

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«КАБАРДИНО–БАЛКАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
им. Х.М. БЕРБЕКОВА» (КБГУ)**

**На правах рукописи**

**ДЫШЕКОВА ФАТИМА ФЕЛИКСОВНА**

**ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ РАСПЛАВОВ СВИНЦА И  
ВИСМУТА С УЧАСТИЕМ ЛИТИЯ И СМАЧИВАЕМОСТЬ ИМИ  
РЕАКТОРНЫХ СТАЛЕЙ**

01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
кандидата физико–математических наук

Научный руководитель – заслуженный деятель науки КБР,  
доктор физико–математических наук,  
профессор **Алчагиров Борис Батокович**

Нальчик – 2016

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

Введение.....	4
ГЛАВА 1. Состояние экспериментальных исследований поверхностного натяжения и смачиваемости легкоплавких сплавов с участием щелочных металлов.....	11
1.1. Состояние экспериментальных исследований поверхностного натяжения металлических систем с участием щелочных металлов.....	-
1.2. Обзор результатов исследований смачиваемости поверхностей конструкционных сталей расплавами с участием щелочных металлов.....	30
Выводы по первой главе.....	36
ГЛАВА 2. Разработка и создание новых приборов и методики для изучения поверхностных свойств жидкометаллических расплавов.....	37
2.1. Прибор для изучения поверхностного натяжения и работы выхода электрона расплавов с участием лития.....	-
2.2. Экспериментальная установка для исследования смачиваемости поверхностей твердых тел жидкометаллическими расплавами с участием лития.....	40
2.3. Прибор для измерения поверхностного натяжения жидких металлов методом большой капли.....	44
2.4. Программно-аппаратный комплекс для автоматизации физического эксперимента по измерению поверхностного натяжения жидких металлов и сплавов методом большой капли.....	47
2.5. Методика приготовления образцов и заправки приборов. Диаграммы состояния исследуемых систем.....	52
Выводы по второй главе.....	59

ГЛАВА 3. Результаты исследований температурных и концентрационных зависимостей поверхностного натяжения двойных сплавов свинец-литий, висмут-литий и тройных сплавов лития на основе эвтектики свинец-висмут.....	60
3.1. Температурные и концентрационные зависимости поверхностного натяжения двойных сплавов свинец-литий и висмут-литий.....	-
3.2. Температурные и концентрационные зависимости поверхностного натяжения тройных сплавов лития на основе эвтектики свинец-висмут.....	71
3.3. Расчеты состава поверхностных слоев, адсорбции лития и его предельной поверхностной активности в бинарных сплавах свинец-литий, висмут-литий и тройном сплаве системы свинец-висмут-литий.....	76
Выводы по третьей главе.....	83
ГЛАВА 4. Результаты экспериментального исследования смачиваемости двойными и тройными сплавами системы свинец-висмут-литий поверхностей конструкционных сталей.....	84
4.1. Изучение смачиваемости реакторных сталей 12Х18Н10Т и ЭК–173 свинцом, висмутом и их расплавами.....	-
4.2. Результаты экспериментального изучения температурных зависимостей смачиваемости тройными сплавами системы свинец-висмут-литий поверхности конструкционной стали в вакууме и среде аргона.....	98
Выводы по четвертой главе.....	101
Заключение.....	103
Перспективы дальнейшей разработки темы.....	105
Принятые обозначения и сокращения.....	106
Список литературы.....	107

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** Поиск и изучение теплофизических свойств новых металлических сплавов и систем, пригодных для разработки и создания высокоэффективных теплоносителей и тритий-воспроизводящих материалов для ядерных и термоядерных реакторов являются актуальной проблемой, когда в рамках Федеральной Целевой Программы «Ядерные энерготехнологии нового поколения на период 2010–2015 годов и на перспективу до 2020 года» создаются реакторные установки, в которых в I-м контуре используются тяжелые жидкометаллические теплоносители.

Тяжелые жидкометаллические теплоносители с участием лития, свинца, висмута, олова, индия и др. – наиболее возможные материалы для охлаждения blankets термоядерного реактора, которые обеспечат бóльшую безопасность ядерных энергетических установок. Они не горят на воздухе и не столь активно взаимодействуют с рабочим телом реактора, как щелочные металлы, в том числе и с используемыми в цикле Ренкина [1–8]. Их применение также будет способствовать решению ряда принципиальных проблем, возникающих при создании высокоэффективного энергетического термоядерного реактора. В частности, двух- и трехкомпонентные сплавы системы свинец-висмут-литий обладают благоприятными ядерно-физическими свойствами, что делает их особенно привлекательными для использования в качестве теплоносителей и тритий-воспроизводящих материалов в проектах будущих термоядерных реакторов [1, 9, 10]. В связи с этим исследования поверхностных и теплофизических свойств расплавов тройной системы свинец-висмут-литий являются весьма актуальными [11, 12]. Однако в литературе отсутствуют экспериментальные работы, посвященные изучению поверхностных свойств сплавов, составы которых лежат внутри концентрационного треугольника тройной системы Pb–Bi–Li [13, 14]. Таким образом, данная работа направлена на

решение проблемы восполнения дефицита данных о поверхностных свойствах двойных и тройных сплавов системы свинец-висмут-литий.

**Степень разработанности темы исследования.** Экспериментальные исследования поверхностных свойств сплавов, содержащих литий, весьма сложны и затруднительны. При общем дефиците сведений о поверхностном натяжении (ПН,  $\sigma(x)$ ) сплавов бинарных систем с участием лития в подавляющем большинстве исследований измерения ПН проведены лишь в ограниченных температурных и концентрационных интервалах в виде малых добавок Li. На изотермах ПН  $\sigma(x)$  ряда из них обнаружены особые точки, достоверность которых ставится под сомнение, поскольку изотермы ПН были построены лишь по нескольким экспериментальным точкам. Более того, при недостаточности данных о ПН двойных сплавов систем лития с висмутом и свинцом вовсе отсутствуют экспериментальные работы, посвященные изучению поверхностных свойств тройных сплавов, по составам принадлежащих концентрационному треугольнику системы Pb–Bi–Li.

**Цель диссертационной работы** – экспериментальное исследование поверхностного натяжения двойных и тройных сплавов системы свинец-висмут-литий, а также степени смачиваемости ими поверхностей новых конструкционных реакторных сталей.

В рамках поставленной цели решались задачи:

1. Модернизация и автоматизация экспериментальных установок и разработка новых устройств и приборов для изучения ПН металлов и сплавов, а также смачиваемости ими твердых поверхностей.
2. Разработка и внедрение в практику оригинального программного пакета для автоматизации физического эксперимента по измерению ПН жидкостей методом большой капли.
3. Исследования температурных и концентрационных зависимостей ПН сплавов систем свинец-литий, висмут-литий и свинец-висмут-литий.
4. Расчеты адсорбции лития в системах свинец-литий, висмут-литий и свинец-висмут-литий, составов поверхностных слоев и оценка предельной

поверхностной активности лития в них.

5. Экспериментальное изучение температурных зависимостей смачиваемости реакторных сталей 12X18Н10Т и ЭК–173 жидкими двойными и тройными сплавами системы свинец-висмут-литий в широкой области температур.

**Научная новизна результатов исследования:**

1. Новые приборы и устройства, позволяющие осуществлять измерения теплофизических и поверхностных свойств жидкометаллических расплавов с участием лития в условиях высокого статического вакуума, защищенные авторскими свидетельствами на изобретения.

2. Оригинальный программный пакет «SigmaDrop», позволивший автоматизировать процессы расчета ПН методом большой капли. На программный пакет «SigmaDrop» получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2015614191 от 08.04.2015.

3. Впервые определены температурные и концентрационные зависимости ПН 13 сплавов лития на основе свинца в области составов с содержанием до 20 ат. % лития в свинце и интервале температур от ликвидусных до 700 К.

4. Впервые построены температурные и концентрационные зависимости ПН 11 сплавов системы Bi–Li в интервале составов с содержанием до 10,46 ат. % Li.

5. Впервые определены температурные и концентрационные зависимости ПН 13 тройных сплавов лития на основе эвтектического расплава  $Pb_{44,7}Bi_{55,3}$  в области составов с содержанием до 33,1 ат. % Li.

6. Проведены расчеты адсорбции лития в сплавах систем Pb–Li, Bi–Li и Pb–Bi–Li в пакете «MathCAD» по соотношению Гуггенгейма-Адама («N» – вариант) и предельной поверхностной активности лития.

7. Экспериментально исследованы температурные зависимости смачиваемости поверхностей конструкционных сталей жидкими двойными и тройными сплавами системы свинец-висмут-литий в зависимости от концентрации лития в широкой области температур.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Приборы и устройства, разработанные и усовершенствованные в процессе работы, открывают новые возможности для исследований перспективного класса сплавов с участием лития, позволяют повысить точность и надежность получаемых результатов, экономить расходные материалы и ускорить исследования. Об этом свидетельствуют полученные Патенты на изобретения и успешное практическое использование разработанных приборов и методики при выполнении с участием соискателя гранта РФФИ по теме «Теплофизические свойства сплавов тройной системы литий-свинец-висмут» проект № 13-08-0021а (2013–2015 гг.) и государственного задания № В.003.14 в сфере научной деятельности по теме «Физика межфазных явлений в многокомпонентных системах щелочных и низкоплавких металлов, их сплавов и соединений, включая наносистемы». Экспериментальные установки и программный пакет «SigmaDrop» используются в научно-исследовательской лаборатории «Физика межфазных явлений в расплавах» и в лабораториях по спецдисциплинам «Физика межфазных явлений в конденсированных средах», «Общий физический практикум» для студентов по направлениям 03.03.02 – физика, бакалавр, 03.04.02 – физика, магистр и аспирантов по специальностям 01.04.07 – Физика конденсированного состояния и 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника.

Результаты теоретических и экспериментальных исследований вошли в спецкурсы по физике межфазных явлений и в выпускные работы бакалавров и магистров.

Полученные данные о ПН сплавов системы свинец-висмут-литий и смачиваемости ими реакторных сталей 12X18Н10Т и ЭК–173 могут быть использованы для дальнейшего развития теории поверхностных явлений в металлах и сплавах, при разработке новых составов тяжелых теплоносителей, конструировании и модернизации атомных и ядерных энергетических установок, а также включены в справочные издания по теплофизическим свойствам веществ.

**Методология и методы исследования.** Для выполнения работы использованы в основном разработанные оригинальные приборы и устройства,

позволяющие получать надежные данные о поверхностных свойствах жидкометаллических систем с участием лития, свинца и висмута. Для измерения ПН использовался программный пакет «SigmaDrop», позволивший автоматизировать процессы расчета ПН методом большой капли. ПН и смачиваемость поверхностей твердых тел определялись в условиях высокого статического вакуума и инертной атмосфере аргона с погрешностью ~ 2 и 1,5%, соответственно. Адсорбции компонентов в изученных сплавах рассчитаны по соотношению Гуггенгейма-Адама с использованием программного пакета «MathCAD».

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Созданные новые приборы и устройства для изучения теплофизических и поверхностных свойств легкоплавких металлов и их сплавов с участием лития, а также разработанная и внедренная в практику программа ЭВМ для автоматизации экспериментальной установки по определению ПН жидкометаллических расплавов методом большой капли.

2. Температурные и концентрационные зависимости ПН двойных сплавов системы Pb–Li и Bi–Li в интервале составов с содержаниями до 20 ат. % Li в свинце и до 10,46 ат. % лития в висмуте и обнаруженные особенности на изотермах ПН сплавов систем Pb–Li и Bi–Li в виде неглубокого минимума в области составов с содержанием около 5–6 ат. % Li в сплавах со свинцом и около 4 ат. % Li в сплавах с висмутом.

3. Температурные и концентрационные зависимости ПН тройных сплавов лития на основе эвтектического расплава  $Pb_{44,7}Bi_{55,3}$  в области составов с содержанием до 33,1 ат. % Li и обнаруженная слабая поверхностная активность лития в эвтектическом расплаве свинец-висмут.

4. Закономерности и особенности адсорбционных процессов на поверхностях сплавов свинец-литий, висмут-литий и свинец-висмут-литий, а также сведения о термодинамических характеристиках поверхностных слоев изученных сплавов: литий в сплавах на основе Pb, Bi и  $Pb_{44,7}Bi_{55,3}$  проявляет малую поверхностную активность, максимальное значение которой достигается в

области составов с содержанием, соответственно, около 1,5, 0,8 и 0,5 ат. % Li, а предельная поверхностная активность лития в сплавах со свинцом, висмутом и эвтектическим расплавом  $Pb_{44,7}Bi_{55,3}$  составила около 10, 1,4 и 1,2 Н/м·ат. доли.

5. Экспериментально обнаруженные особенности смачиваемости стали 12X18H10T в условиях вакуума и инертной атмосферы (аргон) в области высоких температур: а) жидкий сплав  $(PbBi)_{эвт}$  при добавлении 20,9 ат. % Li в условиях вакуума смачивает поверхность указанной стали, тогда как в атмосфере аргона эвтектический сплав  $(PbBi)_{эвт}$  с содержанием 23,6 ат. % Li не смачивает поверхность стали; б) установленная тенденция улучшения смачиваемости стали с повышением содержания лития в эвтектическом сплаве  $(PbBi)_{эвт}$ : температурная зависимость углов смачиваемости  $\theta(T)$  поверхности стали 12X18H10T жидким сплавом  $(PbBi)_{эвт} + 20,9$  ат. % Li систематически превышает на 20–30° аналогичную зависимость  $\theta(T)$  сплавом  $(PbBi)_{эвт} + 35,1$  ат. % Li.

**Степень достоверности результатов** подтверждается согласованностью полученных результатов и следствий из них с известными теоретическими и экспериментальными данными, в частности с критериями поверхностной активности компонентов в бинарных жидкометаллических расплавах. Результаты, полученные в диссертационной работе, физически обоснованы и не противоречат современным представлениям физикохимии поверхности.

В экспериментах для получения сплавов использованы высокочистые образцы – висмут марки Ви-0000, свинец С0000 и дополнительно очищенный вакуумной перегонкой литий марки ЛЭ-1.

Разработанные оригинальные приборы и устройства, а также программный пакет «SigmaDrop», позволяющие получать надежные данные о теплофизических свойствах жидкометаллических систем с участием лития, свинца и висмута, прошли поверку метрологической службы КБГУ и защищены авторскими свидетельствами и патентом.

**Апробация результатов.** Основные результаты были представлены на: Межотраслевом семинаре «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в быстрых реакторах» (Обнинск, 2010, 2012); XIII Российской конференции по

теплофизическим свойствам веществ (с международным участием) (Новосибирск, 2011); Международных междисциплинарных симпозиумах «Физика межфазных границ и фазовые переходы» (Лоо, 2011, 2012, Туапсе, 2013, 2014, 2015); 6-м Всероссийском семинаре «Физикохимия поверхностей и наноразмерных систем» (Москва, 2015); 19th Symposium on Thermophysical Properties (USA, Colorado, 2015); Второй Всероссийской молодежной научно-технической конференции с международным участием «Инновации в материаловедении» (Москва, 2015); XIII Российско-Китайском Симпозиуме «Новые материалы и технологии» (Казань, 2015).

**Личный вклад автора.** Диссертация в целом является итогом самостоятельной работы автора, который обобщил полученные лично им и в соавторстве результаты. Задачи разработки методик, новых приборов и устройств и экспериментального изучения ПН бинарных и тройных сплавов системы свинец-висмут-литий и смачиваемости ими поверхностей конструкционных сталей поставлены научным руководителем Б.Б. Алчагировым, который принимал участие в обсуждении полученных результатов. Эксперименты проводились с участием сотрудников лаборатории физики межфазных явлений в расплавах.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 20 работ: 10 статей в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК РФ, из которых 4 работы индексируются международными системами цитирования Scopus и Web of Science, 8 – в сборниках конференций и 2 патента.

**Объем и структура диссертации.** Диссертационная работа изложена на 128 страницах, содержит 65 рисунков и 8 таблиц. Она состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 187 наименований.

# ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ И СМАЧИВАЕМОСТИ ЛЕГКОПЛАВКИХ СПЛАВОВ С УЧАСТИЕМ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

## 1.1 Состояние экспериментальных исследований поверхностного натяжения металлических систем с участием щелочных металлов

Исследования поверхностного натяжения (ПН) металлических расплавов с участием щелочных металлов в широких температурных и концентрационных интервалах необходимы для расчетов и конструирования новых химических источников тока, фотоэмиссионных изделий на основе соединений щелочных металлов, разработки высокоэффективных теплоносителей для атомной и ядерной энергетики и т.д. Высокая активность щелочных металлов позволяет при малом их содержании в металлах и их многокомпонентных сплавах существенно изменять многие физико-химические свойства и прочностные характеристики [15].

Поверхностное натяжение алюминия с малыми добавками (до 1–10 ат. %) Na и Li изучалось в работах [16–19] методом максимального давления в газовом пузырьке, основные результаты которых показаны на рисунке 1. Из него следует, что добавки лития и натрия к Al приводят к сильному понижению ПН сплавов: поверхностная активность Li такова, что малые добавки (около 0,5 ат. % Li) к алюминию понижают ПН последнего на 30%, (рисунок 1а), а активность Na к Al настолько велика, что такой же по величине эффект понижения ПН алюминия достигается уже при добавках 0,005 ат. % Na, (рисунок 1б). ПН сплава алюминия с начальным содержанием 0,35 ат. % Na и поверхностным натяжением

$\sigma = 600$  мН/м через 1 час после выдержки при температуре 1133 К достигает значения, соответствующего ПН чистого алюминия (кривая 2 на рисунке 2, [16]). В работе [16] приведены данные о ПН системы цинк-литий в концентрационном интервале составов с содержанием до 28,2 ат. % лития в цинке, (рисунок 1в). Характер изотермы  $\sigma(x)$  системы Zn–Li мало отличается от изотермы ПН системы Al–Li и Al–Na.

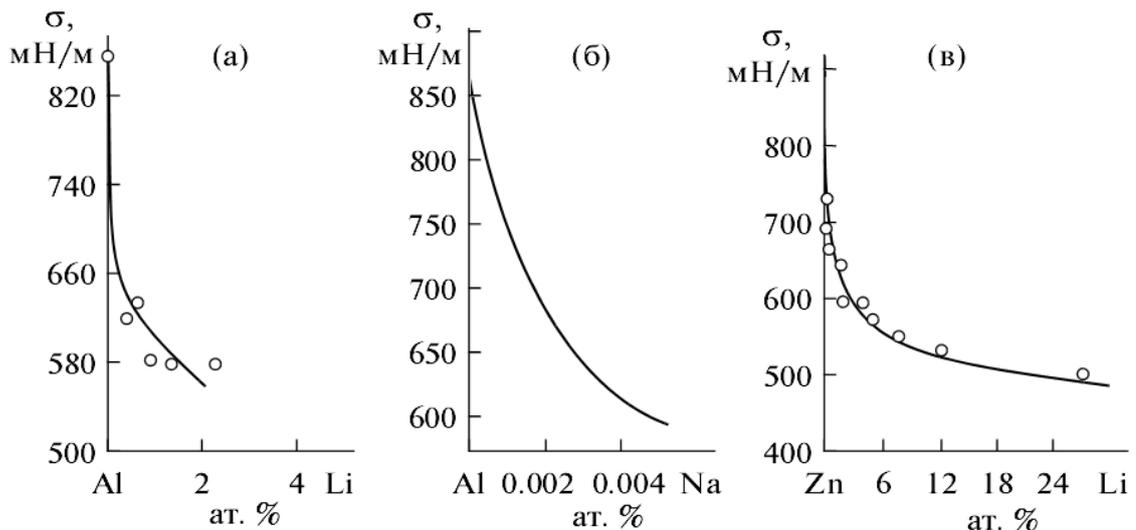


Рисунок 1 – Изменение поверхностного натяжения сплавов на основе алюминия и цинка в зависимости от содержания в них лития и натрия:

а – изотерма ПН системы Al–Li; б – изотерма ПН системы Al–Na;

в – изотерма ПН системы Zn–Li [16–19]

В работе [20] в приборе из молибденового стекла методом максимального давления в капле были измерены температурные и концентрационные зависимости ПН  $\sigma(x, T)$  сплавов бинарных систем Bi–Na и Bi–K на основе висмута (соответственно с содержанием до 0,025 и 0,664 ат. % K и Na в Bi), (рисунки 3 и 4). Из графиков температурных зависимостей ПН  $\sigma(T)$  следует, что изученные сплавы обеих систем имеют переменные отрицательные температурные коэффициенты ПН, т.е.  $d\sigma/dT < 0$ . Как и можно было ожидать, Na и K оказались поверхностно–активными добавками к висмуту, что согласуется с основными критериями поверхностной активности компонентов в двойных сплавах [21].

Следует отметить, что нелинейная температурная зависимость ПН чистого

компонента – висмута, полученная в [20], находится в некотором противоречии не только с современными экспериментальными данными, но и теоретическими представлениями о характере зависимости ПН  $\sigma(T)$  чистых металлов [22, 23].

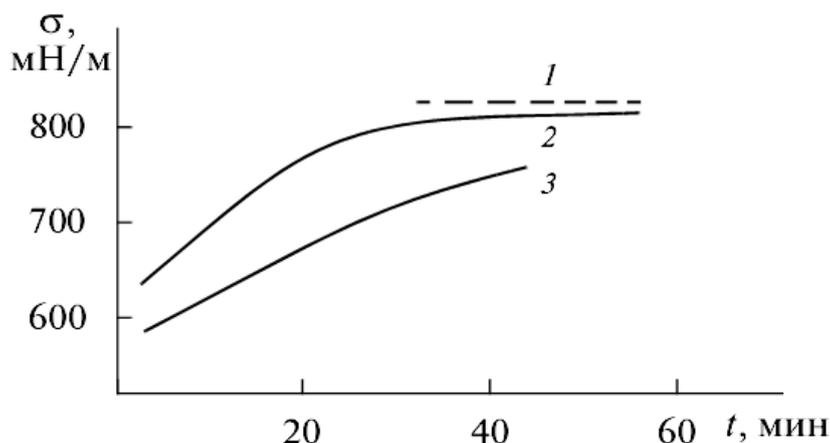


Рисунок 2 – Изменение поверхностного натяжения сплава алюминия с начальным содержанием 0,35 ат. % Na в зависимости от времени выдержки при температурах 1133 К (кривая 2) и 993 К (кривая 3);  
1 – ПН чистого алюминия [16]

Более того, абсолютная величина ПН висмута оказалась заметно меньше, чем рекомендуемые в настоящее время значения ПН для этого элемента [24–26], таблица 1.

Таблица 1 – Значение поверхностного натяжения чистого висмута при температуре плавления

Авторы	Метод измерения	Чистота металлов	Среда	$\sigma$ , мН/м	$d\sigma/dT$ , мН/м·К
Keene В.Ж. 1993, [25]	Рекомен.			382*	-0,080
				389**	-0,097
Попель С.И. 1994, [21]	Рекомен.	99,9999		390	-0,076
Ашхотов О.Г. 1997, [26]	МЛК	99,999	Вакуум $\sim 10^{-8}$ Па	474	-0,150

\*Усредненное по всем литературным данным ПН висмута, полученным к 1993 году.

\*\*Усредненное по четырем из имеющихся в литературе (к 1993 году) наиболее высоким значениям ПН висмута.

Влияние малых добавок щелочных металлов на ПН висмута изучалось в работах [27–29] методом максимального давления в капле [30, 31] с использованием комбинированных гравитационных приборов [32–34]. По утверждению авторов работы [28], при заявленной ими погрешности измерений ПН, не превышающей  $\sim 0,5\%$ , присутствие в измерительной ячейке открытой поверхности жидкой лигатуры с щелочными металлами не повлияло на ПН чистого висмута и его сплавов во всем температурном интервале измерений от 573 до 723 К как при повышении, так и понижении температуры.

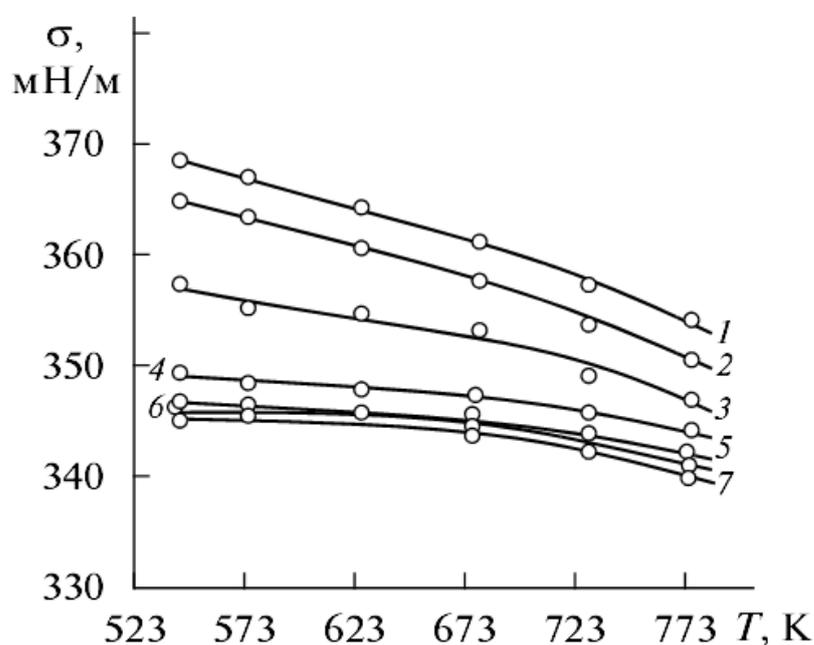


Рисунок 3 – Поверхностное натяжение сплавов Bi – Na:

1 – чистый Bi; 2 – 0,027 ат. % Na; 3 – 0,063 ат. % Na; 4 – 0,184 ат. % Na;  
5 – 0,275 ат. % Na; 6 – 0,664 ат. % Na; 7 – 0,875 ат. % Na [20]

В это трудно поверить, если иметь в виду достаточно высокие давления собственных насыщенных паров цезия и висмута (для Cs при 800 К оно составляет около  $2,06 \cdot 10^{-2}$  МПа, при котором цезий заметно испаряется, особенно в области верхнего температурного предела измерений ПН, достигающего  $\sim 773$  К), а также описанные выше результаты измерения ПН сплава Al с содержанием 0,3 ат. % Na (рисунок 2). Более того, в области верхнего температурного предела измерений (773 К) становится также весьма вероятным

взаимодействие цезия с молибденовым стеклом, из которого изготовлена цельнопаянная комбинированная ячейка [35, 36].

Можно также предположить, что отклонение температурной зависимости ПН чистого висмута от строгой линейности (рисунки 3–5) обусловлено присутствием в измерительной ячейке паров цезия или его лигатуры, так как при температурах опытов возможен массоперенос более летучего компонента (цезия) к висмуту, осуществляемый через паровую фазу по коммуникационным трубкам, соединяющие в приборе емкости с чистыми компонентами.

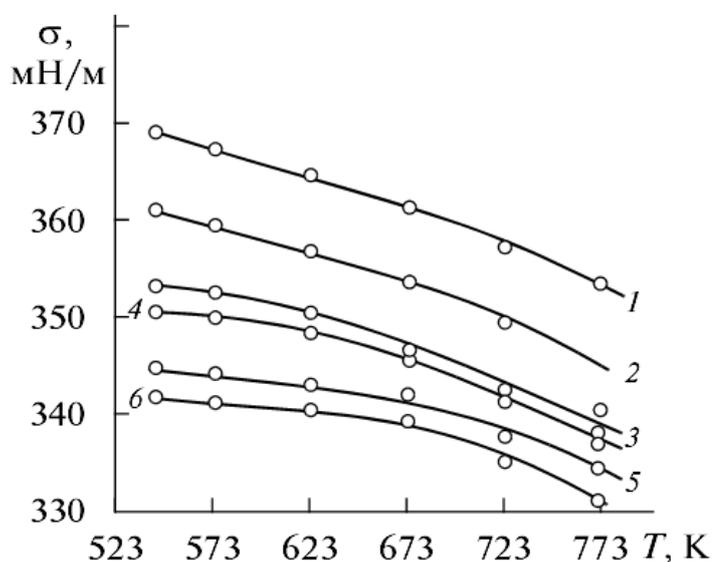


Рисунок 4 – Поверхностное натяжение сплавов Вi–К: 1 – чистый Вi, 2 – 0,00067 ат. % К, 3 – 0,0038 ат. % К, 4 – 0,0049 ат. % К, 5 – 0,0111 ат. % К, 6 – 0,0250 ат. % К [20]

В результате становится возможным не только влияние паров более летучего компонента на ПН висмута, но и самопроизвольное изменение составов исследуемых сплавов на основе Вi. Отмеченный массоперенос к тому же практически неконтролируем, так как в любой момент времени его интенсивность зависит как от непрерывно меняющейся температуры в термостате с прибором, так и продолжительности процессов гомогенизации сплавов и самих измерений.

Поэтому искажения температурной и концентрационной зависимостей ПН сплавов и их отклонения от истинных (т.е. данных, полученных в условиях, полностью исключающих всякий массоперенос летучего компонента внутри

прибора), становятся вполне реальными по причине произвольного и непрерывного изменения составов исследуемых сплавов, что подтверждается экспериментом [29].

На наш взгляд, ПН двойных систем висмута или кадмия с щелочными металлами, обладающие повышенной упругостью собственных насыщенных паров, требуют экспериментальной перепроверки, но с использованием цельнопаянных измерительных ячеек, специально разработанных для изучения подобных систем [37, 38].

В этих приборах чистый компонент или лигатура с более летучими компонентами полностью изолированы от измерительного отсека камеры прибора с целью недопущения свободного и неконтролируемого массопереноса через паровую фазу и, следовательно, самопроизвольного изменения концентрации исследуемого сплава [37].

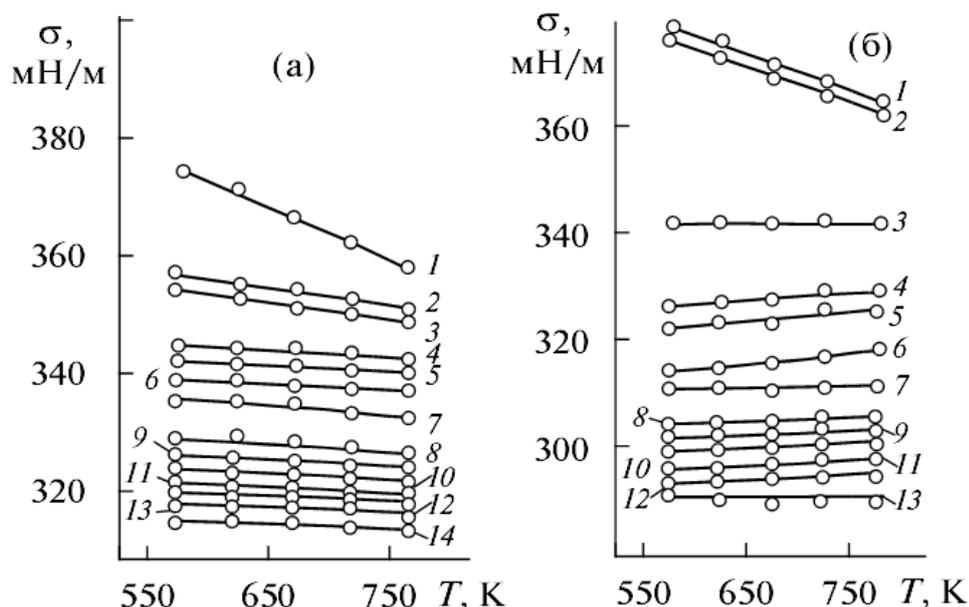


Рисунок 5 – Температурная зависимость поверхностного натяжения сплавов висмута с рубидием и цезием [28]: а – растворы висмут – рубидий (содержание рубидия – в ат. %): 0 – чистый висмут; 1 – 0,0025; 2 – 0,005; 3 – 0,0097; 4 – 0,0116; 5 – 0,0145; 6 – 0,0212; 7 – 0,0325; 8 – 0,045; 9 – 0,057; 10 – 0,068; 11 – 0,081; 12 – 0,095; 13 – 0,115; б – растворы висмут – цезий (содержание цезия в ат. %): 0 – чистый висмут; 1 – 0,00028; 2 – 0,0060; 3 – 0,015; 4 – 0,020; 5 – 0,033; 6 – 0,047; 7 – 0,063; 8 – 0,075; 9 – 0,084; 10 – 0,102; 11 – 0,113; 12 – 0,160

Температурные зависимости ПН изученных в [28] 13–ти растворов Bi–Rb и 12–ти растворов системы Bi–Cs оказались линейными, но в зависимости от состава сплава значения  $d\sigma/dT$  сплавов цезия на основе висмута постепенно меняют знак от отрицательных к положительным (рисунок 5).

Изотермы ПН  $\sigma(x)$  имеют такой же характер, что и у сплавов лития, т.е. Na, K, Rb и Cs проявляют высокую поверхностную активность в сплавах с висмутом, (рисунок 6).

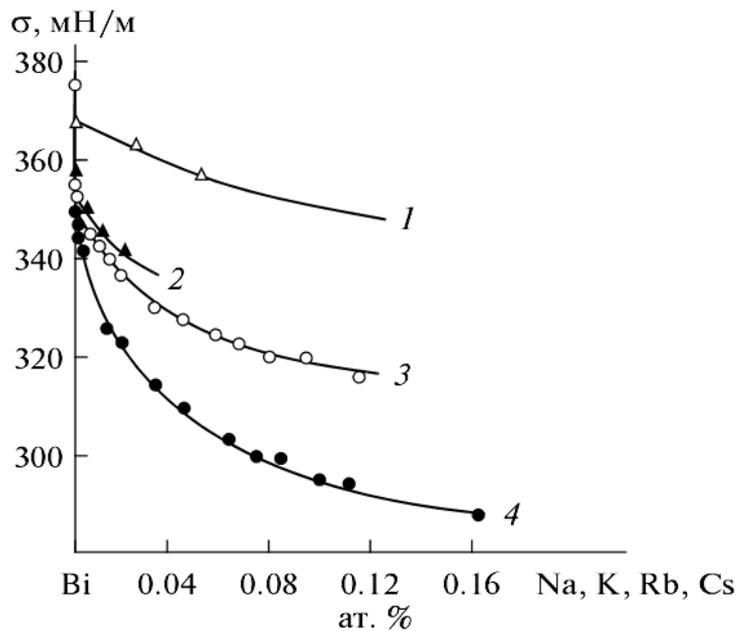


Рисунок 6 – Изотермы поверхностного натяжения растворов систем висмут – щелочные металлы при 573 К: 1 – висмут–натрий; 2 – висмут–калий [27]; 3 – висмут–рубидий [29] и 4 – висмут–цезий [28]

В согласии с обсуждаемыми результатами находятся также данные об изотермах  $\sigma(x)$  систем Bi–Na и Bi–K, полученные в [39], в которой измерения ПН проводились в более широких концентрационных интервалах (соответственно до 0,025 и 0,664 ат. % K и Na в висмуте), рисунок 7.

В работах [28, 40, 41], измерены температурные и концентрационные зависимости ПН в области небольших концентраций щелочных металлов в сплавах со свинцом, (рисунки 8, 9).

Из рисунков видно, что температурные коэффициенты поверхностного натяжения (ТКПН) сплавов Pb–Rb с изменением содержания рубидия меняют

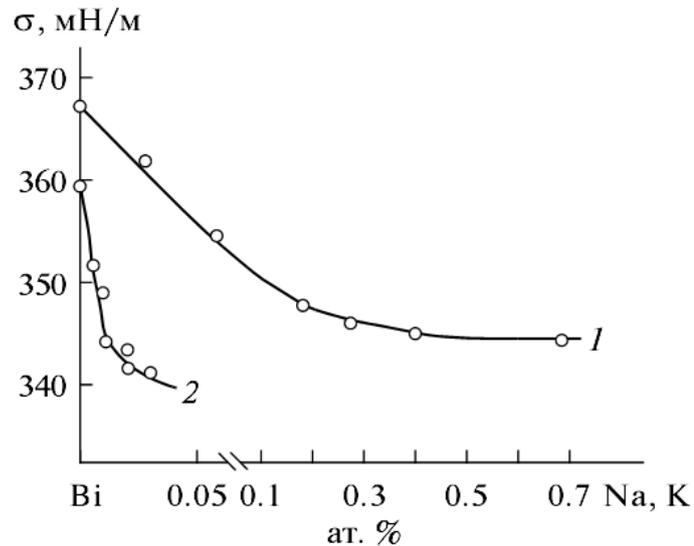


Рисунок 7 – Концентрационные зависимости поверхностного натяжения систем висмут–натрий (1) и висмут–калий (2) при 573 К [39]

свой знак, тогда как у всех остальных сплавов системы Pb–Cs они положительные, т.е.  $d\sigma/dT > 0$ .

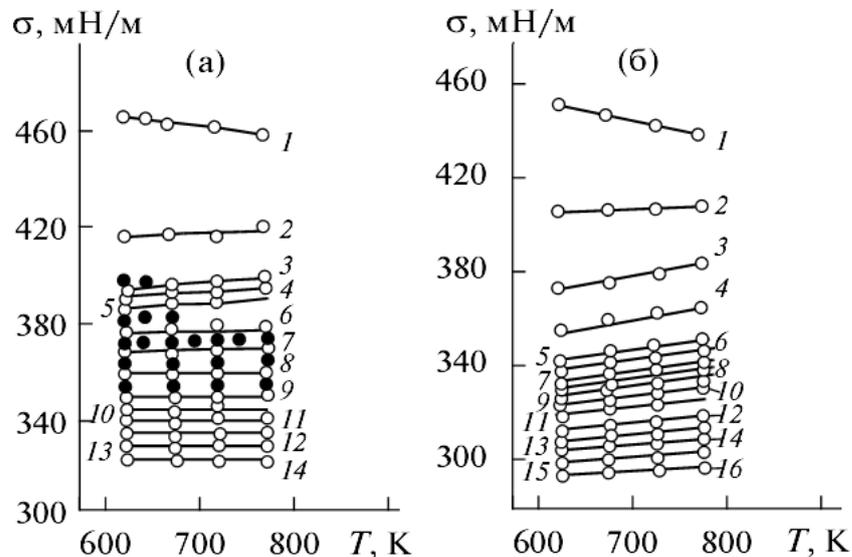


Рисунок 8 – Температурные зависимости поверхностного натяжения растворов свинца с рубидием и цезием [14] (черные кружки – данные повторных опытов по проверке воспроизводимости получаемых результатов ПН отдельных сплавов):

а – растворы свинец–рубидий (содержание рубидия в ат. %),

0 – чистый свинец; 1 – 0,019; 2 – 0,057; 3 – 0,014; 4 – 0,026; 5 – 0,066; 6 – 0,091; 7 – 0,146; 8 – 0,221; 9 – 0,282; 10 – 0,360; 11 – 0,428; 12 – 0,515; 13 – 0,650;

б – растворы свинец–цезий (содержание цезия в ат. %): 0 – чистый свинец; 1 – 0,001; 2 – 0,004; 3 – 0,010; 4 – 0,014; 5 – 0,019; 6 – 0,024; 7 – 0,029; 8 – 0,036; 9 – 0,046; 10 – 0,061; 11 – 0,083; 12 – 0,104; 13 – 0,127; 14 – 0,176; 15 – 0,214

В целях проверки полученных результатов  $\sigma(x,T)$ , из-за возможного изменения составов сплавов вследствие обеднения их щелочными металлами во время гомогенизации сплавов и в процессе самих измерений ПН (особенно в верхнем пределе температурного интервала опытов), в работе [28] были проведены повторные измерения ПН для ряда специально приготовленных сплавов.

Эти данные, показанные черными кружочками на рисунке 8а, «ложатся» между политермами ПН  $\sigma(T)$  соседних сплавов, ближайших по составам к исходным, т.е. свидетельствуют о том, что  $\sigma(T)$  при повторных опытах смещаются относительно первоначальных положений, хотя все условия измерений при этом оставались неизменными и идентичными первоначальным.

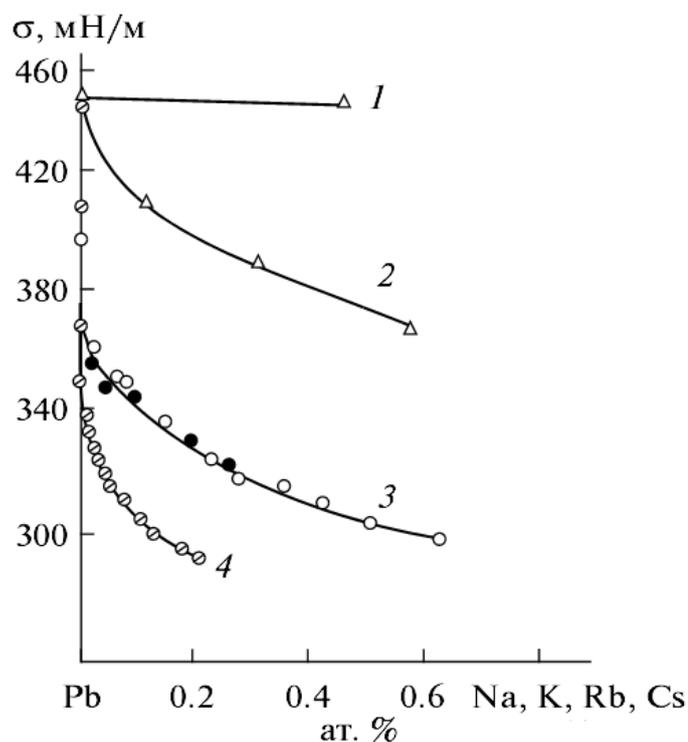


Рисунок 9 – Концентрационные зависимости поверхностного натяжения растворов системы свинец – щелочные металлы при 623 К: 1 – свинец–натрий; 2 – свинец – калий [31]; 3 – свинец – рубидий; 4 – свинец – цезий [28]

В работе [42] в рамках простой статистической модели, основанной на образовании комплексов и базирующейся на концепции наличия слоистой структуры вблизи границы фаз, были рассчитаны термодинамические и

поверхностные свойства жидких сплавов ряда бинарных систем с участием Na, в том числе изотермы ПН Sn–Na и Bi–Na, результаты которых графически представлены на рисунке 10. Как видно, изотермы ПН  $\sigma(x)$  имеют достаточно сложный вид: в каждой из них обнаруживаются по одному минимуму и максимуму.

