

На правах рукописи



Канаметова Оксана Хусеновна

**ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ОКОЛОЭВТЕКТИЧЕСКИХ
РАСПЛАВОВ СИСТЕМ ВИСМУТ-ЛИТИЙ, ОЛОВО-ЛИТИЙ,
ОЛОВО-НАТРИЙ**

1.3.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

НАЛЬЧИК – 2026

Работа выполнена на кафедре теоретической и экспериментальной физики
ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова»

Научный руководитель: **Шебзухова Мадина Азметовна,**
доктор физико-математических наук, доцент,
заведующий кафедрой физики наносистем
ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский
государственный университет им. Х.М. Бербекова»

Официальные оппоненты: **Арефьева Людмила Павловна,**
доктор физико-математических наук, доцент,
профессор кафедры материаловедения и технологии
металлов ФГБОУ ВО «Донской государственный
технический университет» (г. Ростов-на-Дону)

Цидаева Наталья Ильинична,
кандидат физико-математических наук, доцент,
директор научного центра «Магнитные
наноструктуры» ФГБОУ ВО «Северо-Кавказский
горно-металлургический институт (государственный
технологический университет)» (г. Владикавказ)

Ведущая организация: ФГБУН Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе
Сибирского отделения Российской академии наук
(г. Новосибирск)

Защита состоится « 19 » июня 2026 года в 11⁰⁰ час. на заседании
диссертационного совета 24.2.308.01 при ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский
государственный университет им. Х.М. Бербекова» по адресу: 360004,
г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, зал заседаний диссертационного совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО
«Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» и
на сайте <https://diser.kbsu.ru/>

Автореферат разослан « _____ » _____ 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор физико-математических наук, профессор

А.А. Дышеков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Разработка новых поколений ядерных и термоядерных энергетических установок в решающей степени зависит от прогресса в области жидкометаллических теплоносителей и тритийвоспроизводящих материалов. В связи с этим активно ведется поиск аналогов традиционных эвтектических систем (например, свинец-литий или свинец-висмут) с улучшенными технологическими и эксплуатационными свойствами. Перспективными кандидатами выступают расплавы на основе легкоплавких металлов (например, олова, висмута) в сочетании с щелочными металлами (литием, натрием). Но активная разработка и применение подобных материалов тормозится критической недостаточностью экспериментальных данных по основным теплофизическим характеристикам. Актуальность теоретического анализа таких систем определяется специфической природой щелочных металлов как высокоактивных элементов главной подгруппы Периодической системы Д. И. Менделеева, которые кардинально изменяют структуру и свойства жидкометаллических систем. Одним из критически важных, с точки зрения как теории, так и практики параметров является поверхностное натяжение (ПН). Этот параметр не только напрямую влияет на гидродинамику, тепломассоперенос и коррозионную стойкость теплоносителя в контуре, но и служит высокочувствительным индикатором состояния межфазных границ. В связи с этим прецизионные измерения ПН, наравне с исследованиями смачиваемости и эмиссионных характеристик, превратились в мощный диагностический инструмент для анализа процессов на границах раздела фаз в экстремальных условиях.

Значительный интерес представляет изучение систем, содержащих литий и натрий в составе тройных и двойных эвтектик. Расплавы систем Sn-Li, Bi-Li, Sn-Na признаны перспективными для разных применений: разработка реакторов нового поколения с функцией теплоносителя и blankets с усовершенствованными нейтронно-физическими и теплофизическими характеристиками; разработка высокочувствительных электролитов для химических

аккумуляторов и оптимизация конструкции безопасных аккумуляторов; оптимальные характеристики обеспечивают базовые термокатоды и фотокатоды с малыми выходными работами.

Поэтому научная и техническая актуальность исследования теплофизических и физико-химических свойств (в первую очередь поверхностного натяжения и связанных с ним межфазных параметров) околоэвтектических расплавов систем Bi-Li, Sn-Li, Sn-Na очевидна. Изучение этих свойств позволит устранить пробелы в данных по физико-химическим параметрам расплавов. Это позволит обосновать создание технологически зрелой платформы для преодоления технологических барьеров на пути к экономически целесообразному и безопасному термоядерному реактору.

Степень разработанности темы исследования. Анализ современного научного потенциала изучения поверхностных явлений в литийсодержащих расплавах показывает, что теоретическая и прикладная значимость таких систем резко контрастирует с катастрофически малым числом достоверно экспериментально подтвержденных результатов. Методологическим ограничителем выступает сама сложность высокоточных измерений в агрессивных расплавах. Обязательная чистота исследуемых сред, недопустимость окисления и реакций с материалами корпуса установок обуславливают экспериментально-разведочный характер многих работ. Обзор литературных данных позволяет констатировать, что информация о концентрационной зависимости поверхностного натяжения $\sigma(x)$ для двойных систем с участием лития и натрия крайне фрагментарна. В подавляющем большинстве случаев исследования были сосредоточены на изучении влияния незначительных, легирующих добавок щелочного металла (порядка долей или единиц атомных процентов) к основному объему более тугоплавкого компонента. Систематические измерения в широком интервале составов, особенно вблизи и за пределами эвтектических точек, практически отсутствуют. Более того, для ряда перспективных комбинаций, включая отдельные составы в системах Bi-Li, Sn-Li и Sn-Na, какие-либо экспериментальные данные по

поверхностным свойствам в открытой литературе на текущий момент не обнаружены.

Даже в тех редких работах, где предпринимались попытки построения изотерм поверхностного натяжения, полученные результаты вызывают вопросы с точки зрения их статистической достоверности и физической интерпретации. Часто изотермы строятся по трем-пяти экспериментальным точкам, что явно недостаточно для однозначного описания поведения такого чувствительного параметра, как ПН. Именно с этим связана сомнительность утверждений о наличии на таких графиках особых точек (минимумов, изломов), которые могут быть артефактами, обусловленными малым объемом выборки, а не истинными адсорбционными аномалиями. Таким образом, существующая картина является не просто неполной, но и содержит потенциально недостоверные элементы, что требует перепроверки и получения новых, более обоснованных массивов данных в строго контролируемых условиях.

Этот критический дефицит надежной экспериментальной информации и определяет актуальность проведения настоящего систематического исследования, направленного на заполнение выявленных пробелов для конкретных, технологически-значимых систем.

Цели и задачи исследования. *Целью* данной диссертационной работы являлось экспериментальное определение поверхностного натяжения расплавов систем висмут-литий, олово-литий и олово-натрий вблизи точек эвтектики, а также их краевых углов смачивания поверхностей конструкционных реакторных сталей, пригодных к применению в ядерной и термоядерной энергетике.

Для реализации поставленной цели были определены следующие *задачи*:

1. Оптимизация экспериментальных методов исследования посредством автоматизации существующих установок и создание специализированных приборов для регистрации быстрых изменений поверхностного натяжения и изучения смачиваемости твердых поверхностей расплавами.

2. Изучение закономерностей изменения поверхностного натяжения в зависимости от температурных условий и концентрационного состава расплавов висмута-лития, олова-лития и олова-натрия вблизи эвтектической точки.
3. Оценка влияния газовой среды (атмосферный воздух и азот) на поверхностное натяжение жидких металлов: галлия и эвтектического сплава на основе свинца и висмута.
4. Исследование и анализ адсорбционных закономерностей в расплавах на основе Bi, Sn и щелочных металлов (Li, Na), включая расчет предельной поверхностной активности и концентрации Li/Na в поверхностном слое систем Bi-Li, Sn-Li и Sn-Na.
5. Экспериментальное исследование температурной динамики краевого угла смачивания поверхностей реакторных сталей жидким оловом и сплавами систем Pb-Bi и Sn-Li в широком температурном диапазоне (от 473 К до 1550 К).

Научная новизна

1. Созданы инновационные специализированные приборы, позволяющие выявлять и количественно оценивать влияние механических вибраций на точность измерений поверхностного натяжения при использовании методики «большой» капли.
2. В данном исследовании впервые осуществлены измерения, в результате которых установлены:
 - особенности температурной зависимости ПН семи сплавов системы олово-литий в диапазоне концентраций 7,5-15 ат. % Li;
 - сопряженное влияние температуры и концентрации на ПН 16-ти сплавов висмут-литий в интервале от 0 до 10,46 ат. % Li.
3. В среде с остаточным давлением 10^{-6} мм рт. ст. (высокий вакуум) впервые экспериментально исследована температурная зависимость ПН высокочистого олова и 19-ти его расплавов, содержащих от 0,06 до 5,00 ат. % натрия, что позволило построить концентрационную зависимость ПН для указанного диапазона составов.

4. В рамках подхода Гуггенгейма и Адама (N -вариант) рассчитаны адсорбционные параметры лития и натрия, а также структура поверхностного слоя расплавов бинарных систем Bi-Li, Sn-Li и Sn-Na. Одновременно проведена оценка влияния температурного фактора на предельную поверхностную активность лития и натрия в указанных сплавах.

5. Проведено экспериментальное изучение температурной динамики краевого угла смачивания для конструкционных сталей при контакте с жидкими околэвтектическими сплавами Pb-Bi, Sn-Li и чистым оловом.

Теоретическая и практическая значимость работы. В ходе выполнения диссертационного исследования было осуществлено техническое совершенствование ряда приборов и экспериментальных устройств, что привело к следующим принципиальным преимуществам: появилась возможность исследовать ранее труднодоступные сплавы с участием лития; существенно возросли точность и воспроизводимость экспериментальных данных; достигнуто заметное сокращение расхода материалов и продолжительности опытов.

Практическое применение результатов выразилось во внедрении разработанных экспериментальных комплексов и программного обеспечения «*SigmaDrop*» в образовательные программы по физике. Эти решения активно используются в учебно-исследовательской работе при подготовке кадров всех уровней (бакалавриат, магистратура, аспирантура) в КБГУ им. Х.М. Бербекова (г. Нальчик) и ЧГУ им. А.А. Кадырова (г. Грозный).

Полученные экспериментальные данные способны существенно обогатить фундаментальные представления о поверхностных явлениях в металлических системах, т.к. они позволяют: углубить понимание механизмов межфазного взаимодействия в двойных расплавах; расширить теоретические модели, описывающие поведение поверхностного натяжения и смачиваемости в многокомпонентных металлических системах; создать методологическую основу для дальнейших исследований в области теплофизики и физики конденсированного состояния.

Результаты работы обладают выраженным прикладным потенциалом в ключевых технологических областях, таких как: разработка теплоносителей, где экспериментальные данные могут являться отправной точкой для синтеза новых составов тяжелых теплоносителей с оптимизированными физико-химическими характеристиками; энергетическое машиностроение, в котором информация о поверхностных свойствах сплавов востребована при проектировании современных ядерных и атомных реакторных установок, а также при модернизации существующих энергоблоков для повышения их эксплуатационной надежности и энергоэффективности; стандартизация и информационное обеспечение, когда установленные параметры (поверхностное натяжение, краевой угол смачивания) могут быть интегрированы в отраслевые справочники по теплофизическим свойствам материалов, в базы данных для инженерного проектирования, а также отражены в нормативных документах, регламентирующих выбор материалов для высокотемпературных систем.

