных измерений был использован новый прибор с другим капилляром. Полученные автором [14] результаты совпадают с нашими.

Таким образом для изучения концентрационной зависимости ПН и плотности в комбинированном приборе нами поставлены серии независимых опытов. Для измерения ПН и плотности были использованы три различных прибора, что должно повысить достоверность полученных результатов и сделанных выводов, так как усреднение результатов, полученных разными приборами, позволяет свести систематическую погрешность к случайной.

Нами экспериментально изучена зависимость ПН и плотности расплавов двойной системы индий - олово от состава и температуры двумя независимыми методами [112]. При этом ПН измерено двумя независимыми методами (большой капли и методом максимального давления в капле). Плотность измерена ареометром и методом большой капли. В измерениях использованы In - 00, олово – ОВЧ. Максимальная ошибка измерения ПН при доверительной вероятности 0,95 составляло 0,8%, а плотности – 0,2%. Отметим, что при измерениях ПН одним и тем же прибором разброс экспериментальных результатов вокруг математического ожидания определяется случайной составляющей общей ошибки и составляет 0,2 %.

Помимо этого, с целью повышения достоверности полученных результатов и сделанных выводов методом большой капли были исследованы ПН и плотность расплавов, составы которых лежат в области прилегающей к чистому олову.

Полученные результаты показали, что небольшие добавки индия понижают ПН олова. Значение поверхностного натяжения индия выше, чем у олова. Следовательно, согласно критерию поверхностной активности А.А. Жуховицкого [113], небольшие добавки индия не должны понижать поверхностное натяжение олова, т.е. индий не должен проявлять

поверхностную активность на олове. С другой стороны, так как значение поверхностного натяжения индия выше, чем у олова, то понижение поверхностного натяжения олова при добавках индия свидетельствуют о минимуме на изотермах ПН двойной системы индий - олово.

Таким образом, экспериментальным подтверждением наличия особенностей в виде минимума на изотермах ПН двойной системы индий - олово могут быть результаты измерения поверхностного натяжения разбавленных растворов.

3.1.1. Экспериментальные данные по политермам и изотермам ПН и плотности расплавов индий - олово, полученные в комбинированном приборе [85]

Значения поверхностного натяжения чистых металлов индия и олова близки друг к другу и глубина минимума не сильно превышает ошибки измерения ПН. Поэтому в комбинированном приборе нами проведены как повторные измерения, так и повторные опыты, направленные на повышение достоверности и надежности конечных результатов. При каждой температуре измерение ПН и плотности повторялось 10 раз, и полученные данные усреднялись. Если по каким-то причинам разброс результатов измерений вокруг среднего значения превышал 1 мДж/м^2 , то измерения поверхностного натяжения повторялись многократно.

Рассмотрим вначале экспериментальные данные, полученные в комбинированном приборе, описанном в предыдущей главе. Измерения температурной зависимости ПН и плотности 25 расплавов индий - олово различных составов проводились в интервале от температуры ликвидус до 773 К [85]. Зависимость плотности всех изученных сплавов линейная:

$$\rho = \rho_0 - \alpha(T - 273), \quad (3.1)$$

где ρ_0 и α – постоянные, значения которых приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 - Плотность (кг/м^3) расплавов индий - олово. Коэффициенты уравнения $\rho = \rho_0 - \alpha (T - 273)$ и соответствующие доверительные интервалы при доверительной вероятности 0,95

Мол. доля Sn	$\rho_x 10^{-3}$ кг/м ³	$\alpha_x 10$ кг/м ³ x К	$\Delta\rho_x 10^{-3}$ кг/м ³	$\Delta\alpha_x 10$ кг/м ³ x К	$\Delta\rho_x 10^{-3}$ кг/м ³
0,000	7,040	7,9	0,037	1,2	0,033
0,082	7,136	6,8	0,043	1,3	0,026
0,122	7,151	6,8	0,010	0,0	0,010
0,149	7,103	5,9	0,036	0,9	0,019
0,201	7,096	6,1	0,050	1,4	0,023
0,221	7,100	5,9	0,066	1,8	0,029
0,252	7,081	5,9	0,025	0,7	0,017
0,259	7,122	6,7	0,012	0,3	0,005
0,328	7,064	5,5	0,022	0,7	0,020
0,379	7,034	4,7	0,027	0,8	0,016
0,386	7,039	4,5	0,031	0,9	0,025
0,441	7,067	6,0	0,029	0,9	0,025
0,453	7,055	4,9	0,029	0,9	0,018
0,494	7,121	6,8	0,011	0,3	0,004
0,504	7,088	6,4	0,021	0,6	0,009
0,560	7,142	7,1	0,030	0,9	0,019
0,596	7,089	6,1	0,016	0,5	0,014
0,642	7,094	6,2	0,015	0,5	0,012
0,712	7,124	6,9	0,016	0,5	0,009
0,750	7,121	5,7	0,043	0,9	0,040
0,807	7,172	7,1	0,067	2,1	0,022
0,890	7,134	6,8	0,023	0,7	0,010
0,900	7,157	6,6	0,041	0,8	0,036
1,000	7,001	7,0	0,060	0,1	0,051

Экспериментальные данные по значениям плотностей расплавов позволили нам провести расчеты молярных объемов и построить график их зависимости от концентрации. Из рисунка (3.1) видно, что молярные объемы имеют положительные отклонения от аддитивных значений. Максимальные отклонения экспериментальных данных от аддитивных значений при 523 К составляют 1 %. Как и следовало ожидать, с ростом температуры изотермы молярных объемов приближаются к аддитивным прямым.

Обнаруженные экспериментально положительные отклонения молярных объемов от аддитивных значений свидетельствуют о том, что силы взаимодействия между одноименными атомами в исследуемых расплавах сильнее, чем силы взаимодействия между разноименными. Этот вывод, как показано ниже, наряду с близкими значениями ПН чистых компонент (индия и олова), может лечь в основу физической трактовки особенностей в виде минимумов на изотермах ПН в исследуемой системе.

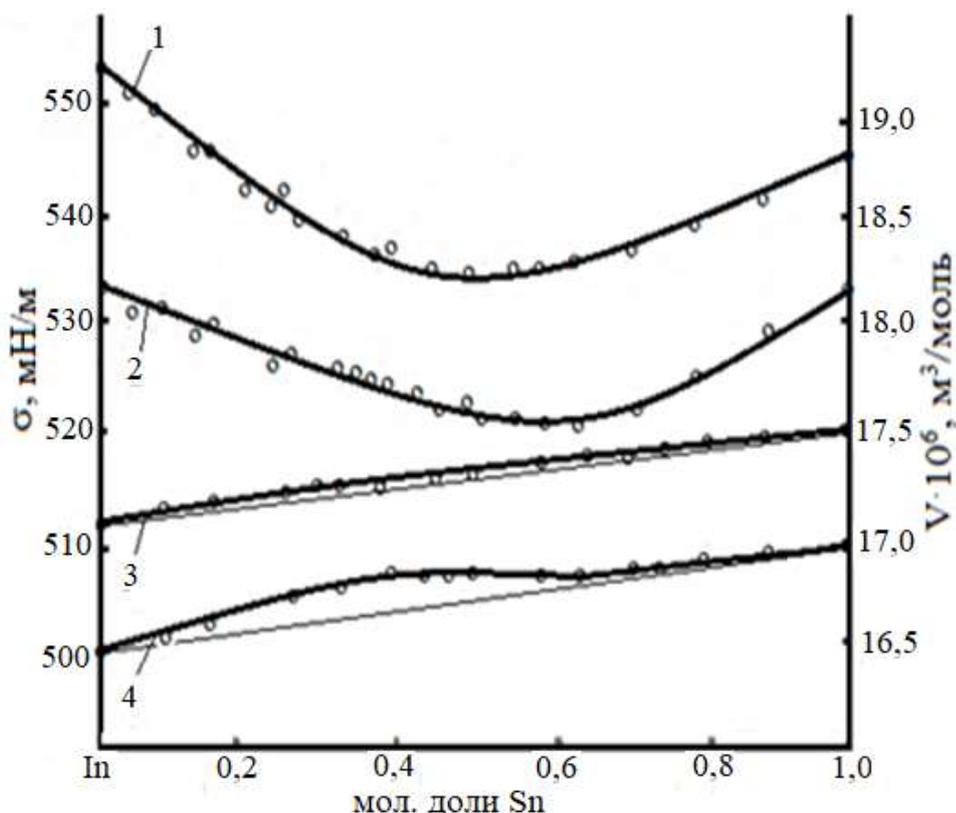


Рисунок 3.1 – Изотермы ПН: 1 – при 523 К; 2 – при 623 К; и молярных объемов в расплавах In - Sn: 3 – 773 К; 4 – 523 К

Для большинства исследованных расплавов зависимость ПН от температуры описывается линейно. На температурной зависимости ПН расплавов, обогащенных индием, обнаружены небольшие отклонения политерма от линейной зависимости.

Ошибки аппроксимации этих результатов линейной функцией незначительно превышают погрешности измерений поверхностного натяжения. Вместе с тем при температурах, близких к температуре ликвидус, обнаружены отклонения от линейной зависимости как на температурной зависимости ПН чистого индия, так и расплавов, обогащенных индием. В связи с этим вопрос о природе этих особенностей требует специального рассмотрения. Тот факт, что эти особенности свойственны чистому индию и расплавам, обогащенным индием, наводит на мысль, что обнаруженная нелинейность политерма ПН может быть обусловлена двумя причинами: наличием примесей в индии (в экспериментах использован индий (In-00) или влиянием на температурную зависимость остаточных оксидов. Предположение о том, что эти особенности связаны с возможным влиянием на ПН остаточных оксидов, частично подтверждается и экспериментальными данными по окисляемости сплавов индий-олово [114].

Особенности на зависимостях ПН от температуры могут быть обусловлены и десорбцией поверхностно активного олова. С увеличением температуры сосредоточенные в поверхностном слое атомы олова переходят в жидкую фазу, т.е. десорбируются. Десорбция поверхностно активного компонента приводит к росту значения поверхностного натяжения, оказывает заметное влияние на температурный коэффициент поверхностного натяжения. Процессами адсорбции и десорбции поверхностно активного компонента авторы [115] объяснили особенности концентрационной зависимости температурного коэффициента ПН эвтектических систем.

Возможно, причины таких особенностей политерма ПН индия и сплавов, обогащенных индием, носят более глубокий характер и обусловлены особенностями строения этих расплавов. Для однозначного

решения этой задачи необходимо провести дополнительные экспериментальные исследования состава и структуры поверхностного слоя этих расплавов, что выходит за рамки данного исследования. В связи с этим, наряду с коэффициентами аппроксимирующего уравнения, нами в таблице 3.2 приведены и экспериментальные значения поверхностного натяжения изученных сплавов.

Таблица 3.2 - Поверхностное натяжение (мН/м) расплавов индий - олово

Мол. доля олова	433 К	473 К	523 К	573 К	623 К	673 К	723 К	773 К
0,041	-	549	548	547	542	537	533	529
0,082	-	550	548	544	540	537	534	530
0,122	-	548	544	540	536	534	530	527
0,148	-	548	545	542	539	536	532	529
0,20	-	-	540	537	534	532	528	525
0,201	-	-	540	537	534	531	528	525
0,229	-	-	538	537	534	532	528	525
0,252	-	542	540	537	534	531	528	525
0,259	-	542	539	536	534	532	529	524
0,328	540	536	537	534	533	530	527	523
0,348	-	539	538	535	532	529	526	523
0,379	537	535	534	531	529	526	523	522
0,386	540	538	536	533	530	527	524	521
0,441	535	535	534	531	528	526	523	520
0,453	540	538	535	532	529	526	523	521
0,494	537	538	534	532	530	527	524	519
0,504	539	535	535	533	528	525	521	519
0,563	537	535	533	531	529	525	523	518
0,596	536	535	533	531	528	524	521	517

Продолжение таблицы 3.2

0,642	537	535	533	531	529	525	521	519
0,712	-	536	534	531	528	525	522	522
0,750	-	-	535	533	530	527	524	521
0,807	-	-	536	534	532	529	526	524
0,890	-	-	539	536	533	530	527	524

В последние годы заметно возрос интерес исследователей к изучению концентрационной зависимости температурного коэффициента поверхностного натяжения $\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)$, что обусловлено большой информативностью этих данных [115]. При этом серьезным препятствием на этом пути является то, что погрешность измерения температурного коэффициента ПН на порядок выше ошибки измерения ПН, что не дает возможности с достаточной точностью экспериментально определить изотермы температурного коэффициента ПН. Однако, несмотря на близость абсолютных значений температурных коэффициентов ПН индия и олова, что создает определенные трудности в экспериментальном определении концентрационной зависимости $\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)$, полученные нами экспериментальные данные позволили установить, что с увеличением концентрации олова абсолютное значение температурного коэффициента уменьшается. В области средних составов температурный коэффициент достигает минимального значения. Дальнейшее увеличение концентрации олова приводит к увеличению его значения до величины температурного коэффициента поверхностного натяжения чистого олова.

На рис. 3.1 представлены изотермы поверхностного натяжения расплавов индий-олово, откуда видно, что изотермы ПН характеризуются минимумом при эквимолярном составе.

Как и следовало ожидать, с ростом температуры изотермы поверхностного натяжения приближаются к идеальным, т.е. глубина минимума уменьшается. При этом экспериментально обнаружено смещение минимума в сторону сплавов, обогащенных индием.

Результаты, полученные нами в пределах погрешности эксперимента, совпадают с данными [102]. Для повышения надежности этого вывода ПН разбавленных расплавов этой системы методом большой капли нами изучено дополнительно.

3.1.2. Поверхностное натяжение и плотность разбавленных расплавов Sn - In

Методом большой капли нами тщательно изучена область, прилегающая к чистому олову [45, 116]. Эти исследования позволили нам с достаточной точностью определить знак предельной поверхностной активности индия на олове, что, в свою очередь, дало основание для однозначного вывода о наличии минимума на изотермах ПН этой системы. Как отмечалось выше, согласно критерию поверхностной активности А.А. Жуховицкого [113], индий должен повышать ПН олова, так как значение ПН индия выше, чем у олова. Только при наличии минимума на изотермах ПН двойной системы индий-олово индий должен понижать значение ПН олова, т.е. проявить поверхностную активность.

Таким образом, для решения вопроса о наличии минимума на изотермах ПН двойной системы индий-олово нет необходимости проводить трудоемкие опыты по повторному измерению ПН расплавов в широкой области составов. Для этого вполне достаточно изучить область сильного разбавления индия в олове. Эти исследования позволят определить предельную поверхностную активность индия на олове, что в свою очередь позволит определить наличие или отсутствие минимума на изотермах ПН.

Исходя из вышеизложенного, нами экспериментально измерены температурные зависимости плотности и ПН разбавленных расплавов Sn - In в широком интервале температур. Измерения проводились по методике, подробно описанной выше.

Для обработки изображения капли применялся автоматизированный программный комплекс, функционал которого основан на численном интегрировании уравнения Юнга-Лапласа [117].

Нами были экспериментально определены температурные зависимости плотности и поверхностного натяжения чистых металлов: олова (марки ОВЧ), индия (марки In-00) и двух разбавленных расплавов олово - индий при содержании индия (0,0001; 0,0010 мол. дол.).

Исследованные сплавы бинарной системы индий-олово приготовлены в Физико-техническом институте низких температур им. Б.И. Веркина (г. Харьков, Украина).

Экспериментальные данные по зависимости от температуры плотности и ПН в расплавах Sn-(0,0001; 0,0010) мол. долей In, полученные как в режиме нагревания, так и в режиме охлаждения при давлении остаточных газов в рабочей камере $\sim 0,01$ Па, показывают, что политермы плотности и ПН в обоих режимах передаются линейными зависимостями.

Для разрешения вопроса о влиянии остаточной паровой фазы на исследуемые свойства сплавов Sn - In мы повторили исследования в защитной атмосфере гелия. Полученные результаты показывают (таблица 3.3), что плотность линейно понижается с температурой во всех изученных случаях.

Наличие гелия не оказывает особого влияния на политермы ПН, но полученные при этом значения ПН оказались несколько ниже. Понижение значения ПН расплава при наличии газовой среды, в которой неминуемо присутствуют и атомы кислорода, по-видимому, обусловлено влиянием оксидов на ПН расплава. При этом не поддается физической трактовке заметное понижение значения плотности расплавов при наличии инертной

среды. Нельзя при этом исключить влияние на измеряемое значение плотности наличие газовых пузырей, вероятность образования которых повышается при наличии газовой среды.

Полученные экспериментальные данные (таблица 3.3) позволяют построить изотермы ПН в области малых концентраций индия. Как видно из рис.3.2, небольшие добавки индия заметно снижают ПН олова.

Таблица 3.3 - Значения коэффициентов уравнений $\rho = A - B \cdot T$ и $\sigma = A^* - B^* \cdot T$ для плотности и поверхностного натяжения олова, индия и расплавов Sn - In

Вещество	A , кг/м ³	B , кг/(м ³ ·К)	A^* , мН/м	B^* , мН/(м·К)
Sn	7308,4	0,64	572,7	0,084
In	7239,8	0,54	581,9	0,092
Sn-0.0010 мол. доля In (вак)	6033,83	0,57	537,24	0,073
Sn-0.0001 мол. доля In (вак)	6231,02	0,40	563,29	0,081
Sn-0.0010 мол. доля In (гел)	7079,85	0,57	495,29	0,010
Sn-0.0001 мол. доля In (гел)	6226,59	0,58	569,13	0,074

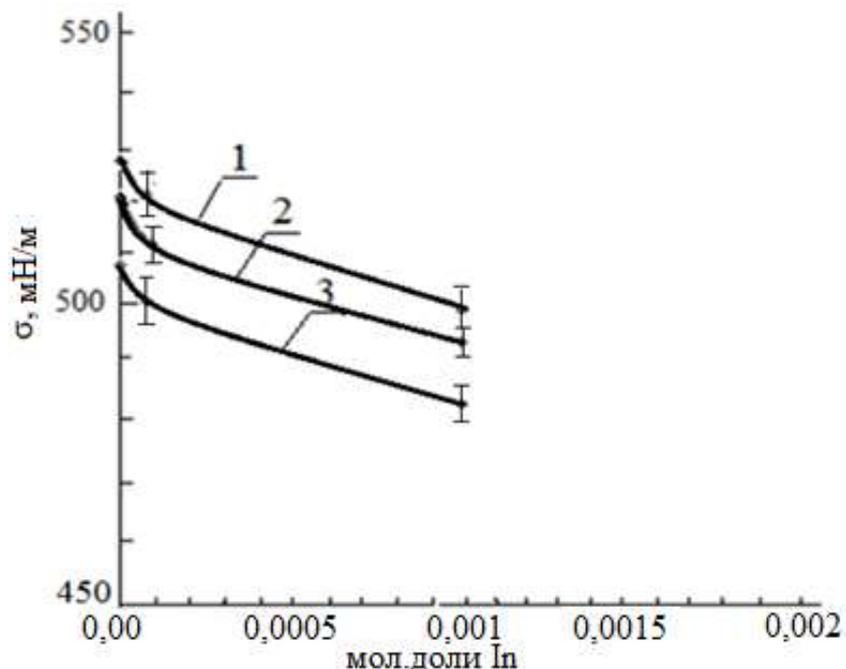


Рисунок 3.2 – Изотермы ПН олова при малых добавках индия (0,00; 0,0001; 0,001): 1 – 523 К; 2 – 623 К; 3 – 773 К

Следует отметить, что ПН индия больше, чем ПН олова, и согласно существующим критериям, подробный анализ которым дается в работе [14], индий должен быть инактивным на олове. Однако полученные результаты свидетельствуют об обратном, что подтверждает результаты о наличии минимума на изотермах ПН двойной системы индий - олово.

Подводя итоги проведенных экспериментальных исследований плотности и ПН разбавленных расплавов, индий - олово в вакууме и в среде гелия, можно отметить, что температурные зависимости ПН и плотности, независимо от наличия в системе гелия, линейные. При этом сами значения плотности и ПН при наличии в системе гелия несколько ниже, чем экспериментальные данные, полученные в вакууме. Понижение значения ПН разбавленных растворов при наличии в системе газовой среды может быть обусловлено влиянием оксидов, которые появляются под воздействием остаточного кислорода. При этом уменьшение значения плотности при наличии в системе гелия, на наш взгляд, обусловлено образованием в расплавах газовых пузырей, которые влияют на результаты измерения плотности.

С другой стороны, присутствие даже в малых количествах кислорода должно привести к появлению оксидов, которые обуславливают нелинейности политерм ПН. Однако полученные экспериментальные данные свидетельствуют о линейности политерм ПН, что возможно обусловлено слабой окисляемостью олова, в отличие от индия. В области, обогащенной индием, по-видимому, картина была бы иная.

Таким образом, экспериментальные данные по температурной и концентрационной зависимости ПН расплавов индий - олово, полученные двумя независимыми методами: методом максимального давления в капле (во всей области составов) и методом большой капли (в области прилегающей к олову) – показали, что изотермы ПН системы индий - олово характеризуются минимумами в области эквимольных концентраций висмута. Глубина минимума при этом с увеличением температуры

уменьшается, а его положение на оси концентрации смещается в сторону олова [45].

Изотермы молярных объемов, вычисленные по данным о значении плотности, полученные усовершенствованным ареометром, показали, что концентрационная зависимость молярных объемов при 523 К близки к аддитивным прямым. С ростом температуры молярные объемы, как и следовало ожидать, приближаются к аддитивным величинам.

На диаграммах состояния системы индий - олово [118] отсутствуют какие-либо особенности, которые могли бы привести к экстремумам на изотермах ПН этой системы. Автор [14] возможной причиной этих экстремумов считает совпадение профилей локальных плотностей индия и олова при эквимольном составе. На основе теоретического анализа адсорбционных процессов в этой работе показано, что при выполнении определенных условий, в частности при близости свойств и идентичности профилей локальных концентраций чистых компонент (индия и олова в нашем случае) экстремумы могут наблюдаться даже в идеальных системах. Этот вопрос подробнее обсуждается в конце параграфа.

3.1.3. Изотермы ПН и молярных объемов бинарной системы таллий - свинец

Физико-химические свойства двойных расплавов In - Sn и Tl - Pb близки друг к другу [14, 118, 119]. Близки друг к другу в этих расплавах и зависимости ПН и плотности от состава и температуры. Зависимости ПН, плотности и молярных объемов расплавов таллий - свинец исследованы многими авторами [97, 102, 118 – 120]. При этом результаты, полученные разными авторами, качественно отличаются друг от друга. В частности, авторами [102, 120] получены положительные отклонения изотерм молярных объемов от аддитивных прямых, а результаты, представленные в работе [96],

свидетельствуют о знакопеременных отклонениях изотерм молярных объемов от аддитивных прямых.

Авторами [120] для экспериментального исследования ПН расплавов таллий - свинец применялся метод максимального давления в капле, а в работе [102] для этих целей был использован метод большой капли. При этом результаты, полученные этими авторами разными методами, имея небольшие количественные отличия друг от друга, качественно совпадают. Согласно этим данным, изотермы поверхностного натяжения при разных температурах имеют размытый минимум в области средних составов.

Исходя из вышеизложенного, зависимость ПН и плотности этих расплавов изучены нами повторно в комбинированном приборе, подробно описанном во второй главе. Измерения проводились от температуры ликвидус до 773 К. Для проведения экспериментальных исследований использованы металлы высокой чистоты (свинец Рb-0000; таллий Тl-000) [100].

Максимальная погрешность измерения поверхностного натяжения при доверительной вероятности 0,95 составляла 0,8%, а плотности – 0,2%. Как отмечено выше, при измерениях ПН одним и тем же прибором разброс экспериментальных результатов вокруг математического ожидания определяется случайной составляющей общей ошибки и составляет 0,2 %.

Результаты проведенных экспериментальных исследований показали, что температурная зависимость поверхностного натяжения всех изученных расплавов в изученном интервале температур линейная [121]. При этом каких-либо закономерностей изменения температурного коэффициента поверхностного натяжения с составом обнаружить экспериментально не удалось, что, по-видимому, обусловлено близостью значений температурного коэффициента ПН таллия и свинца.

На изотермах ПН обнаружены минимумы при 0,4 мол. долей таллия. С ростом температуры глубина минимума уменьшается. Однако, в отличие от изотерм ПН расплавов индий - олово, положение минимума (абсцисса) не меняется с температурой.

Полученные экспериментальные данные по значениям плотностей расплавов таллий-свинец позволили построить изотермы молярных объемов при разных температурах. Как видно из рис. 3.3, зависимость молярных объемов от состава имеет знакопеременный характер. В области составов, богатых свинцом, молярные объемы характеризуются положительными отклонениями от аддитивных значений. С увеличением содержания таллия изотермы молярных объемов пересекают аддитивную прямую и располагаются ниже нее. В заключение отметим, что полученные нами экспериментальные данные качественно совпадают с результатами авторов [102, 120]. Согласно этим данным, на изотермах ПН расплавов таллий - свинец наблюдается минимум в области эквимольных составов.

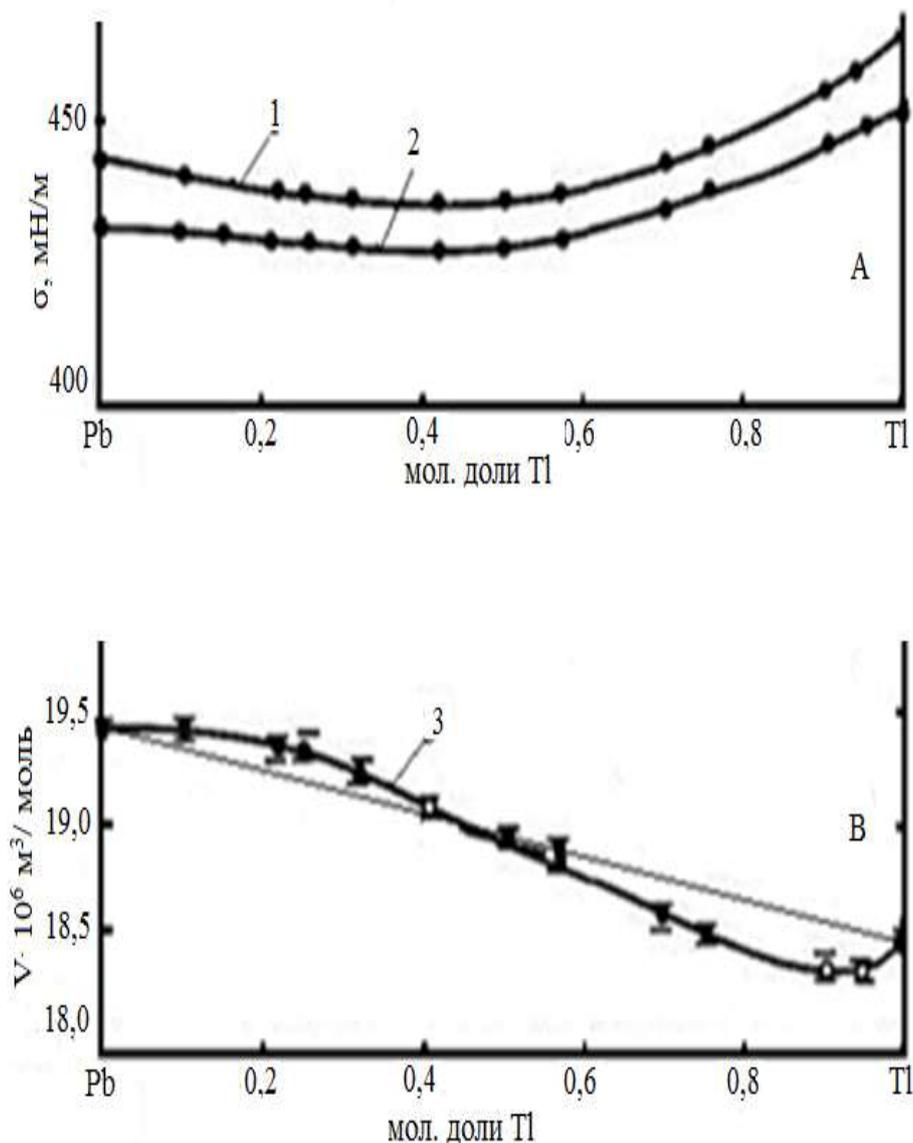


Рисунок 3.3 – Концентрационная зависимость поверхностного натяжения (А) и молярных объемов (В) расплавов таллий-свинец

Таким образом, результаты проведенных экспериментальных исследований свидетельствуют о том, что на изотермах ПН двойных расплавов In-Sn и Tl-Pb наблюдаются минимумы в области эквимольного состава. Поверхностное натяжение индия выше, чем у олова. Тем не менее малые добавки индия к олову понижают его поверхностное натяжение. Природа подобных особенностей привлекает внимание исследователей давно. Обычно экстремумы на изотермах физико - химических свойств связывают с образованием структурных группировок атомов в поверхностном слое и в объеме расплава. К ним можно отнести возникновение укрупненных агрегатов частиц или дипольных пар, или изменение взаимодействия частиц (атомов и молекул) при переходе из объема расплава в поверхностный слой.

При обсуждении природы особенностей на изотермах ПН обсуждаемых систем необходимо учесть, что при близости значений ПН чистых металлов (индия и олова, или таллия и свинца) любой фактор, оказывающий заметное влияние на значение ПН расплава, может привести к появлению экстремума (минимума или максимума) на концентрационной зависимости ПН. Результаты вычислений ПН этих систем по уравнениям Батлера - А.А. Жуховицкого и Попеля - Павлова показали, что теоретические кривые даже качественно не описывают экспериментальные данные [102].

Физико-химические и поверхностные свойства индия и олова, а также расплавов индий - олово и таллий - свинец близки друг к другу. Исходя из выше изложенного, можно заключить, что минимумы на изотермах ПН этих расплавов имеют одну и ту же природу.

Исходя из условий равенства нулю адсорбции обоих компонентов, автором [14] было показано, что экстремум на изотермах ПН может появиться и в идеальных растворах, если идентичны профили локальных концентраций компонентов. Были выявлены необходимые и достаточные

условия для появления экстремумов на изотермах ПН идеальных растворов. Не останавливаясь подробно на рассуждениях автора, приведем конечный вывод.

Из условий равенства нулю адсорбции компонентов автор пришел к выводу о том, что экстремумы могут появиться и на изотермах ПН идеальных бинарных растворов. Необходимым и достаточным условием появления экстремумов (минимума, максимума) на изотермах ПН идеальных растворов является близость, идентичность профилей локальных концентраций компонентов.

3.2. Изотермы поверхностного натяжения и молярных объемов системы индий - таллий и олово - таллий

Концентрационная зависимость ПН расплавов индий - таллий и олово - таллий во всем интервале составов исследована авторами [102, 103, 122, 123].

При этом авторами [102, 103] в области средних составов на изотермах ПН получены пологие минимумы, природа которых неизвестна и существующими теоретическими уравнениями они не прогнозируются. Глубина минимума на концентрационной зависимости ПН значительно превышает погрешности измерения ПН, указанные в работе [102]. Как отмечалось выше, чистота использованных этими экспериментаторами металлов, в особенности таллия, была невысокой (99,9). В связи с этим нами экспериментально исследованы концентрационные и температурные зависимости плотности и поверхностного натяжения этих систем [44, 124]

Экспериментальные исследования проводились в комбинированном приборе, описанном во 2 главе (рисунок 2.12). При измерении плотности учитывается влияние смачивания и температурного расширения стеклянного ареометра на измеряемое значение плотности.

Для экспериментальных исследований использованы металлы: олово ОВЧ - 000; Tl - 000; In - 00, Pb - 000 Измерения проводились от температуры

ликвидус до 773К. Полученные данные приведены в таблицах 3.4 и 3.5.

На рисунках 3.4 – 3.7 показаны изотермы σ и ρ в двойных расплавах индий-таллий и олово-таллий.

Как видно из рисунков, концентрационная зависимость плотности в обоих расплавах передается аддитивной прямой. Изотермы концентрационной зависимости ПН имеют вид гладких кривых, вогнутых к оси составов. В обеих системах таллий поверхностно активен. Причем на индии значение поверхностной активности таллия больше, чем на олове.

С увеличением содержания таллия ПН в изученных системах понижается вплоть до ПН чистого таллия. Нами проведены расчеты концентрационной зависимости ПН в этих системах по известным теоретическим уравнениям. Значения термодинамических активностей компонентов взяты из работы [125].

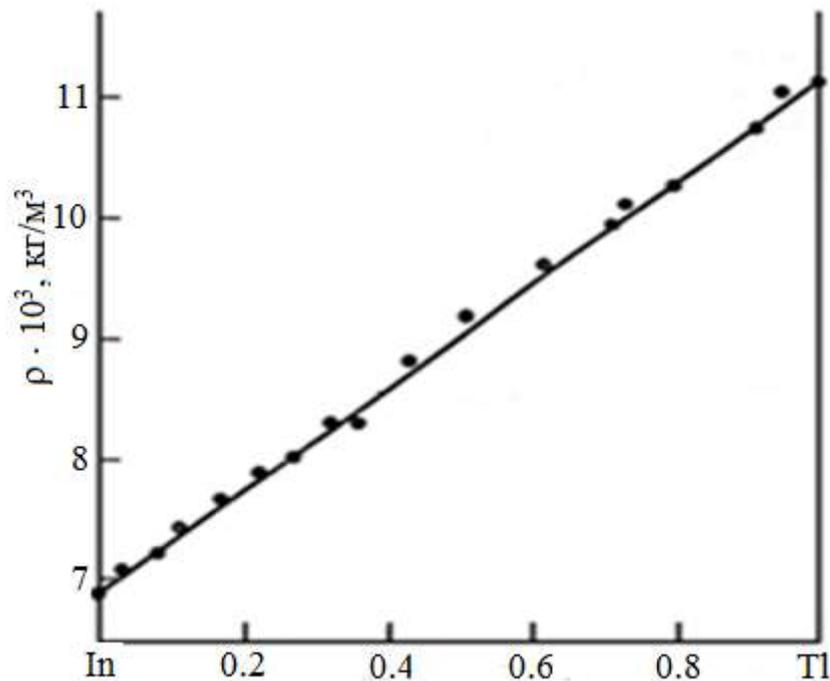


Рисунок 3.4 – Изотерма плотности системы In - Tl при 623 К

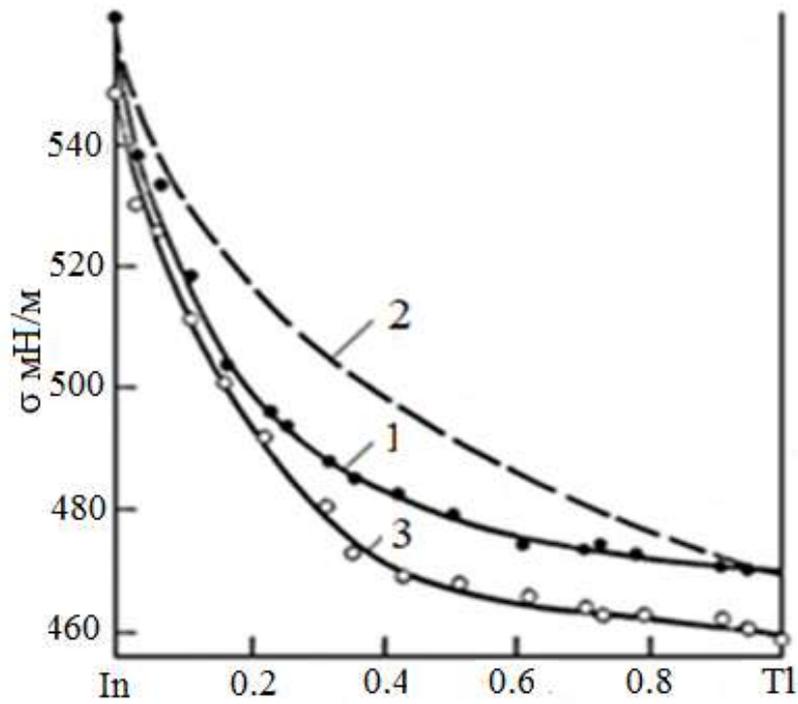


Рисунок 3.5 – Изотерма ПН системы In - Tl: 1, 3 – изотермы ПН при 623 К и 773 К, соответственно; 2 – расчет ПН по уравнению Попеля - Павлова [30] при 623 К

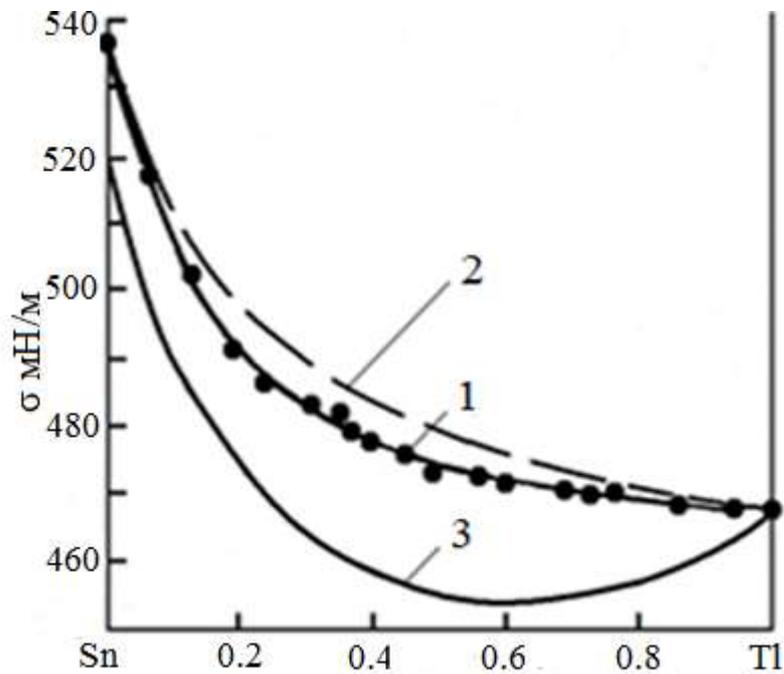


Рисунок 3.6 – Изотермы ПН расплавов Sn - Tl: 1 - изотерма ПН при 623 К; 2 – расчет по уравнению Попеля - Павлова [30] при 623 К; 3 – литературные данные [102]

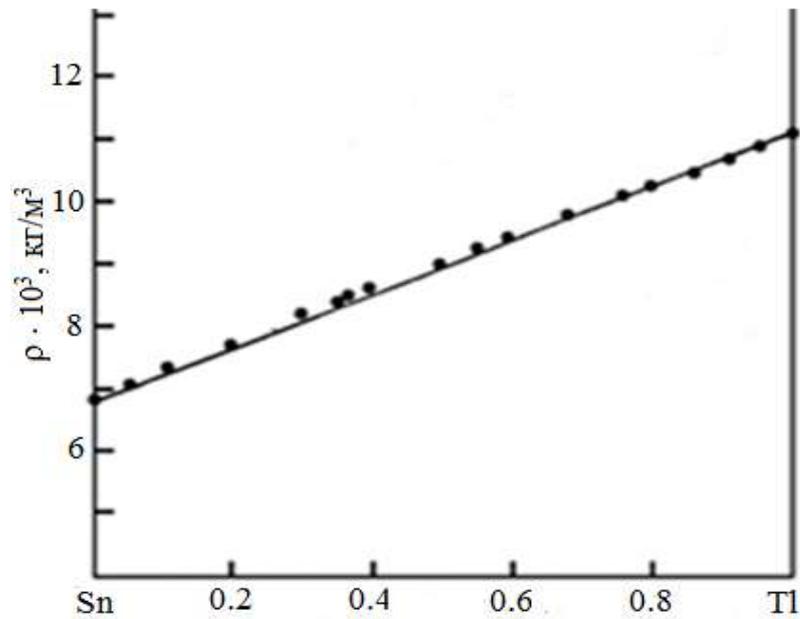


Рисунок 3.7 – Изотермы плотности расплавов Sn - Tl при 623 К

Экспериментальные данные и проведенные расчеты показали, что на изотермах σ систем In - Tl и Sn - Tl отсутствуют минимумы, обнаруженные ранее авторами [102, 103]. Концентрационные зависимости ПН в этих расплавах передаются гладкими кривыми, которые качественно описываются уравнением Попеля – Павлова [30]. Эти результаты были подтверждены экспериментальными исследованиями ПН расплавов индий - таллий и олово - таллий, проведенными авторами [122, 123].

Полученные экспериментальные данные показывают, что зависимость ПН и плотности чистых металлов и их расплавов от температуры в пределах погрешности эксперимента описываются линейной функцией. При этом в обеих системах экспериментально обнаружено, что концентрационная зависимость температурного коэффициента имеет сложный характер. Концентрационная зависимость температурного коэффициента поверхностного натяжения проходит через максимум. Дальнейшее увеличение концентрации второго компонента приводит к приближению его значения к величине температурного коэффициента поверхностного натяжения таллия. Одинаковый вид для обеих систем имеют и изотермы молярных объемов, которые в пределах погрешности измерения плотности

описываются аддитивными прямыми.

По полученным значениям плотности расплавов нами проведены расчеты молярных и парциально-молярных объемов и поверхностей компонентов в этих системах. В качестве примера на рисунках 3.8 и 3.9 приведены концентрационные зависимости парциально-молярных объемов и поверхностей в расплавах индий - таллий. Подобными зависимостями характеризуются и изотермы парциально - молярных объемов и поверхностей бинарных расплавов олово - таллий.

Вычисления парциально молярных поверхностей проводились для модели мономолекулярного поверхностного слоя как по приближенной формуле:

$$\bar{\omega} = \frac{f}{n} N_0^{1/3} (\bar{V}_i)^{2/3}, \quad (3.2)$$

так и по более точному выражению, которое получено в работе [14]:

$$\bar{\omega} = \frac{f}{n} N_0^{1/3} \left[\frac{V + 2\bar{V}_i}{3V^{1/3}} \right]. \quad (3.3)$$

В последних выражениях V – молярный объем сплава, f – коэффициент упаковки и n – число монослоев (значение этих величин и их отношение в последних выражениях близки к единице), $\bar{V}, \bar{\omega}$ – парциально-молярные объем и поверхности компонентов, соответственно.

Полученные по выражениям (3.2) и (3.3) изотермы парциально-молярных поверхностей компонентов в исследуемых системах качественно совпадают. На рисунках 3.8 и 3.9 представлены изотермы парциально-молярных объемов и парциально-молярных поверхностей компонентов в бинарной системе индий-таллий. Изотермы как молярных величин (объем и поверхность), так и парциально - молярных величин представляют собой линейные функции. Линейный характер зависимостей молярных и парциально молярных поверхностей от состава обусловлен тем, что в исследуемых системах, согласно полученным экспериментальным данным, зависимость молярных объемов передается аддитивной функцией.

Таблица 3.4 - Поверхностное натяжение (σ) (мН/м) и плотность (ρ) (кг/м³) сплавов индий - таллий

мол. Дол. Т1	523 К		573 К		623 К		673 К		723 К	
	$\rho \times 10^{-3}$ кг/м ³	σ мН/ м								
0,00	7,00	570	6,95	565	6,90	560	6,87	557	6,82	550
0,04	-	-	7,13	545	7,05	538	7,02	534	7,00	529
0,08	-	-	7,28	540	7,23	533	7,19	529	7,15	525
0,12	-	-	7,50	524	7,44	518	7,41	515	7,38	511
0,17	-	-	7,65	508	7,65	504	7,58	505	7,57	501
0,24	8,02	496	7,99	499	7,97	496	7,88	494	7,92	492
0,26	8,25	504	8,18	498	8,07	494	8,05	491	8,01	491
0,28	8,24	503	8,20	499	8,08	493	8,04	490	8,01	491
0,32	8,51	500	8,47	498	8,32	488	8,26	487	8,20	485
0,36	8,82	501	8,71	497	8,55	485	8,44	479	8,42	480
0,43	8,99	490	8,95	488	8,86	483	8,75	477	8,65	473
0,51	9,40	489	9,29	483	9,21	479	9,14	474	9,05	469
0,62	9,81	486	9,76	482	9,63	474	9,58	470	9,52	466
0,71	10,10	479	10,04	475	9,99	473	9,91	467	9,86	464
0,73	-	-	10,15	473	10,15	474	10,05	467	9,97	463
0,79	-	-	10,42	474	10,27	473	10,19	465	10,20	463
0,95	-	-	11,05	472	11,01	470	10,88	464	10,78	460
0,10	-	-	11,24	470	11,16	468	11,08	462	11,00	457

Как отмечалось выше, по изотермам ПН можно вычислить молярные доли компонентов в поверхностном слое бинарных расплавов. Автором [48] было показано, что для бинарных систем, в рамках определенной модели поверхностного слоя, из фундаментальных уравнений термодинамики можно получить выражения, которые позволяют, наряду с составом поверхностного слоя, определить молярную площадь и эффективную толщину поверхностного слоя. Автором [48] проведены расчеты поверхностных свойств чистых металлов и некоторых двойных систем для случая, когда плотность поверхностного слоя равна 95% плотности жидкой фазы.

Используя полученные в работе [48] данные по эффективной толщине поверхностного слоя чистых металлов, а также экспериментально полученные изотермы ПН исследуемых двойных систем, нами проведены расчеты молярной площади и эффективной толщины поверхностного слоя бинарных систем индий - таллий и олово - таллий. Полученные в рамках этой модели изотермы поверхностных свойств (эффективной толщины и молярной поверхности) позволяют судить об общих закономерностях изменения этих свойств с составом поверхностного слоя и объемной фазы. Следует отметить, что проведение расчетов эффективной толщины поверхностного слоя металлов и сплавов, помимо знания температурной зависимости ПН, сопряжены с огромными трудностями, связанными с необходимостью знания многих физико-химических свойств жидкой фазы.

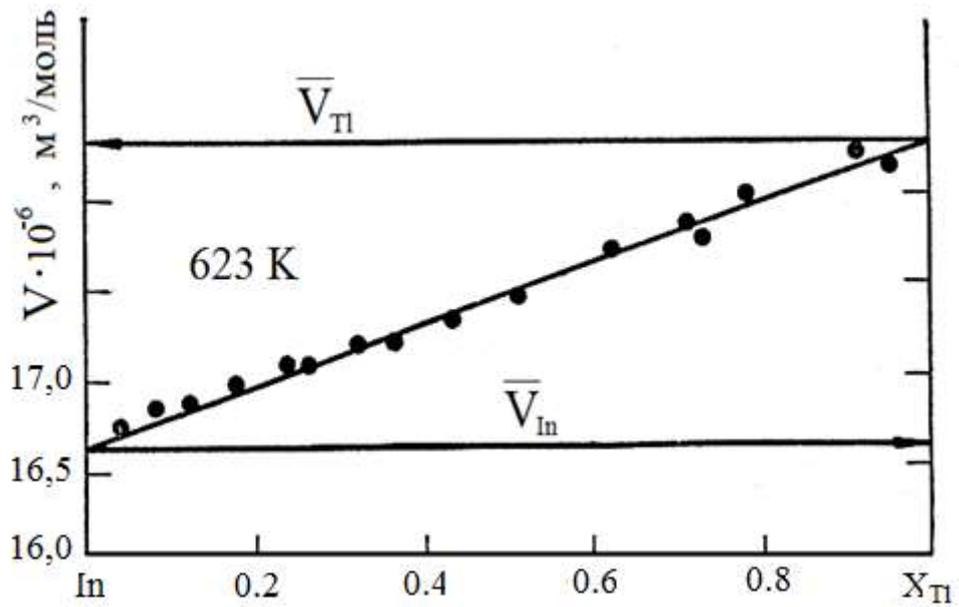


Рисунок 3.8 – Концентрационная зависимость парциально - молярных и молярных объемов в расплавах In - Tl при 623 К

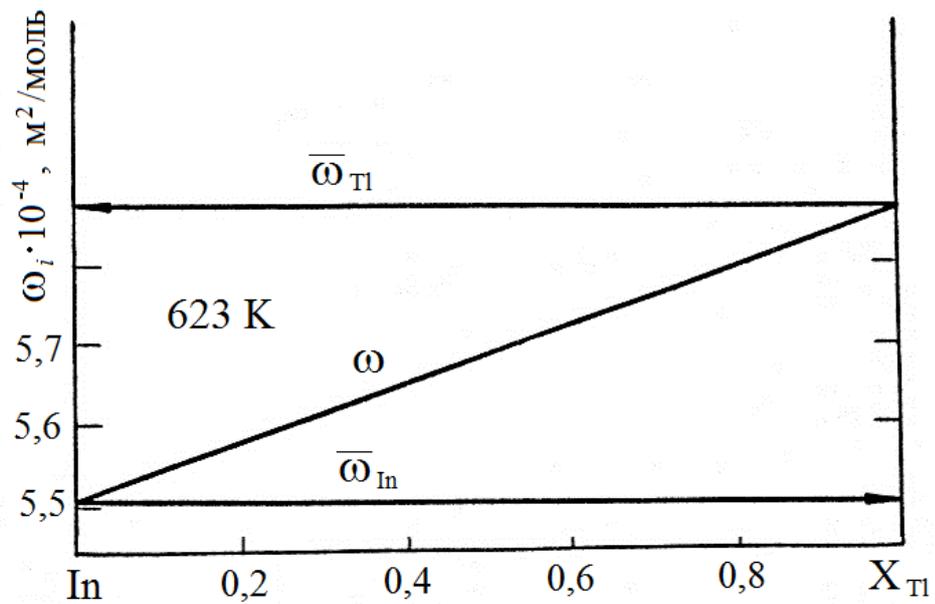


Рисунок 3.9 – Концентрационная зависимость парциально-молярных и молярных поверхностей в расплавах In - Tl при 623 К

Таблица 3.5 - Поверхностное натяжение (мН/м) и плотность (кг/м³) расплавов олово - таллий

Мол. дол. Sn	523 К		573 К		623 К		673 К		723 К	
	σ мН/м	$\rho \times 10^{-3}$ кг/м ³								
0,81	-	7,789	506,6	7,751	505,0	7,713	503	7,674	500	7,636
0,72	-	8,169	499,1	8,129	498,3	8,089	496,2	8,049	494	8,008
0,66	-	8,422	492,8	8,381	492,2	8,339	490,2	8,298	487,7	8,257
0,58	-	8,759	489,8	8,716	487,1	8,674	486,2	8,631	484	8,588
0,52	-	9,012	485,4	8,960	483,3	8,924	481,4	8,881	479,6	8,837
0,48	-	9,180	483,4	9,136	480,8	9,022	479,3	9,047	476,7	9,002
0,38	478,7	9,589	476,4	9,543	474,0	9,497	472,4	9,451	469,8	9,404
0,28	473,4	10,006	471,3	9,958	469,3	9,910	466,2	9,863	464,0	9,814
0,21	-	10,305	469,1	10,256	466,6	10,207	461,8	10,158	459,8	10,108
0,16	-	10,520	465,2	10,470	462,5	10,420	460,7	10,370	457,0	10,319

Результаты проведенных расчетов в виде графиков представлены на рисунках 3.10, 3.11, 3.12. Близость систем In - Tl и Sn - Tl к идеальным и идентичность вида изотерм ПН обусловили схожесть изотерм адсорбции таллия в этих системах. Адсорбция таллия в обеих системах положительна. Адсорбция таллия в расплавах Sn -Tl проходит через максимум при 0,1 молярных долей таллия, а в расплавах In - Tl – при 0,2 мол. долей.

По полученным экспериментальным данным были вычислены изотермы расстояния между различными положениями разделяющей поверхности. Однако принципиально важным является то, что максимальные отклонения разделяющих поверхностей от V-варианта по Гуггенгейму и Адаму лежат в пределах нескольких атомных слоев. Этот результат имеет важное значение, так как показывает, что ни одна из рассматриваемых разделяющих поверхностей не выходит за рамки физической границы раздела фаз. Следовательно, каждый из предложенных вариантов адсорбции может быть использован для анализа адсорбционных процессов в двойных и многокомпонентных расплавах.

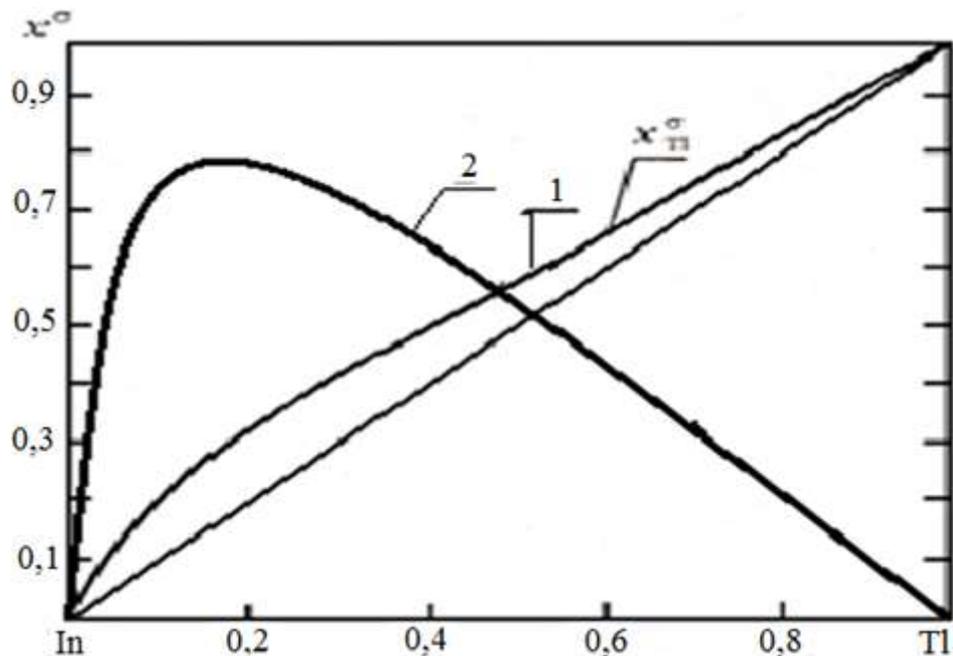


Рисунок 3.10 - Изотермы адсорбции таллия (1) и молярных долей таллия в поверхностном слое (2) расплавов индий – таллий

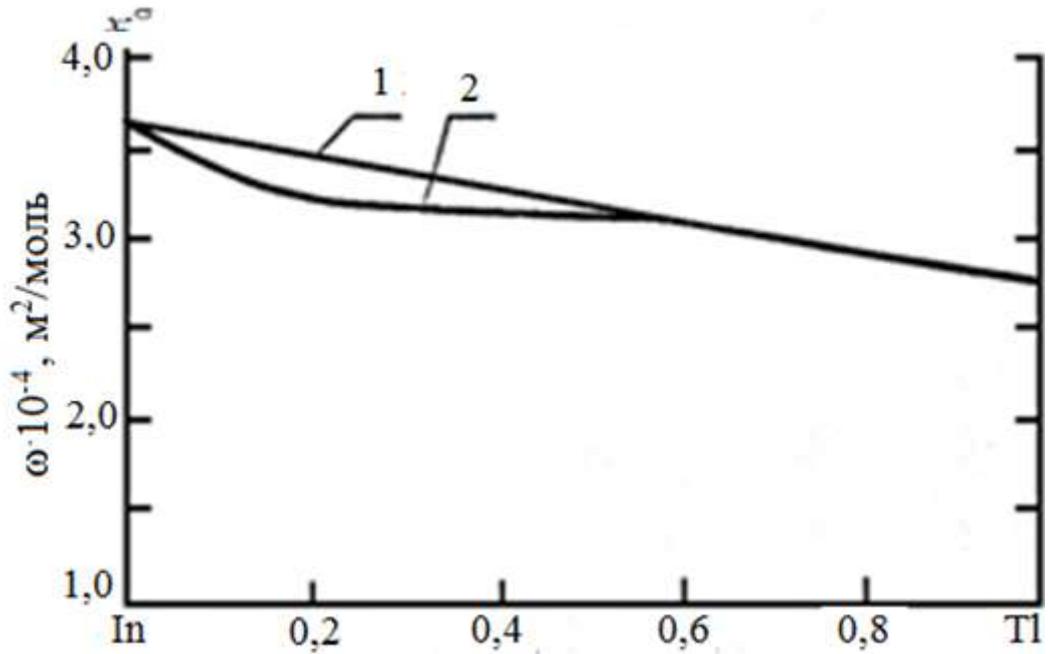


Рисунок 3.11 - Зависимость молярной площади от содержания таллия в поверхностном слое (1) и в объемной фазе (2)

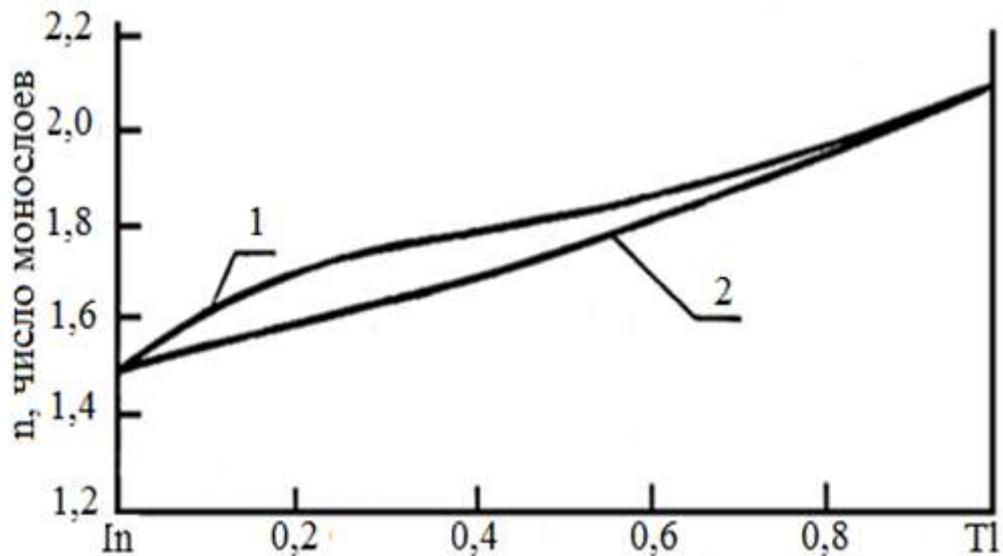


Рисунок 3.12 - Зависимость эффективной толщины поверхностного слоя от содержания таллия в объеме (1) и поверхностном слое (2) расплавов индий - таллий.

Изотермы термодинамических свойств поверхностного слоя в расплавах In-Tl и Sn-Tl сходны. Поэтому на рисунках 3.10, 3.11, 3.12 приведены изотермы этих свойств для одной системы индий - таллий.

Изотерма молярных долей галлия в поверхностном слое имеет положительное отклонение от аддитивности, а зависимости молярной поверхности и толщины поверхностного слоя от состава расплава и поверхностного слоя различны. Зависимость молярной поверхности от состава поверхностного слоя аддитивна. Аналогичными кривыми характеризуются и изотермы термодинамических параметров поверхностного слоя двойной системы олово-свинец.

3.3. Поверхностное натяжение и молярные объемы расплавов двойной системы галлий - висмут

Концентрационная и температурная зависимости поверхностного натяжения расплавов на основе галлия [104] характеризуются наличием экстремумов, которые не находят отражения на диаграммах состояния и которым нет серьезного теоретического объяснения. В связи с этим ПН расплавов системы галлий-висмут была изучена нами повторно [85]. В опытах использовались металлы: висмут Вi - 000, галлий Ga - 000. Измерения ПН проводились в температурном интервале 573 – 773 К. по методике, подробно описанной в главе 2. Полученные результаты приведены в таблицах 3.6 и 3.7.

Как видно из таблиц, зависимость плотности исследованных расплавов галлий-висмут от температуры линейная с отрицательным температурным коэффициентом.

Относительно сложный характер имеет зависимость температурного коэффициента ПН исследованных расплавов от состава. Экспериментальные данные показывают, что с увеличением содержания висмута в расплаве ТКПН по абсолютной величине уменьшается. При этом ПН расплава с 0,03 мол. долей висмута не зависит от температуры. Явление температурной буферности ПН обнаружено и другими авторами [104], которые связывают его с интенсивной десорбцией поверхностно активного компонента при

повышении температуры.

Образование расплавов Ga - Bi, с одной стороны, должно проходить с увеличением объема, так как они характеризуются положительным отклонением от закона Рауля. С другой стороны, из-за существенного различия атомов должна происходить компрессия объема [126]. Из-за наложения этих двух противоположных факторов изотермы молярных объемов совпадают с аддитивными прямыми.

Большой интерес представляют изотермы поверхностного натяжения в этой системе (рисунок 3.13). В данной системе висмут поверхностно активен и его добавки существенно понижают ПН галлия. Вопреки имеющимся литературным данным, изотермы ПН расплавов Ga - Bi, полученные нами, характеризуются гладкими кривыми без экстремумов.

Вычисления ПН системы Ga - Bi проведены по уравнениям Попеля - Павлова. Значения парциально - молярных поверхностей компонентов определены по выражениям (3.2) и (3.3).