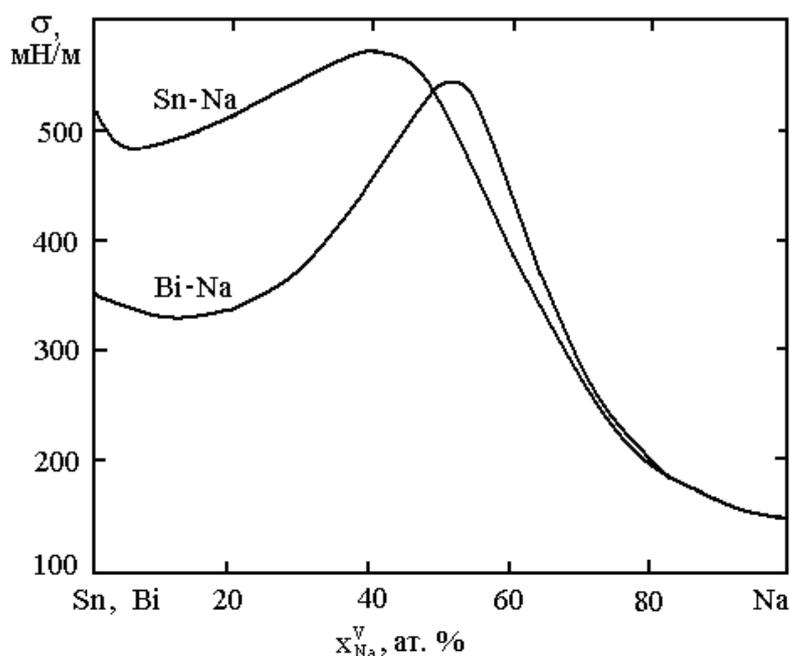


Рисунок 10 – Концентрационные зависимости поверхностного натяжения (873 К) жидких сплавов систем Sn–Na и Bi–Na [42]

Сходство в поведении рассматриваемых систем (положительные отклонения  $\sigma(x)$  от аддитивной прямой, тенденция к образованию интерметаллических соединений  $\text{Na}_3\text{Sn}$  и  $\text{Na}_3\text{Bi}$  и т.д.), обусловлено достаточно сильными взаимодействиями между компонентами сплавов в обеих системах [43, 44]. Некоторое же различие в ходе концентрационных зависимостей ПН (например, по максимальному отклонению  $\sigma(x)$  от аддитивной прямой, т.е. по высоте пиков на  $\sigma(x)$ , которая у системы Bi–Na примерно на 30% выше, чем у сплавов Sn–Na, рисунок 10, [42]) обусловлено тем, что силовые взаимодействия компонентов в сплавах системы Bi–Na больше, чем в системе Sn–Na [43, 44].

Теоретические расчеты влияния добавок натрия к олову и висмуту показывают, что малые добавки Na к Sn (около 8 ат. % Na) и Bi (до 10 ат. % Na)

понижают ПН последних (рисунок 10), что согласуется с основными результатами вышерассмотренных экспериментальных исследований [27, 28, 39]. Более того, из расчетов [42] поверхностных концентраций натрия  $X_{Na}^S$  в зависимости от его содержания в объемных фазах  $X_{Na}^V$  для жидких сплавов обеих систем Sn–Na и Bi–Na (рисунок 11) следует, что в концентрационной области сплавов натрия на основе и олова (до 5 ат. % Na в Sn) и висмута (до 15 ат. % Na в Bi) на поверхностях сплавов значительно преобладают атомы Na.

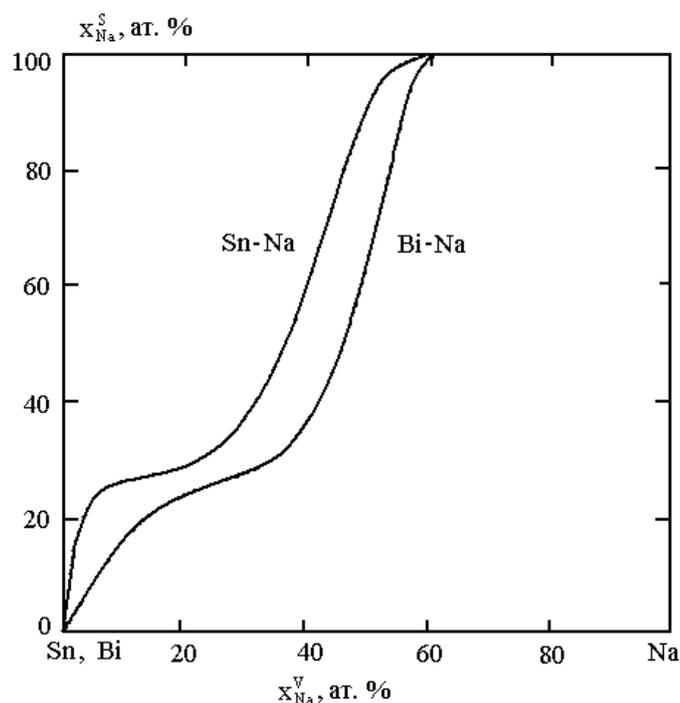


Рисунок 11 – Поверхностная концентрация натрия  $X_{Na}^S$  в зависимости от его содержания в объеме  $X_{Na}^V$  в сплавах системы Sn–Na [42]

В частности, при содержании около 5 ат. % Na в объеме сплава Sn–Na концентрация Na на поверхности этого же сплава в пять раз больше. Аналогично, при содержании в сплаве системы Bi–Na около 15 ат. % Na содержание натрия на поверхности сплава также существенно превышает его концентрацию в объеме.

Наконец, из результатов расчетов изотерм  $\sigma(x)$  в [42] следует, что в сплавах на основе Na (с содержанием до 50 ат. % Bi и 60 ат. % Sn в натрии), напротив, Sn и Bi повышают ПН жидких сплавов, т.е. ведут себя как поверхностно-инактивные добавки к натрию, что находится в согласии с критериями о поверхностной

активности компонентов в бинарных металлических сплавах [21, 45, 46]. Таким образом, в области взаимных разбавленных сплавов систем Sn–Na и Bi–Na компоненты достаточно строго подчиняются известным критериям поверхностной активности в бинарных металлических расплавах.

Характер зависимости изотерм ПН систем Sn–Na и Bi–Na в концентрационной области средних составов с минимумами и максимумами на  $\sigma(x)$  можно объяснить следующим образом. При объемных концентрациях Na (около 25 ат. %) в Sn, а также Na (от 30 до 40 ат. %) в Bi, содержание щелочного металла на поверхностях сплавов в обеих системах становится почти таким же, как и в объемах фаз, т.е.  $X_{Na}^S \cong X_{Na}^V$ , (рисунок 11). Обращает на себя внимание то, что минимумы на изотермах  $\sigma(x)$  почти соответствуют этой же области составов, (рисунок 10). Почему же сокращается число атомов натрия на поверхности сплавов в этом концентрационном интервале? По мнению автора [42], вблизи минимумов на изотермах  $\sigma(x)$  систем Sn–Na и Bi–Na, когда по мере добавок натрия к Sn и Bi концентрация Na на поверхностях сплавов достигает определенных пороговых значений в результате сильного взаимодействия атомов натрия с оловом или висмутом, начинается процесс формирования комплексов или интерметаллических соединений типа  $Na_3Sn$  и  $Na_3Bi$ . Поскольку в таких комплексах на каждый из атомов Sn или Bi требуется в три раза больше атомов Na, возникает некоторый «дефицит» в атомах натрия, т.е. обеднение поверхности сплавов атомами натрия. В результате в концентрационной области вблизи и после минимума на кривой  $\sigma(x)$  на поверхности сплавов начинают «доминировать» поверхностно–инактивные атомы Sn и Bi, что и приводит к повышению ПН сплавов в отмеченной области составов. К этому же следует добавить, что ПН образующихся интерметаллических соединений обычно имеют более высокие значения ПН, чем их компоненты, что также дополнительно способствует повышению ПН. После достижения максимумов на зависимостях  $\sigma(x)$  в системах Sn–Na и Bi–Na, когда на поверхностях сплавов содержание атомов натрия  $X_{Na}^S$  опять становится избыточным и  $X_{Na}^S \geq X_{Na}^V$ , снова начинается понижение ПН сплавов на его основе, вплоть до чистого натрия, рисунок 10.

К сожалению, из-за отсутствия в литературе опытных данных об изотермах  $\sigma(x)$  обеих систем Sn–Na и Bi–Na в полных концентрационных интервалах составов, сравнение данных расчетов изотермы ПН [42] с результатами экспериментов [27, 39] можно провести только для системы Bi–Na в узкой концентрационной области составов с содержанием до 0,664 ат. % Na в висмуте. Оно показывает, что согласие между расчетными и экспериментальными данными ПН сплавов Na на основе Bi удовлетворительное.

Данные о концентрационных зависимостях ПН  $\sigma(x)$  сплавов галлия с содержанием до 0,05 ат. % Li, Na и K, полученные авторами [47], графически представлены на рисунке 12. Согласно [47], поверхностные активности щелочных металлов в сплавах на основе галлия возрастают в последовательности Li→Na→K, т.е. по мере уменьшения ПН добавляемого щелочного металла поверхностная активность последних возрастает.

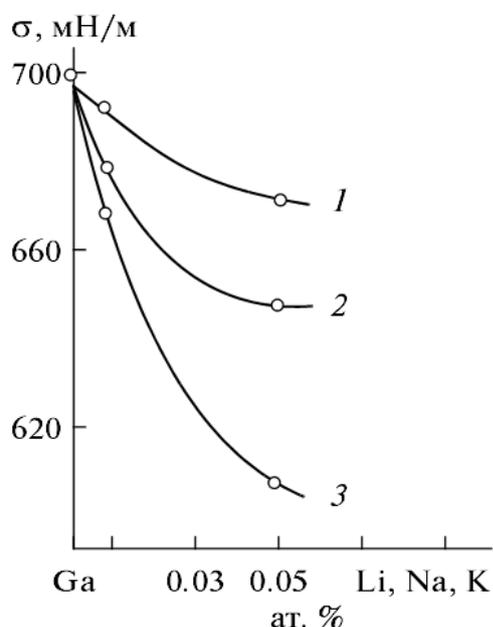


Рисунок 12 – Зависимость поверхностного натяжения сплавов галлия от содержания в нем 1 – лития, 2 – натрия и 3 – калия (при 473 К) [47]

Измерения ПН галлия методом большой капли в зависимости от содержания в нем малых (до 0,06 ат. %) добавок Li, Na и K осуществили также и авторы [48], результаты которых подтвердили выводы предыдущей работы [47] о том, что наиболее активными примесями к галлию (в порядке возрастания

степени влияния на поверхностное натяжение) являются Li, Na и K, что находится в соответствии как с критериями поверхностной активности компонентов в бинарных сплавах [21], так и, в частности, с критерием разности поверхностных натяжений растворителя и добавки, предложенным в работе Л. Кубичека [45]: чем ниже величина ПН металла–добавки, тем большую поверхностную активность она проявляет в сплавах, (таблица 2).

В работах [49–51] изучено влияние малых добавок лития (от 0,03 до 0,3 ат. % Li) на ПН свинца методом большой капли, результаты которых представлены на рисунке 13. Образцы сплавов готовились сплавлением в вакууме исходных чистых навесок свинца марки С000 и лития чистотой 99,8 ат. % в ампулах из молибденового стекла.

Таблица 2 – Разность между поверхностными натяжениями жидкого галлия и чистыми компонентами в системах Li, Na и K на основе галлия [48]

Металл	$\sigma$ , мН/м	$\Delta\sigma$ , мН/м
Ga	710	–
Li	400	–310
Na	190	–520
K	101	–609

Измерения ПН жидкометаллических растворов проводились с погрешностью  $\sim 2\%$  в атмосфере гелия. Политермы ПН  $\sigma(T)$  чистого свинца, полученные в [49–51], описываются линейными уравнениями с отрицательными температурными коэффициентами  $d\sigma/dT$  и удовлетворительно согласуются с известными литературными данными [25, 52, 53]. Как видно из рисунка 13, малые добавки лития существенно понижают ПН свинца: первая же добавка 0,03 ат. % Li уменьшает ПН Pb на 20%.

Недостатками работ [49–51], на наш взгляд, являются: а) слишком малые по времени «температурные выдержки» каждого из сплавов перед очередным измерением ПН, составившие лишь 10 минут. Этого недостаточно для полной

гомогенизации большой неподвижной капли расплава и завершения возможных структурных перестроек [54, 55], к тому же без наличия в устройствах, использованных в [49–51], каких-либо дополнительных приспособлений для перемешивания расплава; б) малое количество экспериментальных точек (т.е. изученных сплавов), по которым построена изотерма  $\sigma(x)$  системы Pb–Li.

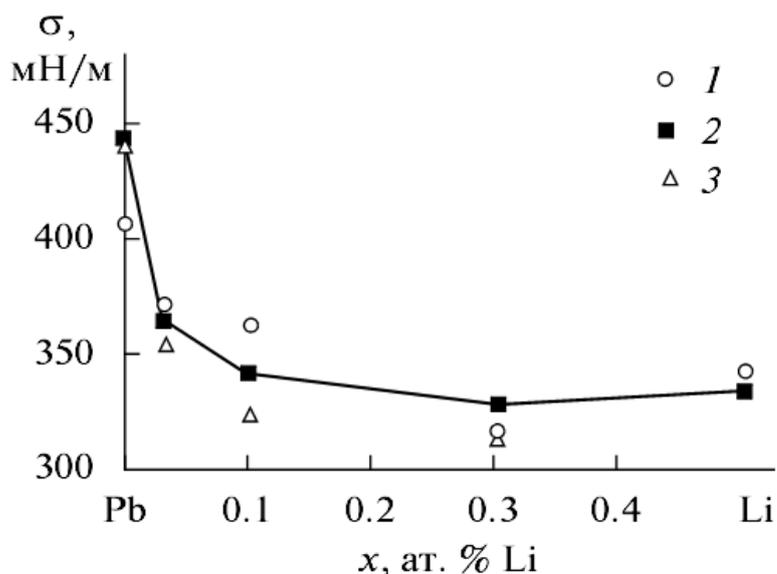


Рисунок 13 – Изотерма поверхностного натяжения сплавов Pb–Li при 973 К по данным одних и тех же авторов [49–51]: 1 – по [49], 2 – по [50], 3 – по [51]

Поверхностное натяжение ряда сплавов легкоплавких металлов на основе натрия было изучено в работах [54, 56–58]. Результаты измерений ПН  $\sigma(x)$  системы Na–Cd, проведенных авторами [54] до 573 К и их 95%–ные доверительные интервалы показаны на рисунке 14а.

Необычность полученных авторами изотерм  $\sigma(x)$  состоит в том, что добавки индия и кадмия, каждый из которых должен был, в согласии с классическими критериями поверхностной активности, оказаться инактивным к натрию, на самом деле привели к качественно противоположным результатам: малые добавки индия действительно повышают ПН натрия и его сплавов, тогда как добавки кадмия, наоборот, приводят к понижению на 10% ПН натрия.

Принципиально отличаются также и ТКПН расплавов в зависимости от содержания индия или кадмия в натрии (рисунок 14б).

Сложный характер поведения изотерм ПН и ТКПН сплавов Na–In и Na–Cd, по-видимому, объясняется не только сильными взаимодействиями компонентов сплавов, изменяющиеся в зависимости от их концентрации, например, в области составов с образованием интерметаллических соединений, но и тем, что в процессе долговременных измерений и температурных выдержек исследуемых образцов могут изменяться составы сплавов, а следовательно, и поверхностное натяжение, как это отмечалось выше для сплавов Al–Na (рисунок 2) и растворов In–Rb при их нагреве до 573 К [57].

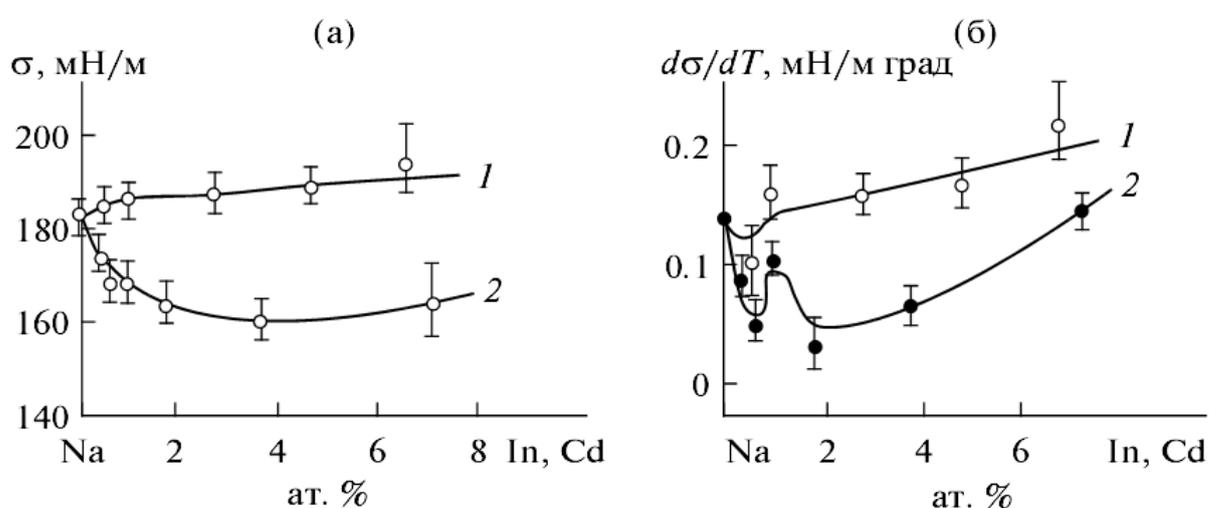


Рисунок 14 – Концентрационные зависимости поверхностного натяжения (а) и температурного коэффициента поверхностного натяжения (б) сплавов натрий-индий (кривые 1) и натрий-кадмий (кривые 2) при 573 К [54]

Наконец, было бы правильнее сделать так как в работе [54], в которой главное внимание уделялось гомогенизации сплавов индия на основе натрия, продолжавшееся 24 ч при температуре, несколько превышающей верхний предел температурного интервала измерений ПН, т.е. до полного завершения всех возможных структурно-фазовых превращений в исследуемых образцах [59]. О сложном характере взаимодействия компонентов в сплавах индия и кадмия со щелочными металлами свидетельствуют их термодинамические свойства [60–63], непосредственно связанные со структурой и силами межчастичного взаимодействия, на что указывал еще акад. Н.С. Курнаков в [64].

Непростой характер взаимодействий компонентов в сплавах индия и кадмия с натрием и другими щелочными металлами подтверждают также и результаты измерений плотности, в которых обнаружена сильная компрессия, достигающая  $1,47 \text{ см}^3/\text{моль}$  при содержании 7,0 ат. % индия в натрии, что составляет  $5,8 \pm 0,6\%$  (рисунок 15). По оценкам [54], у сплавов в области эквипотенциальных составов компрессия может достигать 10–12%.

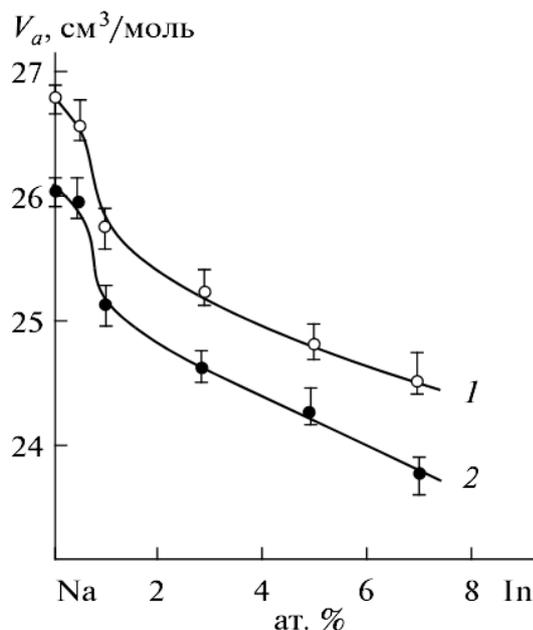


Рисунок 15 – Концентрационные зависимости атомных объемов сплавов натрия – индия при 673 К (кривая 1) и при 573 К (кривая 2) [54]

Это согласуется с данными по теплотам смешения и высокими отрицательными значениями энтальпии сплавов систем Na–In и Na–Cd. Хотя Cd и Na являются простыми металлами, но, как показано в [61], сплавы системы Cd–Na показывают аномальное поведение: избыточная свободная энергия смешения сплавов оказывается отрицательной в концентрационной (X) области составов с содержанием натрия  $0,1 < X_{\text{Na}} \leq 0,6$ , а вне ее – становится положительной.

В [61] также установлено существование в жидкой фазе комплексов  $\text{Cd}_2\text{Na}$  вблизи температуры плавления. В [62] были определены свободная энергия и энтропия смешения жидких сплавов Na–In и Na–Cd, изменения которых в сплавах Cd–Na носят немонотонный характер - с минимумом вблизи области существования  $\gamma$ -фазы. При низких же концентрациях Na изменения энтропии

свидетельствуют об отклонении ее от идеальной энтропии смешения, что указывает на существенное ближнее упорядочение в жидкой фазе.

Анализ полученных в [54] результатов изучения температурных и концентрационных зависимостей  $\sigma(T)$  и  $\sigma(x)$  с привлечением адсорбционного уравнения Гиббса показывает, что поверхностный состав растворов обеднен атомами индия по сравнению с объемом раствора.

Система Na–Cd обладает более низкой поверхностной энтропией по сравнению с системой Na–In. Последнее позволяет предположить наличие разной поверхностной структуры сплавов в рассматриваемых системах, в частности, сплавы системы Na–Cd должны отличаться более низкой разупорядоченностью в сравнении со сплавами системы Na–In.

На рисунках 16 и 17 представлены температурные и концентрационные (при  $T = 1073$  К) зависимости поверхностного натяжения жидких сплавов системы In–Na, полученные в работах [65–68] методом большой капли с использованием графитовых подложек. Из них следует, что ПН индия и его расплавов с натрием (0,02; 0,1; 0,3 и 0,5 ат. % Na) понижается с повышением температуры по линейному закону.

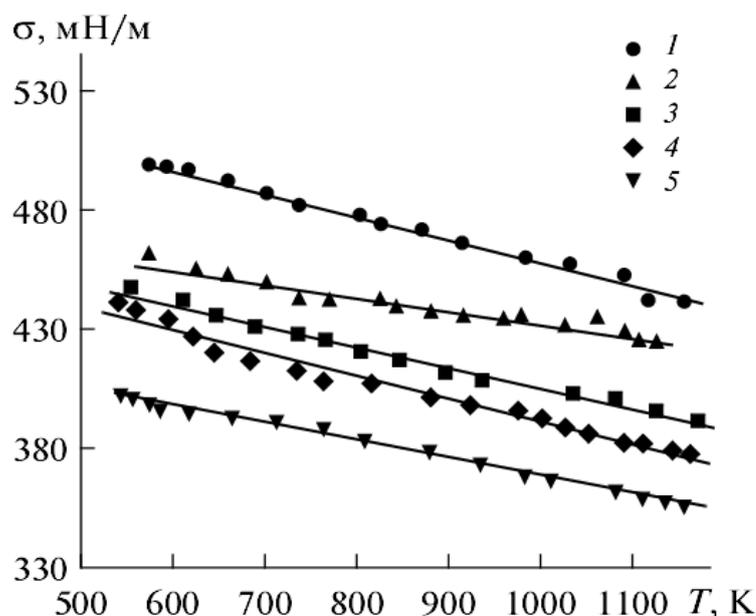


Рисунок 16– Температурные зависимости поверхностного натяжения сплавов системы In–Na: 1 – In; 2 – 0,10 ат. % In; 3 – 0,50 ат. % In; 4 – 0,02 ат. % In; 5 – 0,30 ат. % In [50]

На рисунке 17 изображена изотерма ПН сплавов на основе натрия, показывающая, что малые добавки натрия понижают ПН индия, т.е. натрий является поверхностно-активной добавкой. При содержании в In  $\sim 0,02$  ат. % Na наблюдается минимум на концентрационной зависимости  $\sigma(x)$ .

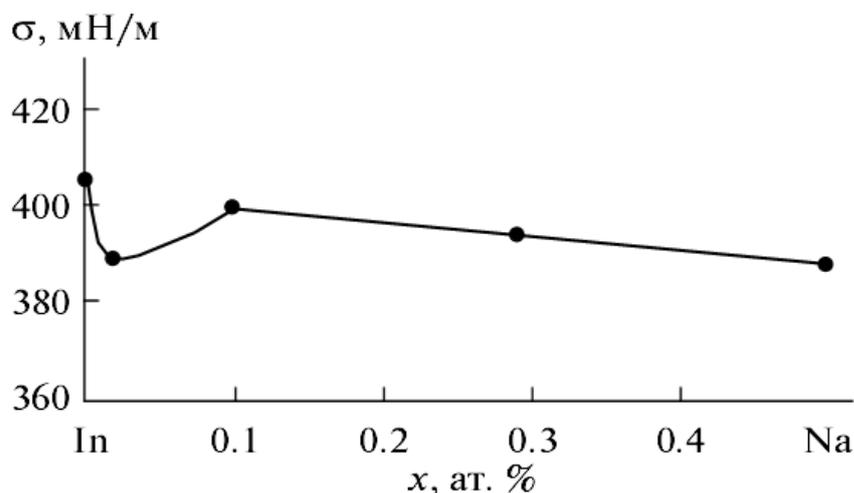


Рисунок 17 – Концентрационная зависимость поверхностного натяжения в расплавах In–Na при 1073 К [66]

На наш взгляд, количество политейм ПН сплавов в области малых добавок натрия к индию недостаточно, чтобы можно было уверенно говорить о достоверности полученных в [65, 67] изотерм  $\sigma(x)$  с минимумом: он зафиксирован лишь единственной экспериментальной точкой.

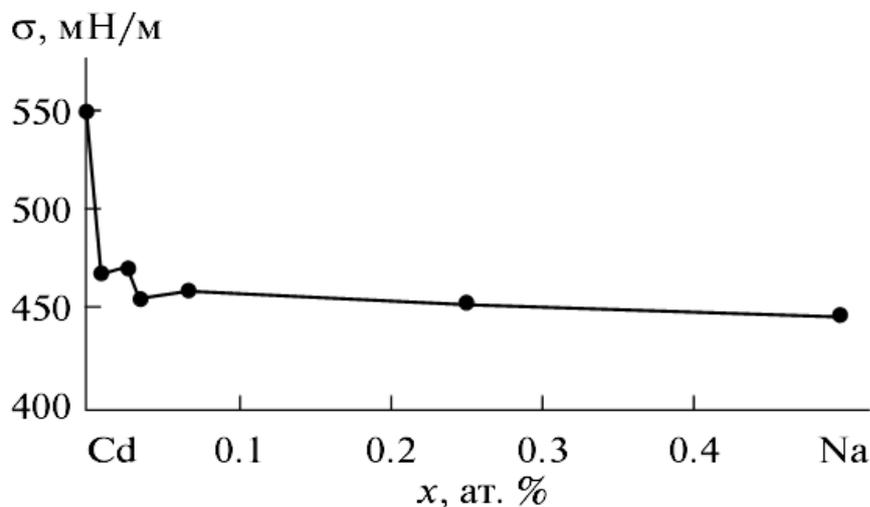


Рисунок 18 – Концентрационная зависимость поверхностного натяжения в расплавах Cd–Na при 623 К [66]

По нашему мнению, требуется дополнительное исследование ПН в области разбавленных сплавов натрия на основе индия, особенно вблизи минимума на изотерме  $\sigma(x)$ . Авторами предыдущих работ методом большой капли также измерена концентрационная зависимость ПН сплавов кадмия в области составов с содержанием до 0,5 ат. % Na [66, 69].

Изотерма  $\sigma(x)$  системы Cd–Na (рисунок 18) в целом находится в согласии с известными критериями поверхностной активности компонентов в бинарных системах [21]: первые же малые (до 0,05 ат. % ) добавки натрия (ПН которого составляет  $\sim 200$  мН/м) уменьшают на 20% поверхностное натяжение жидкого кадмия.

## **1.2 Обзор результатов исследований смачиваемости поверхностей конструкционных сталей расплавами с участием щелочных металлов**

К настоящему времени накоплен большой материал по экспериментальному исследованию смачиваемости поверхностей твердых тел жидкими металлами, которые собраны и обобщены в монографиях, справочниках и оригинальных статьях [70–74]. Но анализ имеющихся данных показывает, что явление смачивания твердых поверхностей сплавами с участием щелочных металлов изучено весьма слабо, в частности, в литературе существуют лишь единицы работ, посвященных смачиваемости поверхностей бинарными сплавами с участием лития [74–78], а экспериментальные данные по смачиваемости тройными сплавами с участием щелочных металлов вовсе отсутствуют.

Первыми работами по исследованию смачиваемости жидкими щелочными металлами и их сплавами твердых поверхностей являются работы А. Беляева и Е. Жемчужиной, D. Jourdan и J. Lane [79-81]. В [79] методом лежащей капли

изучены температурные и временные зависимости углов смачивания чистых и окисленных железа, никеля и различных сталей расплавами лития, рисунок 19(а-в). Измерения осуществлялись в температурном интервале 473–673 К. Из работы [79] видно, что время достижения равновесного угла смачивания для большинства изученных металлов слабо зависит от температуры и составляет – 30 мин, для огнеупорных материалов это время несколько меньше – около 20 мин. Железо и никель смачиваются литием лучше, чем стали изученных марок, а окисление этих металлов приводит к улучшению смачиваемости литием: для железа при температурах 573–673 К уменьшение угла смачивания составляет – 30°.

Методом вертикальной пластины D. Jourdan и J. Lane в работах [80, 81] исследовали смачивание литием, натрием и калием металлов переходной группы: Cu–Li, Pd–Na, Zn–Na, Ag–K, Zn–K, Cu–Na, Ni–Na, и Cu–K до температуры 523 К в атмосфере аргона. Показано, что при температурах около 473 К наблюдается хорошее смачивание, а при 523 К достигается полное смачивание для этих систем. Авторы объяснили полученные результаты тем, что в системах образуются непрерывные твердые растворы, заметно влияющие на величину межфазной энергии на границе контактирующихся фаз, а через нее – и на углы смачивания.

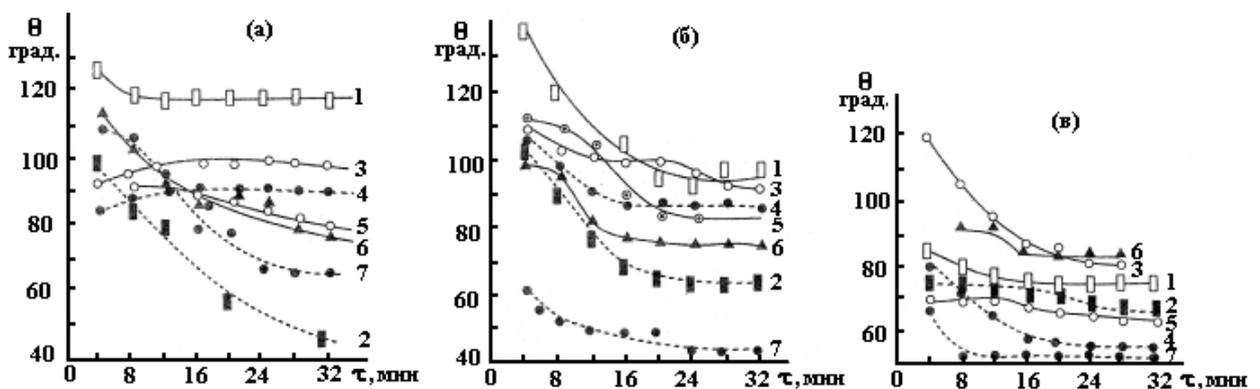


Рисунок 19 – Смачиваемость литием некоторых металлических поверхностей в зависимости от времени контакта при температурах: а – 473 К; б – 573 К, в – 673 К; 1 – жаропрочная сталь ЭЖ4 (чистая поверхность), 2 – сталь ЭЖЧ (окисленная поверхность), 3 – нержавеющая сталь ЭЯ2 (чистая поверхность), 4 – сталь ЭЯ2 (окисленная поверхность), 5 – никель, 6 – железо (чистая поверхность), 7 – железо (окисленная поверхность) [79]

В [82–85] одновременно с измерениями поверхностного натяжения лития, натрия и калия методом вытягивания тонкой пластинки из жидкого металла, как и в работах [80, 81], определялись углы смачивания молибдена, тантала и стали 12Х18Н9Т. Измерения углов  $\theta$  проводились в атмосфере высокочистых аргона, гелия и вакууме  $10^{-2}$  Па на образцах лития с содержанием 99,99% основного элемента. По данным авторов [82, 84, 85], равновесные углы смачивания составляют для молибдена, тантала и стали  $15^\circ \pm 5^\circ$  и с повышением температуры слабо уменьшаются.

В работах [86–89] методом лежащей капли изучалась смачиваемость поверхности никеля натрием. Авторами показано, что в интервале температур 473–773 К угол смачивания уменьшается по линейному закону в 2 раза с повышением температуры, а абсолютные же значения углов  $\theta$  составили  $124^\circ$ . В [86] авторами были также изучены концентрационные и температурные зависимости смачиваемости жидкими сплавами натрий-калий поверхности никеля до 773 К. С повышением температуры равновесные углы смачивания чистых компонентов и их сплавов уменьшаются по линейному закону. Температурный коэффициент  $d\theta/dT$  в случае калия оказался более высоким. Такая же тенденция имеет место и для сплавов - с обогащением их калием растет и температурный коэффициент краевого угла, что связано с поверхностной активностью, проявляемой обычно калием в сплавах с натрием. Казакевич З.А. и соавторы [86] обнаружили минимум на концентрационных зависимостях изотерм углов смачивания, который соответствует сплаву эвтектического состава системы натрий-калий. С повышением температуры глубина минимума уменьшается и при  $T > 573$  К вовсе исчезает, что, по мнению авторов, связано со структурными перестройками в эвтектическом сплаве.

В работах [89–91] методом максимального давления в газовом пузырьке экспериментально исследовалась смачиваемость натрием, калием и рубидием металлических поверхностей в среде аргона в интервале температур 373–973 К. Авторами показано, что на смачиваемость натрием стали и циркония влияет отжиг: до температуры 623 К не смачиваются натрием и равновесные значения

углов  $\theta$  составляют 140–160°. Но при дальнейшем повышении температуры наступает быстрое улучшение смачиваемости, т.е. обнаруживается критическая температура смачивания (КТС) и при 673 К среднее значение угла  $\theta$  становится равным 25° для обеих подложек, тогда как для отожженных образцов КТС отсутствует, т.е. во всем температурном интервале измерений угол смачивания практически остается постоянным, среднее значение  $\theta \sim 25^\circ$ . Критическая температура смачивания наблюдается также в системах калия и рубидия со сталью 1X18H9T.

Методом лежащей капли в [92] исследовалась смачиваемость в системах Cu–Na, Cu–K, Cu–Cs, Ni–Na, Ni–K, Ni–Cs, Fe–Na, Fe–K, Fe–Cs, Ti–Na, Ag–Na, Pt–Na, Zn–Na. М. Barlow и Р. Planting в работе показали, что в среде аргона при давлении 0,1 Па наблюдается хорошее смачивание поверхностей при температурах вблизи точки плавления щелочного металла, более того, угол  $\theta$  при этом оказывался достаточно близким к нулевому значению.

Алчагировым Б.Б. и сотр. [93] методом лежащей капли изучалась смачиваемость твердой поверхности армко-железа жидким натрием в интервале температур 423–723 К с погрешностью измерения, не превышающих  $\pm 1,5^\circ$ . В работе образцы натрия (99,995%) подвергались дополнительной фильтрации в сверхвысоком вакууме при 550 К. Поверхность же пластинки армко-железа полировалась до 12 класса и подвергалась отжигу в вакууме при 800 К не менее 5–6 часов. Из температурно-временной зависимости углов смачиваемости поверхности армко-железа показано, что вблизи температуры плавления натрия угол смачивания поверхности железа составила около 120°. Повышение температуры со скоростью 4 К/мин. вплоть до достижения 673 К не приводит к изменению угла смачивания, тогда как только после превышения отмеченной температуры начинается быстрое уменьшение  $\theta(T)$ , а при 723 К наблюдается полное смачивание железа натрием, т.е. имеет место критическая температура смачиваемости.

В работе [94] также изучена температурная зависимость смачиваемости Cu, Ni и Ta расплавами щелочных металлов Na и K методом лежащей капли в

цельнопаянном приборе в условиях высокого вакуума. Вблизи температуры плавления расплавы Na и K на чистых поверхностях Ni, Ta и Cu образуют контактный угол  $\theta > 90^\circ$ . С повышением температуры  $\theta$  уменьшается незначительно до некоторой температуры, по достижению которой начинается резкое уменьшение угла смачиваемости со временем – наблюдается КТС. Таким образом, авторы приходят к выводу, что резкое уменьшение углов смачиваемости в изученных системах связано с началом заметного уменьшения межфазной энергии границы твердое тело-расплав при критических температурах смачиваемости.

Алчагиров Б.Б. и др. в работе [95] исследовали температурно-временную зависимость смачиваемости жидким рубидием полированной (до 10 класса) поверхности золота методом лежащей капли с погрешностью не более 1,5%. Капля рубидия «сажалась» на поверхность золота при 313 К. В точке плавления Rb краевой угол смачивания рубидия поверхности Au составил  $80^\circ$ . По мере повышения температуры наблюдалось монотонное уменьшение краевых углов смачивания. Через четыре часа после начала эксперимента, по достижении 363 К, угол  $\theta$  составил около  $50^\circ$ . После этого наступило катастрофическое уменьшение углов смачивания: за 1–2 минуты угол смачивания от значения  $50^\circ$  уменьшился практически до нуля. Таким образом, в работе [95] обнаружено существование критической температуры смачиваемости, составившей  $90^\circ$ .

Проценко П и др. в [78] исследовали смачиваемость поверхности вольфрама жидким сплавом Pb+17Li в температурном интервале 673–1173 К методом большой капли. Авторы в своей работе отмечают, что добавка 17 ат. % лития в свинце приводит к значительному уменьшению угла смачивания на поверхности W, что соответствует увеличению работы адгезии на 30%. Если при температуре 400 К угол смачивания поверхности вольфрама чистым свинцом составила  $106^\circ$ , то для сплава Pb+17Li при этих же условиях  $\theta$  равно  $\sim 87^\circ$ .

В работе [75] приводятся результаты экспериментального исследования политермы углов смачивания стали 12X18H9T расплавами Pb–Li. Растворы Pb–Li получали сплавлением в вакууме чистых исходных навесок свинца марки С0000 и

лития чистоты 99,8%. Измерения углов смачивания проводились в интервале температур от  $T_{пл}$  образца до  $\sim 1300$  К методом большой капли в атмосфере гелия. Изучались четыре сплава свинца с малыми добавками лития: 0,03, 0,1, 0,3 и 0,5 ат. % Li в Pb. Авторами показано, что политермы углов смачивания расплавами Pb–Li стали 12X18H9T линейны с отрицательным угловым коэффициентом и с увеличением концентрации лития в расплавах значения углов смачивания уменьшаются.

Методом большой капли Канчукоев В.З. и др. в [76] при тех же условиях, что и в работе [75], исследовали смачиваемость графитовых подложек сплавами Pb–Li в температурном интервале  $T_{пл}$ –1000 К. Авторы обнаружили, что с увеличением температуры углы смачивания понижаются, но в исследуемом интервале температур угол смачивания  $\theta > 45^\circ$ , т.е. графит не смачивается расплавом Pb–Li.