Таким образом, результаты исследования, проведенные в представленной диссертационной работе, формируют основу для соединения фундаментальных исследований с индустриальными приложениями, обеспечивая базу для инновационных решений в атомной энергетике и материаловедении.

Методология и методы исследования. Анализ поверхностных свойств жидкометаллических сплавов проводился на базе модернизированных экспериментальных установок. Ключевыми техническими решениями стали:

1. Автоматизированная система измерения ПН на основе программного пакета «*SigmaDrop*» для метода «большой» капли. Автоматизация позволила снизить погрешность измерений, ускорила обработку результатов эксперимента, повысила воспроизводимость результатов.
2. Измерения ПН и угла смачивания выполнялись в вакууме и аргоновой атмосфере с контролем чистоты среды, что исключило окисление образцов и обеспечило воспроизводимость условий. Оценка погрешности: $\pm 2\%$ для ПН, $\pm 1,5\%$ для угла смачивания.

3. Расчеты адсорбционных процессов и распределения компонентов сплавов проводились с помощью программного комплекса «*MathCAD*» что позволило количественно оценить распределение компонентов в межфазном слое, определить долю каждого из компонентов, а также сравнить экспериментальные и теоретические результаты.

При этом комплекс технических решений – от специальной аппаратуры до автоматизированных методов обработки результатов – обеспечил высокую воспроизводимость и достоверность измерений поверхностных свойств.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Экспериментально-аналитический комплекс, позволяющий в автоматическом режиме измерять, накапливать и обрабатывать экспериментальные данные по поверхностным характеристикам жидких металлов и сплавов.
2. Особенности температурной и концентрационной зависимостей поверхностного натяжения в расплавах Bi-Li, Sn-Li и Sn-Na (0-10,46 ат. % Li; 7,5- 15 ат. % Li; 0-5 ат. % Na), а также количественные различия в предельной поверхностной активности Li (1,4 Н/(м·ат. доли)) и Na (15 Н/(м·ат. доли)) в зависимости от матрицы сплава, раскрывающие механизмы адсорбции на межфазной границе.
3. Выявленные особенности воздействия газовой среды на величину поверхностного натяжения эвтектического сплава Pb-Bi.
4. Политермы краевого угла смачивания с пороговой температурой для систем «расплавы Sn и Sn + 15 ат. % Li – сталь 12X18H9T» и «расплав Pb-Bi – сталь 12X18H10T».

Степень достоверности результатов работы. Достоверность результатов диссертационного исследования подтверждается комплексом взаимосвязанных факторов:

1. Полученные результаты согласуются с современными представлениями о физико-химических процессах на границах раздела фаз и не противоречат известным экспериментальным данным.

2. В экспериментальной части использованы высокочистые реагенты: висмут марки Ви-0000, олово марки ОВЧ-000, литий марки ЛЭ-1, дополнительно очищенный методом вакуумной перегонки.

3. Метрологическая надежность оборудования:

- разработанные и модернизированные приборы прошли официальную поверку метрологической службы КБГУ;
- ряд устройств защищен авторскими свидетельствами;
- для обработки данных применен программный пакет «*SigmaDrop*», обеспечивающий высокую точность определения теплофизических свойств жидкометаллических систем.

Таким образом, совокупность методических, материальных и инструментальных факторов гарантирует достоверность полученных результатов.

Личный вклад автора. Постановка цели и задач диссертации были осуществлены совместно д. ф.-м. н., профессором Алчагировым Б. Б. и д. ф.-м. н. Шебзуховой М. А. В дальнейшем задачи были уточнены и дополнены научным руководителем, д. ф.-м. н. Шебзуховой М. А., с которой также проводилось обсуждение промежуточных и итоговых экспериментальных данных.

Диссертационная работа представляет собой итог индивидуальной научной деятельности автора, включая: разработку и совершенствование экспериментальных методик; модернизацию измерительных приборов; проведение экспериментальных исследований по изучению поверхностного натяжения бинарных сплавов. Экспериментальные исследования выполнены автором лично при содействии магистрантов и сотрудников лаборатории «Физика межфазных явлений в расплавах». При этом автор несет полную ответственность за планирование, организацию, интерпретацию данных и формулировку выводов.

Апробация результатов исследований. Ключевые научные результаты диссертационного исследования были апробированы в ходе выступлений на

международных и всероссийских научных симпозиумах и конференциях, среди которых: Международный междисциплинарный симпозиум «Physics of Interphase Boundaries and Phase Transitions» (п. Южный, 2016; Шепси, 2018, 2020); Международная конференция «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах» (Махачкала, 2017); Молодежный научный форум в рамках фестиваля науки Юга России (Махачкала, 2017); III Interdisciplinary Youth Scientific Forum «New Materials» (Москва, 2017); Научно-техническая конференция «Теплофизика реакторов нового поколения», (Обнинск, 2018, 2020, 2024); International Conference on Equations of State for Matter (Elbrus, 2018, 2024); Всероссийская научная конференция с международным участием «Семинар вузов по теплофизике и энергетике», (Санкт-Петербург, 2019); Всероссийский семинар «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике», (п. Эльбрус, 2023, 2024).

Публикации. В процессе выполнения диссертационного исследования были опубликованы 32 научные работы, в том числе 16 статей в рецензируемых журналах из перечня ВАК и 5 публикаций в международных индексируемых базах данных (Scopus/Web of Science).

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация выполнена в соответствии со всеми нормативными требованиями. Она имеет классическую структуру и состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы из 304 источников. Общий объем – 176 страниц, который включает 48 иллюстраций и 10 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, освещена степень ее разработанности, сформулированы цель и задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, изложены основные методы исследования, а также приведены положения, выносимые на защиту. Также в этом разделе приводятся сведения о публикациях и личном вкладе соискателя, дается обоснование достоверности результатов и информация об апробации

работы.

В первой главе проведен литературный обзор научных работ, посвященных исследованию поверхностного натяжения и смачиваемости жидких металлов и бинарных сплавов с содержанием щелочных металлов. Особое внимание уделено их потенциальному применению в качестве теплоносителей и конструкционных материалов в ядерной и термоядерной энергетике.

Проведенный анализ выявил существенный недостаток, заключающийся в том, что, несмотря на высокую практическую значимость систем Bi-Li, Sn-Li и Sn-Na, экспериментальные данные по их поверхностному натяжению отличаются фрагментарностью и зачастую охватывают лишь узкие концентрационные интервалы. При этом установлено, что основное внимание в исследованиях сосредоточено на системах с малыми добавками щелочного металла. В то же время систематические данные для околоэвтектических областей, в особенности применительно к литиевым сплавам, практически отсутствуют. Дополнительным ограничением служит то, что имеющиеся изотермы поверхностного натяжения построены по недостаточному числу экспериментальных точек, что вызывает обоснованные сомнения в достоверности описанных в литературе аномалий, включая минимумы и максимумы. Параллельно в главе проанализировано современное состояние исследований смачиваемости конструкционных сталей жидкометаллическими теплоносителями, в том числе чистыми оловом и литием, также сплавами Sn-Li. В результате установлено, что детальное понимание механизмов смачивания, и в первую очередь феномена пороговых температур, играет решающую роль в обеспечении надежности и долговечности элементов реакторных установок.

Литературный обзор убедительно демонстрирует острую необходимость в проведении систематических и прецизионных экспериментальных исследований. Их приоритетной задачей должно стать восполнение пробелов в данных о поверхностном натяжении бинарных систем Bi-Li, Sn-Li и Sn-Na прежде всего в концентрационном диапазоне, близком к эвтектическим точкам. Кроме того, анализ материалов первой главы диссертации выявил

ограниченность и противоречивость сведений о температурной зависимости краевых углов смачивания в системах «расплав Sn / Sn-Li – конструкционная сталь». Данное обстоятельство подчеркивает актуальность дальнейших исследований, направленных на установление физико-химических механизмов, определяющих переход от несмачивания к смачиванию в условиях высоких температур.

Во второй главе представлены методологические и экспериментальные основы исследования поверхностных свойств жидких металлов и сплавов, а также описаны разработанные автором приборы и методики.

Для измерения ПН химически активных щелочных металлов и сплавов обоснованно выбран метод «большой» капли. Он позволяет проводить измерения в условиях глубокого вакуума, исключающего окисление образцов. Для автоматизации процесса измерений и повышения точности обработки данных разработан и внедрен программный комплекс «*SigmaDrop*», реализующий полный цикл обработки изображений от захвата кадра до расчета ПН. Комплекс включает три функциональные подсистемы: ввода и предварительной обработки изображений (с компенсацией оптических искажений), цифровой обработки (калибровка масштаба по реперным точкам, фильтрация) и выделения контура капли с расчетом ПН. Для детектирования границ капли применяется дифференциальный оператор Кэнни (*Canny*), обеспечивающий высокую точность определения контура.

Кроме того, в ходе проведенного исследования была создана и апробирована автоматизированная высоковакуумная экспериментальная установка (блок-схема на рис. 1), позволяющая исследовать ПН и краевые углы смачивания как в вакууме (до 10^{-6} Па), так и в контролируемых газовых средах.

Ключевым элементом конструкции является устройство для комплексного изучения поверхностных явлений (рис. 2), включающее систему электромагнитного управления штоком-затвором, что обеспечивает отдельную термовакуумную обработку образца и подложки, а также контролируемую подачу капли в ходе эксперимента (рис. 3).

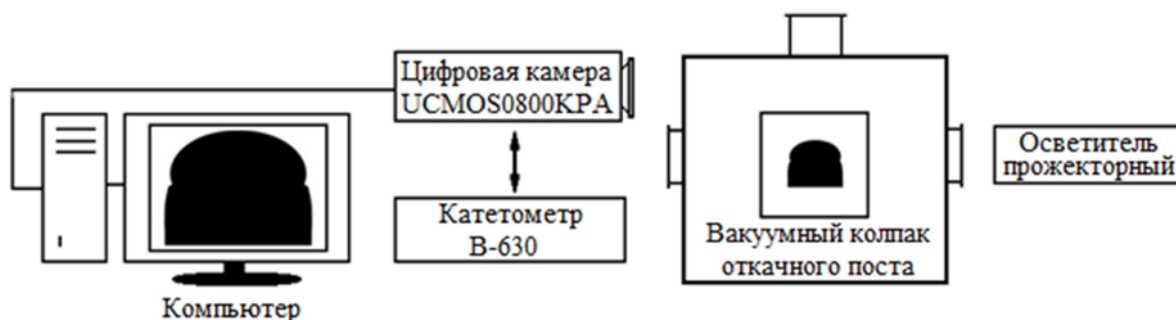


Рисунок 1 – Блок-схема экспериментальной установки для определения быстрых изменений ПН жидкометаллических расплавов и краевых углов смачивания поверхностей твердых тел методом «большой» капли

В рамках второй главы был предложен методологический подход, позволяющий контролировать влияние механических колебаний капли с целью минимизации погрешности измерений ее ПН. Для этого была разработана специализированная измерительная ячейка, представленная на рис. 4. С ее помощью экспериментально исследовано влияние вертикальных механических возмущений на ПН галлия. Установлено, что амплитуда колебаний ПН может достигать 190 мН/м, что более чем в 10 раз превышает погрешность измерений. Показано, что частота видеосъемки должна заведомо превышать частоту собственных колебаний капли для корректной регистрации динамических процессов. При этом увеличение частоты съемки позволяет перейти от дискретных точек к «сплошным» кривым, адекватно отражающим динамику изменения ПН (рис. 5).