Таблица 3.6 - Поверхностное натяжение (мН/м) системы галлий-висмут

мол.	573 К	623 К	673 К	723 К	773 К
дол.	σ	σ	σ	σ	σ
Ga	мН/м	мН/м	мН/м	мН/м	мН/м
1,000	703	700	697	694	691
0,992	681	679	676	672	670
0,980	637	635	635	631	629
0,966	579	579	580	579	578
0,952	546	548	552	555	553
0,936	508	511	516	518	515
0,924	496	501	508	510	508
0,905	484	490	498	503	499
0,895	470	478	485	491	492

0,876	468	474	480	487	486
-------	-----	-----	-----	-----	-----

Продолжение таблицы 3.6

0,856	460	469	475	483	484
0,836	458	470	473	479	480
0,818	446	456	464	470	469
0,793	438	449	458	464	464
0,754	435	441	448	453	452
0,713	422	429	435	441	439
0,667	421	430	434	439	440
0,611	408	412	415	417	415
0,547	398	398	400	402	400
0,471	400	398	396	397	395
0,356	382	380	380	382	379
0,300	386	381	379	379	376
0,119	371	372	370	368	365
0,00	374	371	367	364	360

Таблица 3.7 - Плотность (кг/м^3) системы галлий-висмут

мол.	573 К	623 К	673 К	723 К	773 К
дол.	$\rho \times 10^{-3}$				
Ga	кг/м^3	кг/м^3	кг/м^3	кг/м^3	кг/м^3
1,000	5,92	5,88	5,85	5,82	5,79
0,992	5,98	5,95	5,93	5,89	5,84
0,980	6,07	6,05	6,03	6,00	5,96
0,966	6,15	6,12	6,09	6,07	6,03
0,952	6,25	6,21	6,18	6,15	6,13
0,936	6,36	6,31	6,29	6,26	6,24
0,924	6,45	6,44	6,41	6,36	6,31
0,905	6,60	6,56	5,52	6,49	6,48

Продолжение таблицы 3.7

0,895	6,65	6,63	6,60	6,56	6,53
0,876	6,78	6,74	6,70	6,65	6,63
0,856	6,93	6,90	6,86	6,82	6,78
0,836	7,03	6,99	6,95	6,92	6,91
0,818	7,15	7,10	7,07	7,03	7,00
0,793	7,32	7,30	7,25	7,21	7,18
0,754	7,53	7,50	7,45	7,40	7,38
0,713	7,71	7,67	7,63	7,60	7,57
0,667	7,92	7,87	7,82	7,78	7,75
0,611	8,20	8,16	8,12	8,09	8,04
0,547	8,46	8,41	8,37	8,33	8,29
0,471	8,72	8,68	8,65	8,62	8,58
0,356	9,10	9,05	8,99	8,25	8,90
0,300	9,33	9,27	9,22	9,17	9,13
0,119	9,82	9,77	9,70	9,64	9,60
0,00	10,13	10,08	10,02	9,96	9,91

Из рисунка 3.13 видно, что зависимость ПН от состава в системе Ga - Bi качественно описывается уравнением Попеля - Павлова.

По полученным экспериментальным данным были вычислены термодинамические параметры поверхностного слоя: молярные доли компонентов, N -вариант адсорбции, эффективная толщина поверхностного слоя.

Как видно из рисунка 3.14, адсорбция висмута положительна во всех расплавах галлий - висмут.

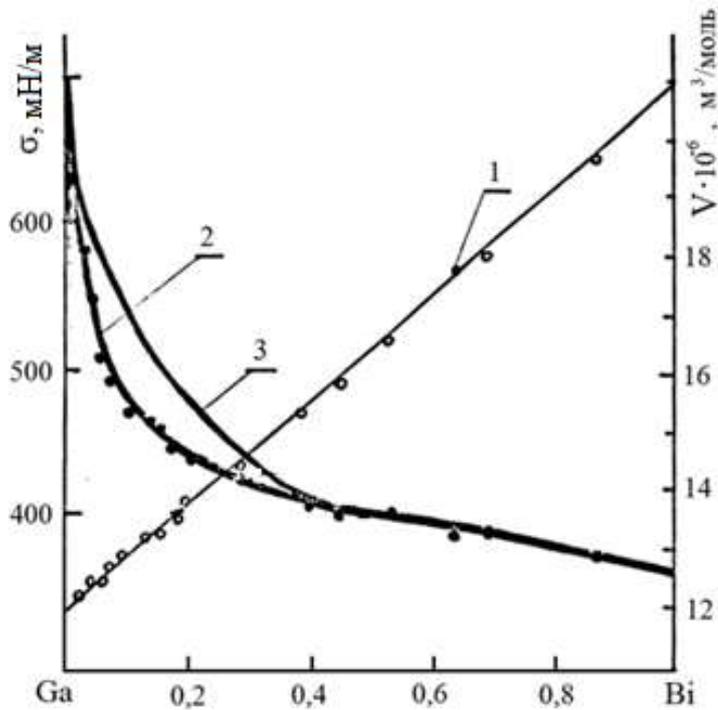


Рисунок 3.13 – Изотермы молярных объемов (1) и поверхностного натяжения (2) расплавов галлий - висмут. 3 – изотерма ПН, рассчитанная по уравнению Попеля - Павлова [30]

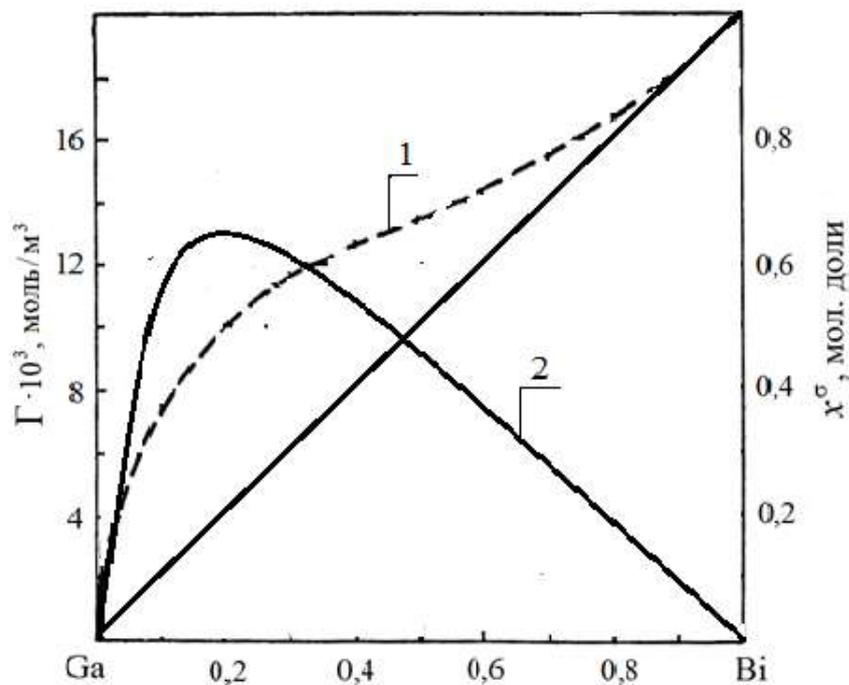


Рисунок 3.14 – концентрационная зависимость мол. долей и адсорбции Bi в поверхностном слое сплавов Ga - Bi: 1 – концентрация Bi в поверхностном слое при 773 К; 2 – концентрационная зависимость адсорбции Bi при 573 К

Выявлено, что с повышением температуры происходит ускоренная десорбция Вi в сплавах с концентрацией от 0 до 0,4 мол. долей Вi.

Как видно из рис. 3.14, у всех сплавов системы Ga - Вi наблюдается насыщение поверхностного слоя атомами висмута.

3.4. Политермы поверхностных свойств сплавов медь - алюминий

Сплавы медь-алюминий (дюралюминий, алюминиевые бронзы) широко применяются в промышленности при изготовлении емкостей для жидкого кислорода и водорода, в авиапромышленности для изготовления некоторых деталей турбореактивных двигателей и в электротехнике. Расплавы этой системы нашли применение также в качестве высокотемпературных припоев для пайки титана, нержавеющей сталей и других сплавов.

Расплавы медь-алюминий относятся к бинарным системам со сложными изотермами поверхностного натяжения и плотности [103, 127 – 130]. Концентрационная зависимость плотности при температурах от ликвидуса до 1127 К методом гамма-излучения с погрешностью 0,2 % определена авторами [131]. Обнаружены существенные отрицательные отклонения молярных объемов от аддитивных значений, что авторы связывают с особенностями структуры и строения этих расплавов. С этими данными совпадают результаты расчетов изотерм молярного объема, проведенные авторами [132]. Согласно экспериментальным данным, полученными авторами [127], концентрационная зависимость ПН этой системы характеризуется точками перегиба (при 0,12 и 0,38 молярных долей алюминия). Сложные изотермы ПН с особенностями были получены в этой системе и авторами [128]. Выявленные особенности изотерм ПН авторы указанных работ связали с наличием в этих расплавах химических соединений $AlCu_3$.

Экспериментальным исследованиям поверхностных свойств расплавов алюминий-медь посвящена работа [103], авторами которой методом

электромагнитной левитации во всем интервале концентрации алюминия изучена зависимость ПН и плотности от температуры и состава. На основе уравнения Батлера и модели многослойного поверхностного слоя ими проведены также расчеты изотерм ПН и молярных долей алюминия в поверхностном слое [129].

На изотермах ПН этими авторами обнаружен небольшой (незначительно выходящий за пределы ошибки измерения ПН) максимум при 0,15 – 0,2 молярных долей алюминия и точка перегиба при 0,38 молярных долей алюминия. Авторами проведен сравнительный анализ полученных результатов с литературными данными. Показано, что полученные данные согласуются с результатами [128]. При этом обнаружены существенные количественные отличия на начальном и конечном участках изотерм. По мнению автора, особенности на изотермах ПН этой системы, обнаруженные в работе [128], не обусловлены наличием в этих расплавах химических соединений. Об этом свидетельствуют, по его мнению, данные по энтальпии смещения этих расплавов [132].

Таким образом, экспериментальное изучение физико-химических свойств, в том числе и особенностей изменения поверхностного натяжения и плотности расплавов алюминий - медь с составом и температурой представляет, как научный, так и практический интерес. Этим обусловлен повышенный интерес исследователей к экспериментальному изучению ПН и плотности этих расплавов [127, 128, 130 – 136]. Однако, как показано выше, имеющиеся экспериментальные данные по концентрационной зависимости ПН и плотности этих расплавов не только количественно, но и качественно отличаются друг от друга, что диктует необходимость исследований свойств этих расплавов более точными и надежными методами.

В связи с изложенным, по методике, подробно описанной во второй главе, нами были экспериментально изучены зависимости плотности и ПН расплавов Cu - Al от состава и температуры, а также температурные зависимости краевых углов смачивания этими расплавами подложек из Ni -

Cr, Co - Cr, Ti и нержавеющей стали 25X18H9C2 [137, 138]. Экспериментальные данные по ПН и плотности рассмотрены в этом параграфе, а особенности смачивания этими расплавами твёрдых поверхностей анализируются в шестой главе.

Для проведения экспериментальных исследований были использованы чистые металлы: алюминий – 99,9%, медь – 99,96%. Измерения проводились в интервале от 925 до 1250 К. К сожалению, экспериментальная установка не позволяла проводить измерения при более высоких температурах, что заметно ограничило интервал составов экспериментально исследованных расплавов.

Из рисунков 3.15 и 3.16 видно, что и плотность, и поверхностное натяжение всех изученных расплавов линейно уменьшается с ростом температуры. Значения коэффициентов линейных уравнений приведены в таблице 3.8. Полученные результаты по температурной зависимости ПН и плотности качественно совпадают с данными [103, 127]. При этом следует отметить, что автором [128] получены нелинейные зависимости ПН от температуры, что, по-видимому, связано с влиянием на политермы ПН остаточного кислорода и поверхностно активных примесей.

Таблица 3.8 - Плотность и ПН расплавов Al-Cu

X_{Al}	ρ , кг/м ³	σ , мН/м
0,29	3641,7-0,3(T-925)	1068-0,1(T-925)
0,34	3562,9-0,35(T-925)	1037-0,11(T-925)
0,46	3577,9-0,46(T-925)	1010-0,15(T-925)
0,61	3510,3-0,47(T-925)	979-0,16(T-925)
0,87	3288,7(T-925)	912-0,15(T-925)
1,0	2712,5-0,46(T-925)	871-0,14(T-925)

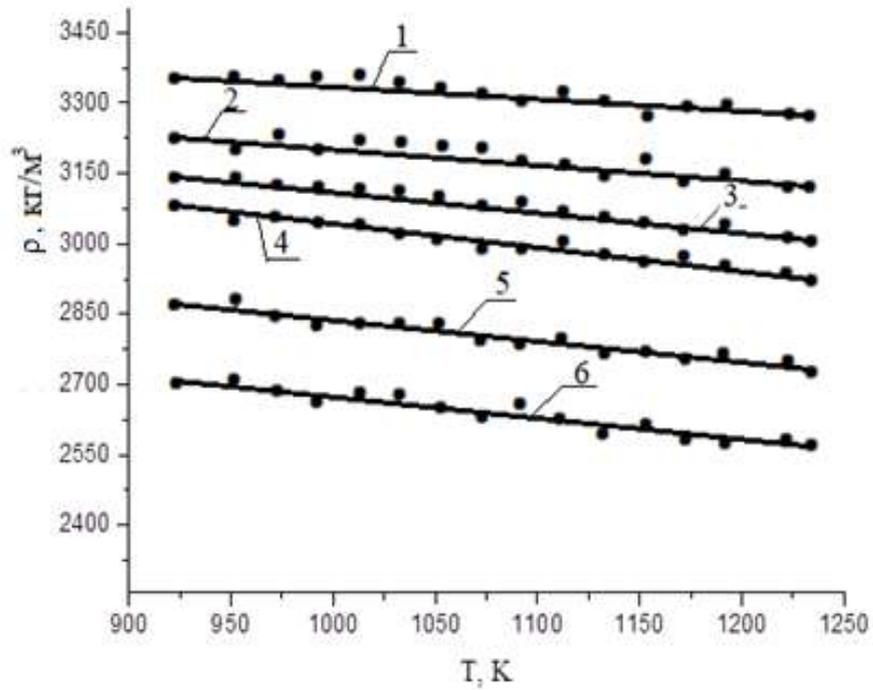


Рисунок 3.15 – Политермы плотности сплавов медь - алюминий: 1 – Al - 0,71 мол. дол. Cu; 2 – Al - 0,66 мол. дол. Cu; 3 – Al - 0,54 мол. дол. Cu; 4 – Al - 0,39 мол. дол. Cu; 5 – Al - 0,13 мол. дол. Cu; 6 – чистый Al

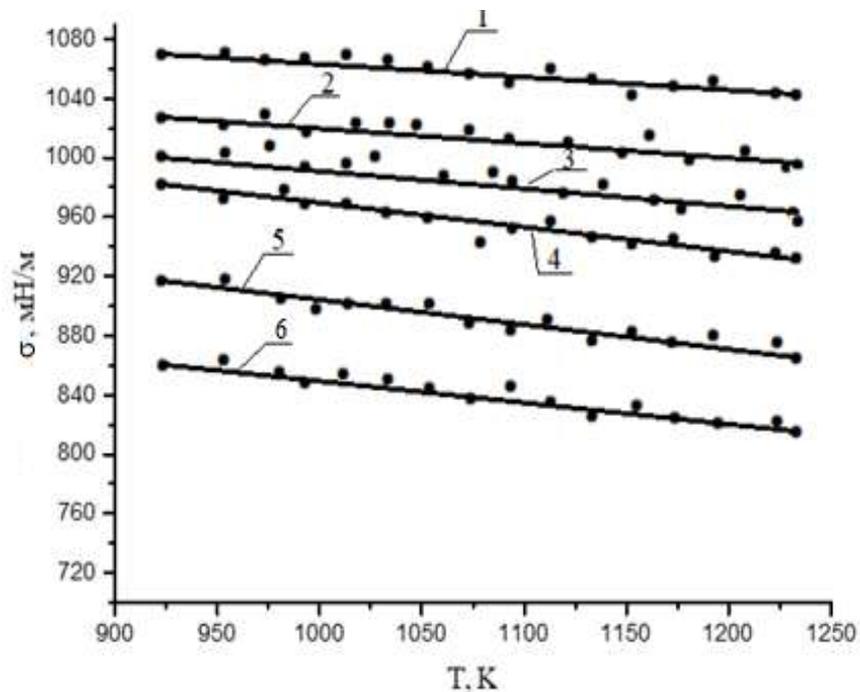


Рисунок 3.16 – Поверхностное натяжение расплавов медь-алюминий при различных концентрациях меди: 1 – Al - 0,71 мол. дол. Cu; 2 – Al - 0,66 мол. дол. Cu; 3 – Al - 0,54 мол. дол. Cu; 4 – Al - 0,39 мол. дол. Cu; 5 – Al - 0,13 мол. дол. Cu; 6 – чистый Al

Сравнительный анализ наших результатов по температурной зависимости плотности с литературными данными показывает, что они на 3 – 4% выше результатов, полученных авторами [132, 133].

Из рисунка 3.16 видно, что ПН всех изученных расплавов уменьшается с ростом температуры по линейному закону. При этом небольшой разброс экспериментальных данных, наблюдающийся на рисунке, находится в пределах погрешности измерения поверхностного натяжения (погрешности измерения поверхностного натяжения в наших экспериментах составляет 2 %).

Нами было определено значение температурного коэффициента ПН исследованных расплавов. Обнаружить какие-либо особенности на концентрационной зависимости температурного коэффициента ПН не удалось, что обусловлено тем, что значения ТКПН чистых металлов (алюминия и меди) близки друг к другу.

Следует отметить, что экспериментальные данные по температурной зависимости поверхностного натяжения алюминия, полученные нами, в пределах ошибки измерения совпадают с результатами, приведенными в работе [136].

Температурная зависимость физико - химических свойств, в частности поверхностного натяжения расплавов, дает ценную информацию о свойствах и процессах, протекающих в поверхностном слое. По политермам ПН можно найти значение избыточной энтропии поверхностного слоя чистых металлов и расплавов. Однако концентрационная зависимость поверхностного натяжения и молярных объемов (плотности) расплавов дает значительно большую информацию о свойствах поверхностного слоя, так как по изотермам этих свойств можно определить многие термодинамические свойства поверхностного слоя.

Полученные нами результаты подтвердили вывод авторов [127] о наличии точки перегиба на изотермах поверхностного натяжения этой системы при 0,38 молярных долей алюминия. Из рисунка 3.17 видно, что

изотерма ПН расплавов медь - алюминий при 1250 К характеризуется точкой перегиба при 0,38 мол. долей алюминия. К сожалению, из-за технических проблем (невозможности достижения температур выше 1250 К) мы не смогли провести измерения поверхностного натяжения и плотности расплавов, содержание меди в которых превышало 0,70 молярных долей, и тем самым проверить наличие на изотермах поверхностного натяжения второй точки перегиба при 0,88 молярных долей меди.

В изученном интервале концентрации алюминия (от 30 до 100 % Al), полученные нами результаты по изотермам ПН качественно согласуются с экспериментальными данными, полученными авторами [103, 127]. При этом в расплавах, обогащенных медью (в интервале от 0,4 до 0,7 молярных долей меди), результаты, полученные нами, заметно ниже экспериментальных данных, полученных этими авторами.

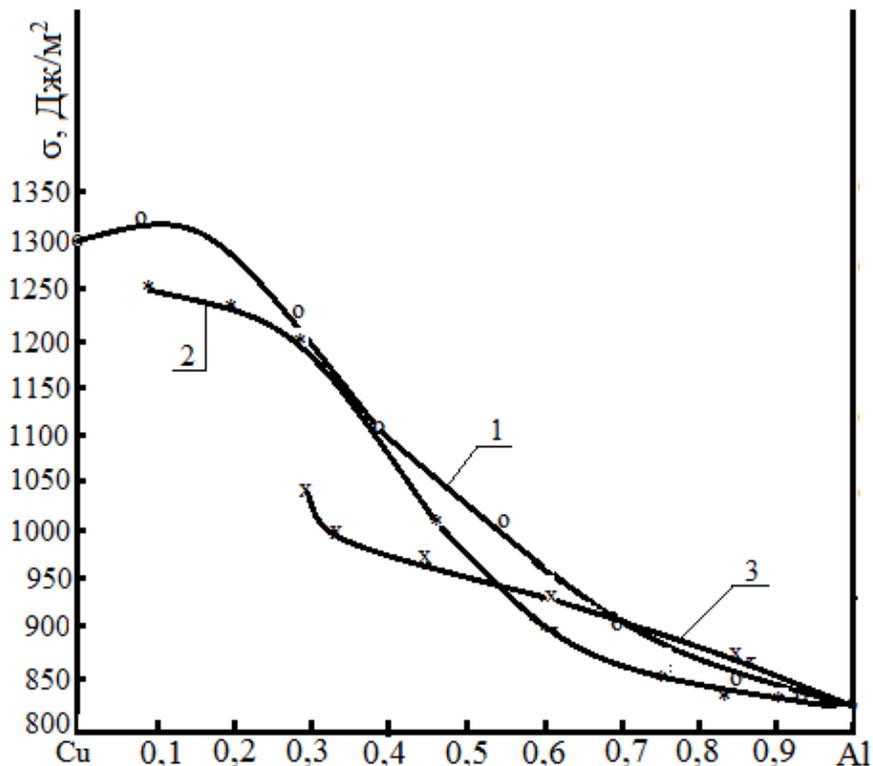


Рисунок 3.17 – Изотермы поверхностного натяжения расплавов медь-алюминий при T-1233 К; 1, 2 – данные [103, 127], соответственно (при T-1300 К)

Как отмечено выше, из-за отсутствия необходимых экспериментальных данных по физико-химическим свойствам расплавов медь - алюминий мы ограничились расчетами адсорбции и содержанием алюминия в поверхностном слое этих расплавов. Результаты проведенных расчетов представлены на рисунке 3.18. Расчеты проведены для мономолекулярной модели поверхностного слоя.

Как видно из этих графиков, изотермы адсорбции алюминия в изученном интервале концентрации характеризуются кривой с одной точкой перегиба. В интервале концентрации алюминия от 0 до 0,3 молярных долей отсутствуют данные по ПН, следовательно, и по адсорбции. Поэтому эта часть кривой, представленная штрихованной линией, проведена нами исходя из характера изотерм адсорбции поверхностно активного компонента. Как видно из этой кривой, изотерма адсорбции алюминия характеризуется максимумом при 0,25 мол. долей алюминия. Во всем интервале составов содержание алюминия в поверхностном слое больше, чем в жидкой фазе (рис. 3.18).

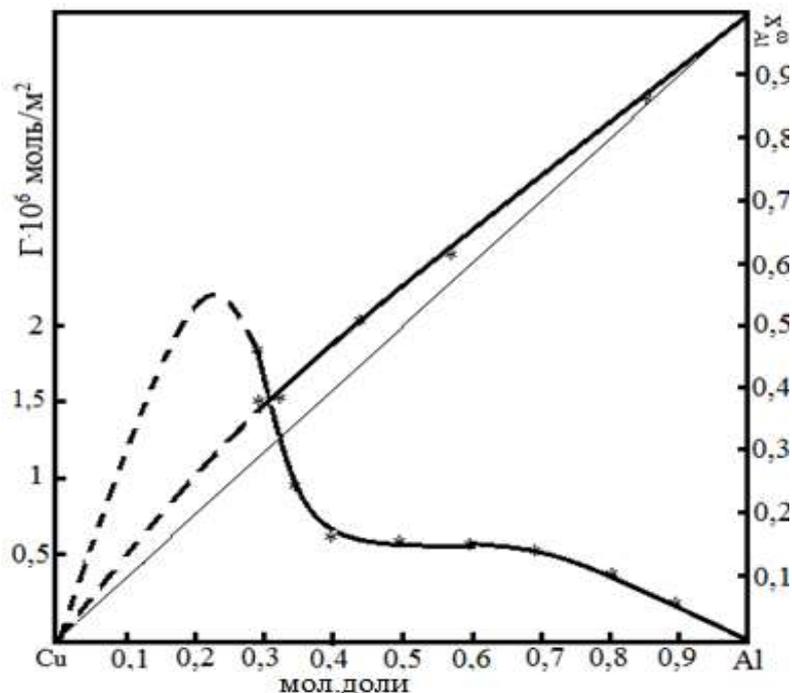


Рисунок 3.18 – Изотермы адсорбции (N-вариант по Гуттенгейму и Адаму) и молярных долей алюминия в поверхностном слое расплавов медь -

алюминий при 1250 К.

Согласно критерию симбатности А.И. Русанова [28], состав поверхностного слоя должен изменяться симбатно с составом объемной фазы. Расчеты, проведенные нами для исследуемых расплавов, показали, что этому критерию удовлетворяет кривая, полученная для мономолекулярного поверхностного слоя ($n=1$), что свидетельствует о том, что модель мономолекулярного поверхностного слоя для этих расплавов не противоречит законам термодинамики. Следует подчеркнуть, что речь идет не о реальной толщине поверхностного слоя, а о минимальной толщине поверхностного слоя, которая допустима с точки зрения термодинамики. При этом реальная граница раздела фаз может состоять из нескольких слоев атомов. В частности, расчеты состава поверхностного слоя расплавов Al - Cu, проведенные авторами [103] по уравнению Батлера и по многослойной модели, дали результаты, которые качественно совпадают с нашими только при $n=1$.

Результаты и выводы:

1. Во всей области составов экспериментально измерены ПН и плотность расплавов In - Sn, Tl - Pb, In - Tl, Sn - Tl, Ga - Bi от температуры ликвидус до 773 К.

2. Зависимости ПН расплавов таллий - свинец от температуры и состава изучены нами методом максимального давления в капле, а ПН расплавов индий-олово были измерены двумя независимыми методами: методом максимального давления в капле (во всей области составов) и методом большой капли (в области, прилегающей к олову).

Показано, что изотермы ПН расплавов двойных систем In - Sn, Tl - Pb характеризуются минимумами в области эквимолярных составов.

3. Экспериментальные исследования ПН расплавов In - Tl, Sn - Tl, Ga - Bi показали, что на изотермах ПН отсутствуют обнаруженные ранее экстремумы (минимумы, максимумы). Молярные объемы бинарных расплавов In - Tl, Sn - Tl, Ga - Bi имеют небольшие положительные отклонения от аддитивных значений.

4. Экспериментально измерены зависимости плотности и ПН расплавов Al - Cu от температуры в интервале от 925 до 1250 К. Измерения проводились в вакууме 0,01 Па. Показано, что зависимости ПН и плотности исследованных расплавов от температуры линейные. Полученные данные подтвердили вывод авторов [103] о наличии на изотермах ПН этой системы точки перегиба при 0,38 молярных долей алюминия.

5. В экспериментально исследованных системах, используя данные по ПН расплавов, вычислены основные термодинамические свойства поверхности (адсорбция и содержание компонента в поверхностном слое, расстояние между различными разделяющими поверхностями, изотермы молярных и парциально - молярных поверхностей и т.д.). Показано, что несмотря на сложный характер концентрационной зависимости расстояния между различными положениями разделяющей поверхности, все они (разделяющие поверхности, соответствующие известным способам определения адсорбции по Гиббсу и Гуггенгейму - Адаму) расположены в области неоднородности, т.е. с изменением состава расплава положения разделяющих поверхностей меняются, но эти изменения не выходят за пределы толщины поверхностного слоя.

ГЛАВА 4. Поверхностные свойства многокомпонентных систем

Многокомпонентные материалы, благодаря уникальным физико-химическим свойствам, находят широкое применение в различных областях современной техники, бурное развитие которой выдвинуло в число приоритетных направлений научных исследований решение проблем, связанных с получением материалов с заранее заданными свойствами. Решение этих комплексных и многогранных проблем невозможно без разработки надежных теоретических или полуэмпирических моделей, позволяющих прогнозировать свойства многокомпонентных материалов [139]. Одним из направлений этих исследований является изучение физико-химических и поверхностных свойств многокомпонентных металлических и органических растворов.

Поверхностные натяжения чистых металлов и двойных расплавов экспериментально изучены достаточно полно. При этом имеются нерешенные проблемы по свойствам, в их числе и по зависимости ПН от состава и температуры некоторых двойных расплавов, экспериментальное изучение которых связано с трудностями, обусловленными высокой летучестью, химическая агрессивность компонентов, высокими температурами плавления и т.д. Выражение, связывающее ПН с основными термодинамическими параметрами двухфазной системы (температура, давление, состав одной из сосуществующих фаз и т.д.), выступает в качестве уравнения состояния поверхностного слоя, если рассматривать его как фазу конечной толщины. Эти уравнения позволяют найти многие свойства поверхностного слоя. Поэтому вот уже более 100 лет усилия многих ученых направлены на разработку теоретических моделей, устанавливающих

зависимость ПН двух - и многокомпонентных расплавов со свойствами чистых компонент. При этом получены различные уравнения, отличающиеся друг от друга научной строгостью предположений и допущений, сделанных при их выводе. Анализ этих уравнений показывает, что в общие термодинамические уравнения изотерм ПН [140] входят экспериментально неопределимые физические величины, а выражения, полученные для идеальных моделей, не описывают сложные зависимости ПН реальных растворов.

Как отмечено выше в настоящее время поверхностное натяжение и плотность большинства бинарных расплавов экспериментально изучена достаточно полно. При этом получены надежные результаты по концентрационной и температурной зависимости этих величин. Следовательно, практически ценными и перспективными являются исследования, направленные на разработку методов вычисления ПН многокомпонентных расплавов по физико-химическим свойствам не только чистых компонент, но и расплавов боковых двойных систем. Обусловлено это тем, что при этом открываются широкие возможности учета влияния парного взаимодействия на ПН многокомпонентного раствора. Этим, в частности, можно объяснить то, что в последние годы активизировалась работа по разработке таких уравнений (теоретических и полуэмпирических) [141 – 144]. Однако успешное решение этой проблемы требует наличия базы надёжных экспериментальных данных как по ПН расплавов двойных, так и многокомпонентных (тройных, четверных) систем. Отсутствие надёжных экспериментальных данных по зависимости ПН от различных факторов (состава, температуры и т.д.) не позволяет делать обобщающие выводы относительно закономерностей изменения ПН с составом многокомпонентного расплава. С другой стороны, эти результаты необходимы для апробации полученных уравнений и решения вопроса об эффективности их использования для прогноза ПН реальных

многокомпонентных растворов и определения границы применимости предложенных теоретических моделей.

В заключение следует отметить, что экспериментальное изучение ПН многокомпонентных систем нередко позволяет уточнить экспериментальные данные по зависимости ПН боковых двойных систем от состава. Обусловлено это тем, что ПН боковых двойных и тройных расплавов лежат на одной поверхности, которая характеризует зависимость ПН от состава тройной системы, а, следовательно, эти данные должны быть согласованными, т.е. они должны «сшиваться» друг с другом. Поэтому полноценное исследование концентрационной зависимости ПН тройных систем требует тщательного изучения этой зависимости в боковых двойных растворах.

Немаловажным, на наш взгляд, является также и то, что изучение зависимости ПН от состава тройных систем позволяет прогнозировать концентрационную зависимость ПН боковой двойной системы, т.е. если по каким-то причинам (высокая упругость пара, высокие температуры плавления, химическая агрессивность и т.д.) невозможно измерить ПН боковой двойной системы, то эту зависимость можно определить по зависимости ПН от состава тройных расплавов.

В связи с вышеизложенным теоретическое и экспериментальное изучение концентрационной и температурной зависимости ПН многокомпонентных систем имеет большое научное и практическое значение. Нами изучена зависимость ПН расплавов $\text{In} - \text{Sn} - \text{Pb} - \text{Bi}$ от состава и температуры. При этом учтено, что для исследования функциональной зависимости ПН от состава четырехкомпонентной системы необходимы надежные данные по свойствам боковых двойных (индий - олово, индий - свинец, индий - висмут, олово - свинец, олово - висмут и свинец - висмут) и составляющих тройных систем ($\text{In} - \text{Sn} - \text{Pb}$, $\text{In} - \text{Sn} - \text{Bi}$, $\text{Sn} - \text{Pb} - \text{Bi}$). Степень надежности и достоверности этих результатов повышает точность и эффективность

использования методов математического планирования эксперимента при экспериментальном изучении ПН многокомпонентных систем [141, 142].

Полученные экспериментальные данные представлены ниже. В данной главе проведен критический анализ (обзор) имеющихся в научной литературе экспериментальных данных по ПН тройных и четырехкомпонентных систем, а также критически рассмотрены теоретические и полуэмпирические методы прогноза изотерм ПН многокомпонентных систем.

4.1. Состояние исследований поверхностного натяжения и плотности тройных и четверных металлических систем

Систематические исследования ПН и плотности тройных металлических расплавов были начаты в середине XX века. За относительно небольшой промежуток времени были разработаны прецизионные методы измерения ПН, сконструированы уникальные приборы и установки, позволяющие проводить экспериментальные измерения ПН и плотности в глубоком вакууме и при высоких температурах. В результате внедрения новых методов и технологии с каждым годом возрастала чистота металлов, используемых для проведения опытов, повышалась точность и надежность получаемых экспериментальных данных, что создавало благоприятные условия для разработки теории поверхностных явлений в многокомпонентных системах. Появились научные центры, в которых ставились и решались актуальные задачи экспериментального изучения поверхностных свойств и плотности многокомпонентных расплавов. В результате проведенных исследований к концу прошлого века были накоплены экспериментальные данные по ПН и плотности тройных и четырехкомпонентных металлических расплавов.

Первый обзор литературных данных по плотности и ПН многокомпонентных (тройных и четверных) металлических расплавов был сделан автором [14]. Им были выявлены особенности изменения ПН,

плотности и молярных объемов с составом многокомпонентных систем и на этой основе автор пришел к выводу о том, что зависимости ПН от состава тройных и четверных систем не содержат особенности, не предсказываемые изотермами ПН боковых бинарных систем. Этот вывод имеет важное значение для развития теории поверхностных явлений в многокомпонентных системах, так как показывает возможность и перспективность разработки уравнений изотерм ПН многокомпонентных систем, которые связывают ПН n - компонентных систем как со свойствами чистых компонент, так и расплавов боковых двойных систем.

С тех пор прошло более 15 лет, и за это время появилось большое количество экспериментальных данных по ПН и плотности тройных и четырехкомпонентных расплавов, получены теоретические и полуэмпирические уравнения, позволяющие прогнозировать зависимость ПН от состава многокомпонентного расплава [141 – 144]. Однако эти результаты не систематизированы, не подвергнуты критическому анализу, а, следовательно, в научной литературе отсутствуют обобщающие выводы относительно общих закономерностей изменения поверхностного натяжения и плотности с составом и температурой, что тормозит совершенствование старых и создание новых теоретических моделей поверхностного слоя многокомпонентных систем.

В связи с этим в этом параграфе мы попытались собрать и сделать критический анализ литературных данных по плотности и ПН многокомпонентных расплавов, не охваченных в обзоре [14]. При этом мы ограничились кратким перечислением результатов, которые подробно рассмотрены автором [14]. Более подробно нами рассмотрены результаты по ПН и плотности трехкомпонентных систем, составляющих исследованную нами четырехкомпонентную систему $\text{In} - \text{Sn} - \text{Pb} - \text{Bi}$.

Подробно в обзорной части рассмотрены результаты, полученные по поверхностным свойствам тройных систем в лабораториях физики межфазных явлений Чечено-Ингушского государственного университета им.

Л.Н. Толстого. Это, прежде всего, расплавы тройных систем на основе легкоплавких металлов: таллий – свинец - индий, индий – олово - таллий, индий – свинец - висмут, индий – олово - свинец, индий – олово - галлий, индий – олово - висмут, таллий – свинец - висмут, таллий – свинец - олово [14, 145 – 149]. В этих лабораториях были существенно усовершенствованы методы и приборы для измерения ПН и плотности металлов и их сплавов, получены надежные данные по зависимости этих свойств от состава и температуры в перечисленных тройных системах. Проведение измерений наиболее точными методами с использованием металлов высокой чистоты позволило авторам значительно повысить точность и надежность получаемых данных.

Сравнительный анализ результатов исследования ПН этих систем показал, что на концентрационной зависимости ПН этих расплавов выявляются общие закономерности изменения ПН с составом, которые обусловлены наличием экстремума (min) в области составов, прилегающих к боковым двойным системам In - Sn, Tl - Pb и разрезов с постоянным содержанием третьего компонента. В частности, обнаружено, что указанные особенности в виде минимума на изотермах σ двойных систем по мере повышения концентрации третьего компонента (свинца, висмута, галлия, таллия) сглаживаются, т.е. глубина минимума уменьшается и практически исчезает при 0,45 молярных долей третьего компонента в поверхностном слое. При этом следует подчеркнуть, что речь идет о содержании компонента в поверхностном слое, а не в объемной фазе.

Интенсивность влияния третьего компонента на ПН двойного расплава напрямую зависит от значения его предельной поверхностной активности. Связано это с тем, что концентрация компонента в поверхностном слое определяется значением частной производной $\left(\frac{\partial\sigma}{\partial X_m}\right)_{K_{ir}}$, которая характеризует предельную поверхностную активность компонента в многокомпонентной системе. В системах In – Pb - Tl, In – Bi - Tl обнаружено

явление концентрационной буферности ПН. Выявлено, что существуют разрезы концентрационного треугольника, при изменении состава по которым ПН остается постоянным, т.е. ПН не зависит от содержания третьего компонента при изменении состава по этим разрезам.

Концентрационные зависимости молярных объемов при изменении состава тройной системы по секущим разрезам треугольника составов в исследованных трехкомпонентных расплавах аддитивны или имеют небольшие положительные отклонения от аддитивности. При этом принципиально важным следует считать вывод о том, что отклонения молярных объемов от аддитивности в тройных системах не превышают эти отклонения в граничных двойных системах.

Таким образом результаты этих исследований подтверждают вывод автора [14] о возможности прогнозирования ПН и молярных объемов многокомпонентных систем по свойствам боковых двойных систем. Как будет показано ниже, за редким исключением этот вывод подтверждается и результатами исследований ПН и плотности других многокомпонентных систем.

Систематические экспериментальные исследования поверхностного натяжения от состава тройных систем Na – Cd - K и Na – Cd - Cs впервые были проведены Пугачевичем П.П. и Лазаревым В.Б. [14]. Используя сконструированные гравитационные приборы, они измерили поверхностное натяжение 266 расплавов различных концентраций. Состав расплава при этом менялся в узком интервале концентрации. К сожалению, зависимость ПН от температуры авторами не изучалась. Измерения ПН проводились только при температуре 295 К.

В результате проведенных исследований ими впервые обнаружено явление концентрационной буферности ПН. Сущность этого явления состоит в том, что значение поверхностного натяжения не зависит от концентрации при изменении состава тройной системы по определенным сечениям треугольника составов. Однако на основе теоретического анализа

зависимости ПН от состава многокомпонентных растворов автором [14] было показано, что это явление не обусловлено структурными изменениями в расплавах и свойственно даже идеальным системам.

Зависимости ПН и плотности тройных систем железо – хром – марганец (Fe – Cr - Mn), олово – свинец - висмут (Sn – Pb - Bi) и олово – галлий - цинк (Sn – Ga - Zn) от состава и температуры были изучена автором [150]. При этом измерения ПН легкоплавких сплавов Sn – Pb - Bi, Sn – Ga - Zn проведены методом максимального давления в газовом пузырьке, а плотности - пикнометром. Поверхностное натяжение расплавов Fe - Cr - Mn было измерено методом большой капли. Полученные им данные по концентрационной зависимости ПН расплавов тройной системы Fe – Cr - Mn показали, что изотермы ПН по секущим разрезам треугольника составов передаются гладкими кривыми без особых точек. Эти результаты согласуются с изотермами ПН соответствующих боковых двойных систем. Изотермы молярных объемов в этой системе аддитивны. Зависимости ПН и молярных объемов расплавов олово – свинец - висмут от состава передаются гладкими кривыми.

Наличием особенностей на зависимостях ПН от состава и температуры характеризуется тройная система Sn – Ga - Zn. Сложный вид изотермической поверхности ПН в этой системе обусловлен экстремумами на концентрационной зависимостью ПН в соответствующих боковых двойных системах. Если в системе Ga - Sn изотермы характеризуются гладкими кривыми, то на изотермах ПН расплавов олово-цинк и галлий-цинк в области малых концентраций Zn получены минимумы. Изотермы молярных объемов в бинарных и многокомпонентных системах характеризуются небольшими положительными отклонениями от аддитивности.

Методом большой капли в широкой области составов в лабораториях УПИ под руководством профессора С.И. Попеля [30] были проведены систематические исследования ПН и плотности и температурного коэффициента ПН целого ряда тройных систем на основе железа. Эти

результаты и сделанные авторами выводы подробно рассмотрены в [14]. Поэтому ограничимся констатацией того, что авторами проведены систематические исследования σ и ρ целого ряда тугоплавких тройных расплавов: кобальт – никель - серебро, железо – никель - серебро, железо – марганец - серебро, железо – медь - серебро, железо – алюминий - серебро, железо – кремний - серебро, железо – кобальт - кремний, железо – никель - кремний, железо – кобальт - никель, железо – марганец - кремний. Выявлены особенности изменения ПН с составом тройной системы. Показано, что на изотермических поверхностях ПН тройных систем отсутствуют какие-либо особенности (впадина, складка и т.д.), которые не предсказываются изотермами ПН боковых двойных систем.

Ценную информацию о строении расплавов могут дать изотермы температурных коэффициентов поверхностного натяжения (ТКПН), так как особенности на изотермах ТКПН отражают изменения структуры и строения расплавов. Полученные автором [30] экспериментальные данные по температурной зависимости ПН расплавов Fe – Co - Si показали, что изотермы ТКПН проходят через максимум (0,1 – 0,2 мол. долей кремния) и минимум (0,3 – 0,4 мол. долей кремния). Подобные экстремумы на изотермах (ТКПН) обнаружены авторами и в двойных системах Fe - Si и Co - Si, что является свидетельством наличия связи экстремумов на изотермах ПН двойных и многокомпонентных систем.

Молярные объёмы расплавов железо – кобальт - никель имеют незначительные отклонения от аддитивных величин. Наибольший интерес, на наш взгляд, представляют экспериментальные данные по изотермам ПН тройных расплавов Fe - Mn - Si, которые свидетельствуют о наличии на изотермах ПН особой точки в виде излома. Отличительной особенностью изотермической поверхности ПН этой системы является наличие складки, которая образует угловую точку на концентрационной зависимости бинарных расплавов Fe - Si в области эквимольного состава. Интересно

отметить, что угловые точки на изотермах ПН наблюдаются при изменении состава по лучевым разрезам треугольника составов.

Авторами [151] на основе результатов экспериментальных исследований было показано, что зависимость ПН от состава расплавов платина – палладий - радий, платина – палладий - кремний, платина – радий - кремний, радий – палладий - кремний в пределах погрешности эксперимента передается уравнениями Батлера - Жуховицкого и нулевого приближения теории регулярных растворов. Отсюда авторами сделан вывод о возможности использования данных уравнений для вычисления ПН тройных расплавов с большой взаимной растворимостью компонентов. В трехкомпонентных системах ПН изменяется с температурой нелинейно. Точками перегиба характеризуются и изотермы ПН тройных растворов. При этом изотермы молярных объемов имеют отрицательные отклонения от аддитивности.

Концентрационные зависимости ПН и молярных объемов трехкомпонентных расплавов Ni – Mn - Ge, Ni – Mn - Cu, Ni – Cr - Ge, Ni – Mn - Sn, Ni – Cr - Sn, Ni – Cr - Cu, Ni – Mn - Ga изучены авторами [152]. Согласно полученным данным, изотермические поверхности ПН имеют гладкий рельеф. Образование расплавов Ni – Cr - Sn, Ni – Cr - Ge, Ni – Mn - Ge и Ni – Mn - Sn сопровождается компрессией удельных объемов, а при формировании расплавов никель-хром-медь наблюдается декомпрессия. Зависимость удельных объемов от состава в расплавах Ni – Mn - Cu в пределах погрешности эксперимента совпадает с аддитивной прямой.

Концентрационная зависимость ПН тройных расплавов медь – свинец - серебро экспериментально исследована автором [153]. Было выявлено, что на изотермах ПН по секущим разрезам треугольника составов отсутствуют экстремумы и они передаются гладкими кривыми, вогнутыми к оси составов. Авторами [154] на основе результатов проведенных экспериментальных измерений ПН показано, что поверхностная активность алюминия на редкоземельных металлах повышается в присутствии галлия. К сожалению, авторами не уточняется, что они подразумевают под поверхностной

активностью алюминия в присутствии галлия. Как показано в работе [14], при переходе от бинарных к тройным растворам появляются различные способы изменения состава, что приводит к неоднозначности в определении поверхностной активности компонента. Поэтому введение понятия поверхностной активности в многокомпонентных системах требует дополнительных пояснений. К сожалению, из-за ограниченности объёма экспериментальных данных, полученных этими авторами по ПН расплавов, сравнительный анализ изотерм ПН в тройных и двойных системах не возможен.

Как отмечалось выше, в наших лабораториях с использованием высокоточных методов были исследованы ПН и плотность семи тройных систем (In – Sn - Pb; In – Sn - Ga; Tl – Pb - Bi; In – Sn - Tl; In – Pb - Tl; Sn – Pb - Tl; In – Bi - Tl) [14,145 – 149]. Не останавливаясь подробно на анализе и описании полученных экспериментальных данных, отметим, что изотермические поверхности ПН тройных систем (In – Sn - Pb; In – Sn - Ga; Tl – Pb - Bi; In – Sn - Tl) имеют общую особенность – на этих поверхностях экспериментально выявлены «впадины», которые проявляются в виде пологих минимумов на изотермах ПН одной из боковых двойных систем (индий - олово и таллий - свинец). Представляло интерес изучение закономерностей влияния на эту особенность третьего компонента. В качестве третьего компонента были выбраны поверхностно активные компоненты свинец, таллий, висмут и инактивный галлий. При изменении состава тройной системы по разрезам с постоянным содержанием третьего компонента на изотермах ПН наблюдается аналогичный минимум, что является свидетельством того, что при наличии в расплавах третьего компонента (при постоянстве его молярных долей) «впадина» сохраняется. Однако по мере увеличения в разрезе содержания третьего компонента глубина "впадины" уменьшается. Концентрационная зависимость ПН этих систем в пределах погрешности измерения описывается полуэмпирическим

методом прогноза, разработанным на основе модели Колера. Значения молярных объемов в этих расплавах близки к аддитивным величинам.

В тройных системах $\text{In} - \text{Bi} - \text{Tl}$, $\text{In} - \text{Pb} - \text{Tl}$ [14] было экспериментально обнаружено явление концентрационной буферности поверхностного натяжения. При этом экспериментальные данные по ПН расплавов $\text{In} - \text{Bi} - \text{Tl}$, $\text{In} - \text{Pb} - \text{Tl}$ подтвердили вывод о том, что на изотермах ПН тройных расплавов отсутствуют особенности, не предсказуемые концентрационными зависимостями ПН в боковых двойных системах.

Среди металлических систем, ПН и плотность которых изучены экспериментально, особое место занимают ртуть и амальгамы. Ртутные системы имеют особенности как на изотермах, так и на политермах ПН. Однако из-за больших трудностей экспериментального изучения (токсичность, высокая упругость паров и т.д), зависимости ПН и плотность ртути и в особенности амальгам изучены недостаточно.

Следует отметить, что основной вклад в изучение поверхностных свойств двойных и тройных амальгам внесли сотрудники лаборатории ртути и амальгам Чечено-Ингушского государственного университета им. Л.Н. Толстого. В этих лабораториях были экспериментально изучены ПН и плотность двойных систем ртуть - таллий, ртуть - индий, свинец - ртуть, ртуть - цинк, ртуть - олово. Особый интерес для нас представляют данные по ПН и плотности тройной системы свинец – висмут - ртуть, полученные авторами [155]. Следует отметить, что это единственная тройная система, температурная и концентрационная зависимость поверхностного натяжения и плотности которой экспериментально изучены с высокой точностью во всем интервале составов. Из-за высокой упругости паров ртути измерения свойств амальгам нельзя проводить в комбинированных приборах. Свойства каждого сплава при этом необходимо изучать отдельно, что значительно повышает время проведения и трудоемкость экспериментальных исследований.

Несмотря на указанные трудности, авторами [155] измерена температурная зависимость ПН (методом максимального давления в капле), плотности (двухкапиллярным пикнометром) большого количества расплавов двойных систем свинец - ртуть и висмут - ртуть и тройных амальгам свинец – висмут - ртуть. Полученные результаты показывают, что, несмотря на сложный характер, изотермы ПН и молярных объемов по лучевым сечениям концентрационного треугольника непосредственно связаны и прогнозируются свойствами боковых двойных систем (ртуть - свинец, свинец - висмут и висмут - ртуть). При этом ценным для развития теории поверхностных явлений ртути и амальгам является то, что данные по свойствам (ПН, плотность) расплавов тройных и боковых двойных систем получены одним из наиболее точных методов. В работе на основе проведенных исследований показано, что изотерма ПН двойных систем Pb-Hg, Bi-Hg и лучевых сечений концентрационного треугольника тройной системы свинец-висмут-ртуть характеризуются экстремумами в виде максимума.

По данным о значении плотностей, полученным пикнометрическим методом, вычислены молярные объемы сплавов Hg-Bi-Pb. Молярные объемы тройных расплавов имеют отрицательные отклонения от аддитивных значений. Величина отклонения изотерм молярных объемов от аддитивности по мере замены в расплаве свинца висмутом уменьшается, что также находится в согласии с изотермами молярных объемов граничных двойных систем.

Интересным является тот факт, что в исследованном интервале температур компрессия молярного объема увеличивается с ростом температуры. Очевидно, что при определенной температуре должен наступить максимум компрессии и при дальнейшем увеличении температуры компрессия должна уменьшаться, а расплавы должны приближаться к идеальным. Однако верхний предел температуры при изучении свойств амальгам в стеклянных приборах ограничен из-за увеличения с ростом

температуры давления паровой фазы, что не позволило авторам проводить измерения при более высоких температурах. Полученные особенности изотерм и политерм поверхностного натяжения и молярных объемов авторами трактуются на основе представлений об энергетическом спектре ртути и его изменений при добавлении к ртути поливалентных металлов.

Экспериментальные исследования ПН и плотности многокомпонентных систем значительно облегчаются при использовании математических методов планирования эксперимента. Автором [156] впервые с использованием симплекс решёточных планов экспериментально изучена зависимость ПН и плотности четырёхкомпонентных расплавов индий-свинец-висмут-галлий от состава и температуры. Экспериментальные измерения ПН и плотности проводились методом большой капли от 973 до 1123 К.

Следует отметить, что при температурах ниже 923 К происходит расслаивание расплавов, составы которых прилегают к двойной системе галлий - свинец. Изотермы ПН боковых двойных систем, кроме расплавов галлий - свинец, характеризуются гладкими кривыми без экстремальных точек. Экстремум на изотермах ПН двойной системы галлий - свинец оказывает влияние на концентрационную зависимость ПН тройных расплавов Ga – Pb - In и Ga-Pb-Bi и четырехкомпонентной системы индий – свинец – висмут - галлий. Поэтому для описания зависимости ПН от состава автором использована модель четвертого порядка. Для вычисления коэффициентов этого полинома экспериментально измерены температурные зависимости ПН и плотности 35 расплавов двойных, тройных и четырехкомпонентных систем. Помимо этого, для проверки полученного полинома на адекватность были измерены ПН и плотности пяти четырехкомпонентных расплавов, составы которых равномерно разбросаны по тетраэдру составов.

Согласно полученным данным, модель четвертого порядка в пределах погрешности измерения ПН описывает концентрационную зависимость ПН

исследуемой системы. Галлий повышает ПН чистых металлов (кроме свинца) и всех расплавов четырёхкомпонентной системы, за исключением расплавов, обогащенных свинцом. На основе полученных данных автор пришел к выводу о том, что закономерности изменения с составом ПН и молярных объемов четырехкомпонентной системы можно объяснить исходя из особенностей изотерм ПН граничных двойных систем.

Ретроспективный анализ развития исследований поверхностных свойств металлов и сплавов показывает, что в шестидесятых годах прошлого века в ведущих научных центрах бывшего СССР были начаты систематические исследования ПН и плотности многокомпонентных металлических расплавов. Был собран большой экспериментальный материал и на этой основе начаты разработки теоретических уравнений изотерм ПН многокомпонентных систем. Однако в конце 90-х годов экспериментальные исследования поверхностных свойств металлов и сплавов во многих научных лабораториях вузов, НИИ Российской Федерации практически прекратились. Об этом свидетельствует то, что за последние десятилетия экспериментально изучены поверхностное натяжение и плотность только нескольких тройных систем.

При этом, как будет показано ниже, за последние десятилетия существенно активизировались экспериментальные исследования физико-химических и поверхностных свойств многокомпонентных металлических расплавов за рубежом. Заметно возросло число публикаций, посвященных изучению зависимости ПН и плотности многокомпонентных металлических расплавов от состава и температуры. При этом, наряду с трудоемкими экспериментальными исследованиями, начаты исследования, направленные на усовершенствование старых и разработку новых теоретических и полуэмпирических моделей изотерм ПН многокомпонентных систем.

В последние десятилетия в лабораториях Кабардино-Балкарского Государственного Университета им. Бербекова под руководством профессора Б.Б. Алчагирова проводятся экспериментальные исследования

поверхностного натяжения и плотности двойных и тройных расплавов щелочных металлов [157 – 160]. Полученные результаты имеют большое научное и практическое значение, так как впервые экспериментально установлены закономерности изменения ПН и плотности тройных расплавов щелочных металлов от состава и температуры. Не останавливаясь подробно на полученных результатах, которые подробно обсуждаются в работах [157 – 160], отметим, что рельефы изотермических поверхностей ПН и молярных объемов всех изученных расплавов гладкие, без каких-то особенностей, и эти данные подтверждают вывод о возможности предсказания ПН и молярных объемов многокомпонентных систем по изотермам ПН боковых двойных систем.

4.1.1 Системы на основе расплавов индий-олово

Как будет показано ниже, большое количество экспериментальных исследований поверхностных свойств многокомпонентных систем, выполненных в последние десятилетия, посвящено изучению ПН и плотности тройных и четверных систем на основе расплавов индий - олово. Обусловлено это разработкой на основе этих сплавов бессвинцовых легкоплавких припоев. С другой стороны, теоретический интерес представляет выявление закономерностей влияния третьего и четвертого компонентов на особенности (минимумы) изотерм ПН двойной системы индий - олово.

Впервые температурные зависимости ПН и плотности расплавов Ga – In - Sn были изучены авторами [161]. При этом в области средних составов ими получены существенные (значительно превосходящие погрешности измерения) отрицательные отклонения молярных объёмов от аддитивных

величин. На основе этих результатов в работе сделан вывод об усилении в тройных расплавах взаимодействия между разноименными атомами. Однако авторами измерены температурные зависимости плотности и ПН всего 13 сплавов. Этих данных недостаточно для установления концентрационной зависимости ПН и молярных объемов в тройной системе. С другой стороны, вывод авторов не согласовывается с экспериментальными данными по энтальпии смешения этих расплавов, согласно которым значения энтальпии смешения в тройных и в двойных расплавах имеют положительные отклонения от аддитивных величин.

Исходя из этого ПН и плотность этих расплавов повторно изучены в нашей лаборатории [149]. В опытах были использованы особо чистые металлы (In - 00; Sn марки ОВЧ - 000; Ga - 000). Измерения проведены в вакууме 10^{-6} мм. рт. ст. Поверхностное натяжение и плотность изучены по методике, описанной в главе II. Погрешности измерения ПН и плотности составляют 0,2% и 0,8%, соответственно.

Для определения зависимости исследуемых свойств от состава экспериментально изучены ПН и плотность 60 расплавов различных концентраций.

Из рисунка 4.1 видно, что изотермы ПН по лучевым сечениям треугольника составов ($X_{\text{In}} : X_{\text{Sn}} = 1 : 1$) характеризуются гладкими кривыми без экстремумов. Однако на изотермах ПН наблюдаются точки перегиба при 0,6 молярных долей галлия. Изотермы ПН при разных температурах пересекаются при 0,6 и 0,98 молярных долей галлия. Обнаружено, что при этих концентрациях галлия ПН в изученном интервале температур не зависит от температуры, т.е. обнаружено явление температурной буферности ПН.

Температурная зависимость ПН расплавов индий – олово - галлий имеет нелинейный характер. Аналогичная зависимость ПН от температуры обнаружена и в двойных расплавах индий - галлий и олово - галлий.

На изотермических поверхностях ПН, построенных по экспериментальным данным, обнаружена «впадина», которая проявляется в

виде минимума на изотермах ПН двойной системы индий - олово. Эта «впадина» сохраняется на изотермической поверхности ПН вплоть до 0,4 молярных долей галлия.

Молярные объемы всех исследованных расплавов (рис. 4.1) совпадают с аддитивными значениями. Аддитивные изотермы молярных объемов получены и по другим разрезам треугольника составов. Этот результат находится в хорошем согласии с изотермами молярных объемов в системах индий-галлий и олово-галлий.

Таким образом, полученные результаты убедительно показали ошибочность данных, полученных авторами [161]. Значения молярных объемов совпадают с аддитивными величинами. Изотермы ПН по лучевым разрезам $X_{In} : X_{Sn} = \text{const}$ гладкие без особых точек.

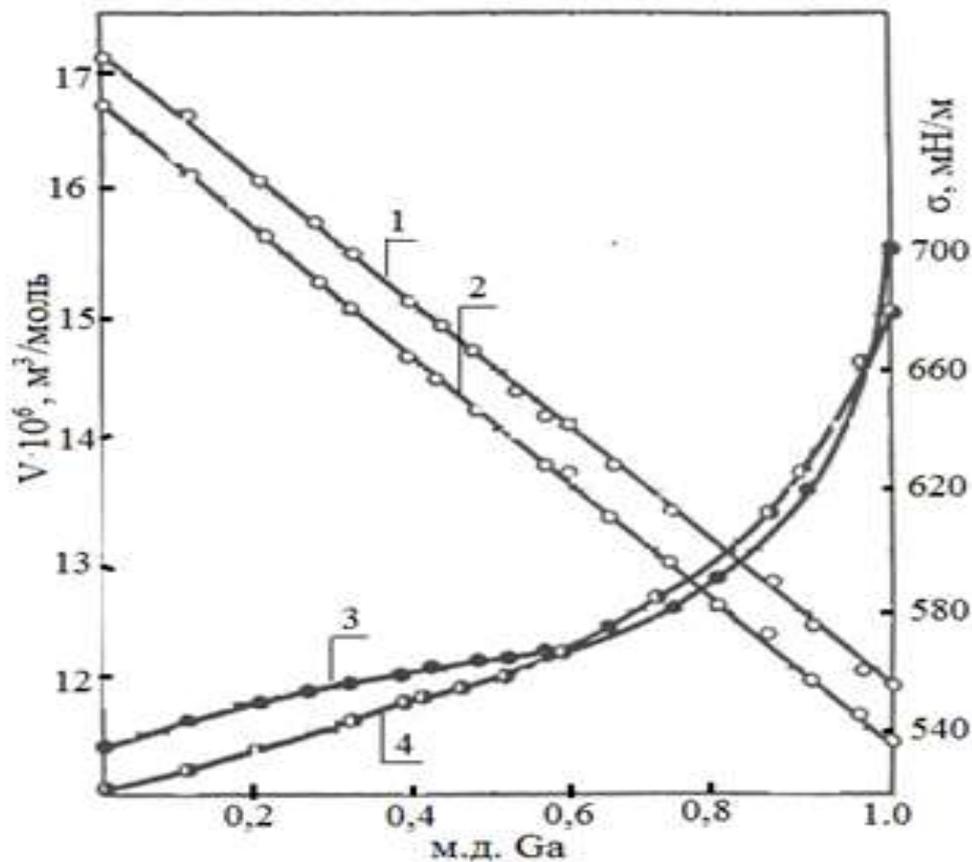


Рисунок 4.1 – Зависимость ПН и молярных объемов расплавов индий-олово-галлий от молярных долей галлия (In : Sn=1 : 1): 1 – 773 К ; 2 – 473 К; 3 – 523 К ; 4 – 773 К

Теплофизические свойства, в их числе ПН и плотность эвтектического сплава индий – олово - галлий, изучены авторами [162]. Измерения ПН и плотности проводились от температуры плавления до 700 К. Согласно полученным данным, температурные зависимости ПН и плотности эвтектического сплава линейная, что не согласуется, как указывают и сами авторы, с экспериментальными данными, полученными авторами [149, 161]. Результаты теоретических расчетов концентрационной зависимости ПН тройных расплавов индий – олово - галлий представлены в работе [163]. Расчеты были проведены на основе существующих полуэмпирических методов. Показано, что полуэмпирические методы прогноза качественно передают концентрационную зависимость ПН исследуемой системы. При этом теоретические значения, полученные методом Тупа, совпадают с экспериментальными данными [149].