В работе [77] экспериментально исследовалась температурная зависимость угла смачивания поверхностей конструкционной стали 12X18H9T и титана литийсодержащим расплавом олова состава Sn+15 ат. % Li в интервалах температур 573–1100 К и 623–1200 К. В системе «сталь 12X18H9T – расплав Sn+15 ат. % Li» обнаружена КТС, когда вблизи температуры 1025 К угол смачивания резко уменьшается от 130 до  $0^\circ$ . В системе «титан – расплав Sn+15 ат. % Li» угол смачивания  $\theta$ , начиная с температуры 973 К, постепенно уменьшается от 140 до  $20^\circ$  в интервале температур от 973 до 1173 К. Таким образом, в системе «титан-расплав Sn+15 ат. % Li» не наблюдалась заметно выраженной критической температуры смачивания, что авторы объяснили присутствием поверхностно-активного лития, приведшего к разрушению окисного слоя на межфазной энергии «твердый металл (Ti)-жидкий расплав (Sn+15 ат. % Li)» при достаточно высокой температуре (973 К).

## ВЫВОДЫ ПО ПЕРВОЙ ГЛАВЕ

Из анализа состояния исследований ПН сплавов с участием щелочных металлов и смачиваемости ими твердых поверхностей можно заключить, что:

– во всех рассмотренных сплавах малые добавки щелочных металлов значительно понижают ПН металла-растворителя, т.е. проявляют высокую поверхностную активность, которая тем больше, чем меньше ПН щелочного металла-добавки;

– на концентрационных зависимостях ПН  $\sigma(x)$  ряда бинарных систем с участием щелочных металлов наблюдаются особые точки в виде минимумов и максимумов, достоверность которых ставится под сомнение, поскольку изотермы  $\sigma(x)$  построены лишь по нескольким экспериментальным точкам;

– причинами наблюдаемых особенностей на изотермах  $\sigma(x)$  ряда бинарных систем с участием щелочных металлов могут явиться использование несовершенных измерительных ячеек и неудачно выбранные методы и методики измерения ПН, а также нарушения условий термодинамического равновесия исследуемых поверхностей сплавов со своим насыщенным паром, из-за массопереноса активных компонентов исследуемых сплавов, обладающих достаточно высокой упругостью пара, и т.д.;

– измерения концентрационных зависимостей ПН бинарных систем с участием щелочных металлов с особыми точками на изотермах  $\sigma(x)$ , проведенные недостаточно детально, требуют тщательных дополнительных исследований, особенно в областях составов с малыми добавками щелочных металлов.

– в подавляющем большинстве исследований измерения ПН и смачиваемости бинарных сплавов с участием лития проведены лишь в ограниченных температурных и концентрационных интервалах в виде малых добавок, что требует дополнительных и более тщательных исследований, а экспериментальные данные по тройным сплавам с участием щелочных металлов вовсе и отсутствуют в литературе.

## ГЛАВА 2. РАЗРАБОТКА И СОЗДАНИЕ НОВЫХ ПРИБОРОВ И МЕТОДИКИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

### 2.1 Прибор для изучения поверхностного натяжения и работы выхода электрона расплавов с участием лития

Нами разработан цельнопаяный прибор для изучения температурных и концентрационных зависимостей поверхностного натяжения и работы выхода электрона металлических расплавов с участием лития в условиях сверхвысокого статического вакуума [96], отличительной особенностью которого является возможность отдельной загрузки каждого из компонентов и их подачи в измерительный отсек прибора. В приборе исключен прямой контакт жидкого лития и его сплавов со стенками прибора (т.е. стеклом), так как жидкий литий подается из металлического контейнера непосредственно в стакан-подложку достаточной емкости, изготовленной из вольфрам-ренийевого сплава, не взаимодействующего с исследуемыми образцами. Приготовление образцов (жидких растворов лития) осуществляется внутри прибора без его разгерметизации, добавлением отдельных порций второго компонента через специальное дозирующее устройство, как описано ниже.

Прибор (рисунок 20) состоит из резервуаров 1 и 2 для компонентов изучаемой системы А и В, вентильного резервуара 3 и 4 с капельницами 5 и 6, мерной калиброванной трубки 7, измерительного отсека 8, разгрузочной колбы 9 с танталовой гильзой 10. Внутри измерительного отсека с плоским кварцевым окном 11 на молибденовых стержнях жестко закреплен металлический стакан-подложка 12 специальной формы для заполнения металлическим расплавом.

Измерительный отсек имеет молибденовые вводы для петельного анода 13 и катода 14, а также карман 15 с термопарой 16 для контроля температуры образца. Емкость стакана-подложки должна быть достаточной, чтобы центр тяжести капли металлического расплава в нем оставался всегда ниже кромок при любых размерах выступающей из стакана видимой части «большой» капли. Кроме того, верхний срез (кромка) стакана-подложки должен быть остро заточен на «нож» и иметь строго круговое сечение для формирования осесимметричной капли – основное требование метода к геометрии исследуемого образца [97].

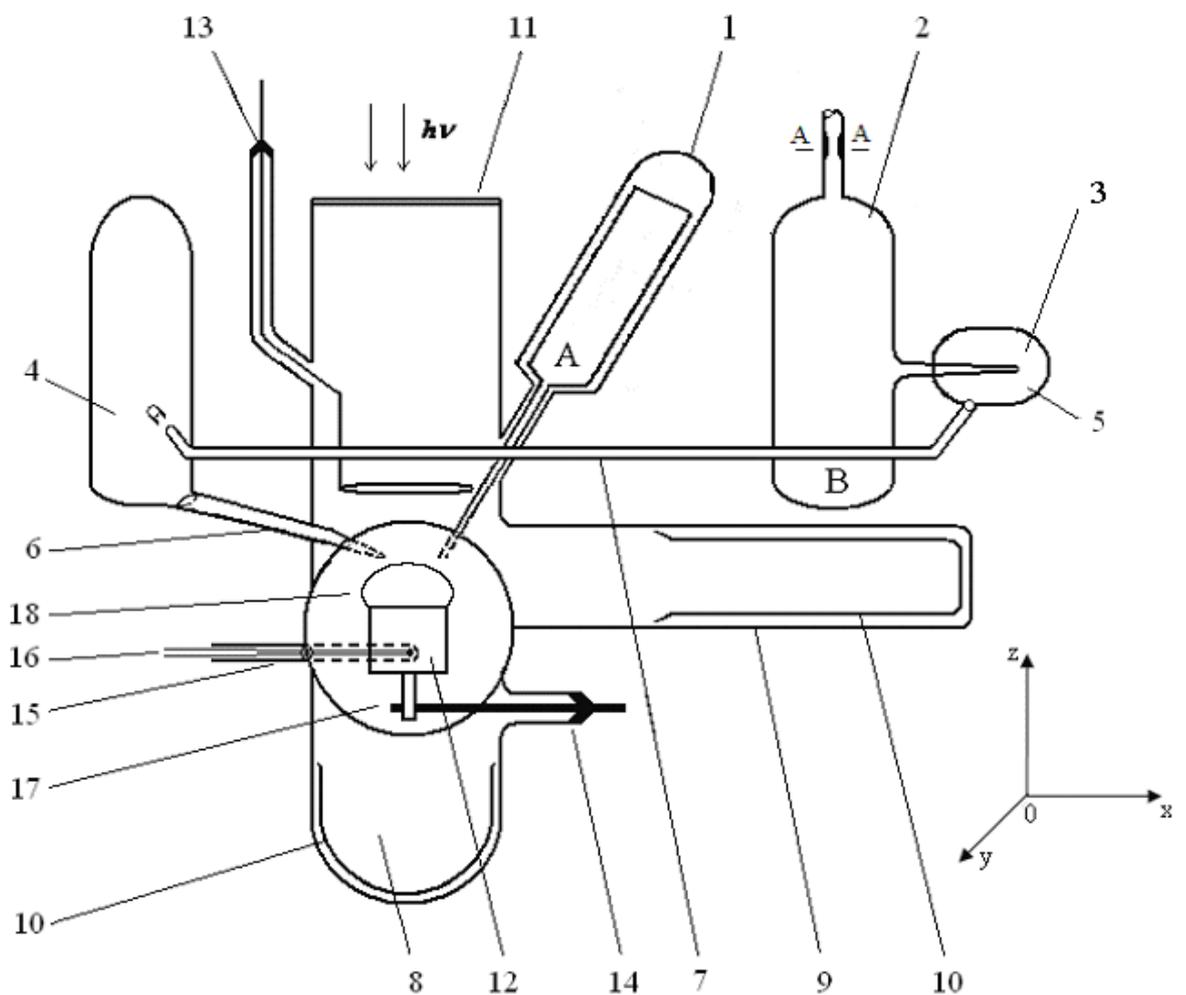


Рисунок 20 – Прибор для изучения теплофизических свойств расплавов с участием лития: 1 и 2 – резервуары для компонентов А и В; 3 и 4 – вентильные резервуары; 5 и 6 – капельницы; 7 – калиброванная трубка; 8 – измерительный отсек; 9 – разгрузочная колба; 10 – стальная гильза; 11 – кварцевое окно; 12 – стакан-подложка; 13 – анод; 14 – катод; 15 и 16 – карман с термопарой; 17 – кварцевое окошко; 18 – капля исследуемого расплава. Ось ОУ перпендикулярна к плоскости листа

После предварительной термовакуумной обработки прибора и перевода известных количеств компонентов А и В соответственно в резервуары (бункеры) 1 и 2, измерительная ячейка (прибор) отпаивается от сверхвысоковакуумного откачного поста по линии А–А, жестко закрепляется на металлической раме и помещается в воздушный вращающийся термостат [98].

Для измерения температурной зависимости плотности и ПН чистого компонента производится фотографирование профиля капли через окошко 17. По результатам обмера фотографий капля известным методом большой капли [99] рассчитываются плотность и ПН металла. Для определения работы выхода электрона вершина капли 18 сверху, через кварцевое окошко 11, облучается монохроматическими пучками света  $h\nu$ , фиксируя при этом фотоэмиссионные токи электрометрическими усилителями типа У5-11. Полученная спектральная зависимость фототока обрабатывается по известному методу Фаулера и определяется работа выхода электрона, как описано в [100]. Измерения продолжаются до набора необходимой статистики и в необходимом температурном интервале по плану эксперимента.

Для изучения концентрационных зависимостей теплофизических свойств бинарных систем необходимо приготовить сплавы. Эта процедура сводится к добавлению отдельными порциями второго компонента (металла В из резервуара 2) к металлу А, находящемуся в стакане-подложке 12. С этой целью прибор поворачивают вокруг оси ОУ по ходу стрелки часов на угол около  $90^\circ$  градусов и, в зависимости от предполагаемого «шага» по концентрации, определенное количество металла-добавки В из бункера 2 через капельницу 5 выкапывается в резервуар 3. При возвращении прибора в исходное положение металл из резервуара 3 поступает в калиброванную трубку 7, где измеряют длину  $L$  цилиндрического столбика отлитой части металла. Диаметр столбика отлитого компонента В определяется внутренним диаметром калиброванной трубки 7. Считая, что плотности компонентов изучаемой системы хорошо известны, легко рассчитать массу добавки, следовательно, и состав сплава. Затем поворотом прибора вокруг оси ОУ против хода стрелки часов на небольшой угол ( $\approx 30^\circ$ )

металл из трубки 7 переводится в емкость 4. При возвращении прибора в исходное положение отлитая часть металла по коммуникационной трубке 6 выкапывается в стакан-подложку 12. После продолжительной выдержки (около 10–12 часов, т.е. после смешения компонентов и образования сплава оставляем на ночь для гомогенизации) полученного раствора производится фотографирование профиля капли через оптические окна 17. Плотность, поверхностное натяжение и работа выхода электрона сплава рассчитываются по известным методикам, так же, как и для чистых металлов.

После завершения измерений с первым сплавом система охлаждается до ликвидусной температуры, т.е. капля «замораживается» с тем, чтобы литийсодержащий сплав самопроизвольно не мог вылиться из стакана-подложки при последующих разворотах и наклонах прибора во время процедуры приготовления очередных образцов – сплавов. Аналогичным образом готовятся второй и последующие растворы и измеряются их свойства.

Следует отметить, что прибор позволяет значительно экономить дорогостоящие расходные материалы и вещества, сократить время проведения экспериментов и т.д.

## **2.2 Экспериментальная установка для исследования смачиваемости поверхностей твердых тел жидкометаллическими расплавами с участием лития**

Экспериментальная установка, разработанная нами для изучения смачиваемости поверхностей твердых тел жидкометаллическими расплавами в широкой области температур [101], схематически показана на рисунке 21. На

массивном стальном столе 1 закреплено основание (плита) 2, на котором устанавливается вакуумный колпак 3.

К корпусу колпака вакуумно плотно присоединены три коваровые трубки, к торцам которых соответственно приварены также стеклянные трубки из молибденового стекла 4, 5 и 6. Две из них (4 и 5) снабжены оптически прозрачными окошками, а третья трубка 6 припаяна осесимметрично к верху вакуумного колпака и предназначена для загрузки исследуемых образцов. Колпак имеет водоохлаждаемую «рубашку» 7.

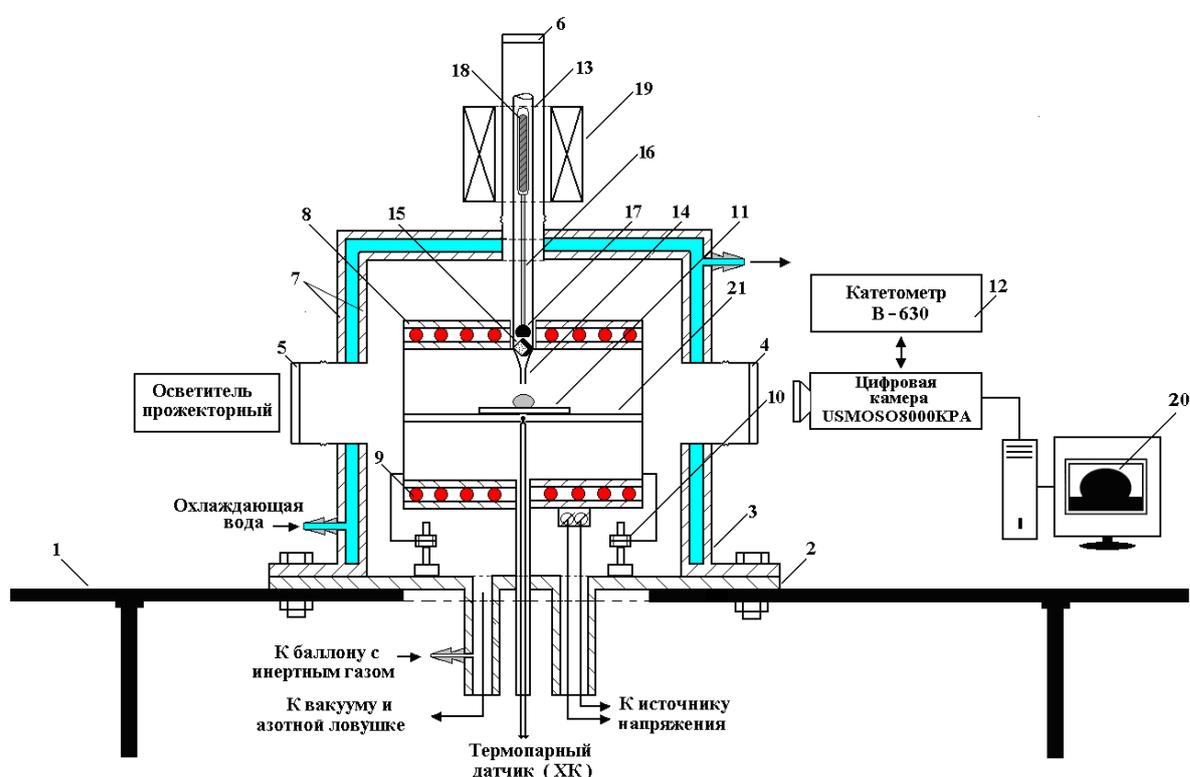


Рисунок 21 – Экспериментальная установка для изучения смачиваемости поверхностей твердых тел жидкометаллическими расплавами: 1 – массивный стол, 2 – стальная плита для вакуумного колпака 3; 4 – 6 – оптические окна; 7 – водоохлаждаемая «рубашка»; 8 – высокотемпературная печь; 9 – молибденовый нагреватель; 10 – регулируемые по высоте стойки-ножки печи; 11 – исследуемая подложка; 12 – катетометр В-630; 13 – заправочный бункер; 14 – кончик капилляра; 15 – исследуемый образец; 16 – шток-затвор; 17 – шаровой кончик штока; 18 – металлический стержень в вакуумированной стеклянной «рубашке»; 19 – электромагнит; 20 – видеоизображение исследуемой капли металлического расплава; 21 – кварцевая пластина для юстировки исследуемой системы «подложка-капля»

Внутри колпака 3 установлена высокотемпературная печь 8, снабженная молибденовым нагревателем 9, плотно заключенным между двумя коаксиальными кварцевыми трубками. Печь 8 установлена на регулируемых по высоте ножках 10, позволяющие юстировать исследуемую подложку 11 вдоль горизонтальной плоскости с помощью катетометра 12 (модели В-630). Внутри трубки 6, соосно с ней, в верхней части печи проделано отверстие диаметром около 1 см, в которое вставляется заправочный бункер 13, нижний конец которого оттянут в виде капилляра 14. Заправочный бункер с капилляром по высоте зафиксирован так, чтобы нижний срез кончика капилляра оказался по высоте в 0,5 см выше поверхности подложки, и на одной оси вдоль вертикали, проходящей через точку пересечения диагоналей прямоугольной подложки.

В свою очередь, при заправке установки исследуемыми металлами в нижнюю часть бункера 13 закладывается предварительно приготовленный кусочек образца 15 нужного объема. Затем в бункер 13 вводится шток-затвор (толкатель) 16, нижний конец которого оплавлен в виде шарика 17. При этом нижняя часть шарика-толкателя сточена и отшлифована так, что она представляет собой плоскую площадку для лучшего «захвата» жидкого образца при его продавливании через капилляр и подачи на подложку.

Верхняя часть штока представляет собой вакуумированную стеклянную трубчатую ампулу с заключенным в ней металлическим стержнем 18. Она предназначена для управления штоком (поднимать и опускать его по мере необходимости) с помощью электромагнита 19, надеваемого снаружи коаксиально на трубу 6. На одной горизонтальной оптической оси с печью и расположенной внутри нее подложкой с каплей 20 устанавливаются осветитель и цифровая камера. Для автоматической фиксации фотоизображений профилей исследуемых капель используется присоединенная к камере ПЭВМ с необходимыми программами для обработки поступающей в нее информации.

Оптическая система регистрации изображения капли состоит из осветительной системы и цифровой видеокамеры UCMOS08000KPA фирмы «Tourtek». Видеокамера с приемной CMOS-матрицей формата 3264×2448

пикселей монтируется непосредственно на окулярную трубку катетометра и позволяет получать на «просвет» 8-мегапиксельные изображения профиля капли со скоростью не менее 5 кадров/сек.

Оригинальное программное обеспечение позволяет в автоматическом режиме регистрировать и архивировать получаемые с видеокамеры изображения, проводить их цифровую обработку (калибровку масштаба, сглаживание шумов, увеличение контрастности градиентными масками, инверсию, прецизионное выделение контура и т.п.), а также измерение геометрии профиля капли и расчеты величин поверхностного натяжения и смачивания.

Для контроля температуры в печи и системы «подложка-исследуемая капля» к подложке снизу подведен рабочий спай термопары (типа ХК), сигналы (ЭДС) с которой фиксируются электронным микровольтметром G-1202.010 чувствительностью  $10^{-7}$  В, позволяющие измерять температуру с точностью  $\pm 0,01$  К. Вакуумная камера с образцами и подложками блокировалась от откачного вакуумного поста азотной ловушкой.

Для изучения смачиваемости жидкометаллическим расплавом поверхностей твердых тел при снятом вакуумном колпаке 3 вначале исследуемый образец 15 закладывается в нижнюю часть бункера 13, а затем в бункер вводится шток 16. И только после этого катетометром производится тщательная юстировка подложки и закрепление системы вдоль оптической оси «осветитель – подложка-фотообъектив цифровой камеры» так, чтобы полированная рабочая поверхность исследуемой подложки оказалась в горизонтальной плоскости. После завершения юстировки вакуумный колпак 3 устанавливается на место и крепится на плите-основании 2. Для предотвращения самопроизвольного и преждевременного попадания образца после его расплавления на подложку (например, до полного завершения термовакуумной обработки), шток-затвор 16 с помощью электромагнита 19 отводится в верхнее положение и фиксируется, чтобы конец штока не касался образца 15 и не давил на него. Следует отметить, что после расплавления капля жидкого образца небольшой массы (3–4 г), удерживаемая в загрузочном бункере капиллярными силами, не может самопроизвольно вытечь

из кончика капилляра бункера до тех пор, пока с помощью штока, управляемого электромагнитом, не надавить на нее сверху. Таким образом, экспериментальная установка дает возможность отдельного прогрева и термовакуумной обработки жидкого образца и твердой подложки порознь, а также подачу капли исследуемого расплава на поверхность подложки при любой необходимой температуре, т.е. в контролируемых условиях. Это особенно важно при высокотемпературных измерениях, когда температура плавления эвтектических расплавов обычно невелика и составляет около 400–500 К, тогда как в большинстве случаев смачиваемость и растекание расплавов по поверхности подложек наступает при достаточно высоких температурах (около 1000 К и более, [70, 102]). В тех же случаях, когда начало контакта «жидкая капля-подложка» происходит самопроизвольно, обычно – сразу же по мере расплавления образца, т.е. неконтролируемым образом, как это имело место в ряде ранее выполненных исследований, например [103].

### **2.3 Прибор для измерения поверхностного натяжения жидких металлов методом большой капли**

Измерительная ячейка для определения ПН жидкого металла, представляющая стеклянный цельнопаянный прибор [38], показана на рисунке 22. Прибор состоит из двух резервуаров 1 и 2 для металлов-компонентов  $M_1$  и  $M_2$  исследуемых растворов, U-образной трубки-дозатора 3, измерительного и разгрузочного отсеков с оптическими окнами 4 для фотографирования капли. Трубка 5 с сужением расположена внутри измерительного отсека 12. Верхняя часть трубки 5 заканчивается чашкой-подложкой 7. Отросток 9 служит для дозировки части расплава, переводимого в измерительный отсек для образования

капли. Все упомянутые узлы соединены коммуникационными трубками 8, 10, 11.

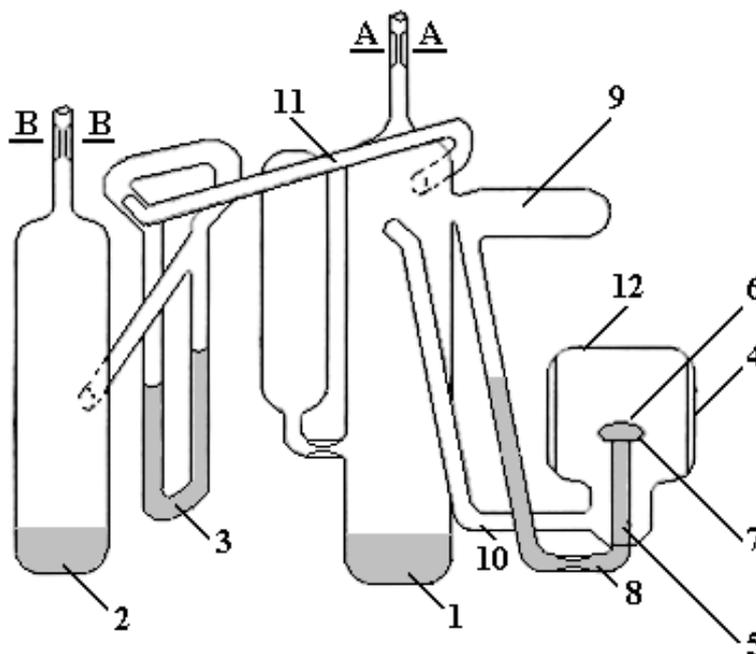


Рисунок 22 – Прибор для измерения ПН жидких металлов методом большой капли

Прибор работает следующим образом. После многочасовой термовакуумной обработки на откачном посту из бункеров, напаянных сверху линий А–А и В–В (на рисунке 22 не показаны), в прибор переплавляются очищенные от окислов и дегазированные металлы  $M_1$  и  $M_2$ , которые падают в резервуары 1 и 2 соответственно. Прибор отпаявается от откачного поста по сужениям А–А и В–В, закрепляется на специальной рамке и устанавливается внутри воздушного вращающегося термостата. Затем производится тщательная юстировка верхнего среза чашки-подложки в горизонтальной плоскости с помощью катетометра. По достижении необходимой температуры опыта и выдержке в течение 25–30 мин. ячейку поворачивают на угол немного меньше  $90^\circ$  по ходу стрелки часов (в плоскости чертежа) и отливают часть расплава для заполнения отростка-дозатора 9.

При возвращении прибора в исходное положение жидкий металл  $M_1$  по коммуникационной трубке 8 поступает в чашку (подложку) 7, где и образуется капля 6 расплава. Фотографируют профиль капли через окошко ячейки 4.

Для измерения поверхностного натяжения сплавов последние готовятся следующим образом. Наклоном прибора в плоскости, перпендикулярной плоскости чертежа на угол около  $90^\circ$  небольшую часть ( $\Delta M_2$ ) металла  $M_2$  из емкости 2 переливают в U-образный дозатор 3. При возвращении прибора в исходное положение отлитая часть металла-добавки перетекает в заранее откалиброванную по объему трубку 3. Здесь определяется высота столбика отлитой части металла  $\Delta M_2$ , следовательно, его объем и масса  $\Delta M_2$  (плотность металла  $M_2$  считается хорошо известной).

Поворотом прибора в плоскости чертежа на угол около  $70-80^\circ$  против хода стрелки часов первую добавку металла  $\Delta M_2$  переводят из дозатора 3 в трубку 11, левый конец которой припаян к верхней части левого колена U-образной трубки. При возвращении прибора в исходное положение металл-добавка полностью поступает в коммуникационную трубку 11. Поворотом прибора в плоскости чертежа на  $15-20^\circ$  по ходу стрелки часов металл-добавка переводится в камеру смесителя 1. После перемешивания при соответствующей температуре, обеспечивающей надежную гомогенизацию (однородность) полученного сплава, приступают к измерению его ПН. Оно производится точно так же, как и для чистого металла  $M_1$  вышеописанным образом. Состав сплава (например, содержание второго компонента в вес. %) определяется по очевидному соотношению

$$x_2 = \frac{\Delta M_2}{M_1 + \Delta M_2},$$

где  $\Delta M_2$  – масса первой добавки металла  $M_2$ .

## **2.4 Программно-аппаратный комплекс для автоматизации физического эксперимента по измерению поверхностного натяжения жидких металлов и сплавов методом большой капли**

Метод большой капли в настоящее время по праву считается одним из наиболее надежных методов определения ПН различных жидкостей (металлических, солевых, полимерных и т.д.) и ему посвящена обширная литература [25, 30, 52, 104, 105]. Суть этого метода состоит в определении ПН по форме меридионального сечения покоящейся на горизонтальной подложке осесимметричной большой капли [104, 106]. Основное достоинство метода заключается в относительной простоте экспериментальных установок для его практической реализации, а недостаток – в громоздкости и большой трудоемкости обработки первичных данных. Более того, при ручном способе обмера фотоизображений контуров капель на микроскопе в качестве входных данных для расчета и определения ПН обычно используются координаты лишь нескольких (в лучшем случае – пяти) точек, лежащих на контуре капли, с помощью которых необходимо было описать контур капли в целом. Для более точной фиксации контура капли, а следовательно, и более точного определения ПН исследуемых жидкостей, требуется знание и определение координат гораздо большего числа подобных точек. Таким образом, в результате более точного описания геометрии контура капли возрастает точность определения величины ПН при одновременном сокращении времени и трудоемкости обработки результатов экспериментов [107, 108].

С появлением новых цифровых технологий фото- и видеосъемки высокого и сверхвысокого разрешения определение координат количества точек, лежащих на контуре изображения капли, практически не ограничено, а трудоемкий процесс обмера геометрических параметров изображения капли значительно упростился. Высокая производительность современной вычислительной техники позволяет

проводить расчет параметров капли и поверхностного натяжения практически мгновенно.

Экспериментальная установка для измерения ПН жидкостей методом большой капли (рисунок 23) состоит из вращающегося воздушного термостата с измерительной ячейкой [109], программного пакета «SigmaDrop», катетометра В-630 и осветителя.



Рисунок 23 – Блок-схема экспериментальной установки для измерения поверхностного натяжения жидких металлов и сплавов методом большой капли

Измерения ПН производятся в воздушном термостате с плоскопараллельными окнами, в котором устанавливается измерительная ячейка (прибор), жестко закрепленный на вращающейся рамке. Для устранения возможных градиентов температуры термостат снабжен устройством для непрерывного перемешивания воздуха, позволяющий поддерживать заданную температуру в измерительной ячейке с точностью  $\pm 0,2$  К. Катетометр предназначен для юстировки верхнего среза чашки-подложки в горизонтальной плоскости перед проведением измерений ПН.

Программный пакет «SigmaDrop» позволяет проводить цифровую обработку изображений жидких капель исследуемых металлов и сплавов и рассчитывать коэффициент ПН. В качестве приемника изображения использована 8-ми мегапиксельная камера UCMOS08000KPA фирмы «Touptek», позволяющая получать изображение профиля капли с разрешением не менее  $3264 \times 2448$  пикселей со скоростью до 5 кадров/сек.

Разработанная нами в среде программирования C Sharp 5.0 оригинальная

программная оболочка комплекса «SigmaDrop» [110] позволяет проводить весь набор необходимых операций по получению и цифровой обработке изображений капель жидких металлов и сплавов. Отметим, что на программный пакет «SigmaDrop» получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2015614191 от 08.04.2015 [111].

**Программный пакет «SigmaDrop»** состоит из нескольких функциональных блоков:

1) Блок ввода изображений, позволяющий выбирать режимы работы камеры («снимок»/«видео»), варьировать экспозицией, чувствительностью, изменять форматы вводимых в ЭВМ изображений и т.п. На рисунке 24 представлено изображение жидкой капли ртути, полученной с помощью программного пакета «SigmaDrop».

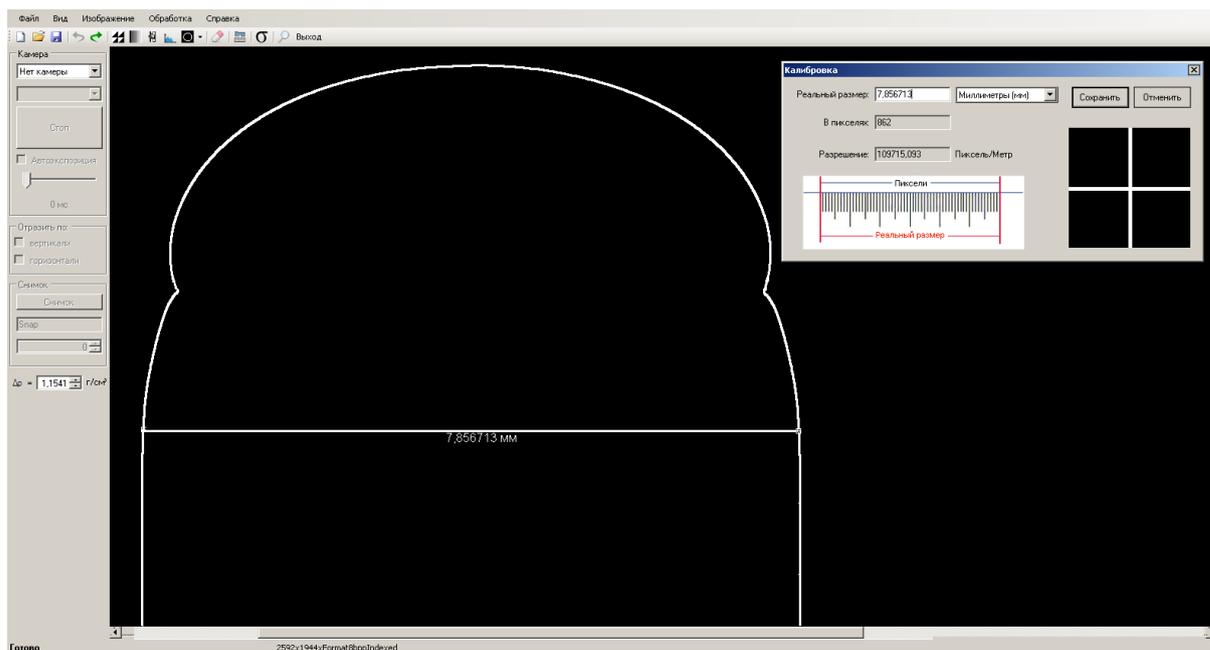


Рисунок 24 – Изображение капли в программном окне «SigmaDrop» и калибровка масштаба по реперным точкам

Как известно, применение в оптических системах объективов может привести к существенному искажению поля изображения из-за эффекта радиальной дисторсии, которое заметнее всего проявляется ближе к краям изображений, т.е. в местах локализации контура исследуемой капли. В связи с

этим нами применен специальный алгоритм программной коррекции «подушкообразной» дисторсии, позволивший снизить нелинейные искажения в автоматическом режиме еще на стадии первичной обработки изображения.

2) Блок цифровой обработки оснащен широким набором инструментов – от калибровки масштаба по реперным точкам (рисунок 24) до традиционно применяемых методов математической обработки изображений, таких как инвертирование, изменение яркости и контраста, двумерная фильтрация (сглаживание, подчеркивание границ), построение гистограмм распределения яркостей, измерение расстояний и т.д.

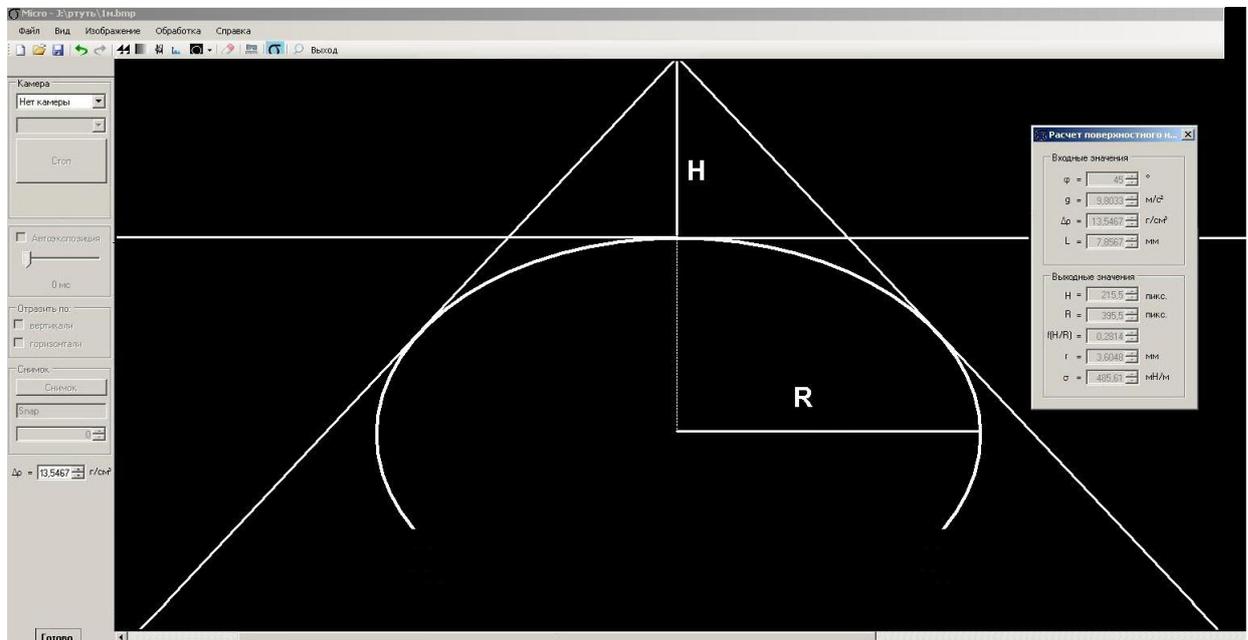


Рисунок 25 – Автоматизированное построение и измерение геометрических параметров изображения профиля капли

3) Блок выделения контура капли и расчета коэффициента ПН. С помощью линейного дифференциального оператора – детектора границ Кэнни (Canny) реализовано прецизионное выделение контура исследуемой капли [112, 113]. Алгоритм состоит из пяти отдельных звеньев: сглаживания (удаление шума) и поиска градиентов яркостей изображения, подавления не-максимумов (только локальные максимумы отмечаются как границы), двойной пороговой фильтрации (потенциальные границы определяются порогами) и трассировки областей

неоднозначности (подавляются все края, несвязанные с определенными (сильными) границами).

В алгоритме Кэнни три регулируемых параметра, влияющие на время вычисления и эффективность алгоритма: размер гауссового фильтра, верхний и нижний пороги фильтрации. Двойная пороговая фильтрация необходима, если фон и объекты сильно отличаются друг от друга, а нужно выделить лишь контур границы. Для уменьшения вычислительных затрат перед применением детектора Кэнни изображение капли преобразуется в полутоновое черно-белое.

Измерение геометрических параметров профиля капли, необходимое для расчета ПН методом Дорсея [114], проводится в автоматизированном режиме (рисунок 25). Программа строит вспомогательные линии, проводит измерение параметров контура капли и рассчитывает коэффициент ПН. Обработка изображений капель в программном пакете «SigmaDrop» осуществляется в следующей последовательности:

1. Цветное изображение преобразуется в черно-белое полутоновое;
2. Позитивное изображение инвертируется в негативное;
3. С помощью дифференциального оператора – детектора границ Кэнни, выделяется контур капли;
4. Проводится калибровка масштаба по реперным точкам на изображении капли;
5. Строятся вспомогательные линии и рассчитываются геометрические параметры капли ( $H$  – расстояние от максимального диаметра капли до ее вершины,  $r$  – максимальный радиус капли на ее изображении,  $r_{ист}$  – истинный радиус капли) для вычисления коэффициента ПН;
6. Проводится расчет ПН исследуемой капли жидкости по формуле

$$\sigma = r_{ист}^2 \Delta\rho g f\left(\frac{H}{r}\right)_T.$$

Значения плотности чистых компонентов и эвтектического сплава PbBi, необходимые для расчета ПН, были взяты из работ Алчагирова Б.Б. [115-118]. Плотности бинарных и тройных сплавов системы Pb–Bi–Li отсутствуют в

литературе, они рассчитывались нами в аддитивном приближении на основании данных по плотности чистых компонентов.

Возможные погрешности определения ПН описанным методом большой капли – путем фотографирования «большой» капли и обмера фотоснимка с последующим расчетом ПН детально проанализированы в [30, 104] и оцениваются  $\approx 0,2\%$ . Отметим здесь, что в общем случае погрешность определения ПН зависит от резкости контура капли на фотоснимке, от точности определения и абсолютной величины коэффициента увеличения капли, от точности юстировки подложки в горизонтальной плоскости, от которой зависит осесимметричность капли и др. Полная погрешность определения ПН методом большой капли с помощью программного пакета «SigmaDrop» составляет около 2%.

## **2.5 Методика приготовления образцов и заправки приборов.**

### **Диаграммы состояния исследуемых систем**

В экспериментах для приготовления сплавов были использованы висмут марки Ви-0000 (ТУ 48-6-114-89), свинец марки С0000 (ГОСТ 22861-93) и дополнительно очищенный вакуумной перегонкой литий марки ЛЭ-1 (ГОСТ 8774-75). Содержание примесей исследуемых образцов указано в таблице 3. Очистка лития заключалась в многочасовой вакуумной дистилляции при температуре  $\sim 1000$  К и вакууме  $1 \cdot 10^{-8}$  Па. Литий, очищенный таким образом, собирался в металлическую ампулу, оканчивающуюся капиллярной трубкой, входное отверстие которой перекрывалось игольчатым затвором. Сплавы же готовились весовым методом предварительным сплавлением компонентов в вакууме  $10^{-4}$  Па (компоненты и ампулы взвешивались на аналитических весах

HR-A/HR-100AZ с точностью  $\pm 2 \cdot 10^{-4}$  г).