В работе разработана многоступенчатая процедура очистки лития, включающая фильтрацию и термовакуумную дистилляцию с конденсацией в молибденовые или вольфрамовые ампулы, при этом контроль качества осуществлялся по величине работы выхода электрона. Установлена существенная роль учета сегрегации кислорода к поверхности лития при нагреве, что имеет принципиальное значение для корректного определения смачиваемости.

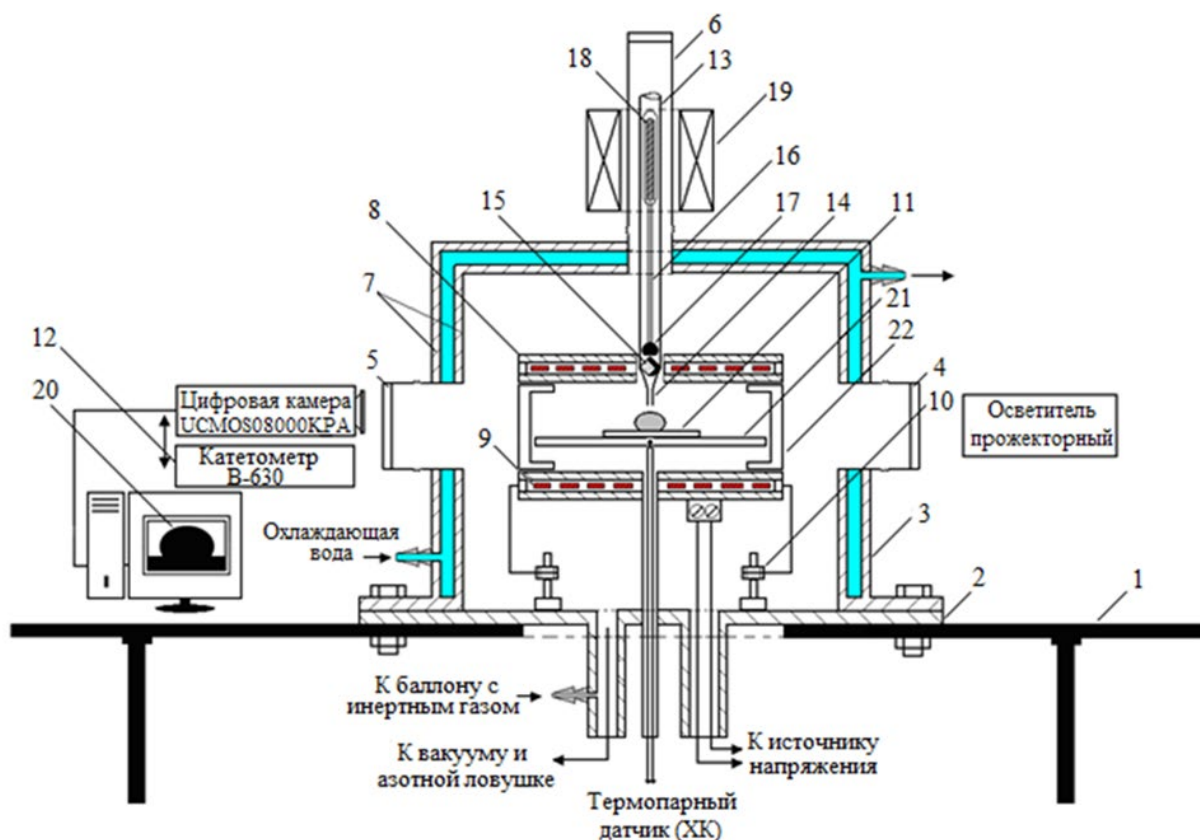


Рисунок 2 – Экспериментальная установка для изучения смачиваемости поверхностей твердых тел жидкометаллическими расплавами:

1 – массивный стол, 2 – стальная плита для вакуумного колпака 3; 4 - 6 – оптические окна; 7 – водоохлаждаемая «рубашка»; 8 – высокотемпературная печь; 9 – танталовый ленточный нагреватель; 10 – регулируемые по высоте стойки-ножки печи; 11 – исследуемая полированная подложка; 12 – катетометр В-630 для юстировки подложки; 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 – керамическая пластина для размещения стальной подложки с исследуемой каплей и юстировки системы «подложка-капля»; 22 – кварцевое оптическое окно для уменьшения потери тепла и перепада температуры внутри печи

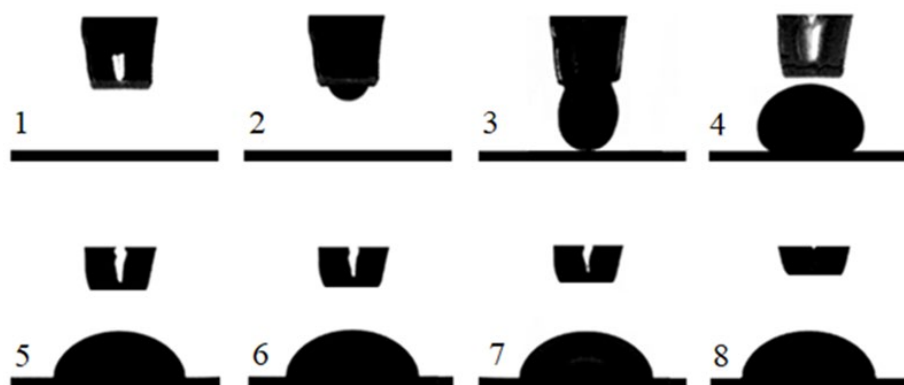


Рисунок 3 – Отдельные фазы формирования и «мягкой посадки» капли исследуемого металлического расплава на поверхность подложки в атмосфере аргона

Для загрузки натрия создано специальное устройство, обеспечивающее полную изоляцию образца от атмосферы и удаление оксидной плёнки (рис. 6). Верификация разработанных методик проведена посредством измерения поверхностного натяжения чистых металлов. Полученные значения ПН демонстрируют хорошее соответствие наиболее надёжным литературным данным, что подтверждает корректность и высокую точность предложенного экспериментального подхода.

В третьей главе диссертационной работы представлены результаты экспериментального изучения поверхностных свойств двойных металлических систем висмут-литий, олово-литий, олово-натрий и свинец-висмут, включая температурные и концентрационные зависимости поверхностного натяжения как самих сплавов, так и исходных чистых металлов (Ga, Sn, Bi), а также исследование смачиваемости конструкционных сталей 12X18H10T и 12X18H9T жидкометаллическими расплавами. Эксперименты по измерению ПН галлия в вакууме и атмосфере азота при 373 К показали, что в пределах погрешности ($\pm 2\%$) выдержка в высокочистом азоте не приводит к статистически значимому изменению ПН, а полученные значения (736,5 мН/м) хорошо согласуются с данными других авторов (рис. 7).

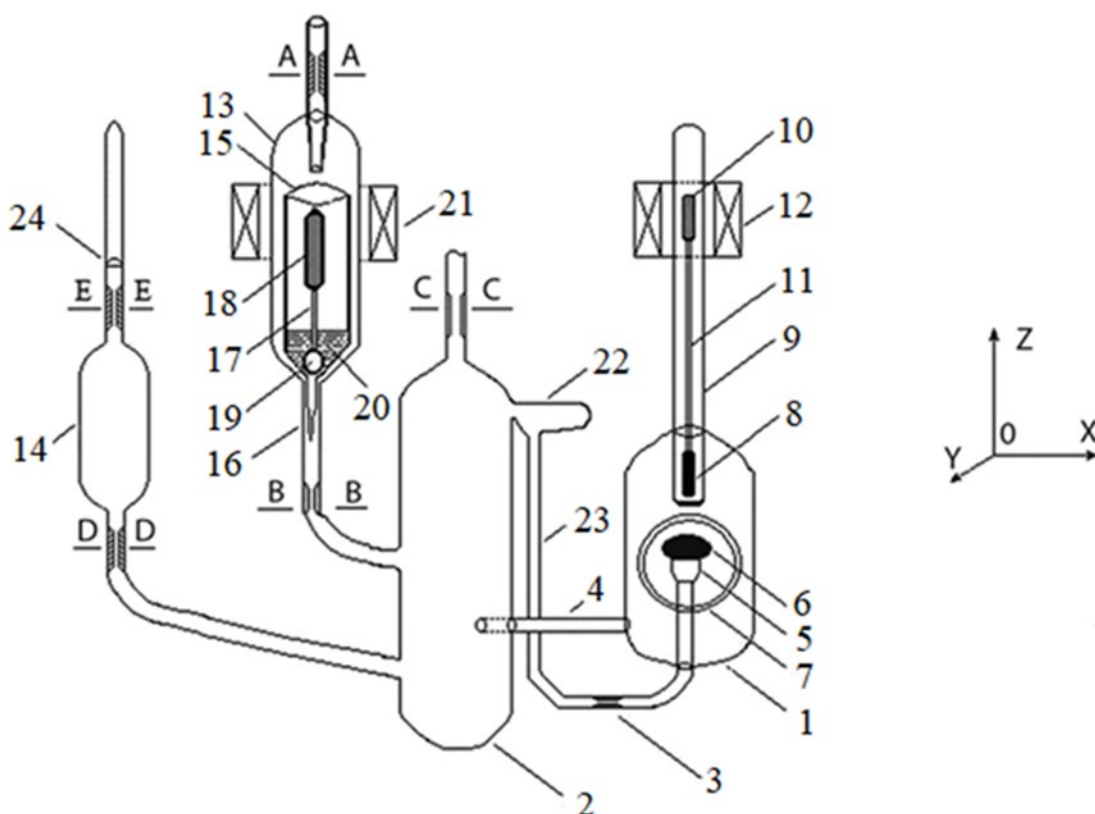


Рисунок 4 – Измерительная ячейка для изучения влияния механических колебаний большой лежащей капли в вертикальном направлении на результаты измерений ПН жидких металлов методом «большой» капли: 1 – измерительный отсек прибора, 2 – узел подготовки и подачи исследуемых расплавов в измерительный отсек, 3 и 4 – коммуникационные трубки, соединяющие измерительный отсек с заправочным узлом подготовки исследуемых расплавов, 5 – чашка-подложка, 6 – капля металла, 7 – плоские окошки для фотографирования капли, 8 – ударник, 9 – лифт, 10 – металлический стерженек, 11 – жесткая спица из молибденовой проволоки, 12 – электромагнитная катушка, 13 и 14 – баллоны-емкости для жидкого металла, 15 – бункер с оттянутым нижним концом, переходящий в тонкий капилляр 16, 17 – жесткая спица, 18 – металлический стерженек, 19 – затворный шарик, 20 – исследуемый жидкий металл, 21 – электромагнитная катушка, 22 – дозатор жидкости (откалиброванный по объему отросток), 23 – коммуникационная трубка для подачи отлитой дозы жидкости в чашку-подложку 5, 24 – полусферическая стеклянная перегородка для защиты использованного в опыте металла от внешней среды при его хранении