Поверхностное натяжение и плотность расплавов индий - олово и индий – олово - медь методом большой капли изучены авторами [13]. Показано, что экспериментальные данные по ПН двойной системы индий - олово, полученные разными авторами, отличаются друг от друга. В изученном интервале составов увеличение содержания меди приводит к линейному увеличению плотности и ПН расплавов. Изотермы ПН по разрезам с постоянным содержанием меди (0,1 мол. долей) в пределах погрешности эксперимента передаются прямыми линиями, т.е. на этих изотермах отсутствуют минимумы. На наш взгляд, погрешности измерения ПН, превышающие глубину минимума, не позволили авторам обнаружить минимум на изотермах ПН двойной системы индий - олово и разрезом с постоянным содержанием меди. Вместе с тем полученные результаты свидетельствуют о том, что значения ПН этих расплавов можно предсказать по свойствам боковых двойных систем.

Поверхностное натяжение и плотность расплавов индий – олово - серебро исследованы авторами [106]. Измерения ПН проведены методом максимального давления в газовом пузырьке, а плотности dilatометром.

Авторами были измерены политермы ПН и плотности (от 160 до 930⁰ С) тройных расплавов, составы которых лежат на разрезе треугольника составов (Sn - 3,8 ат.%Ag)_{эвт} + индий (0,05 и 0,1 мол. долей). В изученном интервале концентрации ПН и плотность линейно зависят от содержания индия в расплавах. На изотермах плотности и ПН двойной системы индий - олово обнаружены небольшие (незначительно превосходящие погрешности измерения ПН) экстремумы (минимумы и максимумы). Температурная зависимость ПН чистого индия и всех исследованных расплавов линейная. К сожалению, авторами проведены измерения ПН в узком интервале составов, что затрудняет сравнение полученных результатов с данными по ПН боковых двойных систем. Однако авторами отмечено, что результаты расчетов по уравнению Батлера в пределах погрешности эксперимента совпадают с экспериментальными данными, что является подтверждением вывода об отсутствии экстремумов на изотермической поверхности ПН, не предсказуемых изотермами ПН боковых двойных систем.

Зависимость ПН и плотности расплавов индий – олово - цинк от состава и температуры изучена авторами [164]. Измерения проводились в интервале от 500 до 1150 К. Поверхностное натяжение измерено методом максимального давления в газовом пузырьке, а плотность dilatометром. Погрешности измерения авторами не указываются. Для определения концентрационной зависимости ПН и плотности выбраны сплавы, составы которых лежат на лучевых сечениях треугольника составов с постоянным соотношением $X_{In} : X_{Sn} = 24 : 1, 3 : 1, 1 : 1, 1 : 3$. Содержание цинка в расплавах составляло 5, 10, 14, 20, 35, 50 и 75 ат.%. В общей сложности авторами исследованы свойства 28 расплавов различных концентраций, что позволило выявить особенности изменения ПН и плотности с температурой и составом тройной системы. Политермы ПН и плотности изученных расплавов линейные. Значения молярных объёмов тройных расплавов совпадают с аддитивными величинами. Изотермы ПН по лучевым сечениям треугольника составов гладкие без экстремумов. Они по форме близки к

изотермам ПН в боковых двойных системах индий-цинк и олово-цинк. Общей особенностью изотерм ПН боковых двойных систем и разрезов тройных расплавов является наличие точки перегиба в интервале 0,4 до 0,6 молярных долей цинка.

4.1.2 Системы на основе серебра

Из обзора литературных данных видно, что большое внимание экспериментаторы уделяют экспериментальному изучению ПН и плотности двойных, тройных и даже четверных систем на основе серебра.

Авторами [165] в широкой области составов была экспериментально исследована концентрационная зависимость ПН и плотности расплавов как двойной системы Bi - Sn, так и тройной системы Sn - Bi - Ag при изменении состава по разрезу $X_{Ag} : X_{Sn} = 1 : 24$. На практике такой способ изменения состава осуществлялся добавлением висмута (0,03; 0,06; 0,09; 0,12 мол. долей) к эвтектическому сплаву (3,8 ат. % Ag - 96,2 ат. % Sn).

Полученные данные показали, что политермы плотности и ПН в интервале температур (500 - 1150 К) линейные. Гладкими кривыми характеризуются изотермы ПН двойной системы олово - висмут. Следует отметить, что авторами изучена концентрационная зависимость ПН в узком интервале концентрации висмута (от 0 до 0,12 ат.% висмута), что не позволяет делать обобщающие выводы относительно концентрационной зависимости ПН в этой системе.

Плотность, ПН расплавов Ag - Sb - Sn и смачивание этими расплавами поверхностей меди и никеля экспериментально изучены авторами [166] методом большой капли. Измерения проводились от температуры ликвидус до 1100 К. Температурные зависимости ПН и плотности линейные. Значения ПН расплавов, вычисленные по методу Батлера, имеют небольшие отклонения от экспериментальных данных.

Поверхностное натяжение расплавов алюминий – медь - серебро различных составов было измерено авторами [167] бесконтактным способом с помощью электромагнитной левитации. К сожалению, авторами не указаны погрешности измерения ПН. Неизвестно также, откуда брались значения плотностей. Температурная зависимость ПН всех изученных расплавов линейная. Результаты расчетов ПН по методу Батлера показали, что в большой области составов экспериментальные данные описываются уравнением Батлера для идеальных растворов. Однако в области, прилегающей к двойной системе Al-Cu, обнаружены существенные отклонения изотерм ПН от идеальных. Эти результаты согласуются с экспериментальными данными по ПН боковых двойных систем, что дает основание предполагать, что зависимость ПН от состава тройного расплава можно пересказать по изотермам ПН боковых двойных систем. Об этом свидетельствует и то, что уравнение Батлера качественно описывает изотермы ПН этой системы.

Методом большой капли в широком интервале температур авторами [168] изучена зависимость ПН и плотности тройных расплавов Sn – Ag - Cu, составы которых лежат на сечениях с $X_{Ag} : X_{Cu} = 1 : 1; 7 : 3$. Температурная зависимость плотности линейная. Политермы ПН некоторых расплавов имеют нелинейный характер. Экспериментальные данные качественно описываются уравнением Батлера. Изотермы ПН по лучевым сечениям по форме близки к изотермам боковых двойных систем.

Авторами [169] экспериментально изучены температурные и концентрационные зависимости ПН и плотности расплавов галлий – цинк - олово. Измерения проводились при изменении состав расплава по секущим разрезам с постоянным соотношением молярных долей олова и цинка $X_{Sn} : X_{Zn} = 3 : 1; 1 : 1; 1 : 3$. Такой способ изменения состава осуществляется добавлением галлия к двойному сплаву соответствующего состава.

Согласно полученным экспериментальным данным, температурные зависимости плотности и ПН всех изученных расплавов линейные.

Концентрационная зависимость ПН в боковых двойных системах олово-галлий, цинк-галлий и по лучевым сечениям треугольника составов представляют собой гладкие кривые, вогнутые к оси составов. При этом по мере увеличения доли цинка в разрезе изотермы ПН по лучевым сечениям постепенно переходят от изотерм ПН двойной системы олово - галлий к изотермам ПН в системе цинк - галлий. Полученные результаты подтверждают вывод о том, что изотермическая поверхность ПН тройной системы определяется изотермами ПН боковых двойных систем.

В работе [170] дается краткий обзор и сравнительный анализ основных методов измерения ПН жидкостей. Подробно рассматриваются полуэмпирические методы прогноза ПН многокомпонентных систем по ПН боковых двойных систем, а также теоретическое уравнение Батлера. Авторами проведены расчёты изотерм ПН тройной системы Ag – Au - Cu по сечениям $X_{Ag} : X_{Au} = 1 : 3; 1 : 1; 3 : 1; 2 : 5; 5 : 2$. Показано, что теоретические значения находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными. При этом результаты, наиболее близкие к экспериментальным данным, получены методом Туца. Изотермическая поверхность ПН этой системы характеризуется особенностью («впадиной»), которая распространяется вдоль стороны треугольника составов Ag - Au.

Результаты теоретических расчетов политерм и изотерм физико-химических свойств (ПН, плотности и вязкости) тройных расплавов олово – серебро - медь представлены в работах [171]. Для теоретических расчетов были использованы как полуэмпирические методы прогноза (Колера, Муджиану, Туца, Хиллярда), так и теоретические уравнения изотерм ПН Гуттенгейма. Полученные результаты качественно совпадают с экспериментальными данными, полученными в работе [168]. При прогнозировании изотерм ПН наиболее близкие к экспериментальным данным результаты дали модели Муджиану и Туца, а для прогнозирования концентрационной зависимости плотности оптимальной оказалась модель Колера.

Поверхностное натяжение и плотность тройных расплавов олово – серебро - сурьма и четырехкомпонентной системы олово – серебро – медь - сурьма экспериментально изучены авторами [172, 173]. Температурная зависимость плотности определена dilatометрическим методом, а поверхностное натяжение измерено методом максимального давления в газовом пузырьке. К сожалению, погрешности измерения ПН и плотности авторами не указана. В работе экспериментально изучена зависимость ПН от содержания сурьмы при изменении состава по сечению тетраэдра составов $(\text{Sn}_{3,3} - \text{Ag}_{0,76} - \text{Cu}) - \text{Sb}$. Такое изменение состава можно осуществить, добавляя висмут к тройному сплаву $(\text{Sn}_{3,3} - \text{Ag}_{0,76} - \text{Cu})$. При таком способе изменения состава разрез многокомпонентной системы можно уподобить квазибинарной системе, и, как показано в работе [14], при этом значительно облегчаются расчеты свойств поверхностного слоя по концентрационной зависимости ПН. Согласно данным, представленным в работе [173], изотермы ПН двойной системы олово - сурьма, разрезов тройной системы (серебро – олово эвтектический сплав) +сурьма и четырехкомпонентной системы $(\text{Sn}_{3,3} - \text{Ag}_{0,76} - \text{Cu}) - \text{Sb}$ по форме близки друг к другу. Кривые изотерм ПН, представленные авторами на основании результатов аппроксимации экспериментальных данных полиномами, содержат точки перегиба, которые укладываются в доверительный интервал измерения ПН.

Физико-химические свойства границ раздела фаз (поверхностное натяжение, плотность, угол смачивания, межфазное натяжение и т.д.) четырех и пятикомпонентной системы олово – серебро – медь - висмут с добавками сурьмы, используемых в качестве припоев, изучены автором [174]. Авторами выявлены закономерности изменения указанных свойств с составом и температурой, определены основные факторы, оказывающие влияние на угол смачивания этими расплавами твердых поверхностей меди.

Тройная система золото - висмут - олово является одной из немногих систем, температурная и концентрационная зависимости ПН и плотность которой изучены с достаточной точностью в широком интервале температур

и во всей области составов [175]. Экспериментальные исследования проводились методом большой капли для двух сечений с постоянным отношением молярных долей золота и висмута. При этом содержание олова менялось от 0 до 100 ат.%. Температурная зависимость ПН и плотности всех изученных расплавов линейные с отрицательным температурным коэффициентом. Изотермы ПН боковых двойных систем золото-олово и висмут-олово передаются гладкими кривыми, вогнутыми к оси составов. Гладкими кривыми без экстремумов характеризуются и изотермы ПН по лучевым сечениям концентрационного треугольника. Авторами, используя данные по термодинамическим активностям, проведены расчеты изотерм ПН по уравнению Батлера. Теоретические данные в пределах погрешности эксперимента совпадают с экспериментальными данными.

В последние годы на фоне интенсивных исследований свойств легкоплавких металлов и сплавов заметно уменьшилось количество работ, посвященных экспериментальному исследованию поверхностных свойств тугоплавких металлов и сплавов. Обусловлено такое положение, по-видимому, большими трудностями, которые возникают при изучении свойств материалов при высоких температурах. Поэтому в последние годы активно разрабатываются методы расчета физико-химических свойств многокомпонентных систем, на основе имеющихся экспериментальных данных. Так, авторами [176] проведены расчеты теплофизических свойств расплавов Ni – Al – Ti (ПН, плотность, вязкость) на основе термодинамических данных. Для прогноза концентрационной зависимости исследуемых свойств были использованы различные модели. Из-за отсутствия экспериментальных данных оценка достоверности полученных результатов затруднена.

Экспериментальным исследованиям ПН и плотности расплавов Cu – Fe – Sb посвящена работа [177]. Методом большой капли авторами изучены ПН и плотности расплавов Cu – Fe – Sb различных составов в интервале от 1373 до 1573 К. Политермы ПН и плотности изученных расплавов линейные с

отрицательным температурным коэффициентом. Составы экспериментально изученных расплавов лежали на лучевых сечениях концентрационного треугольника, заданных условиями $X_{Cu} : X_{Sb} = 30 : 8$.

Небольшие добавки железа (0,02 – 0,06 молярных долей) к двухкомпонентному расплаву практически (в пределах погрешности измерения) не оказывают влияние на значение ПН. Однако сурьма является поверхностно активным компонентом в исследуемых расплавах. Увеличение содержания в расплавах сурьмы приводит к существенному уменьшению ПН. Концентрационная зависимость ПН в этих расплавах была вычислена по уравнению Шишковского. Показано, что теоретические кривые качественно совпадают с экспериментальными изотермами ПН. Состав поверхностного слоя расплавов, обогащенных сурьмой, авторами определялся по данным о свойствах боковых двойных систем. К сожалению, из-за ограниченности области составов, изученных экспериментально, невозможно обобщить полученные данные.

Авторами [178] проведены исследования ПН и плотности жидких бинарных расплавов (Bi_{43}, Sn_{57}), ($Bi_{27,5}, Sn_{72,5}$) и (Bi_{60}, Sn_{40}), а также тройного эвтектического расплава висмут – свинец - олово ($Bi_{46}, Pb_{29}, Sn_{25}$ ат.%) методом большой капли в интервале температур 380 – 750 К. Показано, что температурная зависимость ПН и плотности всех изученных сплавов линейная. Констатируется, что полученные экспериментальные данные по свойствам бинарных расплавов в пределах погрешности измерения совпадают с литературными данными. По экспериментальным данным о свойствах бинарных систем проведены расчеты концентрационной зависимости ПН тройной системы по имеющимся полуэмпирическим методам (Колера, Туца, Чжоу), а также по теоретическому уравнению изотерм ПН Батлера. Показано, что уравнение Батлера качественно описывает зависимость ПН тройной системы от состава. Среди полуэмпирических методов наиболее точно концентрационную зависимость ПН передает модель Чжоу.

Методом бесконтактной электромагнитной левитации авторами [179] измерены зависимости ПН и плотности от состава и температуры тройной системы Cu – Co - Fe. Составы изученных расплавов располагались на лучевом сечении $X_{Co} : X_{Fe}=1 : 1$. Авторами экспериментально обнаружено, что замена в сплаве атомов кобальта на атомы железа не оказывает заметного влияния на значение ПН этого расплава. Обобщая этот результат, авторы [179] сделали вывод о том, что изотермы ПН по лучевым разрезам тройных систем Co – Fe - Cu (с постоянным отношением молярных долей кобальта и железа) совпадают с изотермами ПН двойных систем Co - Cu и Fe - Cu. Расчеты по уравнению Батлера и по полуэмпирическим методам показали хорошее совпадение вычисленных значений с экспериментальными.

Сравнительный анализ и апробация полуэмпирических уравнений изотерм ПН проведены авторами [180]. Расчеты концентрационной зависимости ПН расплавов тройной системы Ni – Cu - Fe, проводились как по выражению Батлера, так и по полуэмпирическим методам прогноза ПН тройных расплавов по свойствам боковых двойных систем. Полученные результаты были сопоставлены с экспериментальными данными. Теплофизические свойства, в их числе и ПН, этих расплавов экспериментально измерены авторами [181, 182]

Экспериментальные измерения ПН проводились для расплавов, составы которых лежат на лучевом разрезе $X_{Fe} : X_{Ni}=2 : 3$ и по сечению с постоянным содержанием меди ($X_{Cu} = 0,2$ мол. долей). Из представленных в работе графиков видно, что ни одно из указанных уравнений даже качественно не описывает концентрационную зависимость ПН этой системы. Вместе с тем, результаты определения среднеквадратичного отклонения теоретических значений от экспериментальных показали, что ближе других к экспериментальным данным расположены изотермы ПН, полученные по уравнению Батлера.

В работе [183] указано на наличие базы данных SURDAT, где представлены значения ПН и плотности бинарных и многокомпонентных

расплавов, используемых в качестве бессвинцовых припоев. В этой же работе приводятся экспериментальные данные по ПН и плотности четырехкомпонентной системы Sn – Ag – Cu – Sb. Показано, что расчеты ПН по модели Батлера для всех сплавов рассматриваемой системы дают завышенные результаты. При этом результаты теоретических расчетов по полуэмпирическим методам прогноза по данным о ПН боковых двойных и составляющих тройных систем существенно ближе к экспериментальным.

Подводя итог вышеизложенному, можно констатировать, что последние десятилетия характеризуются заметным ростом числа работ, посвященных исследованию зависимости ПН и плотности многокомпонентных (трех, четырех, и пятикомпонентных) расплавов от температуры и состава. Для повышения точности и достоверности получаемых экспериментальных данных совершенствуются имеющиеся и разрабатываются новые методы измерения указанных свойств.

В результате кропотливой работы к настоящему времени накоплен большой объем экспериментальных данных по ПН и плотности многокомпонентных расплавов. Следует отметить, что наряду с трудоемкими экспериментальными измерениями, предпринимаются попытки теоретического анализа и обобщения полученных результатов. Практически для всех экспериментально изученных многокомпонентных расплавов проведены расчеты ПН и молярных объемов по теоретическим и полуэмпирическим уравнениям. Полученные результаты сопоставлены с экспериментальными данными и на этой основе сделаны соответствующие выводы. Особое внимание при расчетах ПН уделяют полуэмпирическим методам прогноза ПН и молярных объемов многокомпонентных систем по свойствам боковых двойных расплавов. Для теоретических расчетов практически все исследователи пользуются только выражением Батлера. Существуют и другие уравнения изотерм ПН многокомпонентных систем, которые по строгости и точности предсказания изотерм ПН не уступают выражению Батлера. Однако, как видно из анализа литературных

источников, по этим уравнениям не проводятся расчеты концентрационной зависимости ПН, что ограничивает возможности сравнительного анализа и обобщения полученных результатов.

До настоящего времени нет однозначности и в оценке преимуществ или недостатков полуэмпирических методов прогноза, о чем свидетельствуют результаты расчетов ПН расплавов Ni – Cu - Fe. В этой системе ни один из существующих методов прогноза даже качественно не описали зависимость ПН от состава [180].

К сожалению, имеющиеся уравнения изотерм ПН, в их числе и выражение Батлера, не являются универсальными. Эти уравнения качественно передают зависимость ПН от состава, если на этой зависимости отсутствуют экстремумы. Сложные изотермы ПН с экстремумами теоретические уравнения, в отличие от полуэмпирических выражений, не описывают. Поэтому для практических расчетов более подходящими являются полуэмпирические методы прогноза.

Таким образом, проведенный выше анализ имеющихся экспериментальных данных свидетельствует о том, что особенности изотерм ПН двойных боковых сплавов обуславливают экстремумы на изотермах ПН многокомпонентных сплавов. При этом присутствие в расплавах третьего или четвертого компонентов приводит (в зависимости от их количеств) к некоторому сглаживанию особенностей на изотермах ПН двойной системы.

Как видно из проведенного обзора, к выводу о том, что по данным о физико-химических свойствах боковых двойных систем можно прогнозировать зависимость избыточных термодинамических величин от состава многокомпонентных расплавов, пришли многие исследователи. На основе этого вывода были предложены теоретические и полуэмпирические уравнения для описания концентрационной зависимости избыточных термодинамических величин многокомпонентных расплавов.

4.2. Поверхностное натяжение и плотность расплавов индий – олово - свинец - висмут

Экспериментальное изучение ПН и плотности металлов и сплавов – задача чрезвычайно сложная и трудоемкая. В особенности это относится к изучению свойств многокомпонентных расплавов, так как при этом многократно увеличивается объем экспериментальных измерений, необходимых для выявления закономерностей изменения ПН и молярных объемов от состава многокомпонентной системы. Поэтому перед экспериментаторами весьма остро стоят проблемы повышения производительности экспериментальных исследований и разработки методов, которые позволяют сократить число измерений, необходимых для установления функциональной зависимости ПН от температуры и состава. В направлении повышения производительности экспериментальных измерений при сохранении достигнутой точности, благодаря разработке комбинированных приборов [14, 65, 66], достигнуты определенные успехи. Однако и при использовании этих приборов нелегкой и весьма трудоемкой остается задача экспериментального определения зависимости поверхностного натяжения от состава многокомпонентной системы, так как трудоемкость и объем экспериментальных исследований с увеличением числа компонентов возрастают многократно.

Существует и второй путь решения этой проблемы, который в некоторых случаях может оказаться более перспективным. Действительно, к значительному сокращению объема и трудоемкости экспериментальных исследований приводит корректное использование при изучении свойств многокомпонентных систем методов математического планирования эксперимента [145, 156, 184 - 186].

При исследовании ПН расплавов индий-олово-свинец-висмут нами использован метод планирования эксперимента. Остановимся кратко на методических особенностях использования этих методов для

экспериментального изучения зависимости поверхностного натяжения тройных и четверных систем от состава.

Для описания изотерм поверхностного натяжения четырехкомпонентной системы, включая составляющие её трехкомпонентные расплавы, нами использован метод симплексных решеток [156, 184]. В этом методе строится модель, которая функционально связывает поверхностное натяжение с составом, а при необходимости и с температурой. Состав многокомпонентного расплава представляется в виде правильного симплекса с n -вершинами, где число вершин равняется числу компонентов.

Для определения концентрационной зависимости физико-химического свойства (в нашем случае поверхностного натяжения) вводится каноническая форма полинома, для вычисления коэффициентов которого необходимы значения поверхностного натяжения расплавов строго определенных составов. Автором [156] для этих целей использованы планы, обеспечивающие равномерный разброс точек (значений поверхностного натяжения) по симплексу. Коэффициенты уравнения находят из системы уравнений по экспериментальным данным о ПН и молярным долям компонентов.

Модели различных порядков, а также выражения для вычисления значений коэффициентов полинома подробно рассмотрены и проанализированы автором [184]. Поэтому ограничимся замечанием о том, что для повышения надежности и точности предсказания функцией отклика реальной зависимости ПН от состава многокомпонентной системы её (функцию отклика) необходимо проверить на адекватность. Для этих целей необходимы данные по значениям поверхностного натяжения сплавов, не использованных для определения коэффициентов полинома. Для этих целей желательно измерить поверхностное натяжение сплавов, составы которых лежат в областях составов, в которых наиболее вероятны максимальные отклонения предсказанных значений поверхностного натяжения от реальных.

Впервые при изучении поверхностного натяжения многокомпонентных систем симплекс решеточные планы использованы автором [156], что позволило при существенно меньшем количестве экспериментальных точек сделать важные выводы относительно изотерм ПН изученных тройных и четверных систем. При этом на основе анализа полученных результатов автором [156] сделан вывод о том, что оптимальной моделью для описания зависимости ПН от состава многокомпонентной системы является модель, которая с заданной точностью передает зависимость ПН от состава соответствующих двойных систем. Этот вывод значительно облегчает решение проблемы выбора модели для описания зависимости ПН от состава многокомпонентной системы.

Необходимо также отметить, что это заключение непосредственно вытекает из сделанного выше вывода о том, что зависимость ПН многокомпонентных систем от состава можно прогнозировать по изотермам этих свойств в граничных двойных системах.

Этот вывод имеет большое практическое значение, так как облегчает решение проблемы выбора оптимальной модели для описания зависимости ПН многокомпонентных расплавов от состава [187 – 189].

Концентрационная зависимость ПН и плотности четырехкомпонентных металлических систем в широкой области концентрации, если не считать проведенные в нашей лаборатории исследования ПН расплавов четверных систем индий – свинец – висмут – галлий и индий – олово – свинец – висмут, практически не изучена. Вместе с тем, отмечается широкое применение на практике многокомпонентных сплавов легкоплавких металлов, что обуславливает актуальность этих исследований.

Индий, олово, свинец, висмут и их сплавы (тройные и четверные) нашли применение в различных областях современной техники [190]. Эти сплавы могут быть использованы и в качестве теплоносителей в атомных

реакторах. Поэтому экспериментальное исследование плотности и ПН этих расплавов имеет научное и практическое значение.

Нами экспериментально исследованы концентрационные зависимости поверхностного натяжения и плотности четырехкомпонентной системы индий – олово – свинец - висмут [191].

Измерения поверхностного натяжения и плотности проведены в комбинированном приборе, в котором предусмотрена возможность приготовления сплавов различных концентраций и измерение температурной зависимости указанных свойств этих расплавов в одинаковых термовакuumных условиях. Использование этого прибора позволило значительно сократить расход дорогостоящих металлов и трудоемкость экспериментальных исследований.

При этом экспериментально исследована зависимость ПН и плотности от температуры 17 расплавов In – Sn – Pb - Bi различных концентраций. Результаты представлены в таблице 4.1. На практике такой способ изменения состава легко реализовать добавлением чистого висмута к трехкомпонентному сплаву индий – олово - свинец и наоборот. Отметим, что составы этих расплавов лежат на секущем разрезе треугольника составов с постоянным отношением молярных долей индия, олова и свинца ($X_{In} : X_{Sn} : X_{Pb} = 1 : 1 : 1$). Такой способ изменения состава многокомпонентного расплава имеет целый ряд преимуществ перед остальными, так как при этом способе изменения состава разрез можно уподобить квазибинарной системе, и, как показано в работе [14], при этом значительно облегчаются выражения для расчета термодинамических параметров поверхностного слоя многокомпонентной системы. С другой стороны, для определения коэффициентов полинома четвертой степени, необходимы данные по значению ПН расплава, состав которого удовлетворяет условию $X_{In} = X_{Sn} = X_{Pb} = X_{Bi}$. Состав этого расплава лежит на лучевом сечении ($X_{In} : X_{Sn} : X_{Pb} = 1 : 1 : 1$). И, наконец, значения поверхностного натяжения остальных экспериментально изученных расплавов можно использовать для проверки

на адекватность полученного полинома. Для определения зависимости поверхностного натяжения системы индий – олово – свинец - висмут от состава, как будет показано ниже, оптимальной оказалась модель (степень полинома) третьего порядка, что значительно облегчило проведение экспериментальных исследований и трактовку полученных результатов.

Таким образом, исследование зависимости плотности и поверхностного натяжения четырехкомпонентных расплавов от концентрации при изменении молярных долей одного из компонентов по лучевым сечениям концентрационного тетраэдра имеет целый ряд преимуществ. К главным из этих преимуществ относится то, что экспериментальные результаты, полученные при этом, достаточны для определения значений коэффициентов полиномов третьего и четвертого порядка и проверки этих полиномов на адекватность, т.е. для экспериментального определения функциональной зависимости ПН и плотности от состава четырехкомпонентной системы во всей области составов.

Измерения проводились в описанном выше комбинированном приборе [87], в котором предусмотрена возможность приготовления в вакууме расплавов, составы которых лежат на секущем (лучевом) разрезе тетраэдра составов. ПН в этом приборе измеряется по гравитационной методике П.П. Пугачевича. Для измерения плотности использован усовершенствованный ареометр.

Выбор в качестве объекта исследования жидких сплавов системы In – Sn – Pb - Bi обусловлен как широким применением этих сплавов в качестве припоев, так и тем, что на изотермах ПН боковой двойной системы индий - олово был экспериментально обнаружен минимум. Научный интерес представлял вопрос о степени и закономерностях влияния третьего и четвертого компонентов на указанный минимум. В нашей лаборатории на основе полученных экспериментальных данных по ПН тройных систем индий – олово - свинец, индий – олово - висмут и индий – олово - галлий

были выявлены особенности влияния третьего компонента на особенности (в изучаемых системах минимум) изотерм ПН боковой системы индий - олово [14]. В качестве 3-го компонента фигурировали как поверхностно активные – свинец, висмут, так и инактивный галлий, что позволило сделать обобщающие выводы относительно влияния различных добавок (поверхностно активных и инактивных) на особенности изотерм ПН двойной системы. Было установлено, что минимум на изотермах ПН наблюдается и при изменении состава по разрезам параллельным стороне концентрационного треугольника In:Sn. Однако с увеличением в расплаве содержания третьего компонента глубина минимума уменьшается и при определенном его содержании исчезает.

Экспериментально было установлено, что интенсивность этого процесса (исчезновение минимума на изотермах ПН разрезов с постоянным содержанием третьего компонента) определяется молярными долями третьего компонента не в объеме, а в поверхностном слое. Во всех исследованных трехкомпонентных расплавах минимум на изотермах ПН исчезает примерно при 0,4 молярных долей третьего компонента в поверхностном слое. При этом содержание компонента в объемной фазе было различным.

Следует отметить, что особенности влияния третьего и четвертого и тем более совместного влияния третьего и четвертого компонентов на изотермы ПН граничной двойной системы исследованы недостаточно, хотя результаты таких исследований могли бы лечь в основу разработки новых теоретических уравнений изотерм ПН многокомпонентных систем. Исходя из этого нами с частичным использованием математического планирования эксперимента проведены экспериментальные исследования ПН четырехкомпонентной системы индий – олово – свинец - висмут [146, 192, 193]. При этом для определения концентрационной зависимости ПН четырехкомпонентной системы во всей области составов мы использовали экспериментальные данные по ПН боковых двойных и составляющих

тройных систем, полученные нами одним и тем же прибором, что значительно повышает точность и надежность конечных результатов.

Как подчеркнуто выше, методы планирования эксперимента при изучении ПН многокомпонентных систем впервые были использованы в нашей лаборатории [156]. На основе проведенных исследований в работе [156] предложен новый метод определения оптимальной модели для описания концентрационной зависимости ПН многокомпонентной системы. Согласно сделанному в этой работе выводу, оптимальным является полином, который с необходимой точностью (в пределах погрешности измерения ПН) описывает зависимость ПН от состава в боковых двойных и составляющих тройных системах.

Исходя из этого для описания функциональной зависимости ПН от состава в исследуемой четверной системе нами использован полином третьей степени. При выборе этого полинома для описания концентрационной зависимости ПН четырехкомпонентной системы мы исходили из того, что этот полином с достаточной точностью описывает зависимость ПН от состава в граничных двойных и составляющих тройных расплавах (In – Sn – Pb [194], Sn – Pb – Bi [150], In – Sn – Bi [195]; In – Pb – Bi [86]).

Полином четвертой степени для n -компонентной системы записывается в следующем виде:

$$y = \sum_{i \leq 1 \leq n}^g \beta_i x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq n} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i \leq 1 \leq n} \sigma_{ij} x_i x_j (x_i - x_j) + \sum_{1 \leq i < j < k < n} B_{ijk} x_i x_j x_k,$$

откуда для четырехкомпонентной системы имеем:

$$\begin{aligned} y = & \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_4 x_4 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{14} x_1 x_4 + \beta_{23} x_2 x_3 + \\ & + \beta_{24} x_2 x_4 + \beta_{34} x_3 x_4 + \sigma_{12} x_1 x_2 + \sigma_{13} x_1 x_3 + \sigma_{14} x_1 x_4 + \sigma_{23} x_2 x_3 + \sigma_{24} x_2 x_4 + \\ & + \sigma_{34} x_3 x_4 + \sigma_{12} x_1 x_2 (x_1 - x_2) + \sigma_{13} x_1 x_3 (x_1 - x_3) + \sigma_{14} x_1 x_4 (x_1 - x_4) + \\ & + \sigma_{24} x_2 x_4 (x_2 - x_4) + \sigma_{34} x_3 x_4 (x_3 - x_4) + \beta_{1234} x_1 x_2 x_3 x_4. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Полином четвертой степени (4.4) часто используется для описания сложных зависимостей физико-химических свойств от состава многокомпонентных систем. Этот полином был использован при

экспериментальном изучении зависимости поверхностного натяжения четырехкомпонентной системы индий – свинец – висмут - галлий от состава [156]. Изотермические поверхности ПН этой системы имеют сложный характер, который обусловлен экстремумами (минимум, максимум) на изотермах поверхностного натяжения боковых двойных систем висмут-галлий и свинец-галлий. Несмотря на это, предложенная модель с достаточной точностью передает особенности концентрационной зависимости ПН от состава четырёхкомпонентной системы.

Четырехкомпонентная система индий – олово – свинец - висмут характеризуется гладкими изотермами поверхностного натяжения в боковых двойных системах. Только в системе индий-олово на изотермах ПН обнаружен пологий минимум. Проведенные исследования показали, что изотермы ПН граничных двойных систем и изотермические поверхности ПН составляющих тройных расплавов в пределах погрешности эксперимента описываются полиномом третьей степени. Поэтому для описания концентрационной зависимости поверхностного натяжения исследуемой четырехкомпонентной системы нами использован полином третьей степени, который записывается следующим образом:

$$\begin{aligned} \sigma = & \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_4 x_4 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \\ & + \beta_{24} x_2 x_4 + \beta_{34} x_3 x_4 + \sigma_{12} x_1 x_2 + \sigma_{13} x_1 x_3 + \sigma_{14} x_1 x_4 + \sigma_{23} x_2 x_3 + \sigma_{24} x_2 x_4 + \\ & + \sigma_{34} x_3 x_4 + \sigma_{12} x_1 x_2 (x_1 - x_2) + \sigma_{13} x_1 x_3 (x_1 - x_3) + \sigma_{14} x_1 x_4 (x_1 - x_4) + \\ & + \sigma_{23} x_2 x_3 (x_2 - x_3) + \sigma_{24} x_2 x_4 (x_2 - x_4) + \sigma_{34} x_3 x_4 (x_3 - x_4). \end{aligned} \quad (4.5)$$

Нетрудно заметить, что уравнение (4.5) отличается от полинома четвертой степени только отсутствием последнего члена в (4.4). Это означает, что для определения значений коэффициента этого полинома не требуются данные по поверхностному натяжению четырехкомпонентных расплавов. Для расчетов значений коэффициентов полинома (4.5) использованы экспериментальные данные по ПН боковых двойных и составлявших тройных расплавов. Значения коэффициентов полинома приведены в таблице 4.2. Экспериментальные данные по ПН и плотности всех изученных расплавов использованы для проверки уравнения на адекватность.

На рис. 4.2 приведены экспериментальные данные и изотермы ПН, вычисленные по (4.5). Из этого рисунка видно, что предложенная модель с достаточной точностью описывает концентрационную зависимость ПН исследуемой системы.

Как отмечено выше, общей особенностью изотермических поверхностей ПН в составляющих тройных расплавах In – Sn - Bi и In – Sn - Pb является наличие «впадины» в области составов, прилегающей к стороне In - Sn. Эта «впадина» проявляется в виде пологого минимума на концентрационной зависимости ПН тройных систем при изменении состава по разрезу с постоянным содержанием свинца или висмута. Представляет определенный научный интерес изучение влияния содержания четвертого компонента на указанную особенность изотерм (зависимости ПН от состава тройной системы при постоянной температуре) ПН тройных систем.

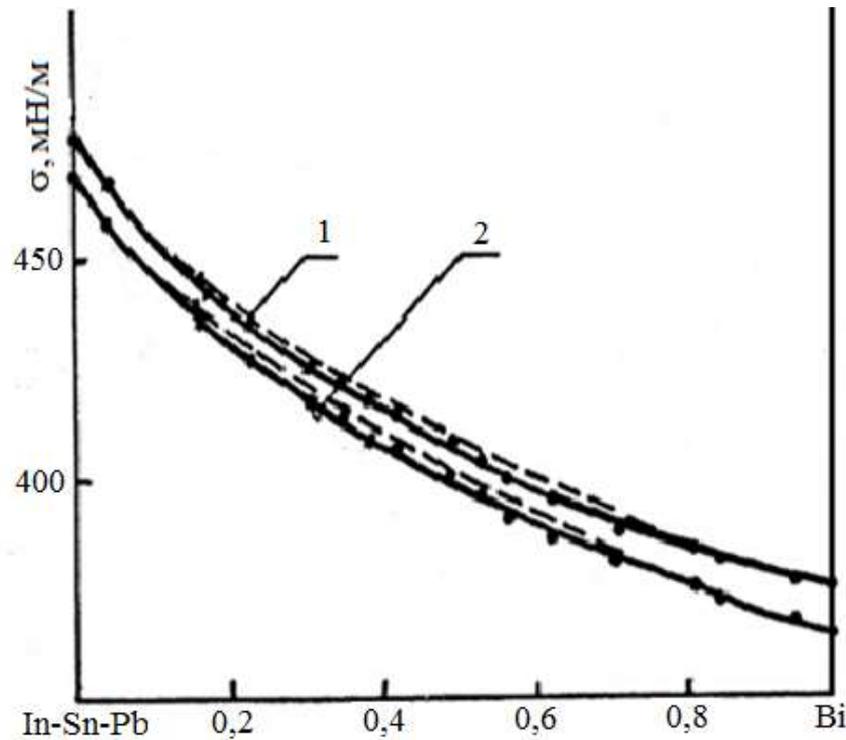


Рисунок 4.2 – Изотермы ПН в системе индий – олово – свинец - висмут: 1 – при 623 К; 2 – при 773 К. Точками обозначены экспериментальные данные; штрихованная линия – концентрационная зависимость поверхностного натяжения, полученная из полинома (4.5)

На рисунке 4.3 даны изолинии ПН при постоянном содержании Вi. Подобные графики демонстрируют степень влияния на рельеф изотермической поверхности ПН тройного сплава In – Sn - Pb присутствия в постоянном количестве четвертого компонента – висмута. Как видно из этих графиков, «впадина» на изотермической поверхности ПН тройной системы индий-олово-свинец, четко выделяющаяся в области составов, прилегающей к двойной системе индий - олово (рис. 4.3.А), выравнивается при наличии висмута. Так, из рисунка 4.3.Б, где изображены линии постоянного значения поверхностного натяжения для сечения тетраэдра составов $X_{Bi} = 0,2$ молярных долей, видно, что на изотермической поверхности ПН отсутствуют особенности в виде «впадины».

Таблица 4.1 - Плотность (кг/м³) и ПН (мН/м) сплавов In-Sn-Pb-Bi

Состав в мол. долях				473 К		523 К		573 К		623 К		673 К		723 К		753 К	
X_{Bi}	X_{In}	X_{Sn}	X_{Pb}	ρ	σ												
0,00	0,33	0,33	0,34	8,877	426	8,850	475	8,816	474	8,785	472	8,749	470	8,722	469	8,693	468
0,06	0,31	0,31	0,32	8,905	459	8,888	458	8,857	457	8,829	455	8,790	453	8,760	452	8,715	449
0,14	0,28	0,28	0,30	8,937	451	8,907	450	8,884	448	8,860	447	8,827	445	8,798	223	8,755	441
0,22	0,25	0,25	0,28	8,991	440	8,952	439	8,933	436	8,903	435	8,863	433	8,848	431	8,815	429
0,29	0,22	0,22	0,27	9,017	432	8,990	430	8,951	428	8,922	427	8,890	425	8,860	423	8,843	421
0,34	0,21	0,21	0,24	9,062	425	9,020	423	8,996	422	8,965	420	8,925	419	8,905	416	8,875	414
0,40	0,19	0,19	0,22	9,075	420	9,055	419	9,020	418	8,990	415	8,965	413	8,920	412	8,910	410
0,43	0,18	0,18	0,21	9,126	417	9,126	417	9,083	415	-	412	8,966	410	8,922	408	8,926	407
0,50	0,16	0,16	0,18	9,288	416	9,224	415	9,146	411	9,066	408	9,048	406	9,003	404	8,980	402
0,54	0,15	0,15	0,16	-	-	9,292	409	9,286	409	9,177	404	9,132	402	9,075	398	9,044	396
0,57	0,14	0,14	0,15	-	-	9,433	407	9,343	402	9,287	399	9,251	394	9,205	394	9,145	391
0,63	0,12	0,12	0,13	-	-	9,494	400	9,46	398	9,400	395	9,335	392	9,283	389	9,246	387
0,72	0,09	0,09	0,100	-	-	-	-	9,560	393	9,500	388	9,437	385	9,408	383	9,374	381
0,82	0,056	0,056	0,064	-	-	-	-	9,705	386	9,663	384	9,609	382	9,557	378	9,513	376
0,86	0,044	0,044	0,050	-	-	-	-	9,776	383	9,737	381	9,686	379	9,620	376	9,580	373
0,947	0,017	0,017	0,198	-	-	-	-	9,888	379	9,811	376	9,784	374	9,730	371	9,688	368
1,00	0	0	0	-	-	-	-	9,965	376	9,952	375	9,893	371	9,801	367	9,758	365

Следует отметить, что концентрационную зависимость поверхностного натяжения в четырехкомпонентной системе невозможно представить графически или в виде рисунка, так как ПН является функцией трех независимых переменных. Поэтому для наглядного представления концентрационной зависимости ПН в четырехкомпонентной системе используются различные методы. При этом нередко прибегают к горизонтальным срезам тетраэдра составов (рис. 4.3). Каждый срез соответствует определенной концентрации четвертого компонента (висмута). Так, на рисунке 4.3 А ($X_{\text{Вi}} = 0$) изображены изолинии ПН в тройной системе индий-олово-висмут, а на рисунке 4.3 В ($X=0,4$ мол. долей висмута) изображены изолинии ПН в четырехкомпонентных расплавах при постоянном содержании висмута (0,4 молярных долей).

Подобные изолинии при различных содержаниях четвертого компонента позволяют наглядно показать влияние постоянного содержания четвертого компонента на концентрационную зависимость ПН тройной системы. Однако в некоторых случаях более наглядными и информативными оказываются изотермы этих свойств при изменении состава по лучевым разрезам. Изменения состава по лучевым разрезам многокомпонентной системы соответствуют добавлению m -го компонента к $n-1$ компонентному раствору. Часто эти разрезы уподобляются бинарным системам, в связи с чем их называют квазибинарными системами.

Расчеты поверхностного натяжения по полученным полиномам показали, что минимум на изотермической поверхности ПН системы индий-олово-свинец исчезает примерно при концентрации висмута (менее 0,05 мол. долей). Для расплава In – Sn – Bi «впадина» на изотерме ПН исчезает только при содержании свинца более 0,1 мол. долей. На наш взгляд, обусловлено это тем, что значение предельной поверхностной активности свинца на тройных расплавах In – Sn – Bi меньше, чем значение предельной поверхностной активности висмута на сплавах индий – олово – свинец.

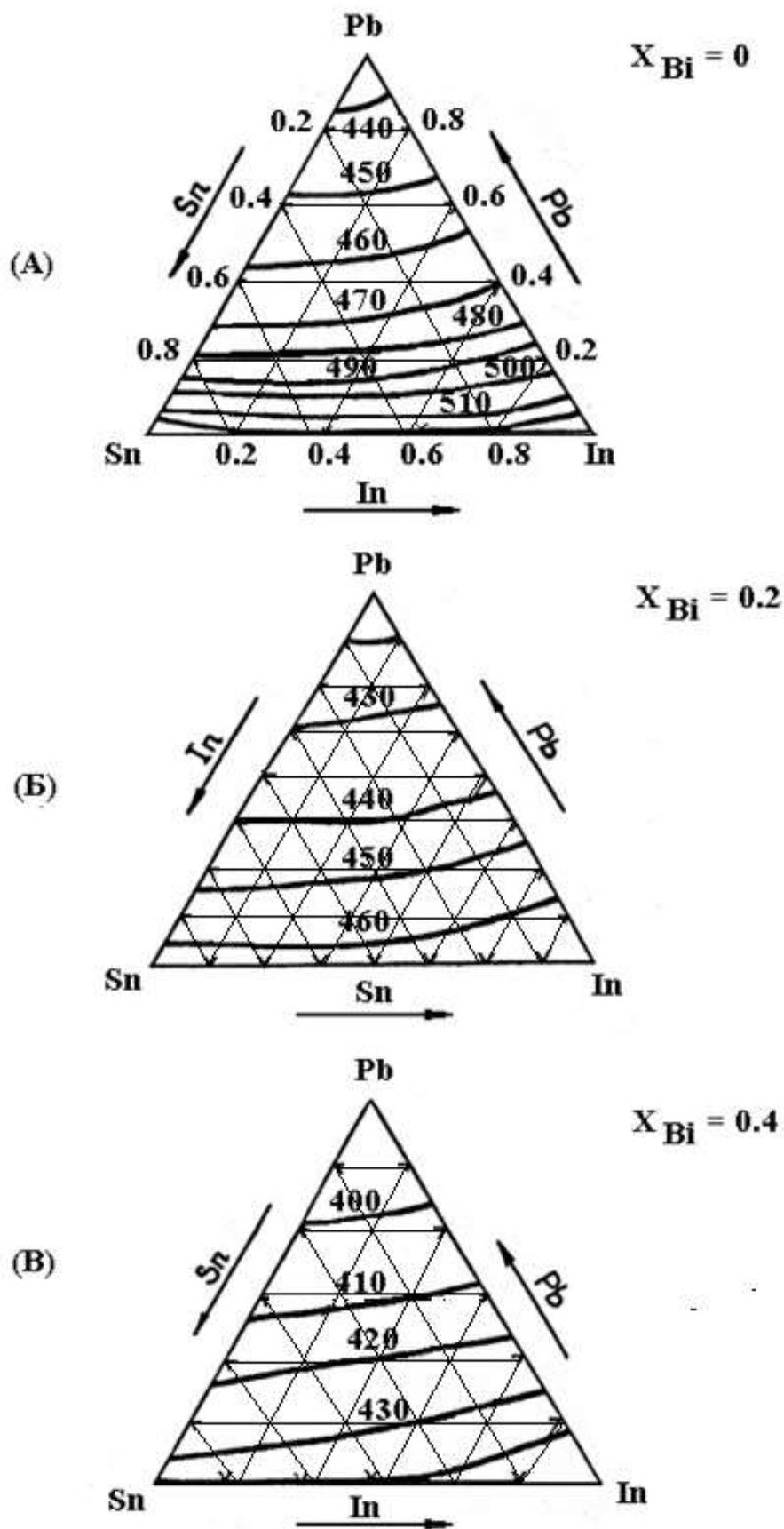


Рисунок 4.3 – Изолинии ПН (мН/м) в расплаве In – Sn – Pb - Bi при 623 К.

$x_{Bi} =$: а – 0,0; б – 0,2; в – 0,4 мол. долей

Понятия поверхностной и предельной поверхностной активности компонентов в двойных системах были введены П.А. Ребиндером. С увеличением числа компонентов исчезает однозначность в способе изменения состава расплава и, как следствие, в определении этих понятий. Эти вопросы подробно рассмотрены в монографии [14], где с учетом различных способов изменения состава уточнены обсуждаемые понятия для случая многокомпонентных систем. В частности, по аналогии с бинарными системами для предельной поверхностной активности компонента в многокомпонентных расплавах автором предложено выражение:

$$G_{0m} = \lim_{x_m \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_m} \right)_{K_{ir}} \quad (4.6)$$

По определению, данному П.А. Ребиндером, величина и знак предельной поверхностной активности компонента должны определять распределение атомов этого компонента между объемной фазой и поверхностным слоем.

Предложенное выражение (4.6), независимо от числа компонентов в растворе, характеризует распределение компонента между поверхностным слоем и объемной фазой, а, следовательно, удовлетворяет основному требованию, предъявляемому к понятию предельной поверхностной активности.

Экспериментальные данные, полученные нами, не дают возможности сделать обобщающие выводы относительно взаимного влияния компонентов (третьего или четвертого) на концентрационную зависимость ПН двойной системы. Однако экспериментально обнаружено, что совместное влияние свинца и висмута на экстремум («min» на изотерме ПН расплава In-Sn) определяется их суммарной концентрацией в поверхностном слое расплава.

Минимум на изотермах ПН двойной системы индий-олово проявляется на концентрационной зависимости ПН тройных систем в виде «впадины». Увеличение содержания свинца или висмута в расплаве In – Sn – Pb – Bi

приводит к постепенному уменьшению и в конечном счете к исчезновению «впадины» на изотермической поверхности.

Следует отметить, что в ходе исследования данной системы выявилось, что ПН четырехкомпонентных расплавов хорошо описывается уравнением, полученным для идеальных систем (под идеальными растворами подразумеваются системы, подчиняющиеся закону Рауля). При этом обнаружено, что увеличение числа компонентов в расплавах приводит к лучшему совпадению теоретических данных с экспериментальными результатами.

Таким образом, из полученных результатов можно заключить, что с увеличением содержания четвертого компонента (висмута или свинца) в расплавах индий – олово - свинец - висмут наблюдается выравнивание рельефа изотермической поверхности ПН соответствующих тройных систем. Однако с увеличением содержания свинца в расплавах In – Sn - Bi этот процесс идет менее интенсивно, чем в случае висмута.

Результаты измерений ПН и проведенных расчетов для идеальных растворов показали, что с увеличением числа компонентов в расплаве идеальные изотермы ПН приближаются к экспериментальным кривым. Эти результаты подтверждают вывод о том, что с увеличением числа компонентов поверхностный слой расплавов приближается к идеальному.

Этот вывод, который может сыграть большую роль при разработке теоретических моделей поверхностного слоя и выводе уравнения изотерм ПН многокомпонентных систем, сделан на основе данных по одной четырехкомпонентной системе. Очевидно, что этих данных недостаточно для обобщающих выводов относительно концентрационной зависимости ПН многокомпонентных систем. Поэтому для его обобщения необходимы дополнительные экспериментальные исследования ПН систем с большим числом компонентов.

Экспериментальные данные по значениям плотности расплавов дали возможность вычислить концентрационную зависимость молярных объемов.

Изотермы молярных объемов близки к аддитивным прямым. При этом в области средних составов на этих изотермах наблюдаются небольшие положительные отклонения от аддитивных прямых. Положительными отклонениями от аддитивных значений характеризуются и молярные объемы всех двойных расплавов, составляющих четырехкомпонентную систему.

4.3. Адсорбционные явления в четырехкомпонентных растворах индий – олово – свинец - висмут

По зависимостям ПН и плотности двойных и многокомпонентных растворов от состава и температуры можно провести расчеты термодинамических свойств поверхностного слоя [196].

В гравитационном приборе, подробное объяснение принципа работы которого дается в главе II, экспериментально изучены зависимости ПН и плотности четырехкомпонентной системы индий – олово – свинец - висмут от состава и температуры. Используя эти результаты, по разработанным в главе I методам вычисления термодинамических свойств многокомпонентных систем, нами проведены расчеты термодинамических свойств поверхностного слоя четырехкомпонентной системы индий – олово – свинец - висмут. Полученные результаты представлены ниже.

Концентрационная зависимость ПН исследованных четырехкомпонентных расплавов представлена аналитически в виде полинома третьей степени (4.5), что значительно облегчает процедуру вычисления термодинамических свойств поверхностного слоя. Обусловлено это тем, что практически все выражения для вычисления свойств поверхности расплавов содержат частные производные поверхностного натяжения от состава расплава, а наличие функциональной зависимости ПН от состава существенно облегчает определение значения этих производных.

Однако практика проведения расчетов поверхностных свойств расплавов с применением полиномов показала, что для получения

достоверных результатов необходимо провести анализ и учет некоторых принципиально важных факторов. Так, при определении значений производных от поверхностного натяжения по составу графическим методом изотермы поверхностного натяжения проводятся с усреднением, т.е. с учетом ошибки измерения ПН. При этом, если глубина или высота какого-то экстремума не превышает ошибку измерения ПН, то кривая сглаживается. К сожалению, при использовании метода планирования эксперимента полученная кривая проходит строго через экспериментальные точки, т.е. при этом не учитывается погрешность измерения ПН. Этот недостаток имеет принципиальное значение в случае определения значений частной производной от поверхностного натяжения по составу. Поэтому при использовании полиномов для вычисления поверхностных свойств необходим строгий анализ полученных кривых с учётом ошибки измерения. При формальном подходе к решению этой задачи на изотермах адсорбции может появиться множество ложных экстремумов и точек перегиба, обусловленных указанными выше причинами.

Вид полинома и значения его коэффициентов представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 - Коэффициенты полинома третьего порядка для описания изотерм ПН в системе индий – олово – свинец - висмут

Состав в м. д.				σ_{ijk}			β_{ijk}		
X_{In}	X_{Sn}	X_{Pb}	X_{Bi}		623 К	773 К		623 К	773 К
1	0	0	0	σ_1	545	531	β_1	545	531
0	1	0	0	σ_2	535	524	β_2	535	524
0	0	1	0	σ_3	438	426	β_3	438	426
0	0	0	1	σ_4	374	365	β_4	374	365

Продолжение таблицы 4.2

0,66	0,33	0	0	σ_{112}	532	525	β_{12}	-41	-23
0,33	0,66	0	0	σ_{122}	530	520	γ_{12}	-9	18
0,66	0	0,33	0	σ_{113}	476	470	β_{13}	-115	-88
0,33	0	0,66	0	σ_{133}	456	448	γ_{13}	-106	-88
0,66	0	0	0,33	σ_{114}	428	418	β_{14}	-227	-221
0,33	0	0	0,66	σ_{144}	390	380	γ_{14}	-128	-117
0	0,66	0,33	0	σ_{223}	475	470	β_{23}	-104	-83
0	0,33	0,66	0	σ_{223}	452	443	γ_{23}	-63	-38
0	0,66	0	0,33	σ_{234}	418	413	β_{24}	-227	-216
0	0,33	0	0,66	σ_{244}	390	380	γ_{24}	-173	-135
0	0	0,66	0,33	σ_{334}	410	395	β_{34}	-32	-45
0	0	0,33	0,66	σ_{334}	388	376	γ_{34}	5	-9
0,33	0,33	0,33	0	σ_{113}	478	470	β_{123}	20	-59
0,33	0	0,33	0,33	σ_{134}	420	408	β_{134}	247	-828
0,33	0,33	0	0,33	σ_{124}	430	420	β_{124}	9	943
0,00	0,33	0,33	0,33	σ_{234}	416	404	β_{234}	195	106

В случае бинарных систем по концентрационной зависимости ПН можно вычислить многие свойства поверхности. С увеличением числа компонентов решение этой задачи осложняется. В работе [197], а затем и в монографии [14] получены формулы и разработана методика, которая позволяет по концентрационной зависимости ПН вычислить адсорбцию компонентов (варианты Гиббса и Гуггенгейма-Адама), а, следовательно, и усредненный состав поверхностного слоя реальных многокомпонентных систем. Для этих целей автором [14] из адсорбционного уравнения Гиббса получена система линейных уравнений относительно адсорбции

компонентов. В случае идеальных растворов, когда коэффициенты термодинамических активностей равны единице и для химического потенциала компонента справедливо выражение $\mu_i = \mu_{io} + RT \ln x_i$, автор получил следующее выражение для N -варианта адсорбции по Гуггенгейму и Адаму:

$$\Gamma_{m(N)} = - \frac{x_m(1-x_m)}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_m} \right)_{K_{ij}}, \quad (4.7)$$

где $\Gamma_{m(N)}$ – N -вариант адсорбции m -го компонента; x_m – молярная доля; $K_{ij} = x_i/x_j = const$ – условие, определяющее направление изменения состава расплава.

В литературе отсутствуют экспериментальные данные по коэффициентам термодинамических активностей компонентов в исследуемой четырехкомпонентной системе. Поэтому при вычислении концентрационной зависимости адсорбции висмута мы исходили из предположения об идеальности изучаемых расплавов, и расчеты были проведены по выражению (4.7).

Предположение об идеальности расплавов часто используется при расчетах термодинамических свойств поверхностного слоя многокомпонентных систем, так как для этих расплавов практически отсутствуют экспериментальные данные по коэффициентам термодинамических активностей компонентов. Исходя из этого, автором [14] этот вопрос был рассмотрен специально. Им были проведены расчеты адсорбции (N -вариант по Гуггенгейму и Адаму) и состава поверхностного слоя расплавов индий-олово-свинец с учетом значений коэффициентов термодинамической активности и в предположении идеальности этих расплавов. Следует отметить, что в этой системе имеются экспериментальные данные по коэффициентам термодинамических активностей компонентов. Результаты этих расчетов показали, что изотермы адсорбции, полученные в предположении идеальности расплавов, качественно совпадают с концентрационной зависимостью адсорбции

компонентов в реальных расплавах. Эти результаты становятся очевидными, если учесть, что погрешности вычисления параметров поверхностного слоя (адсорбции и состава поверхностного слоя) могут достигать 15 – 20 процентов, что значительно выше погрешности вычисления адсорбции, которая обусловлена предположением об идеальности растворов. Отсюда можно сделать практически важный вывод о том, что использование выражений для химических потенциалов компонентов в идеальных растворах при расчетах адсорбции и молярных долей компонентов в поверхностном слое расплавов, имеющих небольшие отклонения от идеальности, вполне допустимо.

Следует отметить, что в бинарных системах изменение физико-химического свойства от состава раствора можно наглядно представить графически, так как при этом только одна независимая переменная характеризует состав раствора. Этой переменной является молярная доля (концентрация) компонента. С увеличением числа компонентов растет число независимых переменных, характеризующих состав раствора, и графическое представление функциональной зависимости свойств многокомпонентного раствора значительно усложняется. Если в тройных системах зависимость физического свойства от состава можно изобразить в виде поверхности, то при большем числе компонентов физико-химическое свойство является функцией нескольких переменных. Поэтому на практике используются различные способы графического изображения этих зависимостей. Широкое применение для этих целей нашли диаграммы в виде изолинии свойства. Однако в случае изотерм адсорбции эти диаграммы оказались малоэффективными, что обусловлено сложностью концентрационной зависимости адсорбции компонентов в многокомпонентных растворах.

Как показывает практика, в системах с числом компонентов больше трех наиболее наглядными и информативными являются изотермы поверхностных свойств (в нашем случае адсорбции компонентов) при изменении состава по лучевым разрезам тетраэдра составов. В этом случае

разрез многокомпонентного раствора рассматривается в виде квазибинарной системы, что значительно облегчает анализ и трактовку полученных кривых.

На рисунке 4.4, наряду с изотермами адсорбции висмута в боковых двойных системах индий - висмут, олово - висмут и свинец - висмут, изображена концентрационная зависимость адсорбции четвертого компонента (висмута в In – Sn – Pb - Bi) при изменении состава по лучевому сечению с постоянным отношением молярных долей всех остальных компонентов. Такие кривые дают информацию об особенностях протекания адсорбционных процессов в многокомпонентной системе, так как позволяют сравнить между собой изотермы адсорбции компонента по лучевым сечениям многокомпонентной системы с изотермами адсорбции этого компонента в соответствующих боковых двойных системах.

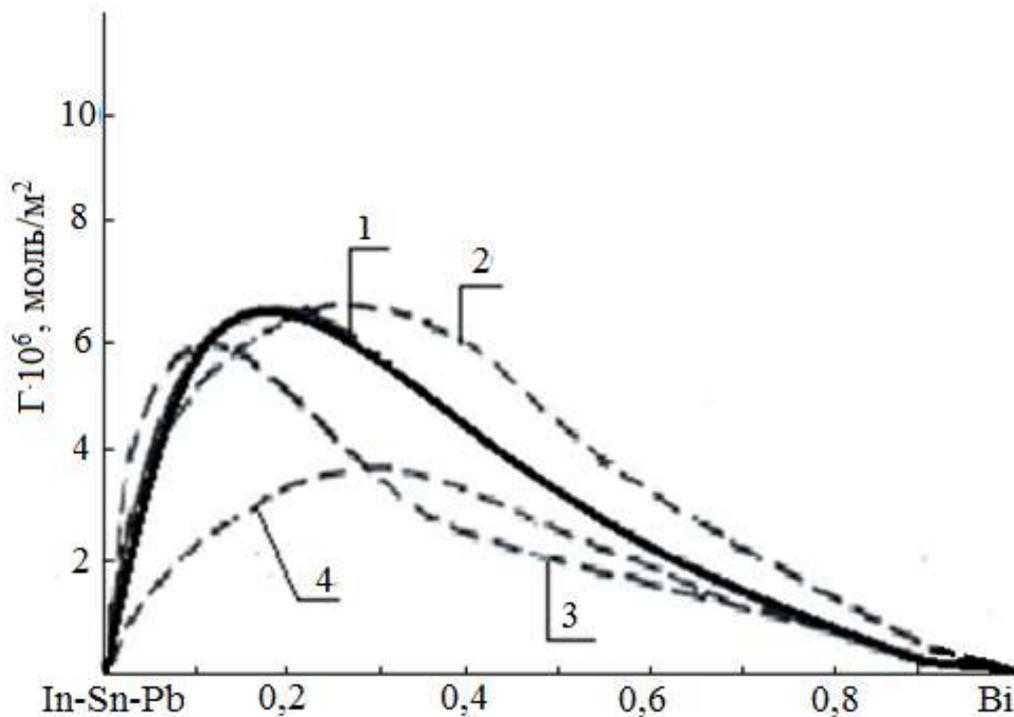


Рисунок 4.4 – Адсорбция висмута в расплавах In – Sn – Pb - Bi при $T = 623 \text{ K}$:
1 – Pb - Bi; 2 – $X_{\text{In}} : X_{\text{Sn}} : X_{\text{Pb}} = 1 : 1 : 1$; 3 – In - Bi; 4 – Sn - Bi

Результаты вычислений показали, что концентрационные зависимости адсорбции висмута в расплавах In – Sn – Pb - Bi по лучевым сечениям

тетраэдра составов по форме близки и занимают промежуточное положение между изотермами адсорбции висмута в боковых двойных системах.