Таблица 3 – Химические составы эвтектического сплава PbBi, свинца, висмута, лития, сталей 12X18H10T и ЭК–173

№	Элемент	Содержание примесей, мас. %					
		Эвтектический сплав PbBi	Свинец	Висмут	Литий	Сталь 12X18H10T	*Сталь ЭК–173
1	Mg	$2 \cdot 10^{-6}$	–	$2 \cdot 10^{-5}$	0,02	–	–
2	Al	$6 \cdot 10^{-6}$	$10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	0,003	–	1,2
3	Si	$5 \cdot 10^{-5}$	–	$4 \cdot 10^{-5}$	–	0,46	0,07
4	S	$8 \cdot 10^{-5}$	–	$4 \cdot 10^{-6}$	–	0,02	0,006
5	Ca	$10^{-5}$	–	$8 \cdot 10^{-5}$	0,03	–	–
6	Mn	$< 10^{-6}$	$10^{-4}$	$< 10^{-6}$	0,001	1,07	1,67
7	Fe	$4 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	0,005	67	30,15
8	Ni	$10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	–	12,15	41,08
9	Cu	$8 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$10^{-6}$	–	0,3	–
10	Mo	$< 10^{-6}$	–	$< 10^{-5}$	–	–	5,21
11	Ag	$< 5 \cdot 10^{-6}$	$10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	–	–	–
12	Pb	44,7	99,9999	$1 \cdot 10^{-5}$	–	–	–
13	Bi	55,3	–	99,9999	–	–	–
14	Cr	$< 10^{-6}$	–	–	–	18,11	17,9
15	Ti	$< 10^{-6}$	–	$< 10^{-6}$	–	0,46	2,10
16	Nb	$< 10^{-6}$	–	$< 5 \cdot 10^{-6}$	–	–	0,41
17	Zn	–	$5 \cdot 10^{-6}$	$10^{-5}$	–	–	–
18	Sb	–	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	–	–	–
19	V	–	–	–	–	–	0,14
20	Cd	–	$10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	–	–	–
21	Hg	–	$10^{-5}$	$10^{-5}$	–	–	–
22	Tl	–	$10^{-5}$	–	–	–	–
23	C	–	–	–	–	0,12	0,05
24	Co	–	–	–	–	–	0,01
25	N	–	–	–	0,05	–	$6 \cdot 10^{-3}$
26	P	–	–	–	–	0,035	–
27	Li	–	–	–	$\geq 99,9$	–	–
28	Na	–	–	–	0,04	–	–
29	K	–	–	–	0,005	–	–
30	SiO <sub>2</sub>	–	–	–	0,01	–	–

\*По данным анализов элементного состава стали ЭК-173. [Sample #01, (Report # 9681.02) проведенных в лаборатории MS & GC Lab, г. Москва]

Перед заправкой прибор протравливают в стандартном хромовом растворе, затем многократно промывают горячей дистиллированной водой и высушивают в вакуумной сушильной печи.

Для проверки на герметичность и пригодность для длительных измерений прибор напаяют к сверхвысоковакуумному откачному посту и после достижения предельно возможного вакуума подвергают общей термовакuumной обработке в течение нескольких часов. Далее прибор отпаяют от откачного поста, и проводится двух-трехнедельное старение с контролем вакуума по встроенным в прибор манометрическим датчикам.

После окончательной проверки прибор уже с образцами напаяется к вакуумному откачному посту и по достижению предельного вакуума расплавляются металлы. Температура бункера и измерительной ячейки доводилась до 750 К и поддерживалась 6-8 часов. В течение этого времени расплавленный металл обезгаживался и освобождался от летучих примесей.

Изучение смачиваемости реакторных сталей 12X18H10T и ЭК-173 осуществлялось в вакууме  $10^{-4}$  Па и/или в атмосфере аргона спектральной чистоты (марка 6.0 ТУ 2114-005-53373468-2006).

Поверхности исследуемых стальных подложек обрабатывались до 12 класса чистоты. Финишная полировка подложек из сталей 12X18H10T и ЭК-173 размерами  $3 \times 4 \times 0,2$  и  $3 \times 4 \times 0,05$  см соответственно, осуществлялась пастой ГОИ (Государственный оптический институт, г. Санкт-Петербург) с последующим отжигом в вакууме.

## **Диаграммы состояния исследуемых систем**

### **Система Pb–Li**

Диаграмма состояния Pb–Li, представленная на рисунке 26, приведена по данным [119], в котором обобщены результаты работ, выполненных с использованием термического анализа и измерения удельного электросопротивления. Система характеризуется наличием пяти соединений:

$\text{Li}_4\text{Pb}$ ,  $\text{Li}_{10}\text{Pb}_3$ ,  $\text{Li}_3\text{Pb}$ ,  $\text{Li}_5\text{Pb}_2$  и  $\text{LiPb}$ , из которых  $\text{Li}_{10}\text{Pb}_3$  и  $\text{LiPb}$  образуются конгруэнтно при температурах 999 и 755 К соответственно.

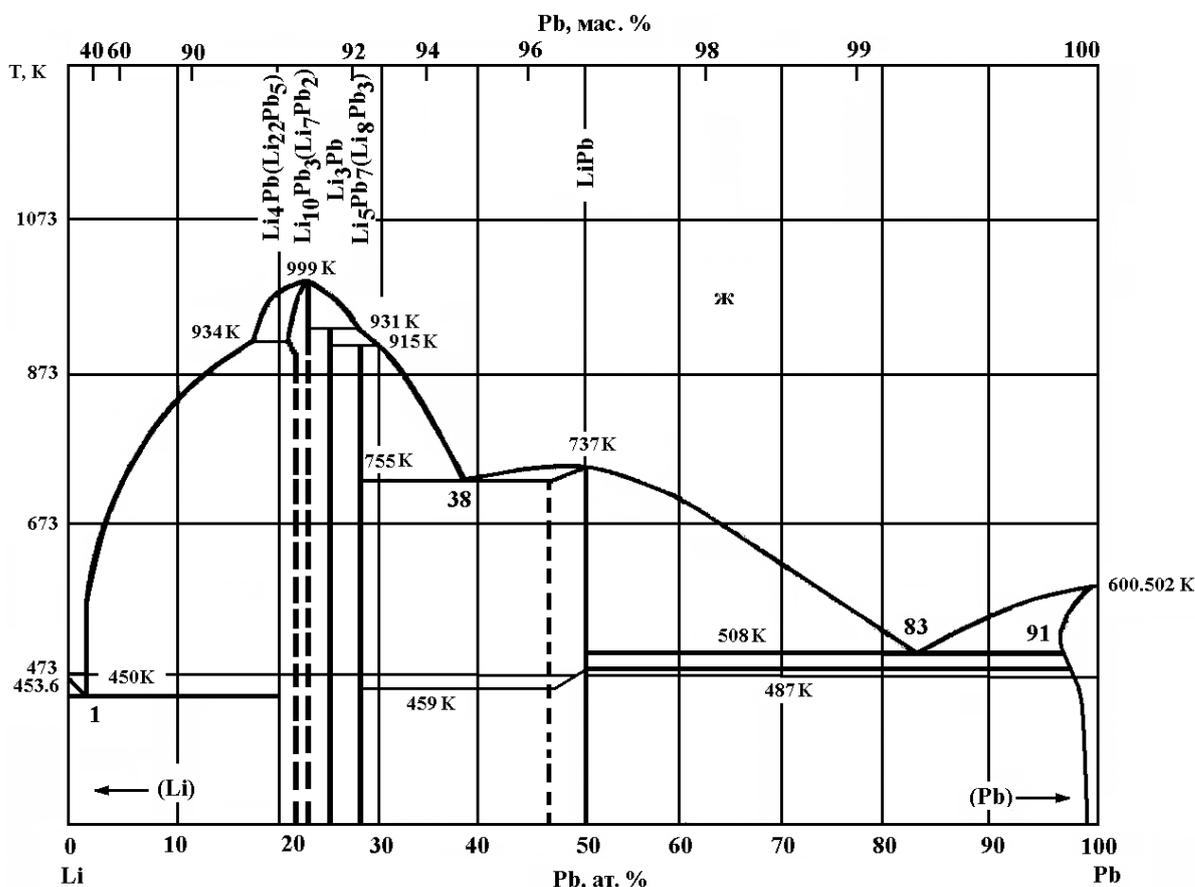


Рисунок 26 – Диаграмма состояния системы литий-свинец [119]

Соединение  $\text{LiPb}$  претерпевает полиморфное превращение в интервале температур 459–487 К. Предполагается, что соединения  $\text{Li}_{10}\text{Pb}_3$  и  $\text{LiPb}$  имеют заметные области гомогенности. Соединения  $\text{Li}_4\text{Pb}$ ,  $\text{Li}_3\text{Pb}$  и  $\text{Li}_5\text{Pb}_2$  образуются по перитектическим реакциям при температурах – 923, 931, 915 К и не имеют областей гомогенности. Указывается также, что соединению  $\text{Li}_{10}\text{Pb}_3$  может соответствовать формула  $\text{Li}_7\text{Pb}_2$  [119, 120] - высказано предположение о существовании в системе еще одной промежуточной фазы между  $\text{Li}_4\text{Pb}$  и  $\text{Li}_7\text{Pb}_2$ .

Рентгеноструктурным анализом в работах [121] были подтверждены составы соединений  $\text{Li}_7\text{Pb}_2$ ,  $\text{Li}_3\text{Pb}$  и  $\text{LiPb}$ . Соединениям  $\text{Li}_4\text{Pb}$  и  $\text{Li}_5\text{Pb}_2$  были приписаны формулы  $\text{Li}_{22}\text{Pb}_5$  и  $\text{Li}_8\text{Pb}_3$ . В системе наблюдаются три эвтектических взаимодействия при температурах 450, 737 и 508 К.

### Система Pb–Bi

Диаграмма состояния Pb–Bi построена на основании результатов дифференциального термического анализа (ДТА), микроструктурного, рентгеновского фазового и структурного анализов, измерения электросопротивления и термо-ЭДС [119, 120], рисунок 27.

Сплавы синтезировали путем расплавления в кварцевых или стеклянных ампулах в вакууме, затем расплав резко охлаждали в холодной воде с целью избежания ликвации. Для получения сплавов использовали Bi чистотой 99,95 мас. % и Pb чистотой 99,999 мас. %.

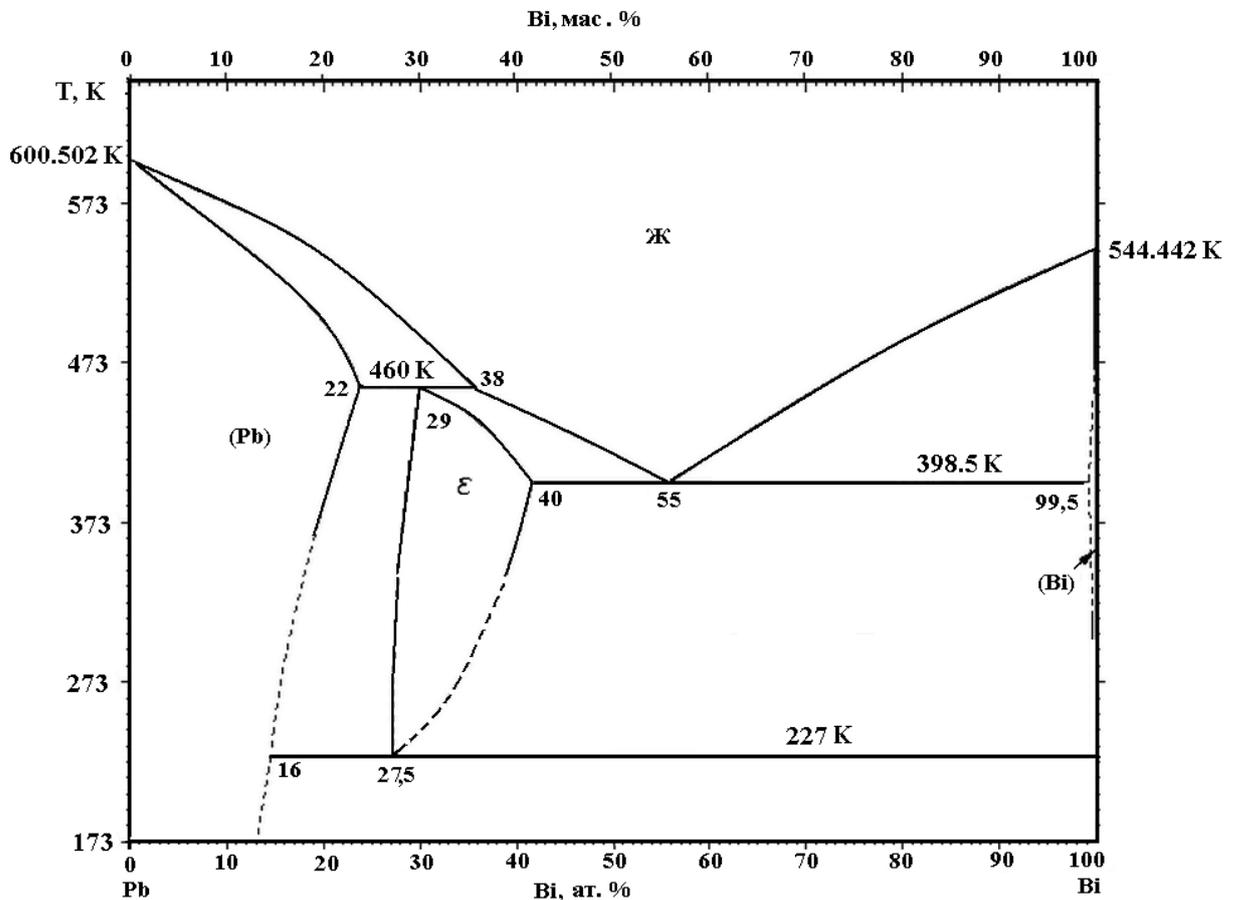


Рисунок 27 – Диаграмма состояния системы Pb–Bi [119]

Растворимость Bi в Pb зависит от температуры. Максимальное значение – 24 ат. % Bi при температуре перитектики 457 K и 15% при температуре 323 K. Фаза ε образуется по перитектической реакции  $Ж + Pb \leftrightarrow \epsilon$  при температуре 457 K и эвтектоидно распадается на (Bi) + (Pb) при температуре

227 К, рисунок 27. Между  $\epsilon$ -фазой и (Bi) кристаллизуется эвтектика при температуре 398 К и содержании – 56 ат. % Bi.

### Система Bi–Li

Представленная на рисунке 28 диаграмма состояния Li–Pb приведена по данным справочника [119] и характеризуется наличием в системе соединений  $\text{Li}_3\text{Bi}$  и  $\text{LiBi}$ .

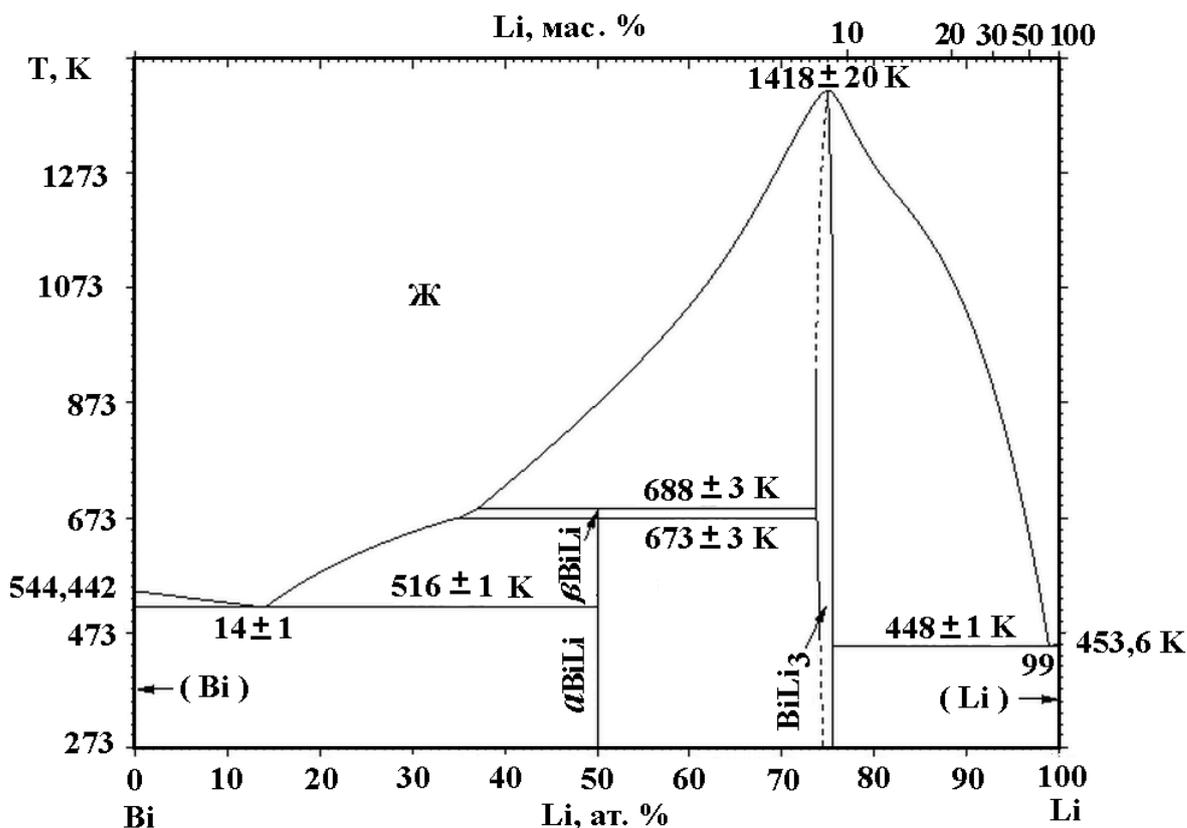


Рисунок 28 – Диаграмма состояния системы Bi–Li [119]

Соединение  $\text{Li}_3\text{Bi}$  плавится конгруэнтно при 1418 К, а соединение  $\text{LiBi}$  образуется при 688 К по перитектической реакции  $\text{Ж} + \text{Li}_3\text{Bi} \leftrightarrow \text{LiBi}$ . Оба соединения имеют очень узкий интервал гомогенности.

### Система Pb–Bi–Li

В настоящее время диаграмма состояния системы Pb–Bi–Li до конца еще не построена [1, 122, 123]: имеются лишь несколько фрагментарных сведений о

предполагаемых ликвидусных и солидусных линиях. В частности, в работе [122] на основе изучения взаимодействия компонентов методом электросопротивления, а также опираясь на ранее полученные в [1] данные, был построен фрагмент предполагаемой диаграммы состояния системы Pb–Bi–Li для области составов сплавов концентрационного треугольника, прилегающей к эвтектическому сплаву PbBi, рисунок 29.

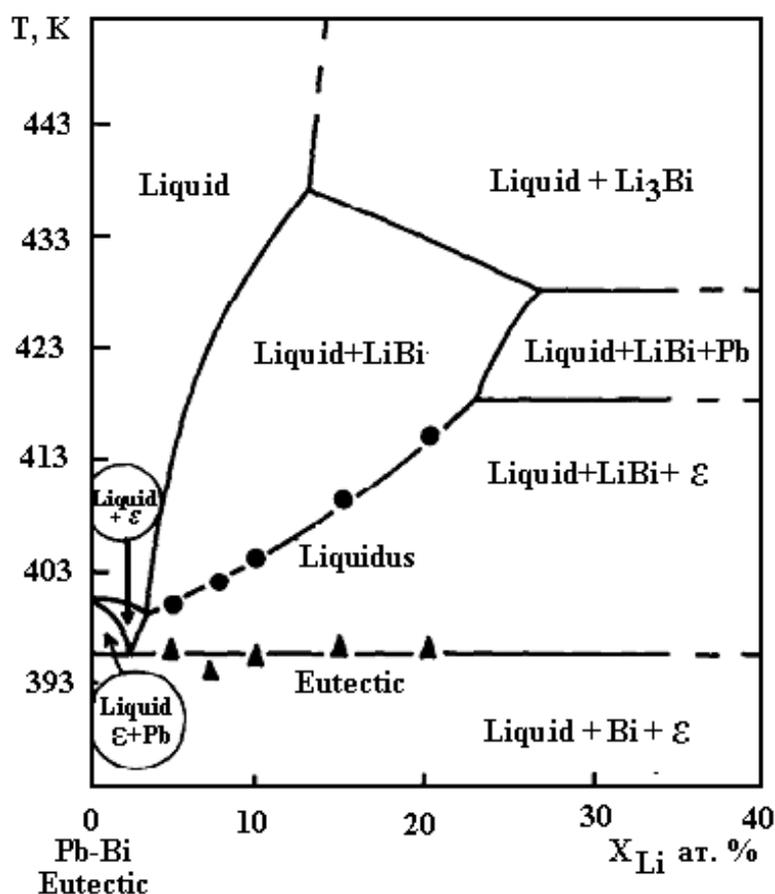


Рисунок 29 – Фрагмент предполагаемой фазовой диаграммы состояния тройной системы Pb–Bi–Li, прилегающей к эвтектическому сплаву PbBi [122]

Основываясь на модели псевдорегулярных растворов при условии малости добавок третьего компонента, в [123] были проведены расчеты влияния небольших добавок лития (до 1,5 мас. %) на температуру плавления эвтектического сплава Pb<sub>44,7</sub>Bi<sub>55,3</sub> в системе Pb–Bi–Li. Согласно полученным в [123] результатам, добавки до 20 ат. % Li к исходному эвтектическому сплаву Pb<sub>44,7</sub>Bi<sub>55,3</sub> должны привести к увеличению ликвидусной температуры на 20 К.

Действительно, сравнение результатов расчетов линий ликвидусов и солидусов, полученные авторами [123], с имеющимися в литературе несколькими экспериментальными точками [1] для сплавов тех же составов показали качественное согласие между ними.

Опираясь на вышеприведенные сведения о предполагаемой диаграмме состояния системы Pb–Bi–Li (рисунок 29), в настоящей работе решается задача экспериментального изучения температурных и концентрационных зависимостей ПН тройных сплавов лития на основе эвтектического расплава  $Pb_{44,7}Bi_{55,3}$  в широкой области составов с содержанием до 33,1 ат. % Li в интервале от ликвидусных температур до 700 К.

## ВЫВОДЫ ПО ВТОРОЙ ГЛАВЕ

1. Разработаны и созданы новые приборы, позволяющие осуществлять измерения теплофизических и поверхностных свойств расплавов щелочных металлов, в том числе с участием лития, в условиях высокого статического вакуума.

2. Разработано и внедрено в практику оригинальное программное обеспечение «SigmaDrop» для автоматизации физического эксперимента по измерению поверхностного натяжения жидкостей методом большой капли.

3. Рассмотрена методика приготовления исследуемых образцов и заправки приборов, а также особенности диаграмм состояния исследуемых систем, которые необходимо учесть при интерпретации результатов экспериментальных исследований.

**ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ТЕМПЕРАТУРНЫХ И  
КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ПОВЕРХНОСТНОГО  
НАТЯЖЕНИЯ ДВОЙНЫХ СПЛАВОВ СВИНЕЦ–ЛИТИЙ,  
ВИСМУТ–ЛИТИЙ И ТРОЙНЫХ СПЛАВОВ ЛИТИЯ НА ОСНОВЕ  
ЭВТЕКТИКИ СВИНЕЦ–ВИСМУТ**

**3.1 Температурные и концентрационные зависимости поверхностного  
натяжения двойных сплавов свинец–литий и висмут–литий**

Измерения поверхностного натяжения жидкого свинца проводились нами в температурном интервале  $T_{пл} - 710$  К методом большой капли [110, 111], с погрешностью 2%. Экспериментальные данные температурной зависимости ПН жидкого свинца – компонента-основы изученных сплавов лития (рисунок 30), обработанные методом наименьших квадратов, описываются

Таблица 4 – Рекомендуемые литературные данные о ПН чистого свинца

Автор (ы), год публикации	Температурная зависимость ПН, мН/м
Ниженко В., Флока Л., 1981, [52]	$\sigma(T) = 455 - 0,085(T - T_{пл})$
Keene V.J., 1993, [25].	$\sigma(T) = 471 - 0,156(T - T_{пл})$
Попель С.И., 1994, [21]	$\sigma(T) = 470 - 0,085(T - T_{пл})$
Ашхотов О.Г., 1997, [26]	$\sigma(T) = 536 - 0,20(T - T_{пл})$
Brandes E., Brook G., 1999, [124]	$\sigma(T) = 468 - 0,13(T - T_{пл})$
Alchagirov B.B, et al., 2001, [53]	$\sigma(T) = 470 - 0,08(T - T_{пл})$
Mills K., Su Y., 2006, [125]	$\sigma(T) = 457 - 0,11(T - T_{пл})$
Sobolev V., 2010, [126]	$\sigma(T) = 451 - 0,113(T - T_{пл})$
Данные настоящей работы	$\sigma(T) = 465,9 - 0,17(T - T_{пл})$

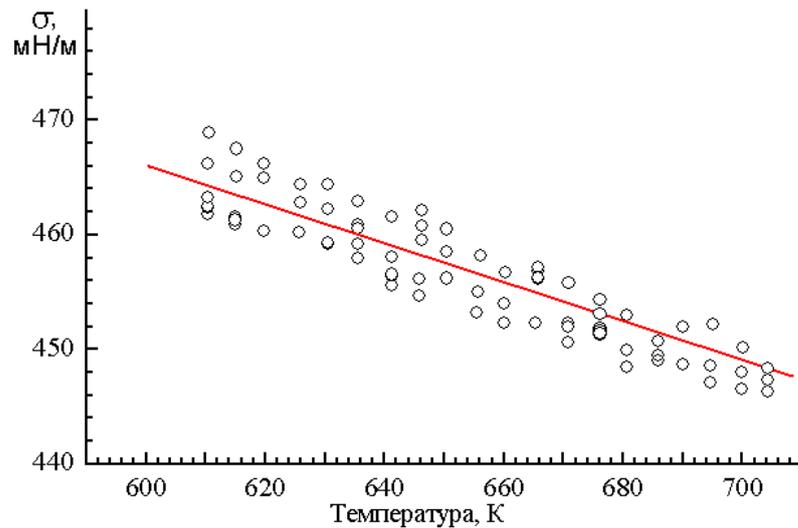


Рисунок 30 – Температурная зависимость поверхностного натяжения чистого свинца [136]

уравнением прямой  $\sigma(T) = 465,9 - 0,17 \cdot (T - T_{пл})$ . Сравнение полученной нами температурной зависимости ПН свинца с основными рекомендуемыми данными других авторов показывает удовлетворительное согласие с ними, таблица 4.

На рисунке 31 показано отклонение полученных нами данных  $\sigma_{эксп}$  жидкого свинца и висмута от рассчитанных по аппроксимирующему уравнению. Штриховыми линиями нанесены границы коридора средней квадратической погрешности рассчитанных значений ПН свинца и висмута.

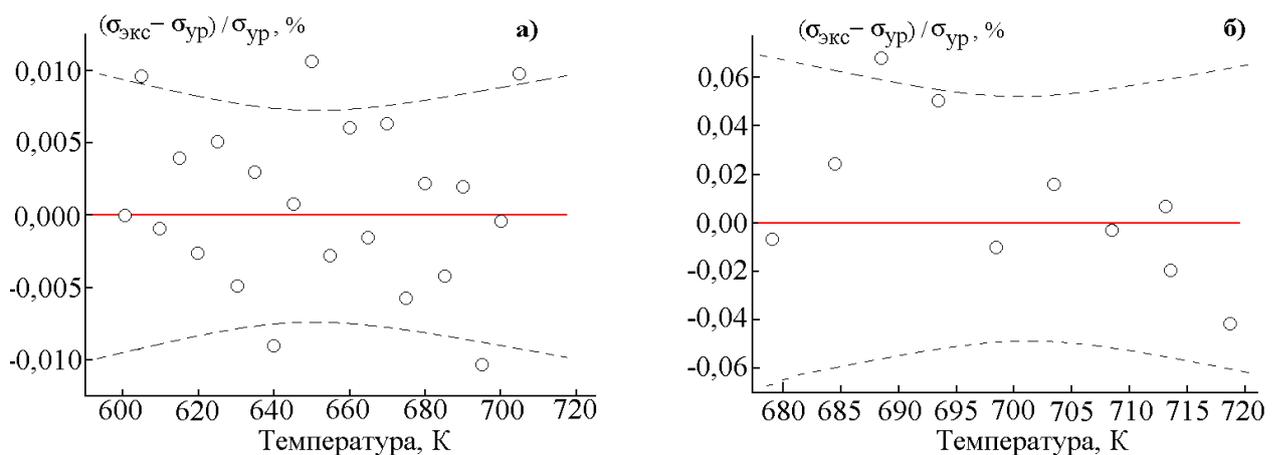


Рисунок 31 – Отклонение экспериментальных значений ПН от рассчитанных по аппроксимирующему уравнению  $\sigma(T) = \sigma_0 - d\sigma/dT(T - T_0)$ :

а) жидкого свинца; б) жидкого висмута

Значение ПН чистого лития, измеренное нами в работе вблизи температуры плавления, составило  $405,0 \pm 1,8$  мН/м [127, 128], что также находится в удовлетворительном согласии с рекомендуемыми литературными (таблица 5) и оригинальными экспериментальными данными [83].

Таблица 5 – Рекомендуемые значения ПН жидкого лития при температуре плавления

<b>Автор, лит. источ., год публ.</b>	Taylor J. 1955, [129]	Cook J. 1963, [130]	Шпильрайн Э. и др. 1970, [131]	Шебзухов А. и др. 1981, [132]	Ниженко В., Флока Л. 1981, [52]	Allen B. 1985, [133]
<b><math>\sigma_{пл}</math>, мН/м</b>	398	$411,8 \pm 2,4$	$398,3 \pm 3,2$	$394,6 \pm 3,6$	$401 \pm 0,17$	$398,3 \pm 0,9$
<b>Автор, лит. источ., год публ.</b>	Быстров П. и др. 1988, [134]	Алчагиров Б. [97], 1991	Keene В. [25], 1993	Попель С. [21], 1994	Тимрот Д. и др. [83], 2001	Данные настоящей работы [127]
<b><math>\sigma_{пл}</math>, мН/м</b>	406,9	$410 \pm 5$	$398,3 \pm 3,2$	$406 \pm 0,14$	$419 \pm 3$	$405,0 \pm 1,8$

Нами экспериментально определены температурные и концентрационные зависимости ПН 13 сплавов лития на основе свинца в области составов с содержанием до 20 ат. % лития в свинце и интервале температур от ликвидусных до 700 К [135, 136].

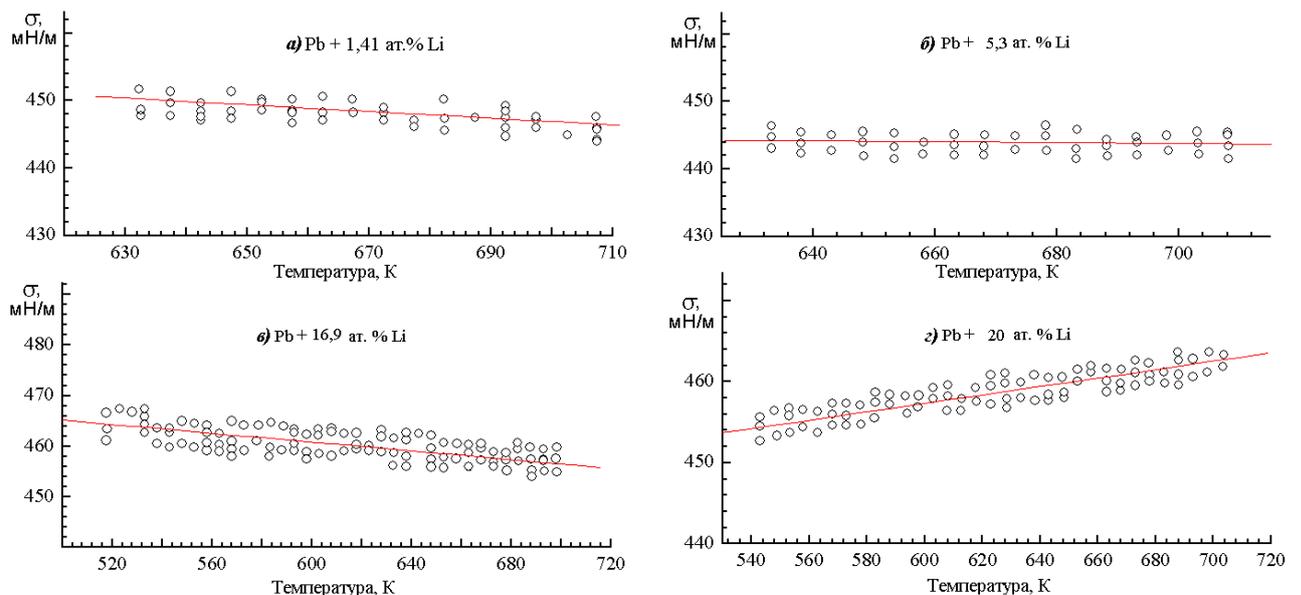


Рисунок 32 – Температурная зависимость поверхностного натяжения жидкого свинца с различным содержанием лития [135, 136]

Среднее квадратичное отклонение полученных экспериментальных данных от аппроксимирующих уравнений не превышает 2%, таблица 6. Политермы  $\sigma(T)$  сплавов лития на основе свинца описываются линейными уравнениями, имеющие для первых 11 сплавов отрицательные температурные коэффициенты ПН  $d\sigma/dT$  и лишь у двух сплавов с наибольшим содержанием лития  $d\sigma/dT > 0$ , наиболее характерные из которых показаны на рисунке 32.

Таблица 6 – Поверхностное натяжение свинца и сплавов свинец-литий

№	Составы сплавов, ат. %		Температурная зависимость $\sigma(T) = \sigma_0 - d\sigma/dT(T - T_0)$ , мН/м	Среднеквадратическая погрешность $\varepsilon$ , %
	Pb	Li		
1	100	0	$\sigma(T) = 465,9 - 0,17(T - T_{пл})$	0,02
2	98,59	1,41	$\sigma(T) = 451,0 - 0,05(T - 633)$	1,3
3	97,30	2,70	$\sigma(T) = 449,4 - 0,20(T - 628)$	1,5
4	96,39	3,61	$\sigma(T) = 446,5 - 0,08(T - 633)$	2,0
5	94,69	5,31	$\sigma(T) = 444,0 - 0,01(T - 633)$	1,4
6	92,80	7,20	$\sigma(T) = 442,9 - 0,09(T - 628)$	1,0
7	90,04	9,96	$\sigma(T) = 445,5 - 0,05(T - 633)$	0,9
8	87,47	12,53	$\sigma(T) = 448,8 - 0,08(T - 618)$	2,0
9	85,78	14,22	$\sigma(T) = 455,4 - 0,05(T - 553)$	0,9
10	84,37	15,63	$\sigma(T) = 459,0 - 0,07(T - 553)$	2,0
11	83,13	16,87	$\sigma(T) = 459,4 - 0,04(T - 518)$	2,0
12	81,92	18,08	$\sigma(T) = 460,3 - 0,01(T - 518)$	0,8
13	80,83	19,17	$\sigma(T) = 458,4 + 0,01(T - 513)$	1,0
14	80,0	20,0	$\sigma(T) = 454,4 + 0,05(T - 543)$	2,0

Концентрационные зависимости ПН сплавов лития со свинцом построены по изотермическим разрезам политерм ПН изученных сплавов, одна из которых (для температуры 633 К) показана на рисунке 33. Как видно на рисунке 33, первые добавки лития к свинцу понизили ПН жидкого свинца на 2–3%. Затем изотерма  $\sigma(x)$  начала возрастать. Полученный результат свидетельствует о том, что литий обладает очень малой поверхностной активностью в сплавах на основе свинца, что в принципе не противоречит основным критериям поверхностной

активности компонентов в бинарных жидкометаллических расплавах [21], согласно которым степень понижения ПН бинарных жидкометаллических расплавов зависит от разности ПН металла-добавки и растворителя.

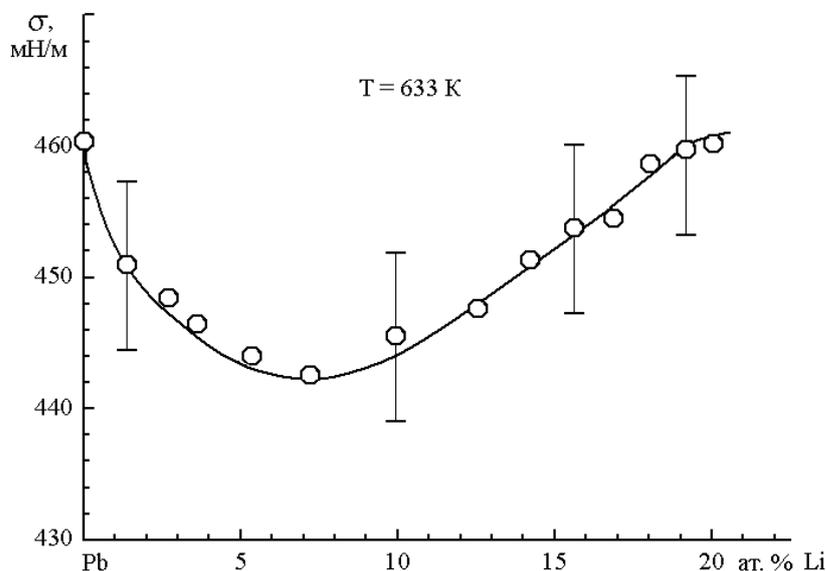


Рисунок 33 – Концентрационная зависимость поверхностного натяжения сплавов Pb–Li при 633 К [135, 136]

В нашем случае ПН свинца и лития равны при температурах плавления соответственно 466 и 405 мН/м, т.е. их различие составляет около 9%, чем и обусловлено малое влияние добавок лития на ПН расплава свинца. Имеющиеся в литературе сведения об экспериментальных и теоретических расчетах термодинамической активности лития [137-140] свидетельствуют также о малой термодинамической активности лития в сплавах системы Pb–Li, особенно в области составов сплавов лития на основе жидкого свинца (от 0 до 50 ат. % Li), в которых активность лития составляет лишь порядка  $10^{-5}$ – $10^{-3}$ , рисунок 34.

В связи с этим, на наш взгляд, вызывают некоторые сомнения надежность результатов единственной работы [51], в которой было изучено влияние малых добавок лития (0,03; 0,1; 0,3 ат. % Li) на ПН свинца. В [51] измерения ПН проводились методом большой капли в атмосфере гелия с погрешностью  $\sim 2\%$ , рисунок 13.

Как видно на рисунке 13, малые добавки лития существенно понижают ПН

свинца: первая же добавка 0,03 ат. % Li уменьшила ПН свинца на 20%. По нашему мнению, столь значительное уменьшение ПН свинца при малых добавках лития сразу же на 125 мН/м, действительно вызывает сомнение, так как согласно приведенным выше данным, термодинамическая активность лития в сплавах со свинцом в данной области составов слишком мала ( $10^{-5}$ – $10^{-4}$ ).

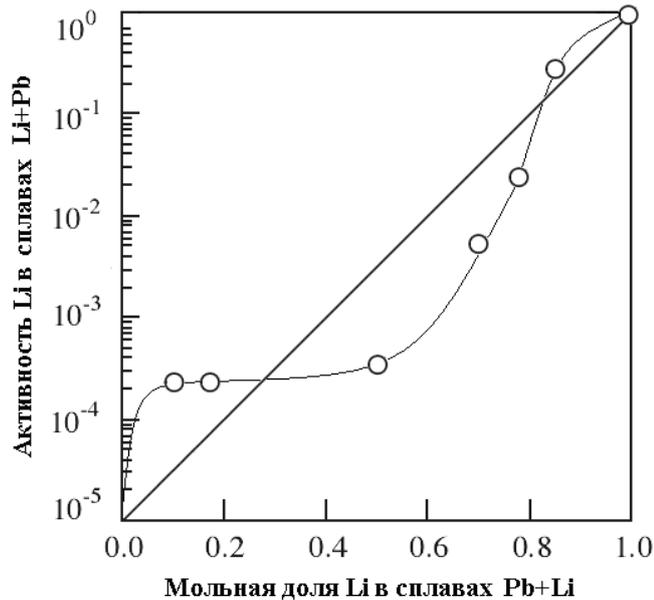


Рисунок 34 – Концентрационная зависимость термодинамической активности лития в сплавах системы свинец-литий при 800 К [138]

Как отмечено нами в [13], в работе [51] слишком мало времени отводилось на гомогенизацию сплавов, т.к. «температурные выдержки» каждого из сплавов перед измерениями ПН составляли лишь 10 минут, что недостаточно для полного завершения в неподвижной капле расплава возможных структурных перестроек.

Главной особенностью полученной нами изотермы ПН сплавов Pb–Li при 633 К является наличие неглубокого минимума в области составов с содержанием около 6 ат. % Li в сплавах со свинцом. Поскольку адсорбционно-десорбционные процессы на поверхности сплавов, обычно играющие большую роль в области малых добавок поверхностно-активного компонента, сведены к минимуму из-за малости термодинамической активности лития, то, на наш взгляд, на форму изотермы  $\sigma(x)$  решающее влияние оказывает наличие микрообластей или кластеров типа  $Li_4Pb$  и других структурных единиц в сплавах лития на основе

чистого свинца [141], о чем свидетельствуют результаты рентгенографических и вискозиметрических исследований расплавов системы Li–Pb околоэвтектического состава.

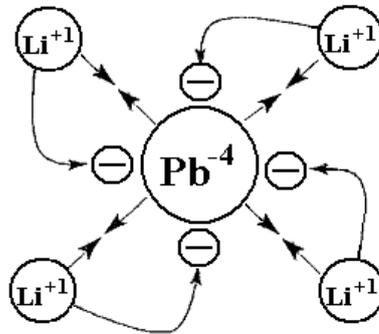


Рисунок 35 – Модель ионных комплексов в расплаве эвтектики  $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$  [141]

Согласно Прохоренко С.В. [141], после плавления околоэвтектических сплавов системы Pb–Li определяющую роль в структуре расплавов начинают играть ионно-ковалентные комплексы  $\text{Li}_4\text{Pb}$  и  $\text{LiPb}$ , (рисунок 35), коагулированные в кластеры размером 2–3 координационные сферы. С повышением температуры и состава сплавов протекают процессы одновременного размывания кластеров и диссоциации комплексов, при этом структура уплотняется за счёт проникновения в кластеры атомов чистых компонентов. Об этом, видимо, свидетельствуют полученные нами температурные зависимости ПН двух сплавов, близких по составу к эвтектическому, с содержанием в свинце соответственно 19,2 и 20 ат. % Li:  $\sigma(T) = 458,4 + 0,01 \cdot (T - 513)$  и  $\sigma(T) = 454,4 + 0,05 \cdot (T - 543)$ , отличающиеся от всех остальных политерм ПН изученных сплавов положительными знаками температурного коэффициента ПН  $d\sigma/dT$ .