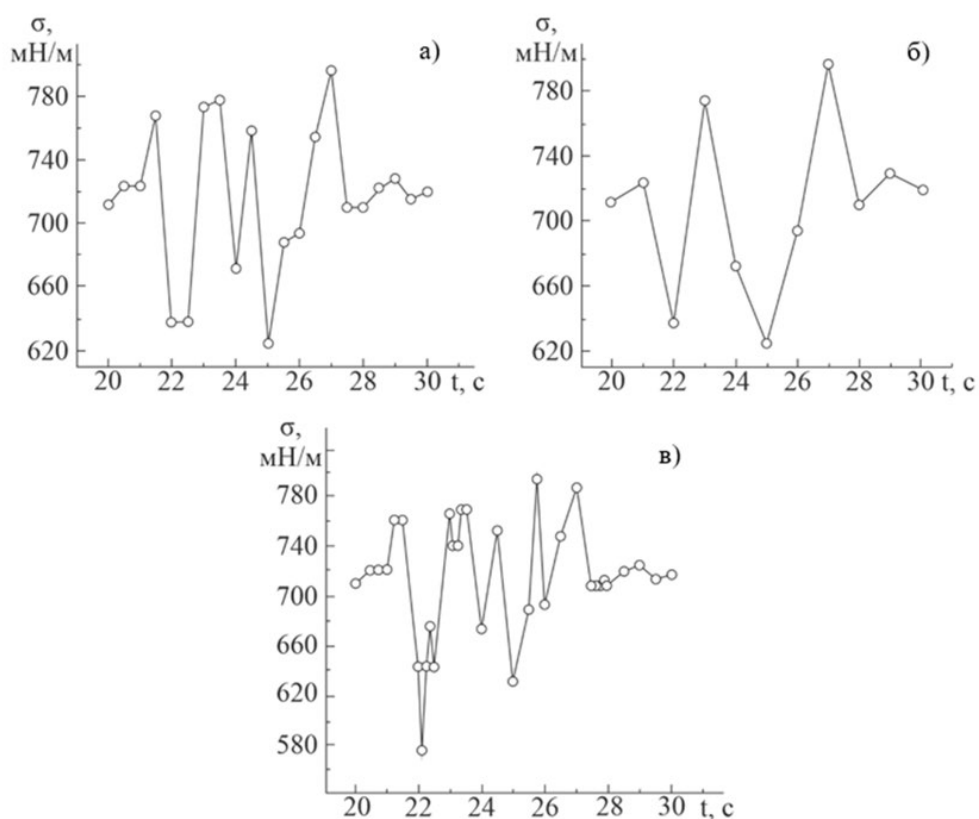


Рисунок 5 – Изменение величины ПН при небольших нарушениях механического равновесия «большой» капли Ga в зависимости от времени при различных частотах видеосъемки:

а) 1 кадр в секунду; б) 2 кадра в секунду; в) 4 кадра в секунду



Рисунок 6 – Устройство для загрузки щелочных металлов в измерительную ячейку

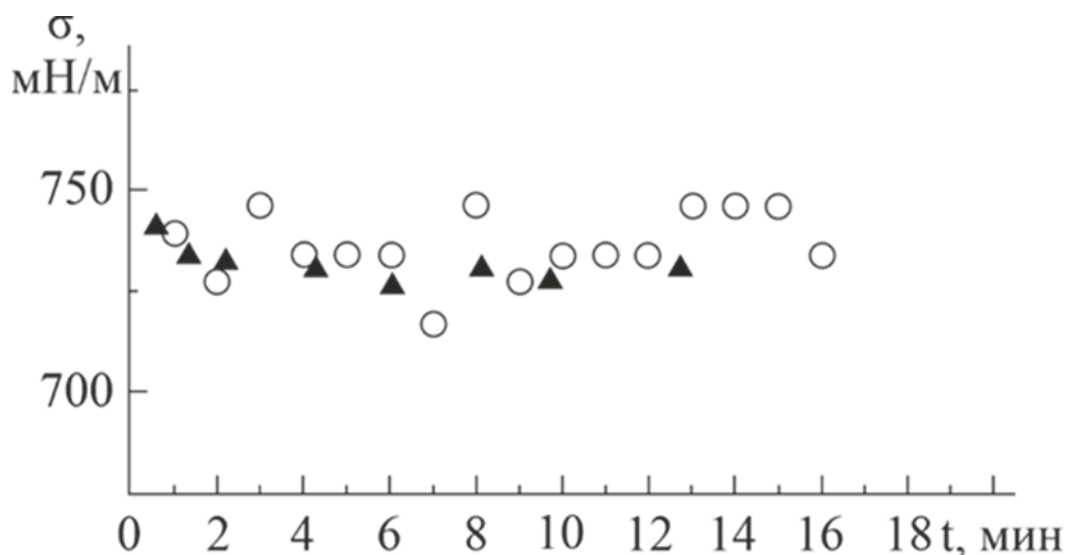


Рисунок 7 – Зависимость ПН галлия от времени экспозиции в вакууме:

○ – наши результаты; ▲ – [1, 2]

Для олова высокой чистоты установлена линейная температурная зависимость $\sigma(T) = 545 - 0,06 \cdot (T - T_{пл})$ мН/м, которая удовлетворительно коррелирует с наиболее достоверными литературными данными, при этом показано, что различия в значениях ПН связаны со степенью чистоты металла. Так, разница между образцами с чистотой 99,854% и 99,999% достигает 56 мН/м.

Впервые проведены систематические измерения ПН для 16 составов сплавов системы висмут-литий в диапазоне концентраций лития от 0 до 10,46 ат.% и температур 650-730 К (таблица 1). Установлено, что полученные политермы имеют отрицательный температурный коэффициент (рис. 8), а на изотерме при 683 К обнаружен слабовыраженный минимум при концентрациях около 4 ат.% лития (рис. 9). Это свидетельствует об умеренной поверхностной активности лития в висмуте, количественная оценка которой составила 1,4 Н/(м · ат. доли) при 683 К.

Таблица 1 – Данные о влиянии температуры и содержания лития на ПН сплавов в системе Bi-Li

№	Составы сплавов, ат. %		Температурная зависимость $\sigma(T) = \sigma_0 - d\sigma/dT(T - T_0)$, мН/м	Среднеквадратическая погрешность, %
	Bi	Li		
1	100	0	$\sigma(T) = 374,6 - 0,12(T - 683)$	0,13
2	99,943	0,057	$\sigma(T) = 369,2 - 0,04(T - 550)$	2,00
3	99,856	0,144	$\sigma(T) = 370,0 - 0,01(T - 550)$	0,70
4	99,781	0,219	$\sigma(T) = 371,9 - 0,14(T - 550)$	1,20
5	99,673	0,327	$\sigma(T) = 371,2 - 0,04(T - 550)$	1,40
6	99,556	0,444	$\sigma(T) = 370,0 - 0,07(T - 550)$	1,50
7	99,510	0,490	$\sigma(T) = 371,9 - 0,13(T - 683)$	2,00
8	98,780	1,220	$\sigma(T) = 371,2 - 0,14(T - 683)$	1,20
9	97,900	2,100	$\sigma(T) = 367,8 - 0,04(T - 658)$	2,00
10	96,840	3,160	$\sigma(T) = 372,0 - 0,07(T - 653)$	2,00
11	95,670	4,330	$\sigma(T) = 373,0 - 0,01(T - 658)$	2,00
12	94,760	5,240	$\sigma(T) = 380,2 - 0,18(T - 658)$	1,70
13	93,850	6,150	$\sigma(T) = 377,4 - 0,07(T - 653)$	1,50
14	92,670	7,330	$\sigma(T) = 374,8 - 0,01(T - 673)$	0,70
15	91,330	8,670	$\sigma(T) = 378,1 - 0,09(T - 673)$	2,00
16	90,500	9,500	$\sigma(T) = 377,8 - 0,03(T - 653)$	2,00
17	89,540	10,460	$\sigma(T) = 384,4 - 0,13(T - 653)$	0,80