Как показано в работе [14], вычисления изотерм адсорбции остальных компонентов (индия, олова, свинца) при изменении состава по данному сечению ($X_{\text{In}} : X_{\text{Sn}} : X_{\text{Pb}} = 1 : 1 : 1$) даже при наличии аналитической зависимости ПН от концентрации компонентов сопряжены с большими трудностями. Поэтому на рисунке 4.5 представлены результаты вычисления адсорбции компонентов (N -вариант по Гуттенгейму и Адаму) в расплавах индий-олово-свинец. Выводы относительно особенностей адсорбционных процессов, сделанные при этом, справедливы и в случае четырехкомпонентной системы.

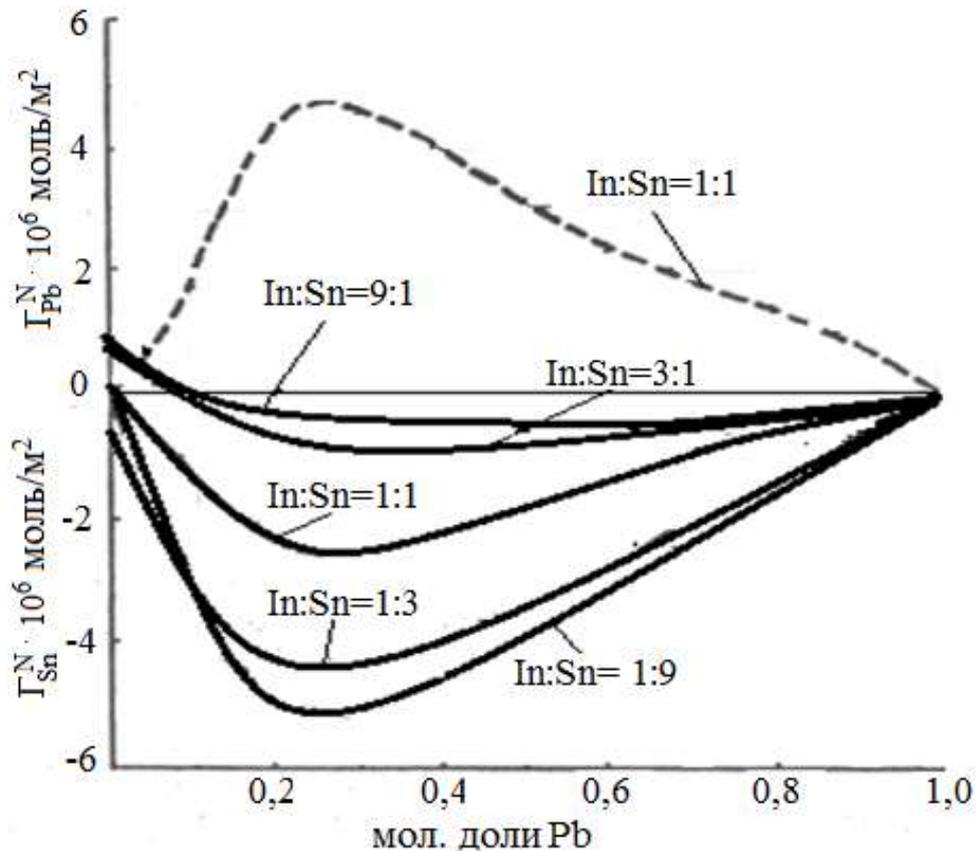


Рисунок 4.5 – Адсорбция компонентов в системе индий – олово – свинец

Как видно из рисунка 4.5, изотермы адсорбции свинца близки по форме к его изотермам в боковых двойных системах олово - свинец и индий -

свинец. Интересными, на наш взгляд, являются концентрационные зависимости адсорбции олова при изменении состава по секущим разрезам, расположенным близко к стороне In - Pb треугольника составов. Так, согласно изотермам адсорбции олова по разрезу In : Sn = 9 : 1, с увеличением молярных долей свинца в расплавах значение адсорбции олова уменьшается. Изотерма адсорбции олова принимает значение, равное нулю, при 0,08 мол. долей свинца. При дальнейшем увеличении молярных долей свинца адсорбция олова принимает отрицательные значения. Таким образом, при увеличении содержания свинца на поверхности тройного расплава происходит процесс подавления адсорбции олова поверхностно активным свинцом. Следует отметить, что согласно результатам вычислений, в большей части треугольника составов величина *N*-варианта адсорбция олова отрицательна. При этом в той части треугольника составов, которая примыкает к вершине индия, адсорбция олова принимает положительные значения. Эти результаты находятся в полном согласии с изотермами адсорбции олова в двойных расплавах индий - олово, согласно которым на расплавах, обогащенных индием, олово адсорбируется положительно.

Обобщая результаты, полученные для трех и четырехкомпонентных систем на многокомпонентные расплавы, можно констатировать, что адсорбционным процессам в многокомпонентных системах свойственны такие явления, как подавление адсорбции одного компонента адсорбцией более поверхностно активного компонента. При этом принципиальным важным выводом является вывод о том, что указанные особенности непосредственно связаны и прогнозируются изотермами адсорбции компонентов в боковых двойных системах [198, 199].

Такие свойства поверхностного слоя, как эффективная толщина, состав, парциально-молярная и молярная поверхности невозможно измерить экспериментально. Однако их значения можно определить по концентрационной зависимости ПН. Формулы и методика проведения таких расчетов разработаны нами и подробно описаны в первой главе, по которым

мы провели расчеты термодинамических параметров поверхностного слоя исследуемой четырехкомпонентной системы.

В рассматриваемой системе висмут поверхностно активен. Поэтому, как видно из рисунка 4.6, во всей области составов поверхностный слой обогащен висмутом, т.е. адсорбция висмута положительна.

Несколько сложнее провести расчеты изотерм молярной поверхности и эффективной толщины поверхностного слоя многокомпонентных систем. Обусловлено это тем, что толщина поверхностного слоя является параметром модели, т.е. для его определения необходимо выбрать определенную модель поверхностного слоя. Этот вопрос подробно обсуждался в первой главе. Поэтому отметим, что нами эти расчеты проведены для поверхностного слоя, плотность которого составляет 95% от плотности жидкой фазы. При этом значения эффективной толщины, необходимые для проведения расчетов, взяты из монографии [14]. Полученные данные представлены на рисунках 4.7, где видно, что молярная поверхность, следовательно, и толщина поверхностного слоя в системе $\text{In} - \text{Sn} - \text{Pb} - \text{Bi}$ линейно зависят от концентрации висмута в объеме расплава. Отсюда вытекает, что на всем протяжении лучевого разреза парциально-молярная поверхность висмута постоянна и равна молярной поверхности чистого висмута. Согласно рисунку 4.6, содержание висмута в поверхностном слое больше, чем в объеме, что является свидетельством того, что висмут является поверхностно активным компонентом в этих расплавах.

Необходимо отметить, что для бинарных систем А.И. Русановым разработан метод оценки минимально возможной с точки зрения законов термодинамики толщины поверхностного слоя. Для этого был разработан критерий «симбатности», который является аналогом третьего закона Д.П. Коновалова. Однако, как и закон Д.П. Коновалова, критерий «симбатности» А.И. Русанова применим для бинарных систем, и его применение к многокомпонентным системам требует специального рассмотрения.

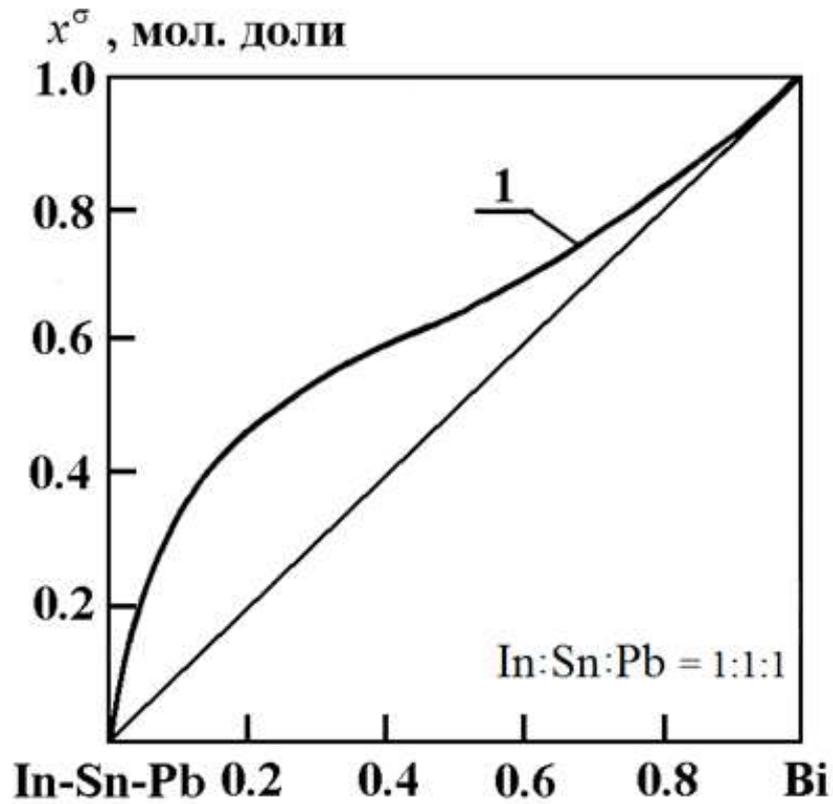


Рисунок 4.6 – Изотермы молярных долей висмута в поверхностном слое при 623 К.

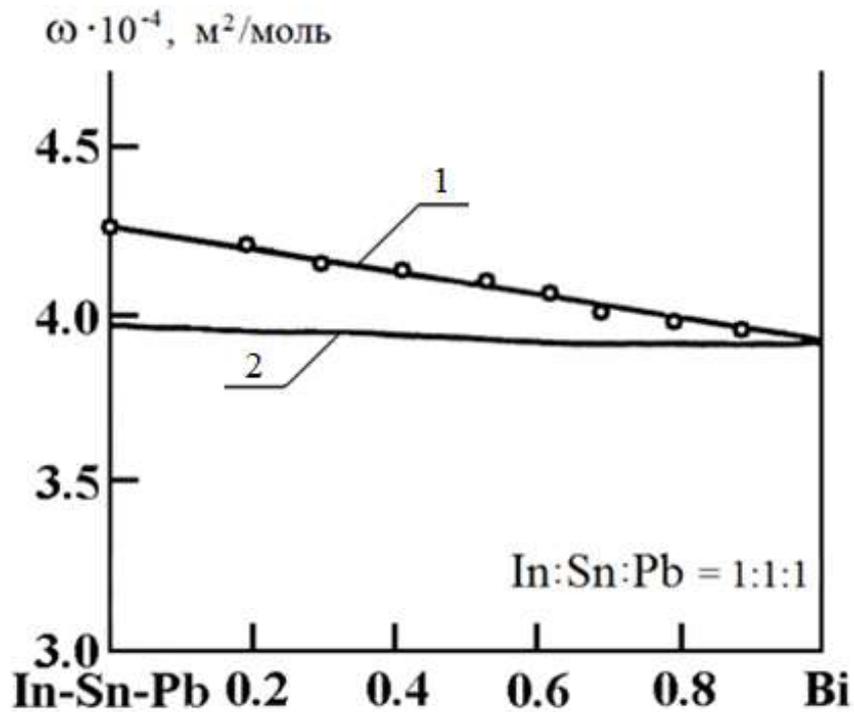


Рисунок 4.7 – Зависимость молярной поверхности от концентрации висмута в поверхностном слое (1) и в объеме (2) расплавов, соответственно

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования и результаты расчетов поверхностных свойств многокомпонентных систем подтверждают вывод о том, что концентрационная зависимость ПН многокомпонентных растворов можно предсказать по значениям физико-химических свойств граничных двойных расплавов.

4.4. Плотность и поверхностное натяжение расплава цинк – алюминий – молибден - магний

Интерес к изучению зависимости ПН и плотности четырехкомпонентных расплавов цинк – алюминий – молибден - магний от температуры обусловлен рядом факторов. Сплавы на основе цинка нашли широкое применение в различных отраслях современной техники. Диапазон их применения широк. Достаточно сказать, что они применяются в литейном производстве, в качестве металла-анода электрических батарей цинк - воздух, в производстве новых материалов (биметаллах, композитах металл-матрица и т.д.), в тонких фольгах и т.д. [200]. Они характеризуются высокой прочностью и легко поддаются механической обработке без загрязнения окружающей среды [201].

Авторами [202] показано, что в сплавах системы цинк - алюминий (Al - 18,5 ат. % Zn), наблюдается сильное упрочнение материала. В работе [203] выявлено, что эти сплавы обладают наибольшей прочностью и могут конкурировать с высокопрочными соединениями.

Большое значение прикладного характера имеет исследование влияния добавок алюминия к цинку на антикоррозионные свойства. В частности, покрытие антикоррозионным слоем из сплава Zn - 0,2 масс. % Al стальных пластин осуществляется гальванизацией горячим погружением (hot-dipgalvanizing) [204, 205].

Авторами [206] определена энергия границ зерен и изучена межфазная энергия твердого раствора цинка, находящегося в термодинамическом равновесии с эвтектическим расплавом Zn - Al.

В работе [207] авторами показано, что принудительное смачивание может улучшить гальванизируемость сталей жидкими сплавами Zn - Al.

Зависимость краевого угла смачивания различными расплавами на основе цинка высокопрочных сталей исследована авторами [208]. Результаты экспериментальных исследований показали, что наибольшая смачиваемость стальных подложек (наименьшее значение краевого угла смачивания) расплавами цинка наблюдается при небольших добавках ванадия и циркония. Здесь же приводятся данные по ПН систем Zn - металл и Zn - Al (0,2%) - металл. Увеличение добавок Al и Cu приводит к увеличению ПН Zn и расплавов Zn - Al - Me.

В работе [209] приведены данные по поверхностной концентрации, адсорбции и поверхностной энергии в системе цинк - алюминий.

Различные свойства расплавов системы Zn - Al - Sn исследованы в работах [210 - 214]. Большой интерес к данной системе обусловлен его практической значимостью, в частности использованием в автомобильной промышленности и в качестве перспективного материала для бессвинцовой высокотемпературной пайки изделий электронной техники. В работах [210 - 212] исследована диаграмма состояния системы алюминий - олово - цинк. Авторами [213] в сплавах Al - Sn - Zn с концентрацией Al от 0,6 до 3 масс. % выявлены дендритные образования.

Авторами [214] экспериментально изучены изотермы энтальпии и энергии Гиббса в данной системе. Экспериментально были измерены значения указанных свойств 30 расплавов, составы которых лежат на лучевых сечениях треугольника составов $X_{Sn} : X_{Zn} = 2 : 1, 1 : 1$ и $1 : 2$. Авторами было показано, что по полученным экспериментальным данным можно оценить значение ПН этих расплавов [210].

В работе [215] представлены результаты исследования теплопроводности сплавов цинка, энергия границ зерен, межфазная энергия в расплавах цинк – алюминий - висмут.

Таким образом, несмотря на большое количество экспериментальных данных по свойствам расплавов на основе цинка, следует отметить заметное отсутствие данных по ПН и ρ расплавов цинка с небольшим содержанием металлических примесей. Этим обусловлен наш интерес к экспериментальному исследованию температурной зависимости плотности и ПН четырехкомпонентного расплава Zn – Al – Mo - Mg.

Экспериментальные исследования проводились на образцах, которые были получены на заводе «Электроцинк» (г. Владикавказ, Россия).

Химический анализ образцов проводился на спектрометре ARL ADVANT'X (Thermo Fisher SCIENTIFIC, Швейцария, 2010). При этом для состава исследованного сплава получено: Zn(98,13 масс.%); Mo(0,597 масс.%); Al(0,560 масс.%); Mg(0,249 масс.%).

На рисунках 4.8 и 4.9 представлены результаты экспериментальных исследований температурной зависимости плотности и ПН, исследуемого сплава [216, 217]. Показано что зависимость плотности от температуры как в режиме нагревания, так и в режиме охлаждения описывается линейной функцией. Установлено что значение плотности для изученного нами сплава сербской бронзы находится между величинами ρ цинка и алюминия. Причем по численному значению температурный коэффициент расплава ($d\rho/dT = 1,02 \text{ кг}/(\text{м}^3 \times \text{K})$) близок к температурному коэффициенту чистого цинка [218].

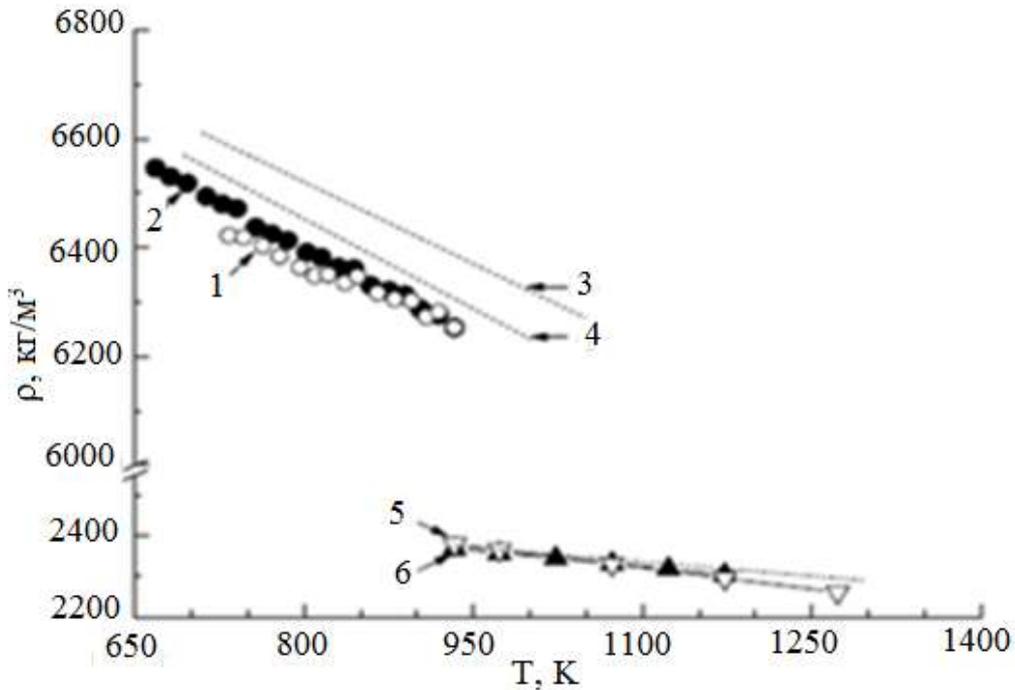


Рисунок 4.8 – Зависимости плотностей расплава Zn – Mo – Al - Mg, алюминия и цинка от температуры (пустые кружочки – нагрев, закрашенные кружочки – охлаждение): 1 – $\rho_{\text{Zn-Mo-Al-Mg}}$ (при нагревании.); 2 – $\rho_{\text{Zn-Mo-Al-Mg}}$ (при охлаждении); 3 – ρ_{Zn} [216]; 4 – ρ_{Zn} [219]; 5 – ρ_{Al} [220]; 6 – ρ_{Al} [221]

Аналогичный результат по температурной зависимости ρ для системы Zn - Al на основе теоретической модели получен в работе [222].

Политермы ПН расплавов изучаемой системы характеризуются наличием экстремума, а именно наличием купола при обоих режимах измерения (нагревание, охлаждение). Эти особенности, на наш взгляд, обусловлены наличием на поверхности оксидов цинка, которые оказывают существенное влияние на ПН расплавов и тем самым приводят к плохой количественной воспроизводимости конечных результатов. Несмотря на предпринятые меры, направленные на очистку от оксидов поверхности расплава, оксиды, пусть и в небольших количествах, проходят через узкий капилляр и оказывают заметное влияние на температурную зависимость ПН. Выявленное повышение поверхностного натяжения с ростом температуры качественно совпадает с результатами, полученными в работе [208].

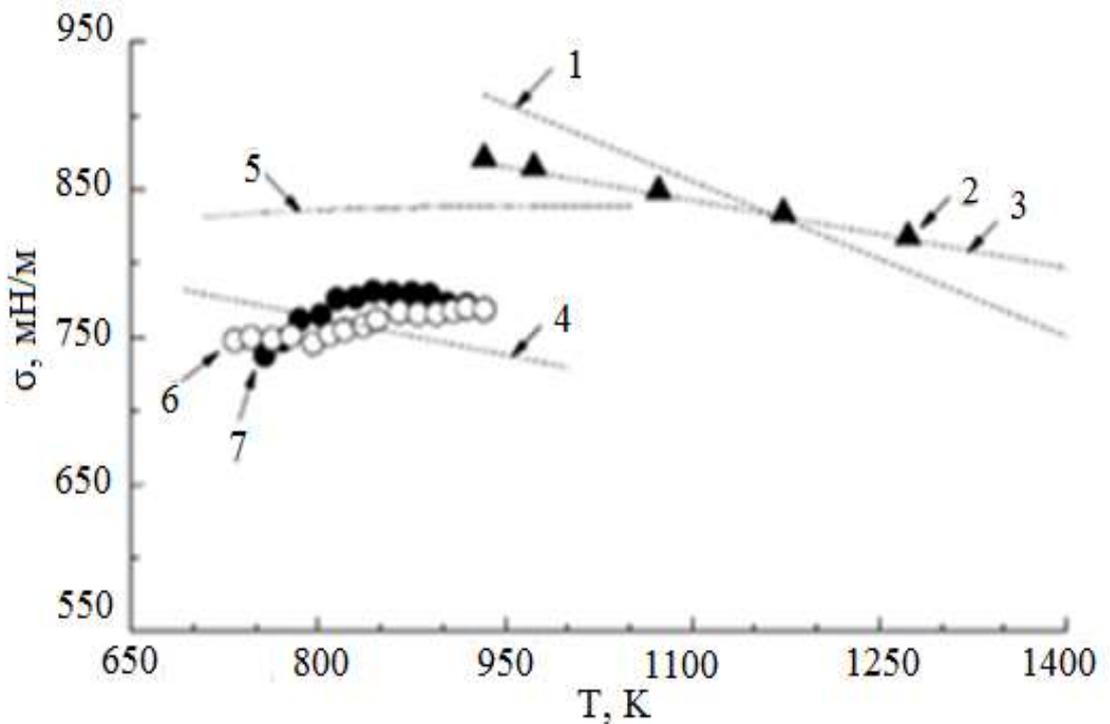


Рисунок 4.9 – Политермы ПН алюминия, цинка и расплава Zn – Mo – Al – Mg: 1 – σ_{Al} [223]; 2 – σ_{Al} [224]; 3 – σ_{Al} [220]; 4 – σ_{Zn} [225]; 5 – σ_{Zn} [223]; 6 – $\sigma_{Zn-Mo-Al-Mg}$ (при нагревании.); 7 – $\sigma_{Zn-Mo-Al-Mg}$ (при охлаждении) [216]

Интересные данные по составу расплава получены авторами [226]. С помощью компактного настольного порошкового дифрактометра D2 PHASER (Bruker AXS, Германия, 2011) ими был проведен рентгенофазовый анализ образцов, который показал наличие в расплаве химического соединения $Al_{0.71}Zn_{0.29}$.

Таким образом, по методике, описанной во второй главе, исследована температурная зависимость ПН и ρ системы цинк – молибден – алюминий – магний. Показано, что политерма ПН характеризуется при невысоких температурах положительным температурным коэффициентом. С увеличением температуры политермы проходят через максимум. Эти особенности, на наш взгляд, обусловлены наличием оксидов на поверхности расплавов. Плотность всех изученных расплавов линейно уменьшается с температурой.

Результаты и выводы:

1. Проведен критический обзор литературных данных по ПН и плотности трех и четырехкомпонентных металлических систем. Показано, что в настоящее время актуальными и перспективными являются разработки теоретических моделей, устанавливающих связь ПН многокомпонентного расплава со свойствами двойных систем. Эти выражения учитывают вклад и влияние парного взаимодействия атомов боковых двойных систем на ПН многокомпонентного расплава.

2. Экспериментально изучены зависимости ПН и плотности расплавов четырехкомпонентной системы индий – олово – свинец - висмут от состава и температуры. Выявлено, что концентрационная зависимость ПН в этой системе характеризуется «впадинами» на изотермических поверхностях ПН составляющих тройных систем In – Sn - Pb и In – Sn - Bi.

4. По разработанным в главе I методам, используя полученные в работе экспериментальные данные, проведены расчеты поверхностных свойств расплавов In – Sn – Pb - Bi. При этом на изотермах адсорбции компонентов было обнаружено явление подавления адсорбции одних компонентов адсорбцией других более поверхностно активных компонентов. Выявлено, что концентрационные зависимости молярной площади и толщины поверхностного слоя аддитивны.

5. Методом большой капли экспериментально изучены температурные зависимости ρ и ПН расплавов четырехкомпонентной системы Zn – Al – Mo - Mg. Политермы ПН всех изученных расплавов проходят через небольшой максимум, а температурная зависимость плотности линейная.

ГЛАВА 5. Поверхностное натяжение и плотность расплавов на основе свинца

Растущие потребности интенсивно развивающейся атомной энергетики требуют и стимулируют разработки новых материалов с заранее заданными свойствами и в частности – создание новых реакторных ферритно-мартенситных и высоконикелевых сталей. При этом для решения многих практически важных задач необходимы надежные данные по свойствам границы раздела жидкий теплоноситель – реакторная сталь. В особенности это относится к щелочным металлам и их сплавам, так как они нашли применение в качестве теплоносителей в атомных реакторах [227 - 231]

В последние десятилетия в качестве теплоносителей в атомных реакторах широко начали использовать легкоплавкие металлы и их сплавы [232 – 238]. В частности, в качестве перспективных теплоносителей атомных реакторов рассматриваются разбавленные растворы щелочных и щёлочноземельных металлов на основе свинца и висмута. Авторами ряда работ [239 – 241] экспериментально изучались теплофизические свойства разбавленных расплавов натрий-свинец. Актуальность этих исследований обусловлена необходимостью обеспечения пожаробезопасности натрийсодержащих теплоносителей [242]. Поэтому изучение влияния малых добавок натрия на ПН, плотность свинца и на смачиваемость этими расплавами модифицированных сталей имеет научное и практическое значение и, бесспорно, является актуальной научной задачей [228, 243, 244].

Как показано во второй главе, при изучении ПН металлов и их сплавов широко используются методы максимального давления в капле и большой капли. При этом метод максимального давления в капле реализован только в стеклянных приборах, работа которых основана на гравитационной методике П.П. Пугачевича. Эти приборы позволяют измерить поверхностное натяжение с высокой точностью, и по точности измерения ПН они остаются непревзойденными. Однако стеклянные приборы имеют один

принципиально важный недостаток, обусловленный тем, что стекло выдерживает температуры только до ~ 800 К, и по этой причине в этих приборах можно изучать ПН и плотность только легкоплавких металлов, т.е. использование стеклянных приборов ограничивает верхний предел проведения эксперимента. Кроме того, эти приборы не приспособлены для измерения краевого угла смачивания жидкими металлами твердых поверхностей, что необходимо для решения многих практически важных задач.

В связи с необходимостью измерения наряду с ПН и плотностью температурной зависимости контактного угла смачивания разбавленные растворы на основе свинца нами исследованы методами большой и лежащей капли. Полученные результаты представлены в данной главе.

5.1. Поверхностное натяжение и плотность двойных систем на основе свинца (обзор литературных данных)

Обзор литературных данных по ПН и плотности двойных систем на основе свинца показал, что экспериментальные данные по свойствам разбавленных расплавов на основе свинца заметно отличаются друг от друга. Анализ условий и методических особенностей проведения эксперимента показывает, что обусловлено это тем, что при исследовании свинцовых расплавов к существующим факторам, оказывающим влияние на точность измерения ПН, следует добавить влияние оксидов, обусловленное высокой окисляемостью свинца. Наличие оксидов даже в малых количествах существенно затрудняет точное измерение поверхностного натяжения металлов и расплавов, так как они как поверхностно активные компоненты сосредотачиваются преимущественно в поверхностном слое и существенно снижают поверхностное натяжение расплавов. Ситуация значительно усугубляется ещё и тем, что с увеличением температуры происходит

десорбция оксидов и их содержание в поверхностном слое жидкого металла уменьшается.

Уменьшение содержания оксидов в поверхностном слое с ростом температуры приводит к большим погрешностям измерения температурного коэффициента ПН даже чистых металлов. Наличие оксидов на поверхности металла, как будет показано ниже, может качественно изменить ход температурной зависимости ПН чистых металлов. В частности, некоторые авторы нелинейную температурную зависимость ПН галлия и индия объясняют наличием оксидов на поверхности [245 – 248].

Несмотря на отмеченные трудности, интенсивность экспериментальных исследований ПН и плотности жидких расплавов на основе свинца и угла смачивания ими твердых поверхностей возрастает, что обусловлено разработкой новых теплоносителей для реакторов на быстрых нейтронах, термоядерных реакторов и других высокоэнергетических установок.

При этом особый интерес исследователей вызывают свойства расплавов Pb - Bi, Pb - Sn, Pb - Al и сплавов свинца с небольшим содержанием щелочных и щелочноземельных элементов, что обусловлено широким применением этих сплавов на практике [227 – 229, 249 – 259]. В связи с этим представляет интерес рассмотреть и критически проанализировать экспериментальные данные по ПН расплавов двойных систем на основе свинца.

Как отмечено выше, экспериментальные данные по ПН некоторых бинарных систем, полученные разными авторами, отличаются друг от друга. Поэтому остановимся на некоторых, наиболее интересных экспериментальных данных по ПН бинарных систем, полученных разными авторами.

Насколько нам известно, впервые поверхностное натяжение расплавов индий-свинец различных концентрации при температуре выше ликвидус было изучено авторами [260]. Эти результаты были подтверждены в работе [261], на основе измерения поверхностного натяжения в вакууме по

гравитационной методике П.П.Пугачевича (методом максимального давления в капле). Авторами убедительно показано, что на изотермах поверхностного натяжения этой системы отсутствуют какие-либо особенности в области фазового перехода $\gamma \rightarrow \beta$. Измерения ими проводились в вакууме 10^{-6} Па от температуры ликвидус до 773 К. Следует отметить, что согласно диаграмме состояния этой системы [118] в расплавах индий-свинец обнаружены химические соединения. Однако, несмотря на наличие химических соединений, изотермы поверхностного натяжения гладкие, без особенностей.

Температурная зависимость ПН чистого индия и двойных расплавов индий-свинец и олово-свинец изучена авторами [261 - 267]. Согласно полученным данным, политермы поверхностного натяжения как чистых металлов, так и двойных расплавов описываются линейным уравнением:

$$\sigma(T) = \sigma_0 - \alpha(T - T_i) \text{ [мН/м]}, \quad (5.1)$$

где T_i – температура ликвидуса расплава, обозначенного индексом i , α – температурный коэффициент.

Авторами показано, что на изотермах ПН этих расплавов отсутствуют какие - либо особенности в виде экстремумов.

Среди результатов экспериментального исследования ПН металлов и сплавов особый интерес представляют данные, полученные авторами [262]. Эти результаты по всем изученным металлам значительно превышают экспериментальные данные полученные другими авторами. Поэтому рассмотрим подробнее методику и порядок проведения измерений авторами [262]. Эти исследования выполнены на высоком методическом уровне и, как отмечалось выше, экспериментальные результаты по ПН, полученные этими авторами даже по чистым металлам, значительно превышают значения ПН, полученных ранее другими авторами.

Измерения ПН системы индий - свинец авторами [262] проведены методом большой капли. Отличительной особенностью этих исследований является то, что капля металла предварительно очищается от углерода

специально разработанной методикой. Углерод на поверхности капли был обнаружен методами ОЖЭ - спектроскопии. Для очистки поверхности от углерода в систему запускается кислород до давления 10^{-6} мм. рт. ст., а затем кислород откачивается до высокого вакуума 10^{-9} мм. рт. ст. При этом значения ПН чистых металлов, полученных авторами после такой очистки, значительно превышают экспериментальные величины ПН, полученные ранее другими авторами, в том числе они существенно выше значений, рекомендуемых в справочнике В.Н. Ниженко [11]. Причины таких расхождений до сих пор остаются невыясненными.

Относительно недавно авторами [263] измерена температурная зависимость ПН шести расплавов системы индий - свинец. Показано, что политермы поверхностного натяжения этих расплавов удовлетворительно описываются линейными уравнениями с отрицательным температурным коэффициентом, а на изотермах ПН этой системы в твердом состоянии обнаружен пологий минимум.

Зависимости ПН расплавов свинец - олово от температуры и состава изучены авторами [264 - 270]. В работе [264], наряду с экспериментальными исследованиями, проведены расчеты ПН по некоторым теоретическим уравнениям. Показано, что теоретические данные удовлетворительно согласуются с экспериментальными. Сравнительный анализ экспериментальных данных, полученных разными исследователями, показывает, что эти результаты заметно отличаясь количественно друг от друга, качественно совпадают.

Авторами [266] методом максимального давления в капле по гравитационной методике П.П. Пугачевича определена концентрационная зависимость ТКПН в двойной системе олово - свинец. Причем область эвтектического состава характеризуется наличием экстремума на зависимости ТКПН от состава расплава. Авторы не исключают, что этот экстремум может быть обусловлен температурными изменениями структуры эвтектического расплава. Однако в работах [115, 271] на основе анализа

влияния температуры на адсорбцию компонентов в системах с различными диаграммами состояния (эвтектических, не эвтектических и т.д.) показано, что экстремумы на изотермах ТКПН объясняются не особенностями строения эвтектического сплава, а обусловлены десорбцией поверхностно активного компонента с повышением температуры.

В работе [267] измерено поверхностное натяжение семи расплавов олово - свинец различных концентраций. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с результатами авторов [265]. Авторами [268] рассчитано поверхностное натяжение трех расплавов. Обнаружено наличие экстремумов в виде минимума и максимума. В работе [269] также обнаружен максимум на изотерме ПН, который сглаживается при понижении температуры, что противоречит привычным фактам сглаживания экстремумов при повышении температуры.

В работе [270] измерено поверхностное натяжение и плотность расплавов олово - свинец методом большой капли. Полученные результаты качественно совпадают с результатами, полученными авторами [265].

Контактный угол смачивания расплавами Sn-Pb никеля и его сплавов с некоторыми тугоплавкими металлами измерен авторами работы [97]. Авторами выявлено, что одним и тем же расплавом системы олово - свинец лучше смачиваются подложки из никеля, на втором месте подложки из сплава никель-кобальт и на третьем месте Ni - 7 ат. % вольфрама. Если воздействовать жидким расплавом на одну и ту же подложку, то смачивающие свойства у двухкомпонентного расплава Sn - 37 ат. % Pb лучше, чем у чистого олова.

Поверхностное натяжение сильно разбавленных растворов свинца системы олово - свинец при температуре до 500 К методом большой капли исследовано авторами [270]. Для приготовления сплавов ими были использованы металлы высокой чистоты (Sn – чистотой 99,999%, а Pb – чистотой 99,9999%). Измерения проводились в вакууме при равновесии жидкой фазы с паром. Методика измерения ПН была апробирована на

чистых металлах. Показано, что надежность и достоверность получаемых при этом результатов не вызывает сомнений.

Полученные результаты представлены на рис. 5.1 и 5.2, из которых видно, что изотермы поверхностного натяжения в области сильного разбавления по свинцу имеют сложный характер. Действительно, из рис. 5.2 видно, что на концентрационной зависимости поверхностного натяжения обнаруживаются осцилляции поверхностного натяжения. Поверхностное натяжение расплавов олово - свинец изучено многими авторами. Однако ни в одной работе, включая работу [266], концентрационная зависимость ПН разбавленных по свинцу расплавов олово - свинец не изучена. Поэтому сравнительный анализ полученных результатов с имеющимися в литературе экспериментальными данными не совсем корректен.

Особенности на изотермах поверхностного натяжения бинарных систем в области сильного разбавления получены и другими авторами [272]. Большая часть исследователей эти особенности связывают с группировками атомов, которые формируются вокруг атомов второго компонента. Авторы [270] объясняют осцилляции ПН образованием и последующим разрушением группировок атомов Sn_4Pb , Sn_5Pb .

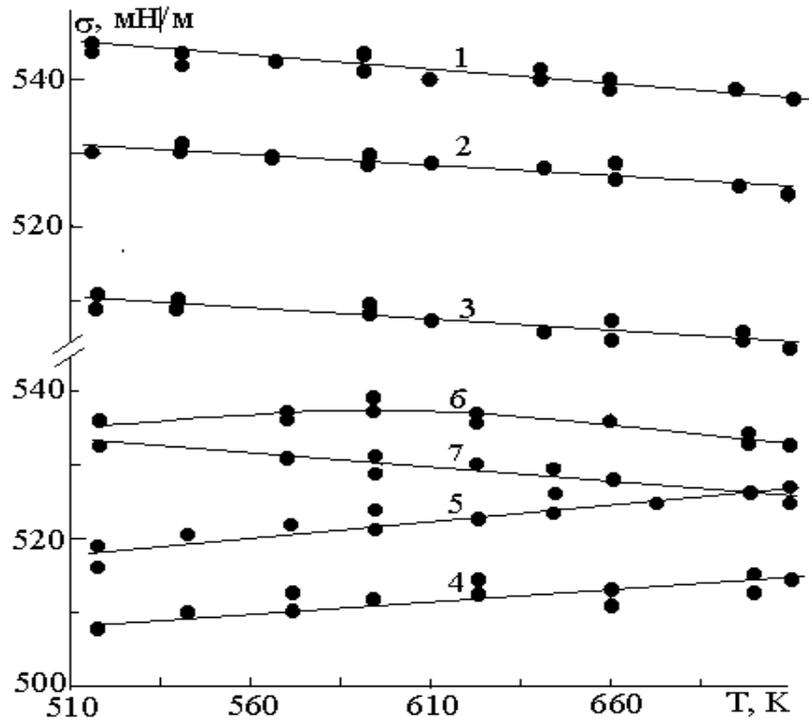


Рисунок 5.1 – Температурная зависимость ПН расплавов Sn - Pb: 1 – Sn; 2 – 0,026, 3 – 0,050, 4 – 0,086, 5 – 0,124, 6 – 0,361; 7 – 0,610 ат. % Pb [270]

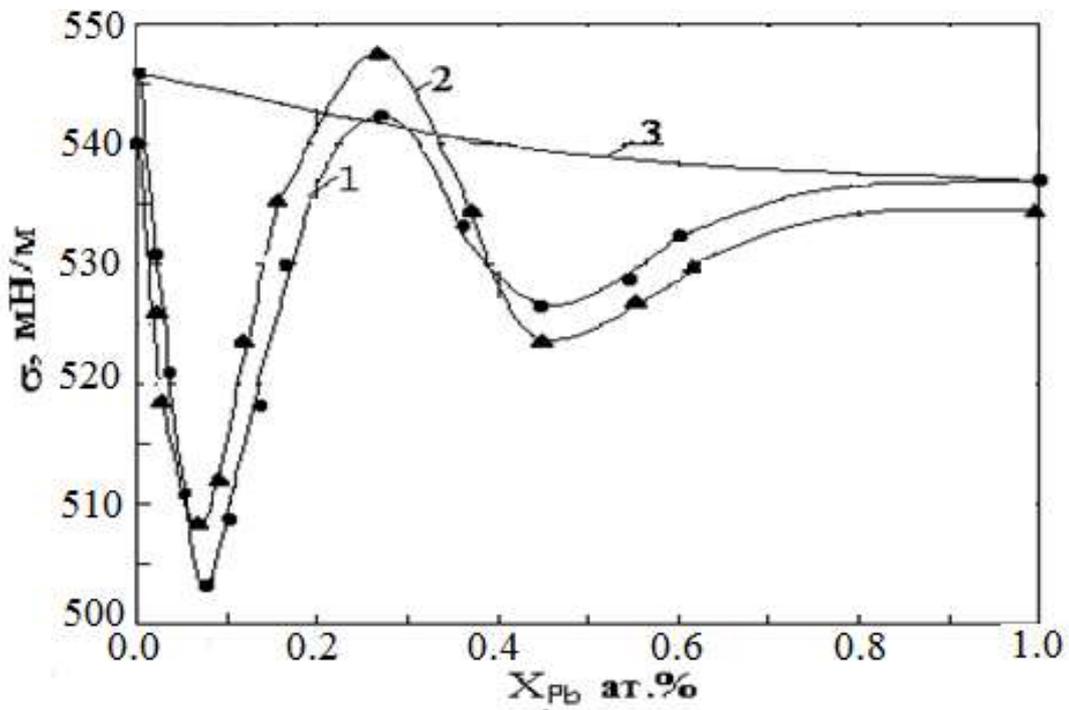


Рисунок 5.2 – Изотермы ПН разбавленных расплавов олово - свинец: 1, 2 – [270] при 520К и 620К, соответственно, 3 – данные [266] при 520К

На наш взгляд, для выявления причин появления этих осцилляций необходимы дальнейшие исследования.

Ртуть и амальгамы, благодаря своим свойствам, привлекают внимание экспериментаторов давно. Однако экспериментальное изучение их свойств встречает большие трудности, обусловленные токсичностью и высокой летучестью ртути. Поэтому остановимся подробнее на экспериментальных данных по концентрационной зависимости ПН бинарной системы свинец - ртуть, полученных в нашей лаборатории авторами [273]. Методом максимального давления в капле по гравитационной методике П.П. Пугачевича авторами [273] была изучена система Hg - Pb. Из рисунка 5.3 видно, что как свинец на ртути, так и ртуть на свинце проявляют инактивность, что типично для амальгам поливалентных металлов [48]. Такая ситуация приводит к образованию максимума на изотермах ПН при содержании ртути в расплаве ~ 0,4 мол. долей. Авторами [273] показано, что изотерма ПН в пределах погрешности эксперимента аппроксимируется уравнением четвертой степени:

$$\sigma = 202,63X_{Hg}^4 - 358,16X_{Hg}^3 + 38,67X_{Hg}^2 + 69,475X_{Hg} + 444,97. \quad (5.2)$$

Представление концентрационной зависимости ПН в виде полиномов значительно облегчает вычисления поверхностных свойств расплавов, так как они определяются через производную от поверхностного натяжения по концентрации компонента. Автором [48] проведены расчеты термодинамических параметров поверхностного слоя этих расплавов и на этой основе дано объяснение полученным результатам. Аномальный характер политерм и изотерм ПН системы ртуть - свинец связывается автором с наличием псевдощели в энергетическом спектре ртути.

Зависимость плотности от состава в системе свинец - ртуть передается аддитивной функцией.

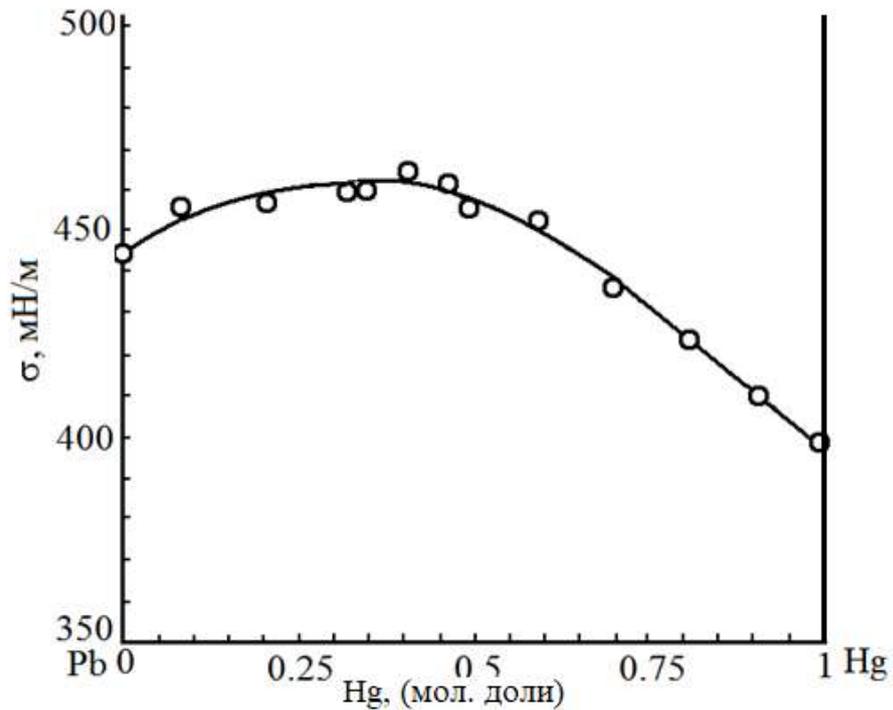


Рисунок 5.3 – Изотермы ПН системы Hg - Pb при 573К [273]

Другой системой с необычными изотермами ПН является расслаивающаяся двойная система галлий - свинец. Автором [274] показано, что небольшие добавки свинца (0,06 ат. %) снижают поверхностное натяжение галлия. В работе [275] для изотерм ПН этой системы получена гладкая кривая, слегка вогнутая к оси составов. Однако, согласно результатам, полученным в работе [104], изотермы ПН этой системы характеризуются минимумом при 0,25 молярных долей свинца.

Согласно диаграмме состояния [118], расплавы галлий-свинец расслаиваются. Диаграмма состояния системы Ga - Pb соответствует монотектическому типу. В работе [276] с помощью эффузионного метода Кнудсена проведено изучение термодинамики сплавообразования в системе Ga - Pb при температуре 1100 К. Показано, что коэффициенты термодинамических активностей компонентов в этой системе имеют большие положительные отклонения от закона Рауля, что свидетельствует о стремлении системы к расслаиванию.

Измерения поверхностного натяжения сплавов системы галлий - свинец авторами [277] проводились методом большой капли. Подложки были приготовлены из окиси алюминия. При этом были использованы металлы не высокой чистоты: Pb - С00, Ga - марки Гл.О. Исследования проводились в вакууме 10^{-7} Торр. Согласно паспортным данным, концентрация примесей в этих металлах достигала 0,01 %, что могло оказать существенное влияние на конечные результаты. На рисунке 5.4 приведена концентрационная зависимость ПН при температуре 1100К. Как видно из рисунка, повышение концентрации галлия в свинце приводит к повышению ПН расплава, что объясняется авторами покрытием всей поверхности расплава вследствие его расслоения свинцом. Действительно, в условиях почти полного расслоения расплавов трудно ожидать другого результата, если измерения ПН проводились методом большой капли, основным недостатком которого считается отсутствие возможностей регулярного перемешивания расплава.

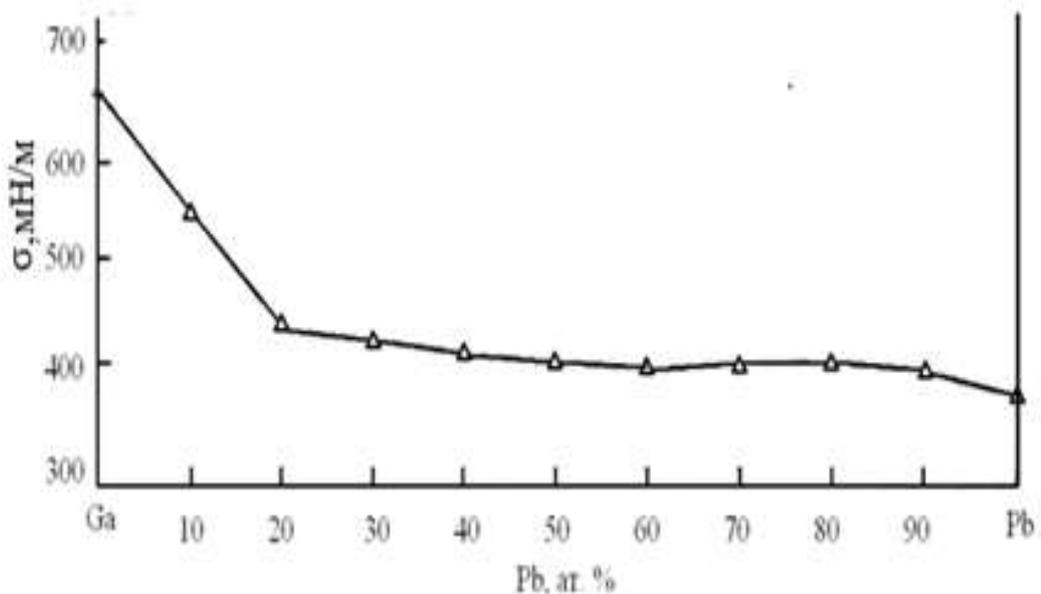


Рисунок 5.4 – Изотермы ПН расплавов системы Ga - Pb при $T = 1400$ К [277]

Результаты исследования ПН двойной системы свинец - висмут представлены в работах [245 – 253, 278 – 280]. Анализ этих данных

показывает, что они отличаются друг от друга. При этом указанные расхождения экспериментальных данных, полученных различными авторами, нередко превышают ошибку измерения поверхностного натяжения, указанную авторами. Противоречивость экспериментальных данных по ПН расплавов свинец-висмут, по-видимому, обусловлена трудностями устранения оксидов на поверхности расплавов, процесс разрушения которых начинается только при температуре 773 К – 873 К [281]. В принципе по этой причине экспериментальные данные по ПН расплавов свинец - висмут при больших концентрациях свинца могут отличаться друг от друга.

Полученные авторами [253] экспериментальные данные показывают, что малые добавки Вi к свинцу снижают как ПН свинца, так и абсолютное значение температурного коэффициента ПН, т.е. с увеличением содержания висмута в расплавах наблюдается заметное уменьшение значения температурного коэффициента ПН. Такая зависимость температурного коэффициента ПН от состава авторами [115, 245] трактуется на основе температурной зависимости адсорбции поверхностно активной примеси. Отметим также, что полученные результаты качественно совпадают с данными авторов [280].

Результаты измерений ПН в сплавах Pb - Ag [258] показали, что температурная зависимость ПН расплава Pb - 0.01 масс. % Ag близка к линейной. Однако при повышении содержания серебра в расплаве температурная зависимость ПН начинает заметно отклоняться от линейности, т.е. проявляется нелинейность политерма поверхностного натяжения.

Эти особенности политерма ПН расплавов Pb - Ag обнаружены и авторами [282]. Показано, что при малых концентрациях серебра ТКПН имеет отрицательный знак. При увеличении содержания серебра в расплаве политерма ПН имеет нелинейный характер. Эти результаты были подтверждены авторами [258].

Авторами [258] показано, что изотерма ПН системы Pb - Ag характеризуется минимумом при концентрации Ag - 0,05 ат. % и температурах до 1023К. Дальнейшее повышение температуры (1123 К, 1223 К) приводит к смещению минимума в сторону разбавленных расплавов ($x_{Ag} = 0,01$ ат. %).

Такая зависимость ПН от температуры авторами [258] трактуется влиянием температуры на адсорбционные процессы в расплаве.

Таким образом, проведенный анализ экспериментальных исследований по ПН свинцовых расплавов выявил, что несмотря на практический интерес слабо изученной остается температурная зависимость поверхностного натяжения разбавленных расплавов свинец - натрий.

Исходя из этого нами по методике, описанной выше, изучена зависимость ПН и плотности разбавленных растворов свинец - натрий от температуры и состава.

5.2. Поверхностные свойства и молярные объемы разбавленных растворов натрия в свинце

Расплавы свинец - натрий рассматриваются в качестве теплоносителей для ядерных реакторов на быстрых нейтронах, что диктует необходимость всестороннего изучения их свойств [283, 284]. Однако несмотря на практические потребности физико - химические свойства расплавов системы Pb - Na изучены недостаточно. И это при том, что экспериментальному изучению свойств этих расплавов посвящен целый ряд публикаций [233, 237, 285]. Анализ результатов, полученных авторами этих работ, показывает, что результаты, полученные разными авторами, заметно различаются, а в некоторых случаях противоречат друг другу.

Наиболее полные и обстоятельные обзоры результатов измерения ПН и плотности и теплофизических свойств двойных систем с участием щелочных металлов проведены авторами [286, 287] которые на основе критического анализа литературных данных показали, что к настоящему времени зависимость ПН и плотности расплавов щелочных металлов изучена лишь в небольшой области составов и в ограниченном интервале температур. Помимо этого, авторы дали объективную оценку состоянию и перспективам развития этих исследований. В частности, авторами констатируется, что «на концентрационных зависимостях ПН ряда бинарных систем с участием щелочных металлов наблюдаются особые точки в виде минимумов, достоверность которых ставится под сомнение, поскольку изотермы $\sigma(x)$ многих из них построены лишь по нескольким экспериментальным точкам» [286, с.221]. Ими показано, что в числе основных причин появления особенностей (минимум, максимум) на изотермах поверхностного натяжения обсуждаемых систем могут быть факторы, обусловленные непригодностью используемых методик и приборов к изучению поверхностного натяжения расплавов с летучими компонентами, что могло привести к массопереносу, а, следовательно, к неконтрольному изменению состава расплава и нарушению в системе термодинамического равновесия. По мнению этих авторов, «измерения концентрационных зависимостей ПН бинарных систем с участием щелочных металлов с особыми точками на изотермах $\sigma(x)$, проведённые недостаточно детально, требуют тщательных дополнительных исследований, особенно в областях составов с малыми добавками щелочных металлов» [286, с. 221].

Отсутствие надежных экспериментальных данных по физико-химическим и в особенности поверхностным свойствам этих расплавов оказывает негативное влияние на определение перспектив использования этих расплавов в ядерных реакторах в качестве теплоносителей. В качестве примера отметим, что увеличение содержания натрия в расплавах натрий-свинец уменьшает краевой угол смачивания этими расплавами поверхностей

сталей, используемых в реакторах. Однако в работе [233] показано, что увеличение содержания натрия в этих расплавах приводит к высокой пожароопасности. Эти факторы играют важную роль при определении оптимального состава расплава [288].

Таким образом, систематические исследования концентрационной и температурной зависимости ПН и плотности разбавленных растворов щелочных металлов имеет научный и практический интерес [289].

Большая часть надежных экспериментальных данных по ПН и плотности металлов и их расплавов получена методом большой капли, или методом максимального давления в капле. В последние годы методы измерения ПН жидкостей, в том числе и ПН металлов и сплавов в жидком состоянии, интенсивно развиваются. При этом в результате широкого внедрения новых информационных технологий точность измерения поверхностного натяжения и плотности методом большой капли заметно повысилась, что послужило основанием для предпочтительного использования этого метода при изучении поверхностного натяжения и плотности металлов и сплавов.

Ценную информацию о характере взаимодействия компонентов в растворах можно получить по результатам экспериментальных исследований термодинамических свойств этих растворов. Впервые термодинамические свойства жидких сплавов системы Pb - Na были изучены автором [290, 291], который показал, что в этой системе термодинамические активности имеют отрицательные отклонения от идеальных значений. Термодинамические свойства разбавленных растворов натрия в свинце были изучены и другими авторами [292 – 294]. Полученные этими авторами результаты качественно совпадают с данными [290].

Авторами [234, 240] экспериментально изучены температурные зависимости плотности и молярных объемов бинарных растворов натрия и калия в свинце. При этом на изотермах молярных объемов двойной системы натрий - свинец в интервале составов 0 до 20 ат. % свинца авторами

получены существенные отрицательные отклонения от аддитивных прямых. Изотермы молярных объемов с особенностями получены и другими авторами при изучении разбавленных расплавов натрий - свинец и калий - свинец. Эти особенности, по мнению этих авторов, обусловлены наличием в этих расплавах интерметаллидов. Диаграмма состояния системы свинец - натрий представлена на рисунке 5.5.

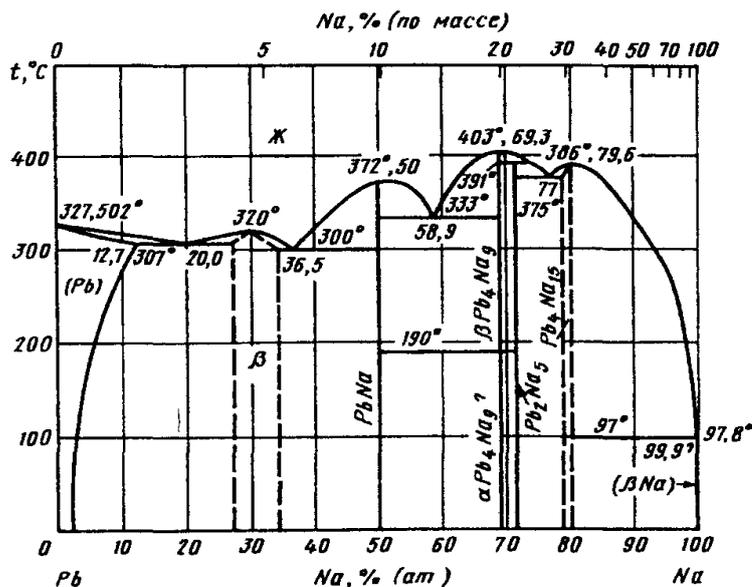


Рисунок 5.5 – Диаграмма состояния системы свинец - натрий [116]

Из диаграммы состояния исследуемой системы (рисунок 5.5) видно, что в области сильно разбавленных растворов свинец - натрий отсутствуют какие-либо особенности. На диаграмме состояния этой системы выявлены устойчивые соединения только при более высоких концентрациях натрия.

5.2.1. Температурная зависимость плотности разбавленных растворов свинец - натрий

Плотность и ПН были измерены методом большой капли в интервале температур от температуры плавления до 823 К, в атмосфере чистого He марки А (99,995 %).