Как видно на рисунке 33, изотерма ПН сплавов после «прохождения» минимума, по мере дальнейшего обогащения свинца литием и приближения к эвтектическому составу, обнаруживается тенденция к повышению ПН. Видимо, это можно объяснить следующим образом. В согласии с данными работы [141], при наличии в расплавах приэвтектических составов соединений типа  $\text{Li}_4\text{Pb}$  и

других структурных единиц лития на основе чистого свинца (рисунок 35), каждый из атомов свинца, присоединяя к себе и связывая по четыре атома лития, тем самым может привести к уменьшению концентрации атомов лития на поверхности расплавов.

Уменьшение же содержания хотя и слабого, но все же поверхностно-активного лития на поверхности расплавов, должно способствовать некоторому возрастанию ПН расплавов, что и наблюдается на опыте, рисунок 33.

Нами также экспериментально определены температурные и концентрационные зависимости ПН 11 сплавов системы Bi–Li в области составов с содержанием от 0 до 10,46 ат. % Li в висмуте в температурном интервале 650–730 К, которые были выше эвтектической [142], таблица 7.

Таблица 7 – Поверхностное натяжение сплавов висмут-литий

№	Составы сплавов, ат. %		Температурная зависимость $\sigma(T) = \sigma_0 - d\sigma/dT(T - T_0)$ , мН/м	Среднеквадратическая погрешность $\epsilon$ , %
	Bi	Li		
1	100	0	$\sigma(T) = 374,6 - 0,12(T - 683)$	0,13
2	99,51	0,49	$\sigma(T) = 371,9 - 0,13(T - 663)$	2,0
3	98,78	1,22	$\sigma(T) = 371,2 - 0,14(T - 663)$	1,2
4	97,90	2,10	$\sigma(T) = 367,8 - 0,04(T - 658)$	2,0
5	96,84	3,16	$\sigma(T) = 372,0 - 0,07(T - 653)$	2,0
6	95,67	4,33	$\sigma(T) = 373,0 - 0,01(T - 658)$	2,0
7	94,76	5,24	$\sigma(T) = 380,2 - 0,18(T - 658)$	1,7
8	93,85	6,15	$\sigma(T) = 377,4 - 0,07(T - 653)$	1,5
9	92,67	7,33	$\sigma(T) = 374,8 - 0,01(T - 673)$	0,7
10	91,33	8,67	$\sigma(T) = 378,1 - 0,09(T - 673)$	2,0
11	90,50	9,50	$\sigma(T) = 377,8 - 0,03(T - 653)$	2,0
12	89,54	10,46	$\sigma(T) = 384,4 - 0,13(T - 653)$	0,8

Полученные результаты измерений  $\sigma(T)$  висмута графически представлены на рисунке 36а. Из имеющихся в литературе экспериментальных данных о ПН жидкого висмута [21, 24, 52, 53, 125, 126, 143–150] за последние сто лет наиболее низкие значения ПН висмута были получены Бакрадзе Р.В. и Пинес Б.Я. (310 мН/м при 673 К, метод максимального давления в газовом пузырьке) [145], а самые высокие – Ашхотовым О.Г. и сотр. (474 мН/м при  $T = 544$  К, метод лежащей капли), [146].

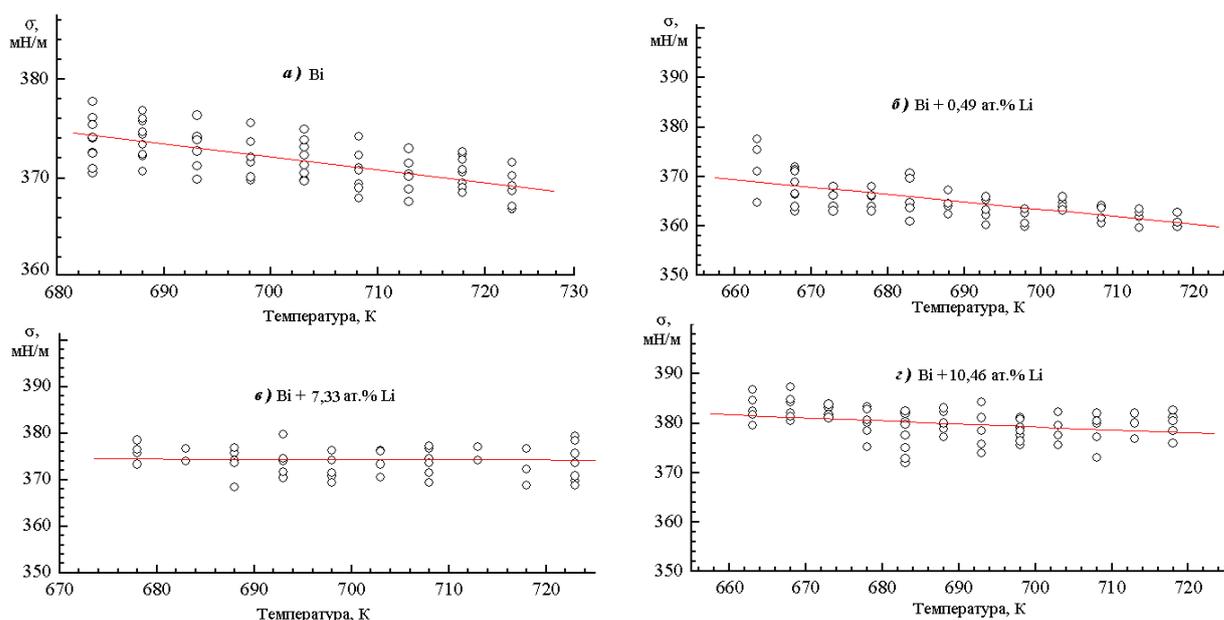


Рисунок 36 – Температурные зависимости ПН: а) чистого висмута марки Ви–0000; б) сплава Ви + 0,49 ат. %; в) сплава Ви + 7,33 ат. %; г) сплава Ви + 10,46 ат. % Li [142]

Следует отметить, что в [146] измерения ПН проводились в условиях сверхвысокого вакуума ( $10^{-8}$  Па) в рабочей камере Оже-спектрометра, а капля жидкого висмута располагалась на графитовой подложке. Полученные нами результаты измерения температурной зависимости ПН висмута удовлетворительно согласуются с рекомендуемыми литературными данными [21, 25, 52, 53, 125]. Отметим только, что температурный коэффициент ПН висмута  $d\sigma/dT = -0,12$  мН/м·К, по нашим данным, несколько превышает средне-статистические литературные данные, но находится в удовлетворительном согласии с рекомендуемым В. Keene [25]  $d\sigma/dT = -0,097$  мН/м·К, (результат

усреднения четырех из имеющихся в литературе наиболее высоких значений ПН висмута, полученных к 1993 году) и, особенно, со значением  $d\sigma/dT = -0,150$  мН/м·К, полученном в работе О. Ашхотова [146].

В работе [144] на основе статистической термодинамики рассчитана температурная зависимость ПН висмута, которая описывается уравнением:  $\sigma(T) = 388 - 0,274 \cdot (T - T_{пл})$ , но полученное авторами [144] значение  $d\sigma/dT = -0,274$  мН/м·К превышает данные эксперимента в два раза.

На рисунках 36б, 36в, и 36г графически показаны несколько характерных (из 11 изученных) температурных зависимостей  $\sigma(T)$  сплавов лития на основе висмута. Из них следует, что температурные коэффициенты ПН всех сплавов оказались отрицательными.

На концентрационной зависимости ПН  $\sigma(x)$  сплавов системы Vi–Li, построенная по данным изотермического ( $T = 683$  К) разреза политерм ПН висмута и его сплавов (рисунок 37) в области составов сплавов с небольшими добавками лития (до 4–5 ат. % Li) к висмуту, на изотерме ПН отмечается пологий минимум, максимальная глубина которого достигает 7–8 мН/м при погрешности измерений ПН в 2%.

Это означает, что литий проявляет небольшую активность, хотя ПН Li, на 7–8% превышающее ПН висмута, в согласии с критериями поверхностной

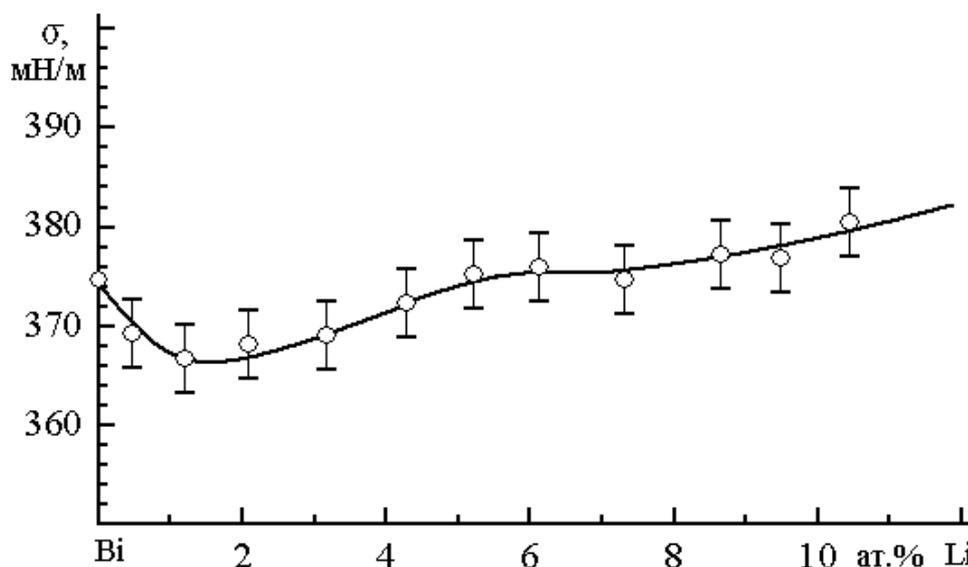


Рисунок 37 – Концентрационная зависимость ПН сплавов Vi–Li при 683 К [142]

активности компонентов в бинарных сплавах [21, 148], должны были привести к некоторому повышению ПН сплавов. Подобное проявление поверхностной активности компонентами в концентрационной области малых добавок, являющихся по определению инактивными компонентами, неоднократно отмечалось в литературе.

В частности, в [13, 14, 151] приведены примеры того, что для обеих важнейших энергетических характеристик поверхностей металлов и сплавов – поверхностной энергии и РВЭ, тесно взаимосвязанных между собой [152, 153], для ряда бинарных металлических систем Sn–Pb, In–Sn, Tl–K, Pb–Na и др. [54, 154-156] на изотермах ПН и РВЭ в области взаимных сплавов наблюдаются особенности в виде минимумов или максимумов, причина появления которых является предметом обсуждения в литературе [157].

К сожалению, в настоящее время отсутствует удовлетворительное объяснение экспериментально обнаруживаемым эффектам поверхностной активности или инактивности компонентов, противоречащие критериям поверхностной активности в отдельных бинарных металлических системах, особенно с участием щелочных металлов [13, 14, 151]. К тому же измерения концентрационных зависимостей ПН и РВЭ двойных систем, в которых наблюдаются отмеченные эффекты поверхностной активности инактивных компонентов, проведены недостаточно детально и требуют дополнительных исследований в областях составов сплавов с малыми содержаниями компонентов друг в друге.

С другой стороны, по мере дальнейшего увеличения содержания лития в сплавах с висмутом (свыше 3–4 ат. % и до 10–11 ат. % Li) изотерма ПН  $\sigma(x)$  повышается до 380 мН/м. Это повышение  $\sigma(x)$  можно объяснить тем, что при температурах плавления ПН лития (400–410 мН/м) и висмута (375 мН/м) мало различаются (всего на 25–30 мН/м). Поэтому, как отмечено выше, литий по отношению к висмуту должен выступать как слабый поверхностно-инактивный компонент, добавки которого к висмуту, согласно тем же критериям поверхностной активности [21, 148], в целом должны привести к небольшому

повышению ПН сплавов, что и наблюдается в наших опытах.

К сожалению, в доступной нам литературе не удалось найти сведений об активности лития в сплавах системы Bi–Li [158], которые могли бы прояснить характер возможных процессов, происходящих в исследуемых сплавах при варьировании их температур и составов. Например, не следует забывать о возможной седиментации в исследуемых сплавах Bi–Li, поскольку плотности компонентов различаются в 20 раз, а также о вероятности влияния на ПН наличия соединений типа  $\text{Li}_3\text{Bi}$  и  $\text{LiBi}$  (рисунок 28) и структурных превращений в системе [159].

### **3.2 Температурные и концентрационные зависимости поверхностного натяжения тройных сплавов лития на основе эвтектики свинец-висмут**

Нами измерены температурные и концентрационные зависимости ПН 13 сплавов лития на основе эвтектического расплава  $\text{Pb}_{44,7}\text{Bi}_{55,3}$  в области составов с содержанием до 33,1 ат. % Li в интервале от ликвидусных температур до 700 К [160-162], таблица 8. Доверительная погрешность проведенных экспериментов составила около 2%.

Опытные данные о ПН свинец–висмутовой эвтектики, полученные в данной работе, представлены на рисунке 38. На нем видно, что температурная зависимость ПН эвтектического расплава представляет собой прямую линию с отрицательным угловым коэффициентом, т.е. температурный коэффициент ПН  $d\sigma/dT$  равен  $-0,07$  мН/м·К. Отметим, что политерма ПН эвтектического расплава  $\text{PbBi}$  в пределах погрешности эксперимента (около 2%) совпала с полученными ранее в [163, 164] данными  $\sigma(T)$ .

Таблица 8 – Температурная и концентрационная зависимости поверхностного натяжения тройных сплавов Pb–Bi–Li

№	Составы сплавов, ат. %			Температурная зависимость $\sigma(T) = \sigma_{пл} - d\sigma/dT(T - T_{пл})$ , мН/м	Среднеквадратическая погрешность $\varepsilon$ , %
	Pb	Bi	Li		
1	44,71	55,29	0	$\sigma(T) = 414,0 - 0,08(T - 400)$	0,2
2	44,33	54,83	0,84	$\sigma(T) = 410,0 - 0,30(T - 400) + 2,59 \cdot 10^{-4}(T - 400)^2$	1,7
3	43,63	54,03	2,34	$\sigma(T) = 399,0 - 0,05(T - 400)$	0,3
4	42,18	52,46	5,36	$\sigma(T) = 397,0 - 0,02(T - 400)$	0,03
5	40,61	50,23	9,16	$\sigma(T) = 396,2 - 0,02(T - 400)$	0,1
6	39,10	48,36	12,54	$\sigma(T) = 396,0 - 0,02(T - 400)$	0,2
7	37,77	46,70	15,53	$\sigma(T) = 394,1 - 0,02(T - 400)$	0,2
8	35,44	43,81	20,75	$\sigma(T) = 393,7 - 0,01(T - 433)$	2,0
9	34,79	42,99	22,22	$\sigma(T) = 394,0 - 0,004(T - 433)$	1,8
10	33,85	41,84	24,31	$\sigma(T) = 392,0 - 0,003(T - 433)$	2,0
11	32,92	40,68	26,40	$\sigma(T) = 391,0 - 0,003(T - 433)$	2,0
12	32,03	39,60	28,37	$\sigma(T) = 388,4 - 0,002(T - 433)$	1,3
13	30,99	38,31	30,70	$\sigma(T) = 388,6 - 0,01(T - 433)$	1,9
14	29,93	37,00	33,07	$\sigma(T) = 389,3 - 0,02(T - 433)$	1,8

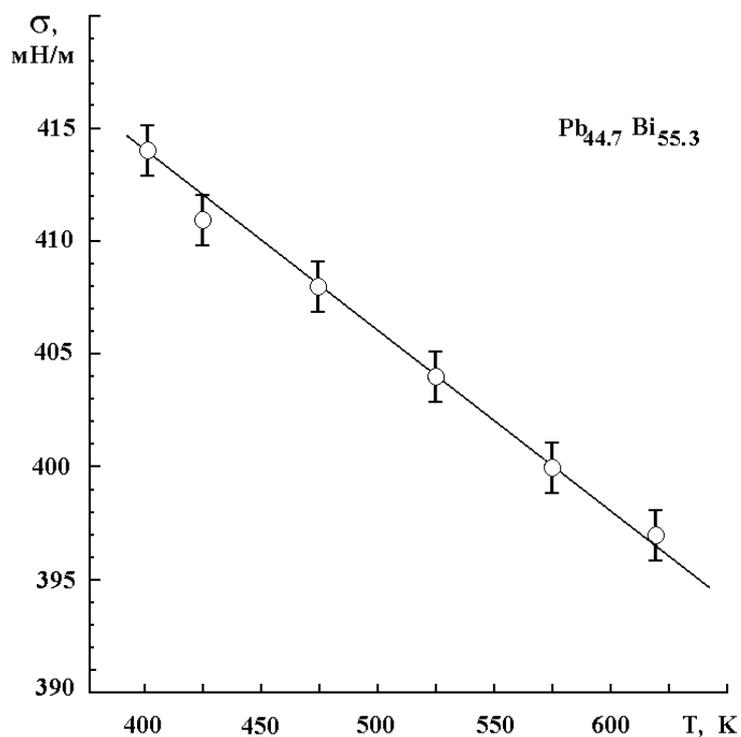


Рисунок 38 – Температурная зависимость поверхностного натяжения эвтектического расплава PbBi [160]

На рисунке 39 показана одна из типичных температурных зависимостей ПН  $\sigma(T)$  эвтектического расплава PbBi с содержанием 0,84 ат. % Li, который, как и последующие три околоэвтектических сплава с 2,34, 5,36 и 9,16 ат. % Li, находятся в однофазно–жидком гомогенном состоянии в широкой области температур по сравнению со всеми остальными. Политермы  $\sigma(T)$  данных сплавов принципиально отличаются от линейного хода  $\sigma(T)$  исходного эвтектического расплава PbBi.

Различие политерм ПН обусловлено, по-нашему мнению, адсорбционно-десорбционными процессами на поверхности сплава  $Pb_{44,33}Bi_{54,83}Li_{0,84}$ , которые, как правило, наиболее интенсивно протекают именно в области составов с малым содержанием поверхностно–активных компонентов (в данном случае лития) в сплавах.

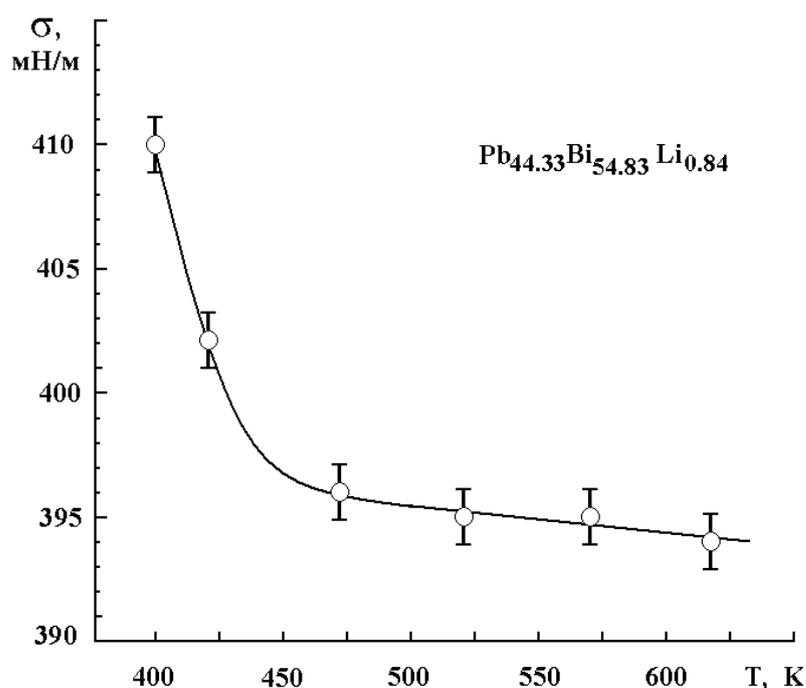


Рисунок 39 – Температурная зависимость поверхностного натяжения эвтектического расплава PbBi с содержанием 0,84 ат. % Li [160]

В результате атомы лития вытесняются из объема раствора и, адсорбируясь на его поверхности, уменьшают величину ПН. Таким образом, для первой группы сплавов с содержанием от 0 до 12 ат. % Li в исходном эвтектическом сплаве получены аналогичные зависимости  $\sigma(T)$ .

Однако дальнейшее обогащение литием жидкой эвтектики  $Pb_{44,7}Bi_{55,3}$  приводит к существенному изменению характера температурной зависимости ПН сплавов: политермы  $\sigma(T)$  становятся линейными, температурные коэффициенты ПН  $d\sigma/dT$  по абсолютной величине уменьшаются на порядок и составляют сотые доли мН/м·К, а «разброс» экспериментальных точек увеличивается, (рисунок 40). На наш взгляд, наблюдаемые особенности ПН и его температурного коэффициента второй группы сплавов (с содержанием от 12 до 33 ат. % Li в исходном эвтектическом сплаве  $Pb_{44,7}Bi_{55,3}$ ), в отличие от сплавов первой группы, обладающих более широкой областью однофазного жидкого состояния, могут быть обусловлены тем, что каждый из сплавов в интервале температур от ликвидусных до 700 К при измерениях ПН проходит последовательно через ограниченные определенными температурными и концентрационными интервалами отдельные фазовые области.

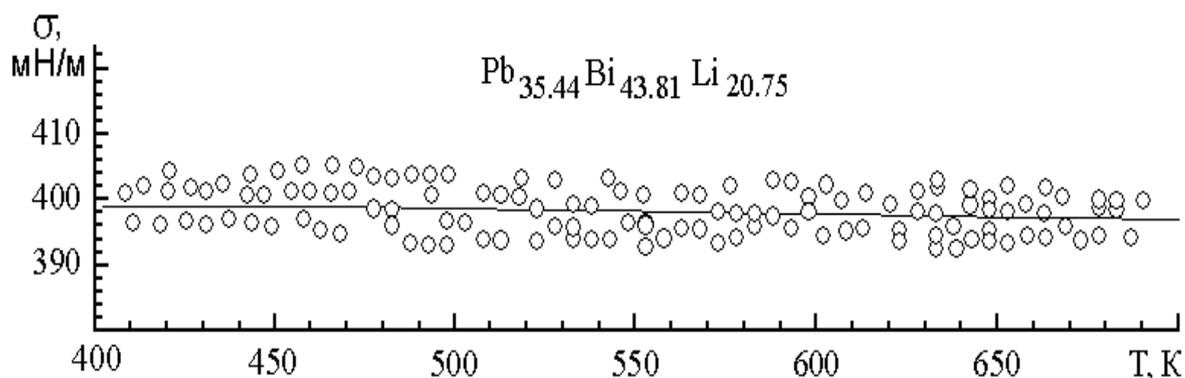


Рисунок 40 – Температурная зависимость ПН эвтектического расплава  $PbBi$  с содержанием 20,75 ат. % лития [161, 162]

Они различаются составами присутствующих в них кластеров типа  $Li_nBi_m$  и/или  $\epsilon$  – фаз. В частности, в согласии с диаграммой состояния системы (рисунок 29), фазовый состав одного из изученных нами сплавов  $Pb_{32,03}Bi_{39,60}Li_{28,37}$  при понижении температуры от 700 К изменяется в следующей последовательности: «жидкость +  $Li_3Bi$ » – в интервале 700–428 К, «жидкость +  $LiBi$  +  $Pb$ » – в интервале 428–418 К, «жидкость +  $LiBi$  +  $\epsilon$ » – в интервале 418–396 К и « $LiBi$  +  $Bi$  +  $\epsilon$ » – в интервале от 396 К и ниже.

Концентрационные зависимости ПН сплавов лития на основе эвтектического расплава PbBi были построены по изотермическим разрезам политерм ПН изученных сплавов, одна из которых (для температуры 400 К) показана на рисунке 41.

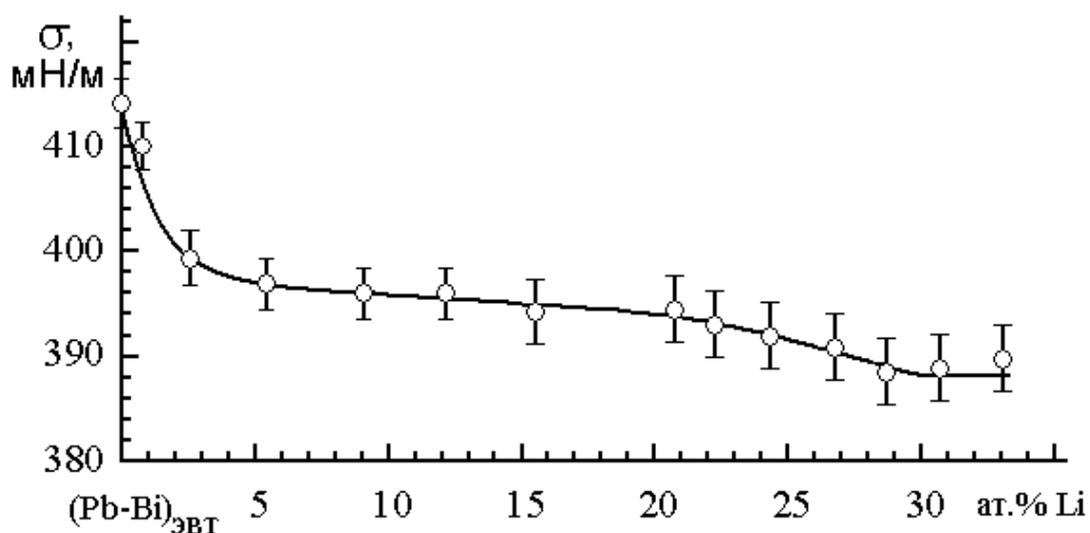


Рисунок 41 – Концентрационная зависимость ПН сплавов лития на основе эвтектического расплава PbBi при 400 К [160]

Как видно на рисунке 41, первые несколько добавок лития к эвтектическому расплаву PbBi (от 0,84 до 5 ат. % Li) привели к понижению ПН на 3,5%, тогда как последующие добавки лития не сказались на характере концентрационной зависимости сплавов. Полученный результат свидетельствует о том, что литий обладает невысокой поверхностной активностью в эвтектическом сплаве PbBi. Это согласуется с основными критериями поверхностной активности компонентов в бинарных жидкометаллических расплавах [21], согласно одному из которых степень понижения ПН бинарного жидкометаллического расплава зависит от разности ПН металла–добавки и растворителя. В нашем случае ПН эвтектического расплава PbBi (при допущении, что он рассматривается как отдельный компонент) и чистого лития соответственно равны 414 и 405 мН/м [25, 127, 163, 164], что и обуславливает малое влияние добавок лития на ПН эвтектического расплава PbBi.

По мере повышения температуры и содержания лития в тройных сплавах в области составов 20–28 ат. % Li наблюдается тенденция к повышению ПН, вплоть до появления слабо выраженного пологого максимума на изотермах  $\sigma(x)$  ПН, что, по-видимому, объясняется особенностями строения тройных сплавов в соответствии с фазовой диаграммой состояния системы Pb–Bi–Li, рисунок 29.

### **3.3 Расчеты состава поверхностных слоев, адсорбции лития и его предельной поверхностной активности в бинарных сплавах свинец-литий, висмут-литий и тройном сплаве системы свинец-висмут-литий**

По экспериментальным данным ПН для всех изученных систем проведены расчеты адсорбции лития [136, 142, 160]  $\Gamma_{Li}^{(N)}$  в «N» – варианте по соотношению

Гуггенгейма-Адама  $\Gamma_{Li}^{(N)} = -\frac{x_2(1-x_2)}{RT} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial x_2} \right)_T$  по методике [165], в которой

$x_2$  – атомные доли второго компонента (лития) при условии нормировки  $x_1 + x_2 = 1$ ,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура в К.

Изотерма адсорбции лития в системе Pb–Li свидетельствует, что литий в области его небольшого содержания в расплаве свинца проявляет малую поверхностную активность, максимальное значение которой достигается в области составов с содержанием около 1,5 ат. % Li, рисунок 42.

В концентрационной области околовзвтектических составов на изотерме адсорбции отмечается также особенность в виде минимума. Его появление связано, по нашему мнению, с отмеченными выше особенностями и сложностью строения сплавов системы Pb–Li.

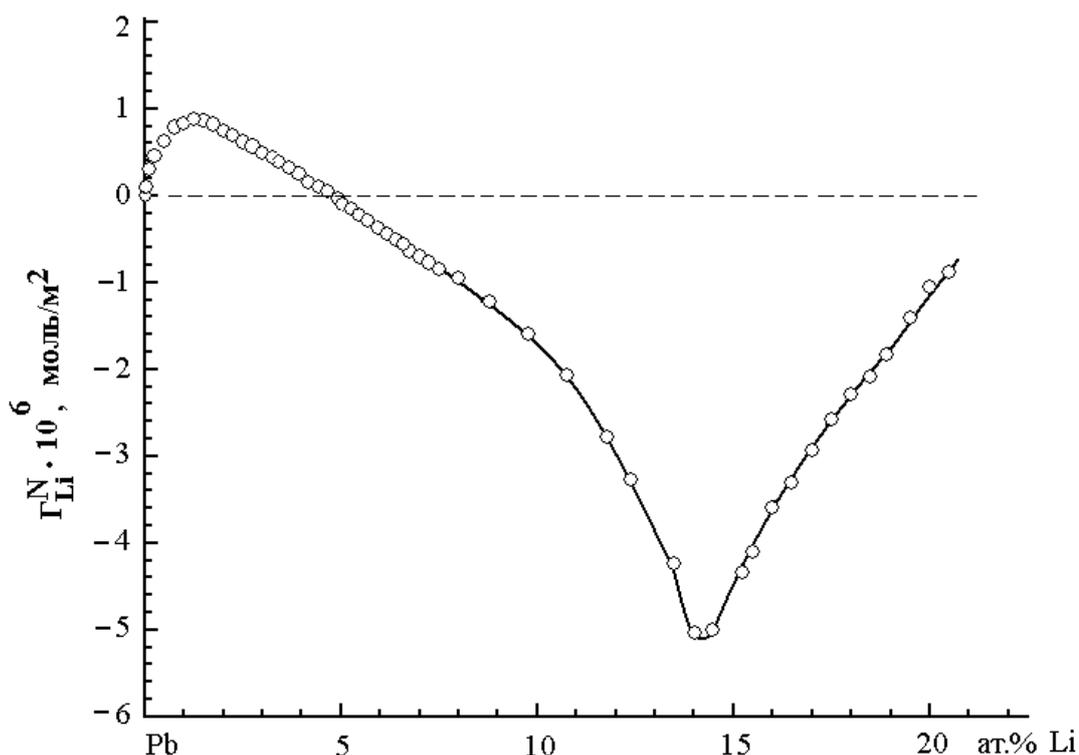


Рисунок 42 – Адсорбция лития в системе Pb–Li при температуре 633 К [136]

Следует также иметь в виду, что в эвтектическом сплаве  $Li_{17}Pb_{83}$ , содержащем компоненты со значительно отличающимися плотностями, возможно возникновение концентрационных флуктуаций, приводящих к флуктуации плотности и развитию гравитационной ликвации [141, 166], способное существенно модифицировать свойства эвтектики, в том числе и его поверхностных свойств.

Нами также проведена оценка предельной поверхностной активности  $a_{Li} = \left( \lim_{x_{Li} \rightarrow 0} \frac{\Delta\sigma}{\Delta x} \right)_T$  лития в сплавах со свинцом при температуре 633 К. Она составила около 10 Н/м·ат. доли, что свидетельствует о невысокой активности лития в изученных сплавах и согласуется с результатами расчетно-теоретических и экспериментальных исследований термодинамической активности лития в сплавах с Pb [137–140].

Оценка термодинамических характеристик поверхностных слоев сплавов Pb–Li производилась исходя из термодинамической теории устойчивости поверхностных слоев металлических сплавов в отношении их толщины по

А.И. Русанову [165], согласно которым вдали от критического состояния вещества должно соблюдаться условие  $dx_{Li}^{\omega} / dx_{Li}^V \geq 0$ . Неравенство означает, что составы поверхностного слоя  $x^{\omega}$  и объемной фазы  $x^V$  расплавов должны изменяться симбатно или оставаться постоянными.

Расчеты составов поверхностного слоя и молярных площадей для Pb–Li проводились по формулам

$$x_2^{\omega} = \frac{x_2 + \omega_{01}x_1\Gamma_2^{(1)}}{1 - (\omega_{02} - \omega_{01})x_1\Gamma_2^{(1)}} \quad (1)$$

и

$$\omega_{0i} = \frac{(V_{0i}^{\omega})^{2/3} N_A^{1/3}}{n}, \quad (2)$$

где  $\Gamma_2^{(1)}$  – относительная адсорбция второго, поверхностно-активного компонента,  $\omega_{0i}$  – молярная площадь чистого  $i$ -го компонента,  $V_{0i}$  – молярный объем чистого  $i$ -го компонента,  $N_A$  – число Авогадро,  $n$  – число монослоев в поверхностном слое расплава.

Результаты проведенных расчетов ряда характеристик поверхностного слоя расплавов Pb–Li, показаны на рисунке 43. Из него видно, что поверхностный слой в области околэвтектических сплавов состоит из двух монослоев лития.

По полученным экспериментальным данным изотермы ПН  $\sigma(x)$  сплавов лития с висмутом (см. рисунок 36) также рассчитана адсорбция лития. Как видно на рисунке 44, адсорбция лития в области его небольшого содержания (до 2 ат. % Li) в жидком висмуте мала по величине, а ее максимальное значение достигается в области составов с содержанием около 0,8 ат. % Li. По мере дальнейшего роста содержания лития в висмуте, вблизи составов 4 ат. % Li в Bi, на изотерме адсорбции обнаруживается минимум. Его появление связано, видимо, с отмеченными выше особенностями и сложностью строения расплавов системы Bi–Li.

Проведена также оценка предельной поверхностной активности лития в сплавах с висмутом при температуре 683 К, которая составила около 1,4 Н/м·ат. доли.

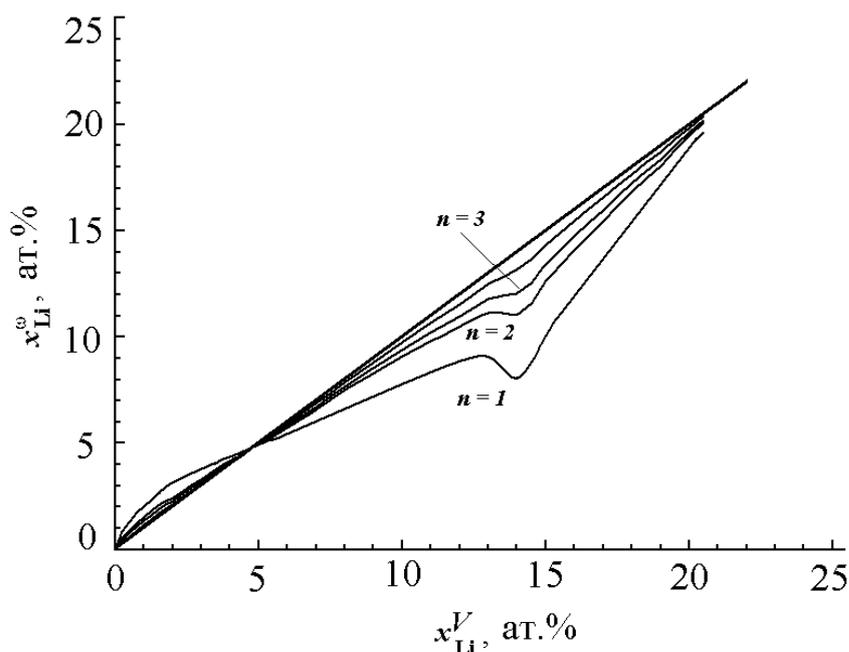


Рисунок 43 – Концентрации лития в поверхностном слое  $x^{\omega}$  и в объеме  $x^V$  жидких сплавов системы Pb–Li при  $T = 633$  К [136]

По концентрационной зависимости  $\sigma(x)$  системы Pb–Bi–Li, построенной для  $T = 400$  К, рассчитана адсорбция Li, изотерма которой показана на рисунке 41. Следует отметить, что при расчетах адсорбции лития в сплавах на основе эвтектики PbBi в тройных сплавах Pb–Bi–Li нами допускается упрощение, принимая эвтектический расплав  $Pb_{44,7}Bi_{55,3}$  как отдельный («первый») компонент в квазибинарных сплавах с литием, т.е. полагая, что  $x_{Pb_{44,7}Bi_{55,3}} + x_{Li} = 1$ .

На рисунке 45 видно, что литий в области его небольшого содержания в эвтектическом расплаве PbBi проявляет поверхностную активность, максимальное значение которой достигается в области составов с содержанием около 0,5 ат. % Li. В концентрационной области составов сплавов с содержанием около 20–28 ат. % Li на изотерме адсорбции отмечается вторая особенность в виде небольшого минимума, что отражает наличие пологого максимума на экспериментально полученной изотерме  $\sigma(x)$  ПН сплавов  $Pb_{44,7}Bi_{55,3}$ –Li.

Его появление связано с особенностями строения жидких сплавов с содержанием 20–28 ат. % Li, в которых, согласно диаграмме состояния системы Pb–Bi–Li (рисунок 29), в интервале температур 700–428 К присутствуют соединения типа  $Li_3Bi$ . Это означает, что каждый из атомов висмута,

присоединяя к себе и связывая по три атома лития, тем самым приводит к уменьшению концентрации атомов лития на поверхности расплавов.

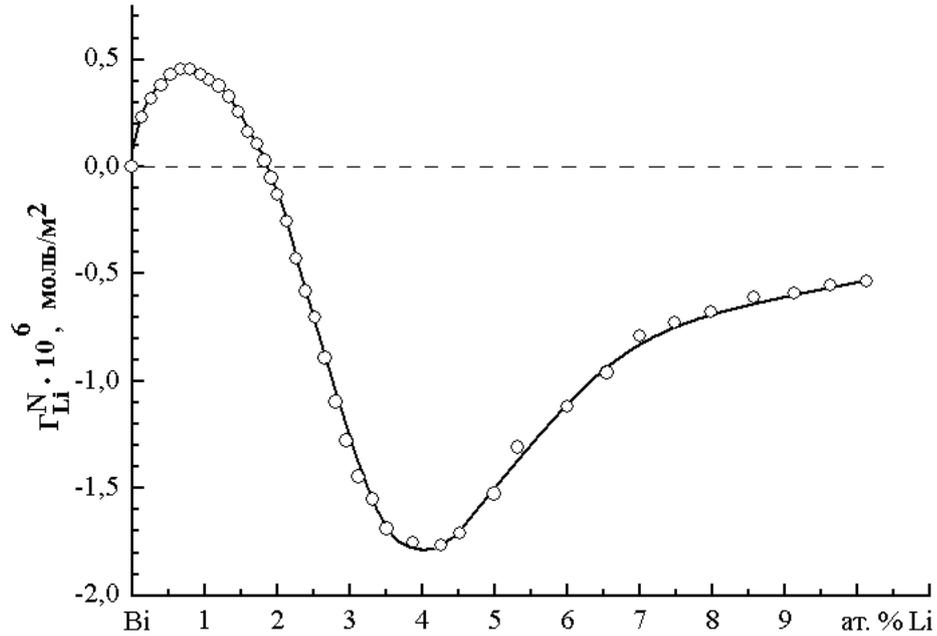


Рисунок 44 – Адсорбция лития в сплавах на основе висмута при  $T = 683 \text{ K}$  [142]

Уменьшение же содержания лития на поверхности расплава, как и должно быть, приводит к некоторому возрастанию ПН расплавов, что и наблюдается на опыте, рисунок 41.