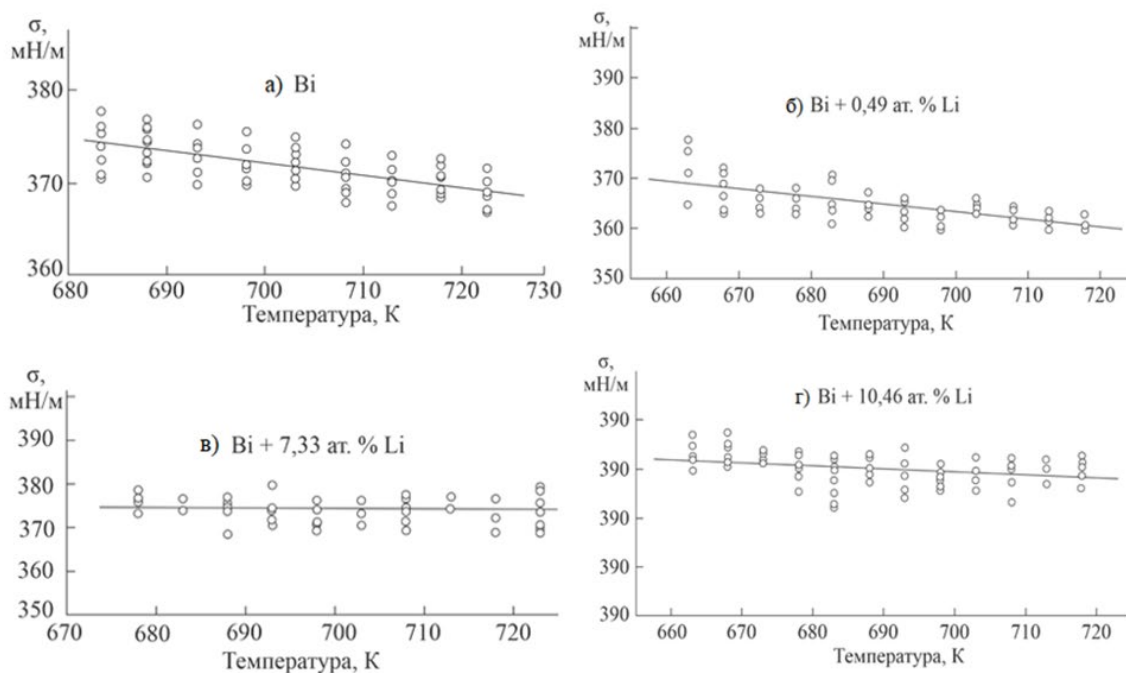


Рисунок 8 – Температурные зависимости ПН системы Bi-Li

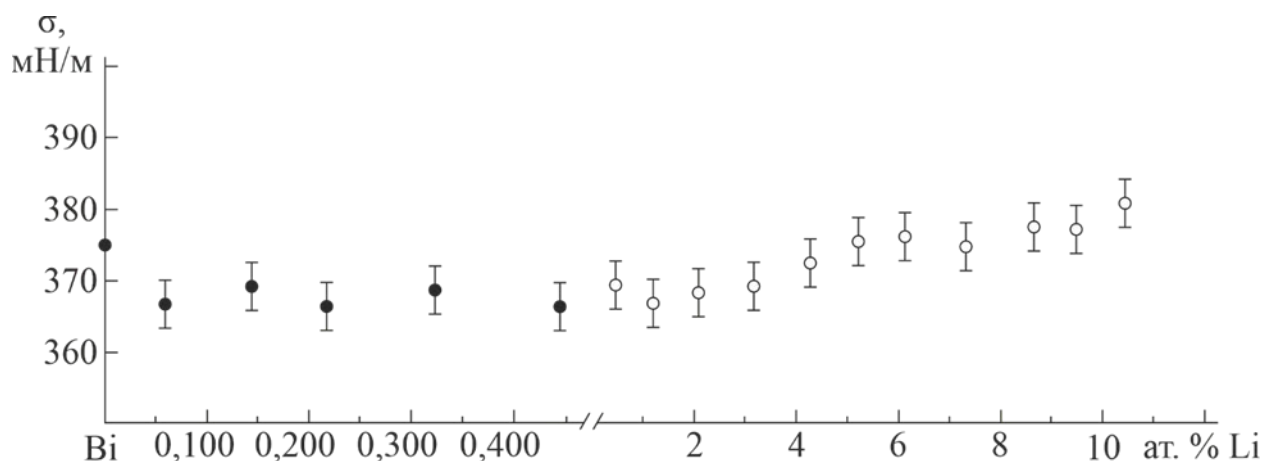


Рисунок 9 – Концентрационная зависимость ПН сплавов Bi-Li при 683 К

Для 7 сплавов системы Sn-Li с содержанием лития от 7,5 до 15 ат.% в диапазоне 573-673 К установлено, что политермы ПН имеют линейный характер с положительным температурным коэффициентом $d\sigma/dT$, варьирующимся от 0,01 до 0,89 мН/(м·К) (рис. 10), что объясняется десорбцией поверхностно-активного лития с межфазной границы при повышении температуры.

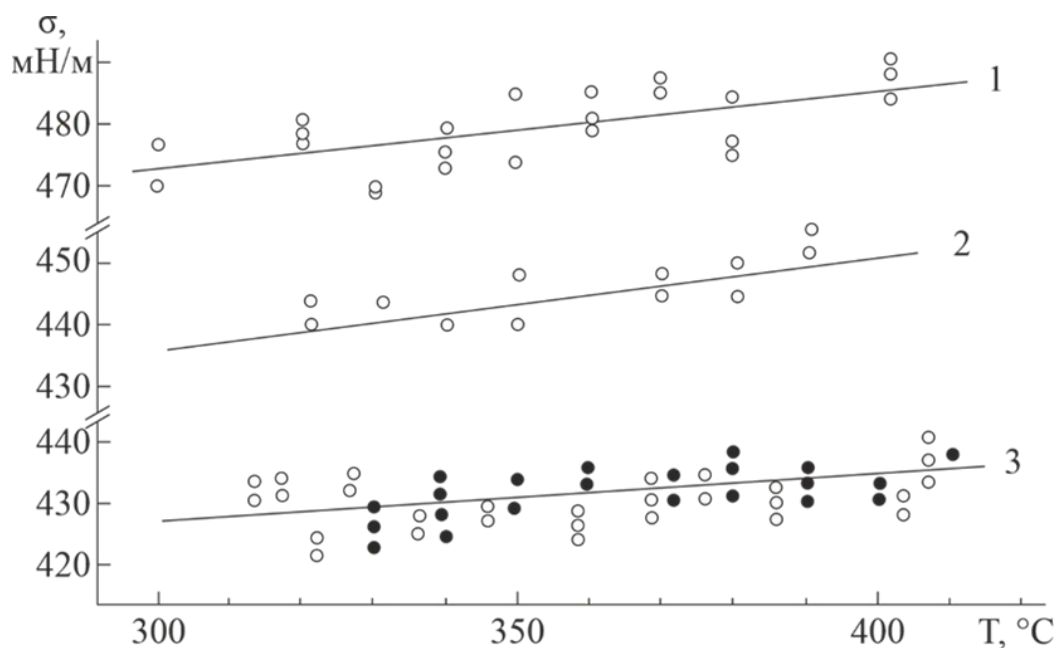


Рисунок 10 – Температурные зависимости ПН сплавов системы Sn-Li (● – при повышении температуры, ○ – при понижении температуры):
1 – Sn+7,5 ат.% Li; 2 – Sn+9,8 ат.% Li; 3 – Sn+15 ат.% Li

Измерение ПН 19 сплавов Sn-Na с концентрацией натрия от 0,06 до 5,00 ат.% при 573 К позволило построить концентрационную зависимость (рис. 11), показывающую существенное снижение ПН даже при малых добавках натрия. Так, добавление 1 ат.% Na уменьшает ПН на 80 мН/м (15% от значения чистого Sn), что подтверждает высокую поверхностную активность Na с максимумом при концентрации около 1,5 ат.%. При этом полученные данные систематически ниже результатов более ранних работ (расхождение до 20 мН/м), что обусловлено более высокой чистотой использованных материалов и условиями сверхвысокого вакуума.

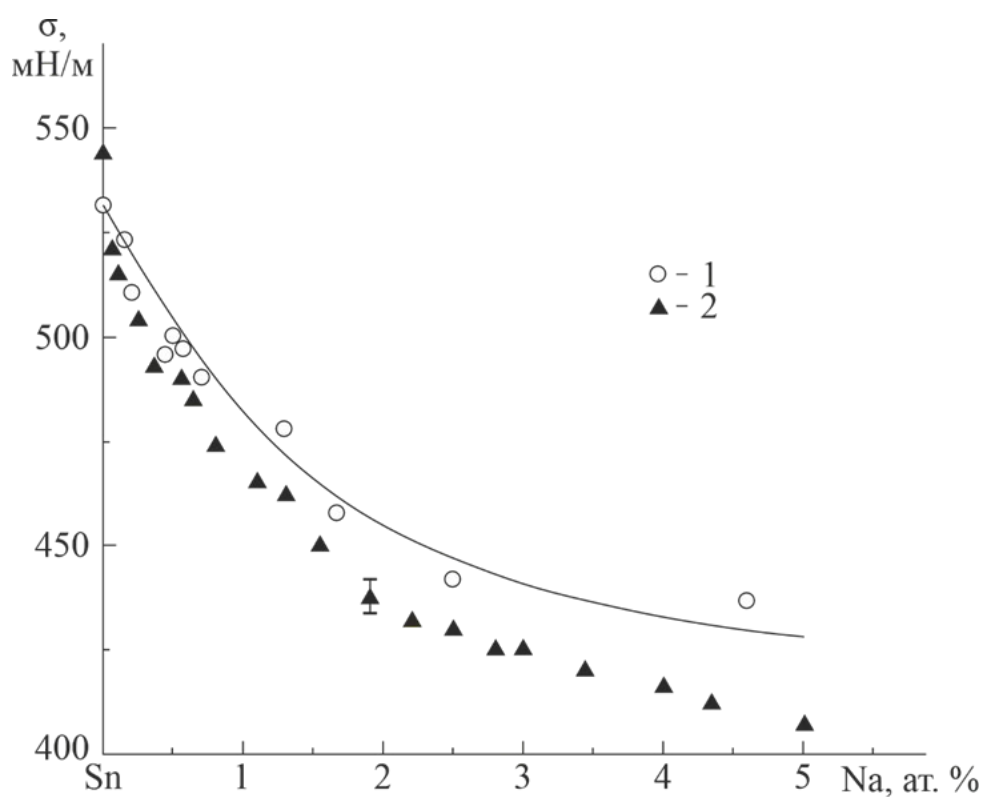


Рисунок 11 – Концентрационные зависимости ПН сплавов натрия на основе олова при температуре 573 К: 1 – [3]; 2 – [4]

Исследование влияния газовой среды на ПН эвтектического сплава $Pb_{45}Bi_{55}$ при 533 К, выполненное впервые в режиме непрерывных измерений на одном образце последовательно в вакууме и на воздухе (рис. 12), показало, что в вакууме ПН стабильно и составляет 400 ± 4 мН/м, а при напуске воздуха

наблюдается резкое снижение до ~ 330 мН/м из-за растворения образующихся оксидов в расплаве, причем после исчерпания растворимости кислорода на поверхности капли формируется оксидная пленка, приводящая к искажению профиля капли и делающая дальнейшие измерения некорректными.

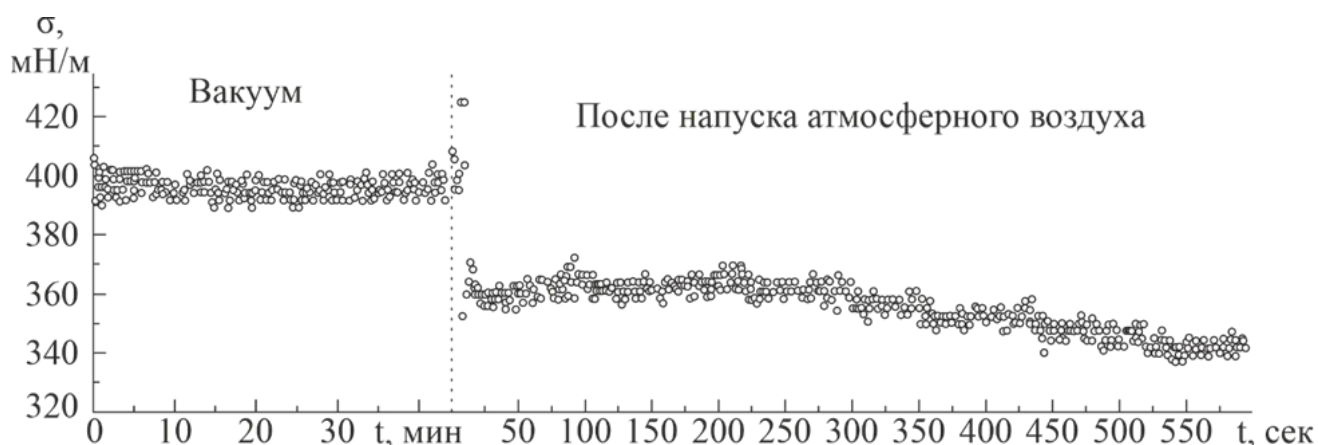


Рисунок 12 – ПН эвтектического расплава Pb-Vi при температуре 533 К в зависимости от времени экспонирования в вакууме и атмосферном воздухе

При исследовании смачивания конструкционных сталей установлено, что для системы «сталь 12X18H10T – расплав $Pb_{44,5}Vi_{55,5}$ » в вакууме наблюдается двухступенчатое изменение краевого угла от $130-120^\circ$ в интервале 600-923 К до $\sim 90^\circ$ при 923-1220 К (рис. 13 и 14), тогда как в аргоне порог смачивания размыт и даже при 1400 К угол не опускается ниже 80° (рис. 15).