Для экспериментальных исследований использованы свинец С - 0000 и натрия 99,9%. Результаты исследования состава сплавов свинец - натрий (Pb

			Na		Na		Na		Na		Na
632	11031	633	10867	637	10404	633	10201	633	9928	626	9200
649	11001	652	10842	654	10371	659	10101	655	9890	644	9167
672	10971	669	10752	673	10341	674	10051	667	9842	670	9125
698	10940	693	10707	691	10301	696	9985	692	9800	694	9114
729	10925	712	10715	704	10273	708	9957	713	9765	713	9092
753	10896	732	10630	713	10255	723	9927	721	9738	732	9051
793	10830	753	10564	723	10242	733	9916	733	9720	755	9027
823	10800	769	10471	732	10222	743	9901	751	9702	773	8987
868	10787	796	10471	744	10193	751	9881	763	9675	777	9007
884	10770	827	10323	751	10176	763	9865	774	9630	793	9010
903	10703	833	10312	763	10151	774	9843	783	9599	812	8994
923	10691	856	10309	774	10129	783	9821	795	9545	832	8926
933	10651	871	10288	783	10100	795	9801	802	9523	853	8905
		893	10262	795	10092	802	9792	813	9500		

Продолжение таблицы 5.1

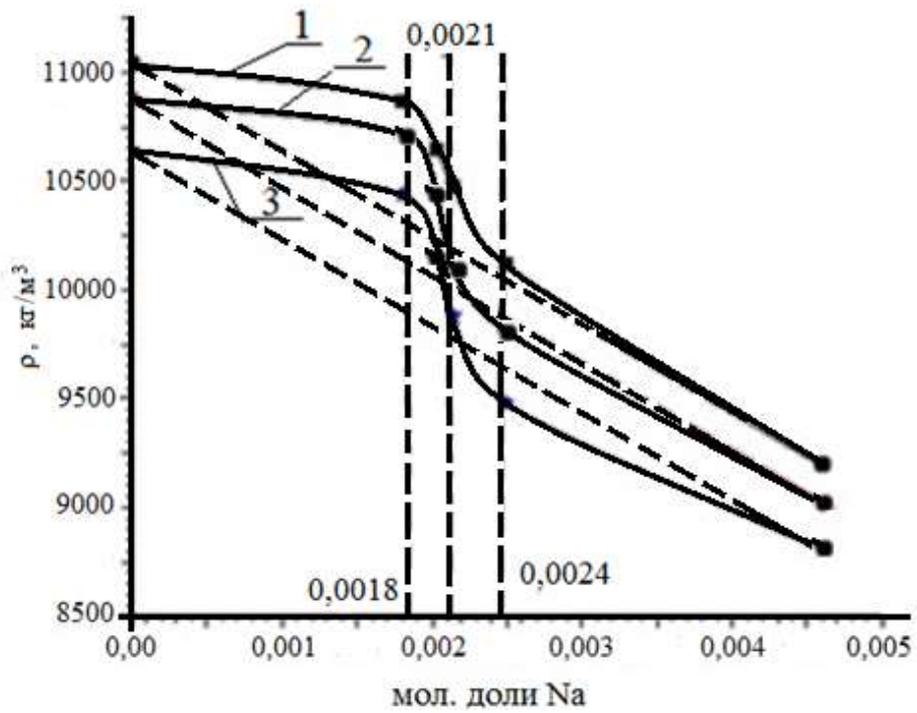
		912	10186	802	10070	813	9769	823	9489		
		931	10126	813	10055	823	9745	833	9467		
				823	10031	833	9735	843	9448		
				833	10010	843	9721	855	9426		
				843	9990	855	9699	864	9402		
				855	9980	864	9672	873	9385		
				864	9971	873	9654	884	9388		
				873	9951	884	9635	892	9359		
				884	9941	892	9600	903	9344		
				892	9930	903	9585	913	9321		
				903	9923	913	9560	923	9300		
				913	9909	923	9541				
				923	9900						

Таблица 5.2 - Зависимость плотности расплавов Pb-Na от температуры в режиме охлаждения

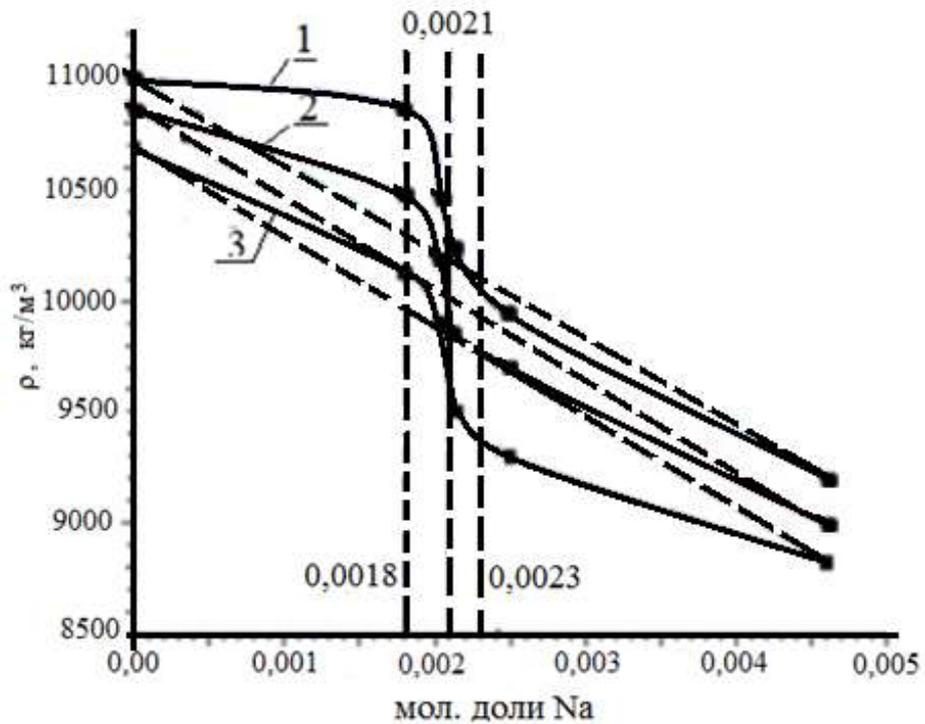
Плотность расплавов Pb – Na, кг/м ³											
Т, К	Чист ый Pb	Т, К	0,0018 мол. дол. Na	Т, К	0,00203 мол. дол. Na	Т, К	0,00214 мол. дол. Na	Т, К	0,00249 мол. дол. Na	Т, К	0,0046 мол. дол. Na
933	10651	923	10500	923	10200	932	9967	923	9500	931	8823
923	10690	903	10529	913	10215	915	9951	913	9530	913	8834
903	10702	883	10552	903	10231	895	9962	903	9541	892	8879
885	10770	863	10575	893	10253	878	9924	893	9550	870	8876
862	10787	843	10601	883	10262	855	9955	883	9571	853	8905
823	10800	823	10634	873	10276	833	9988	873	9607	832	8926
795	10831	803	10653	863	10289	813	9993	863	9619	812	8994
753	10890	793	10675	853	10302	795	10045	853	9633	793	9010

Продолжение таблицы 5.2

726	10924	783	10698	843	10314	769	10085	843	9651	777	9007
698	10940	773	10716	833	10339	754	10103	833	9694	773	8987
673	10971	782	10659	823	10350	732	10106	823	9706	755	9027
648	11001	793	10652	813	10365	713	10162	813	9751	732	9051
633	11032	784	10689	803	10389	695	10200	803	9760	713	9092
		764	10717	792	10401	673	10207	793	9774	694	9114
		742	10772	775	10410	653	10250	783	9791	670	9125
		724	10799	749	10420	632	10305	773	9804	644	9167
		703	10847	733	10474			763	9825	626	9200
		683	10850	715	10505			753	9849		
		650	10899	695	10540			743	9881		
		640	10913	673	10532			733	9905		
		622	10948	653	10593			713	9926		
				627	10677			701	9900		
				615	10684			693	9928		
								683	9893		
								675	9961		
								665	9984		
								653	10031		
								641	10158		
								633	10198		
								624	10206		



а)



б)

Рисунок 5.6 – Концентрационная зависимость плотности расплавов Pb - Na при температурах 623 К (1), 773 К (2) и 923 К (3): а – в режиме нагревания; б – в режиме охлаждения

Таблица 5.3 - Линейные уравнения для температурной зависимости плотности расплавов Pb - Na, полученные в режиме нагревания и охлаждения

Сплав	ρ (нагревание), кг/м ³	ρ (охлаждение), кг/м ³
Чистый Pb	11749,75-1,15(T-600 K)	11749,74-1,15(T-600 K)
Pb-0,0018 мол.дол. Na	12437,63-2,49(T-600 K)	12248,50-2,01(T-600 K)
Pb-0,00203 мол.дол. Na	11564,03-1,84(T-600 K)	11575,29-1,49(T-600 K)
Pb-0,00214 мол.дол. Na	11435,65-2,05(T-600 K)	11023,17-1,21(T-600 K)
Pb-0,00249 мол.дол. Na	11357,21-2,25(T-600 K)	11255,11-1,86(T-600 K)
Pb-0,0046 мол.дол. Na	9956,86-1,22(T-600 K)	9880,40-1,19(T-600 K)

Температурный коэффициент плотности (ТКП) является структурно чувствительной характеристикой раствора, в связи с чем исследование зависимости температурного коэффициента плотности от состава представляет научный интерес. Однако при решении этой задачи исследователь сталкивается с серьезными проблемами, обусловленными большими погрешностями измерения температурного коэффициента плотности. Действительно, проведенные расчеты показали, что в наших экспериментах погрешность измерения ТКП составляет при нагревании 12,2% и при охлаждении 5,9 %. Несмотря на это, нами построены концентрационные зависимости ТКП в расплавах свинец - натрий при нагревании и охлаждении (рисунок 5.7), по экспериментальным данным приведенным в таблице 5.3. При этом удалось выявить экстремумы, размеры которых выходят за пределы погрешности эксперимента. Для определенности и наглядности нами на графиках обозначены и доверительные интервалы (ТКП).

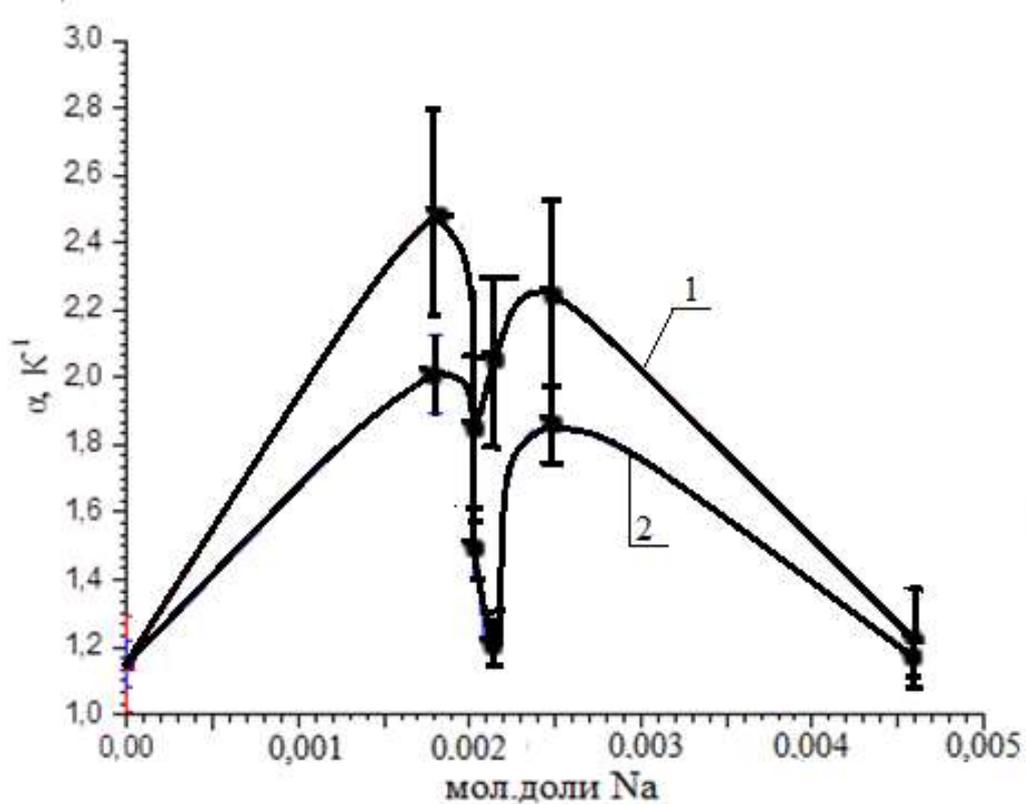


Рисунок 5.7 – Концентрационная зависимость температурного коэффициента плотности $\alpha = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT}$ расплавов Pb - Na: 1 - режим нагревания; 2 - режим охлаждения

Как видно из рисунка 5.7, зависимость ТКП от состава имеет сложный характер. В обоих режимах (нагревания и охлаждения) на зависимостях ТКП от содержания натрия наблюдаются особенности (максимум при 0,0018 и 0,00249 мол. долей натрия и минимум при 0,0022 мол. долей натрия). Следует особо отметить, что высота максимума и глубина минимума заметно превышают ошибки измерения ТКП. Экспериментально обнаруженные экстремумы на зависимостях ТКП от состава свидетельствуют о наличии структурных изменений в объеме расплава как в режиме нагревания, так и в режиме охлаждения.

По значениям плотностей расплавов свинец - натрий нами определена зависимость молярных объемов расплавов Pb - Na от температуры и концентрации натрия. Полученные данные показали, что политермы молярного объема исследуемых расплавов в пределах погрешности

определения линейные с положительным температурным коэффициентом. На изотермах молярных объёмов как в режиме нагревания, так и в режиме охлаждения наблюдаются особенности в виде максимума и точки перегиба.

Таким образом, экспериментальные данные по политермам и изотермам молярных объёмов свидетельствуют о наличии экстремумов как на изотермах молярных объёмов, так и на зависимости температурного коэффициента плотности от состава.

Наличие экстремумов на зависимости плотности, ТКП и молярных объёмов от состава при отсутствии на диаграмме состояния исследуемой системы химических соединений, на наш взгляд, обусловлено образованием в расплавах микрокластеров, т. е. установлением ближней упорядоченности атомов.

5.2.2. Поверхностное натяжение и адсорбция в разбавленных растворах натрия в свинце

Как отмечалось выше, температурная зависимость поверхностного натяжения определялась методом большой капли в интервале температур от температуры ликвидус до 823 К в атмосфере чистого гелия марки А (99,995%) [295, 296]. Полученные данные представлены в таблицах 5.4 и 5.5.

Измерения зависимости поверхностного натяжения расплавов Pb - Na от температуры были проведены нами как в режиме нагревания, так и в режиме охлаждения. Полученные результаты приведены как в таблицах 5.4, 5.5, так и на рисунках 5.9 и 5.10.

Таблица 5.4 - Зависимость ПН расплавов Pb - Na от температуры в режиме нагревания

Поверхностное натяжение расплавов Pb - Na, мН/м											
Т, К	Чи ст ый Pb	Т, К	0,0018	Т, К	0,00203	Т, К	0,00214	Т, К	0,0024	Т, К	0,0046
			мол. доли Na		мол. доли Na		мол. доли Na		9 мол. доли Na		мол. доли Na
633	437	633	426	626	410	633	394	633	367	626	295
649	435	652	425	644	407	659	391	655	361	644	293
672	434	669	417	663	403	674	387	672	358	670	292
698	431	693	416	681	399	696	384	692	355	694	292
729	429	712	415	695	397	708	379	713	349	713	290
753	425	732	412	715	395	723	376	721	347	732	289
793	421	753	404	724	394	743	373	743	343	755	288
823	416	769	407	743	392	763	371	763	338	773	283
868	411	796	402	763	390	784	368	784	334	777	282
884	409	827	397	784	385	804	364	804	328	793	283
903	408	833	397	804	381	823	361	823	323	812	285
923	403	856	394	823	378	843	356	843	321	832	283
933	399	871	396	843	374	863	353	863	316	853	274
		893	391	863	371	883	349	883	311	870	270
		912	388	883	370	903	343	903	310	892	270
		931	387	903	369	923	339	923	306	913	270
				923	366					931	272

Таблица 5.5 - Зависимость ПН расплавов Pb - Na в режиме охлаждения

Поверхностное натяжение расплавов Pb - Na, мН/м											
Т, К	Чистый Pb	Т, К	0,0018мол. дол. Na	Т, К	0,00203мол. дол. Na	Т, К	0,00214 мол. дол. Na	Т, К	0,00249 мол. дол. Na	Т, К	0,0046 мол. дол. Na
923	403	923	400	923	390	915	378	923	349	913	278
903	408	903	402	913	390	895	379	913	351	892	279
884	409	883	405	893	392	878	379	903	352	870	279
868	410	863	408	873	394	855	380	893	353	853	279
823	416	843	410	853	395	833	383	883	355	832	282
793	421	823	413	833	397	813	384	873	356	812	284
753	425	803	414	813	398	795	387	863	357	793	282
729	429	784	414	792	399	769	390	853	357	773	282
698	431	764	415	775	399	754	391	843	358	755	287
672	433	742	419	749	399	732	395	833	359	732	288
649	435	724	419	733	401	713	393	823	360	713	289
632	437	703	420	715	404	695	396	813	361	694	290
		683	420	695	408	673	397	803	362	670	291

Продолжение таблицы 5.5

		650	430	673	404	653	399	793	363	644	292
		640	431	653	410	632	400	783	364	626	293
		622	431	627	409			773	365		
		923	0,400					763	368		
		903	402					753	369		
		883	405					743	370		
								733	371		
								713	372		
								701	375		
								693	376		
								683	375		
								675	378		
								665	373		
								653	379		
								641	374		
								633	371		
								624	372		

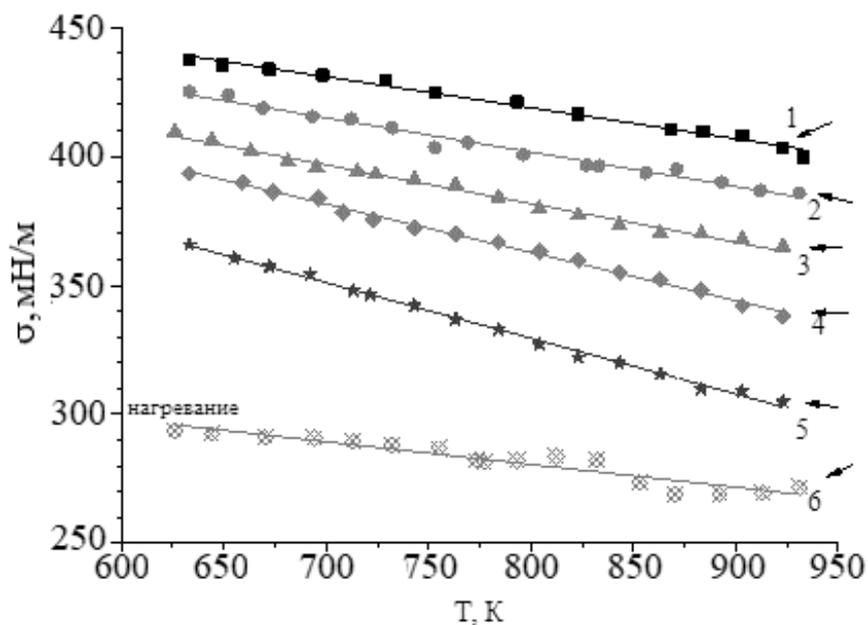


Рисунок 5.8 – Зависимость ПН от температуры при нагревании: 1 – чистый Pb; 2 – Pb - 0,0018 мол. доли Na, 3 – Pb - 0,00203 мол. доли Na, 4 – Pb-0,00214 мол. доли Na, 5 – Pb - 0,00249 мол. доли Na, 6 – Pb - 0,0046 мол. доли Na

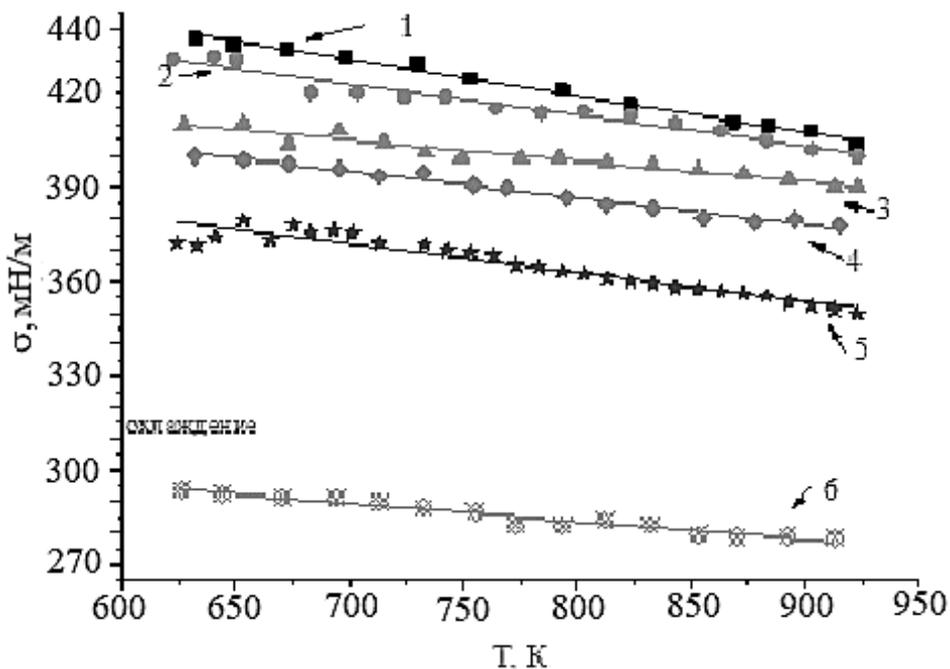
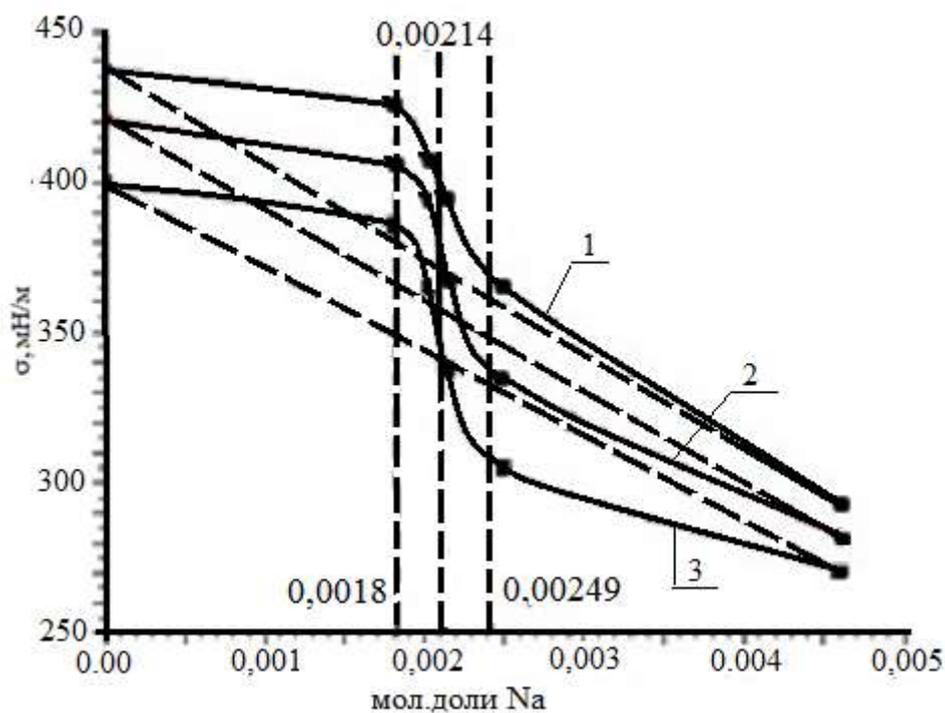


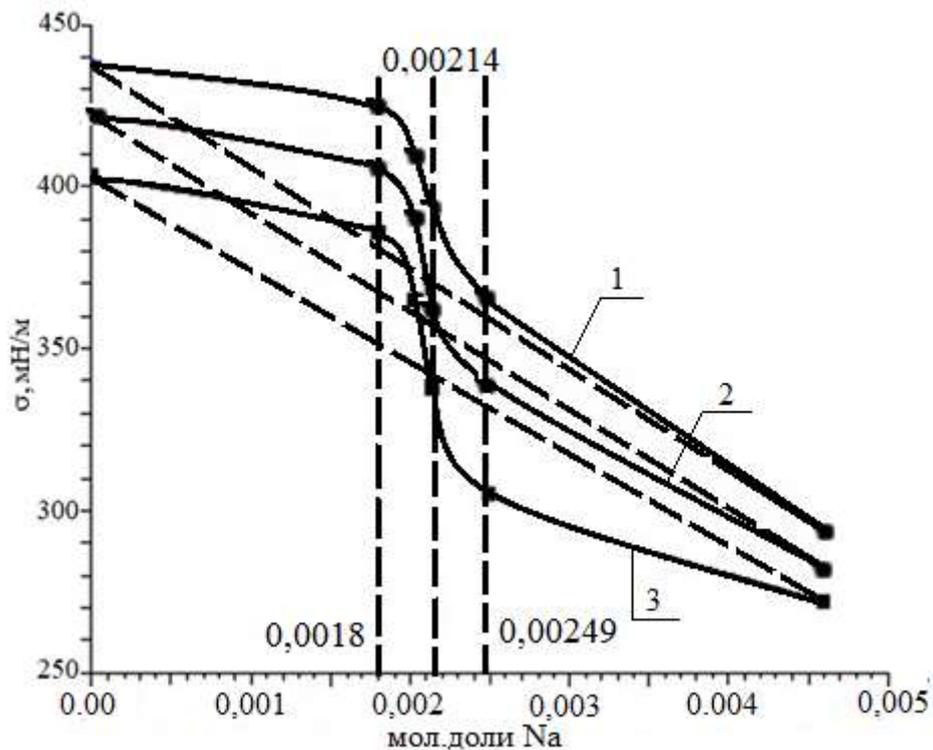
Рисунок 5.9 – Зависимость ПН от температуры при охлаждении: 1 – чистый Pb; 2 – Pb - 0,18 ат.% Na, 3 – Pb - 0,203 ат.% Na, 4 – Pb-0,214 ат.% Na, 5 – Pb-0,249 ат.% Na, 6 – Pb-0,46 ат.% Na

Политермы ПН, полученные как при нагревании, так и охлаждении, линейные. При этом значения ТКПН, полученные при нагревании и охлаждении, количественно отличаются друг от друга.

Зависимость ПН от состава в системе свинец - натрий (рис. 5.10) имеет сложный характер. При увеличении содержания натрия до 0,0018 мол. долей ПН уменьшается незначительно. Однако в концентрационном интервале от 0,0018 до 0,0024 мол. долей натрия ПН в обоих режимах резко уменьшается от значения 430 мН/м при 0,0018 мол. долей натрия до 370 мН/м при 0,0024 мол. долей натрия. На изотермах ПН эти изменения проявляются в виде точки перегиба при 0,0022 мол. долей натрия. Точка перегиба на зависимости поверхностного натяжения от состава, на наш взгляд, может быть обусловлена сложными адсорбционными процессами, которые протекают на поверхности исследуемых расплавов. Поэтому по полученным экспериментальным данным нами проведены расчеты изотерм адсорбции натрия в исследуемых расплавах.



а)



б)

Рисунок 5.10 – Зависимость ПН расплавов Pb - Na от состава при температурах 623 К (1), 773 К (2) и 923 К (3) : а – режим нагревания; б – режим охлаждения

Как показано в работе [115], наиболее чувствительными к адсорбционным процессам являются изотермы ТКПН. В связи с этим представляет интерес рассмотреть особенности концентрационных зависимостей, температурных коэффициентов поверхностного натяжения расплавов свинец - натрий в режимах нагревания и охлаждения. По полученным экспериментальным данным нами были определены ТКПН свинца и пяти исследованных расплавов. Полученные результаты приведены в таблице 5.6 и показаны на рисунке 5.11.

Как видно из рисунка 5.11, в обоих режимах (нагревания и охлаждения) зависимость температурного коэффициента поверхностного натяжения имеет сложный вид. При этом особенности на изотермах ТКПН проявляются в том же интервале концентрации (0,0018 – 0,0024 мол. долей), в котором наблюдаются особенности и на других исследованных свойствах.

Таблица 5.6 - Зависимость ПН свинца и расплавов Pb - Na различных концентраций от температуры

Сплав	σ (нагревание), Н/м	σ (охлаждение), Н/м
Чистый Pb	0,515-0,012(T-300 К)	0,512-0,012(T-300 К)
Pb-0,0018 мол.доли Na	0,508-0,013(T-300 К)	0,492-0,001(T-300 К)
Pb-0,00203 мол.доли Na	0,501-0,015(T-300 К)	0,451-0,006(T-300 К)
Pb-0,00214 мол.доли Na	0,512-0,019(T-300 К)	0,454-0,008(T-300 К)
Pb-0,00249 мол.доли Na	0,502-0,022(T-300 К)	0,436-0,009(T-300 К)
Pb-0,0046 мол.доли Na	0,351-0,08 (T-300 К)	0,330-0,058(T-300 К)

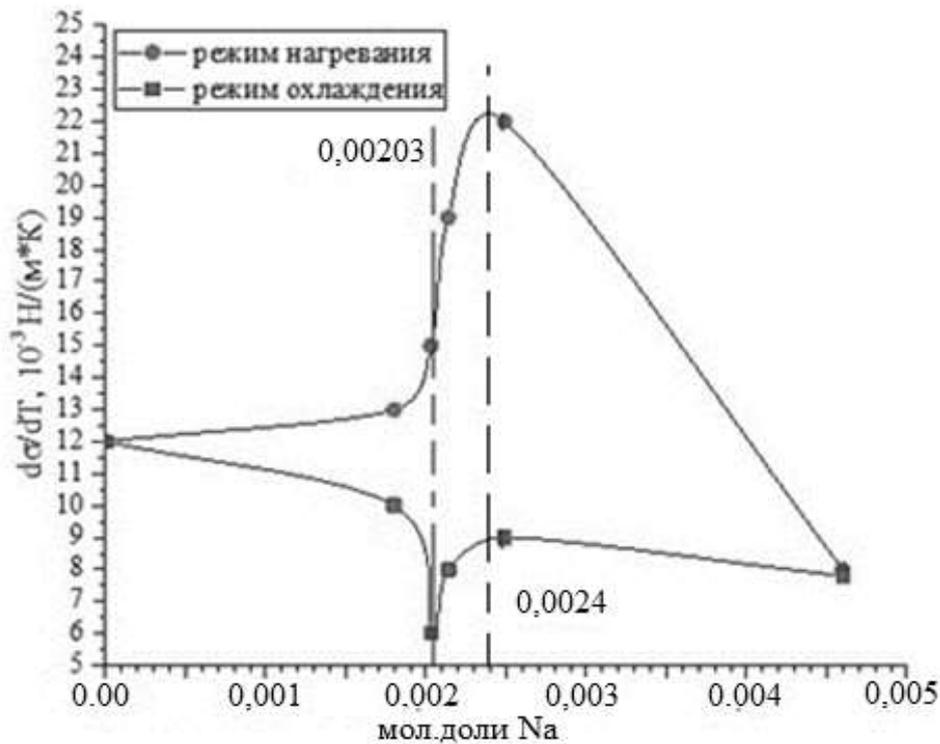


Рисунок 5.11 – Зависимость $d\sigma/dT$ от содержания натрия в режимах нагрева и охлаждения

Экстремумы на изотермах ТКПН (рисунок 5.11) свидетельствуют о сложных структурных и адсорбционных процессах, проходящих в поверхностном слое расплавов.

По мнению многих авторов [286, 297, 298], такая зависимость температурного коэффициента ПН от состава обусловлена сложными процессами адсорбции и десорбции компонентов. Действительно, в области сильно разбавленных растворов содержание натрия в поверхностном слое значительно больше, чем в жидкой фазе (наблюдается положительная адсорбция натрия). Увеличение температуры может сопровождаться интенсивным процессом его десорбции из поверхностного слоя в объем раствора. Этими процессами может быть обусловлено существенное уменьшение абсолютного значения ТКПН (в режиме нагревания) при увеличении содержания натрия в расплавах. Действительно, если с увеличением температуры положительная адсорбция натрия уменьшается (натрий десорбируется), то этот процесс должен привести к увеличению ПН раствора, а, следовательно, к уменьшению ТКПН.

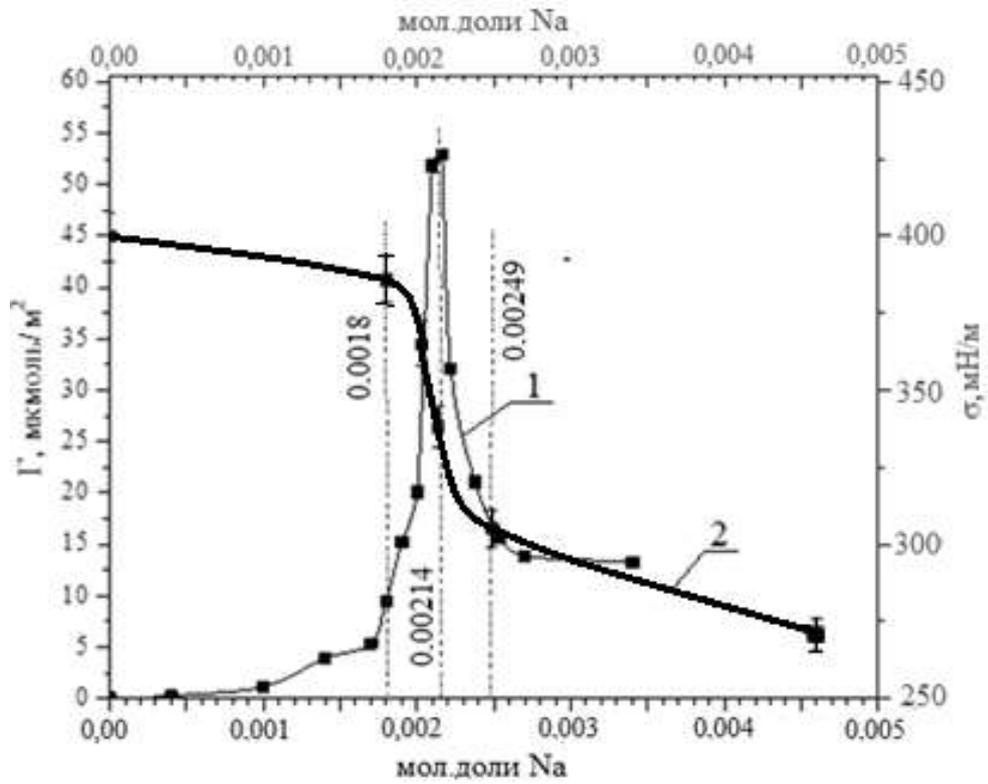
Таким образом, зависимость ТКПН от состава может дать ценную информацию о структурных изменениях и адсорбционно - десорбционных процессах, протекающих на поверхности расплавов.

Характер концентрационных зависимостей ТКПН существенно зависит от режима (нагревания или охлаждения). Отличие вида изотерм ТКПН от режима нагревания или охлаждения может быть обусловлено наличием в поверхностном слое квазимолекулярных соединений. Наличием этих соединений в объеме и поверхностном слое расплавов и вызванными ими адсорбционно - десорбционными процессами могут быть обусловлены сложные зависимости поверхностного натяжения и ТКПН от состава в области концентраций 0,0018 – 0,00249 мол. доли Na.

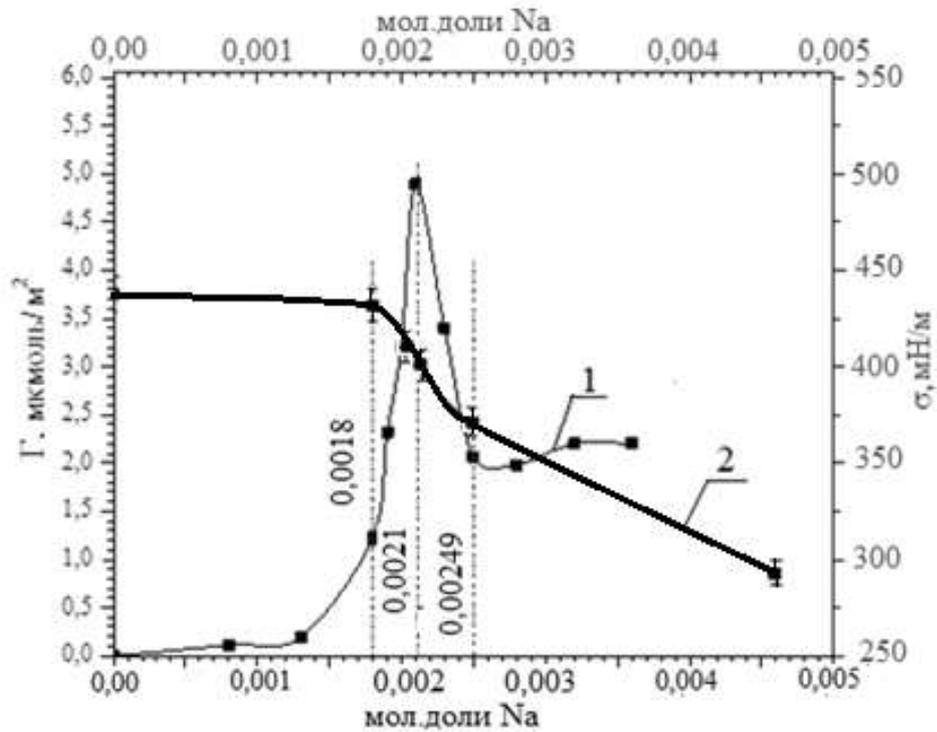
В работе [299] изложены результаты экспериментального исследования поверхностного натяжения двойных систем олово - натрий и висмут - натрий во всей области концентрации. На изотермах поверхностного натяжения этих

систем были обнаружены особенности в виде максимумов и минимумов. По мнению авторов [300], обнаруженные особенности изотерм поверхностного натяжения обусловлены тем, что при определённой концентрации натрия в расплаве начинается процесс формирования интерметаллических соединений типа Na_3Sn и Na_3Bi , которые являются инактивными. Следовательно, если при небольших концентрациях поверхностно активного натрия поверхностное натяжение понижается, то при дальнейшем повышении его содержания в расплаве образуются поверхностно инактивные интерметаллические соединения, которые повышают значение поверхностного натяжения. Таким образом, совместное действие этих факторов приводит к появлению минимума на изотермах поверхностного натяжения. Если исходить из этой концепции (влияние группировок атомов), то остается допустить, что в системе свинец - натрий эти группировки понижают поверхностное натяжение расплава (поверхностно активны) и их формирование начинается при 0,0018 мол. доли натрия. Следует также отметить, что в интервале концентрации от 0,0018 – 0,0049 мол. долей натрия изотерма поверхностного натяжения по форме близка к «классической» изотерме ПН двойных систем, что дает основание предположить, что образующиеся в расплаве группировки атомов (интерметаллические соединения) могут выступать в качестве псевдо компонентов со своим значением поверхностного натяжения и химических потенциалов.

На основе полученных экспериментальных данных по зависимости ПН расплавов свинец - натрий от состава нами проведены расчеты N - варианта адсорбции по Гуттенгейму и Адаму [295]. Изотермы адсорбции натрия в системе Pb - Na при температуре – 623 К представлены на рис 5.12.



а)



б)

Рисунок 5.12 – Изотермы адсорбции натрия (1) и ПН (2) при $T = 623$ К: а – при нагревании; б – при охлаждении

На изотермах адсорбции при небольших концентрациях натрия (от 0,0018 до 0,0025 мол. долей натрия) обнаружены нетипичные локальные экстремумы, которые свидетельствуют о сложных процессах, протекающих на поверхности исследуемых расплавов. При этом анализ зависимости адсорбции натрия от состава (рис.5.12) показывает, что в режиме нагревания значения максимумов на изотермах адсорбции натрия (содержание натрия ~ 0,00215 мол. долей) существенно выше, чем в режиме охлаждения.

Таким образом, изотермы плотности, температурного коэффициента плотности, поверхностного натяжения, температурного коэффициента поверхностного натяжения и адсорбции натрия в разбавленных расплавах свинец - натрий характеризуются точками перегиба в узком интервале концентрации натрия (0,0018 – 0,0025 мол. долей), что свидетельствует о том, что при этих составах в объеме жидкой фазы протекают процессы компрессии, декомпрессии, сопровождающиеся сложными адсорбционно - десорбционными явлениями.

Причины подобных аномальных зависимостей физико - химических свойств от температуры и состава расплава привлекают внимание исследователей давно. Однако до настоящего времени этот вопрос окончательно не решен. Как правило, особенности (минимумы, максимумы, точки перегиба) на зависимости ПН от состава трактуются на основе предположения о наличии химического взаимодействия между атомами. Однако в качестве примера можно указать на множество двухкомпонентных систем, на изотермах ПН которых наблюдаются экстремумы, хотя на диаграммах состояний отсутствуют химические соединения. К ним относятся: In -Sn, Tl - Pb, Au - Cu, Bi - Hg, Al - Zn, Ga - Bi и другие. При этом немало двойных систем с химическими соединениями на диаграммах состояния, на политермах и изотермах ПН которых отсутствуют какие-либо особенности. Наглядным примером таких систем являются двойные расплавы олово - золото и индий - свинец, которые характеризуются гладкими изотермами ПН при наличии на диаграммах состояния большого

количества химических соединений. Поэтому при трактовке особенностей на изотермах ПН следует всесторонне рассмотреть и проанализировать влияние всех факторов, которые могут оказать влияние на изотермы ПН исследуемой системы с привлечением экспериментальных данных по другим структурно - чувствительным свойствам этих расплавов.

В случае отсутствия химических соединений в расплавах появление экстремумов на изотермах ПН, как правило, связывают с образованием в расплаве группировок атомов [272]. Как показано выше, концентрационные зависимости плотности, ТКП, поверхностного натяжения, ТКПН и адсорбции натрия в разбавленных расплавах свинец - натрий характеризуются точками перегиба в узком интервале концентрации натрия (0,0018 – 0,0025 мол. долей). Причины этих особенностей, как видно из рисунка 5.5, не связаны с химическими соединениями в расплавах. Экстремумы на изотермах и политермах физико - химических и поверхностных свойств сильно разбавленных расплавов были обнаружены и другими исследователями. Как правило, эти особенности связывают с формированием в сильно разбавленных расплавах группировок атомов, центрами которых являются атомы примеси [272].

На наш взгляд, особенности изотерм и политерм ПН и плотности разбавленных расплавов свинец - натрий при отсутствии на диаграмме состояния этой системы химических соединений обусловлены установлением в этих расплавах ближней упорядоченности атомов (микрочластеров). О наличии на поверхности этих расплавов химических соединений свидетельствуют и результаты анализа морфологии поверхности, закристаллизовавшейся капли микроструктурными, химическими и электронно-спектроскопическими методами [298].

5.3. Температурная зависимость поверхностного натяжения и плотности эвтектического расплава свинец - висмут и висмутистого свинца

Как отмечено выше, повышенный интерес к изучению поверхностных свойств расплавов свинец - висмут вызван, в частности, практическим применением ее эвтектического расплава в атомных энергетических установках в качестве теплоносителя [8]. Зависимость ПН и плотности этих расплавов от температуры изучалась многими авторами [244, 250, 279, 301]. При этом полученные разными авторами экспериментальные данные по ПН и в особенности по концентрационной зависимости ТКПН существенно отличаются друг от друга, что обусловлено тем, что погрешность измерения температурного коэффициента ПН и плотности на порядок выше, чем ошибка измерения плотности и поверхностного натяжения.

Вместе с тем несмотря на некоторый разброс экспериментальных данных по температурной зависимости ПН и плотности эвтектического расплава, полученных разными исследователями, критический анализ имеющихся литературных данных показал, что наиболее надежными являются данные по температурной зависимости ПН и плотности эвтектического расплава, полученные сравнительно недавно Б.Б. Алчагировым, О.И. Куршевым и А.Г. Мозговым [279]. Остановимся на этих исследованиях подробнее.

Авторами [279] методом большой капли экспериментально изучена зависимость поверхностного натяжения и плотности эвтектического расплава свинец-висмут от температуры. Для приготовления эвтектического сплава были использованы металлы высокой чистоты (свинец с чистотой 99,9985 масс.%, висмут с чистотой 99,98 масс.%). Оценка химического состава приготовленного сплава эвтектического состава показала, что расплав содержит 44,6 масс. % свинца и 55,4 масс. % висмута. Состав сплава был определен с погрешностью $\pm 0,2$ мас. %. Максимальная концентрация

металлических примесей, содержащихся в свинец - висмутовой эвтектике, не превышала значения 1×10^{-4} масс. %.

Для исследуемого эвтектического расплава температурную зависимость поверхностного натяжения измеряли двумя сериями. Температура менялась от 398 К до 626 К. Полученные результаты показали, что зависимость поверхностного натяжения эвтектического расплава от температуры в пределах погрешности эксперимента передается линейной функцией. Экспериментальные данные, полученные авторами [302, 303], при температурах выше 500 К в пределах погрешности измерения совпадают с аддитивными значениями. Максимально отдалены от аддитивных значений экспериментальные данные, полученные в работе [304], при температурах ниже 500 К. Следует отметить, что согласно экспериментальным данным полученным авторами [304], в изученном интервале температур поверхностное натяжение эвтектического расплава повышается с температурой.

Рассмотрим кратко экспериментальные данные по зависимости ПН эвтектического сплава от температуры, полученные другими авторами. На рис. 5.13 представлены экспериментальные значения поверхностного натяжения эвтектического расплава свинец - висмут, приведенные в [12]. Для сравнительного анализа на рисунке 5.14 показаны также зависимости плотности и ПН эвтектического сплава свинец - висмут от температуры, полученные авторами [178, 251], откуда видно, что экспериментальные данные по зависимости ПН от температуры, полученные разными авторами, в пределах погрешности эксперимента совпадают, что позволило автору определить рекомендуемые значения, согласно которым зависимость ПН от температуры $\sigma(T)$ линейная с отрицательным температурным коэффициентом.

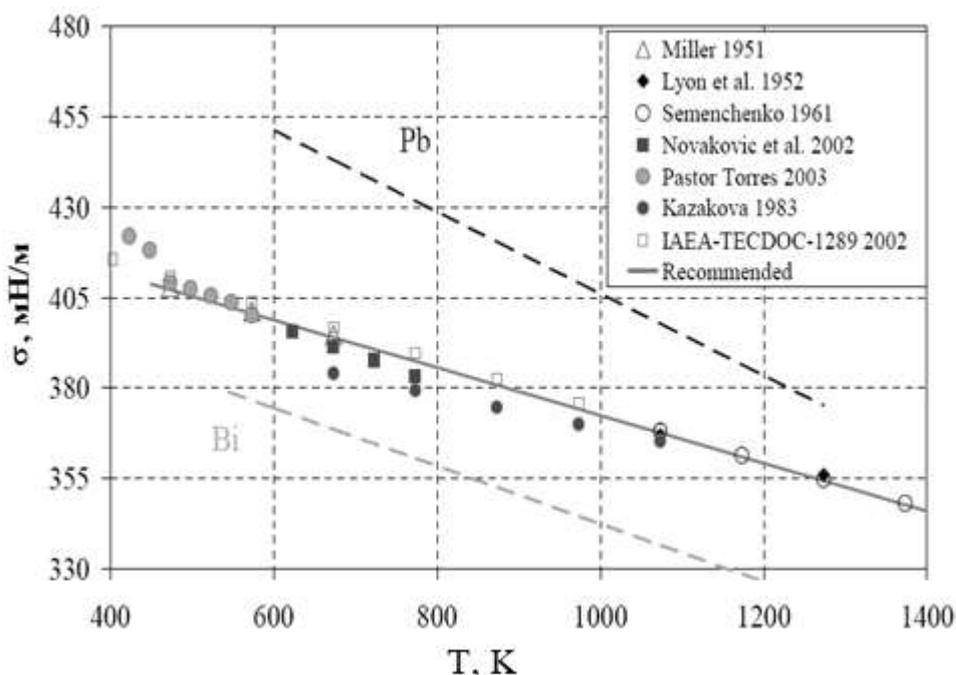


Рисунок 5.13 – Политермы ПН эвтектического расплава Pb - Bi [12]

Таким образом, зависимость ПН и плотности эвтектического сплава от температуры изучена многими авторами. На основе критического анализа этих данных определены наиболее достоверные результаты (рекомендованные значения). Однако, несмотря на достигнутые успехи, задача измерения температурной зависимости поверхностного натяжения и плотности эвтектического сплава усовершенствованными, а, следовательно, точными и надежными методами остается актуальной.

Исходя из этого, методом большой капли по методике, описанной во второй главе, нами исследована температурная зависимость σ и ρ свинец - висмутовой эвтектики [98, 305 – 308]. При этом обработка изображений капли проводилась с использованием современного программного комплекса, который подробно описан во второй главе, что позволило существенно повысить точность и надежность получаемых данных.

Для экспериментального исследования использованы особо чистые материалы: свинец и висмут особой чистоты (99,9999%), очищенный расплав эвтектического состава (Pb – 44,6 ат.%, Bi – 55,4 ат.%) с общим количеством примесей различного рода менее 10^{-4} ат.%. Эвтектический сплав свинец -

висмут был приготовлен из указанных выше металлов особой чистоты в ОИВТ РАН (Объединенный институт высоких температур РАН, г. Москва).

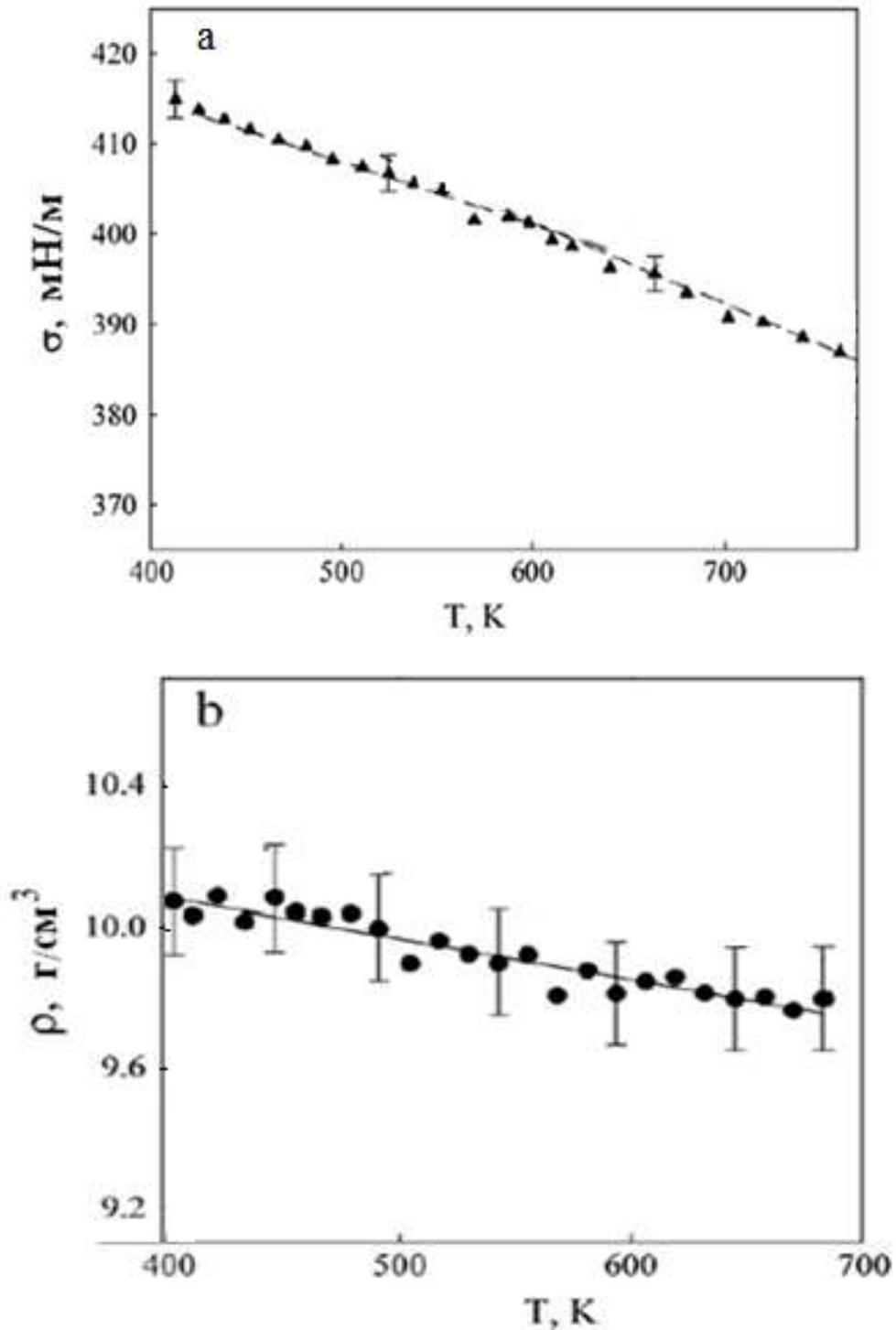


Рисунок 5.14 – Зависимость ПН (а) и плотности (б) эвтектического расплава свинец - висмут от температуры Pb – 44 ат.% и Bi – 56 ат.%. Данные [178, 251]: ПН (\blacktriangle) и плотность (\bullet)

Полученные нами результаты по зависимости ПН и плотности расплавов Pb - Bi от температуры приведены на рисунках 5.15 и 5.16.

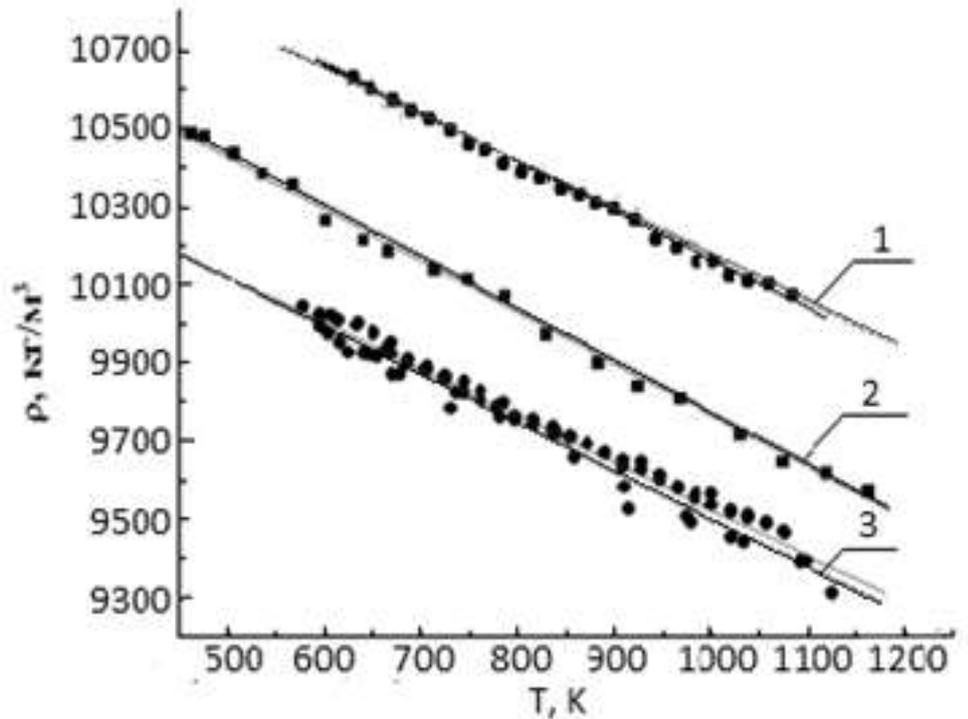


Рисунок 5.15 – Политермы плотности: 1 – Pb, 2 – (Pb-Bi)_{ЭВТ}, 3 – Bi. Точками обозначены экспериментальные данные, а сплошной линией – данные [12]

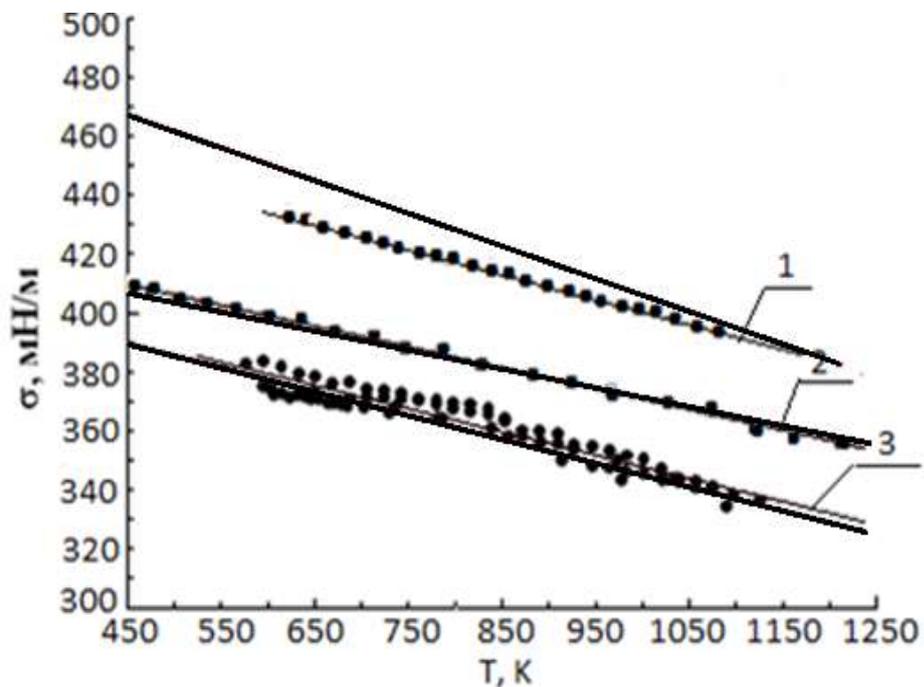


Рисунок 5.16 – Политермы ПН: 1 – Pb, 2 – (Pb-Bi)_{ЭВТ}, 3 – Bi. Точками обозначены экспериментальные данные, а сплошной линией – данные [12]

Полученные значения ТКПН и плотности приведены в таблице 5.7. Сравнение этих результатов с данными, полученными в [12], показывает, что они в пределах погрешности эксперимента совпадают.

Таблица 5.7 - Коэффициенты уравнений $\rho = A - B T$ и $\sigma = A^* - B^* T$

Вещество	A, кг/м ³	B, кг/(м ³ ×К)	A*, мН/м	B*, мН/(м×К)
чистый свинец	11399,88	1,24105	486,59	0,08505
Эвтектический сплав Pb - Bi	11080,95	1,31406	441,77	0,07074
чистый висмут	10718,06	1,19111	431,33	0,08414
Висмутистый свинец (Pb – 86,33 масс.%, – 10,59 масс.%)	11204,28	1,1574	474,79	0,0738

На волновом рентгено-флуоресцентном спектрометре ARL-ADXP-2353 мы определили состав образцов висмутистого свинца. Полученные данные представлены в таблице 5.8.

Таблица 5.8 - Состав висмутистого свинца

Элементы	Масс. %	Стандартная ошибка
Cu	0.057	0.017
Ti	0.059	0.011
Mo	0.061	0.028
K	0.062	0.014
Zn	0.069	0.015
Al	0.088	0.025
Fe	0.123	0.018
Si	0.159	0.015
Sb	0.277	0.047

Продолжение таблицы 5.8

Ca	0.349	0.020
Ar	0.503	0.031
Sn	0.624	0.050
Ir	0.65	0.15
Bi	10.59	0.15
Pb	86.33	0.17

По описанной методике, используя свинец и висмут особой чистоты, был приготовлен сплав висмутистого свинца и изучена зависимость ПН и плотности этого расплава от температуры [250].

Из рисунков 5.17 и 5.18 и данных таблицы 5.7 видно, что значения $d\rho/dT$ и $d\sigma/dT$ для висмутистого свинца близки к их значениям для эвтектического сплава Pb - Bi. На рисунках представлены также политермы плотности и ПН чистых Pb, Bi и очищенного эвтектического сплава (Pb - Bi)_{эвт.} (справочные данные [12]).

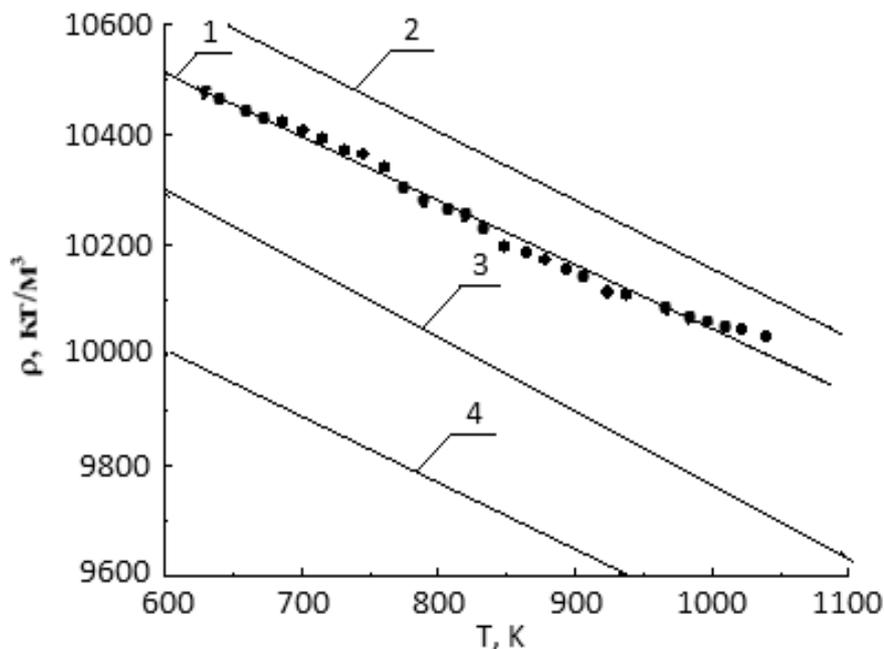


Рисунок 5.17 – Зависимость плотности висмутистого свинца от температуры:

1 – Pb - Bi(10,6%); 2 – Pb; 3 – (Pb - Bi)_{эвт.}; 4 – Bi

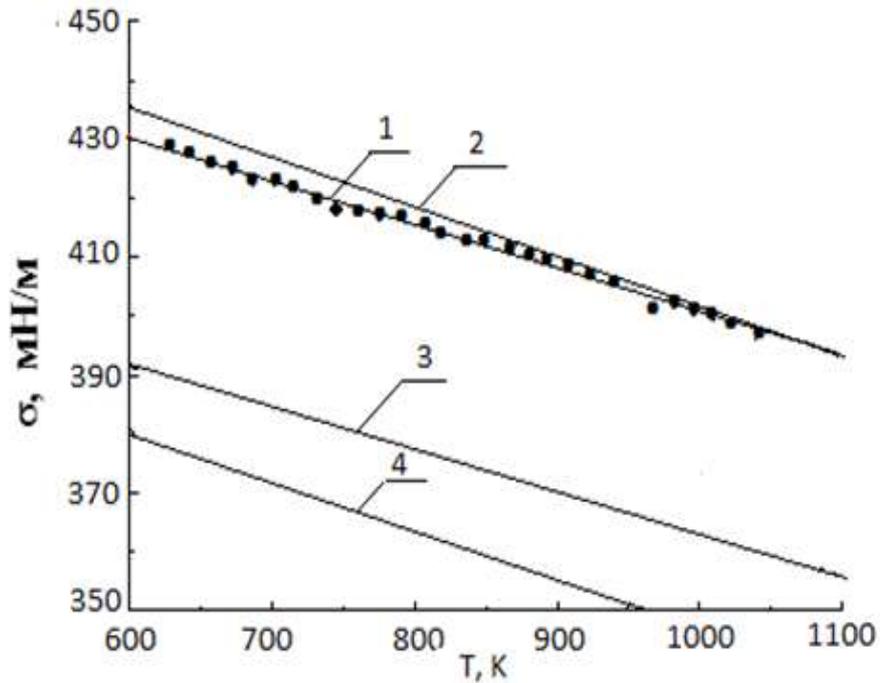


Рисунок 5.18 – Зависимости ПН висмутистого свинца от температуры: 1 – Pb - Bi(10,6%); 2 – Pb; 3 – (Pb - Bi)_{эвт}; 4 – Bi

Таким образом, проведенные нами экспериментальные исследования зависимости от температуры плотности и ПН чистых металлов висмут, свинец, эвтектического расплава свинец - висмут и висмутистого свинца, с использованием новых информационных технологии по методике, описанной в главе 2, показали, что полученные результаты в пределах погрешности эксперимента совпадают с рекомендованными в [12] значениями.