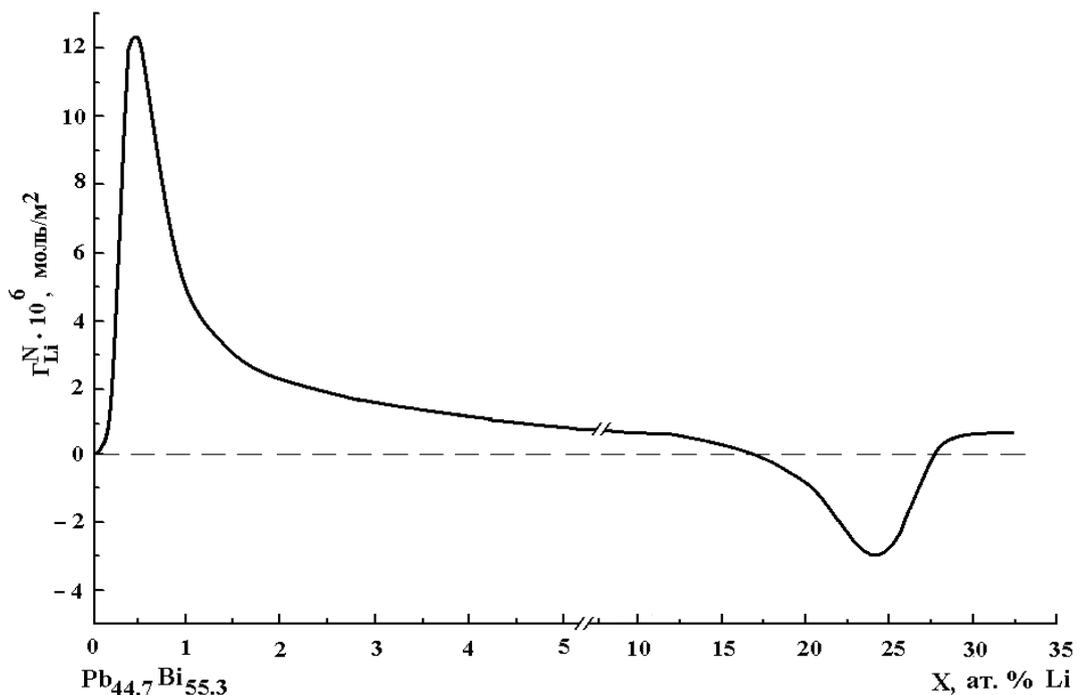


Рисунок 45– Адсорбция лития в системе Pb–Bi–Li при температуре  $400 \text{ K}$  [161]

В связи с отсутствием в литературе необходимых структурно-термодинамических, электронно-спектроскопических и других сведений о сплавах системы  $\text{Pb}_{44,7}\text{Bi}_{55,3}\text{-Li}$ , рассмотрим две работы [42, 167], в которых изучена аналогичная по характеру концентрационная зависимость РВЭ системы  $\text{Sn-Na}$ , [167] (рисунок 46), поскольку между ПН и РВЭ – важнейшими энергетическими характеристиками поверхности вещества в конденсированном состоянии, установлена хорошо подтверждаемая экспериментально и теоретически тесная связь [152, 153, 168].

Действительно, как и в полученной нами изотерме ПН сплавов  $\text{Pb}_{44,7}\text{Bi}_{55,3}\text{-Li}$ , вначале на поверхности сплавов  $\text{Sn-Na}$  также преобладает Na: при концентрации Sn + 5 ат. % Na в объеме сплава, содержание Na на поверхности в пять раз больше, чем в глубине сплава (рисунок 47). Но при объемной концентрации Na в Sn около 25 ат. % содержание Na на поверхности сплавов становится опять почти таким же, как и в объеме.

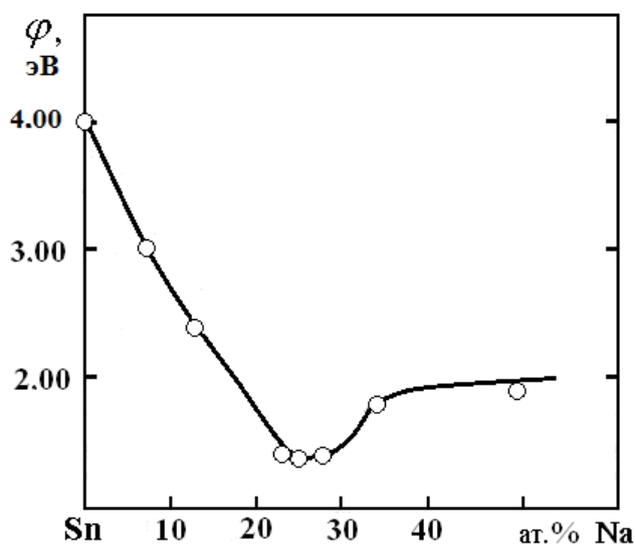


Рисунок 46 – Работа выхода электрона сплавов олово–натрий [167]

Более того, согласно [42], по мере дальнейшего повышения концентрации Na в объеме сплавов содержание Na на поверхности начинает вновь возрастать и превышать его содержание в объеме, целиком заполняя всю поверхность сплава. Описанные адсорбционные процессы в расплавах с участием щелочных металлов

позволяют понять и объяснить результаты измерений концентрационной зависимости  $\varphi(x)$  системы Sn–Na [42], рисунок 46.

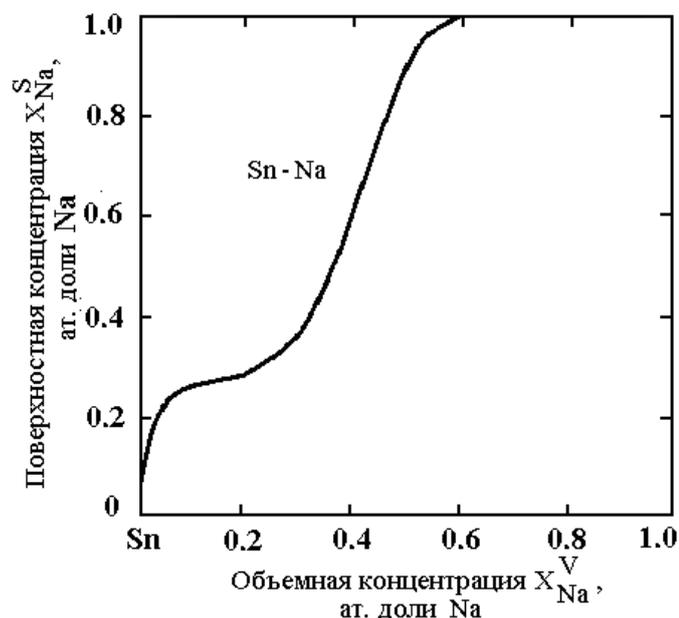


Рисунок 47 – Поверхностная концентрация натрия ( $X_{Na}^S$ ) в зависимости от его содержания в объеме ( $X_{Na}^V$ ) жидких сплавов системы Sn–Na [42]

Таким образом, интерпретация особенностей изотермы РВЭ  $\varphi(x)$  с использованием сведений о содержании Na в объеме и поверхностном слое сплавов системы Sn–Na [42] подтверждают наши вышеприведенные объяснения о возможном происхождении особенностей на концентрационных зависимостях ПН и адсорбции лития в системе  $Pb_{44,7}Bi_{55,3}-Li$ .

Оценка предельной поверхностной активности  $a_{Li} = \left( \lim_{x_L \rightarrow 0} \frac{\Delta\sigma}{\Delta x} \right)_T$  лития в сплавах с эвтектическим расплавом  $Pb_{44,7}Bi_{55,3}$  при температуре 400 К составила около 1,2 Н/м·ат. доли, что также свидетельствует о невысокой активности лития в изученных сплавах.

## ВЫВОДЫ ПО ТРЕТЬЕЙ ГЛАВЕ

1. Впервые получены экспериментальные данные по температурным и концентрационным зависимостям ПН бинарных сплавов систем Pb–Li и Bi–Li. Показано, что на изотермах ПН сплавов системы Pb–Li и Bi–Li имеются неглубокие минимумы в области составов с содержанием около 6 ат. % Li в сплавах со свинцом и 4 ат. % Li в сплавах с висмутом.

2. Измерены температурные и концентрационные зависимости поверхностного натяжения 13 тройных сплавов лития на основе эвтектического расплава  $Pb_{44,7}Bi_{55,3}$  в области составов с содержанием до 33,1 ат. % Li. Показано, что литий является слабой поверхностно-активной добавкой в эвтектическом расплаве свинец-висмут.

3. Впервые получены сведения об особенностях адсорбции и предельной поверхностной активности лития в бинарных и тройных сплавах системы Pb–Bi–Li.

4. Произведены расчеты состава и числа поверхностных слоев расплавов Pb–Li, из которых следует, что в области околоэвтектических составов поверхность сплава состоит примерно из двух монослоев лития, а предельная поверхностная активность лития в сплавах со свинцом при температуре 633 К составляет около 10 Н/м·ат. доли, что согласуется с результатами исследований термодинамической активности лития в сплавах со свинцом.

## **ГЛАВА 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ СМАЧИВАЕМОСТИ ДВОЙНЫМИ И ТРОЙНЫМИ СПЛАВАМИ СИСТЕМЫ СВИНЕЦ–ВИСМУТ–ЛИТИЙ ПОВЕРХНОСТЕЙ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ**

Для решения многих технологических и научных проблем требуются сведения о параметрах, характеризующих границы раздела фаз и т.д. Угол смачивания является одной из чувствительных характеристик свойств и состояния поверхностей материалов. Зная значения краевых углов, можно оценить физическое и химическое состояние микроскопических областей вблизи зоны трехфазного контакта и т.д. [102].

### **4.1 Изучение смачиваемости реакторных сталей 12X18H10T и ЭК–173 свинцом, висмутом и их расплавами**

Для изучения смачиваемости поверхности реакторных сталей 12X18H10T и ЭК–173 сплавами нами использовалась экспериментальная установка [101, 169], рисунок 21. Углы смачивания определялись методом большой капли в широкой области температур (до 1500 К) с погрешностью 1,5%.

Результаты изучения температурной зависимости смачиваемости чистым свинцом поверхности стали 12X18H10T приведены на рисунке 48. Из него видно, что вначале, при температурах до 673 К, чистый свинец не смачивает поверхность стали, но при выдержке в течение часа угол смачиваемости уменьшается до 100° и менее.

Дальнейшее повышение температуры вплоть до 848 К не приводит к существенному изменению углов смачивания, которые остаются постоянными и равными около  $90^\circ$ . Но, после повышения температуры исследуемой системы свыше 848 К, углы смачиваемости достаточно быстро понижаются до  $75^\circ$ . К сожалению, из-за сильного распыления свинца в вакууме пришлось приостановить эксперименты.

Сравнивая наши результаты с литературными данными [170, 171] следует отметить, что последние были получены не в вакууме, а в атмосфере инертных газов, исключаяющие сильное распыление свинца. В частности, в работе [170] D. Giuranno и др. была изучена смачиваемость чистым свинцом аустенитной стали AISI316L, результаты которой показаны на рисунке 49. В ней также отмечается наличие двух температурных областей – низких (до 725 К) и высоких (770–900 К), в которых углы смачиваемости составляют, соответственно, около  $140$  и  $120^\circ$ .

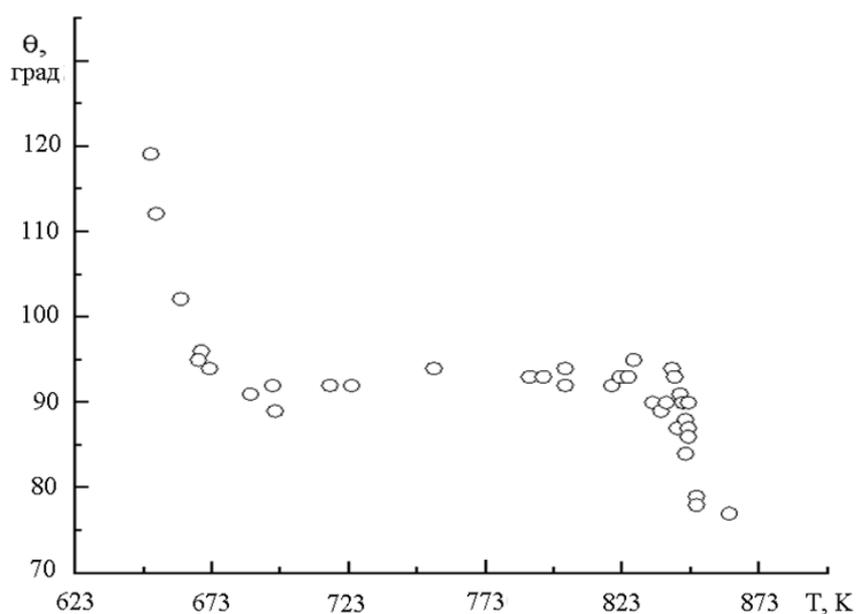


Рисунок 48 – Температурная зависимость угла смачиваемости жидким свинцом поверхности стали 12X18H10T в условиях вакуума

В работе Кокорева Л.С. и др. [171] при исследовании смачиваемости свинцом стали 1X18H9T порога смачиваемости в температурном интервале 623–1185 К не наблюдали, причем при  $T \leq 1175$  К угол смачивания  $\theta \geq 90^\circ$ .

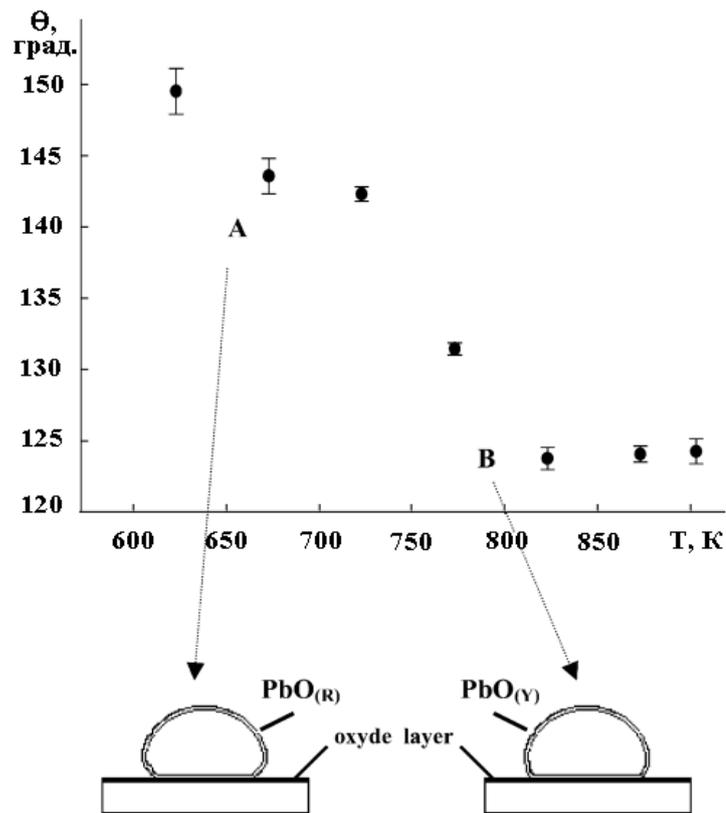


Рисунок 49 – Смачиваемость чистым свинцом аустенитной стали AISI316L в атмосфере аргона [170]

В работе [172] также изучалась температурная зависимость угла смачивания стали марки ЭП–753 чистыми свинцом, висмутом и свинец-висмутовой эвтектикой в атмосфере чистого аргона. Оказалось, что характер смачивания чистым Pb во многом подобен нашим результатам, рисунок 48.

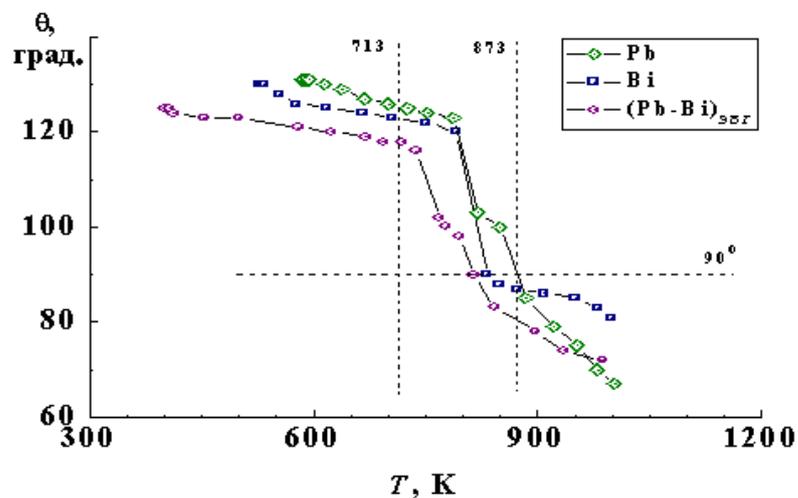


Рисунок 50 – Температурная зависимость угла смачивания стали марки ЭП–753 чистыми свинцом и висмутом и свинец-висмутовой эвтектикой [172]

Нами были также измерены температурные зависимости смачиваемости поверхности стали 12Х18Н10Т жидкими двойными сплавами  $Pb_{74}Bi_{26}$ ,  $Pb_{44,7}Bi_{55,3}$ ,  $Pb_{25}Bi_{75}$ ,  $Pb_{20}Bi_{80}$ ,  $Pb_{10}Bi_{90}$  [173, 174], рисунки 51–55.

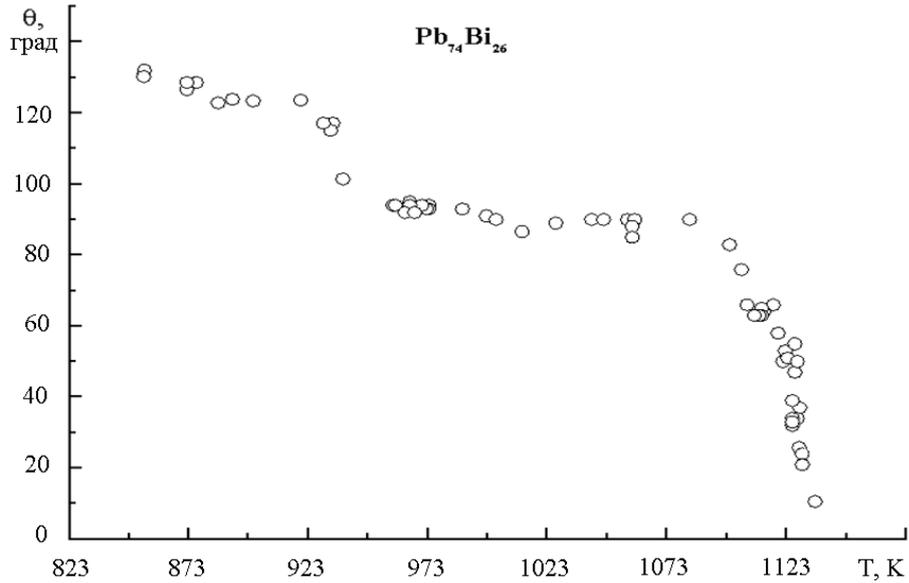
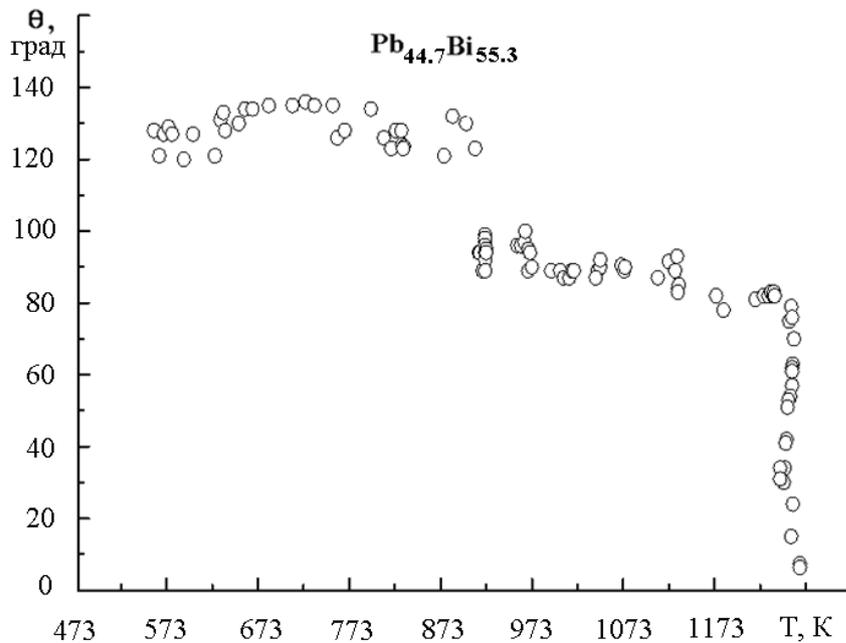


Рисунок 51 – Температурная зависимость углов смачиваемости сплавом  $Pb_{74}Bi_{26}$  поверхности стали 12Х18Н10Т



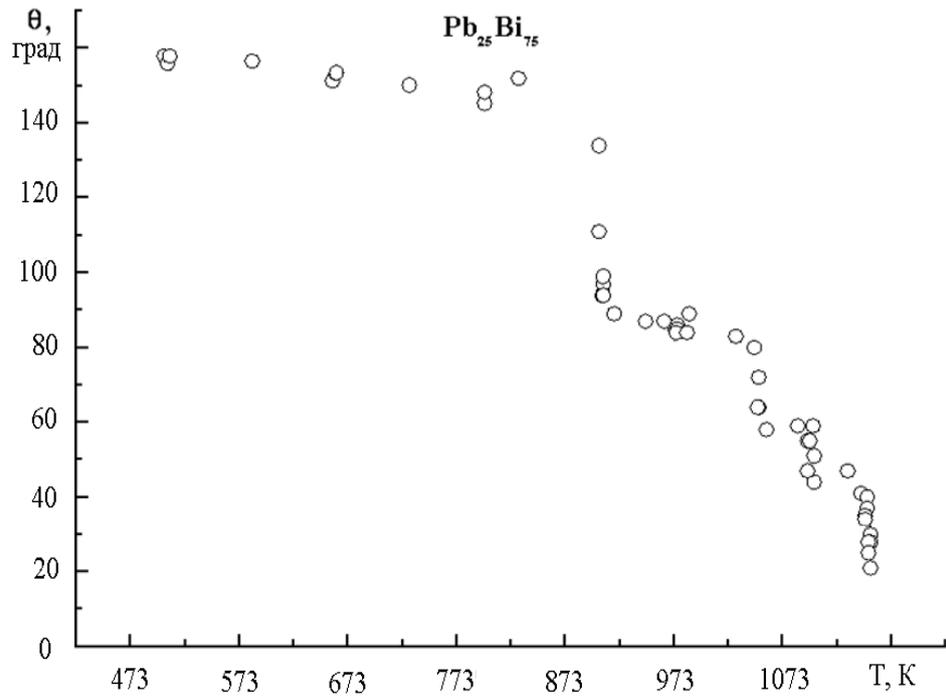


Рисунок 53 – Температурная зависимость углов смачиваемости сплава  $Pb_{25}Bi_{75}$  поверхности стали 12X18H10T

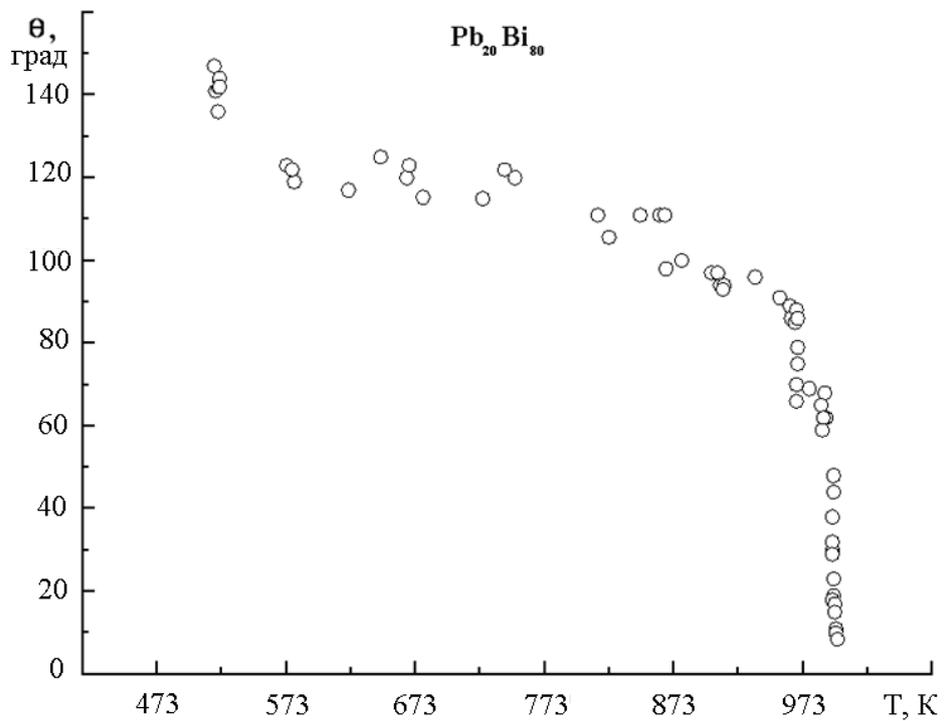


Рисунок 54 – Температурная зависимость углов смачиваемости сплава  $Pb_{20}Bi_{80}$  поверхности стали 12X18H10T

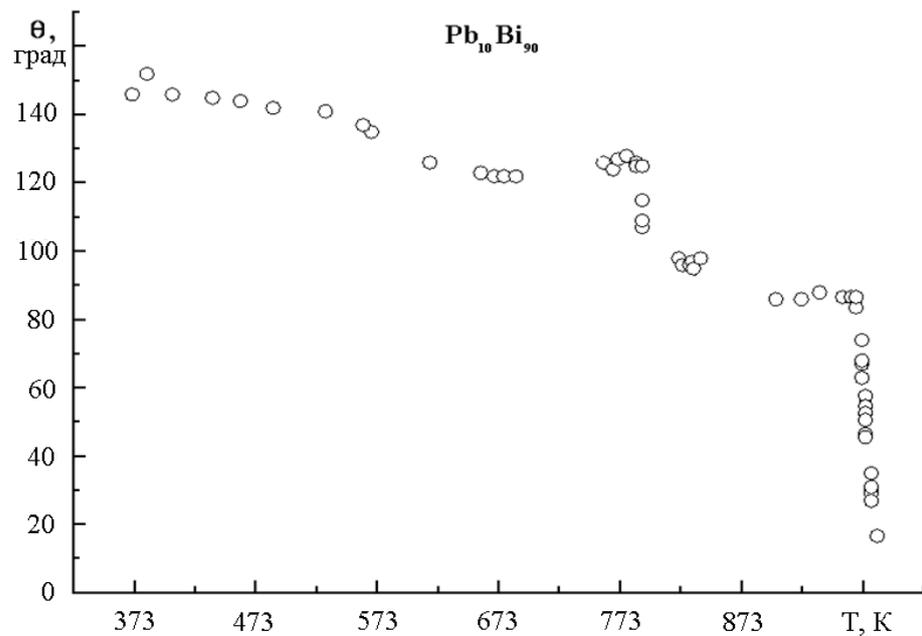


Рисунок 55 – Температурная зависимость углов смачиваемости сплавом  $Pb_{10}Bi_{90}$  поверхности стали 12X18H10T

Наибольший практический интерес из полученных нами результатов изучения концентрационной зависимости смачиваемости поверхности стали 12X18H10T сплавами свинец-висмут представляет система с участием эвтектического сплава  $Pb_{44,7}Bi_{55,3}$ , используемого в качестве жидкометаллического теплоносителя в современных ядерных реакторах для интенсивного отвода тепла от ТВЭЛ-ов, (тепловыделяющих элементов).

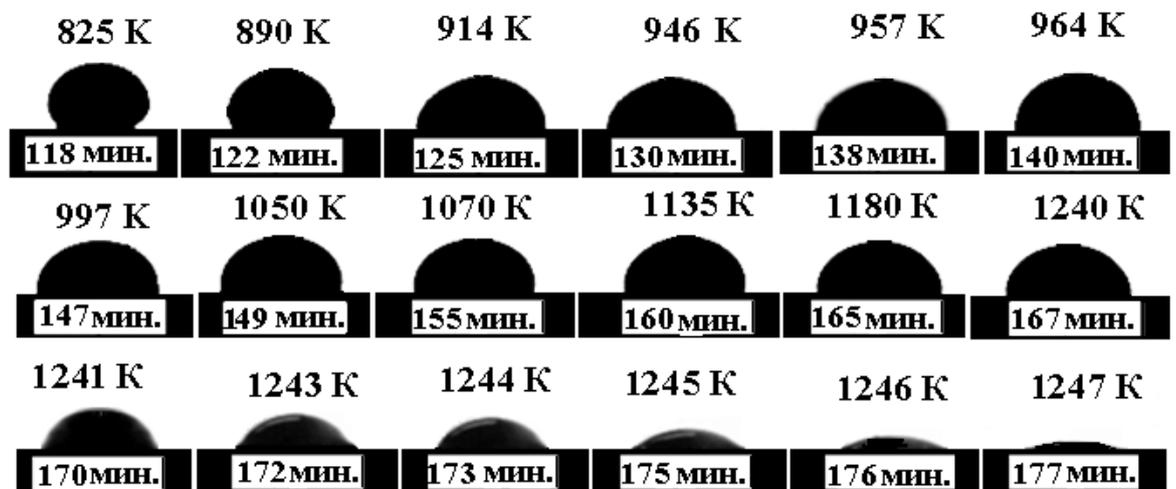


Рисунок 56 – Температурная и временная зависимости смачиваемости поверхности реакторной стали 12X18H10T жидким эвтектическим сплавом  $Pb_{44,7}Bi_{55,3}$  в условиях вакуума  $5 \cdot 10^{-4}$  Па [173, 174]

Серия снимков капель, полученных при изучении в условиях вакуума температурных и временных зависимостей углов смачиваемости  $\theta(T, \tau)$  жидкоэвтектическим сплавом  $Pb_{44,7}Bi_{55,3}$  поверхности стальной (12X18H10T) подложки и результаты обработки фотоизображений капель графически представлены на рисунках 52 и 56. Как видно на рисунке 56, температурный порог перехода от несмачивания к смачиванию (за последний условно принят краевой угол  $\theta = 90^\circ$ ) эвтектическим расплавом  $Pb_{44,7}Bi_{55,3}$  поверхности стали достигается через два часа после начала эксперимента и составляет около 920 К. Время, в течение которого после начала эксперимента достигается та или иная температура, указано на каждом из фото-кадров в минутах. На рисунке 52 отчетливо видны два участка на температурной зависимости углов смачиваемости  $\theta(T, \tau)$ , соответственно, 600–923 К, на котором углы смачивания остаются практически постоянными и равными около  $130\text{--}120^\circ$ , и интервал 923–1220 К, в котором углы смачивания также мало изменяются и составляют около  $90\text{--}80^\circ$ . Таким образом, на стыке двух отмеченных температурных участков обнаруживается ступенька  $\Delta\theta$  высотой около  $30^\circ$ , т.е. порог смачиваемости.

Обнаруженный порог смачиваемости можно объяснить следующим образом. Согласно данным фотоэлектронной спектроскопии [175, 176], на поверхности стали имеются оксидные пленки толщиной в 1–3 нм, которые с повышением температуры начинают разрушаться. При этом основным компонентом, определяющим степень стабильности оксидной пленки, является оксид хрома, который при 870 К начинает рекомбинировать в вакууме с хромом с образованием летучего оксида по следующей реакции:  $Cr + Cr_2O_3 \rightarrow 3CrO$ . Поэтому при температурах около 870–920 К на поверхности стали 12X18H10T происходит процесс разрушения оксида хрома, приводящий к уменьшению углов смачивания стали. Заметим, что в специальных исследованиях поверхностей сталей было показано [175], что термическая обработка приводит к утоньшению оксидной пленки: если при комнатной температуре толщина оксидного слоя равна около 2 нм, то при 670 К в вакууме  $10^{-4}$  Па (как и в нашем случае) она составляет 1,2–1,5 нм, а при 900 К – меньше 0,9 нм. В изученной нами стали

12X18Н10Т содержится, согласно ГОСТу 5632-72, около 17-19 мас. % Cr [177], что также должно привести к еще большей зависимости толщины оксидных пленок от температуры.

В области высоких температур, как видно на рисунке 52, по достижении температуры около 1250 К на зависимости  $\theta(T)$  обнаруживается второй порог смачиваемости - катастрофическое уменьшение углов смачивания вплоть до нулевых значений  $\theta$ , который называют критической температурой смачиваемости (КТС) [70]. Отметим, что в работах [103, 178-181] также были изучены температурные зависимости смачиваемости сплавом  $Pb_{44,7}Bi_{55,3}$  стали 12X18Н9Т с несколько другим содержанием титана, чем в стали 12X18Н10Т.

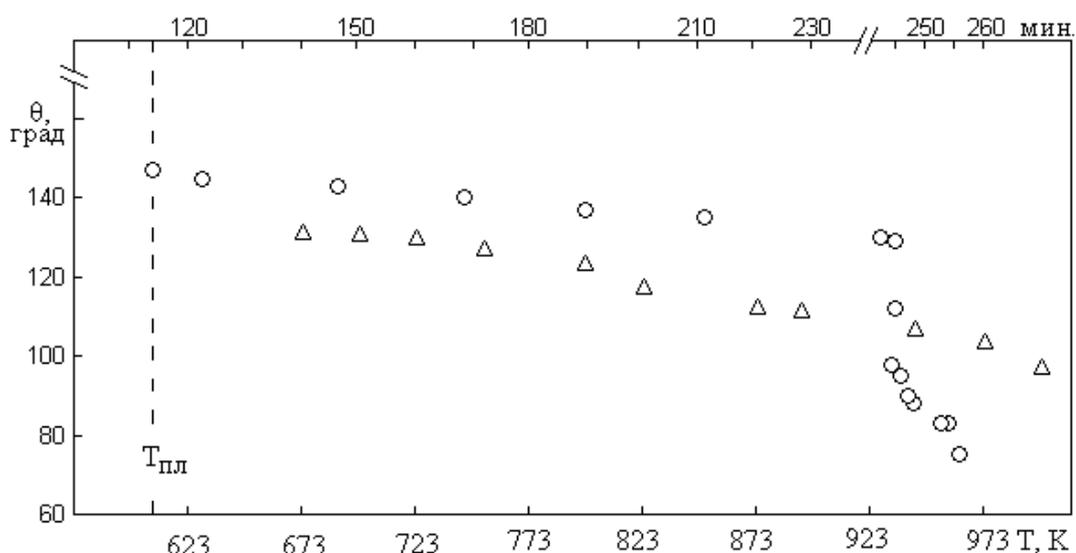


Рисунок 57 – Температурная и временная зависимости углов смачивания реакторной стали ЭК-173 жидким свинцом:

○ – данные настоящей работы [183]; Δ – результаты работы [182]

На рисунках 57–59 представлены данные углов смачивания жидкими свинцом, висмутом и эвтектическим сплавом PbBi поверхности стали ЭК–173 в зависимости от температуры и времени их контакта [183]. На рисунке 57 видно, что в температурной области  $T_{пл}$  – 923 К угол смачивания стали жидким свинцом изменяется с температурой по линейному закону с угловым коэффициентом  $d\theta/dT = - 0,04^\circ/K$  и в среднем по абсолютной величине составляет 130–140°. Легко

заметить, что характер зависимости  $\theta(T)$  в области высоких температур меняется по сравнению с низкотемпературной областью: после повышения температуры до 923 К за короткое время (около 15 мин.) наблюдается быстрое уменьшение углов смачивания от  $130^\circ$  вплоть до  $70^\circ$ . Это означает, что в системе «Pb–сталь ЭК–173» обнаруживается КТС. Дальнейшее повышение температуры приводит к интенсивному испарению свинца в вакууме.

Результаты работы [182] отличаются от наших данных тем, что в [182] на зависимости  $\theta(T)$  смачиваемости жидким свинцом стали ЭК–173 в температурной области от 673 до 1023 К отсутствует порог смачивания, что может быть обусловлено причинами методического характера, так как в обеих работах зависимость  $\theta(T)$  определялась одним и тем же методом лежащей на плоской подложке капли. В частности, в [182] температурные выдержки изученных систем «жидкий образец - твердая подложка» перед измерениями углов смачивания продолжались всего по 5-10 мин., тогда как в подобных экспериментах они должны быть достаточно продолжительными с тем, чтобы процессы гомогенизации расплавов могли полностью завершиться [59, 155, 184].

В наших опытах измерения  $\theta(T)$  жидкими металлами и, особенно, их сплавами, подложек продолжались более четырех-пяти часов, т.е. температурная выдержка исследуемой системы «капля-подложка» перед каждым измерением  $\theta$ , составляла около одного часа.

Обнаруженный нами порог смачивания в системе свинец-сталь ЭК–173 при температуре 923 К объясняется также, как и при смачивании свинцом стали 12Х18Н10Т, поскольку сталь ЭК–173 содержит 17,9 % Cr, что, по нашему мнению, должно привести к еще большей зависимости толщины окисных пленок от температуры.

На рисунке 58 представлены данные  $\theta(T, \tau)$ , полученные нами при изучении смачивания жидким висмутом поверхности стали ЭК–173. Как видно на рисунке 58, сталь марки ЭК–173 (с максимальным содержанием алюминия 1,2 мас. %) не смачивается вплоть до температуры около 870 К. Дальнейшее повышение температуры до 870 К приводит к смачиванию стали ЭК–173 жидким

висмутом: угол смачивания  $\theta(T)$  достигает значения  $75^\circ$  в течение последних 15–20 мин. Таким образом, для системы «жидкий висмут – сталь ЭК–173» критическая температура составила около 870 К.

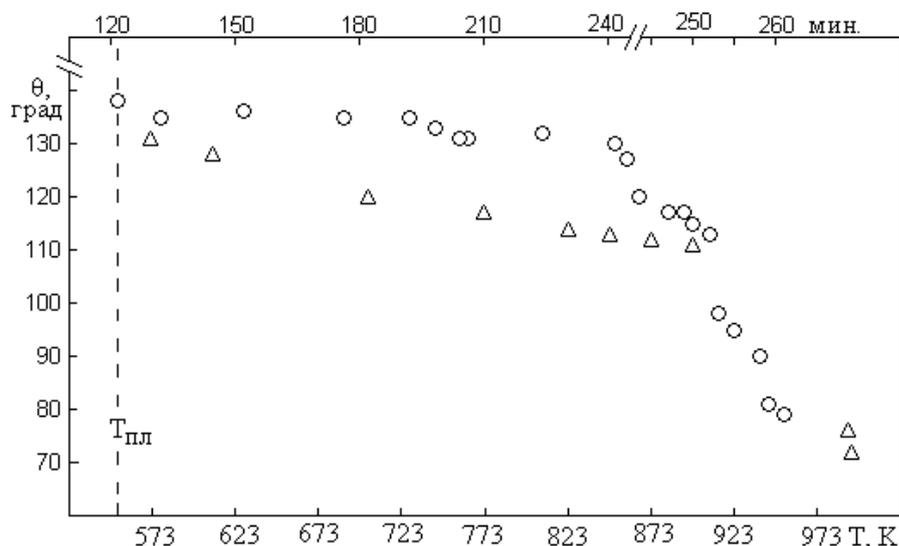


Рисунок 58 – Температурная и временная зависимости углов смачивания реакторной стали ЭК-173 жидким висмутом:

○ – данные настоящей работы [183]; Δ – результаты работы [182]

Сравнение наших результатов с данными работы [182] по изучению смачивания стали ЭК–173 жидким висмутом показывает, что авторы [182] также обнаружили КТС, превышающую на 100 К определенное нами значение КТС. Причиной неопределенности значения КТС в [182] является отсутствие экспериментальных точек на зависимости  $\theta(T)$  в области температур 890–990 К (рисунок 58), хотя при температуре 990 К на зависимости  $\theta(T)$  имеются две экспериментальные точки, соответствующие углам смачивания  $\theta$ , равным 78 и  $76^\circ$ . Плохую смачиваемость стали ЭК–173 жидким висмутом в области температур 543–843 К (рисунок 58) можно объяснить тем, что примеси Al в самой стали ЭК–173 за счет сегрегации накапливаются на межфазной границе и образуют защитные оксидные пленки. Таким образом, из наших исследований следует, что сталь марки ЭК–173 более устойчива к воздействию расплавленных свинца и висмута при более высоких температурах, чем конструкционная сталь 12X18H9T.

Данные, полученные в настоящей работе при изучении смачивания  $\theta(T, \tau)$  жидким эвтектическим сплавом PbBi реакторной стали ЭК-173, графически представлены на рисунке 59. На рисунке 59 видно, что зависимость  $\theta(T, \tau)$  остается практически постоянной в области температур  $T_{пл} - 993$  К, в которой значения углов смачивания  $\theta$  составляют около  $150^\circ$ .

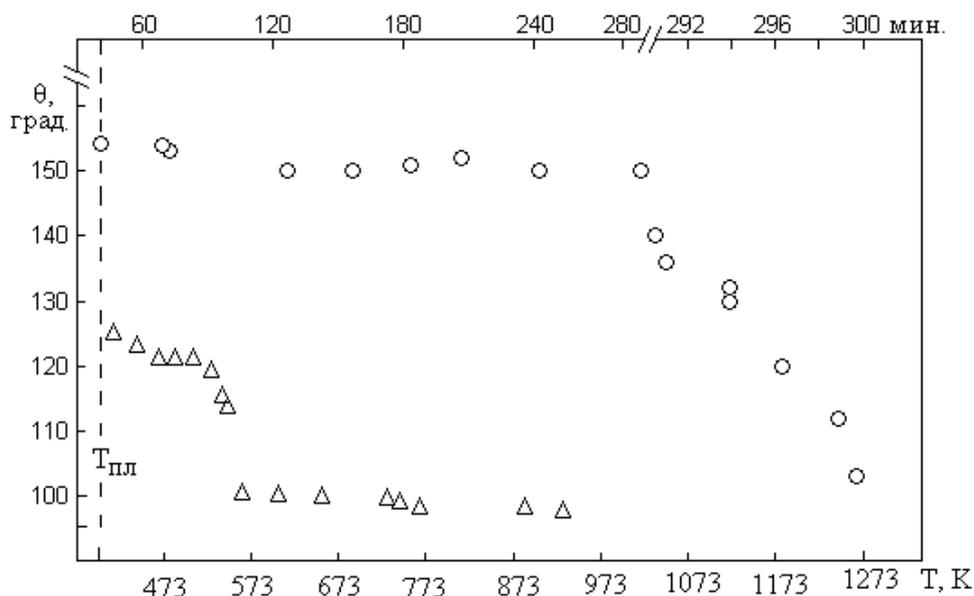


Рисунок 59 – Температурная и временная зависимости углов смачивания реакторной стали ЭК-173 жидким эвтектическим расплавом (PbBi)<sub>эвт</sub>:  
 ○ – данные настоящей работы [183]; Δ – результаты работы [172]

Повышение температуры системы «сталь ЭК-173 – расплав (PbBi)<sub>эвт</sub>» приводит к понижению углов смачивания и в течение 10–15 мин. угол  $\theta$  становится равным  $100^\circ$ , т.е. в системе «сталь ЭК-173 – расплав (PbBi)<sub>эвт</sub>» обнаруживается КТС, равная около 1000 К.