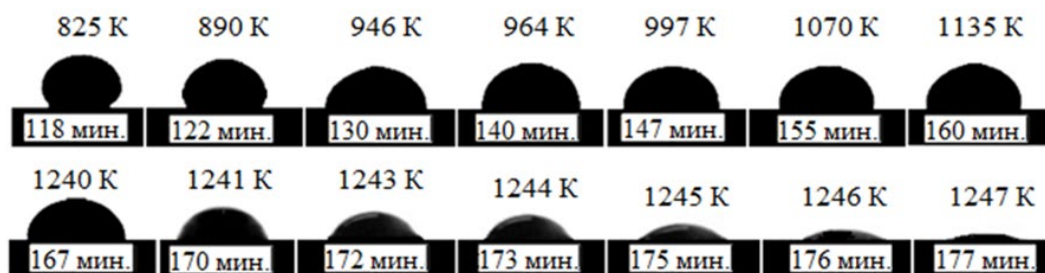


Рисунок 13 – Температурная зависимость краевого угла смачивания реакторной стали 12X18H10T жидким эвтектическим сплавом $Pb_{44,5}Vi_{55,5}$ в условиях вакуума $5 \cdot 10^{-5}$ Па

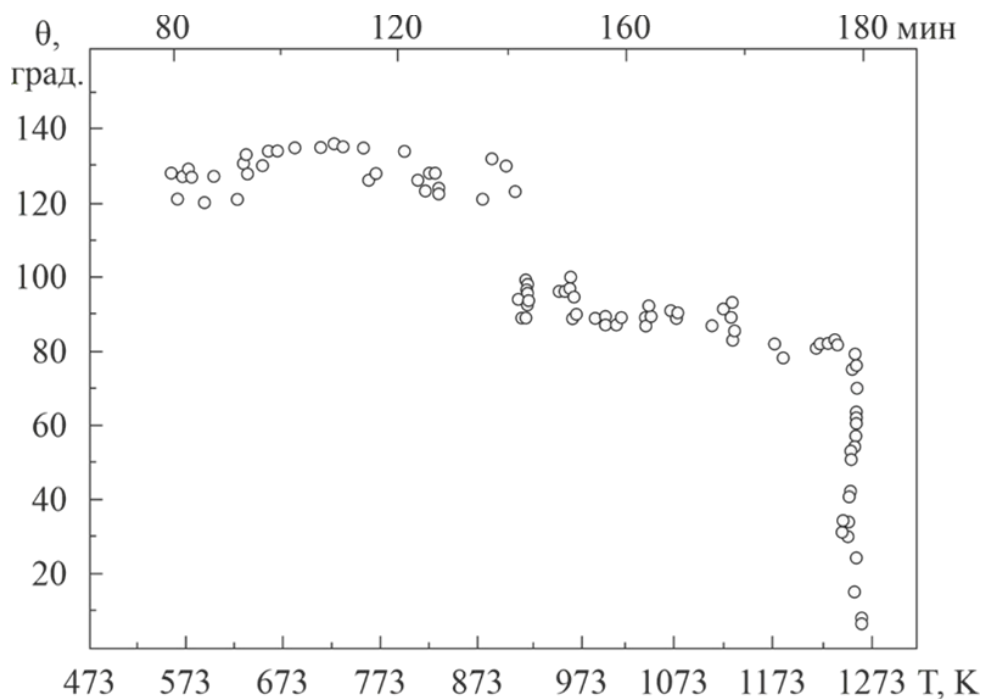


Рисунок 14 – Температурная зависимость углов смачивания эвтектическим сплавом $Pb_{44,5}Bi_{55,5}$ поверхности стали 12Х18Н10Т в условиях вакуума

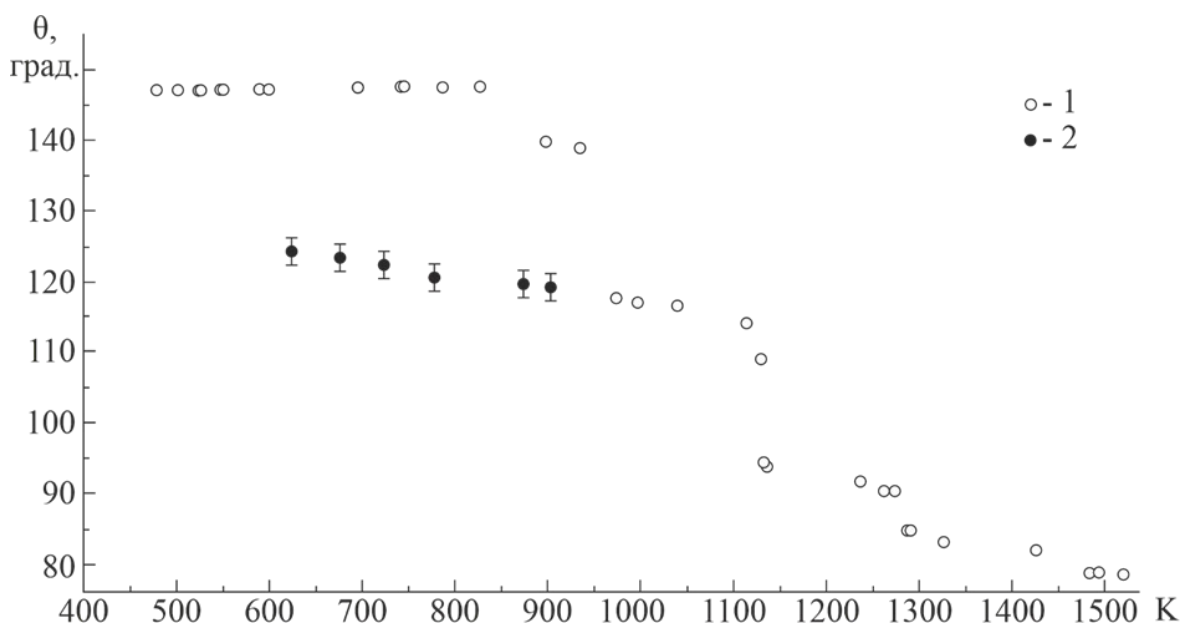


Рисунок 15 – Температурная зависимость углов смачивания эвтектическим сплавом $Pb_{44,5}Bi_{55,5}$ в атмосфере аргона: 1 - поверхности стали 12Х18Н10Т [5]; 2 – поверхности аустенитной стали AISI 316L [6]

Для системы «сталь 12Х18Н9Т – жидкое олово» определена пороговая температура смачивания 870 К, при которой происходит резкое уменьшение краевого угла от 130° до 10° (рис. 16), причем эта температура совпадает с температурой начала взаимной растворимости олова и легирующих элементов стали (рис. 17).

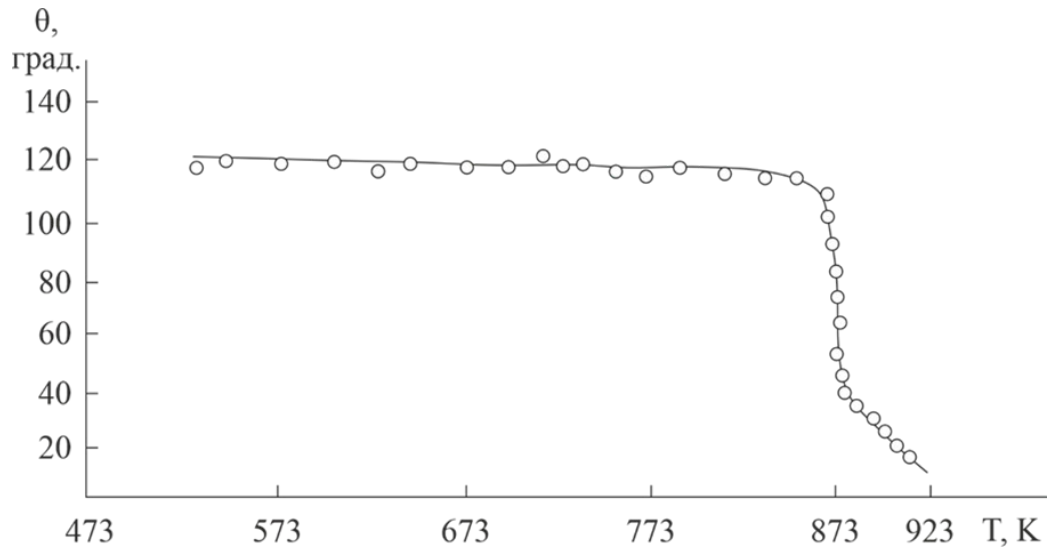


Рисунок 16 – Температурная зависимость углов смачивания $\theta(T)$ поверхности стали 12Х18Н9Т

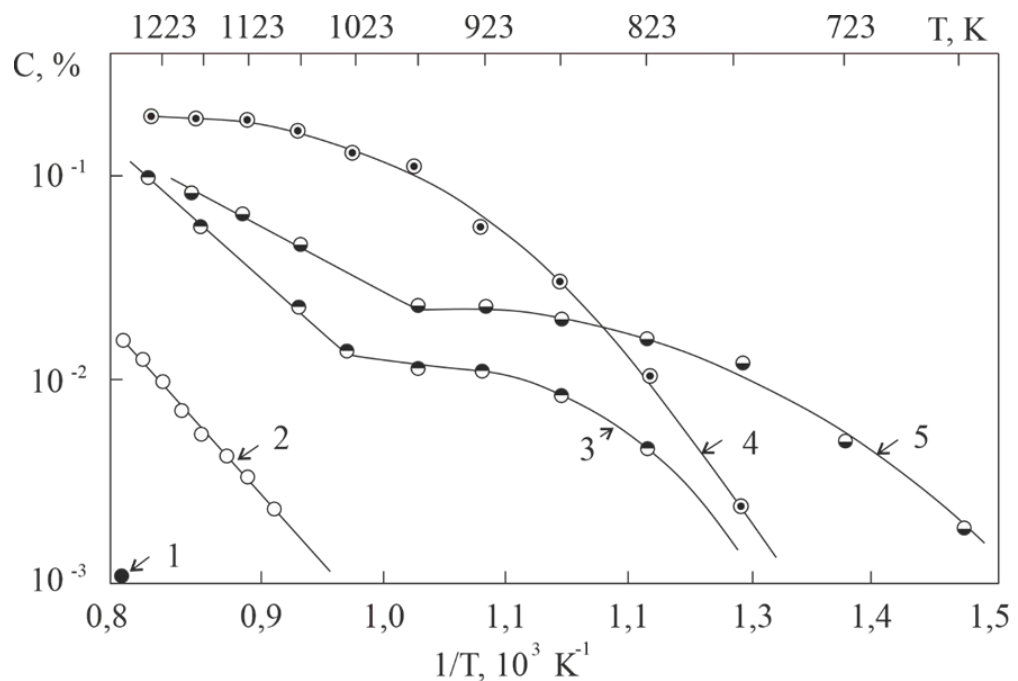


Рисунок 17 – Растворимость компонентов стали 12Х18Н9Т в Li: 1 – Fe; 2, 4 – Cr; 3, 5 – Ni; 1, 2, 3 – Li высокой чистоты; 4, 5 – Li с 0,5% примесью N₂ [7]