Результаты и выводы:

1. Обзор литературных данных по ПН и плотности двойных систем на основе свинца показал, что экспериментальные данные по ПН и плотности разбавленных расплавов на основе свинца, полученные разными авторами, заметно различаются. Выявлено, что недостаточно изученными остаются

поверхностные свойства и молярные объемы разбавленных растворов щелочных и щелочноземельных металлов в свинце.

2. Методом большой капли в атмосфере чистого He марки А (99,995 %) экспериментально изучены зависимости ПН и плотности разбавленных расплавов свинец - натрий от температуры и состава. Измерения проводились при нагревании и охлаждении расплава.

Установлено, что:

– температурная зависимость плотности и ПН в обоих режимах линейная с отрицательным температурным коэффициентом. Абсолютное значение температурного коэффициента плотности в режиме нагревания меньше, чем в режиме охлаждения;

– на изотермах адсорбции при содержании натрия от 0,0018 до 0,0025 мол. долей обнаружены нетипичные локальные экстремумы, которые свидетельствуют о сложных процессах, протекающих в поверхностном слое исследуемых расплавов;

– изотермы физико - химических свойств (плотности, ТКП, поверхностного натяжения, ТКПН) в расплавах свинец - натрий как в режиме нагревания, так и в режиме охлаждения характеризуются точками перегиба в области составов от 0,0018 до 0,0025 мол. долей натрия, что свидетельствует о том, что при этих составах в объеме жидкой фазы протекают процессы компрессии, декомпрессии, сопровождающиеся сложными адсорбционно - десорбционными явлениями.

3. Высказана гипотеза о том, что особенности политерм и изотерм плотности, ПН, адсорбции, ТКПН могут быть обусловлены влиянием ближней упорядоченности атомов (микрочластеров), наличие которых на поверхности подтверждается результатами анализа морфологии закристаллизовавшихся расплавов свинец - натрий на разных металлических подложках микроструктурными, химическими и электронно - спектроскопическими методами, проведенными автором [298].

4. По усовершенствованной методике с использованием новых информационных технологий экспериментально изучены температурные зависимости σ и ρ свинца, висмута, свинцово - висмутовой эвтектики (Pb – 44% и Bi – 56%) и висмутистого свинца. Полученные значения ТКПН и ТКП чистых металлов и эвтектического сплава в пределах погрешности эксперимента совпадают с рекомендуемыми в литературе значениями этих величин.

ГЛАВА 6. Смачивание жидкими металлами и сплавами твердых поверхностей алюминия, меди и конструкционных сталей

Процесс смачивания жидкостями твердых тел и связанные с ним капиллярные явления привлекают внимание исследователей с XVII века. Однако в конце сороковых годов прошлого века в результате бурного развития современной техники и технологии начался новый этап исследований этих процессов. Этот этап отличается от предыдущих тем, что заметно расширился класс исследуемых систем, были начаты исследования систем с сильными взаимодействиями между фазами, приводящими к одновременному протеканию процессов растворения, химического взаимодействия, адсорбции и т.д. Проводились интенсивные исследования влияния различных факторов на смачивание и растекание [3, 309]. Такой интерес исследователей к процессам смачивания и растекания обусловлен прежде всего бурным развитием современной техники и технологии, которое выдвинуло на передний план проблемы взаимодействия жидкости и твердых тел. С другой стороны, равновесный угол смачивания является основным физико - химическим свойством границы раздела нескольких фаз, значение которого можно измерить экспериментально.

Различают равновесные и неравновесные углы смачивания, которые принципиально отличаются друг от друга. Неравновесные углы смачивания могут изменяться вследствие протекания различных физико - химических процессов (испарения жидкости, растворения твердой фазы в жидкой, адсорбции и т.д.). Равновесный угол смачивания, который принято называть краевым углом смачивания [3], характеризует равновесие термодинамической системы, состоящей из нескольких фаз.

В данной работе рассматривается равновесный угол смачивания и его зависимость от различных факторов. Существуют различные варианты

классификации смачивания в зависимости от значений равновесного краевого угла [3, 310].

Мы следовали классификации смачивания, предложенной в работе [3]:

- а) несмачивание – при $180^\circ > \theta > 90^\circ$;
- б) ограниченное смачивание – при $90^\circ > \theta > 0$;
- в) полное смачивание – капля растекается по твердой поверхности.

В последних неравенствах θ - краевой угол смачивания.

Среди физических факторов, оказывающих влияние на смачивание и растекание жидкой фазы по твердой поверхности (температура, давление, электромагнитные поля, условия невесомости и т.д.), особое место занимает температура. Обусловлено это тем, что по температурной зависимости краевого угла смачивания (ТЗКУС) можно определить важные свойства межфазных границ. В частности, по политермам краевого угла смачивания можно определить характер смачивания. Известно, что при физическом смачивании (когда адгезия осуществляется молекулярными силами) температура оказывает слабое влияние на угол смачивания. При этом экспериментально обнаружены случаи, когда в некотором температурном интервале краевой угол смачивания повышается, понижается и даже не зависит от температуры [3].

Совершенно иначе ведут себя политермы угла смачивания при химическом смачивании. В этом случае наблюдается сильная зависимость краевого угла смачивания от температуры. В некоторых системах с химическим смачиванием при достижении определённой температуры значения краевых углов смачивания резко уменьшаются. Само это явление, которое широко используется на практике [311], называют порогом смачивания, а температуру, при которой происходит резкое уменьшение контактного угла смачивания, называют критической температурой смачивания. Резкие изменения краевого угла смачивания свидетельствуют о том, что на границе раздела фаз протекают сложные химические процессы, в результате которых образуются химические соединения, приводящие к

существенному уменьшению угла смачивания жидкой фазой твердой поверхности.

Результаты исследования зависимости краевых углов смачивания от температуры используются не только при определении оптимальных условий смачивания. Эти данные необходимы для решения многих практически важных проблем. В частности, по характеру температурной зависимости угла смачивания можно определить температуру, при которой происходят химические и структурные превращения на границе контактирующих фаз. По политермам краевых углов смачивания можно найти теплоту смачивания жидкостью твердого тела [4], значение критического поверхностного натяжения смачивания и т.д.

Последняя четверть XX и начало XXI века характеризуются бурным развитием современных методов анализа твердой поверхности, которые нашли широкое применение при исследовании структуры и свойств твердой поверхности до и после воздействия на неё жидкости. Произошло существенное расширение арсенала средств изучения степени воздействия жидкости на твердую поверхность. Это способствовало тому, что к настоящему времени собран обширный материал по смачиванию жидкими металлами твердых тел.

Вместе с тем широкое использование жидких металлов и их сплавов в различных отраслях современной техники, в частности в энергетических установках, привело к необходимости решения более сложных, специфических задач, связанных с воздействием жидких металлов и расплавов на конструкционные материалы. Однако, несмотря на большое внимание исследователей исследованию этих проблем, актуальные задачи, связанные со смачиванием и в особенности с воздействием жидких металлов и их расплавов, используемых в качестве теплоносителей в энергетических установках, на конструкционные материалы, до сих пор остаются нерешенными до конца.

Как отмечено выше, исследование влияния различных факторов на угол смачивания жидкостью твёрдых поверхностей является одним из эффективных методов изучения процессов, происходящих на границе раздела твёрдое тело – жидкость [5, 312].

Обусловлено это тем, что равновесный угол смачивания является высокочувствительной характеристикой состояния поверхностей материалов, что дает возможность получать обсуждаемым методом надежную информацию о топологии поверхности, т.е. о степени шероховатости и поверхностной пористости материалов. Этот метод широко используется для оценки эффективности различных антикоррозионных покрытий на металлических поверхностях [312].

Степень смачиваемости жидкими металлами и сплавами поверхностей конструкционных материалов, используемых в технологии атомной энергетики, является одним из основных факторов, определяющих эффективность теплоотвода со стенок ТВЭЛов (тепловыделяющих элементов) ядерных энергетических установок. Установлено, что теплоотвод от стенок ТВЭЛ возрастает по мере уменьшения угла смачивания [7, 313]. Плохая смачиваемость (большие углы смачивания) жидкими теплоносителями поверхностей реакторных сталей препятствует диффузии и воздействию агрессивной среды на матрицу твёрдого тела, что способствует повышению коррозионной стойкости материала [7, 9, 10].

Таким образом, смачиваемость конструкционных материалов жидкометаллическими расплавами играет весьма важную роль в оценке эффективности использования различных конструкционных материалов и ее изучение является актуальной задачей.

Исходя из этого, по методике, описанной во второй главе, в работе проведены экспериментальные исследования влияния температуры на угол смачивания некоторыми расплавами (сербской бронзой, висмутистым свинцом и т.д.) твёрдых поверхностей меди, алюминия и некоторых реакторных сталей. Кроме того, нами изучена зависимость от температуры

угла смачивания цинком и сербской бронзой твердой поверхности вольфрам-кобальтовых сплавов, которые широко применяются в промышленности [314].

6.1. Температурная зависимость угла смачивания цинком и сербской бронзой поверхности вольфрам - кобальтовых сплавов

В этом параграфе обсуждаются экспериментальные результаты по температурной зависимости краевого угла смачивания жидким цинком и расплавом на основе цинка (98,13 масс.% Zn – 0,56 масс.% Al – 0,597 масс.% Mo – 0,249 масс.% Mg) твердых поверхностей сплавов WC - Co, где WC – карбид вольфрама, Co – кобальт, используемые в атомных реакторах. Карбид вольфрама (монокарбид вольфрама) – химическое соединение углерода и вольфрама, которое представляет собой фазу внедрения, содержащее 6,1 % C (по массе) и обладающее высокой твёрдостью и износостойкостью.

Благодаря этим свойствам карбид вольфрама активно применяется для изготовления инструментов, требующих высокой твёрдости и коррозионной стойкости [314]. Структура твердого сплава марки WC - Co представляет собой мелкодисперсную смесь зерен карбида вольфрама и кобальта.

В связи с высокой стоимостью вольфрамокобальтовых сплавов исследования по деструкции твердых сплавов, выработавших свой ресурс, с целью возврата в производство кобальта и карбида вольфрама являются актуальными. Эффективным способом регенерации твердосплавленного вторичного сырья является процесс деструкции сплава жидким цинком [315 – 318].

Расплав цинка в процессе контакта диффундирует по границам зерен твердых сплавов. При этом скорость диффузии цинка по границам твердого сплава зависит от поверхностного натяжения цинка, смачиваемости цинком твердой поверхности, коэффициента диффузии цинка в твердом сплаве и т.д.

Несмотря на большое число работ, посвященных исследованию смачивания жидкими металлами твердых поверхностей [319 – 322], в литературе отсутствуют сведения о температурной зависимости углов смачивания цинком и сербской бронзой твердых сплавов (WC - Co). В связи с этим нами проведены экспериментальные исследования зависимости угла смачивания жидкими цинком и сербской бронзой твердых поверхностей вольфрам-кобальтовых сплавов от температуры [323, 324].

Измерение контактного угла смачивания проводилось по методике, описанной во второй главе, методом большой капли с использованием современных информационных технологий, достаточно подробно описанных в работах [325, 326]. Образцы подложек для изучения смачиваемости поверхностей изготавливались нами из порошков твердого сплава WC - Co прессованием при давлении 10^7 Па с помощью гидравлического пресса SirioP400 в форме таблеток диаметром 10 мм и высотой 3 – 5 мм.

Зависимости углов смачивания жидкими металлами и сплавами твердых поверхностей от температуры измерялись в вакууме 10^{-2} Па. в интервале температур от 730 до 1073 К.

Распределение частиц по размерам было изучено в режиме центрифугирования на установке BrookhavenXDC. Из полученных результатов, графически представленных на рисунке 6.1, следует, что максимум кривой распределения частиц по размерам соответствует 4,38 мкм. Степень дисперсности порошков была определена на установке SORBI. Результаты исследования показали, что величина удельной поверхности порошка составляет $1,1 \pm 0,2$ м²/г.

Результаты измерений угла смачивания жидкими цинком и сербской бронзой твердой поверхности представлены на рисунке 6.2, из которого видно, что значение угла смачивания сплава WC - Co сербской бронзой при всех температурах измерений (730 – 1073К) ниже, чем значение угла смачивания этого же сплава цинком.

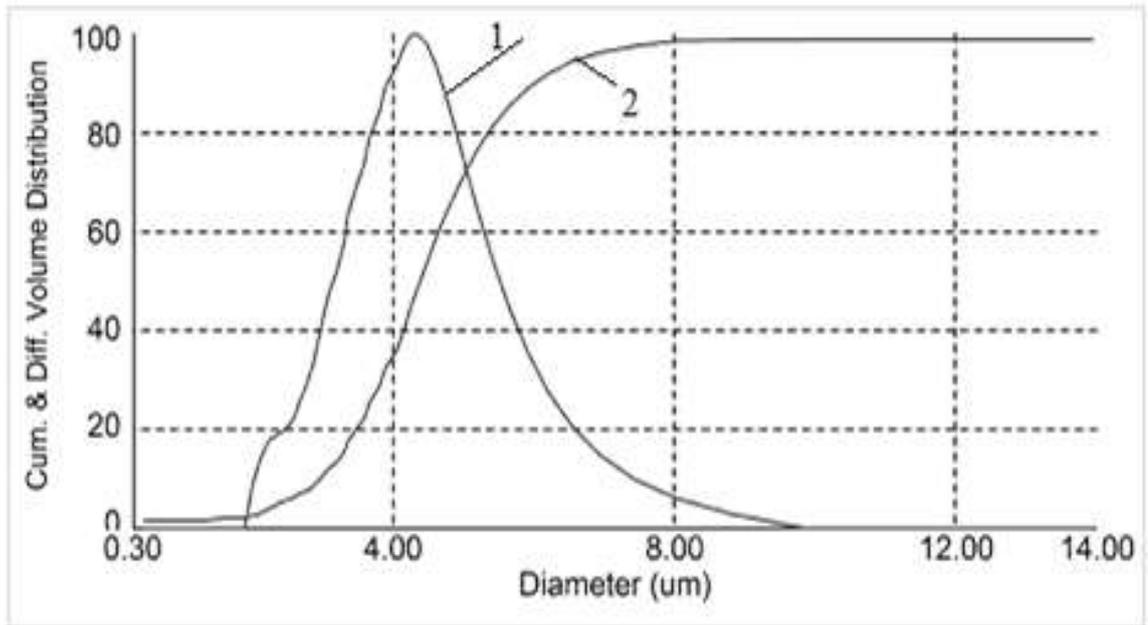


Рисунок 6.1 – Диаграмма распределения частиц порошка твердого сплава WC + Co по размерам (мкм): 1 – дифференциальная кривая, 2 – интегральная кривая

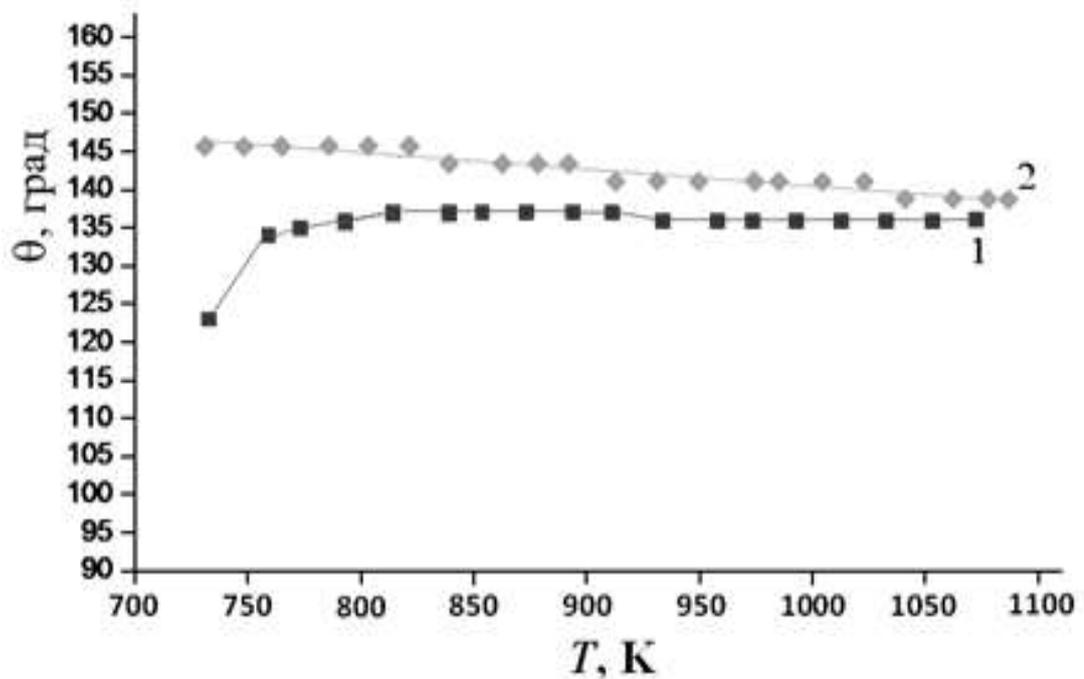


Рисунок 6.2 – Зависимости от температуры угла смачивания твердых сплавов WC - Co сербской бронзой (1) и цинком (2)

Политермы краевого угла смачивания цинком твердой поверхности WC - Co описывается линейной функцией и в интервале температур от температуры плавления до 1073К аппроксимируется уравнением:

$$\theta(T) = 149 - 0,01 T,$$

где $\theta(T)$ – угол смачивания, измеряемый в град., T – абсолютная температура.

Политермы угла смачивания сербской бронзой твердой поверхности WC - Co имеют нелинейный характер. В интервале от 730 до 850 К (рис. 6.2) краевой угол смачивания с ростом температуры увеличивается. При дальнейшем повышении температуры до 1073 К величина краевого угла смачивания в пределах погрешности эксперимента остается постоянной.

Поскольку краевой угол смачивания является характеристикой трехфазного равновесия, то характер его зависимости от температуры определяется многими факторами, к числу которых можно отнести чистоту исходных металлов, наличие поверхностно активных примесей, включая оксиды, состояние твердой поверхности и т.д. При этом, согласно уравнению Юнга, равновесное значение краевого угла смачивания, а, следовательно, и характер его зависимости от температуры определяются политермами межфазных натяжений твердое тело - жидкость ($\sigma_{тж}$), твердое тело - пар ($\sigma_{тп}$) и жидкость - пар ($\sigma_{жп}$). Однако значения межфазных натяжений, кроме поверхностного натяжения жидкость - пар ($\sigma_{жп}$), неизвестны. Температурная зависимость поверхностного натяжения сербской бронзы была изучена нами экспериментально. Полученные результаты показали, что в интервале от 730 до 850 К поверхностное натяжение сербской бронзы повышается с ростом температуры [216]. Такая зависимость ПН сербской бронзы от температуры указывает на вероятность аномального изменения с температурой и значений межфазного натяжения на границах жидкость - твердое тело ($\sigma_{жт}$), твердое тело - пар ($\sigma_{тп}$), что может привести к повышению краевого угла смачивания с температурой.

Жидкие металлы и сплавы в процессе смачивания взаимодействуют с твердой поверхностью. Для изучения степени этого взаимодействия нами исследована микроструктура поверхности капли после её кристаллизации.

Полученные микрофотографии показаны на рисунке 6.3 (вид на каплю сверху).

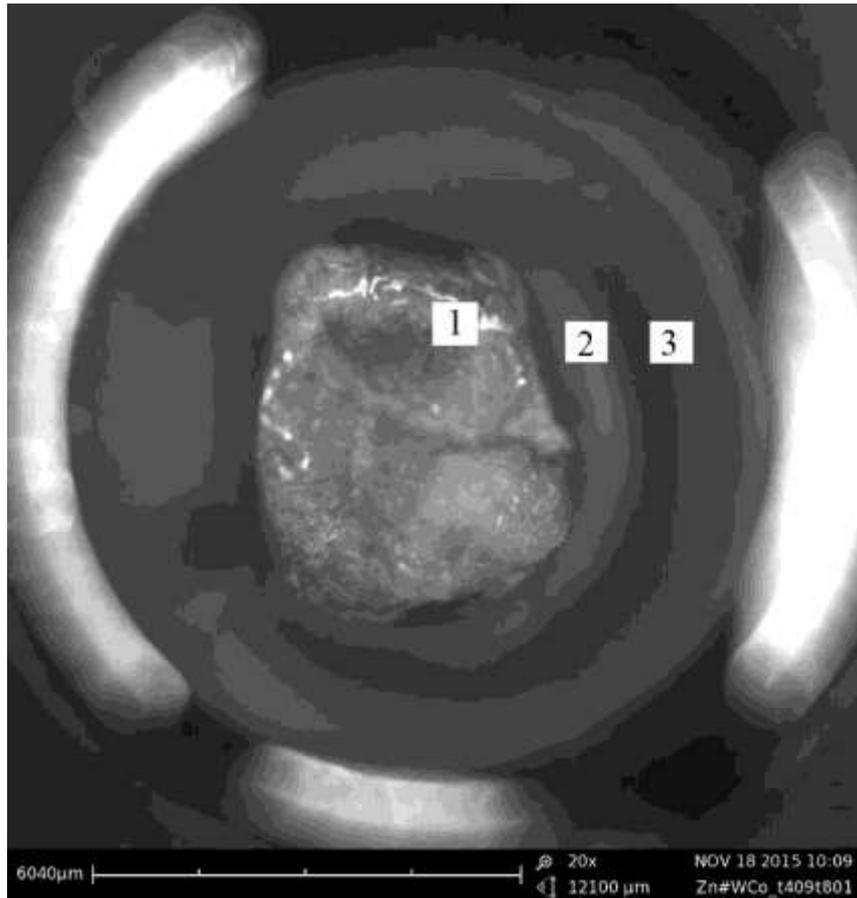


Рисунок 6.3 – Фотография капли цинка, закристаллизовавшегося на спрессованной вольфрам - кобальтовой подложке. В центральной части капли (зона 1) наблюдается структура, показанная на рисунке 6.4.

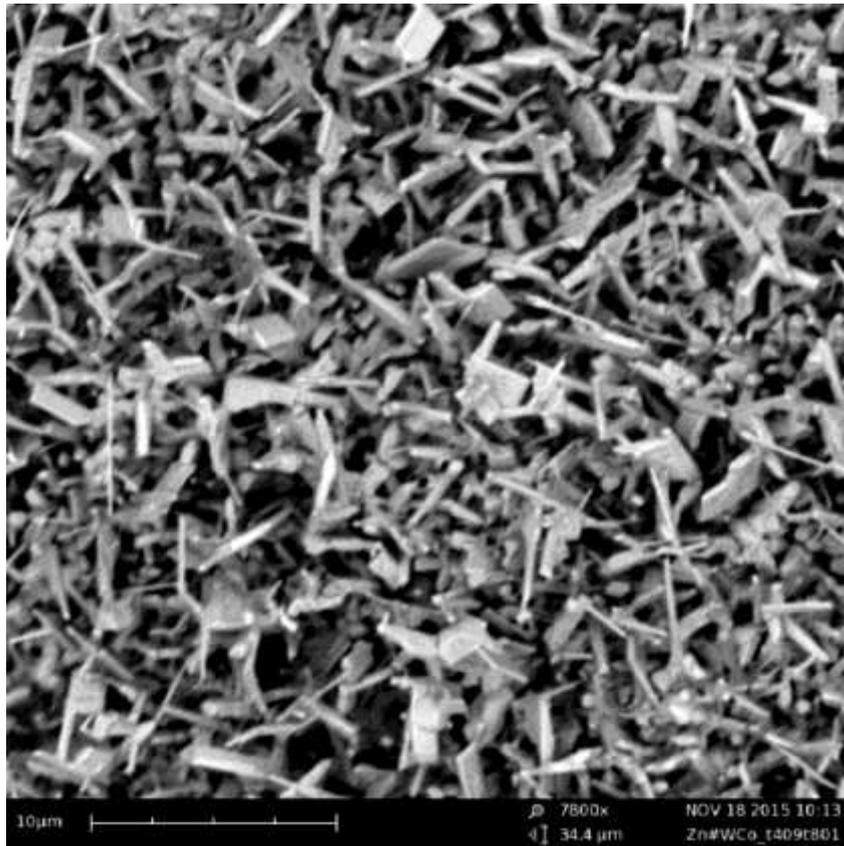


Рисунок 6.4 – Морфология поверхности капли цинка (зона 1 на рисунке 6.3).
В зоне 2 (рядом с каплей) наблюдается структура, показанная на рисунке 6.5

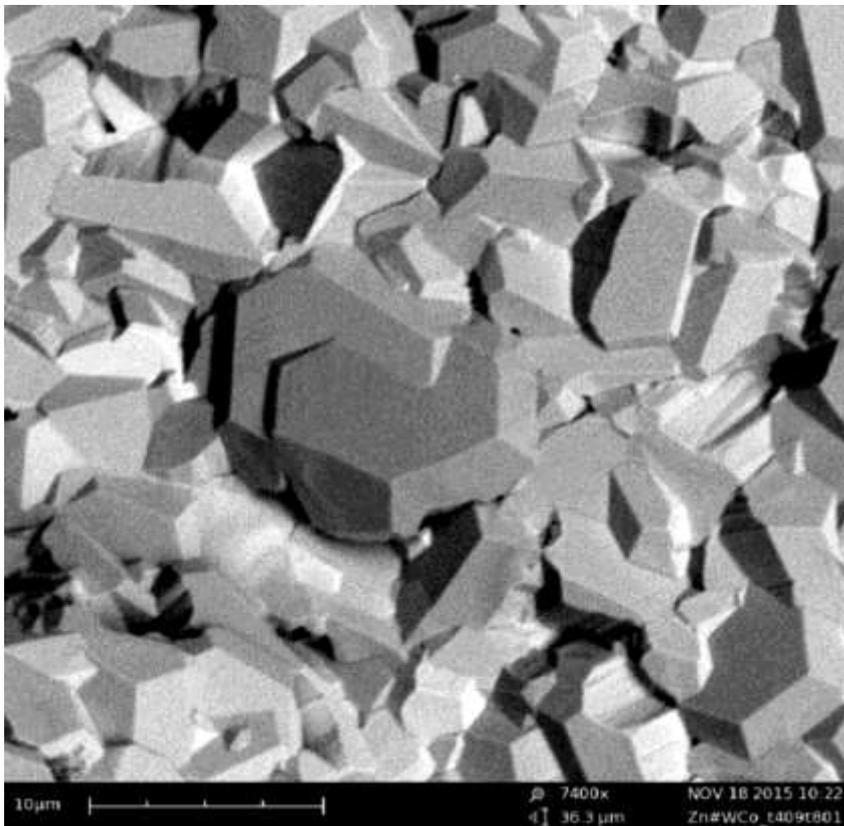


Рисунок 6.5 – Морфология поверхности подложки (зона 2) рядом с каплей

Вдали от капли (зона 3) наблюдается поликристаллическая (зернистая) структура подложки (рисунок 6.6).

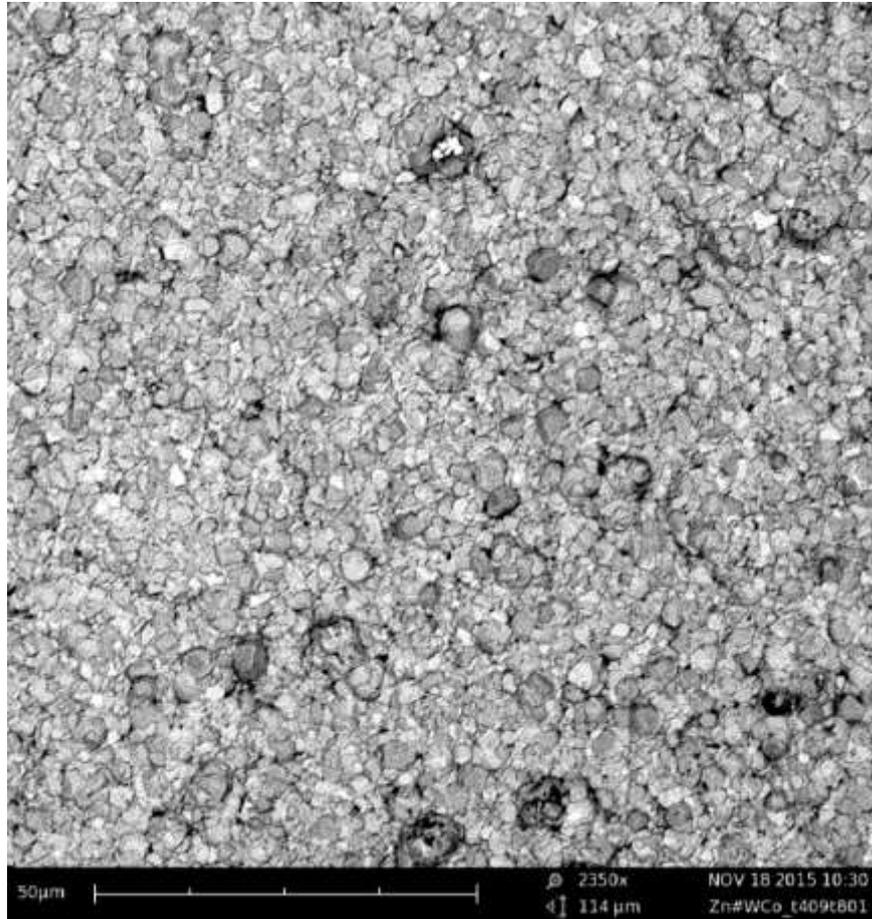


Рисунок 6.6 – Морфология поверхности подложки вдали от капли цинка (зона 3)

Анализ полученных снимков показывает, что на закристаллизовавшейся цинковой капле образуются микрокристаллы (рисунок 6.7) или «нитевидные» структуры (рисунок 6.8)

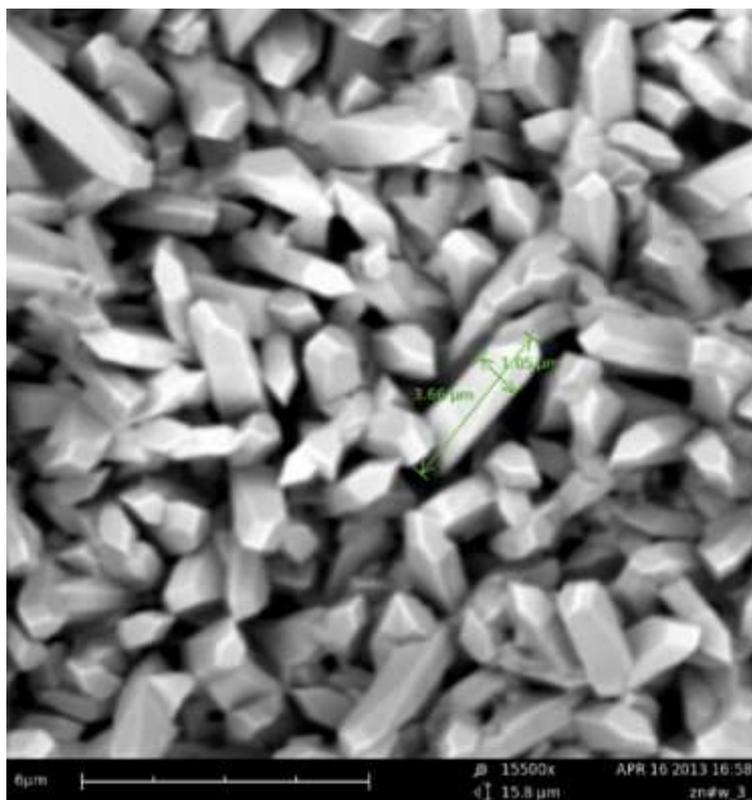


Рисунок 6.7 – Фрагмент поверхности капли цинка (после кристаллизации) на вольфрам - кобальтовой подложке

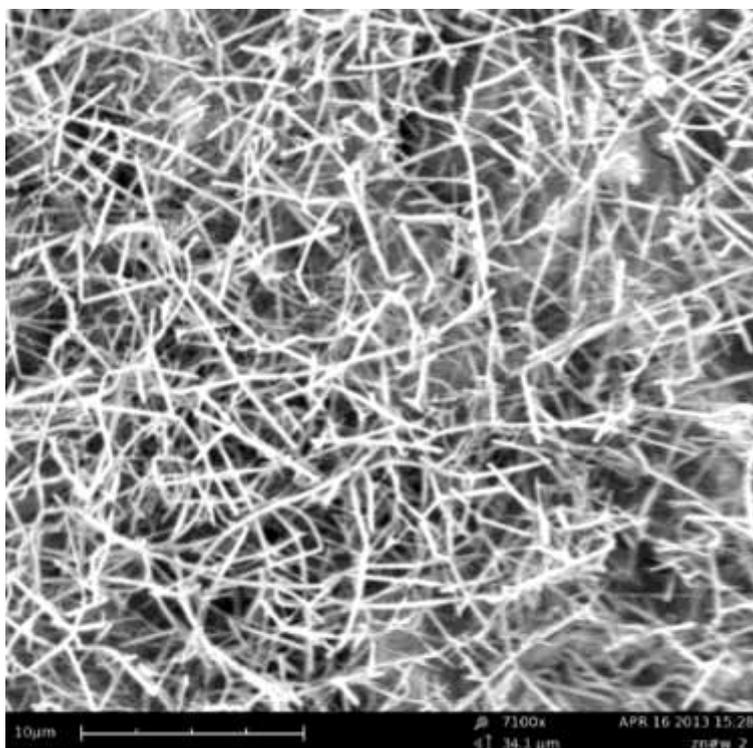


Рисунок 6.8 – Поверхность капли цинка, закристаллизовавшегося на вольфрам - кобальтовой подложке

Таким образом, полученные нами экспериментальные данные показывают, что углы смачивания сербской бронзой вольфрам-кобальтовых подложек в интервале температур от 730 до 850 К ниже, чем значения углов смачивания этой же поверхности цинком. При этом политермы угла смачивания «сербской бронзой» твердой поверхности имеет нелинейный характер, что, на наш взгляд, обусловлено нелинейной зависимостью поверхностного натяжения «сербской бронзы» от температуры.

6.2. Температурные зависимости углов смачивания меди жидкой сербской бронзой

В данном параграфе приводятся результаты экспериментального исследования углов смачивания твердой поверхности меди сербской бронзой [217, 327].

Измерения краевого углов смачивания проводились на высокотемпературной установке в атмосфере чистого гелия. Обмер контура сфотографированной капли расплава осуществлялся с применением программного приложения ImageJ.

Из рис.6.9 видно, что температурная зависимость угла смачивания имеет сложный характер. На начальном участке политермы от 700 до 820 К краевой угол смачивания слабо зависит от температуры. При температуре 820 К значение угла смачивания резко уменьшается до 10 градусов. Дальнейшее увеличение температуры приводит к постепенному уменьшению угла смачивания до нуля. Подобная зависимость угла смачивания от температуры была обнаружена ранее в ряде систем с участием жидких металлов и названа порогом угла смачивания, а температура, соответствующая порогу смачивания, – критической температурой смачивания $T_{кр}$ [244, 324, 328, 329]. Обусловлено это явление тем, что при критической температуре смачивания жидкий металл начинает взаимодействовать с поверхностью твердого тела и образовавшиеся на

границе раздела химические соединения резко уменьшают значение краевого угла смачивания.

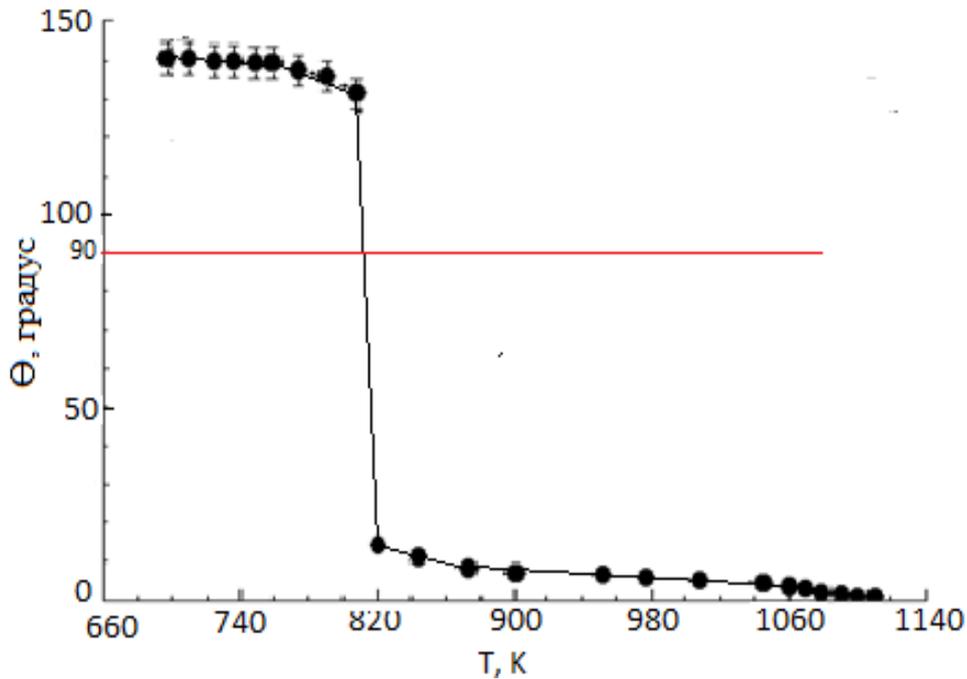


Рисунок 6.9 – Политерма угла смачивания поверхности меди расплавом сербской бронзы

В целях изучения влияния жидкой сербской бронзы на твердую поверхность меди нами изучена как поверхность капли после кристаллизации, так и твердая поверхность меди после воздействия на неё сербской бронзой.

На фотографии 6.10 выделяются три зоны, которые сформировались в результате воздействия сербской бронзы на твердую поверхность меди. Измерения размеров этих зон показали, что ширина первой зоны равна 500 – 700 мкм, ширина второй зоны 600 – 800 мкм, ширина третьей зоны – 800 – 1100 мкм.

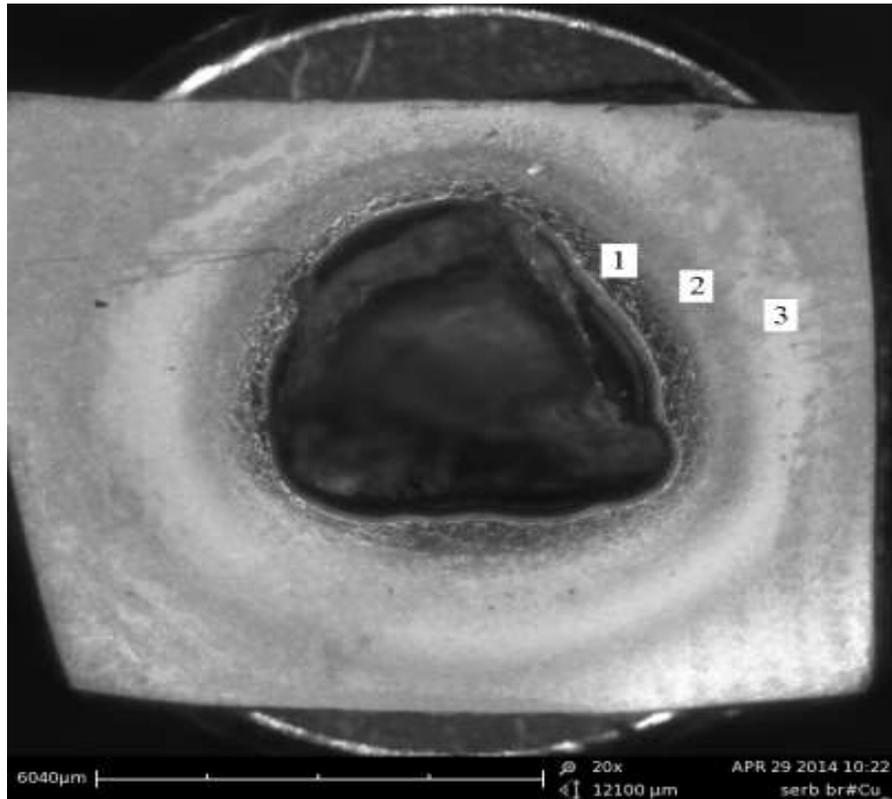


Рисунок 6.10 – Капля сербской бронзы после кристаллизации на поверхности меди: 1, 2 и 3 – зоны растекания сербской бронзы на меди. Увеличение 20

Морфология самой капли и твердой поверхности меди после их взаимодействия исследована нами с помощью растрового электронного микроскопа PHENOMG2 Pure с разрешением 20 нм, в котором предусмотрена возможность измерения размеров объектов на сделанных снимках. Как видно из рисунка 6.11, на поверхности образуются микрокристаллы интерметаллидов (Cu_nZn_m). В результате взаимодействия сербской бронзы и меди образуются структуры в виде пирамидальных кристаллов. Измерения размеров этих образований, проведенные с помощью растрового микроскопа, показали, что размеры микрокристаллов находятся в промежутке от 1,6 мкм до 2,5 мкм.

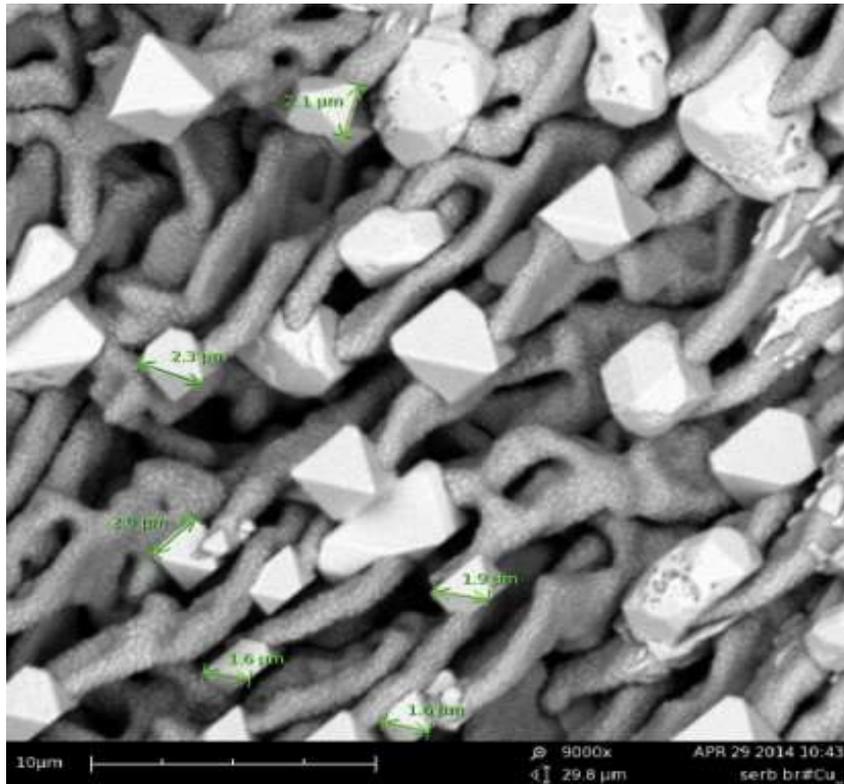


Рисунок 6.11 – Микрористаллы образовавшихся интерметаллидов при взаимодействии сербской бронзы с медью. Увеличение 9000

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования показали, что политермы угла смачивания в исследуемой системе при температуре 813 К характеризуется порогом угла смачивания. В результате взаимодействия сербской бронзы и меди образуются структуры в виде пирамидальных микрористаллов, размеры которых находятся в промежутке от 1,6 мкм до 2,5 мкм.

6.3. Политермы углов смачивания поверхности стали 12Х18Н9Т сербской бронзой

Экспериментальные данные по зависимости угла смачивания сербской бронзой стали марки 12Х18Н9Т от температуры приведены на рис. 6.12, откуда видно, что с увеличением температуры от 715 К до 1050 К краевой угол смачивания линейно уменьшается [217]. При температуре 1050 К

значение угла смачивания резко уменьшается, приближаясь к нулевому значению, т.е. при этой температуре, которую называют критической температурой смачивания, в исследуемой системе наблюдается порог смачивания.

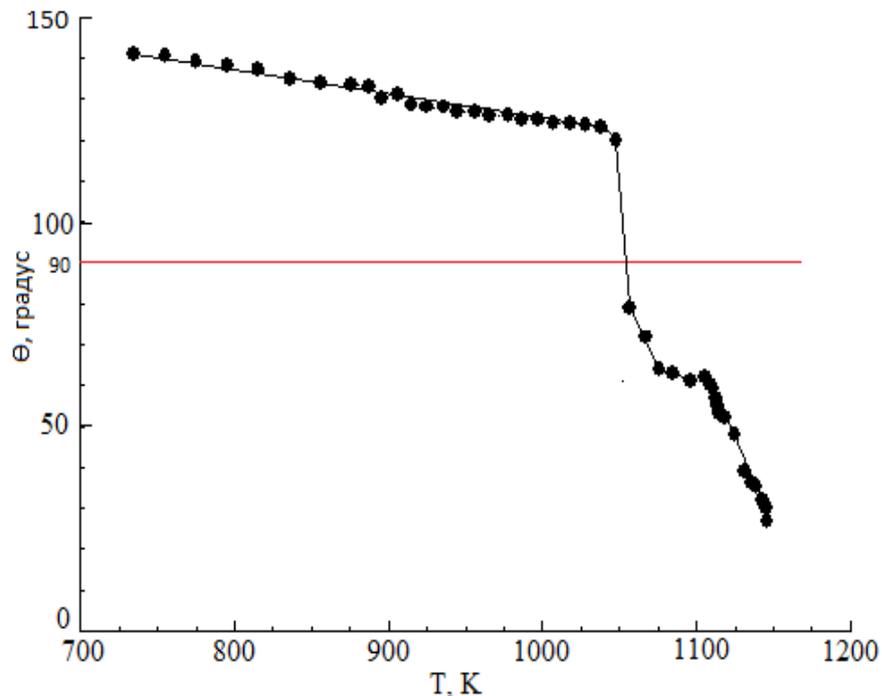


Рисунок 6.12 – Зависимость угла смачивания поверхности стали 12Х18Н9Т расплавом сербской бронзы от температуры

Для исследования степени воздействия жидкости на твердые поверхности нами на растровом электронном микроскопе исследованы поверхности стали 12Х18Н9Т после воздействия на них сербской бронзой.

При достижении критической температуры смачивания краевой угол резко уменьшается и жидкий сплав полностью растекается по поверхности подложки из стали 12Х18Н9Т. В итоге на поверхности подложки, в зависимости от удаленности от капли, выделяются зоны растекания, различающиеся по структуре. На полученных фотографиях (как и на рисунках 6.3 и 6.10) можно выделить 3 зоны, образовавшиеся после завершения процесса растекания жидкой сербской бронзы по поверхности

стали. Ширина 1 зоны составляет 500 – 700 мкм, ширина второй зоны – 700 – 1000 мкм, ширина третьей зоны – 1500 – 2000 мкм. Морфологии поверхности стали в этих зонах изучены нами на растровом электронном микроскопе (рис. 6.13).

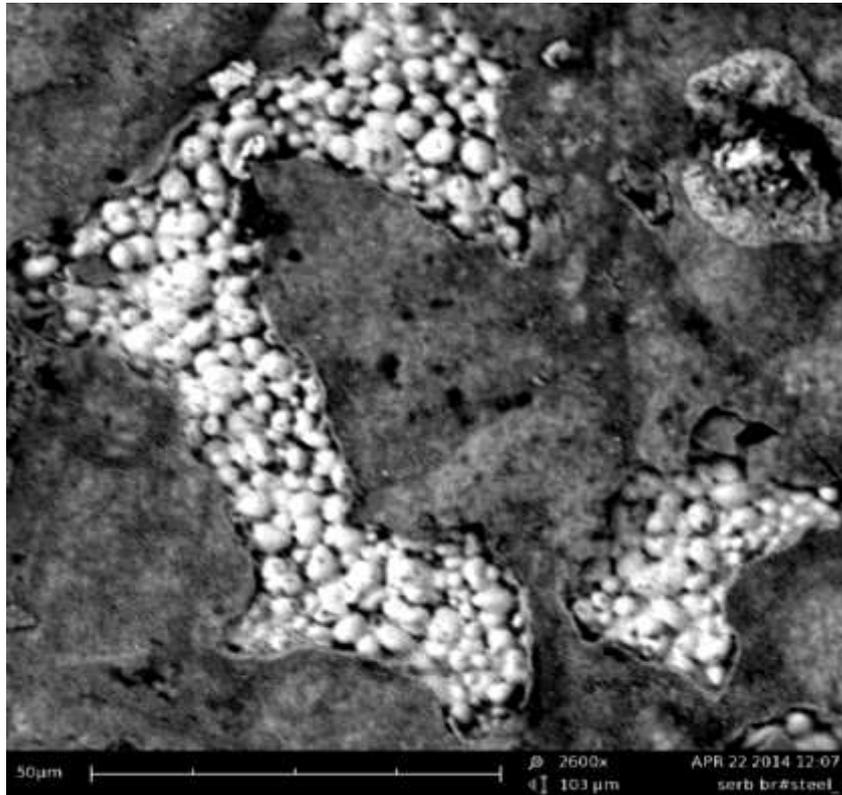


Рисунок 6.13 – Морфология поверхности стали 12X18H9Т после смачивания сербской бронзой (зона 3). Увеличение 2600

После растекания жидкого расплава по поверхности стали 12X18H9Т в результате химических реакций под пленкой сербской бронзы возникают новые структурные образования, имеющие сферические формы, диаметром от 2 мкм до 4 мкм, которые хорошо видны на рисунке 6.13 в местах разрыва оксидной пленки. Алюминий по своим физическим свойствам ближе к железу, чем к цинку. Следовательно, при взаимодействии расплава с железом могут образоваться химические соединения Fe_2Al_5 и FeAl_3 , рост которых и приводит к «разрывам» пленок оксидов [330].

На рисунке 6.13 хорошо видно, что оксидная пленка темного цвета почти полностью покрывает исследуемую поверхность.

Наличие оксидных пленок или поверхностно активных примесей как на поверхности капли, так и на поверхности твердого тела может оказать существенное влияние на закономерности смачивания твердой поверхности жидким расплавом, что наглядно проявляется на зависимости краевого угла смачивания от температуры. Это обстоятельство необходимо иметь в виду и учитывать при проведении экспериментальных измерений и анализе полученных данных по смачиванию жидкими металлами твердых поверхностей.

Существенное влияние оксидной пленки на степень смачивания обусловлено тем, что оксиды препятствуют полноценному контакту смачивающего жидкометаллического расплава с поверхностью твердого тела, а это приводит к завышению величин измеренных значений контактных углов смачивания. Оксидные пленки, если они имеются на поверхности жидкой капли, при увеличении температуры частично разрушаются и десорбируются, что оказывает существенное влияние на политермы ПН, а, следовательно, и на характер политерм угла смачивания.

Исследованию влияния оксидных пленок на смачивание жидкими расплавами твердых поверхностей уделяется большое внимание [6, 331, 332]. Так, авторами показано, что оксидная пленка толщиной в несколько нанометров, покрывающая поверхность металла, влияет на макросвойства межфазной границы металл - оксид, в частности – на ПН и смачивание. Хотя при этом более тонкие оксидные пленки и обладают меньшим сопротивлением смачиваемости и растеканию, чем толстые пленки [333], тем не менее, под влиянием тонких оксидных пленок на жидких металлах ПН может меняться существенным образом, а поскольку ПН «входит» в уравнение Юнга, то будет влиять на ход и характер температурной зависимости смачиваемости. В качестве примера на рисунке 6.14

представлены экспериментальные политермы ПН олова, полученные при разном содержании кислорода в паровой фазе [334].

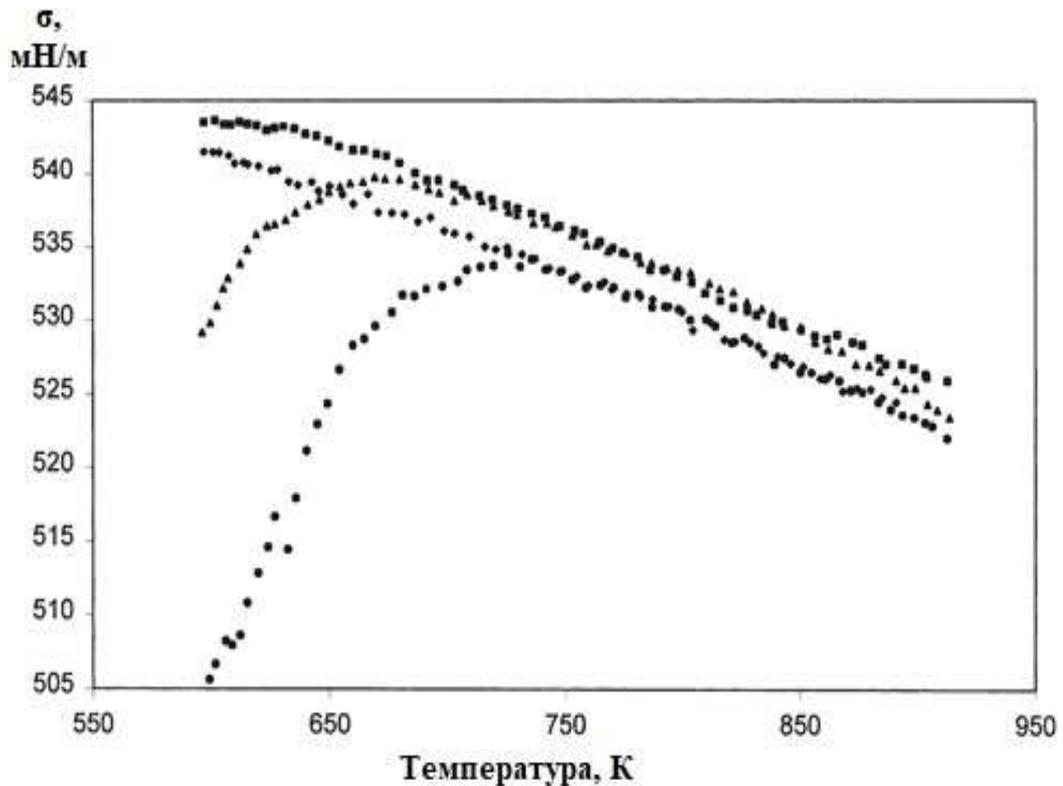


Рисунок 6.14 – Зависимость поверхностного натяжения жидкого олова от парциального давления кислорода [334]: \blacklozenge - $PO_2=10^{-5}$ Па, \blacksquare - $PO_2=6 \cdot 10^{-4}$ Па, \blacktriangle - $PO_2=4 \cdot 10^{-3}$ Па, \bullet - $PO_2=2 \cdot 10^{-2}$ Па

Как видно из рис. 6.14, политермы ПН качественно меняются при наличии в паровой фазе кислорода, даже если он присутствует и в небольших количествах. Обусловлено это тем, что поверхностно активное влияние кислорода может значительно снизить поверхностное натяжение чистого металла [6, 334].

Более того, в появлении критических порогов смачивания на политермах угла смачивания жидкими металлами твердых поверхностей окислы играют весьма важную роль: после достижения достаточно высоких температур (вблизи критических температур порога смачиваемости ($T_{кр}$)) начинаются процессы разрушения окисных пленок, сопровождаемые

появлением на межфазных границах продуктов их распада и химическими реакциями с их участием). По всей видимости, аналогичные явления происходят при протекании процесса смачивания жидким серебром поверхности подложки Al_2O_3 в присутствии кислорода (рисунок 15) [335, 336].

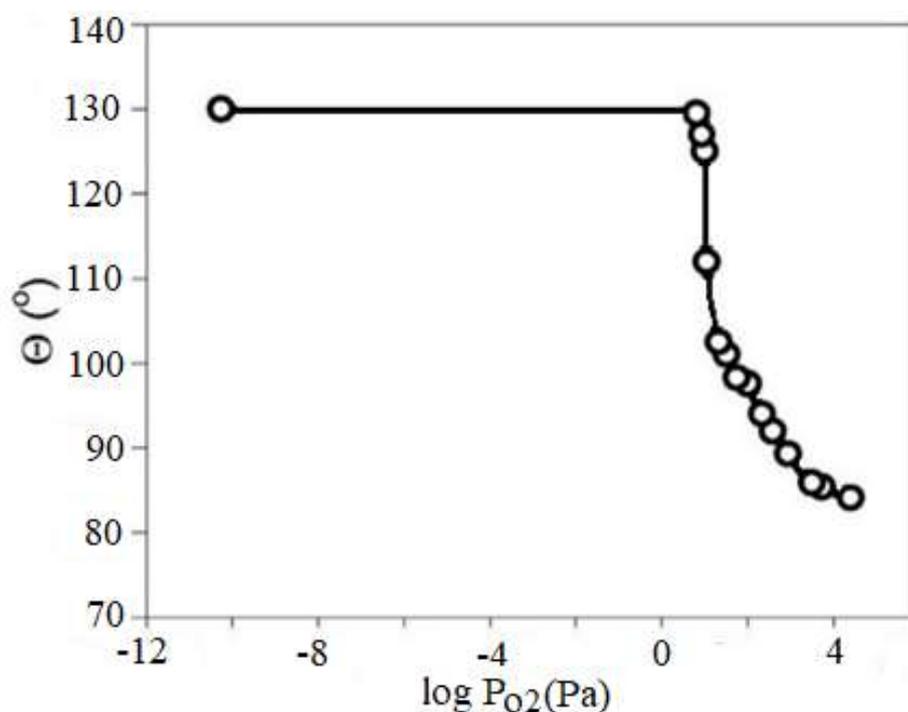


Рисунок 6.15 – Изменение краевого угла смачивания жидким серебром поверхности подложки Al_2O_3 в зависимости от логарифма парциального давления кислорода при 980°C [335]

Отметим, что в работе [337] также показано, что в окислительной атмосфере наблюдается ограниченная смачиваемость (угол смачивания равен $97 - 110^\circ$) карбида титана жидкой низкоуглеродистой сталью, в то время как в вакууме и атмосфере аргона смачивание поверхности происходит полностью.

Подводя итог вышеизложенному, отметим, что поверхностно активный компонент атмосферного воздуха – кислород – оказывает сильное влияние на ПН жидких металлов и угол смачивания ими твердых поверхностей. По-

видимому, и в наших экспериментальных исследованиях небольшие примеси кислорода остаются в остаточной атмосфере рабочей камеры после ее предварительной откачки до разрежения 10^{-2} Па и заполнения защитным газом. Эти примеси, являясь поверхностно активными, могут оказать существенное влияние на значение ПН жидкости. С другой стороны, создавая даже слабую окислительную среду, они будут способствовать появлению тонкой оксидной пленки толщиной в несколько нанометров [336, 338]. Таким образом наличие даже в небольших количествах поверхностно активных примесей в жидких металлах и в паровой фазе может существенно повлиять на закономерности смачивания жидкими металлами твердых поверхностей.

Вместе с тем, несмотря на указанные обстоятельства, экспериментальные результаты, полученные нами по смачиваемости, представляют практически интерес, так как они получены в условиях, приближенных к реальным, и необходимы для решения вопроса их практического и технологического применения в народном хозяйстве.

6.4. Политермы углов смачивания сербской бронзой поверхности алюминия

По методике, описанной во второй главе, нами экспериментально определена температурная зависимость краевого угла смачивания сербской бронзой твердой поверхности алюминия [217].

Полученные результаты (рисунок 6.6) показывают, что закономерности смачивания сербской бронзой алюминия качественно совпадают с результатами смачивания сербской бронзой специальных сталей. Действительно, как видно на рисунке 6.16, в этой системе при $T \geq 780$ К наблюдается порог смачивания [330]. При этом обнаружено, что кривая зависимости угла смачивания сербской бронзой алюминия в зависимости от

температуры спадает менее круто, чем при смачивании сербской бронзой поверхностей стали и меди.