В работе [172] также была изучена смачиваемость реакторной стали ЭК-173 жидкоэвтектическим сплавом свинец-висмут, рисунок 60. Характер полученной температурной зависимости  $\theta(T)$  в целом похож на наши данные, например, наличием КТС. Но, в отличие от наших данных, в [172] вся зависимость  $\theta(T)$  смещена на  $30^\circ$  ниже в сторону меньших значений  $\theta$ , а КТС составляет 750 К. На наш взгляд, истинное положение политермы  $\theta(T)$  должно находиться между нашими данными и [172]. По мнению автора [170],

наблюдаемое снижение  $\theta(T)$  при температурах 710–820 К можно объяснить разрушением оксидной пленки (PbO) эвтектики системы Pb–Bi, а дальнейшее понижение  $\theta(T)$  при  $T > 820$  К – началом растворения оксидной пленки подложки.

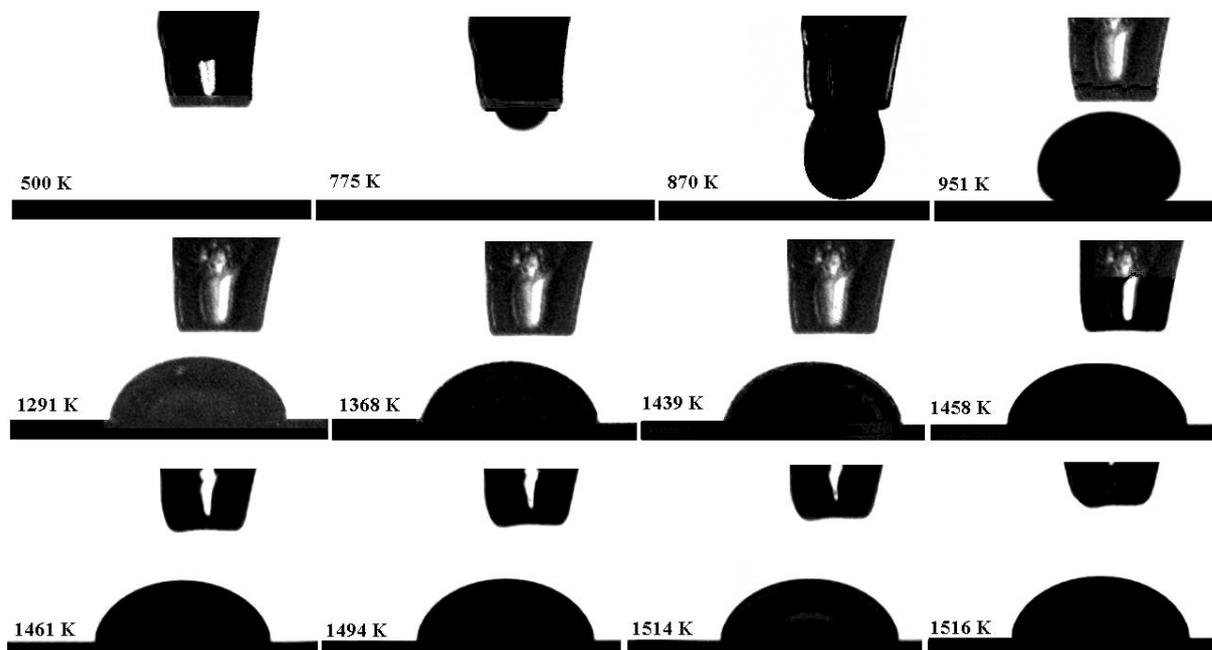


Рисунок 60 – Температурная зависимость смачиваемости поверхности реакторной стали 12X18Н10Т жидким эвтектическим сплавом  $Pb_{44,7}Bi_{55,3}$  в атмосфере аргона [173]

Как отмечалось выше, в ряде случаев наши эксперименты по изучению  $\theta(T)$  при высоких температурах в вакууме приходилось досрочно прекращать из-за высокой летучести Pb, Bi и их эвтектического сплава. По этой причине, а также для сравнения с данными  $\theta(T)$ , полученными в вакууме, нами измерена  $\theta(T)$  в среде аргона, рисунки 60 и 61. Из сравнения графиков на рисунках 52 и 61 следует, что при измерениях  $\theta(T, \tau)$  в условиях вакуума, как видно из рисунка 56, задолго до наступления смачивания подложки каплей эвтектического расплава PbBi при температурах около 1200 К начинается интенсивное испарение самой капли, завершающееся ее полным исчезновением (см. последние несколько фотокадров на рисунке 56). Очевидно, что компонентный состав капли расплава в этом случае существенно отличается от исходного эвтектического [185, 186].

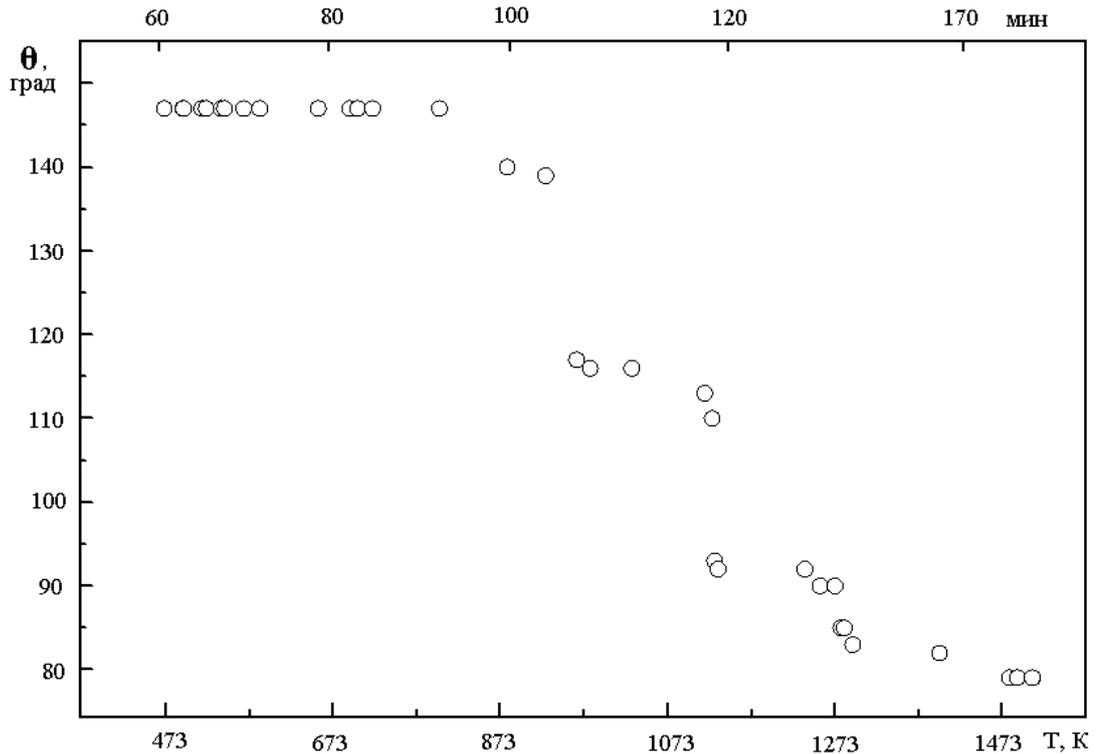


Рисунок 61 – Температурная зависимость углов смачивания эвтектическим расплавом  $Pb_{44,7}Bi_{55,3}$  поверхности стали 12X18H10T в среде аргона [173]

В связи с этим, на наш взгляд, необходимо уточнение самого понятия КТС [70], поставив это понятие в зависимость от того, в каких условиях (вакуум, среда и ее состав, инертный газ, давление и т.д.) проводились опыты по изучению температурной зависимости смачиваемости в системе расплав-подложка.

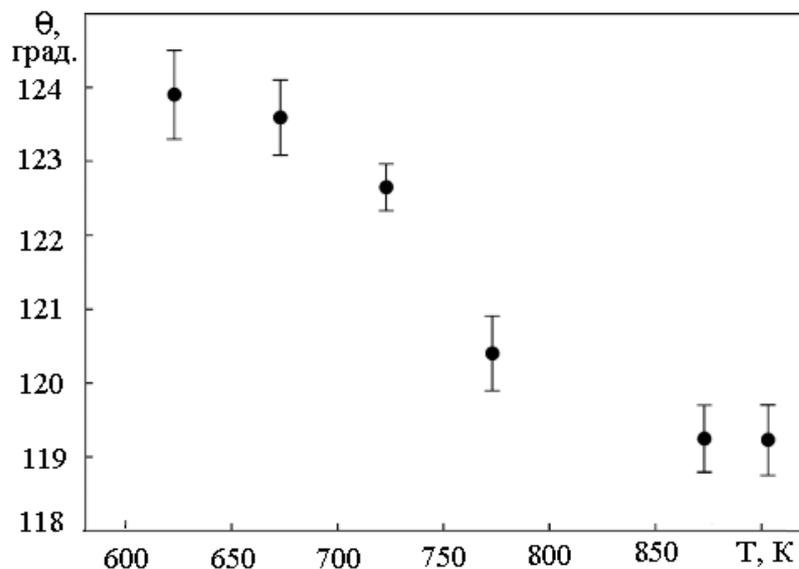


Рисунок 62 – Температурная зависимость углов смачивания  $(PbBi)_{эвт}$  поверхности аустенитной стали AISI316L в атмосфере аргона [170]

Действительно, как показали наши измерения  $\theta(T, \tau)$ , проведенные в атмосфере чистого аргона (рисунки 60 и 61) до температуры 1520 К (максимальная температура опытов), капля эвтектического расплава PbBi остается вполне стабильной по объему. При этом краевой угол смачивания при 1400 К не становится заметно меньше  $80^\circ$ , а обнаруженный при измерениях  $\theta(T, \tau)$  в условиях вакуума температурный порог смачиваемости хотя и сохраняется, но оказывается «размытым» вдоль оси температур более чем на 300 К.

Представляет интерес сравнение результатов настоящей работы с данными работы [170], в котором методом лежащей капли также была изучена смачиваемость эвтектическим расплавом PbBi аустенитной стали AISI316L (с содержанием 17,68 вес. % Cr и 11,8 вес. % Ni) в области температур 573–873 К, рисунок 62.

Результаты измерений  $\theta(T)$  в атмосфере чистого аргона в температурной области 600–800 К, полученные в [170], лежат в интервале  $\theta(T) = 125\text{--}118^\circ$ , т.е. на  $25^\circ$  ниже, чем данные настоящей работы. Тем не менее, температурные зависимости сравниваемых данных  $\theta(T)$ , полученные в атмосфере аргона, согласуются удовлетворительно в температурной области 600–800 К, в которой наблюдается несмачиваемость эвтектическим расплавом аустенитной стали AISI316L и изученной нами стали 12X18H10T.

Принципиальное различие между данными  $\theta(T)$  работы [170] и нашими результатами заключается в том, что: а) температурный интервал измерений  $\theta(T)$  в настоящей работе составил 673–1520 К, тогда как в [170] – 600–900 К; б) в температурной области 873–1223 К, по нашим данным, имеет место смачиваемость стальной подложки 12X18H10T, а по данным [170] аустенитная сталь AISI316L не смачивается свинцово–висмутовым эвтектическим расплавом и при 900 К.

## 4.2 Результаты экспериментального изучения температурных зависимостей смачиваемости тройными сплавами системы свинец-висмут-литий поверхности конструкционной стали в вакууме и среде аргона

В связи с расширяющимся применением в современной технике и технологии литья и его сплавов нами также были изучены температурные зависимости смачивания реакторной стали 12X18Н10Т жидкими эвтектическими сплавами  $(PbVi)_{эвт}$  с содержанием 20,9 и 35,1 ат.% Li [169, 187], результаты которых представлены на рисунках 63 и 64.

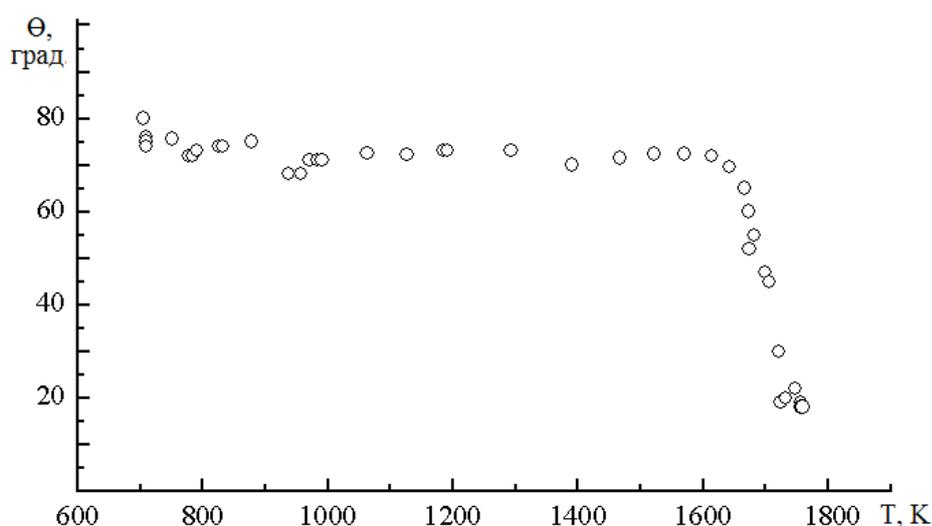


Рисунок 63 – Температурная зависимость смачиваемости реакторной стали 12X18Н10Т жидким сплавом  $(PbVi)_{эвт} + 20,9$  ат. % Li в условиях вакуума [169]

Капля расплава  $(PbVi)_{эвт} + 20,9$  ат. % Li, т.е.  $Pb_{35,3}Bi_{43,8}Li_{20,9}$ , сформированная при 700 К, смачивает стальную подложку 12X18Н10Т сразу после соприкосновения с ней, образуя краевой угол, равный около 75°. Этот угол остается постоянным в течение трех часов, хотя температура за это время достигает 1600 К и только после этого начинается быстрое уменьшение краевого угла смачивания до  $\theta = 20^\circ$ .

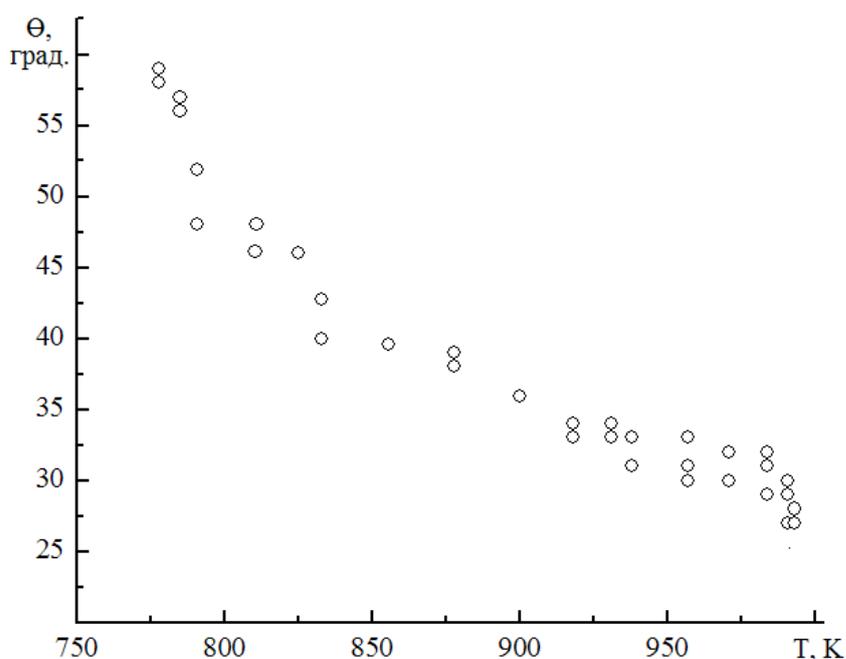


Рисунок 64 – Температурная зависимость смачиваемости реакторной стали 12X18H10T тройным жидким сплавом  $(\text{PbBi})_{\text{эвт}} + 35,1$  ат. % Li в условиях вакуума [169]

На рисунке 64 показана температурная зависимость  $\theta(T)$  стали 12X18H10T жидким эвтектическим сплавом  $(\text{PbBi})_{\text{эвт}}$  с содержанием 35,1 ат. % Li, т.е. расплавом  $\text{Pb}_{29,2}\text{Bi}_{35,7}\text{Li}_{35,1}$ . Как видно на рисунке 64, жидкий расплав  $\text{Pb}_{29,2}\text{Bi}_{35,7}\text{Li}_{35,1}$  во всем температурном интервале измерений 775–1000 К также смачивает подложку из стали 12X18H10T. В начале, в температурном интервале до 800 К, происходит достаточно быстрое уменьшение краевого угла смачивания от 60 до 40°, но затем, по мере повышения температуры вплоть до 1000 К, угол смачивания, уменьшаясь по линейному закону, достигает при 975 К значения  $\theta = 25^\circ$ .

По нашему мнению, лучшее смачивание стали 12X18H10T жидким сплавом, содержащим 35,1 ат. % Li, обусловлено большим (на 12 ат. % Li) содержанием лития в исходном эвтектическом сплаве  $\text{PbBi}$ , чем в сплаве с 20,9 ат. % Li. Действительно, из сравнения графиков зависимостей  $\theta(T)$  на рисунках 63 и 65 следует, что смачиваемость стали 12X18H10T жидким сплавом  $(\text{PbBi})_{\text{эвт}} + 20,9$  ат. % Li  $\theta(T)$  систематически превышает на 20–30° аналогичную зависимость  $\theta(T)$  при смачивании сплавом  $(\text{PbBi})_{\text{эвт}} + 23,6$  ат. % Li.

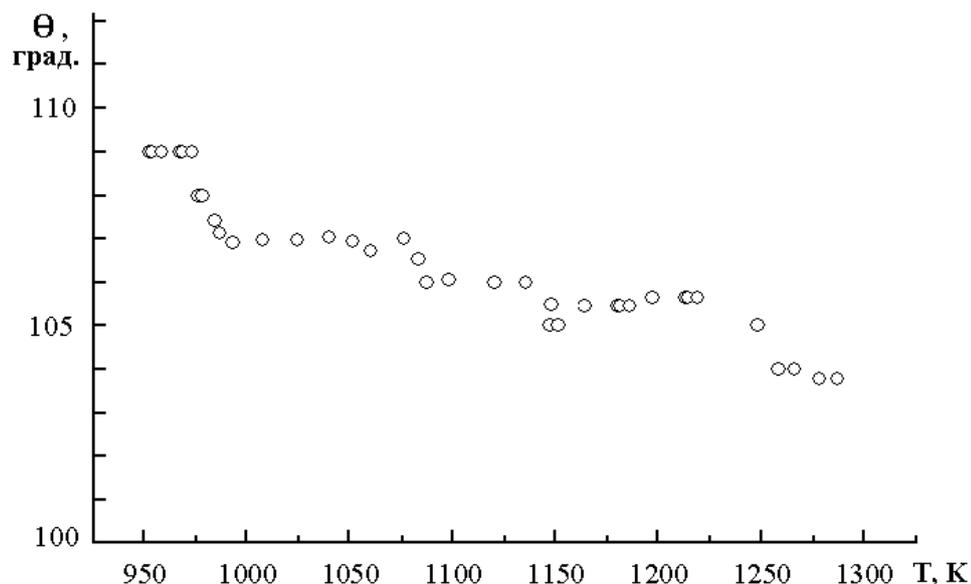


Рисунок 65 – Температурная зависимость углов смачивания жидким сплавом  $Pb_{34,1}Bi_{42,3}Li_{23,6}$  поверхности стали 12X18H10T в атмосфере аргона [169]

Наконец, представляет интерес сравнение политерм смачиваемости  $\theta(T)$  стали 12X18H10T жидкими сплавами, мало отличающимися друг от друга по содержанию лития в  $(PbBi)_{эвт}$ , но одна из которых получена при измерениях  $\theta$  в вакууме (около  $10^{-4}$  Па), а другая – в атмосфере аргона, рисунки 63 и 65. Из сравнения двух политерм  $\theta(T)$  видно, что они существенно отличаются друг от друга: жидкий сплав  $(PbBi)_{эвт} + 20,9$  ат. % Li в условиях вакуума при всех температурах смачивает сталь, тогда как в атмосфере аргона расплав  $(PbBi)_{эвт} + 23,6$  ат. % Li не смачивает поверхность стали 12X18H10T. Более того, в условиях вакуума на зависимости  $\theta(T)$  обнаруживается КТС, которая отсутствует в случае проведения измерений в инертной атмосфере. Лучшая смачиваемость сталей жидкой эвтектикой PbBi с практически равными добавками лития в условиях вакуума, чем в инертной атмосфере аргона, по нашему мнению, обусловлена тем, что в вакууме поверхность стальной подложки вокруг капли расплава покрывается тонкой пленкой свинца и особенно висмута – легкоиспаряющимися компонентами эвтектического сплава Pb–Bi, тогда как в атмосфере аргона распыление компонентов смачивающей жидкости затруднено.

**ВЫВОДЫ ПО ЧЕТВЕРТОЙ ГЛАВЕ**

Экспериментально исследована смачиваемость поверхностей конструкционных реакторных сталей 12X18H10T и ЭК–173 висмутом, свинцом, а также двойными и тройными сплавами системы свинец-висмут-литий в широкой области температур:

– Показано, что при температурах до 673 К чистый свинец не смачивает поверхность стали 12X18H10T, но при выдержке в течение часа угол смачиваемости уменьшается до  $100^\circ$ . Дальнейшее повышение температуры вплоть до 850 К не приводит к существенному изменению краевых углов смачивания, которые остаются постоянными и равными около  $90^\circ$ . Но, после повышения температуры исследуемой системы выше 850 К, углы смачиваемости достаточно быстро понижаются до  $75^\circ$ , т.е. наступает смачивание стали.

– Обнаружены критические температуры смачивания жидкими свинцом, висмутом и  $(\text{PbBi})_{\text{эвт}}$  поверхности стали ЭК–173, равные 920, 840 и 1020 К, соответственно.

– Показано, что сталь марки ЭК–173 более устойчива в контакте с расплавленными висмутом, свинцом и, особенно, жидкоэвтектическим сплавом  $\text{PbBi}$  при более высоких температурах, чем конструкционная сталь 12X18H9T.

– Изучение смачиваемости поверхности подложки из стали 12X18H10T жидкой эвтектикой  $\text{Pb–Bi}$  в условиях вакуума показало наличие температурного порога перехода от несмачивания к смачиванию (за последний условно принят краевой угол, равный  $90^\circ$ ). Обнаруженному порогу смачивания дается возможное объяснение.

– Экспериментально изучена смачиваемость реакторной стали 12X18H10T эвтектическим расплавом  $\text{PbBi}$  в более широкой области температур в атмосфере аргона. Показано качественное различие смачиваемости стали 12X18H10T в условиях высокого вакуума и в атмосфере инертной среды (аргон).

– Изучены температурные зависимости краевых углов смачиваемости поверхности стали 12Х18Н10Т жидкими тройными сплавами Pb–Bi–Li с различным содержанием лития (в эвтектическом расплаве PbBi) в условиях высокого вакуума и в атмосфере аргона. Обнаружено улучшение смачиваемости поверхности стали по мере повышения содержания лития в тройных сплавах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны и внедрены в исследовательскую практику новые приборы и устройства, а также программное обеспечение «SigmaDrop», позволяющие осуществлять измерения теплофизических и поверхностных свойств металлических расплавов с участием лития в условиях высокого статического вакуума или инертной атмосфере. На их базе создана оригинальная автоматизированная экспериментальная установка для измерения ПН сплавов двойных и тройных металлических систем в широком концентрационном интервале, а также смачиваемость ими поверхностей реакторных сталей.

2. Впервые определены температурные и концентрационные зависимости ПН бинарных сплавов систем Pb–Li и Bi–Li. Показано, что на изотермах ПН обеих систем наблюдаются пологие минимумы, обусловленные адсорбционно-десорбционными процессами и сложностью строения сплавов изученных систем.

3. Экспериментально определены и построены политермы и изотермы ПН тройных сплавов лития на основе эвтектического расплава  $Pb_{44,7}Bi_{55,3}$  в области составов с содержанием до 33,1 ат. % Li. Показано, что литий является слабой поверхностно-активной добавкой в эвтектическом расплаве свинец-висмут, а на изотерме ПН обнаруживается пологий минимум, обусловленный наличием в них, в зависимости от температуры,  $\epsilon$  – фазы и кластеров типа  $Li_4Pb$  и  $LiPb$ .

4. Установлены особенности изотерм адсорбций и оценены значения предельной поверхностной активности лития в изученных двойных и тройных сплавах системы Pb–Bi–Li. Показано, что максимальное значение адсорбции лития в висмуте достигается при 0,8 ат. % Li, а в свинце – в области составов с 1,5 ат. % Li. Предельные поверхностные активности лития в висмуте и свинце соответственно составляют 1,4 и 10 Н/м·ат. доли Li.

В расплаве  $Pb_{44,7}Bi_{55,3}$ –Li адсорбция лития достигает максимального значения в области составов с содержанием около 0,5 ат. %. Предельная

поверхностная активность лития в эвтектическом расплаве  $Pb_{44,7}Bi_{55,3}$  при температуре 400 К составила 1,2 Н/м·ат. доли.

5. Проведены расчеты составов и числа поверхностных слоев сплавов  $Pb-Li$ , из которых следует, что в области околоэвтектических составов при  $T = 633$  К поверхностный слой сплавов  $Pb-Li$  составляет около двух монослоев  $Li$ .

6. Изучена смачиваемость реакторных сталей ЭК-173 и 12X18Н10Т эвтектическим расплавом  $Pb_{44,7}Bi_{55,3}$  в широкой области температур в вакууме и атмосфере аргона. Показано качественное различие смачиваемости сталей в вакууме и атмосфере инертной среды (аргон): в условиях вакуума смачиваемость сталей заметно лучше, чем в защитной атмосфере аргона, особенно при высоких температурах.

7. Определены политермы краевых углов смачиваемости поверхности стали 12X18Н10Т жидкими тройными сплавами  $Pb-Bi-Li$  в зависимости от содержания лития в эвтектическом расплаве  $PbBi$ . Обнаружено улучшение смачиваемости поверхности сталей с повышением содержания лития в исходном эвтектическом расплаве  $Pb_{44,7}Bi_{55,3}$ .

## ПЕРСПЕКТИВЫ ДАЛЬНЕЙШЕЙ РАЗРАБОТКИ ТЕМЫ

Имеется настоятельная необходимость:

- продолжения разработки новых приборов, устройств и методов для экспериментальных исследований поверхностных и теплофизических свойств сплавов с участием лития;
- проведения детальных прецизионных измерений плотности и поверхностного натяжения сплавов тройной системы Pb–Bi–Li во всем концентрационном треугольнике составов;
- уточнения имеющихся в литературе фрагментарных сведений о структурно-фазовых областях и построения полной диаграммы состояния тройной системы Pb–Bi–Li.

**ПРИНЯТЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ**

$\sigma$ , ПН – поверхностное натяжение

РВЭ – работа выхода электрона

T – температура по шкале Кельвина

$T_{пл}$  – температура плавления

ТК – температурный коэффициент

МЛК - метод лежащей капли

ДТА – дифференциальный термический анализ

$\Gamma_i^j$  – адсорбция  $i$ -го компонента

$a_i$ , ППА – предельная поверхностная активность

$x_i^V$  – концентрация  $i$ -го компонента в объеме

$x_i^\omega$  - концентрация  $i$ -го компонента в поверхностном слое

$\omega_{oi}$  – молярная площадь чистого  $i$ -го компонента

$V_{oi}$  – молярный объем чистого  $i$ -го компонента

$N_A$  – число Авогадро

$R$  – универсальная газовая постоянная

$n$  – число монослоев в поверхностном слое расплава

$\theta(T)$  – угол смачиваемости

КТС – критическая температура смачиваемости

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rogers, A.G. Liquid Li–Pb–Bi, a New Tritium Breeder / A.G. Rogers, B.L. Benedict, R.G. Clemmer // Proc. 9th Symp. on Engineering Problems in Fusion Research, Chem. Abs., 1982. 97:80926. Chicago, IL, USA. 26 Oct. – 1981. – P. 1176-1178.
2. Terai, T. Tritium recovery from Li17-Pb83 liquid breeder by permeation window method / T. Terai, A. Suzuki, S. Tanaka // Journal of Nuclear Materials. – 1997. – V. 248, No 1. – P. 159-164.
3. Евтихин, В.А. Концепция литиевого дивертора и эксперименты в ее обоснование / В.А. Евтихин, И.Е. Любинский, А.В. Вертков, С.В. Мирнов, В.Б. Лазарев, Н.П. Петрова, С.М. Сотников, А.П. Чернобай, Б.И. Хрипунов, В.Б. Петров, Д.Ю. Прохоров, В.М. Коржавин // Вопросы атомной науки и техники. Серия Термоядерный синтез. – 2002. – Вып. 1-2. – С. 17-39.
4. Kang, Y. Moderate tritium properties in lithium-tin alloy as a liquid breeder/coolant / Y. Kang, T. Terai // Fusion Engineering and Design. – 2006. – V. 81, No 1-7. – P. 519-523.
5. Wang, H. Preliminary thermal-hydraulics design of the dual-cooled lithium lead blanket for FDS-II / H. Wang, W. Wang, Y. Bai, H. Chen // Fusion Engineering and Design. – 2005. – V. 75-79. – P. 841-845.
6. Mirnov, S.V. Experiments with lithium limiter on T-11M tokamak and applications of the lithium capillary-pore system in future fusion reactor devices / S.V. Mirnov, E.A. Azizov, V.A. Evtikhin, V.B. Lazarev, A.V. Vertkov // Experiments with lithium limiter on T-11M tokamak and applications of the lithium capillary-pore system in future fusion reactor devices // Plasma Phys. Control. Fusion. – 2006. – V. 48. – P. 821-837.
7. Королев, В.И. Перспективы использования реакторов со свинцово-висмутовым теплоносителем на атомных ледоколах // В.И. Королев, А.Ю. Ластовцев // Судостроение. – 2006. – № 3. – С. 33-36.

8. Семенов, А.В. Экспериментальные исследования теплоотдачи к эвтектике свинец-литий и коррозионных свойств / А.В. Семенов, А.В. Безносков, А.А. Молодцов, В.Л. Константинов, О.В. Баранова // Вопросы атомной науки и техники. Серия Термоядерный синтез. – 2006. – № 2. – С. 40-49.
9. Люблинский, И.Е. Применение жидкого лития в системах термоядерного реактора / И.Е. Люблинский, В.А. Евтихин, А.В. Вертков // Перспективные материалы. – 2005. – № 6. – С. 5-17.
10. Субботин, В.И. Жидкометаллические теплоносители для ядерной энергетики / В.И. Субботин, М.Н. Арнольдов, Ф.А. Козлов, А.Л. Шимкевич // Атомная энергия. – 2002. – Т. 92. – Вып. 1. – С. 31-42.
11. Союстова, С.И. Прогнозирование термодинамических характеристик трехкомпонентного расплава Pb–Bi–Li как перспективного теплоносителя термоядерного реактора: автореф. дис. ...канд. физ.-матем. наук: 01.04.07 / Союстова Светлана Игоревна. – М.: ГОУ МГИУ, 2011. – 25 с.
12. Красин, В.П. Координационно-кластерная модель для расчета константы Сивертса растворов водорода в расплавах системы Pb–Bi–Li / В.П. Красин, С.И. Союстова, И.Е. Люблинский // Перспективные материалы. – 2010. – № 3. – С. 38-43.
13. Алчагиров, Б.Б. Поверхностное натяжение сплавов с участием щелочных металлов / Б.Б. Алчагиров, Р.Х. Архестов, Ф.Ф. Дышекова, Т.М. Таова // Теплофизика высоких температур. – 2013. – Т. 51, № 2. – С. 210-223.
14. Алчагиров, Б.Б. Работа выхода электрона сплавов с участием щелочных металлов / Б.Б. Алчагиров, Р.Х. Архестов, Ф.Ф. Дышекова // Журнал технической физики. – 2012. – Т. 82, № 11. – С. 76-82.
15. Дриц, М.Е. Сплавы щелочных и щелочноземельных металлов. Справочное издание / М.Е. Дриц, Л.Л. Зусман. – М.: Металлургия, 1986. – 248 с.
16. Корольков, А.М. Поверхностное натяжение металлов и сплавов / А.М. Корольков, А.А. Бычкова // В кн.: «Исследование сплавов цветных металлов». М.: Изд-во АН СССР, 1960. – Т. 2. – С. 122-134.
17. Корольков, А.М. Поверхностное натяжение алюминия и его сплавов /

А.М. Корольков // Известия Академии Наук СССР. Серия Metallургия и топливо. – 1956. – № 2. – С. 35-42.

18. Lang, G. Einfluss von Zusetzelementen auf die Oberflächenspannung von flüssigem Reinstaluminium / G. Lang // Aluminium (BRD). – 1974. – Bd. 50, No 11. – P. 731-734.

19. Davies, V.L. Influence of small additions of sodium on the surface tension of Aluminium and Aluminium – Silicon alloys / V.L. Davies, J.M. West // Journal of the Institute of Metals. – 1964. – V. 92, No 7. – P. 208-210.

20. Алтынов, П.И. Влияние поверхностно-активных добавок на поверхностное натяжение и микротвердость висмута / П.И. Алтынов // Вопросы физики и механики твердых тел. Ученые записки Гор. Пед. Института им. В.П. Потемкина. – М.: – 1960. – Т. 86. – С. 5-12.

21. Попель, С.И. Поверхностные явления в расплавах / С.И. Попель. – М.: Metallургия, 1994. – 440 с.

22. Алчагиров, Б.Б. Расчет температурного коэффициента поверхностного натяжения с учетом концентраций вакансий на поверхности металлов / Б.Б. Алчагиров, С.Н. Задумкин, Х.Б. Хоконов // Физика межфазных явлений. Нальчик: КБГУ, 1978. – Вып. 3. – С. 3-11.

23. Задумкин, С.Н. О температурной зависимости поверхностного натяжения металлов / С.Н. Задумкин, Б.Б. Алчагиров, М.Б. Коков, Б.Х. Унежев // Известия Академии Наук СССР. Металлы. – 1979. – № 3. – С. 81-84.

24. Alchagirov, V.B. The analysis of the reported elevated values of surface tension of pure metals / V.B. Alchagirov // High Temperature Capillarity (HTC-2007). 5 International Conference. ABSTRACTS. – Alicante, Spain. March 21 – 24, 2007. – P. 108.

25. Keene, B.J. Review of data for the surface tension of pure metals / B.J. Keene // International Materials Reviews. – 1993. – V. 38, No 4. – P. 157-192.

26. Ашхотов, О.Г. Поверхностные характеристики р-металлов и их двойных сплавов: дис. ... докт. ф.-м. наук: 01.04.14:защищена 20.06.1997: утверждена 14.12.2001 / Ашхотов Олег Газизович. – Нальчик: КБГУ, 1997. – 319 с.

27. Пугачевич, П.П. Температурная зависимость поверхностного натяжения висмута и его сплавов с натрием и калием / П.П. Пугачевич, И.П. Алтынов // Доклады Академии Наук СССР. – 1952. – Т. 86, № 1. – С. 117-119.
28. Коливердов, В.Ф. Исследование поверхностного натяжения жидких разбавленных растворов висмут–рубидий, висмут–цезий, свинец–рубидий и свинец–цезий / В.Ф. Коливердов, Н.А. Голубев // В сб.: Физика поверхностных явлений в расплавах. Грозный: ЧИГУ, 1977. – Ч. 1. – С. 184-189.
29. Коливердов, В.Ф. Исследование поверхностного натяжения жидких разбавленных растворов системы висмут–рубидий / В.Ф. Коливердов, Н.А. Голубев // Журнал физической химии. – 1976. – Т. 50, № 9. – С. 239-253.
30. Русанов, А.И. Межфазная тензометрия / А.И. Русанов, В.А. Прохоров. – СПб.: Химия, 1994. – 398 с.
31. Алчагиров, Б.Б. Плотность и поверхностные свойства жидких щелочных и легкоплавких металлов и сплавов / Б.Б. Алчагиров, Б.С. Карамурзов, Т.М. Таова, Х.Б. Хоконов. – Нальчик: КБГУ, 2011. – 213 с.
32. Пугачевич, П.П. Поверхностные явления в полимерах / П.П. Пугачевич, Э.М. Бегляров, И.А. Лавыгин. – М.: Химия, 1982. – 198 с.
33. Алчагиров, Б.Б. Комбинированный прибор для измерения поверхностного натяжения, работы выхода электрона и плотности жидких металлов / Б.Б. Алчагиров, Х.Б. Хоконов, С.Н. Задумкин // В сб.: К изучению поверхностных явлений в металлических расплавах. Орджоникидзе: СОГУ, 1974. – С. 31-37.
34. Алчагиров, Б.Б. Прибор для одновременного измерения поверхностного натяжения, работы выхода электрона и плотности металлов и сплавов / Б.Б. Алчагиров, С.Н. Задумкин, Х.Б. Хоконов // Заводская лаборатория. – 1974. – Т. 40. – Вып. 5. – С. 558-559.
35. Роус, Б. Стекло в электронике. Пер. с чешского / Б. Роус // М.: Советское радио, 1969. – 356 с.
36. Зимин, В.С. Стеклодувное дело и стеклянная аппаратура для физико-химического эксперимента / В.С. Зимин. М.: Химия, 1974. – 328 с.
37. Алчагиров, А.Б. Прибор для изучения поверхностного натяжения жидких

металлических растворов с повышенной упругостью собственных паров / А.Б. Алчагиров, Б.Б. Алчагиров, Х.Б. Хоконов // Приборы и техника эксперимента. – 2003. – № 3. – С. 138-141.

38. Алчагиров, А.Б. Прибор для совместного измерения поверхностного натяжения и работы выхода электрона щелочных металлов и сплавов / А.Б. Алчагиров, Б.Б. Алчагиров, Р.Х. Архестов // Вестник Кабардино-Балкарского Государственного Университета. Серия физические науки. – Вып. 3. – 1999. – С. 8-10.

39. Алтынов, И.П. Влияние примесей щелочных металлов на поверхностное натяжение и микротвердость висмута / И.П. Алтынов // Доклады Академии Наук СССР. – 1953. – Т. 93, № 5. – С. 845-846.

40. Коливердов, В.Ф. Исследование поверхностного натяжения жидких разбавленных растворов системы свинец–рубидий / В.Ф. Коливердов, Б.А. Григорьев, Н.А. Голубев // Журнал физической химии. – 1977. – Т. 51, № 7. – С. 1776-1777.

41. Константинов, В.А. Поверхностное натяжение, структура и микротвердость сплавов свинец–калий, свинец–натрий, свинец–кальций: автореф. дисс. .... канд. физ.-мат. наук / Константинов В.А. – М.: Московский ордена Ленина госуниверситет имени М.В. Ломоносова, 1950. 8 с.

42. Anusionwu, B.C. Surface properties of some sodium-based binary liquid alloys / B.C. Anusionwu // Journal of Alloys and Compounds. – 2003. – V. 359, No 1-2. – P. 172-179.

43. Saboungi, M. Dilute solutions of sodium in molten bismuth and tin: EMF measurements and interpretation / M. Saboungi, T.P. Corbin // Journal of Physics F: Metal Physics. – 1984. – V. 14, No 1. – P. 13-21.

44. Iida, T. The Physical Properties of Liquid Metals / T. Iida, R.I. Guthrie // The Physical Properties of Liquid Metals. Oxford: Clarendon Press., 1993. – 317 p.

45. Кубичек Л. Влияние некоторых элементов на поверхностное натяжение алюминиевых сплавов / Л. Кубичек // Известия Академии Наук СССР. Metallургия и топливо. – 1959. – № 2. – С. 96-103.