Для системы «сталь 12Х18Н9Т – расплав Sn+15 ат.% Li» зафиксирована критическая температура смачивания 1053 К, при которой наблюдается лавинообразное снижение краевого угла от 140° до 10° (рис. 18), при этом сопоставление с литературными данными выявило существенно более высокую пороговую температуру в настоящей работе, что объясняется более высокой чистотой использованных материалов и строгим контролем условий эксперимента, поскольку незначительные загрязнения расплава способны кардинально снизить температуру смачивания и исказить результаты измерений (рис. 19).

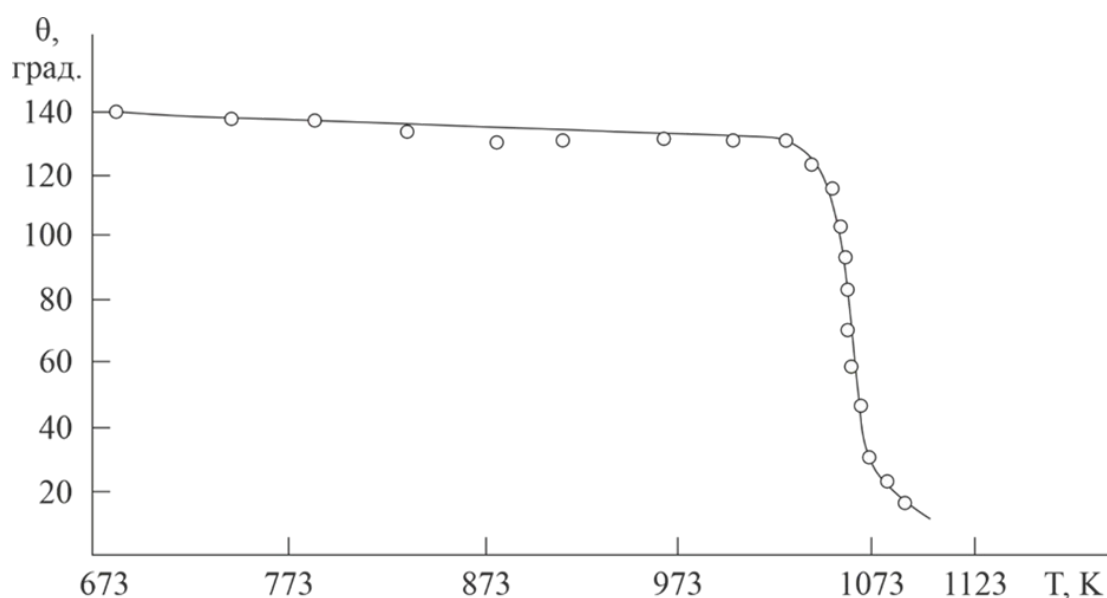


Рисунок 18 – Температурная зависимость краевых углов смачивания поверхности стали 12Х18Н9Т жидким сплавом Sn+15 ат.% Li

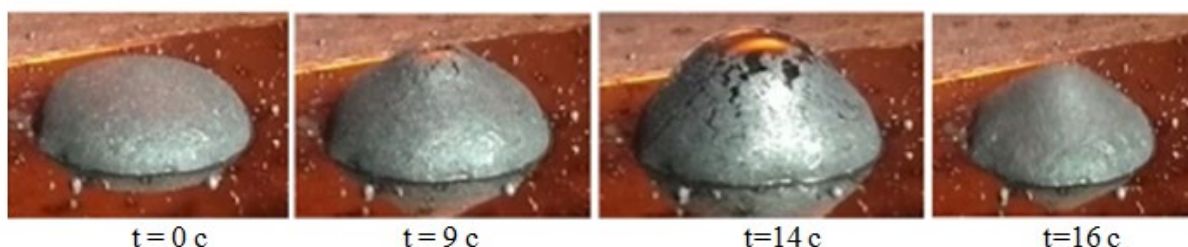


Рисунок 19 - Фотоизображения лежащей на поверхности стали марки 316 SS капли расплава $\text{Sn}_{70}\text{Li}_{30}$ в зависимости от времени ее «старения» при измерениях краевых углов смачиваемости $\theta(t)$, (t – в секундах)

В четвертой главе диссертационной работы представлены результаты расчетов некоторых поверхностных свойств бинарных металлических сплавов, включая поверхностную активность и адсорбцию компонентов в системах Sn-Na, Bi-Li и Sn-Li, а также оценку критических температур щелочных металлов и эвтектических сплавов.

На основе экспериментально полученной изотермы поверхностного натяжения для системы Sn-Na при 573 К рассчитана предельная поверхностная активность натрия, которая составила 15 Н/(м · ат. доли). Это значение подтверждает исключительно высокую поверхностную активность Na в разбавленных оловянных сплавах, что противоречит некоторым более ранним данным. С использованием уравнения Гуггенгейма-Адама в N-варианте и разработанного численного подхода выполнены расчеты адсорбции. Установлено, что максимум адсорбции Na в олове соответствует концентрации 1,5 ат.% Na, причем достигнутое значение на 10% превосходит данные [3] (рис.20).

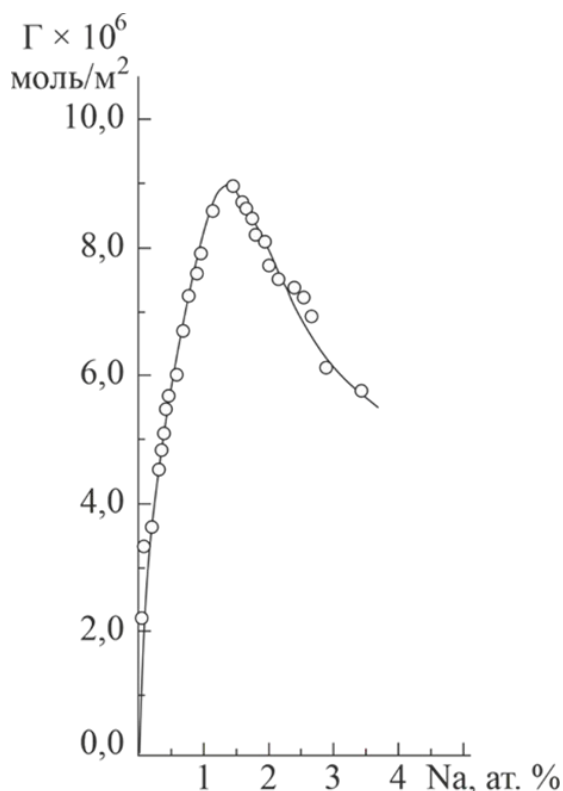


Рисунок 20 – Результаты расчетов адсорбции Na в сплавах на основе Sn

Для системы Вi-Li при 683 К предельная поверхностная активность лития оценена в 1,4 Н/(м · ат. доли), что свидетельствует о его умеренной поверхностной активности в висмуте. Расчеты адсорбции лития выявили максимум при концентрации 0,8 ат.% Li и минимум в районе 4 ат.% Li (рис.21).

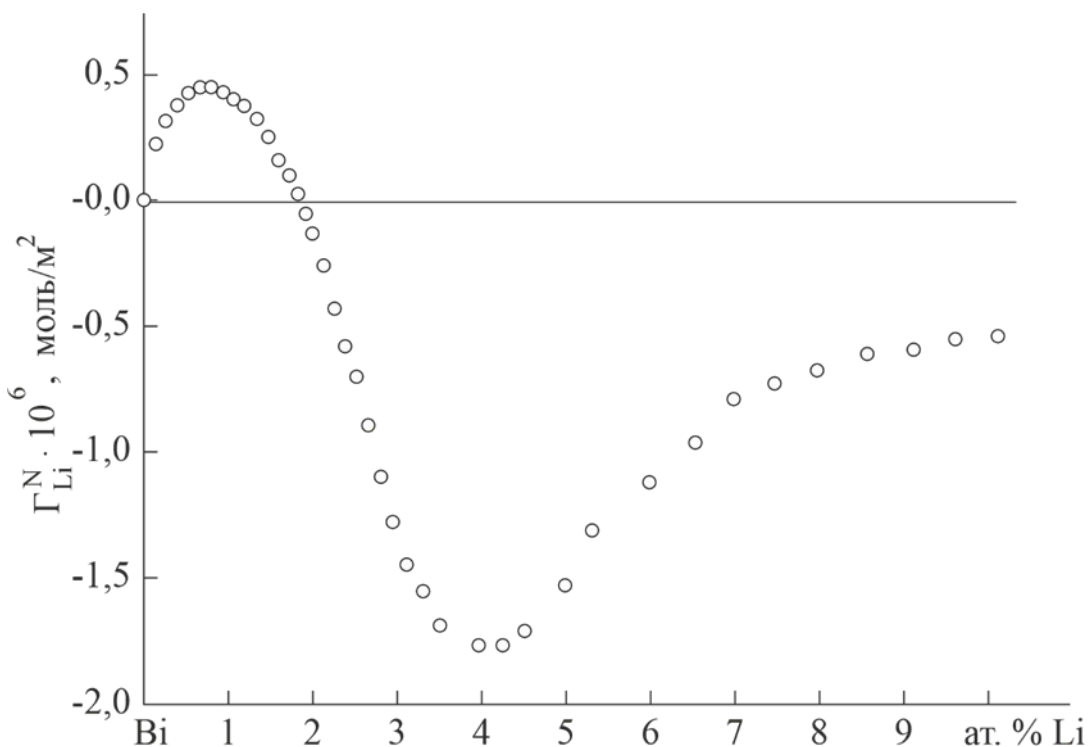


Рисунок 21 – Адсорбция Li в сплавах на основе Вi при T=683 К

Для системы Sn-Li при 623 К предельное значение адсорбции лития на оловянной основе достигает $8,3 \cdot 10^6$ моль/м² при объемной концентрации около 4 ат.% Li (рис. 22). Анализ соотношения мольных долей лития в поверхностном слое и в объеме (рис. 23) подтверждает обогащение поверхности литием.