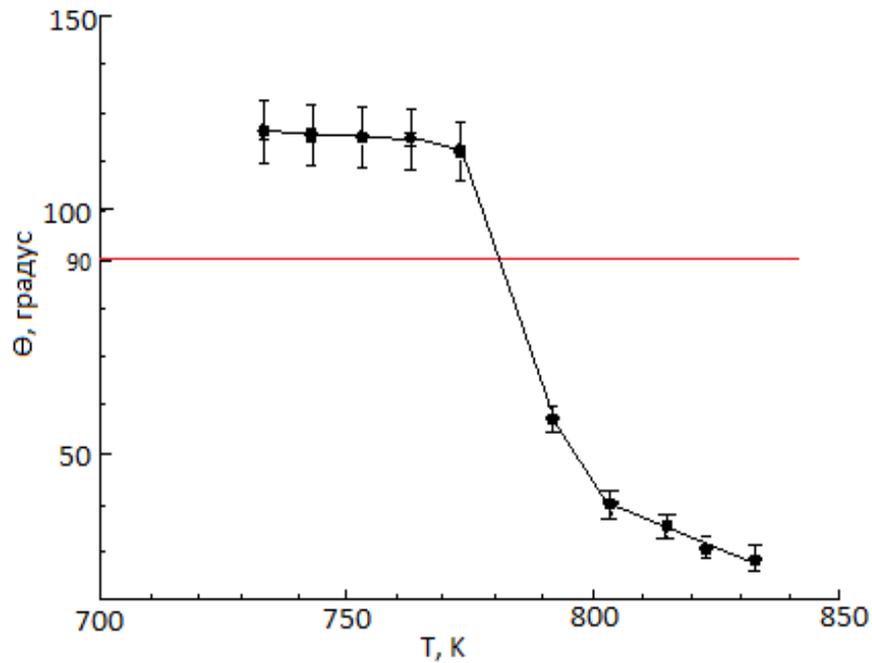


Рисунок 6.16 – Температурная зависимость угла смачивания поверхности алюминия расплавом сербской бронзы

Морфология поверхности Al после смачивания сербской бронзой показана на рисунке 6.17.

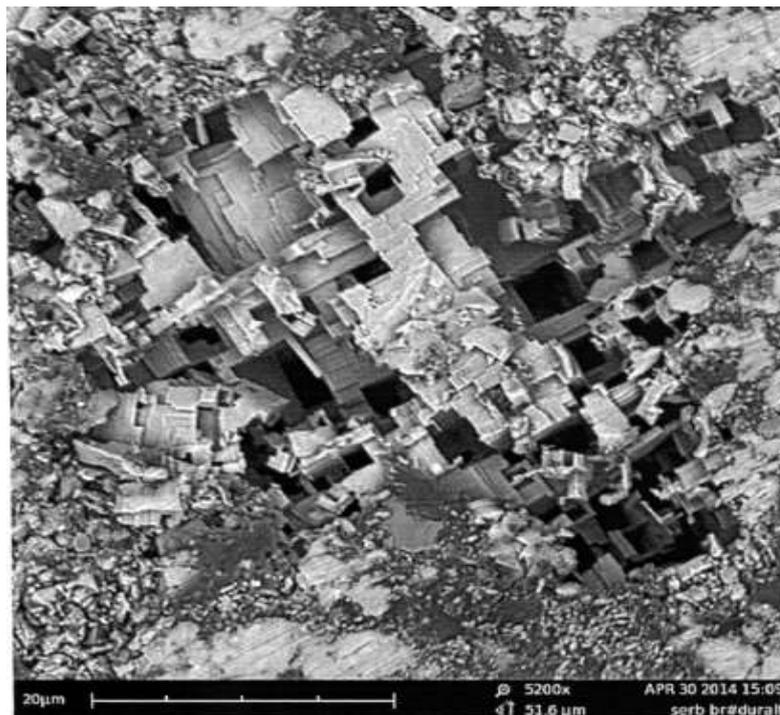


Рисунок 6.17 – Пластинчатые образования после растекания сербской бронзы по поверхности алюминия. Увеличение 5200

Исследование морфологии поверхности алюминия после растекания по ней сербской бронзы растровым электронным микроскопом показало, что на поверхности алюминия в результате химических реакций образуются пластинчатые структуры. Размеры пластин при этом колеблются в пределах от 0,5 мкм до 3 мкм.

6.5. Контактный угол смачивания висмутистым свинцом некоторых реакторных сталей

Как отмечено выше, сплавы свинца с висмутом находят применение в атомных энергетических установках в качестве жидкометаллических теплоносителей [8, 10, 339 - 341], что диктует необходимость всестороннего изучения их свойств и в особенности свойств физической границы раздела фаз [342]. Этим обусловлен интенсивный рост количества работ, посвященных экспериментальному изучению поверхностного натяжения, плотности этих расплавов и угла смачивания ими твердых поверхностей, в особенности реакторных сталей. Нами по описанной выше методике экспериментально изучены температурные зависимости краевого угла смачивания (ТЗКУС) расплавом висмутистого свинца высоконикелевых (около 40 масс.% Ni) и ферритно-мартенситных реакторных сталей [328, 343 - 345].

На рисунке 6.18 представлены полученные нами экспериментальные данные по ТЗКУС расплавом висмутистого свинца подложек из различных сталей. Из этого рисунка видно, что политермы угла смачивания поверхности стальных подложек ЭК - 173 и ЭП - 753ТЮР в изученном температурном интервале в пределах погрешности измерения линейные. Указанные поверхности в изученном интервале температур практически не смачиваются

висмутистым свинцом. При наибольшей температуре измерения 1000 – 1050 К значение краевого угла смачивания понижается до 100° .

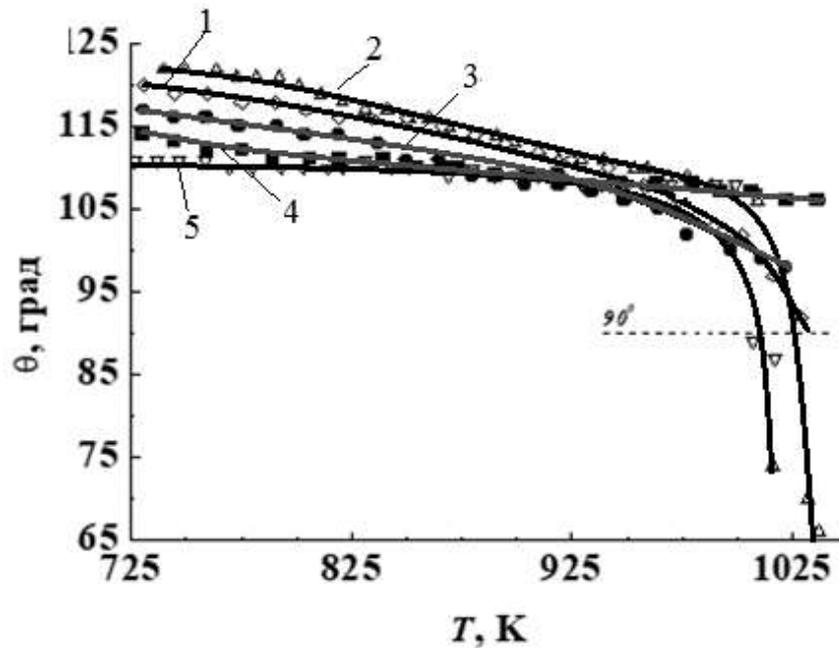


Рисунок 6.18 – Политемы краевого угла смачивания расплавом висмутистого свинца поверхностей сталей следующих марок: 1 – ЭК - 181, 2 – ЭП - 753А, 3 – ЭК - 173, 4 – ЭП - 753ТЮР и 5 – ЭК - 450

Качественно иначе ведут себя политемы краевого угла смачивания висмутистым свинцом поверхностей сталей ЭК - 181, ЭК - 450, ЭП - 753А. Как видно из рисунка 6.18, температурная зависимость угла смачивания этим расплавом указанных поверхностей характеризуется наличием порога смачивания в интервале от 900К до 1000К. В этом интервале температур значение краевого угла смачивания достаточно резко уменьшается от 105° до 65° . Хотя при указанных температурах в системе не достигнуто полное смачивание, такие кривые свидетельствуют о протекании на границе раздела жидкости и твердого тела сложных химических процессов, и такую зависимость можно классифицировать как порог смачивания. По-видимому, такое поведение контактного угла смачивания висмутистым свинцом сталей ЭК - 181, ЭК - 450, ЭП - 753А обусловлено тем, что при высоких

температурах ($T > 900\text{K}$) происходит разрушение тонких пленок оксида хрома, что и приводит к резкому уменьшению угла смачивания.

Анализ составов сталей показывает, что стали марок ЭЖ - 173 и ЭП - 753ТЮР характеризуются относительно высоким содержанием алюминия (1,2 масс.% и 0,85 масс.%, соответственно), что, по-видимому, обуславливает отсутствие порога смачивания при взаимодействии висмутистого свинца с этими марками сталей, так как алюминий создает защитную антикоррозийную пленку на поверхностях сталей ЭЖ - 173 и ЭП - 753ТЮР.

Отметим, что в работах П.В. Проценко [346, 347] с целью отслеживания эволюции химического состава, структуры и толщины оксидных пленок при термической обработке поверхности изучалось высокотемпературное смачивание окисленных и свободных от окислов поверхностей металлов методом фотоэлектронной спектроскопии. Им было обнаружено, что для систем Pb - сталь, Pb - Fe, (Pb - Bi) - Fe краевой угол уменьшается от $90^{\circ} - 100^{\circ}$ до $45^{\circ} - 65^{\circ}$ по мере удаления окислов с поверхностей подложек.

6.6. Смачивание расплавами алюминий-медь твердых поверхностей сплавов никель - хром, кобальт - хром, нержавеющей стали 25X18H9C2 и титана

Определенный научный и практический интерес представляет изучение влияния состава жидкой фазы на смачиваемость ими твердых поверхностей. Исходя из этого нами изучены смачивание расплавами алюминий - медь с различным содержанием меди твердых поверхностей сплавов никель - хром, кобальт - хром, нержавеющей стали 25X18H9C2 и титана [137]. Полученные результаты представлены на рисунках 6.19 – 6.21.

Как видно из рисунка 6.19, ТЗКУС расплавом алюминий - медь (Al – 0,207 масс. % Cu) твердых подложек Ni - Cr, Co - Cr, нержавеющей стали 25X18H9C2 и Ti качественно отличаются друг от друга. Если политермы

углов смачивания расплавом алюминий - медь твердых поверхностей Ni - Cr, Ti и стали 25X18H9C2 в пределах погрешности измерений описываются линейной функцией, то ТЗКУС этим же расплавом твердой поверхности Co - Cr имеет сложный характер. Из рисунка 6.19 видно, что в интервале от 1025 до 1050 К происходит интенсивное уменьшение краевого угла смачивания от 130° до 90° , т.е. на этом участке наблюдается явление порога смачивания. При дальнейшем увеличении температуры угол смачивания линейно уменьшается. При этом абсолютное значение температурного коэффициента краевого угла смачивания значительно уменьшается.

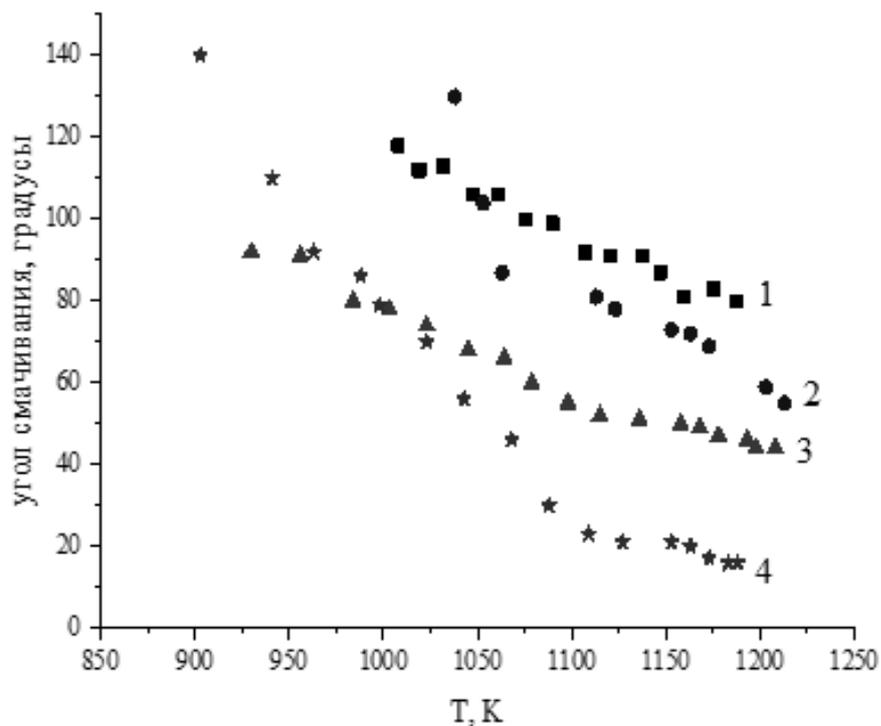


Рисунок 6.19 – Зависимость углов смачивания расплавом алюминий-медь (0,207 масс. % Cu) подложек: 1 – Ni - Cr, 2 – Co - Cr, 3 – 25X18H9C2, 4 – Ti, от температуры

На рис. 6.20 представлены экспериментальные данные по значениям краевого угла смачивания расплавом алюминий - медь эвтектического состава (0,33 масс. % Cu) твердых поверхностей Ni - Cr, Co - Cr, стали 25X18H9C2 и Ti. Как видно из рисунка, политермы краевого угла

смачивания эвтектическим расплавом твердых поверхностей Ni - Cr (1), стали 25X18H9C2 (3) и титана (4) линейные, а политермы углов смачивания этим расплавом твердой поверхностей Co - Cr (2) заметно отклоняются от линейной зависимости.

Сравнительный анализ экспериментальных кривых (рис. 6.19, 6.20) показывает, что ТЗКУС расплавами медь - алюминий (0,207 и 0,33 масс. % меди) качественно совпадают. С увеличением содержания меди в расплаве происходит некоторое смещения политерм угла смачивания относительно друг друга. Однако при этом отсутствуют качественные изменения вида политерм угла смачивания.

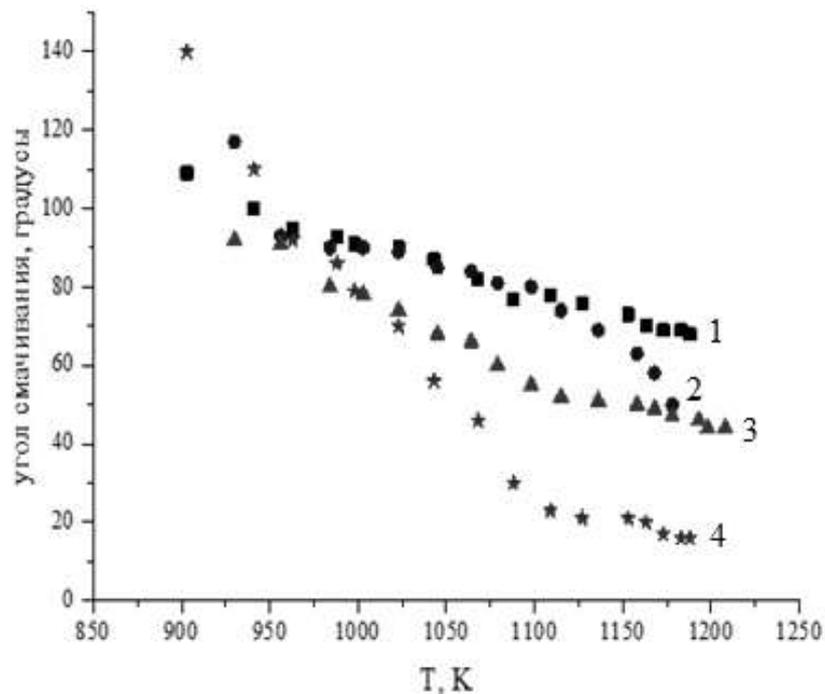


Рисунок 6.20 – Зависимости углов смачивания эвтектическим расплавом системы алюминий-медь подложек: 1 – Ni - Cr, 2 – Co - Cr, 3 – 25X18H9C2, 4 – Ti, от температуры

Температурная зависимость краевого угла смачивания расплавами медь - алюминий качественно меняется с увеличением содержания меди в расплаве. При достижении в расплаве 0,5 молярных долей меди линейные

политермы (смачивание расплавами с 0,207 и 0,33 масс. долей меди твердых поверхностей Ni - Cr, стали 25X18H9C2 и титана) становятся нелинейными, а нелинейная политерма углов смачивания этими же расплавами твердых поверхностей Co - Cr в пределах погрешности измерения описывается линейной функцией.

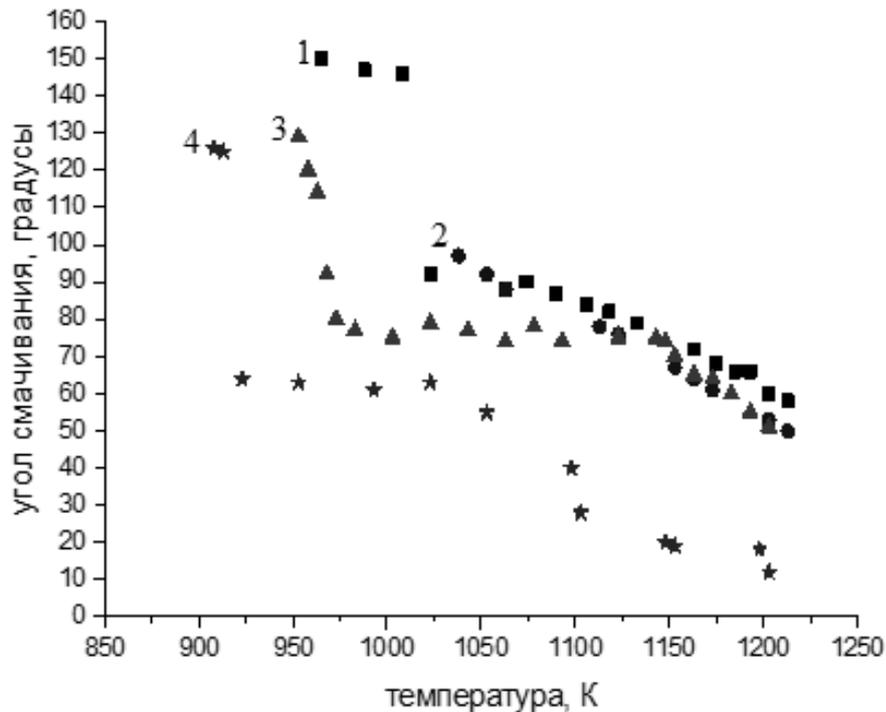


Рисунок 6.21 – Политермы углов смачивания сплавами эквимолярного состава Al – 0,5 мол. доли Cu металлических подложек: 1 – Ni - Cr, 2 – Co - Cr, 3 – 25X18H9C2, 4 – Ti

При этом на температурной зависимости краевого угла смачивания титана, стали 25X18H9C2, Ni - Cr расплавом медь - алюминий (0,5 масс. долей) при температурах 925 К, 950 К, 1025 К, соответственно, наблюдается резкое уменьшение угла смачивания от 125° до 65° , т.е. при этих температурах наблюдается порог смачивания.

Таким образом, экспериментальные данные по крайнему углу смачивания расплавами медь - алюминий различных составов твердых поверхностей (Ni - Cr, Co - Cr, стали 25X18H9C2 и Ti) показали, что

изменение содержания меди в расплавах оказывает существенное влияние на процессы смачивания этими расплавами твердых поверхностей.

Результаты и выводы:

В этой главе приведены экспериментальные данные по изучению влияния температуры и состава на краевой угол смачивания:

- цинком – поверхности твердых сплавов WC - Co;
- сербской бронзой – твердых сплавов WC - Co, меди, алюминия, стали 12X18H9T;
- расплавом (Pb - 86,33 масс.%, Bi - 10,59 масс.%) реакторных сталей ЭК - 181, ЭП - 753А, ЭК - 173, ЭП - 753ТЮР и ЭК - 450;
- расплавами алюминий - медь различных составов твердых поверхностей Ni - Cr, Co - Cr, стали 25X18H9C2 и титана.

Проведенные экспериментальные исследования показали следующее:

- углы смачивания сербской бронзой вольфрам - кобальтовых подложек в интервале температур от 730 до 850 К ниже, чем значения углов смачивания этой же поверхности цинком;

– температурная зависимость краевого угла смачивания сербской бронзой поверхности вольфрам - кобальтовых подложек имеет нелинейный характер, что согласуется с нелинейной зависимостью поверхностного натяжения сербской бронзы от температуры;

порогом смачивания характеризуются температурные зависимости краевого угла смачивания:

сербской бронзой поверхностей меди (при 813К), стали марки 12X18H9T (при 1050К) и алюминия (при 780 К);

висмутистым свинцом поверхностей сталей ЭК - 181, ЭП - 753А, ЭК -

450 в интервале от 900К до 1000К;

расплавом медь - алюминий (0,5 масс. долей) поверхности титана, стали 25Х18Н9С2, Ni - Cr при температурах 925 К, 950 К, 1025 К, соответственно;

– линейной зависимостью характеризуются политермы краевого угла смачивания:

висмутистым свинцом поверхностей стальных подложек ЭК - 173 и ЭП - 753ТЮР;

расплавами алюминий - медь (0,207 и 0,33 масс. долей. Cu) твердых поверхностей Ni - Cr, Ti и стали 25Х18Н9С2;

расплавом алюминий - медь (0,5 масс. долей. Cu) твердой поверхности Со - Cr.

– стальные подложки ЭК - 173, ЭП - 753ТЮР в изученном интервале температур практически не смачиваются висмутистым свинцом.

Основные результаты и выводы:

1. Проведен критический анализ основных положений и понятий теории капиллярности Гиббса и определена зависимость расстояния между различными положениями разделяющей поверхности от состава экспериментально изученных двойных систем. Показано, что максимальное расстояние между положениями разделяющей поверхности, соответствующими различным вариантам определения адсорбции по Гиббсу и Гуттенгейму и Адаму (N, M и V-варианты), не превышает толщину нескольких атомных слоев, т.е. ни одна из рассматриваемых поверхностей при изменении состава бинарной системы не выходит за пределы физической границы раздела фаз. Эти результаты доказывают равнозначность различных вариантов определения адсорбции по Гиббсу и Гуттенгейму-Адаму;

2. В рамках метода слоя конечной толщины получены системы линейных уравнений, на основе которых разработан метод вычисления по концентрационной зависимости ПН и химических потенциалов термодинамических параметров поверхностного слоя реальных и идеальных многокомпонентных растворов.

3. Экспериментально определены изотермы и политермы ПН и плотности расплавов: Ga - Bi, Pb - Tl, In - Sn, In - Tl, Sn - Tl, Cu - Al. Измерения ПН расплавов индий - олово проведены на одних и тех же

образцах двумя независимыми методами – методом максимального давления в капле и методом большой капли.

Полученные результаты показали следующее:

- изотермы ПН двойных систем Pb - Tl, In - Sn характеризуются минимумом в области средних составов, а молярные объемы имеют небольшие отклонения от аддитивных значений (положительные в системе индий - олово и знакопеременные в расплавах таллий - свинец). С ростом температуры глубина минимума на изотермах ПН обеих систем уменьшается, а молярные объемы приближаются к аддитивным величинам;

- изотермы ПН двойной системы медь - алюминий при содержании алюминия 0,38 мол. долей характеризуются точкой перегиба;

- концентрационные зависимости ПН двойных систем индий - таллий, олово - таллий и галлий - висмут передаются гладкими кривыми без экстремумов. При этом изотермы молярных объемов в пределах погрешности измерения совпадают с аддитивными прямыми;

- по полученным уравнениям и экспериментальным данным вычислены изотермы термодинамических параметров поверхностного слоя изученных двойных систем, что позволило выявить закономерности изменения этих свойств с составом бинарного расплава;

5. Впервые экспериментально изучены температурные и концентрационные зависимости поверхностного натяжения и плотности четырехкомпонентной системы In – Sn – Pb - Bi. Выявлено, что на разрезах концентрационного тетраэдра с постоянным содержанием висмута (0,05 мол. долей) «впадина» на изотермической поверхности ПН исчезает. Аналогичное явление наблюдается и на разрезах четверной системы с постоянным содержанием свинца. Однако в этом случае «впадина» исчезает при 0,1 мол. долей свинца.

6. По разработанным методам, используя полученные экспериментальные данные, определены концентрационные зависимости

термодинамических параметров поверхностного слоя расплавов In – Sn – Pb – Bi.

Выявлено следующее:

- во всей области составов поверхностный слой четырехкомпонентных расплавов обогащен атомами висмута, т.е. висмут на всех расплавах этой системы адсорбируется положительно;

адсорбционные процессы в расплавах индий – олово – свинец – висмут характеризуются такими явлениями, как концентрационная буферность (адсорбция компонента в определенном интервале концентрации не зависит от его содержания в объемной фазе) и подавление адсорбции одного компонента другим (с увеличением содержания более поверхностно активного компонента положительная адсорбция переходит в отрицательную).

7. Экспериментально измерена температурная зависимость ПН и плотности расплава сербской бронзы. Политерма поверхностного натяжения данного расплава при температуре $820 \pm 10 \text{K}$ характеризуется максимумом. Выявлено, что появление этого экстремума на политерме ПН связано с бесконтрольным образованием оксидной пленки на начальном этапе плавления легкоплавкого металла.

8. Экспериментально определены температурные и концентрационные зависимости поверхностного натяжения и плотности свинца, висмута, эвтектического расплава свинец – висмут, висмутистого свинца и разбавленного по второму компоненту расплавов Pb – Na.

Показано следующее:

- температурная зависимость ПН свинца, висмута, висмутистого свинца, эвтектического сплава свинец – висмут линейная с отрицательным температурным коэффициентом;

- температурная зависимость ПН, плотности разбавленных растворов натрия в свинце изучена как в режиме нагревания, так и в режиме охлаждения. При этом в интервале концентрации натрия от 0,0018 до 0,0024

мол. долей натрия как в режиме нагревания, так и в режиме охлаждения изотермы плотности, поверхностного натяжения разбавленных расплавов свинец - натрий характеризуются точками перегиба. Локальным максимумом в этой области концентрации характеризуются и изотермы адсорбции натрия.

Полученные результаты свидетельствует о том, что при этих концентрациях натрия в объеме расплава протекают процессы компрессии, декомпрессии, сопровождающиеся сложными адсорбционно-десорбционными явлениями в поверхностном слое расплава. Эти особенности обусловлены формированием в поверхностном слое и объеме этих расплавов квазихимических соединений.

9. Впервые экспериментально изучена температурная зависимость краевого угла смачивания:

- сербской бронзой – меди, алюминия, стали 12Х18Н9Т и твердых сплавов вольфрам - кобальт;

- цинком – поверхности твердых сплавов вольфрам - кобальт;

- висмутистым свинцом – реакторных сталей ЭК - 181, ЭП - 753А, ЭК - 173, ЭП - 753ТЮР и ЭК - 450;

- расплавами алюминий - медь с содержанием меди 0,207, 0,33 и 0,5 масс. долей – подложек из Ni - Cr, Co - Cr стали 25Х18Н9С2 и титана.

Установлено следующее:

- углы смачивания сербской бронзой вольфрам - кобальтовых подложек в интервале температур от 730 до 850 К ниже, чем значения углов смачивания этой же поверхности цинком;

- температурная зависимость краевого угла смачивания сербской бронзой поверхности вольфрам - кобальтовых подложек имеет нелинейный характер, что согласуется с нелинейной зависимостью поверхностного натяжения сербской бронзы от температуры;

порогом смачивания характеризуются температурные зависимости краевого угла смачивания:

- сербской бронзой поверхностей меди (при 813 К), стали марки

12X18H9T (при 1050 К) и алюминия (при 780 К);

висмутистым свинцом поверхностей сталей ЭК - 181, ЭП - 753А, ЭК - 450 в интервале от 900К до 1000К;

расплавом медь - алюминий (0,5 масс. долей) поверхности титана, стали 25X18H9C2, Ni - Cr при температурах 925 К, 950 К, 1025 К, соответственно;

– линейной зависимостью характеризуются политермы краевого угла смачивания:

висмутистым свинцом поверхностей стальных подложек ЭК - 173 и ЭП - 753ТЮР;

расплавами алюминий - медь (0,207 и 0,33 масс. долей. Cu) твердых поверхностей Ni - Cr, Ti и стали 25X18H9C2;

расплавом алюминий - медь (0,5 масс. долей. Cu) твердой поверхности Co - Cr.

– стальные подложки ЭК - 173, ЭП - 753ТЮР в изученном интервале температур практически не смачиваются висмутистым свинцом.

10. Морфология капли сербской бронзы и твердых поверхностей меди, стали 12X18H9T и алюминия после их взаимодействия исследована нами с помощью растрового электронного микроскопа PHENOMG2 Pure с разрешением 20 нм. Выявлено, что на твердых поверхностях в результате воздействия на них сербской бронзой образуются новые структурные образования различных форм (пирамидальные, сферические, пластинчатые), размеры которых колеблются от 0,5 до 4 мкм.

Список обозначений и сокращений:

ПН – поверхностное натяжение

ТКПН - температурный коэффициент поверхностного натяжения

ТЗКУС – температурная зависимость краевого угла смачивания

σ - поверхностное натяжение, мН/м

σ_i - поверхностное натяжение i -го компонента

$\sigma_{жг}$ – 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

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

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

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

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

$T_{пл}$ – температура плавления

Список литературы

1. Русанов, А. И. Развитие фундаментальных положений термодинамики поверхностей / А. И. Русанов // Коллоидный журнал. – 2012. – Т. 74, № 2. – С. 148-166.
2. Гиббс, Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика / Дж. В. Гиббс. – М.: Наука, 1982. – 582 с.
3. Сумм, Б. Д. Физико-химические основы смачивания и растекания / Б. Д. Сумм, Ю. В. Горюнов. – М.: Химия, 1976. – 232 с.
4. Jonson, R. E. Surface and Colloid Science / R. E. Jonson, R. H. Dettre. – N. Y.: Wiley Interscience, 1969. – Vol. 11. – P. 85-153.
5. Емельяненко, А. М. Анализ смачивания как эффективный метод изучения характеристик покрытий, поверхностей и происходящих на них процессов / А. М. Емельяненко, Л. Б. Бойнович // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2010. – Т. 76, № 9. – С. 27-36.
6. Sobczak, N. The role of aluminum oxidation in the wetting-bonding relationship of Al /oxide couples / N. Sobczak, R. Asthana, W. Radziwiłł [et al.] // Archives of Metallurgy and Materials. – 2007. – Vol. 52, iss. 1. – P. 55-65.

7. Rosengarten, G. Experimental and analytical study of the effect of contact angle on liquid convective heat transfer in microchannels / G. Rosengarten, J. Cooper-White, G. Metcalfe // *Int. J. Heat Mass Transf.* – 2006. – Vol. 49. – P. 4161-4170.
8. Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерных технологиях (ТЖМТ-2018): материалы конференции, 8-10 октября 2018. – Обнинск: ГНЦ РФ-ФЭИ, 2019. – 581 с.
9. Lei, X. The high temperature wetting and corrosion mechanism analysis of Nb by TiAl alloy melt / X. Lei, X. Wang, F. Kong [et al.] // *Corros. Sci.* – 2021. – 186. – 109316.
10. Асхадуллин, Р. Ш. Контроль и регулирование содержание кислорода в тяжелых жидкометаллических теплоносителях для противокоррозионной защиты сталей / Р. Ш. Асхадуллин, П. Н. Мартынов, В. И. Рачков [и др.] // *Теплофизика высоких температур.* – 2016. – Т. 54, № 4. – С. 595-604.
11. Ниженко, В. И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов / В. И. Ниженко, Л. И. Флока– М.: Металлургия, 1981. – 208 с.
12. Hultgren, R. Handbook on lead-bismuth eutectic alloy and lead properties, materials compatibility, thermal-hydraulics and technologies / R. Hultgren; Organization for economic co-operation and development (OECD). – P., 2007. – 948 p.
13. Guo, Z. The density and surface tension of In-Sn and Cu-In-Sn alloys *Monatsh* / Z. Guo, M. Hindler, W. Yuan [et al.] // *Chem.* – 2011. – Vol. 142. – P. 579-584.
14. Дадашев, Р. Х. Термодинамика поверхностных явлений / Р. Х. Дадашев. – М.: Физматлит, 2007. – 278 с.
15. Roches, M. V. des. A versatile multicomponent database for the surface tension of liquid metals / M. V. des Roches, A. E. Gheribi, P. Chartrand. – *Calphad*, 2019. – P. 326-339.

16. Mills, K. C. Review of surface tension data for metallic elements and alloys: Part 1 – Pure metals / K. C. Mills, Y. C. Su // *International Materials Reviews*. – 2006. – 51:6. – P. 329-351.
17. Giuranno, D. Surface and transport properties of liquid Bi–Sn alloys / D. Giuranno, R. Novakovic // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2020. – 31:7. – P. 5533-5545.
18. Zhang, X. Temperature and composition dependent surface tension of binary liquid alloys / Zhang X., Li W., Xu J. [et al.] // *Surfaces and Interfaces*. – 2022. – 29. – P. 101760.
19. Tanaka, T. Measurement of the surface tension of liquid Ga, Bi, Sn, In and Pb by the constrained drop method / T. Tanaka, M. Nakamoto, R. Oguni [et al.] // *International Journal of Materials Research*. – 2022. – 95:9. – P. 818-822.
20. Champdoizeau, Q. The Measurement of Density, Surface Tension, and Viscosity of Metallic Liquids by the Discharge Crucible Method / Q. Champdoizeau, H. Henein // *Metallurgy in Space* / eds. by H.J. Fecht, M. Mohr. – Oxford, 2022. – P. 201-221.
21. Умархаджиев, Х. С. Поверхностное натяжение и состав поверхностного слоя бинарных металлических систем / Х. С. Умархаджиев, Р. Х. Дадашев, С.М. Умархаджиев [и др.] // *Журнал физической химии*. – 2022. – Т. 96, № 3. – С. 442-447.
22. Handschuh-Wang, S. Critical Review on the Physical Properties of Gallium-Based Liquid Metals and Selected Pathways for Their Alteration / S. Handschuh-Wang, F.J. Stadler, X. Zhou // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2021. – 125:37. – P. 20113-20142.
23. Куршев, О. И. Плотность, поверхностное натяжение и работа выхода электрона легкоплавких металлов и сплавов: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.14 / Куршев Оли Ибрагимович. – Нальчик, 2005. – 164 с.
24. Манукянц, А. Р. Поверхностные свойства металлических систем: монография / А. Р. Манукянц, В. А. Созаев. – Владикавказ: Терек, 2017. – 220с.

25. Ванн-дер-Ваальс, И. Д. Курс термостатики. Т. I / И. Д. Ванн-дер-Ваальс, Ф. Констамм. – М.: ОНТИ, 1936. – 318 с.
26. Guggenheim, В.А. Thermodynamics / В.А. Guggenheim. – Amsterdam: North Holland Publishing, 1967. – 412 s.
27. Русанов, А. И. Мои открытия: обзор / А. И. Русанов // Журнал общей химии. – 2012. – Т. 92, № 4. – С. 497-546.
28. Русанов, А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления / А. И. Русанов. – Л.: Химия, 1967. – 388 с.
29. Русанов, А. И. Лекции по термодинамике поверхностей / А. И. Русанов. – СПб.: Лань, 2013. – 240 с.
30. Попель, С. И. Поверхностные явления в расплавах / С. И. Попель. – М.: Металлургия, 1994. – 440 с.
31. Лопаткин, А. А. Сравнение двух термодинамических подходов к описанию адсорбции на твердых поверхностях / А. А. Лопаткин // Журнал физической химии. – 1989. – Т. 63, № 9. – С. 2433-2441.
32. Русанов, А. И. 100 лет теории капиллярности Гиббса / А. И. Русанов // Современная теория капиллярности. - 1980. – С. 12-38.
33. Абрамзон, А. А. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение: учеб. пособие для вузов / А. А. Абрамзон, Л. П. Зайченко, С. И. Файнгольд; под ред. А. А. Абрамзона. – Л.: Химия, 1988. – 200с.
34. Морачевский, А. Г. Физическая химия. Поверхностные явления и дисперсные системы: учеб. пособие / А. Г. Морачевский. – 2-е изд. – СПб.: Лань, 2015. – 160 с.
35. Русанов, А. И. Поверхностное разделение веществ / А. И. Русанов, С. А. Левичев, В.Т. Жаров. – Л.: Химия, 1981. – 184 с.
36. Оно, С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях / С. Оно, С. Кондо. – М.: Иностран. лит., 1963. – 291 с.
37. Адамсон, Н. А. Физическая химия поверхности / Н. А. Адамсон. – М.: Мир, 1979. – 568 с.

38. Guggenheim, E. A. The thermodynamics of adsorption et the surface solutions / E. A. Guggenheim, H. K. Adam // Proc. Roy. Soc. – 1933. – Vol. A-139. – P. 218-236.
39. Дадашев, Р. Х. Адсорбционные явления в двухфазных многокомпонентных системах / Р. Х. Дадашев // Адгезия расплавов и пайка материалов. – Киев: Наукова думка, 1987. – № 19. – С. 3-15.
40. Левичев, С. А. Термодинамические характеристики состава поверхности многокомпонентного расплава / С. А. Левичев, В. Р. Литвинов, А. И. Русанов // Физическая химия границ раздела контактирующих фаз. – Киев: Наукова думка, 1976. – С. 22-26.
41. Дадашев, Р. Х. Поверхностные свойства и молярные объемы расплавов индий-таллий / Р. Х. Дадашев, **Р. А. Кутуев**, У. В. Арсамиков // Расплавы. – 1993. – № 1. – С. 79-82.
42. Дадашев, Р. Х. Концентрационная зависимость расстояния между различными положениями разделяющей поверхности Гиббса в двухкомпонентных растворах / Р. Х. Дадашев, Д. З. Элимханов, **Р. А. Кутуев** [и др.] // Журнал физической химии. – 2021. – Т. 95, № 11. – С. 1724-1729.
43. Дадашев, Р. Х. Поверхностные свойства сплавов на основе свинца, олова, индия, кадмия / Р. Х. Дадашев, **Р. А. Кутуев**, В. А. Созаев. – М.: Физматлит, 2016. – 208 с.
44. Дадашев, Р. Х. Поверхностное натяжение и плотность бинарных систем на основе таллия / Р. Х. Дадашев, **Р. А. Кутуев**, Д. З. Элимханов // Вестник Академии наук Чеченской Республики. – 2012. – № 1 (16). – С. 25-30.
45. Dadashev, R. Kh. Surface tension and density of indium-tin alloys / R. Kh. Dadashev, **R. A. Kutuev** // Engineering and Earth Sciences: Applied and Fundamental Research: Proceedings of the International Symposium, dedicated to the 85th anniversary of H.I. Ibragimov (ISEES 2019). – Netherlands: Atlantis Press, 2019. – С. 365-369.

46. Русанов, А. И. К термодинамике тонких пленок. J-потенциал / А. И. Русанов // Коллоидный журнал. – 2020. – Т. 82, № 1. – С. 66-74.
47. Русанов, А. И. Новый подход к определению термодинамического поверхностного натяжения твердых тел / А. И. Русанов // Коллоидный журнал. – 2010. – Т. 72, № 5. – С. 670-675.
48. Саввин, В. С. Поверхностные свойства амальгам таллия, свинца и висмута: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.15 / Саввин Владимир Соломонович. – Грозный, 1978. – 187 с.
49. Dadashev, R. Concentration dependence of surface properties and molar volume of multicomponent system indium-tin-lead-bismuth / R. Dadashev, Dj. Elimkhanov, **R. Kutuev** // Journal of Physics: Conference Series. – 2008. – Vol. 98. – 062030. doi:10.1088/1742-6596/98/6/062030.
50. Дадашев, Р. Х. Особенности определения термодинамических параметров поверхностного слоя многокомпонентных растворов / Р. Х. Дадашев, Б. Б. Сагов, **Р. А. Кутуев** [и др.] // Физика и химия поверхности: сб. науч. тр. (Грозный). - 1994. – Вып. 1. – С. 145-150
51. Дадашев, Р. Х. Теоретические модели для прогноза изотерм поверхностного натяжения и плотности двойных и тройных систем / Р. Х. Дадашев, **Р. А. Кутуев** // Вестник Академии наук Чеченской Республики. – 2012. – № 2 (17). – С. 45-49.
52. Кутуев, Р. А. Некоторые особенности измерения поверхностного натяжения и плотности многокомпонентных систем / Р. А. Кутуев // Вестник Академии наук Чеченской Республики. – 2012. – № 2 (17). – С. 50-55.
53. Дадашев, Р. Х. Адсорбция и усредненный состав поверхностного слоя четырехкомпонентных расплавов (индий-олово-свинец-висмут) / Р. Х. Дадашев, **Р. А. Кутуев**, Д. З. Элимханов // Естественные и технические науки. – 2012. – № 2 (58). – С. 39-44.
54. Дадашев, Р. Х. Молярная поверхность и эффективная толщина поверхностного слоя многокомпонентных систем / Р. Х. Дадашев, **Р. А.**

- Кутуев** // Теплофизические свойства веществ: Труды междунар. семинара. - Нальчик: Изд-во КБГУ им. Х.М. Бербекова. - 2001. – С. 76-79.
55. Butler, I. A. V. The thermodynamics of the surface of solution / I. A. V. Butler // Proceedings of the Royal Society. – 1932. – Vol. 135, № 827. – P. 348-375.
56. Шебзухов, А. А. Статистическая теория межфазного натяжения и адсорбция в многокомпонентных системах / А. А. Шебзухов, Х. Б. Хоконов // Физика межфазных явлений: межвуз. темат. сб. науч. тр. - Нальчик: Изд-во КБГУ им. Х.М. Бербекова. - 1980. – С. 3-25.
57. Жуховицкий, А. А. Поверхностное натяжение растворов / А. А. Жуховицкий // Журнал физической химии. – 1944. – Т. 18, № 5-6. – С. 214-233.
58. Русанов, А. И. Межфазная тензиометрия / А. И. Русанов, В. А. Прохоров. – СПб., 1994. – 400 с.
59. Алчагиров, Б. Б. Внедрение в учебную практику новых изобретений и патентов. Ч. 2. приборы и методы для измерения плотности и поверхностного натяжения жидкометаллических расплавов / Б. Б. Алчагиров, Р. Х. Дадашев, Х. Б. Хоконов [и др.] // Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы: Труды междунар. междисциплинарного симпозиума (PSP&PT8), Нальчик; Ростов н/Д; Грозный; Шепси, 12-16 сентября 2018. - Ростов н/Д : ООО "Фонд науки и образования", 2018. – вып. 8. – С. 31-40.
60. Алчагиров, Б. Б. Метод большой капли для определения плотности и поверхностного натяжения металлов и сплавов / Б. Б. Алчагиров, Р. Х. Дадашев. – Нальчик: Изд-во КБГУ им. Х.М. Бербекова, 2000. – 94 с.
61. Еременко, В. Н. Измерение поверхностного натяжения металлов и сплавов методом лежащей капли / В. Н. Еременко, Ю. Н. Иващенко, В. И. Ниженко // Экспериментальная техника и методы исследования при высоких температурах: труды Совещания по эксперим. технике и методам высокотемпературных исследований, 26-30 июня 1956. - М.: Изд-во АН СССР. - 1959. – С. 285-294.

62. Алчагиров, Б. Б. Определение поверхностного натяжения жидких металлов методом лежащей капли: влияние малых механических колебаний на результаты измерений / Б. Б. Алчагиров, А. Х. Хибиев, О. Х. Канаметова [и др.] // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2020. – Т. 10, № 2. – С. 11-16.
63. Пугачевич, П. П. Некоторые вопросы измерения поверхностного натяжения металлических расплавов методом максимального давления в газовом пузырьке / П. П. Пугачевич // Поверхностные явления в металлургических процессах. - 1963. – С. 177-192.
64. Dadashev, R. Kh. The methodological specificity of measuring surface tension by the methods of large drop and maximum pressure in a drop / R. Kh. Dadashev, **R. A. Kutuev**, V. A Sozaev // Journal of Physics Conference Series. – 2022. – 2176(1). – P. 012073.
65. Алчагиров, Б. Б. Внедрение в научные исследования и учебную практику новых изобретений и патентов. Ч. 1. Приборы и методы для измерения плотности жидкометаллических расплавов / Б. Б. Алчагиров, Р. Х. Дадашев, Х. Б. Хоконов [и др.] // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2019. – Т. 9, № 3. – С. 5-18.
66. Алчагиров, Б. Б. Внедрение в научные исследования и учебную практику новых изобретений и патентов. Ч. 2. Приборы и методы для измерения поверхностного натяжения жидкометаллических расплавов / Б. Б. Алчагиров, Р. Х. Дадашев, Х. Б. Хоконов [и др.] // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2019. – Т. 9, № 3. – С. 66-76.
67. Озниева, Д. Т. Поверхностное натяжение и переохлаждение металлических расплавов: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.14 / Озниева Данил Тимсиевич. – Грозный: Изд-во ЧИГУ им. Л.Н. Толстого, 1985. – 170 с.
68. Джамбулатов, Р. С. Поверхностные свойства суспензий бентонитов и многокомпонентных растворов органических веществ: металлов: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Джамбулатов Роман Суламбекович. – Нальчик: Изд-во КБГУ им. Х.М. Бербеева, 2019. – 22 с.

69. Алчагиров, Б. Б. Методы и приборы для изучения плотности металлов и сплавов: учеб. пособие / Б. Б. Алчагиров, Б. С. Карамурзов, Х. Б. Хоконов. – Нальчик: Изд-во КБГУ им. Х.М. Бербекова, 2000. – 92 с.
70. 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.
71. 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-во АН УССР, 1963. – С. 418-421.
72. Тавадзе, Ф. Н. Расчет поверхностного натяжения жидкости по форме лежащей капли / Ф. Н. Тавадзе, Д. В. Хантадзе, Э. Г. Оникашвили // Журнал физической химии. – 1970. – Т. 44, № 11/12. – С. 2910-2912.
73. Алчагиров, Б. Б. Внедрение в учебную практику новых изобретений и патентов: приборы и методы для измерения плотности и поверхностного натяжения жидкометаллических расплавов / Б. Б. Алчагиров, Х. Б. Хоконов, Р. Х. Дадашев [и др.] // Семинар вузов по теплофизике и энергетике: Материалы Всерос. науч. конф. с междунар. участием. – СПб: СППУ им. Петра Великого, 2019. – С. 20-21.
74. Прохоров, В. А. Осесимметричные мениски и методы определения равновесного поверхностного натяжения жидкостей / В. А. Прохоров, А. И. Русанов // Физическая химия. Современные проблемы. Ежегодник. – М.: Химия, 1988. – С. 180-220.
75. Алчагиров, Б. Б. К методу большой (лежащей) капли: влияние не горизонтальности подложки на точность определения поверхностного натяжения / Б. Б. Алчагиров, А. М. Чочаева // ПТЭ (Приборы и техника эксперимента). – 1998. – № 3. – С. 131-133.
76. Баум, Б. А. Равновесные и неравновесные состояния металлических расплавов / Б. А. Баум, Г. В. Тягунов, Е. Е. Барышев [и др.]. // в кн:

Фундаментальные исследования физикохимии металлических расплавов. – 2002. – С. 211 – 226.

77. Аникин, Д. Ю. Алгоритм расчета плотности и поверхностного натяжения расплавов методом большой капли при формировании изображения в цифровом формате / Д. Ю. Аникин, М. Р. Филонов, С. В. Иванов [и др.] // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 2003. – № 7. – С. 10-13.

78. Филонов, М. Р. Измерение плотности металлических расплавов методом лежащей капли с использованием цифровой фотокамеры / М. Р. Филонов // Материаловедение. – 2002. – № 1. – С. 13-17.

79. Канчукоев, В. З. Определение профиля жидкой капли на твердой поверхности / В. З. Канчукоев // Письма в ЖТФ. – 2004. – Т. 30, № 2. – С. 12-16.

80. Майков, И. Л. Экспериментальное определение коэффициентов динамической вязкости и поверхностного натяжения жидкости методом затухающих колебаний капли с большой начальной амплитудой / И. Л. Майков, Л. Б. Директор, А. А. Середа // Теплофизические свойства веществ: жидкие металлы и сплавы, наносистемы: Труды II Международного семинара, 25-30 сент. 2006 г. – Нальчик: Изд-во КБГУ им. Х.М. Бербекова, 2006. – С. 67-70.

81. Хантадзе, Д. В. Некоторые приложения теории капиллярности при физико-химическом исследовании расплавов / Д. В. Хантадзе, Э. Г. Оникашвили, Ф. Н. Тавадзе. – Тбилиси: Мецниереба, 1971. – 115 с.

82. Директор, Л. Б. Вычислительный комплекс для определения теплофизических свойств жидкостей / Л. Б. Директор, А. З. Кашежев, И. Л. Майков [и др.] // Технология щелочных жидкометаллических теплоносителей (Теплофизика-2009): тез. докл. межведомственного семинара, 28-30 октября 2009. – Обнинск: ГНЦ РФ- ФЭИ им. А.И. Лейпунского, 2009. – С. 46-47.

83. Stalder, A. F. A snake-based approach to accurate determination of both contact points and contact angles [Electronic resource] / A. F. Stalder, G. Kulik, D. Sage [et al.] // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* – 2006. – Vol. 286. – P. 92-103. – Access mode: <http://bigwww.epfl.ch/demo/dropanalysis>.
84. Дадашев, Р. Х. Поверхностное натяжение расплавов многокомпонентных систем / Р. Х. Дадашев, Д. З. Элимханов, **Р. А. Кутуев** // *Известия Кабардино-Балкарского государственного университета.* - 2011. - Т. 1, № 4. - С. 8-11.
85. Кутуев, Р. А. Термодинамические параметры поверхностного слоя двойных и многокомпонентных расплавов легкоплавких Р-металлов: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.14 / Кутуев Руслан Азаевич. – Нальчик, 2001. – 22 с.
86. Ибрагимов, Х. И. Теплофизические свойства металлических и полимерных расплавов / Х. И. Ибрагимов, Б. Х. Паскачева. – М.: Интермет Инжиниринг, 2006. – 288 с.
87. Ибрагимов, Х. И. Комбинированный прибор для измерения поверхностного натяжения, работы выхода электрона и плотности жидких металлов и сплавов / Х. И. Ибрагимов, Р. Х. Дадашев // *К изучению поверхностных явлений в металлических расплавах: сб. статей преподавателей и аспирантов Чечено-Ингуш. гос. ун-та.* – Грозный: ЧИГУ, 1989. – С. 68-71.
88. Алчагиров, Б. Б. Прибор для совместного измерения поверхностного натяжения и работы выхода электрона жидкометаллических систем с участием компонентов с высокой упругостью пара / Б. Б. Алчагиров, Л. Х. Афаунова, В. Г. Горчханов [и др.] // *Известия РАН. Серия физическая.* – 2012. – Т. 76, № 13. – С. 33-36.
89. Семенченко, В. К. Поверхностные явления в металлах и сплавах / В. К. Семенченко. – М.: Гостехиздат, 1957. – 491 с.

90. Ибрагимов, Х. И. Прибор для определения плотности жидких металлических растворов / Х. И. Ибрагимов, В. С. Саввин, Р. Х. Дадашев // Журнал физической химии. – 1976. – Т. 50, № 8. – С. 2158-2159.
91. Кравченко, Н. С. Методы обработки результатов измерений и оценки погрешностей в учебном лабораторном практикуме: учеб. пособие / Н. С. Кравченко, О. Г. Ревинская; Национальный исследовательский Томский политехнический университет. – 2-е изд. – Томск: Изд-во Томского политех. ун-та, 2017. – 121 с.
92. Зуева, О. С. Учет погрешностей при измерении физических величин: учеб.-метод. пособие по дисциплине «Физика» / О. С. Зуева, Ю. Ф. Зуев, Т. А. Серебренникова. – Казань: Изд-во Казан. гос. энерг. ун-та, 2016. – 26 с.
93. Кутуев, Р. А. Анализ погрешности измерения поверхностного натяжения методом максимального давления в капле / Р. А. Кутуев, Р. Х. Дадашев // Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. моделирование эко - систем: анализ современного состояния и перспективы развития (LFPM-2022): Труды 11 Международного симпозиума. - Ростов н/Д: Изд-во ЮФУ. - 2022. – С. 272-274.
94. Goicoechea, J. Effects of wetting and surface oxidation on the measurement of the surface tension of al by the maximum bubble pressure method / J. Goicoechea, C. Garcia-cordovilla, E. Louis [et al.] // Scriptametallurgica. – 1991. – Vol. 25, № 2. – P. 479-484
95. Ашхотов, О. Г. Поверхностное натяжение жидких металлов / О. Г. Ашхотов, А. О. Ашхотов // Расплавы. – 2008. – № 1. – С. 22-35.
96. Badawi, W. A. The behavior of mixing in liquid binary alloys. Volume of mixing in the Systems lead-tin, lead-antimony, and lead-thallium / W. A. Badawi, M. A. El-Talbi, A. S. Aby-Halguma // Bull. Chem. Soc. Iap. – 1990. – Vol. 63, № 10. – P. 2956-2960.
97. Chun-Chong, Fu. Investigations of wetting properties of Ni-V and Ni-Co alloys by Sn, Sn-Pb, Sn-Cu, and Sn-Ag-Cu solders / Fu Chun-Chong, Chin-chi

Chen // Journal of the Taiwan Institute of chemical Engineers. – 2011. – Vol. 42. – P. 350-355.

98. Кашежев, А. З. Политермы плотности и поверхностного натяжения сплавов на основе свинца/ А. З. Кашежев, **Р. А. Кутуев**, М. Х. Понежев [и др.] // Известия РАН. Сер. Физическая. – 2012. – Т. 76, № 6. – С. 881-883.

99. Ашхотов, О. Г. Поверхностные свойства индия, олова, висмута и двойных сплавов In-Bi, Sn-Bi / О. Г. Ашхотов, И. Б. Ашхотова, Т. Т. Магкоев // Журнал физической химии. – 2020. – Т. 94, № 11. – С. 1672-1677.

100. Дадашев, Р. Х. Поверхностные свойства и плотность расплавов таллий-свинец / Р. Х. Дадашев, **Р. А. Кутуев**, Х.И. Ибрагимов // Тепломассоперенос и свойства жидких металлов: материалы Рос. межотраслевой конф., Обнинск, 29-31 окт. 2002. – Обнинск: Изд-во ГНЦ РФ- ФЭИ им. А.И. Лейпунского, 2002. – Т. 1 - С. 105-107.

101. Ковальчук, В. Ф. Плотность и поверхностные свойства жидких сплавов индий-олово, индий-висмут, таллий-свинец и таллий-олово: автореф. дис. ... канд. хим. Наук / Ковальчук Виталий Феодосиевич. – Свердловск: УПИ, 1969. – 24 с.

102. Ковальчук, В. Ф. Исследование свободной, поверхностной энергии жидких металлических сплавов индий-таллий / В. Ф. Ковальчук, Г. Д. Павлова; УрГУ – Черкассы, 1975. – с. 35-37. - Деп. в ОНИИТЭ. Хим. 12. 09. 1975, № 496/75.

103. Schmitz, J. Surface tension of liquid Al-Cu binary alloys / J. Schmitz, J. Brillo, I. Egry [et al.] // International Journal of Materials Research (formerly Zeitschrift fuer Metallkunde). – 2009. – № 11. – P. 1529-1535. doi:10.3139/146.110221

104. Алчагиров, Б. Б. Поверхностное натяжение, плотность и работа выхода электрона некоторых бинарных металлических расплавов: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.15 / Алчагиров Борис Батокович. – Нальчик: Изд-во КБГУ им. Х.М. Бербекова, 1974. – 141 с.

105. Дадашев, Р. Х. Особенности изотерм поверхностных свойств расплавов некоторых двойных систем/ Р. Х. Дадашев, **Р. А. Кутуев**, Д.З. Элимханов // Упорядочение в минералах и сплавах: Труды симпозиума, Ростов-на Дону - Лоо, 19–24 сентября 2007. - Ростов-на Дону: Изд-во ЮФУ, 2007. - Часть I. – С. 181-184.
106. Liu, X. J. Experimental determination and thermodynamic calculation of the phase equilibria and surface tension in the Sn-Ag-In system / X. J. Liu, Y. Inohana, Y. Takaku [et al.] // *Journal of Electronic Materials*. – 2002. – Vol. 31. – P. 1139-1151.
107. Кононенко, В. Н. Поверхностные свойства сплавов индий-галлий и олово-индий / В. Н. Кононенко, С. П. Яценко, А. П. Сухман // *Журнал физической химии*. – 1972. – Т. 46, № 6. – С. 1589-1590.
108. Predel, B. Die Volumenänderung bei der Bildung flüssiger Legierungen des Systems Ga-Sn, Ga-In, In-Bi, In-Pb, In-Sn und In-Tl / B. Predel, A. Eman // *J. Less-Common Metals*. – 1969. – Vol. 18. – P. 385-397.
109. Novakovic, R. Surface and transport properties of In–Sn liquid alloys / R. Novakovic, D. Giuranno, E. Ricci [et al.] // *Surface Science*. – 2008. – 602(11). P. 1957-1963. doi:10.1016/j.susc.2008.03.033
110. Lee, B.-J. Thermodynamic Assessments of the Sn-In and Sn-Bi Binary Systems / B.-J. Lee, C.-S. Oh, J.-H. Shim // *Journal of Electronic Materials*. – 1996. – Vol. 25, № 6. – P. 983-991.
111. Ашхотов, О. Г. Исследование поверхности жидких металлов и сплавов методом электронной оже-спектроскопии / О. Г. Ашхотов, А. А. Шебзухов, Х.Б. Хоконов // *Доклады АН СССР*. – 1984. – Т. 274, № 6. – С. 1349-1352.
112. Дадашев, Р. Х. Поверхностное натяжение и плотность расплавов индий – олово и их зависимость от состава и температуры / Р. Х. Дадашев, **Р. А. Кутуев**, Д. З. Элимханов // *Расплавы*. – 2023. - №1. – С. 78 – 88.
113. Жуховицкий, А. А Поверхностное натяжение регулярных растворов / А. А. Жуховицкий // *Журнал физической химии*. – 1945. – Т. 19, № 7-8. – С. 337-340.

114. Денисова, Л. Т. Окисление жидких сплавов индий-олово и индий-серебро / Л. Т. Денисова, В. М. Денисов, С. Д. Кирик [и др.] // Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии = Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. – 2010. – Т. 3, № 4. – С. 422-429.
115. Дадашев, Р. Х. Температурная зависимость поверхностного натяжения эвтектического сплава / Р. Х. Дадашев, Б. Б. Алчагиров, Д. З. Элимханов [и др.] // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2020. – Т. 26, № 1. – С. 124-132.
116. Кашежев, А. З. Плотность и поверхностное натяжение разбавленных сплавов Sn-In / А. З. Кашежев, В. К. Кумыков, **Р. А. Кутуев** [и др.] // Известия РАН. Серия физическая. – 2016. – Т. 80, № 6. – С. 817-820.
117. Директор, Л. Б. Усовершенствованный метод лежащей капли для определения поверхностного натяжения жидкостей / Л. Б. Директор, В. М. Зайченко, И. Л. Майков // Теплофизика высоких температур. – 2010. – Т. 48, № 2. – С. 193-197.
118. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник: в 3 т. / под общ. ред. Н. П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 2001. – 992 с.
119. Ковальчук В. Ф. Поверхностное натяжение сплавов индий-олово и таллий-свинец / В. Ф. Ковальчук, Б. А. Кузнецов // Поверхностные явления в расплавах. – 1968. – С. 187-191.
120. Еременко, В. Н. Исследование свободной поверхностной энергии и плотности жидких свинца, таллия и их расплавов / В. Н. Еременко, Ю. И. Иващенко, Г. П. Хиля // Поверхностные явления в расплавах: сб. статей, Киев: Изд-во Наукова думка. - 1963. – С. 165-167.
121. Дадашев, Р. Х. Параметры поверхностного слоя расплавов таллий-свинец / Р. Х. Дадашев, **Р. А. Кутуев** // Вузовская наука - народному хозяйству: Материалы региональной научно-практической конференции, Грозный, 04–05 июня 2002 года. – Грозный: Изд-во ЧГУ, 2003. - С. 39-40.