46. Задумкин, С.Н. Влияние малых добавок на поверхностное натяжение металлов / С.Н. Задумкин, В.Е. Звягина // Известия Академии Наук СССР. Металлы. – 1966. – № 4. – С. 58-61.
47. Сухман, А.Л. Экспериментальное исследование поверхностного натяжения малолегированных сплавов галлия / А.Л. Сухман // Физико-химические исследования металлов и сплавов. Труды Института УНЦ АН СССР. Свердловск, 1974. – Вып. 29. – С. 47-52.
48. Кононенко, В.И. Влияние малых добавок металлов I–VIII групп на поверхностное натяжение алюминия и галлия / В.И. Кононенко, В.Г. Шевченко, В.В. Торокин, А.В. Конюкова // Металлы. – 2005. – № 3. – С. 20-25.
49. Губжоков, М.М. Поверхностное натяжение и плотность свинцово–литиевых расплавов и смачивание ими стали 12X18H9T / М.М. Губжоков, Х.И. Ибрагимов, В.З. Канчукоев, М.Х. Понежев, В.А., А.Б. Созаева, А.И. Хасанов // Вестник Кабардино-Балкарского Государственного Университета. Серия физические науки. – 2005. – Вып. 10. – С. 8-11.
50. Кашежев, А.З. Влияние щелочных, щелочноземельных и адгезионно-активных элементов на поверхностное натяжение свинца, олова и индия / А.З. Кашежев, А.Г. Мозговой, М.Х. Понежев, В.А. Созаев // Межвузовский сборник научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов». – Тверь: ТГУ, 2010. – Вып. 2. – С. 44-63.
51. Канчукоев, В.З. Политермы поверхностного натяжения и плотности расплавов системы свинец-литий / В.З. Канчукоев, М.Х. Понежев, А.Б. Созаева, В.А. Созаев // Теплофизика высоких температур. – 2009. – Т. 47, № 2. – С. 311-314.
52. Ниженко, В.И. Поверхностное натяжение жидких металлов (одно- и двухкомпонентные системы) / В.И. Ниженко, Л.И. Флока. – М.: Metallurgy, 1981. – 208 с.
53. Alchagirov, A.B. Surface energy and surface tension of solid and liquid metals. Recommended values / A.B. Alchagirov, B.B. Alchagirov, T.M. Taova, Kh.B. Khokonov // In: Transactions of JWRI (Joining and Welding Research Institute), Osaka University. Osaka, Japan. Special Issue. – 2001. – V. 30. – P. 287-291.

54. Davies, H.A. The density and surface tension of dilute liquid Na–In alloys and comparison with liquid Na–Cd alloys / H.A. Davies // *Metallurgical transactions*. – 1972. – V. 3, No 11. – P. 2917-2921.
55. Филиппов, Е.С. Явление дискретного изменения объемных свойств и структуры в жидких сплавах / Е.С. Филиппов, А.К. Нестеренко // *Известия Высших Учебных Заведений. Черная металлургия*. – 1974. – № 1. – С. 119-124.
56. Алчагиров, Б.Б. Поверхностное натяжение расплавов индий-литий и индий-калий / Б.Б. Алчагиров, Х.Б. Хоконов, М.Д. Шебзухов // *Расплавы*. – 1989. – № 5. – С. 102-105.
57. Коливердов, В.Ф. Исследование поверхностного натяжения жидких разбавленных растворов системы индий–рубидий / В.Ф. Коливердов // В сб.: *Физика поверхностных явлений в расплавах*. Грозный: ЧИГУ, 1978. – Ч. 2. – С. 32-34.
58. Weeks, J.R. Physical and chemical properties of dilute alloys of Cadmium in Sodium / J.R. Weeks, H.A. Davies // *Alkali Metals*. (An international symposium Held at Nottingham on 19th - 22th July, 1966). London: Chemical Society. – 1967. – No 22. P. 32-44.
59. Баум, Б.А. О природе аномалий на политермах свойств металлических расплавов / Б.А. Баум, Е.А. Клименков, Г.В. Тягунов, Ю.А. Базин // *Известия Высших Учебных Заведений. Черная металлургия*. – 1984. – № 11. – С. 54-58.
60. Морачевский, А.Г. Термодинамика расплавленных металлических и солевых систем / А.Г. Морачевский. – М.: Металлургия, 1987. – 240 с.
61. Jha Ritu, I.S. Thermodynamic properties of Cd–Na alloys / I.S. Jha Ritu, B.P. Singh, V.N. Choudhary, R.N. Singh // *Indian Journal of Physics*. – 2005. – V. 79, No 6. – P. 635-637.
62. Harada, S. Thermodynamic properties of liquid Na–Cd and Na–In alloys / S. Harada, S. Takahashi, S. Takeda, S. Tamaki, P. Gray, N. Cusack // *Journal of Physics F: Metal Physics*. – 1988. – V. 18, No 12. – P. 2559-2568.
63. Rais, A. Simultaneous measurement of resistivity and thermodynamic properties of liquid binary alloys: application to Na–In, Na–Sn / A. Rais, N.E. Cusack,

- F.E. Neale // *Journal of Physics F: Metal Physics.* – 1982. – V. 12, No 6. – P. 1091-1100.
64. Курнаков, Н.С. Собрание избранных работ / Н.С. Курнаков. – М.: Л.: ГОНТИ, 1939. – Т. 2. – 636 с.
65. Понежев, М.Х. Политермы углов смачивания индий-натриевыми расплавами стали марки 12Х18Н9Т / М.Х. Понежев, А.Б. Созаева, В.А. Созаев // *Теплофизика высоких температур.* – 2008. – Т. 46, № 2. – С. 310-311.
66. Созаева, А.Б. Поверхностное натяжение жидких индия, свинца, кадмия с малыми добавками лития и натрия и смачиваемость ими конструкционной стали 12Х18Н9Т: автореф. дис. ... канд. физ. – мат. наук: 01.04.14 / Созаева Алеся Борисовна. – Нальчик: КБГУ, 2007. – 19 с.
67. Далакова, Н.В. Поверхностные свойства сплавов индий–натрий в твердом и жидком состояниях / Н.В. Далакова, О.Л. Еналдиева, Т.А. Орквасов, М.Х. Понежев, А.Б. Созаева, В.А. Созаев // *Материалы 9–го Международного симпозиума «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах» (ОМА–9) 5–9 сентября 2006. Ростов–на–Дону (п. Лоо): 2006.* – Т. 2. – С. 139-144.
68. Далакова, Н.В. Поверхностные свойства сплавов индий–натрий в твердом и жидком состояниях / Н.В. Далакова, О.Л. Еналдиева, Т.А. Орквасов, М.Х. Понежев, А.Б. Созаева, В.А. Созаев // *Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы. 2006.* – № 8 (3). <http://ptosnm.ru>.
69. Далакова, Н.В. Политермы плотности и поверхностного натяжения системы кадмий–натрий / Н.В. Далакова, М.Х. Понежев, А.Б. Созаева, В.А. Созаев // *Теплофизика высоких температур.* – 2008. – Т. 46, № 1. – С. 144-145.
70. Сумм, Б.Д. Физико-химические основы смачивания и растекания. / Б.Д. Сумм, Ю.В. Горюнов. – М.: Химия, 1976. – 232 с.
71. Найдич, Ю.В. Контактные явления в металлических расплавах / Ю.В. Найдич. – Киев: Наукова думка, 1972. – 196 с.
72. Bondi, A. The spreading of liquid metals on solid surfaces surface chemistry of high-energy substance / A. Bondi // *Chemical Reviews.* –1953. – V. 52. – P. 417-458.
73. Алчагиров, Б.Б. Смачиваемость поверхностей твердых тел расплавами

щелочных металлов и сплавов с их участием. Теория и методы исследований / Б.Б. Алчагиров, Х.Б. Хоконов // Теплофизика высоких температур. – 1994. – Т. 32, № 4. – С. 590-626.

74. Алчагиров, А.Б. Смачиваемость поверхностей твердых тел расплавами щелочных металлов и сплавов с их участием. Эксперимент / А.Б. Алчагиров, Х.Б. Хоконов // Теплофизика высоких температур. – 1994. – Т. 32, № 4 – С. 756-783.

75. Губжоков, М.М. Поверхностное натяжение и плотность свинцово-литиевых расплавов и смачивание стали 12Х18Н9Т / М.М. Губжоков, Х.И. Ибрагимов, В.З. Канчукоев, М.Х. Понежев, В.А. Созаев, А.Б. Созаева, А.И. Хасанов // Вестник Кабардино-Балкарского Государственного Университета. Серия физические науки. Нальчик: КБГУ, 2007. – Вып. 10. – С. 8-11.

76. Канчукоев, В.З. Политермы поверхностного натяжения и плотности расплавов системы свинец-литий / В.З. Канчукоев, М.Х. Понежев, А.Б. Созаева, В.А. Созаев // Теплофизика высоких температур. – 2009. – Т. 47, № 2. – С. 311-314.

77. Таова, Т.М. Смачиваемость поверхностей стали 12Х18Н9Т и титана литийсодержащими сплавами олова / Т.М. Таова, Б.Б. Алчагиров, М.Н. Арнольдгов, Б.С. Карамурзов, Х.Б. Хоконов // Теплофизические свойства веществ (жидкие металлы, сплавы и наносистемы). Труды II Международного семинара, (Приэльбрусье, 25-30 сентября 2006г.). Нальчик: КБГУ, 2006. – С. 179-180.

78. Protsenko, P. Wetting of W by liquid Pb and PbLi alloys and surface interactions / P. Protsenko, A. Terlain, N. Eustathopoulos // Journal of Nuclear Materials. – 2007. – V. 360. – P. 265-271.

79. Беляев, А.И. Металлургия и технология цветных металлов. / А.И. Беляев, Е.А. Жемчужина. – М.: Московский ин-т цвета, металлургии им. Калинина. Metallurgizdat, 1960. – Вып. 33. – С. 132.

80. Jourdan, D.O. The wetting of some solid transition metals by liquid lithium, sodium, and potassium / D.O. Jourdan, J.E. Lane // Australian Journal of Chemistry. – 1966. – V. 19, No 7. – P. 1093-1102.

81. Jourdan, D.O. Wetting of solid metals by liquid alkali metals / D.O. Jourdan, J.E. Lane // Alkali metals. (An international symposium Held at Nottingham on 19th - 22th July, 1966). London: Chemical Society, 1967. – No 22. – P. 147-152.
82. Тимрот, Д.Л. Исследование поверхностного натяжения щелочных металлов / Д.Л. Тимрот, Б.Ф. Реутов, Н.М. Еремин // В сб.: 8-я Всес. конф. по теплофизическим свойствам веществ (г. Новосибирск, 20 - 22 сентября 1988 г.). Тез. докл. Ч. 1. Новосибирск: СО АН СССР, 1988. С. 183-184.
83. Тимрот, Д.Л. Экспериментальное исследование поверхностного натяжения лития / Д.Л. Тимрот, Б.Ф. Реутов, А.П. Архипов, Н.М. Еремин // Теплофизика высоких температур. – 1990. – Т. 28, № 3. – С. 601-604.
84. Тимрот, Д.Л. Экспериментальное исследование поверхностного натяжения калия / Д.Л. Тимрот, Б.Ф. Реутов, Н.М. Еремин // Теплофизика высоких температур. – 1988. – Т. 26, № 1. – С. 174-178.
85. Тимрот, Д.Л. / Д.Л. Тимрот, Б.Ф. Реутов, Н.М. Еремин // В сб.: Теплофизические свойства рабочих тел теплоносителей и конструкционных материалов современной энергетики. М.: МЭИ, 1985. – Вып. 72. – С. 56.
86. Казакевич, З.А. / З.А. Казакевич, Е.А. Жемчужина // Известия Высших Учебных Заведений. Цветная металлургия. – 1967. – № 6. – С. 38.
87. Казакевич, З.А. / З.А. Казакевич, Е.А. Жемчужина // В кн.: Поверхностные явления в расплавах. – Киев: Наукова думка, 1968. С. 348.
88. Казакевич, З.А. Смачивание тугоплавких металлов и их сплавов металлическими расплавами / З.А. Казакевич, Е.А. Жемчужина, В.С. Загонкин, К.И. Натапова // Электровакуумная техника. – 1971. – Т. 53. – С. 34-38.
89. Кокорев, Л.С. Краевой угол смачивания щелочных металлов и его влияние на паро-образовательные свойства поверхности / Л.С. Кокорев, В.И. Петровичев, А.И. Приданцев, В.И. Деев, Г.П. Дубровский // В сб.: Вопросы теплофизики ядерных реакторов / Под ред. И.И. Новикова. – М.: Атомиздат, 1968. – Вып. 1. – С. 52-62.
90. Кокорев, Л.С. Измерение работы адгезии щелочных металлов / Л.С. Кокорев, А.А. Смирнов, Т.Н. Долбик // В сб.: Вопросы теплофизики ядерных реакторов /

Под ред. В.И. Субботина. – М.: Атомиздат, 1971. – Вып. 3. – С. 39-47.

91. Приданцев, А.И. / А.И. Приданцев, Л.А. Гаврилов, Л.С. Кокорев, А.А. Смирнов и др. // Вопросы теплофизики ядерных реакторов: сборник статей московского инженерно-физического ин-та. Под ред. В.И. Петровичева. – М.: Атомиздат, 1969. – Вып. 2. – С. 41.

92. Barlow, M. Wetting of metal surfaces by liquid alkali metals / M. Barlow, P.J. Planting // Zeitschrift für Metallkunde. – 1969. – Bd. 60, No 9. – S. 719-722.

93. Алчагиров, Б.Б. Смачиваемость твердой поверхности железа жидким натрием / Б.Б. Алчагиров, А.Б. Алчагиров, Х.Л. Хоконов // Вестник Кабардино-Балкарского Государственного Университета. Серия физические науки. – 2000. – Вып. 5. – С. 24-25.

94. Алчагиров, Б.Б. Смачиваемость поверхности меди, никеля и тантала расплавами натрия и калия / Б.Б. Алчагиров, Т.М. Таова // Вестник Кабардино-Балкарского Государственного Университета. Серия физические науки. 2003. – Вып. 8. – С. 20-21.

95. Алчагиров, А.Б. Температурная зависимость смачиваемости золота жидким рубидием / А.Б. Алчагиров, Б.Б. Алчагиров, Т.М. Таова, М.М. Тлупова, Х.Л. Хоконов, В.М. Яковлев // Теплофизические свойства веществ (жидкие металлы и сплавы). Труды Международного семинара 11-15 сентября 2001 г. Нальчик: КБГУ, 2001. – С. 289-292.

96. Афаунова, Л.Х. Прибор для изучения поверхностного натяжения и работы выхода электрона расплавов с участием лития / Л.Х. Афаунова, Ф.Ф. Дышекова, Б.Б. Алчагиров // Доклады Адыгской (Черкесской) Международной Академии Наук. – 2012. – Т. 14, № 1. – С. 128-131.

97. Алчагиров, Б.Б. Поверхностное натяжение жидких щелочных металлов и сплавов с их участием / Б.Б. Алчагиров // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. – 1991. – № 3/4 (89/90). – 180 с.

98. Бычков, В.П. Вращающийся термостат для физико-химических исследований жидкостей / В.П. Бычков, П.П. Пугачевич // Патент А.С. 147344 (СССР). – 1962. – Бюллетень изобретения № 10. – 3 с.

99. Иващенко, Ю.Н. К вопросу о расчете поверхностного натяжения жидкости по размерам лежащей капли / Ю.Н. Иващенко, Б.Б. Богатыренко, В.Н. Еременко // В кн. «Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии». – Киев: АН УССР, 1963. – С. 391-417.
100. Дадашев, Р.Х. Термодинамика поверхностных явлений / Р.Х. Дадашев. – М.: Физматлит, 2007. – 278 с.
101. Алчагиров, Б.Б. Экспериментальная установка для изучения смачиваемости поверхностей твердых тел жидкометаллическими расплавами / Б.Б. Алчагиров, Ф.Ф. Дышекова, Р.Х. Архестов, Ж.М. Хубиева, З.А. Коков // Труды Международного междисциплинарного симпозиума «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (ФПЯ и ФП). 16–21 сентября 2014 г. – г.Нальчик– г.Ростов-на-Дону–г.Грозный–п.Южный. – С. 203-206.
102. Емельяненко, А.М. Анализ смачивания как эффективный метод изучения характеристик покрытий, поверхностей и происходящих на них процессов (обзор) / А.М. Емельяненко, Л.Б. Бойнович // Заводская лаборатория. (Диагностика материалов). –2010. – Т. 76, № 9. – С. 27-36.
103. Губжоков, М.М. Политермы поверхностного натяжения сплавов свинец-висмут и угла смачивания свинцово-висмутовой эвтектикой стали 12Х18Н9Т / М.М. Губжоков, Х.И. Ибрагимов, В.З. Канчукоев, М.Х. Понежев, В.А. Созаев, А.И. Хасанов // Вестник Кабардино-Балкарского Государственного Университета. Серия физические науки. – 2003. – Вып. 8. – С. 21-22.
104. Иващенко, Ю.Н. Основы прецизионного измерения поверхностной энергии расплавов по методу лежащей капли / Ю.Н. Иващенко, В.Н. Еременко. – Киев: Наукова думка (на укр. языке), 1972. – 230 с.
105. Алчагиров, Б.Б. Метод большой капли для определения плотности и поверхностного натяжения металлов и сплавов / Б.Б. Алчагиров, Р.Х. Дадашев. – Нальчик: КБГУ, 2000. – 94 с.
106. Алчагиров, Б.Б. Поверхностное натяжение индия. Методы и результаты исследований / Б.Б. Алчагиров, Р.Х. Дадашев, Ф.Ф. Дышекова, Д.З. Элимханов // Теплофизика высоких температур. – 2014. – Т. 52. – № 6. – С. 941-960.

107. 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.
108. Речкалов, В.Г. Компьютерная обработка изображения в методе определения коэффициента поверхностного натяжения жидкости по форме поверхности капли / В.Г. Речкалов, В.Л. Ушаков, Г.П. Пызин, В.П. Бескачко // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия Математика. Механика. Физика. – 2010. – № 30. – С. 83-88.
109. Алчагиров, Б.Б. Прибор для совместного измерения поверхностного натяжения и работы выхода электрона жидкометаллических систем с участием компонентов с высокой упругостью насыщенного пара металлов и сплавов / Б.Б. Алчагиров, Д.Х. Альбердиева, Р.Х. Архестов, В.Г. Горчханов, Р.Х. Дадашев, Ф.Ф. Дышекова, Т.М. Таова / Патент на изобретение № 2511277 от МПК G01N13/02 (2006.01). Опубликовано:10.04.2014; Бюл. 10; 11 с.
110. Алчагиров, Б.Б. Программно-аппаратный комплекс для автоматизации физического эксперимента по измерению поверхностного натяжения жидких металлов и сплавов методом лежащей капли / Б.Б. Алчагиров, Д.Х. Альбердиева, Р.Х. Архестов, Ф.Ф. Дышекова, З.А. Кегадуева, А.А. Коков, З.А. Коков // Доклады Адыгской (Черкесской) Международной Академии Наук. – 2015. – Т. 17, № 2. – С. 63-69.
111. Коков, З.А. Программа автоматизации физического эксперимента по измерению поверхностного натяжения жидкостей методом лежащей капли / З.А. Коков, Ф.Ф. Дышекова, А.А. Коков, Б.Б. Алчагиров, Р.Х. Архестов, З.А. Кегадуева / Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ. № 2015614191 от 08.04.2015.
112. Canny, J.F. A computational approach to edge detection / J.F. Canny // IEEE Trans. on Pattern Analysis and Machine Intelligence. – 1986. – V. 8(6). – P. 679-698.
113. Прэтт, У. Цифровая обработка изображений: пер. с англ. В 2-х кн. / У. Прэтт. – М.: Мир, 1982. – 473 с.

114. Dorsey, N.E. A New Equation for the Determination of Surface Tension from the Form of a Sessile Drop or Bubble / N.E. Dorsey // Journal of the Washington Academy of Sciences – 1928. – V. 18, № 19. – P. 505-509.
115. Алчагиров, Б.Б. Экспериментальное исследование плотности расплавленной свинец-висмутовой эвтектики / Б.Б. Алчагиров, Т.М. Шампаров, А.Г. Мозговой // Теплофизика высоких температур. – 2003. – Т. 41, № 2. – С. 247-253.
116. Алчагиров, Б.Б. Плотность расплавленного свинца при высоких температурах / Б.Б. Алчагиров, А.Г. Мозговой, Т.М. Шампаров // Перспективные материалы. – 2003. – №5. – С. 53-57.
117. Алчагиров, Б.Б. Экспериментальное исследование плотности расплавленных свинца и висмута при температурах до 800 К / Б.Б. Алчагиров, А.Г. Мозговой, О.И. Куршев // Журнал физической химии. – 2003. – № 9. – С. 1725-1726.
118. Алчагиров, Б.Б. О температурной зависимости плотности жидкого сплава свинец-литий эвтектического состава / Б.Б. Алчагиров, В.З. Афашоков, А.М. Дзуганова, Т.М. Таова // Вестник Кабардино-Балкарского Государственного Университета. Серия физические науки. – 2004. – Вып. 9. – С. 12-14.
119. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т. 3. Кн.: 1 / Под ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 2001. – 872 с.
120. Veleckis, E. Thermodynamic Investigation of the Li-Al and Li-Pb Systems by the Hydrogen Titration Method / E. Veleckis // Journal of the Less Common Metals. – 1980. – V. 73, No 1. – P. 49-60.
121. Банных О.А. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа / О.А. Банных, П.Б. Будберг, С.П. Алисова. – М.: Metallurgy, 1986. – 440 с.
122. Hubberstey, P. Pb-17Li-bismuth interaction: an electrical resistivity study / P. Hubberstey, T. Sample, M.J. Capaldi, M.G. Barker // Journal of Nuclear Materials. – 1994. – P. 93-103.
123. Союстова, С.И. Влияние небольших добавок лития на температуру ликвидуса системы свинец-висмут-литий в ограниченном диапазоне концентраций / С.И. Союстова, В.П. Красин, М.Н. Арнольдov // Известия Высших Учебных

Заведений. Ядерная энергетика. – 2010. – № 2. – С. 151-155.

124. Smithells Metals Reference Book. Seventh Edition / Edited by E.A. Brandes and G.B. Brook. Butterworth – Heinemann Linacre House, Jordan Hill, Oxford. 1999. – 1974 p.

125. 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. – V. 51, No 6. – P. 329-351.

126. Sobolev, V. Database of thermophysical properties of liquid metal coolants for GEN-IV Sodium, lead, lead-bismuth eutectic (and bismuth) / V. Sobolev. November 2010 (Rev. Dec. 2011) Status: Unclassified ISSN 1379-2407 SCK CEN Boeretang 200 2400 Mol Belgium. – 175 p.

127. Алчагиров, Б.Б. Плотность и поверхностное натяжение жидкого лития при температуре плавления / Б.Б. Алчагиров, Л.Х. Афаунова, Ф.Ф. Дышекова, А.Г. Мозговой, Т.М. Таова, Р.Х. Архестов // Теплофизика высоких температур. 2009. – Т. 47, № 2. – С. 307-311.

128. Алчагиров, Б.Б. Прибор для измерения теплофизических характеристик металлов и сплавов / Б.Б. Алчагиров, Л.Х. Афаунова, Ф.Ф. Дышекова, Т.М. Таова, Р.Х. Архестов, А.Г. Мозговой, З.А. Коков // Приборы и техника эксперимента. – 2009. – № 3. – С. 148-151.

129. Taylor, J.W. The Surface Energy of the Alkali Metals / J.W. Taylor // Philosophical Magazine. – 1955. – V. 46, No 379. – P. 867-876.

130. Cook, J.W. Heat Transfer and Fluid Mechanics Studies / Cook J.W. – Progress Report ORNL TM-1148. – Oak Ridge National Lab. – 1964. – 15 p.

131. Шпильрайн, Э.Э. Теплофизические свойства щелочных металлов / Э.Э. Шпильрайн, К.А. Якимович, Е.Е. Тоцкий, Д.Д. Тимрот, В.А. Фомин. – М.: Изд. стандартов, 1970. – 487 с.

132. Шебзухов, А.А. Поверхностное натяжение жидких щелочных металлов и их сплавов / А.А. Шебзухов, Т.П. Осико, Ф.М. Кожокова, А.Г. Мозговой // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. – 1981. – № 5 (31). – 142 с.

133. Allen, V.C. Handbook of Thermodynamic and transport Properties of Alkali

Metals / C.B. Allen. In: Chapter 6.8.: Surface Tension. Editor R.W. Ohse, UPAC.

Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1985. – P. 691-700.

134. Быстров, П.И. Жидкометаллические теплоносители тепловых труб и энергетических установок / П.И. Быстров, Д.Н. Каган, Г.А. Кречетова, Э.Э. Шпильрайн. – М.: Наука, 1988. – 263 с.

135. Алчагиров, Б.Б. Поверхностное натяжение сплавов свинец-литий / Б.Б. Алчагиров, Ф.Ф. Дышекова, Р.Х. Архестов // Труды международного междисциплинарного симпозиума «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (ФПЯ и ФП). 16-21 сентября 2015 г. – г.Нальчик–г.Ростов-на-Дону–г.Грозный–п.Южный. – Вып. 5. – С. 89-96.

136. Алчагиров, Б.Б. Поверхностное натяжение и адсорбция компонентов сплавов свинец-литий / Б.Б. Алчагиров, Ф.Ф. Дышекова, Р.Х. Архестов // Сборник трудов XIII Российско-Китайского Симпозиума «Новые материалы и технологии» / Под общей редакцией академика РАН К.А. Солнцева. – Т. 1. М.: Интерконтакт Наука, 2015. – С. 21-27.

137. Ihle, H.R. The activity of lithium and the solubility of deuterium in lithium – lead alloys / H.R. Ihle, A. Neubert, C.H. Wu // Proc. of the 10th Symp. on Fusion Technology Padova, Italy. – 1978. – P. 639-644.

138. Fukada, S. Unsolved issues on tritium mass transfer in liquid blankets / S. Fukada, Y. Edao // Journal of Nuclear Materials. – 2001. – V. 417. – P. 727-730.

139. Saboungi, M.L. Thermodynamic properties of a quasi-ionic alloy from electromotive force measurements: the Li–Pb system / M.L. Saboungi, J. Marr, M. Blander // Journal of Chemical Physics. – 1978. – V. 68. – P. 1375-1384.

140. Alblas, B.P. Thermodynamic calculations for the liquid systems Na-K, R-Cs and Li-Pb / B.P. Alblas, W. Van Der Lugt, E.G. Visser, J.Rh.M. De Hosson // Physica. – 1982. – V. 114B, No 1. – P. 59-66.

141. Прохоренко С.В. Структура и физические свойства околоэвтектических литиевых расплавов: автореф. дис.... канд. физ.-мат. наук: 01.04.13 / Прохоренко Сергей Викторович. – Львов: ЛГУ им. И. Франка, 1996. – 18 с.

142. Алчагиров, Б.Б. Поверхностное натяжение сплавов лития на основе висмута /

- Б.Б. Алчагиров, Р.Х. Архестов, Ф.Ф. Дышекова, О.Х. Кясова // Доклады Адыгской (Черкесской) Международной Академии Наук. – 2015. – Т. 18, № 3. – С. 78-85
143. Craig, Maze Estimation of non-equilibrium surface tension / Craig Maze, George Burnet // Surface of Science. – 1971. – V. 27. – P. 411-418.
144. Fathi, Aqra Surface tension of pure liquid bismuth and its temperature dependence: Theoretical calculations / Fathi Aqra, Ahmed Ayyad // Materials Letters. – 2011. – V. 65. – P. 760-762.
145. Бакрадзе, Р.В. Поверхностное натяжение двойных металлических сплавов Pb –Sn, Bi –Pb, Bi –Sn и Bi –Cd / Р.В. Бакрадзе, Б.Я. Пинес // Журнал технической физики. – 1953. – Т. 23. – Вып. 9. – С. 1548-1558.
146. Ашхотов, О.Г. Поверхностное натяжение жидких металлов / О.Г. Ашхотов, А.О. Ашхотов // Расплавы. – 2008. – № 1. – С. 22-35.
147. Алчагиров, Б.Б. К вопросу о достоверности экспериментальных данных по поверхностному натяжению жидких металлов / Б.Б. Алчагиров, Т.М. Таова, Л.Х. Афаунова, Ф.Ф. Дышекова // Известия Российской Академии Наук. Серия физическая. – 2012. – Т. 76, № 13. – С. 26-29.
148. Задумкин, С.Н. Физика межфазных явлений в конденсированных средах / С.Н. Задумкин, Х.Б. Хоконов, Б.С. Карамурзов, Б.Б. Алчагиров, Т.М. Таова. – Нальчик: КБГУ, 2014. – 246 с.
149. Iida, T. Physical properties of liquid metals [IV]. Surface tension and electronic transport properties of liquid metals / T. Iida // Journal of the Japan Welding Society. – 1994. –V. 8, No 10. – P. 766-770.
150. Handbook on Lead-Bismuth Eutectic Alloy and Lead Properties, Materials Compatibility, Thermal –hydraulics and Technologies. OECD 2007. NEA No 6195, 2007. – 693 p.
151. Алчагиров, Б.Б. Влияние малых примесей свинца на поверхностное натяжение олова / Б.Б. Алчагиров, А.М. Чочаева, Т.М. Таова // Вестник Кабардино-Балкарского Государственного Университета. Серия физические науки. – 2001. – Вып. 6. – С. 20-21.
152. Малов, Ю.И. О линейной зависимости между работой выхода электрона и

- поверхностным натяжением в двойных и тройных металлических растворах / Ю.И. Малов, В.Б. Лазарев. В кн.: Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. – Киев: Наукова думка, 1971. – С. 45-47.
153. Алчагиров, Б.Б. Связь поверхностной энергии с работой выхода электрона бинарных металлических растворов / Б.Б. Алчагиров // Журнал физической химии. – 1990. – Т. 64, №11. – С. 2983-2987.
154. Алчагиров, Б.Б. Исследование работы выхода электрона бинарных систем индий-свинец, индий-олово и олово-свинец / Б.Б. Алчагиров, Х.Б. Хоконов, Х.Х. Калажоков // Поверхность: физика, химия, механика. –1982. – № 7. – С. 49-55.
155. Губенко, А.Я. Влияние примесей на объемные и поверхностные свойства жидких сплавов / А.Я. Губенко // Известия Академии Наук СССР. Металлы. – 1986. – № 3. – С. 25-31.
156. Малов, Ю.И. Фотоэлектрические свойства сплавов калия с ртутью и таллием / Ю.И. Малов, М.Д. Шебзухов // Электрохимия. – 1974. – Т. 10. – Вып. 1. – С. 95-97.
157. Каплун, А.Б. О причинах аномалий физических свойств металлических расплавов / А.Б. Каплун // Известия Высших Учебных Заведений. Черная металлургия. – 1985. – № 7. – С. 30-35.
158. Smith, J. Thermodynamic properties of binary lithium systems – a review / J. Smith, Z. Mozer // Journal of Nuclear Materials. – 1976. – V. 59. – P. 158-174.
159. Губенко, А.Я. Влияние структурных превращений в расплаве на его поверхностное натяжение / А.Я. Губенко, А.Н. Шотаев, В.А. Ерманченков // Адгезия расплавов и пайка материалов. – Киев: Наукова думка, 1982. – № 9. – С. 47-51.
160. Алчагиров, Б.Б. Поверхностное натяжение тройных сплавов лития на основе эвтектического расплава свинец-висмут / Б.Б. Алчагиров, Ф.Ф. Дышекова, М.М. Тлупова // Доклады Адыгской (Черкесской) Международной Академии Наук. – 2014. – Т. 16, № 4. – С. 85-90.
161. Дышекова, Ф.Ф. Концентрационная зависимость поверхностного натяжения

тройных сплавов лития на основе эвтектического расплава свинец-висмут / Ф.Ф. Дышекова, Б.Б. Алчагиров // Вторая Всероссийская молодежная научно-техническая конференция с международным участием «Инновации в материаловедении». Сб. материалов / Ин-т металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН – М.: ООО «Ваш полиграфический партнер», 2015. – С. 353–354.

162. Alchagirov, V.B. Surface Tension of Ternary Lithium Alloys Based on the Lead-Bismuth Eutectic Alloy / V.B. Alchagirov, F.F. Dyshekova // Nineteenth Symposium on Thermophysical Properties. June 21-26, 2015. University of Colorado at Boulder, – Colorado, USA. P. 3355.

163. Алчагиров, Б.Б. Поверхностное натяжение жидкой свинец–висмутовой эвтектики при технически важных температурах / Б.Б. Алчагиров, А.Г. Мозговой, О.А. Куршев // Перспективные материалы. – 2003. – № 6. – С. 50-54.

164. Алчагиров, Б.Б. Поверхностное натяжение жидких околоэвтектических сплавов системы свинец-висмут / Б.Б. Алчагиров, А.М. Чочаева, А.Г. Мозговой, М.Н. Арнольдov, Х.Б. Хоконов // Теплофизика высоких температур.–2003. –Т. 41, № 6. – С. 852–859.

165. Алчагиров, Б.Б. Компьютерная реализация расчетов адсорбции компонентов в металлических расплавах в пакете «MathCAD» / Б.Б. Алчагиров, В.Н. Лесев, Л.Х. Афаунова, Р.Х. Архестов, Ф.Ф. Дышекова, З.А. Кегадуева // Доклады Адыгской (Черкесской) Международной Академии Наук. – 2009. – Т. 11, № 1. – С. 125-127.

166. Громов, В.В. Некоторые физико-химические особенности сплава  $Li_{17}Pb_{83}$  / В.В. Громов, А.И. Атанов, Е.И. Саунин, М.З. Соркин // Вопросы атомной науки и техники. Серия Термоядерный синтез. –1987. – № 1. – С. 59-61.

167. Онищенко, А.В. Работа выхода электрона двойных металлических сплавов с натрием / А.В. Онищенко, Ю.И. Малов, В.Б. Лазарев // Физика металлов и металловедение. – 1981. – Т. 51. – Вып. 3. – С. 559-561.

168. Задумкин, С.Н. Уравнение, связывающее работу выхода электрона с поверхностным натяжением металлических растворов / С.Н. Задумкин,

Х.И. Ибрагимов, Х.Б. Хоконов // Журнал физической химии. –1977. –Т. 51, № 1. – С. 133-139.

169. Алчагиров Б.Б., Дышекова Ф.Ф., Карамурзов Б.С., Таова Т.М., Хоконов Х.Б. Смачиваемость реакторной стали 12Cr18Ni10Ti эвтектическим расплавом PbBi и его сплавами с литием // Труды международного междисциплинарного симпозиума «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (ФПЯ и ФП) “Physics of surface phenomena, interfaces boundaries and phase transitions” (PSP & PT). 16-21 сентября 2015 г., г.Нальчик – г.Ростов-на-Дону – г.Грозный – п.Южный. Вып. 5. С. 20-29.

170. Giuranno, D. Surface tension and wetting behavior of molten Bi–Pb alloys / D. Giuranno, F. Gneco, E. Ricci, R. Novakovic // *Intermetallics*, 2003. – V. 11. – P. 1313-1317.

171. Кокорев, Л.С. Смачивание свинцом образцов из конструкционной нержавеющей стали / Л.С. Кокорев, А.А. Смирнов, В.С. Харитонов // Научная сессия МИФИ-2002 «Физико-технические проблемы нетрадиционной энергетики. Физико-технические проблемы ядерной энергетики». – Ч. 1. – Т. 8. – С. 82-83.

172. Кашежев, А.З. Поверхностное натяжение жидких разбавленных сплавов на основе олова, индия и смачивание меди и спецсталей олово-серебряной и свинец-висмутовой эвтектиками: автореф. дис.....канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Кашежев Аслан Зарифович. – Нальчик: КБГУ, 2009. – 20 с.

173. Алчагиров, Б.Б. Смачиваемость эвтектическим расплавом PbBi реакторной стали 12X18H10T в вакууме и инертной среде / Б.Б. Алчагиров, Ф.Ф. Дышекова, З.А. Коков, С.М. Хаудова, Х.Л. Хоконов // Доклады Адыгской (Черкесской) Международной Академии Наук. – 2014. – Т. 16, № 3. – С. 77-83.

174. Алчагиров, Б.Б. Смачиваемость реакторной стали 12X18H10T эвтектическим расплавом PbBi / Б.Б. Алчагиров, Ф.Ф. Дышекова, Дж.Х. Ворокова, С.М. Хаудова // Труды Международного междисциплинарного симпозиума «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (ФПЯ и ФП). 16–21 сентября 2014 г. – г.Нальчик–г.Ростов-на-Дону–г.Грозный–п. Южный. – С. 199-202.

175. Protsenko, P. Wetting of Fe-7.8 wt.% Cr stainless steel by molten Pb and Pb-17Li / P. Protsenko, A. Terlain, M. Jeymond, N. Eustathopoulos / Proceedings of the 10 International conference on fusion reactor materials. –Baden-Baden, Germany. – 2001. – P. 177-182.
176. Проценко, П.В. Смачивание поверхности и границ зерен тугоплавких металлов легкоплавкими расплавами: автореф. дис.... канд. хим. наук: 02.00.11 / Проценко Павел Валерьевич. – М.: МГУ, 2002. – 24 с.
177. Кириллов, П.Л. Теплофизические свойства материалов ядерной техники: учебно-справочное пособие для студентов специальностей: 14.03.05 - Ядерные реакторы и энергетические установки, 14.04.04 - Атомные электрические станции и установки. Под общ. ред. проф. П.Л. Кириллова; 2-е изд., перераб. и доп. / П.Л. Кириллов, М.И. Терентьева, Н.Б. Денискина. – М.: ИздАт, 2007. – 200 с.
178. Алчагиров, Б.Б. Изучение смачиваемости поверхности нержавеющей стали 12X18H9T эвтектическим расплавом висмут-свинец вблизи температуры плавления / Б.Б. Алчагиров, Т.М. Таова, М.М. Тлупова, Х.Б. Хоконов // Вестник Кабардино-Балкарского Государственного Университета. Серия физические науки. – 2002. – Вып. 7. – С. 7-8.
179. Алчагиров, Б.Б. Смачиваемость стали 12X18H9T жидким эвтектическим сплавом BiPb при высоких температурах / Б.Б. Алчагиров, Т.М. Таова, Х.Б. Хоконов, Э.Х. Бетуганов, А.Н. Муранов // Вестник Кабардино-Балкарского Государственного Университета. Серия физические науки. – 2005. – Вып. 10. – С. 7-8.
180. Кокорев, Л.С. Смачивание сплавом свинец-висмут образцов из конструкционной нержавеющей стали / Л.С. Кокорев, А.А. Смирнов, В.С. Харитонов // Научная сессия МИФИ-2002 «Физико-технические проблемы нетрадиционной энергетики. Физико-технические проблемы ядерной энергетики». – Ч. 2. –Т. 8. – С. 84-85.
181. Кашежев, А.З. Политермы углов смачивания поверхности стали 12X18H9T расплавом свинец-висмут эвтектического состава / А.З. Кашежев, Р.А. Кутуев, М.Х. Понежев, В.А. Созаев, А.И. Хасанов, А.Х. Шерметов // Актуальные

проблемы современного материаловедения: коллективная монография. – Грозный: КНИИ РАН, 2015. – С. 115-123.

182. Кашежев, А.З. Смачивание свинцом и висмутом реакторных сталей / А.З. Кашежев, А.Г. Мозговой, М.Х. Понежев, В.А. Созаев, А.И. Хасанов // Вестник Кабардино-Балкарского Государственного Университета. Серия физические науки. – 2008. – Вып. 11. – С. 7-8.

183. Алчагиров, Б.Б. Изучение смачиваемости реакторной стали ЭК–173 свинцом, висмутом и эвтектическим расплавом PbBi / Б.Б. Алчагиров, Ф.Ф. Дышекова, Л.Х. Афаунова, Л.Г. Алчагирова, А.Р. Тебуева // Межотраслевой семинар «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в быстрых реакторах» (Теплофизика-2010). Тезисы докладов. Обнинск, – 2010. – С. 79-81.

184. Алчагиров, Б.Б. Температурная зависимость смачиваемости поверхности нержавеющей стали 12Х18Н9Т эвтектическим расплавом висмут-свинец / Б.Б. Алчагиров, А.Б. Алчагиров, Х.Б. Хоконов, Т.М. Таова, М.М. Тлупова // Теплоперенос и свойства жидких металлов. Материалы конференции. Обнинск: 2002. – Т. 1. – С. 115.

185. Ивановский, М.Н. Испарение и конденсация металлов / М.Н. Ивановский, В.П. Сорокин, В.И. Субботин. – М.: Атомиздат, 1976. – 216 с.

186. Терентьев, Д.И. Моделирование испарения расплавов Pb+Bi при различных давлениях / Д.И. Терентьев, Н.М. Барбин, А.В. Борисенко, С.Г. Алексеев, П.С. Попель // Тезисы докладов XIII Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ (с международным участием). Новосибирск, 28 июня – 1 июля 2011 г. – Новосибирск: Изд-во Института теплофизики СО РАН, 2011. – С. 253-254.

187. Alchagirov, B.B. Wettability of 12Cr18Ni10Ti Reactor Steel by the Eutectic Alloy of PbBiLi / B.B. Alchagirov, F.F. Dyshekova, B.S. Karamurzov, T.M. Taova, Kh.B. Khokonov // Nineteenth Symposium on Thermophysical Properties. June 21-26, 2015. University of Colorado at Boulder, – Colorado, USA. P. 3354.