122. Hultgren, R. Selected Values of Therraodynamic Properties of Metals and Alloys / R. Hultgren, L. Orr Raymond, D.P. Anderson. – N.Y.: J. Wiley and Sons, 1963. – P. 926-929; 937.
123. Mishra, K. K. Thermodynamic, Structural, Surface and Transport Properties of In-Tl Liquid Alloy at Different Temperatures / K. K. Mishra, H. K. Limbu, A. Dhungana [et al.] // World Journal of Condensed Matter Physics. – 2018. – Vol. 8. – P. 91-108.
124. Кутуев, Р. А. Зависимость поверхностного натяжения и плотности расплавов индий – таллий и олово – таллий от состава и температуры / Р. А. Кутуев // Инженерная физика. – 2023. - № 3. – С. 57-62.
125. Odusote, Y. Bulk and surface properties of demixing liquid Al-Sn and Sn-Tl alloys / Y. Odusote, A. Popoola, S. Oluyamo // Springer. Applied Physics. – 2016. – A 122(2). doi:10.1007/s00339-015-9591-4.
126. Хантадзе, Д. В. Учет геометрической неравноценности компонентов при расчете избыточного объема и поверхностного натяжения расплавов / Д. В. Хантадзе, Н. И. Топуридзе // Физика поверхностных явлений в расплавах: сб. статей, Грозный.1978. – Грозный: Изд-во ЧИГУ им. Л.Н. Толстого, 1978. - С. 11-16.
127. Найдич, Ю. В. Поверхностное натяжение и плотность жидких сплавов системы медь-алюминий / Ю. В. Найдич, В. Н. Еременко, Л. Ф. Кириченко // Журнал неорганической химии. – 1962. – Т. 7, № 2. – С. 333-336.
128. Laly, P. Tension superficielle d'alliages liquides aluminium-cuivre / P. Laly, J.C. Joud, P. Desré [et al.] // Surface Science. – 1977. – Vol. 69, iss. 2. – P. 508-520.
129. Brillo, J. Surface tension of liquid Al-Au binary alloys / J. Brillo, G. Kolland // Journal of Materials Science. – 2016. – Vol. 51. – P. 4888-4901.
130. Саттыбаев, И.Ж. Плотность и объемные свойства расплавов Al-Cu / И.Ж. Саттынбаев, В.Г. Постовалов, В.П. Кондратьев // Расплавы. – 2022. – № 2. – С. 181-188.

131. Курочкин, А. Р. Объемные свойства расплавов медь-алюминий при температурах до 1400 °С / А. Р. Курочкин, П. С. Попель, Д. А. Ягодин [и др.] // Теплофизика и аэромеханика. – 2013. – Т. 20, № 4. – С. 417-425.
132. Witusiewicz, V. T. The Ag-Al-Cu system. Part I: Reassessment of the constituent binaries on the basis of new experimental data / V. T. Witusiewicz, U. Hecht, S. G. Fries [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2004. – Vol. 385, iss. 1-2. – P. 133-143.
133. Phase Transformations in Multicomponent Melts / ed. by D.M. Herlach. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. – 450 p.
134. Курочкин, А. Р. Плотность сплавов медь-алюминий при температурах до 1400°С по результатам измерений гамма – методом / А. Р. Курочкин, П. С. Попель, Д. А. Ягодин [и др.] // Теплофизика высоких температур. – 2013. – Т. 51, № 2. – С. 224-232.
135. Plevachuk, Yu. Density, viscosity and electrical conductivity of hypoeutectic Al-Cu liquid alloys / Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, A. Yakymovych [et al.] // Metallurgical and materials transactions. – 2008. – Vol. 39a. – P. 3040-3045.
136. Понежев, М. Х. Поверхностные свойства некоторых жидкометаллических систем на основе меди, алюминия: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.14 / Понежев Мурат Хажисмелович. – Нальчик: Изд-во КБГУ им. Х.М. Бербекова, 2001. – 25 с.
137. Карамурзов, Б. С. Политермы поверхностных свойств сплавов медь-алюминий / Б. С. Карамурзов, **Р. А. Кутуев**, М. Х. Понежев [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2021. – № 6. – С. 109-112.
138. Kutuev, R. A. Surface properties of copper-aluminum alloys / **R. A. Kutuev**, V. A. Sozaev, A. Kh. Shermetov // Materials Science Forum. – 2021. – Т. 1022. – С. 224-228.
139. Дадашев, Р. Х. Уравнения изотерм поверхностного натяжения двойных и тройных систем/ Р. Х. Дадашев, Д. З. Элимханов, **Р. А. Кутуев** // Сборник

- научных трудов. Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова РАН (Грозный). - Нальчик: изд-во ЭльФа, 2007. – Т.1.- С. 3-13.
140. Русанов, А. И. Расчет состава поверхностных слоев на границе жидкость-пар в двойных и тройных системах / А. И. Русанов, С. А. Левичев // Поверхностные явления в расплавах: сб. статей. - Киев: Наукова думка, 1968. – С. 63-68.
141. Мехдиев, И. Г. Вывод уравнения изотерм поверхностного натяжения для бинарных растворов / И. Г. Мехдиев // Журнал физической химии. – 2001. – Т. 75, № 4. – С. 749-751.
142. Дадашев, Р. Х. Уравнение изотерм поверхностного натяжения многокомпонентных систем / Р. Х. Дадашев, Д. З. Элимханов, **Р. А. Кутуев** // Чечня на рубеже веков: состояние и перспективы: Материалы науч.-практ. конф. – Грозный: Изд-во ЧГУ, 2004. – Т. 1. – С. 150-155.
143. Dadashev, R. Analytical description of concentration dependence of surface tension multicomponent systems / R. Dadashev, **R. Kutuev**, D. Elimkhanov // Journal of Physics: Conference Series. – 2008. – Vol. 98, № 6. – P. 062029. doi: 10.1088/1742-6596/98/6/062029.
144. Калажоков, З. Х. Уравнение изотермы поверхностного натяжения бинарных сплавов металлических систем / З. Х. Калажоков, Х. Х. Калажоков, Б.С. Карамурзов [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 21. – С. 104-107.
145. Дадашев, Р. Х. Особенности применения методов математического планирования эксперимента при изучении концентрационной зависимости поверхностного натяжения четырехкомпонентных систем / Р. Х. Дадашев, **Р. А. Кутуев**, З. И. Дадашева [и др.] // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2019. – Т. 9, № 3. – С. 29-35.
146. Dadashev, R. Kh. Concentration dependence of the surface tension of three and four-component systems with peculiarities in the surface tension isotherms of lateral binary melts / R. Kh. Dadashev, **R. A. Kutuev** // Materials Science Forum. – 2021. – Vol. 1022. – P. 194-202.

147. Дадашев, Р. Х. Поверхностные свойства и молярные объемы расплавов таллий-свинец-висмут / Р. Х. Дадашев, Д. З. Элимханов, З. И. Дадашева // Расплавы. – 2022. – № 4. – С. 395-407.
148. Дадашев, Р. Х. Поверхностное натяжение и плотность системы таллий-свинец-висмут / Р. Х. Дадашев, Д. З. Элимханов, **Р. А. Кутуев** // Вестник Тамбовского университета. Сер. Естественные и технические науки. – 2012. – Т. 17, № 2. – С. 712-713.
149. Дадашев, Р. Х. Поверхностные свойства расплавов индий-олово-галлий / Р. Х. Дадашев, **Р. А. Кутуев**, Д. З. Элимханов [и др.] // Журнал физической химии. – 2007. – Т. 81, № 11. – С. 1938 - 1941.
150. Офицеров, А. А. Поверхностное натяжение тройных металлических растворов: дис. ... канд. техн. наук / Офицеров Альберт Алексеевич – М., 1967. – 174 с.
151. Митько, М. М. Поверхностные свойства и плотность жидких сплавов Pt-Pd, Pt-Rh, Rh-Pd. с кремнием / М. М. Митько, Э. Л. Дубинин, А. И. Чегодаев [и др.] // Поверхностные свойства расплавов: сб. науч. тр. - Киев: Изд-во Наукова думка, 1982. – С. 122-127.
152. Найдич, Ю. В. Капиллярные свойства и плотность многокомпонентных никелевых сплавов в контакте с графитом / Ю. В. Найдич, В. М. Перевертайло, О. В. Логинова [и др.] // Металлы. – 1988. – № 3. – С. 57-60.
153. Joud, J.-C. Tension superficielle d'alliages liquides ternaires / J.-C. Joud, N. Eustathopoulos, A. Bricard [et al.] // J. Chim. Phys. – 1974. – Vol. 71. – P. 1113-1122.
154. Сухман, А. Л. Влияние галлия на поверхностную активность РЗМ в сплавах с алюминием / А. Л. Сухман, В. И. Кононенко, В. В. Торокин // Металлы. – 1988. – № 2. – С. 52-53.
155. Саввин, В. С. Поверхностные свойства расплавов висмут-свинец-ртуть / В. С. Саввин, Х. И. Ибрагимов // Физика поверхностных явлений в расплавах: сб. науч. тр. - Грозный: Кн. изд-во, 1977. – С. 172-184.

156. Гойтемиров, Р. У. Исследование поверхностных свойств многокомпонентных систем с применением математического планирования эксперимента: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.14 / Гойтемиров Рамзан Усманович. – Грозный, 1987. – 180 с.
157. Хоконов, Х. Б. Поверхностные свойства щелочных металлов и сплавов их двойных и тройных систем / Х. Б. Хоконов, Б. С. Карамурзов, Б. Б. Алчагиров [и др.] // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова. – 2010. – № 1. – С. 3-16.
158. Хоконов, Х. Б. Расчет изотермы поверхностного натяжения и адсорбции компонентов тройных сплавов системы натрий-калий-цезий / Х. Б. Хоконов, Б. С. Карамурзов, Б. Б. Алчагиров [и др.] // Известия РАН. Сер. Физическая. – 2012. – Т. 76, № 7. С. 876-880.
159. Таова, Т. М. Поверхностное натяжение сплавов системы натрий-калий-рубидий / Т. М. Таова, Т. А. Сижажев, Б. Б. Алчагиров // Теплофизические свойства веществ: труды II международного семинара. - Нальчик: Изд-во КБГУ им. Х.М. Бербекова, 2006. – С. 61-65.
160. Таова, Т. М. Поверхностное натяжение сплавов системы Na-Cs-Rb / Т. М. Таова, Т. А. Сижажев, Б. Б. Алчагиров // Теплофизические свойства веществ: труды II международного семинара. - Нальчик: Изд-во КБГУ им. Х.М. Бербекова, 2006. – С. 65-67.
161. Сухман, А. Л. Изменение молярных объемов и поверхностного натяжения расплавов Ga-In-Sn / А. Л. Сухман, С. П. Яценко, В. И. Кононенко // Известия АН СССР. Металлы. – 1972. – № 6. – С. 94-95.
162. Plevachuk, Yu. Thermophysical Properties of the Liquid Ga-In-Sn Eutectic Alloy / Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, S. Eckert [et al.] // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2014. – Vol. 9(3). – P. 757-763. doi:10.1021/je400882q
163. Yan, L. Surface tension calculation of the Sn-Ga-In ternary alloy (Расчет поверхностного натяжения сплава Sn-Ga-In) / L. Yan, S. Zheng, G. Ding [et al.] // Calphad. – 2007. – Vol. 31(1). – P. 112-119. doi:10.1016/j.calphad.2006.09.005.

164. Pstruś, J. Surface tension and density of liquid In-Sn-Zn alloys / J. Pstruś // *Applied Surface Science*. – 2013. – Vol. 265. – P. 50-59. doi: 10.1016/j.apsusc.2012.10.098.
165. Moser, Z. Surface Tension Measurements of the Bi-Sn and Sn-Bi-Ag Liquid Alloys / Z. Moser, W. Gasior, J. Pstrus // *Journal of electronic materials*. – 2001. – Vol. 30, N 9. – P. 1104-1111.
166. Sklyarchuk, V. Surface properties and wetting behavior of liquid Ag-Sb-Sn alloys / V. Sklyarchuk, Yu. Plevachuk, I. Kabanb [et al.] // *Journal of Mining and Metallurgy Section B Metallurgy*. – 2012. – Vol. 48 (3). – P. 443-448.
167. Brillo, J. Surface tension of liquid Al-Cu-Ag ternary alloys / J. Brillo, Y. Plevachuk, I. Egru // *Journal of Materials Science*. – 2010. – Vol. 45. – P. 5150-5157. doi: 10.1007/s10853-010-4512-6.
168. Fima, P. Surface tension and density of liquid Sn-Ag-Cu alloys / P. Fima // *International Journal of Materials Research (formerly Zeitschrift fuer Metallkunde)*. – 2012. – N 103(12). – P. 1455-1461.
169. Dobosz, A. Liquid metals: Thermophysical properties of alloys from the Ga-Sn-Zn system / A. Dobosz, R. Novkovic, T. Gancarz // *Journal of Molecular Liquids*. – 202.1 – Vol. 343. doi: 10.1016/117646.
170. Arslan, H. Surface Tension and Surface Tension Assessment of Ag-Au-Cu Ternary and Sub-Binary Alloy Systems / H. Arslan, A. Dogan // *Hesteresis of Composites* / ed. L. Li. – 2019. doi: 10.5772/intechopen.84701.
171. M'chaar, R. Theoretical investigation of some physicochemical properties in the liquid Sn-Ag-Cu alloys / R. M'chaar, A. Sabbar, M. El Moudane [et al.] // *Journal of Theoretical and Computational Chemistry*. – 2017. – Vol. 16, N 5. – 1750040 (23 pages). doi: 10.1142/S0219633617500407.
172. Moser, Z. Surface-tension measurements of the eutectic alloy (Ag-Sn 96,2 at.%) with Cu additions / Z. Moser, W. Gasior, J. Pstrus [et al.] // *Journal of Electronic Materials*. – 2002. – N 31 (11). – P. 1225-1229.
173. Moser, Z. Influence of Sb additions on surface tension and density of Sn-Sb, Sn-Ag-Sb and Sn-Ag-Cu-Sb alloys: Experiment vs. modeling / Z. Moser, W.

Gasior, J. Pstrus [et al.] // *Zeitschrift für Metallkunde*. – 2006. – Vol. 97, iss. 4. – P. 365-370.

174. Moser, Z. Pb-Free Solders: Part III. Wettability Testing of Sn-Ag-Cu-Bi Alloys with Sb Additions / Z. Moser, W. Gasior, K. Bukat [et al.] // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. – 2007. – Vol. 28. – P. 433-438.

175. Guo, Zh. Surface tension of liquid Au-Bi-Sn alloys / Zh. Guo, Sh. Li, A. Mikula [et al.] // *Rare Metals*. – 2012. – Vol. 31, N 3. – P. 250-254. doi: 10.1007/s12598-012-0500-0.

176. Duan, S.-Ch. Determination of viscosity and surface tension of liquid N-Al-Ti system using the evaluated thermodynamic properties by AMCT / S.-Ch. Duan, H.-J. Guo // *Journal of Materials Science*. – 2020. – Vol. 55(25). – URL: <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04841-x>

177. Willner, J. The surface tension of liquid Cu-Fe-Sb alloys / J. Willner, G. Siwec, J. Botor // *Applied Surface Science*. – 2010. – Vol. 256(9). – P. 2939-2943. doi: 10.1016/j.apsusc.2009.11.054.

178. Plevachuk, Yu. Surface tension and density of liquid Bi-Pb, Bi-Sn and Bi-Pb-Sn eutectic alloys / Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, G. Gerbeth [et al.] // *Surface Science*. – 2011. – Vol. 605. – P. 1034-1042.

179. Brillo, J. Density and surface tension of electromagnetically levitated Cu-Co-Fe Alloys / J. Brillo, I. Egry // *International Journal of Thermophysics*. – 2007. – Vol. 28, N 3. – P. 1004-1016. doi: 10.1007/s10765-007-0209-8.

180. Arslan, H. Determination of surface tension of liquid ternary Ni-Cu-Fe and sub-binary alloys / H. Arslan, A. Dogan // *Philosophical Magazine*. – 2019. – Vol. 99(10). – P. 1206-1224.

181. Brillo, J. Density and surface tension of liquid ternary Ni-Cu-Fe alloys / J. Brillo, I. Egry, T. Matsushita // *International Journal of Thermophysics*. – 2006. – Vol. 97. – P. 28-34. doi: 10.1007/s10765-006-0121-7

182. Egry, I. Thermophysical properties of liquid Cu-Fe-Ni alloys / I. Egry, J. Brillo, T. Matsushita // *Project at the German Aerospace Center (DLR)*. – 2005. – P. 460-464.

183. Moser, Z. Database of Pb - free soldering materials, surface tension and density, experiment vs. Modeling / Z. Moser, W. Gaşior, A. Dębski // *Data Science Journal*. – 2006. – Vol. 4. – P. 195-208. doi: <http://doi.org/10.2481/dsj.4.195>.
184. Зедгенидзе, И. Г. Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем / И. Г. Зедгенидзе. – М.: Наука, 1976. – 270 с.
185. Дадашев, Р. Х. Поверхностные свойства расплавов индий-олово-таллий / Р. Х. Дадашев, Х. И. Ибрагимов, С. С-М. Юшаев [и др.]. – Деп. в ВИНТИ 27.09.85, № 6927-B85.
186. Методы планирования эксперимента и обработки данных: учеб. пособие / Ю. А. Макаричев, Ю. Н. Иванников. – Самара: Изд-во СГТУ, 2016. – 131 с.
187. Vakili-Nezhaada, G. Surface tension of multicomponent organic mixtures: Measurement and correlation / G. Vakili-Nezhaada, M. Al-Wadhahi, S. Al-Haddabia [et al.] // *Journal of Molecular Liquids*. – 2019. – Vol. 296. doi: [10.1016/j.molliq.2019.112008](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112008).
188. Pandey, J. D. Surface tension — A theoretical study of multicomponent solutions / J. D. Pandey, T. Srivastava // *Journal of Molecular Liquids*. – 2010. – Vol. 155, iss. 1. – P. 51-56. doi: [10.1016/J.MOLLIQ.2010.05.004](https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2010.05.004).
189. Zhibao, Li. On the prediction of surface tension for multicomponent mixtures / Li Zhibao, B. Lu // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 2001. – P. 402-411. doi: [10.1002/cjce.5450790313](https://doi.org/10.1002/cjce.5450790313).
190. Экилик, В. В. Анодное поведение олова, индия, свинца. и их бинарных сплавов, используемых в качестве припоев, в растворе хлорида натрия / В. В. Экилик, Е. А. Корсакова, А. Г. Бережная [и др.] // *Вестник Пермского университета*. – 2013. – Вып. 3(11). – С. 27-35.
191. Кутуев, Р. А. Поверхностное натяжение и адсорбция в расплавах индий-олово-свинец-висмут / Р. А. Кутуев // *Материалы Всероссийской научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых Перспектива-2002*. - Нальчик: Изд-во КБГУ им. Х.М. Бербекова, 2002. – Т.2 - С. 90-94.

192. Kutuev, R. A. Thermal and concentration dependence of surface tension and melt density of indium-tin-lead-bismuth system / **R. A. Kutuev** // 3rd International Symposium on Engineering and Earth Sciences (ISEES 2020). IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 28-29 February 2020, Grozny. – 2020. – Vol. 905, iss. 1. – P. 012044. doi: 10.1088/1757-899X/905/1/012044.
193. Дадашев, Р. Х. Термодинамические параметры поверхностного слоя четырехкомпонентных систем: индий-олово-свинец-висмут и индий-свинец-висмут-галлий / Р. Х. Дадашев, **Р. А. Кутуев** // Интеграция науки, образования и производства - решающий фактор возрождения экономики и социальной сферы в посткризисный период: материалы Всерос. науч. конф., 25-27 дек. 2002 г. – Грозный: КНИИ РАН, 2003. – С. 96-105.
194. Дадашев, Р. Х. Исследование поверхностного натяжения и мольных объемов расплавов индий-олово-свинец и таллий-свинец-висмут / Р. Х. Дадашев, Х. И. Ибрагимов // Физика межфазных явлений: межвуз. темат. сб. науч. тр. – Нальчик: Изд-во КБГУ им. Х.М. Бербекова, 1978. – С. 32-40.
195. Сагов, Б. Б. Исследование поверхностных свойств расплавов системы олово-висмут-индий / Б. Б. Сагов, Х. И. Ибрагимов // Граница раздела фаз и их свойства: науч. тр. VIII Всесоюз. конф. по поверхност. явлениям в расплавах и твердых фазах. – Киев: изд-во Наукова думка, 1980. – С. 56-60.
196. Дадашев, Р. Х. Особенности вычисления поверхностных свойств многокомпонентных металлических систем / Р. Х. Дадашев, **Р. А. Кутуев**, У. А. Авторханов // III Ежегодная итоговая конференция профессорско-преподавательского состава Чеченского государственного университета: сборник статей. – Грозный: Изд-во ЧГУ, 2014. – С. 3-5.
197. Дадашев, Р. Х. Адсорбционные процессы на границе расплав-вакуум в многокомпонентных системах / Р. Х. Дадашев, Х. И. Ибрагимов, Р. У. Гойтемиров // Журнал физической химии. – 1982. – Т. 56, № 10. – С. 2492-2495.
198. Кутуев, Р. А. Особенности адсорбционных явлений тройных и четырехкомпонентных систем/ **Р. А. Кутуев**, А. Ш. Дадашов // Наука и

высшая школа Чеченской Республики: перспективы развития межрегионального и международного научно-технического сотрудничества: Межрегиональный Пагуошский симпозиум, тезисы докладов, Грозный, 22–24 апреля 2010 года. – Грозный: Изд-во Академия наук Чеченской Республики. 2010. – С. 159-161.

199. Дадашев, Р. Х. Адсорбционные явления в расплавах индий-олово-свинец-висмут/ Р. Х. Дадашев, **Р. А. Кутуев** // Теплофизические свойства веществ и материалов: тезисы докладов XII российской конференции по теплофизическим свойствам веществ, 7-10 окт. 2008 г. / Российская акад. наук [и др.]. – Москва: Ин-т металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, 2008. – С. 280-281.

200. Lozenko, V. V. Structure and mechanical properties of rapidly solidified foils of Zn-Al alloys / V. V. Lozenko, V. G. Shepelevich // The physics of metals and metallography. – 2009. – Vol. 107, № 4. – P. 370-374.

201. Babić, M. Tribological potential of zinc-aluminium alloys Improvement / M. Babić, S. Mitrović, R. Ninković // Tribology in industry. – 2009. – Vol. 31, № 1-2. – P. 15-28.

202. Breakey, J. W. M. Co-deformation of an aluminum zinc alloy processing and mechanical testing: Thesis ... of Master of Applied Science / J. W. M. Breakey. – Vancouver, 2007. – 121 p.

203. Cobden, R. Aluminium: physical properties, characteristics and alloys / R. Cobden // TALAT. Lecture 1501. – 1994. – 60 p.

204. Srinivasan, S. Selective surface oxidation and segregation upon short term annealing of model alloys and industrial steel grades: Dissertation ... Doktor der Naturwissenschaften / S. Srinivasan. – Bochum, 2007. – 136 p.

205. Radu, T. Obtaining and characterizing Zn-Al-Bi coatings on steel band / T. Radu, A. Ciocan, F. Potecasu [et al.] // Proceedings of the International Conference METAL-2012, 23-25 May 2012. – Brno, Czech Republic, 2012. – P. 1-6.

206. Keslioglu, K. Experimental determination of solid-liquid interfacial energy for Zn solid solution in equilibrium with the Zn-Al eutectic liquid / K. Keslioglu,

- N. Marasli // *Metallurgical and materials transactions.* – 2004. – Vol. 35A. – P. 3665-3678.
207. Giorgi, M.-L. Improvement of Wettability between Steel and Liquid Zn-Al Alloy by Forced Wetting / M.-L. Giorgi, J. Diawara, M. Rivollier [et al.] // *ISI International.* – 2018. – Vol. 58:9. – P. 1592-1599.
208. Zeng, G. Influencing the Wettability of HSS-Steels by addition of Alloying Elements to the Zinc Bath / G. Zeng, B. Friedrich // *Proceedings of the European Metallurgical Conference (EMC-2009), June 28 - July 1 2009.* – Innsbruck, Austria, 2009. – Vol. 3. – P. 1183-1200.
209. Andreev, Yu.Ya. Thermodynamic calculation and experimental investigation of the surface enrichment of electrochemically activated Al-Me (Sn, In, Zn) alloys / Yu.Ya. Andreev, A.V. Goncharov // *Electrochimica Acta.* – 2005. – Vol. 50, № 13. – P. 2629-2637.
210. Sebaoun, A. Al-Zn-Sn phase diagram-isothermal diffusion in ternary system A. Sebaoun, D. Vincent, D. Treheaux // *Materials Science and Technology.* – 1987. Vol. 3. – P. 241-248.
211. Fries, S.G. Calculation of the Al-Zn-Sn ternary system / S.G. Fries, H.L. Lukas, S. Kuang, G. Effenberg // *The Institute of Metals.* – L., 1991. – P. 280-286.
212. Protopopescu, H. M. Aluminium-Tin-Zinc ternary alloys / H. M. Protopopescu, H. Hubert // *VCH.* 1993. – Vol. 8. – P. 381-388.
213. Drapala, J. Lead-free solders on the tin – zinc – aluminium basis for high-temperature applications / J. Drapala, A. Kroupa, B. Smetana [et al.] // *Development of materials science in research and education: proceedings of the 19-th joint seminar, August 31 - September 4, 2009.* – Modra, Slovak Republic, 2009. – P. 24-26.
214. Knott, S. Thermodynamic properties of liquid Al-Sn-Zn alloys: a possible new lead-free solder material / S. Knott, A. Mikula // *Materials Transactions.* – 2002. – Vol. 43, № 8. – P. 1868-1872.
215. Aksöz, S. Determination of thermal conductivity and interfacial energy of solid Zn solution in the Zn-Al-Bi eutectic system / S. Aksöz, Y. Ocak, N. Maraşlı

- [et al.] // *Experimental thermal and fluid science*. – 2011. – Vol. 35, № 2. – P. 395-404.
216. Камболов, Д. А. Политермы плотности и поверхностного натяжения расплава цинк-алюминий-молибден-магний / Д. А. Камболов, А. З. Кашежев, **Р. А. Кутуев** [и др.] // *Известия РАН. Сер. Физическая*. – 2014. – Т. 78, № 8. – С. 1016-1018.
217. Kutuev, R. A. Surface properties of lead and zinc alloys / R. A. Kutuev // *International Symposium on Engineering and Earth Sciences*. – Netherlands: Atlantis Press, 2018. – P. 152-157.
218. Нальгиев, А. Г.-М. Исследование поверхностного натяжения, плотности и работы выхода электрона некоторых двойных металлических систем: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.15 / Нальгиев Асхаб Газ-Магамедович. – Нальчик, 1975. – 148 с.
219. Density of zinc and zinc salts [Electronic resource]. – Access mode: www.khimik.ru
220. Mondolfo, L. F. Aluminum alloys: structure and properties / L. F. Mondolfo. – L.; Sydney: Butterworths Group, 1976. – 971 p.
221. Recommended values of thermophysical Properties for selected Commercial alloys / ed. by Kenneth C. Mills // *Aircraft Engineering and Aerospace Technology*. – 2002. – Vol. 74, N 5. – P. 244.
222. Liu, Y. H. Density and viscosity of molten Zn-Al alloys / Y. H. Liu // *Metallurgical and materials transactions*. – 2006. – Vol. 37A. – P. 2767-2773.
223. Hultgren, R. Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys / R. Hultgren, P.D. Desai, D.T. Hawkins [et al.]; American Society for Metals. – Ohio, 1973. – 1173 p.
224. Lang, G. Messung der oberflächenspannung einiger flüssiger rein metalle mit verschiedenen methoden / G. Lang [et al.] // *Zeitschrift fuer Metallkunde*. – 1977. – Vol. 68, N 2. – P. 113-116.

225. Falke, W. L. Surface tension of zinc: The positive temperature coefficient / W. L. Falke, A. E. Schwaneke, R. W. Nash // *Metallurgical Transactions B.* – 1977. – Vol. 8, № 1. – P. 301-303.
226. Gottstein, G. *Physikalische Grundlagen der Materialkunde* / G. Gottstein. – В.: Springer, 2007. – 520 p.
227. Муллоева, Н. М. Физико-химические свойства сплавов свинца с щелочноземельными металлами: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Муллоева Нукра Мазабшоевна. – Душанбе, 2016. – 170 с.
228. Канчукоев, В. З. Политермы поверхностного натяжения и плотности расплавов системы свинец-литий / В. З. Канчукоев, М. Х. Понежев, А. Б. Созаева [и др.] // *Теплофизика высоких температур.* – 2009. – Т. 47, № 92. – С. 311-314.
229. Карамурзов, Б. С. Плотность и поверхностное натяжение расплавов свинец-натрий / Б. С. Карамурзов, **Р. А. Кутуев**, М. Х. Понежев [и др.] // *Известия РАН. Сер. Физическая.* – 2019. – Т. 83, № 6. – С. 845-847.
230. Alchagirov, V. Effect of composition of alloys of Tin–Sodium systems on surface tension / V. Alchagirov, O. Kyasova // *Russian Journal of Physical Chemistry A.* - 2018. - Vol. 92, iss. 7. - P. 1392-1399.
231. Alchagirov, V. Estimation of the critical temperatures of alkaline metals on the basis of specified data on surface tension polytherms/ V Alchagirov, B Karamurzov, Kh Kalazhokov [et al.]//*Journal of Physics:-* 2019. - Conference Series 1147, - p. 012004. doi: 10.1088/1742-6596/1147/1/012004.
232. Субботин, В. И. Жидкометаллические теплоносители для ядерной энергетики / В. И. Субботин, М. Н. Арнольдов, Ф. А. Козлов [и др.] // *Атомная энергия.* – 2002. – Т. 92, вып. 1. – С. 31-42.
233. Рачков, В. И. Использование жидких металлов в ядерной, термоядерной энергетике и других инновационных технологиях / В. И. Рачков, М. Н. Арнольдов, А. Д. Ефанов [и др.] // *Теплоэнергетика.* – 2014. – № 5. – С. 20.

234. Абдуллаев, Р. Н. Плотность сплава калий-свинец эвтектического состава / Р. Н. Абдуллаев, Р. А. Хайрулин, С. В. Станкус // Теплофизика и аэромеханика. – 2013. – Т. 20, № 1. – С. 89-94.
235. Станкус, С. В. Экспериментальное исследование плотности и термического расширения перспективных материалов и теплоносителей жидкометаллических систем термоядерного реактора. Литий / С. В. Станкус, Р. А. Хайрулин, А. Г. Мозговой // Теплофизика высоких температур. – 2011. – Т. 49, № 2. – С. 196-200.
236. Асхадуллин, Р. Ш. Научно-технические достижения в области технологии тяжелых жидкометаллических теплоносителей / Р. Ш. Асхадуллин, А. Ю. Легких, Р. П. Садовничий [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерно-реакторные константы. – 2022 - № 3. - С. 178-196.
237. Асхадуллин, Р. Ш. Жидкие металлы и солевые растворы в термоядерной энергетике / Асхадуллин Р. Ш., Арнольдов М. Н., Игнатъев В. В. - М.: ИздАТ, 2021. - 160 с.
238. Gnanasekaran, T. Thermophysical and nuclear properties of liquid metal coolants/ Science and Technology of Liquid Metal Coolants in Nuclear Engineering, 2022. - P. 1-101.
239. Засорин, И. И. Исследование свойств сплава натрий-свинец с целью выбора состава пожаробезопасного теплоносителя / И. И. Засорин, Л. М. Кузнецова, В. В. Кумской [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика ядерных реакторов. – 2008. – № 4. – С. 72-77.
240. Хайрулин, Р. А. Плотность и тепловое расширение жидких сплавов системы Na-Pb с малым содержанием свинца / Р. А. Хайрулин, С. В. Станкус, Р. Н. Абдуллаев // Теплофизика и аэромеханика. – 2013. – Т. 20, № 2. – С. 225-228.
241. Efanov, A. D. Investigation of thermodynamic properties of sodium-lead system / A. D. Efanov, N. I. Loginov, V. A. Morozov [et al.] // J. Phys.: Conf. Ser. – 2008. – Vol. 98, Pt 3. – P. 032013.

242. Козлов, Ф. А. Развитие технологии натрия как теплоносителя быстрых реакторов / Ф. А. Козлов, В. В. Алексеев, А. П. Сорокин // Атомная энергия. - 2014. - Т. 116, № 4. - С. 228-234.
243. Кашежев, А. З. Влияние щелочных и щелочноземельных элементов на поверхностное натяжение свинца, олова и индия / А. З. Кашежев, **Р. А. Кутуев**, М. Х. Понежев [и др.] // Расплавы. – 2013. – № 5. – С. 66-77.
244. Карамурзов, Б. С. Политермы углов смачивания тугоплавких металлов расплавами свинец-натрий / Б. С. Карамурзов, **Р. А. Кутуев**, М. Х. Понежев [и др.] // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: труды межвузовского сборника. – Тверь: Изд-во ТГУ, 2020. – Вып. 12. – С. 113-119.
245. Алчагиров, Б. Б. Поверхностное натяжение жидкого галлия в атмосфере азота / Б. Б. Алчагиров, О. Х. Кясова, Р. Х. Дадашев [и др.] // Вестник Академии наук Чеченской Республики. – 2019. – № 3 (46). – С. 11-16.
246. Дадашев, Р. Х. Температурная зависимость поверхностного натяжения легкоплавких металлов / Р. Х. Дадашев, Д. З. Элимханов, **Р. А. Кутуев** // Упорядочение в минералах и сплавах: 11-й международный симпозиум (ОМА-11). – Ростов н/Д, 2008. – С. 154-156.
247. Алчагиров, Б. Б. Температурная зависимость поверхностного натяжения индия / Б. Б. Алчагиров, Р. Х. Дадашев, Ф. Ф. Дышекова [и др.] // Журнал физической химии. – 2013. – Т. 87, № 6. – С. 912.
248. Алчагиров, Б. Б. Поверхностное натяжение индия. Методы и результаты исследований / Б. Б. Алчагиров, Р. Х. Дадашев, Ф. Ф. Дышекова [и др.] // Теплофизика высоких температур. – 2014. – Т. 52, № 6. – С. 941.
249. Таова, Т. М. Смачиваемость реакторных сталей эвтектическим сплавом PbBi с участием лития / Т. М. Таова, Х. Б. Хоконов, Б. Б. Алчагиров [и др.] // Известия РАН. Сер. Физическая. – 2019. – Т. 83, № 6. – С. 818-822.
250. Камболов, Д. А. Политермы плотности, поверхностного натяжения висмутистого свинца и угла смачивания высоконикелевых и ферритно-

мартенситных сталей сплавов Pb-Bi / Д. А. Камболов, А. З. Кашежев. **Р. А. Кутуев** [и др.] // Теплофизика высоких температур. – 2014. – Т. 52, № 3. – С. 392-396.

251. Plevachuk, Yu. Some physical data of the near eutectic Liquid lead-bismuth / Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, S. Eckert [et al.] // Journal of Nuclear Materials. – 2008. – Vol. 373. – P. 335-342.

252. Awe, O. E. Energetics of mixing in Bi-Pb and Sb-Sn liquid alloys / O. E. Awe, Y.A. Odusote, O. Akinlade [et al.] // Phisica B. – 2008. – Vol. 403. – P. 2732-2739.

253. Sobolev, V. P. Thermophysical properties of lead and lead-bismuth eutectic / V. P. Sobolev // Journal of Nuclear Materials. – 2007. – Vol. 362. – P. 235-247.

254. Sobolev, V. P. Thermodynamic properties and equation of state of liquid lead and lead-bismuth eutectic / V. P. Sobolev // Journal of Nuclear Materials. – 2008. – Vol. 376. – P. 358-362.

255. Алчагиров, Б. Б. Поверхностное натяжение жидких околэвтектических сплавов системы свинец–висмут / Б. Б. Алчагиров, А. М. Чочаева, А. Г. Мозговой [и др.] // Теплофизика высоких температур. – 2003. – Т. 41, № 6. – С. 852-859.

256. Abdel-Aziz, A.-H. K. 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 // International Journal of Materials Research. – 1977. – Vol. 68, № 6. – P. 437.

257. Morita, K. Thermophysical properties of lead-bismuth eutectic alloy in reactor safety analyses / K. Morita, W. Maschek, M. Flad [et al.] // Journal of nuclear science and technology. – 2006. – Vol. 43, № 5. – P. 526-536.

258. Губжоков, М. М. Влияние малых примесей на поверхностное натяжение свинца / М. М. Губжоков, Х. И. Ибрагимов, В. З. Канчукоев [и др.] // Расплавы. – 2006. – № 3. – С. 76-79.

259. Кашежев, А. З. Поверхностные свойства сплавов свинец-висмут и свинец-кальций/ А. З. Кашежев, В. А. Созаев, М. Х. Понежев, А. И. Хасанов,

Р. А. Кутуев // 14-й Международный симпозиум "Упорядочение в минералах и сплавах" ОМА-14: Труды симпозиума, Ростов-на-Дону, 08–13 сентября 2011 года.– Ростов-на-Дону: Северо-Кавказский научный центр высшей школы федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования Южный федеральный университет, 2011. – Том 1. – С. 152-155.

260. Hoar, T. P. The surface tension of binary liquid mixtures: lead + tin and lead + indium alloys / T. P. Hoar, D. A. Melford // *Trans. Faraday Soc.* – 1957. – Vol. 53, № 3. – P. 315.

261. Покровский, Н. Л. Исследование поверхностного натяжения системы In-Pb / Н. Л. Покровский, П. П. Пугачевич, Н. А. Голубев // *Доклады АН СССР.* – 1968. – Т. 181, № 1. – С. 80-83.

262. Ашхотов, О. Г. Поверхностное натяжение сплавов индий-свинец / О. Г. Ашхотов, М. В. Здравомыслов, Р. В. Плющенко [и др.] // *Журнал физической химии.* – 1997. – Т. 71, № 1. – С. 129-132.

263. Таова, Т. М. Поверхностное натяжение системы индий-свинец в жидком и твердом состояниях / Т. М. Таова, Б. Б. Алчагиров, О. И. Куршев [и др.] // *Журнал физической химии.* – 2007. – Т. 81, № 4. – С. 695-698.

264. Shukla, R. K. Excess surface tension and molecular interactions of Pb-Sn molten mixture at elevated temperatures / R. K. Shukla, A. Dubey, P. Awasthi // *Journal of Molecular Liquids.* – 2007. – Vol. 135. – P. 1-4.

265. 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 [et al.] // *Appl. physics letters.* – 2008. – Vol. 92. – P. 17 1901-R3.

266. Ибрагимов, Х. И. Исследование поверхностного натяжения систем олово-висмут и олово-свинец / Х. И. Ибрагимов, Н. Л. Покровский, П. П. Пугачевич [и др.] // *Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах: сб. научн. тр.* – Нальчик: Изд-во КБГУ им. Х.М. Бербекова, 1965. – С. 269-276.

267. Demeri, M. Surface tension of liquid Pb-Sn alloys / M. Demeri, M. Farag, J. Heasley // *Journal of Materials Science*. – 1974. – № 9.
268. Akira, A. On the Measurement of Surface Tension of Liquid Pb-Sn Alloys by the Maximum Bubble Pressure Method / A. Akira, M. Zen-ichiro, K. Johefumi [et al.] // *J. Jap. Just. Metals*. – 1971. – № 12. – P. 1188-1194.
269. Зозуля, С. Д. Поверхностное натяжение и мольные объемы жидких сплавов свинец-олово / С. Д. Зозуля // *Строение и свойства металлически и шлаковых расплавов: науч. сообщ. Всесоюз. конф. по строению и свойствам метал. и шлаковых расплавов*. – Свердловск: Кн. изд-во, 1974. – С. 142-143.
270. Алчагиров, Б. Б. Влияние малых примесей свинца на поверхностное натяжение олова / Б. Б. Алчагиров, А. М. Чочаева, А. М. Таова // *Вестник КБГУ. Сер. Физические науки*. – Нальчик, 2001. – Вып. 6. – С. 20-21.
271. Алчагиров, Б. Б. О характере изменения адсорбции поверхностно-активного компонента в двойных системах / Б. Б. Алчагиров, Р. Х. Дадашев, З. А. Коков [и др.] // *Вестник Академии наук Чеченской Республики*. – 2018. – № 6 (43). – С. 39-42.
272. Тягунов, Г. В. Металлические жидкости, стали и сплавы: монография / Г. В. Тягунов, Е. Е. Барышев, П. С. Попель [и др.]. – Екатеринбург: УФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, 2016. – 268 с.
273. Ибрагимов, Х. И. Поверхностное натяжение амальгам систем Hg-M (M-Cd, In, Sn, Tl, Pb, Bi) / Х. И. Ибрагимов, В. С. Саввин // *Неорганические материалы*. – 1996. – Т. 32, № 9. – С. 1100-1107.
274. Сухман, А. Л. Плотность и поверхностное натяжение системы галлий-свинец / А. Л. Сухман // *Физико-химические исследования металлов и сплавов: тр. ин-та химии УНЦ АН СССР*. – Свердловск, 1974. – Вып. 29. – С. 53-56.
275. Алчагиров, Б. Б. Поверхностное натяжение и плотность бинарных металлических систем галлий-свинец и таллий-теллур / Б. Б. Алчагиров, М. Б. Коков, Х. Б. Хоконов // *Физика межфазных явлений*. – Нальчик: Изд-во КБГУ им. Х.М. Бербекова, 1976. – С. 42-52.

276. Самойлов, А. М. Парообразование и термодинамические свойства расплавов системы галлий-свинец / А. М. Самойлов, А. В. Наумов, С. И. Лопатин [и др.] // Журнал общей химии. – 2011. – Т. 81, вып. 1. – С. 29-34.
277. Шевченко, В. Г. Плотность и поверхностное натяжение расплавов галлий-свинец / В. Г. Шевченко, В. П. Ченцев, А. И. Киселев [и др.] // Расплавы. – 2011. – № 4. – С. 47-52.
278. Yagodin, D. Temperature dependence of density and ultrasound velocity of the eutectic Bi-44,6 wt.% Pb melt / D. Yagodin, G. Sivkov, S. Volodin [et al.] // Journal of Materials Science. – 2005. – Vol. 40. – P. 2259-2261.
279. 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.
280. Gomez Briceño, D. Behavior of F82H mod. stainless steel in lead-bismuth under temperature gradient / D. Gomez Briceño, F.J Martín Muñoz, L. Soler Crespo [et al.] // Journal of nuclear materials. – 2001. – Vol. 296. – P. 265-272.
281. Проценко, П. В. Смачивание поверхности и границ зерен тугоплавких металлов легкоплавкими расплавами: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.11 / Проценко Павел Валерьевич. – М., 2002. – 24 с.
282. Terzieff, P. Anomalous temperature dependence of the surface tension in liquid silver-lead alloys / P. Terzieff // Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – Vol. 458. – P. 302-306.
283. Окунев, В. С. Сравнительный анализ безопасности быстрых реакторов, охлаждаемых сплавами жидких металлов / В. С. Окунев // Известия вузов. Ядерная энергетика. – 2001. – № 1. – С. 57.
284. Матвеев, В. И. Выбор основных параметров и характеристики перспективного быстрого энергетического реактора с натриевым теплоносителем / В. И. Матвеев, В. А. Елисеев, И. В. Малышева // Известия вузов. Ядерная энергетика. – 2000. – № 2. – С. 84-93.

285. Сумм, Б. Д. Сеточная модель поверхностного слоя жидких металлов / Б. Д. Сумм, Е. Д. Ильичев // Технология щелочных жидкометаллических теплоносителей: тез. докл. Межведомственного семинара (Теплофизика-2009), 28-30 октября 2009. – Обнинск: ГНЦ РФ- ФЭИ им. А.И. Лейпунского, 2009. – С. 11-12.
286. Алчагиров, Б. Б. Поверхностное натяжение сплавов с участием щелочных металлов / Б. Б. Алчагиров, Р. Х. Архестов, Ф. Ф. Дышекова [и др.] // Теплофизика высоких температур. – 2013. – Т. 51, № 2. – С. 210-223.
287. Кириллов, П. Л. Теплофизические свойства материалов ядерной техники: учеб. - справ. пособие / П. Л. Кириллов, М. И. Терентьева, Н. Б. Денискина 2-е изд. - М.: ИздАт, 2007. - 194 с.
288. Адамов, Е. О. К вопросу о выборе теплоносителя ЯЭУ естественной безопасности / Е. О. Адамов, П. Н. Мартынов, В. И. Рачков [и др.] // Известия РАН. Энергетика. - 2015. - № 6. - С 3-14.
289. Сорокин, А. П. Исследования физхимии и технологии щелочных жидкометаллических теплоносителей для ядерных и термоядерных энергетических установок / А. П. Сорокин, Ю. А. Кузина, Р. Ш. Асхадуллин [и др.] // Известия высших учебных заведений. Ядерная энергетика. - 2022. - № 3. - С. 5-17.
290. Морачевский, А. Г. Термодинамические свойства разбавленных расплавов свинец-натрий / А. Г. Морачевский // ЖПХ. – 1958. – Т. 31, № 8. – С. 1266-1269.
291. Морачевский, А. Г. Физико-химические свойства, структура и электрохимическое поведение жидких сплавов системы натрий-свинец (обзор) / А. Г. Морачевский // Журнал прикладной химии. – 1997. – Т. 70, № 7. – С. 1057.
292. Iwase, M. Determination of the thermodynamic properties of liquid Na-Tl, Na-Pb and Na-Bi alloys by emf measurements / M. Iwase, S. Sugino, E. Ichise [et al.] // High Temperature Materials and Processes. – 1984. – Vol. 6, № 3-4. – P. 143-153.

293. Saboungi, M.-L. Thermodynamic properties of molten sodium-lead alloys: emf. measurements and interpretation / M.-L. Saboungi, S.J. Herron, R. Kumar // *Ber. Bunsengesell. Phys. Chem.* – 1985. – Bd. 89. – S. 375-380.
294. Itoh, M. Ion selectivity of beta-alumina during the coulometric titration of liquid lead-sodium alloys / M. Itoh, Z. Kozuka // *J. Electrochem. Soc.* – 1988. – Vol. 135, N 9. – P. 2238-2242.
295. Карамурзов, Б. С. Изотермы плотности, поверхностного натяжения и адсорбции Na в расплавах Pb-Na / Б. С. Карамурзов, **Р. А. Кутуев**, М. Х. Понежев [и др.] // *Известия РАН. Серия физическая.* – 2021. – Т. 85, № 9. – С. 1309-1313.
296. Karamurзов, B. S. Density and surface tension polytherms and isotherms of molten lead-sodium alloys / B. S. Karamurзов, V. A. Sozaev, **R. A. Kutuev**, [et al] // *International Symposium on Engineering and Earth Sciences.* – Netherlands: Atlantis Press, 2018. – P. 158-160.
297. Коливердов, В. Ф. Связь температурного коэффициента поверхностного натяжения и диаграмм состояния / В. Ф. Коливердов // *Журнал физической химии.* – 2010. – Т. 84, № 8. – С. 1427-1433.
298. Шерметов, А. Х. Поверхностное натяжение и плотность расплавов на основе свинца и алюминия и смачиваемость ими твердых металлических поверхностей (Cu, Al, Ni-Cr, Co-Cr, конструкционных реакторных сталей): дис. ... канд. физ.-мат. наук: 1.3.8 / Шерметов Астемир Хусенович. – Нальчик, 2021. – 169 с.
299. Anusionwu, B. C. Surface Properties of Some Sodium Based Binary Liquid Alloys / B. C. Anusionwu // *J. alloys Comp.* – 2003. – Vol. 359, № 1-2. – P. 172-179.
300. Алчагиров, Б. Б. Расчеты адсорбции компонентов состава и толщины поверхностных слоев бинарных металлических расплавов: уч. пособие / Б. Б. Алчагиров, Х. Б. Хоконов, А. М. Чочаева // – Нальчик: КБГУ им. Х.М. Бербекова, 2004. – 58 с.

301. Кашежев, А. З. Экспериментальное исследование смачивания реакторных сталей расплавленным свинцом и висмутом / А. З. Кашежев, М. Х. Понежев, А. Г. Мозговой [и др.] // Теплофизика высоких температур. – 2010. – Т. 48, № 5. – С. 1-4.
302. Клячко, Ю. А. О поверхностном натяжении эвтектических сплавов / Ю. А. Клячко, Л. Л. Кунин // ДАН СССР. – 1949. – Т. 64, № 1. – С. 85-86.
303. Podgornik, A. Oberflächenspannungen der Blei-Wismut schmelzen / A. Podgornik, A. Smolej // Metall. – 1971. – В. 25, № 9. – S. 1013-1014
304. Казакова, И. В. Плотность и поверхностное натяжение расплавов системы Pb-Bi / И. В. Казакова, С. А. Лямкин, Б. М. Лепинских // Журнал физической химии. – 1984. – Т. 58, № 6. – С. 1534-1535.
305. Кутуев, Р. А. Политермы поверхностного натяжения и плотности свинцовых расплавов / **Р. А. Кутуев** // Вестник Академии наук Чеченской Республики. – 2016. – № 3 (32). – С. 15-23.
306. Кашежев, А. З. Поверхностные свойства сплавов на основе свинца: монография / А. З. Кашежев, **Р. А. Кутуев**, В. А. Созаев. – Грозный: Чеченский государственный университет, 2013. – 144 с.
307. Камболов, Д. А. Поверхностное натяжение свинца с малыми добавками металлов и свинец-висмутовой эвтектики / Д. А. Камболов, А. З. Кашежев, **Р. А. Кутуев** [и др.] // Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы: Труды симпозиума, Нальчик, 17 – 21 сентября 2013. - Нальчик: Изд-во КБГУ им. Х.М. Бербекова, 2013. - С. 139-153.
308. Кашежев, А. З. Плотность и поверхностное натяжение свинец-висмутовой эвтектики/ А. З. Кашежев, В. А. Созаев, М. Х. Понежев, А. И. Хасанов, **Р. А. Кутуев** // Теплофизические экспериментальные и расчетно-теоретические исследования в обоснование характеристик и безопасности ядерных реакторов на быстрых нейтронах (Теплофизика-2011): тез. докл. межведомственного семинара, 19-21 октября 2011. – Обнинск: ГНЦ РФ-ФЭИ им. А.И. Лейпунского, 2011. - С. 83-84.

309. Novosadov, V. S. Influence of various factors on the spreading kinetics / V. S. Novosadov, R. Kh. Dadashev, **R. A. Kutuev** [et al.] // 3rd International Symposium on Engineering and Earth Sciences (ISEES 2020). IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Grozny, 28-29 February 2020. – Netherlands: Atlantis Press, 2020. – Vol. 905. doi: 10.1088/1757-899X/905/1/012018.
310. Bonn, D. Wetting transitions / D. Bonn, D. Ross // Reports on Progress in Physics, 22 August 2001. – 2001. – Vol. 64, iss. 9.
311. Петрунин, И. Е. Физико-химические процессы при пайке / И. Е. Петрунин. – М.: Высшая школа, 1972. – 280 с.
312. Бойнович, Л. Б. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение / Л. Б. Бойнович, А. М. Емельяненко // Успехи химии. – 2008. – Т. 77. – С. 619-638.
313. Lyu, S. Experimental drag reduction study of super-hydrophobic surface with dual - scale structures / S. Lyu, D.C. Nguyen, D. Kim [et al.] // Appl. Surf. Sci. – 2013. – Vol. 286. – P. 206-211.
314. Самсонов, Г. В. Физическое материаловедение карбидов / Г. В. Самсонов. – Киев: Наукова думка. 1974. – С. 79-397.
315. Алкацев, М. И. Регенерация твёрдого сплава WC-Co с использованием газообразного цинка / М. И. Алкацев, Н. В. Свистунов, И. Г. Троценко // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2008. – № 3. – С. 17-21.
316. Пат. 2341571 С1 РФ, МПК С22В 7/00, С22В 9/04, С22В 34/30. Аппарат для переработки кусковых отходов твердых сплавов цинковым способом: / Троценко И. Г., Свистунов Н. В.; заявитель и патентообладатель Северо - Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет) (СКГМИ (ГТУ). № 2007123812/02; заявл. 25.06.2007; опубл. 20.12.2008. – 5 с. : 2 ил.
317. Троценко, И. Г. Метод деструкции твердого сплава на кобальтовой и никелевой связке / И. Г. Троценко, Н. В. Свистунов // Инновационные технологии для устойчивого развития горных территорий: материалы VI

Международ. конф., 28-30 мая 2007 г. – Владикавказ: Изд-во Терек, 2007. – С. 723.

318. Чуманов, И. В. О введении карбида вольфрама W_2C в коррозионностойкую сталь марки 08X18H10T и его влиянии на механические свойства / И. В. Чуманов, А. Н. Аникеев, В. В. Седухин // Известия вузов. Черная металлургия. – 2022. – Т. 65, № 2. – С. 79-84. doi: <https://doi.org/10.17073/0368-0797>.

319. Алчагиров Б. Б. Экспериментальная установка для изучения смачиваемости жидкометаллическими расплавами поверхностей твердых тел / Б. Б. Алчагиров, Ф. Ф. Дышекова, З. А. Коков [и др.] // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2017. – Т. 81, № 5. – С. 703-708.

320. Самсонов, Г. В. Смачивание тугоплавких карбидов жидкими металлами / Г. В. Самсонов, А. Д. Панасюк, Г. К. Козина // Порошковая металлургия. – 1968. – № 11. – С. 42-48.

321. Попель, С. И. Растекание свинцово-оловянистых расплавов и цинка по поверхности железа / С. И. Попель, Т. В. Захарова, В. В. Павлов // Адгезия расплавов. – Киев: Наукова думка, 1974. – С. 53-58.

322. Тарасова, А. А. Влияние температуры на растекание цинка по поверхности стали / А. А. Тарасова, Л. П. Кирдяшкина // Физическая химия границ раздела контактирующих фаз. – Киев: Наукова думка, 1976. – С. 117-122.

323. Елекоева, К. М. Политермы углов смачивания цинком и сербской бронзой вольфрам-кобальтовых твердых сплавов / К. М. Елекоева, Ю. Н. Касумов, **Р. А. Кутуев** [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2017. – № 10. – С. 48-54.

324. Karamurzov, B. S. Washing angle polyterm by cleans zinc and Zn-Mo-Mg melted compressed Co-W powder / B. S. Karamurzov, **R. A. Kutuev**, M. Kh. Ponezhev [et al.] // Atlantis Highlights in Material Science and Technology. – 2019. – Vol. 1. – P. 320-323.

325. Eustathopoulos, N. Measurement of contact angle and work of adhesion at high temperature / N. Eustathopoulos, N. Sobczak, A. Passerone [et al.] // *Journal of Materials Science*. – 2005. – Vol. 40. – P. 2271-2280.
326. Алчагиров, Б. Б. Изучение поверхностных свойств жидкостей с использованием современных автоматизированных экспериментальных установок / Б. Б. Алчагиров, Р. Х. Дадашев, Ф. Ф. Дышекова [и др.]. – Нальчик: Изд-во КБГУ им. Х.М. Бербекова, 2021. – 144 с.
327. Камболов, Д. А. Политермы углов смачивания меди расплавами на основе олова и цинка / Д. А. Камболов, А. З. Кашежев, **Р. А. Кутуев** [и др.] // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2016. – № 12. – С. 92-95.
328. Камболов, Д. А. Смачивание высоконикелевых и ферритно-мартенситных сталей висмутистым свинцом / Д. А. Камболов, А. З. Кашежев, **Р. А. Кутуев** [и др.] // *Известия РАН. Серия физическая*. – 2012. – Т. 76, № 13. – С. 59-61.
329. Ragil, K. Experimental Observation of Critical Wetting / K. Ragil, J. Meunier, D. Broseta [et al.] // *Physical review letters*. – 1996. – Vol. 77, N 8. – P. 1532-1535.
330. Камболов, Д. А. Политермы углов смачивания меди, стали 12Х18Н9Т и алюминия расплавом на основе цинка / Д. А. Камболов, А. З. Кашежев, **Р. А. Кутуев** [и др.] // *Материалы XIV Российской конференции (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (РКТС-14), 15-17 окт. 2014. – Казань, 2014. – С. 280-283.*
331. Eustathopoulos, N. The oxygen-wetting transition in metal / oxide systems / N. Eustathopoulos, B. Drevet, M.L. Muolo // *Materials Science and Engineering A*. – 2001. – Vol. 300. – P. 34-40.
332. Jasnow, D. Critical phenomena at interfaces / D. Jasnow // *Reports on Progress in Physics*. – 1984. – Vol. 47, № 9. – P. 1059.
333. Ricci, E. A theoretical approach for the interpretation of liquid metal surface tension measurements in the presence of oxygen / E. Ricci, M. Ratto, E. Arato [et

- al.] // Transactions of the Iron & Steel Institute of Japan. – 2000. – Vol. 40 (Suppl). – P. 139-143. doi: https://doi.org/10.2355/isijinternational.40.Suppl_S139.
334. Fiori, L. Dynamic surface tension measurements on molten metal-oxygen systems: model validation on molten tin / L. Fiori, E. Ricci, E. Arato // *Acta Materialia*. – 2003. – Vol. 51 (10). – P. 2873-2890. doi: [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(03\)00092-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00092-2).
335. Bondi, A. The Spreading of Liquid Metals on Solid Surfaces. Surface Chemistry of High-Energy Substances / A. Bondi // *Chem. Rev.* – 1953. – Vol. 52, iss. 2. – P. 417-458. doi: <https://doi.org/10.1021/cr60162a002>.
336. Arato, E. Oxygen transport phenomena at the liquid metal-vapour interface / E. Arato, E. Ricci, P. Costa // *J Mater Sci.* – 2005. – Vol. 40. – P. 2133-2140. doi: <https://doi.org/10.1007/s10853-005-1904-0>.
337. Чуманов, И. В. Исследование влияния атмосферы на смачивание карбида титана жидкой низкоуглеродистой сталью / И. В. Чуманов, А. Н. Аникеев // *Электротехнология*. – 2016. – № 7. – С. 9-12.
338. Ricci, E. Oxygen tensioactivity on liquid-metal drops / E. Ricci, E. Arato, A. Passerone [et al.] // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2005. – Vol. 117, iss. 1-3. – P. 15-32.
339. Мартынов, П. Н. Анализ современного состояния технологии свинцового и свинцово-висмутового теплоносителей / П. Н. Мартынов, В. И. Рачков, Р. Ш. Асхадуллин [и др.] // *Атомная энергия*. – 2014. – Т. 116, № 4. – С. 234-240.
340. Асхадуллин, Р. Ш. Современное состояние и задачи разработок по технологии тяжёлых жидкометаллических теплоносителей (Pb, Pb-Bi) / Р. Ш. Асхадуллин, А. Ю. Легких, В. В. Ульянов [и др.] // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерно-реакторные константы*. -2021. - № 2. - С. 105-115.
341. Салаев, С. В. Результаты исследований по расширению методических возможностей определения физико-химического состояния жидкометаллических теплоносителей на основе свинца / С. В. Салаев, Р. Ш.

- Асхадуллин, К. Д. Иванов [и др.] // Известия высших учебных заведений. Ядерная энергетика. - 2020. - № 1. - С. 98-106.
342. Sobolev, V. Data base of thermophysical properties of liquid metal coolants for GEN-IV Sodium, lead, lead-bismuth eutectic (and bismuth) / V. Sobolev // Scientific Report of the Belgian Nuclear Research Centre. – 2011. – P. 175.
343. Кутуев, Р. А. Политермы углов смачивания свинцовыми расплавами реакторных сталей / Р. А. Кутуев // Вестник Академии наук Чеченской Республики. – 2016. – № 4 (33). – С. 20-24.
344. Кутуев, Р. А. Смачивание конструкционных реакторных сталей тяжелыми теплоносителями при высоких температурах/ Р. А. Кутуев, А. И. Хасанов // Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы: Труды международного междисциплинарного симпозиума, Нальчик-Ростов-на-Дону-Грозный-пос. Южный, 16–21 сентября 2017 года. – Ростов-на-Дону: Общество с ограниченной ответственностью «Фонд науки и образования». - 2017. - Том 1, Выпуск 7 – С. 158-161.
345. Камболов, Д. А. Политермы углов смачивания висмутистым свинцом новых реакторных сталей классов ЭК и ЭП / Д. А. Камболов, А. З. Кашежев, Р. А. Кутуев [и др.] // Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы: Труды международного междисциплинарного симпозиума, Нальчик, 18 – 23 сентября 2012. – Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ, 2012 – вып. 2. - С. 53-59.
346. Protsenko, P. Wetting of Fe-7.5%Cr steel by molten Pb and Pb–17Li / P. Protsenko, A. Terlain, M. Jeymond [et al.] // Journal of Nuclear Materials. – 2002. – Т. 307-311, № 2 Suppl. – С. 1396-1399.
347. Protsenko, P. Surface and grain boundary wetting of Fe based solids by molten Pb and Pb-Bi eutectic / P. Protsenko, N. Eustathopoulos // Journal of Materials Science. – 2005. – Т. 40, № 9-10. – С. 2383-2387.