На основе уточненных температурных зависимостей поверхностного натяжения щелочных металлов выполнены расчеты их критических температур. Полученные значения $T_{кр}$ для Li, Na, K, Rb и Cs удовлетворительно согласуются с наиболее надежными экспериментальными и расчетными литературными данными, при этом обнаруженное расхождение (около 10% для лития) объясняется дефицитом надежных экспериментальных данных и проблемой чистоты материалов.

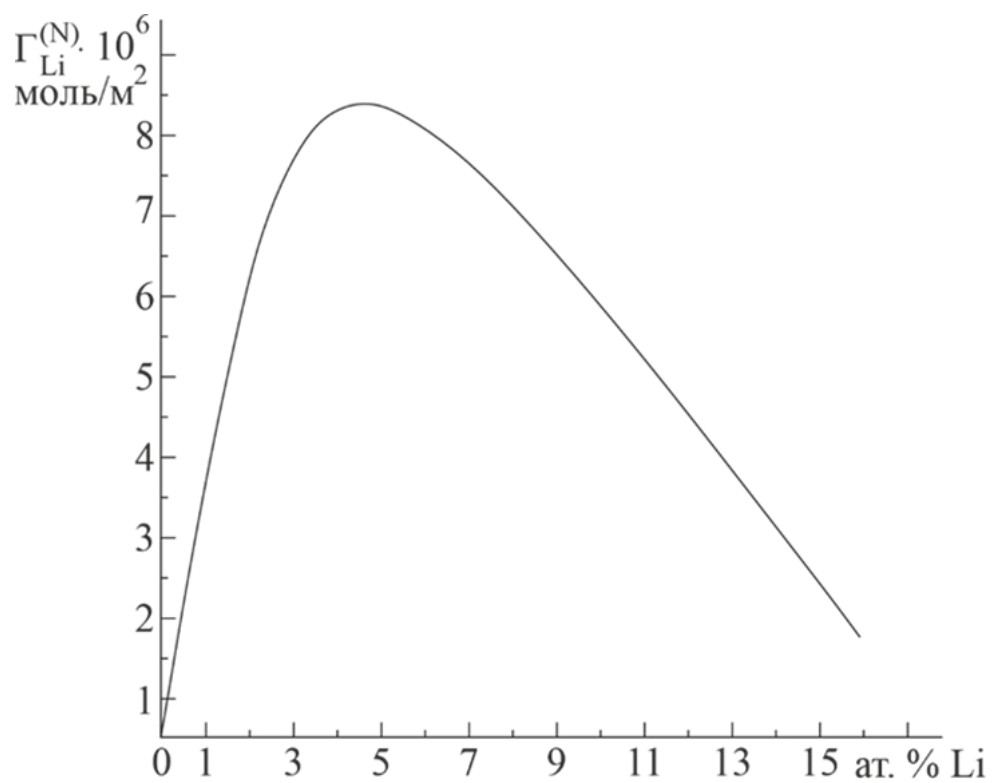


Рисунок 22 – Изотерма адсорбции Li в системе Sn-Li при 623 К

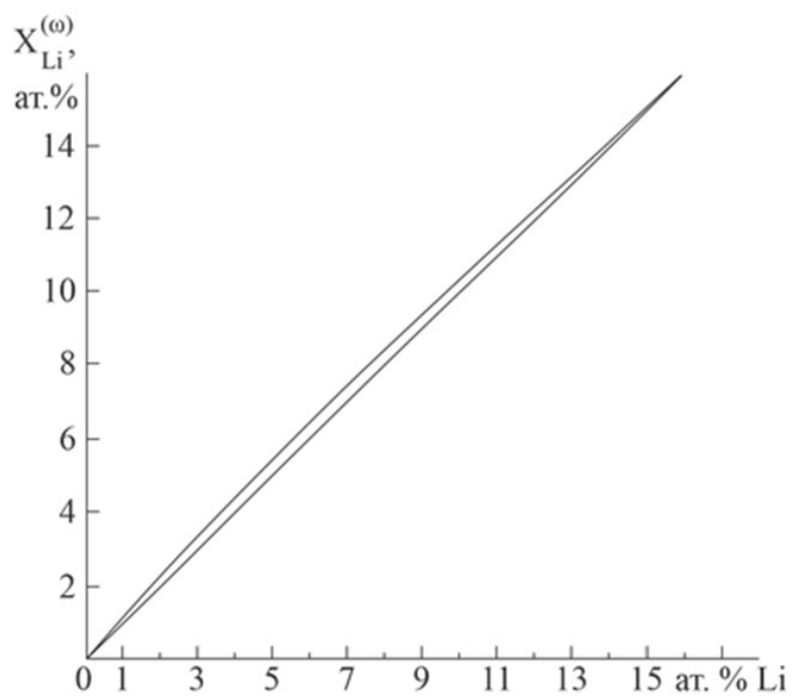


Рисунок 23 – Соотношение мольных долей лития в поверхностном слое

$X_{Li}^{(\omega)}$ и в объеме $X_{Li}^{(V)}$ растворов при 623 К

В этой же главе диссертации была проведена оценка критической температуры эвтектического сплава $Pb_{0,83}Li_{0,17}$ на основе различных литературных данных о температурной зависимости ПН. Усредненное значение $T_{кр}$ для этого сплава составляет 3900 К, что наилучшим образом соответствует оценочным данным других авторов, в то время как некоторые более ранние работы дают существенно заниженные значения (до 1400 К). Для эвтектического расплава $Na_{32}K_{68}$ критическая температура, рассчитанная с использованием наиболее достоверных данных по поверхностному натяжению, составила 2027 К, что хорошо согласуется с экспериментальными значениями для чистых натрия и калия. Согласно данным, имеющимся в литературе, изотерма ПН системы Na-K при температуре 100°C лишена экстремумов в области эвтектического состава. Таким образом, температурная зависимость ПН данного сплава обосновывает применимость линейной экстраполяции для данного сплава.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. При проведении диссертационного исследования разработан и успешно апробирован модернизированный экспериментально-аналитический комплекс, обладающий расширенным функционалом. Интеграция современных измерительных приборов, экспериментальной установки и специализированного ПО позволила реализовать автоматизированный цикл обработки данных о поверхностном натяжении жидких металлов/сплавов. Разработанная система позволяет в режиме реального времени отслеживать, как меняются ПН, температура и концентрация при протекании физико-химических процессов (фазовых переходах, адсорбции и др.) на границах жидкометаллических теплоносителей.
2. Впервые были получены концентрационные и температурные зависимости ПН для 16-ти литиево-висмутовых сплавов с содержанием Li до 10,46 ат. %. Расчеты адсорбции выявили экстремумы при ~0,8 ат. % Li (максимум) и 4 ат. % Li (минимум), а его предельная поверхностная активность при 683 К составила

1,4 Н/(м · ат. доли), что свидетельствует о слабой склонности лития к поверхностной сегрегации в системе.

3. В экспериментах получены температурные зависимости ПН для 7-ми сплавов Sn-Li (7,5-15 ат. % Li) в диапазоне 573-673 К. Для всех исследованных сплавов наблюдается положительный температурный коэффициент ПН, варьирующийся от 0,01 мН/м (при 7,5 ат. % Li) до 0,89 мН/м (при 15 ат. % Li).

4. В условиях высокого вакуума измерено ПН высокочистого Sn и его 19-ти сплавов с Na (0,06-5,0 ат. %), а также построена концентрационная зависимость $\sigma(x)$ при 573 К. Установлено, что Na демонстрирует максимальную поверхностную активность при его концентрации 1,5 ат. %, а его предельная поверхностная активность не зависит от температуры, что подтверждает устойчивую способность Na к сегрегации в Sn. Полученные данные согласуются с правилом обобщенных моментов и стандартными критериями оценки поверхностной активности в бинарных системах.

5. Исследован краевой угол смачивания реакторной стали 12X18H10T эвтектическим расплавом Pb-Bi в широком температурном диапазоне в вакууме и атмосфере Ar. Установлено, что в вакууме краевой угол смачивания заметно ниже по сравнению с атмосферой Ar, причем разница усиливается при повышении температуры, что свидетельствует о более эффективной смачиваемости стали в вакуумных условиях.

6. При изучении температурной зависимости краевых углов смачивания $\theta(T)$ жидким Sn и расплавом Sn+15 ат.% Li поверхности нержавеющей стали 12X18H9T выявлены пороговые температуры смачиваемости 870 К и 1050 К соответственно, при которых краевой угол резко уменьшается с 130° до 10°.

7. Выявлено, что одной из основных причин появления пороговой температуры смачивания на политермах $\theta(T)$ является процесс взаимного растворения или взаимодействия легирующих элементов стали 12X18H9T с компонентами жидкого сплава – оловом и литием.

Цитируемая литература

1. Унежев, Б.Х. Влияние газовой среды на поверхностное натяжение жидких металлов / Б.Х. Унежев, С.Н. Задумкин, А.А. Карашаев. В кн.: Электрохимия и расплавы. – М.: Наука, 1974. – С. 111-118.
2. Задумкин, С.Н. Влияние низкотемпературной плазмы водорода на поверхностное натяжение галлия и индия / С.Н. Задумкин, М.М. Махова, Б.Х. Унежев // Электрохимия. – 1978. – Т.14. – №2. – С. 303–306.
3. Покровский, Н.Л., Галанина Н.Д. Свойства металлических растворов: Поверхностное натяжение олова и оловянно-натриевых сплавов / Н.Л. Покровский, Н.Д. Галанина // Журнал физической химии. – 1949. – Т.23.– Вып. 3. – С.324-333.
4. Алчагиров, Б.Б. Влияние состава сплавов системы олово-натрий на поверхностное натяжение / Б.Б. Алчагиров, О.Х. Кясова // Журнал физической химии. – 2018. – Т. 92. – № 7. – С. 1150-1157.
5. Алчагиров, Б.Б. Экспериментальная установка для изучения смачиваемости жидкометаллическими расплавами поверхностей твердых тел / Б.Б. Алчагиров, Ф.Ф. Дышекова, З.А. Коков, О.Х. Кясова и др. // Известия РАН. Серия Физическая. – 2017. – Т. 81. – № 5. – С. 703–708.
6. Giuranno, D. Surface tension and wetting behavior of molten Bi–Pb alloys / D. Giuranno, F. Gnecco, E. Ricci, R. Novakovic // Intermetallics, 2003. – V. 11. – P. 1313-1317.
7. Люблинский, И.Е. Физико-химические основы использования лития в жидкометаллических системах термоядерного реактора / И.Е. Люблинский, А.В. Вертков, В.А. Евтихин // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Термоядерный синтез. – 2007. – № 4. – С. 13-44.

**Список основных публикаций Канаметовой (Кясовой) О. Х.
по теме диссертации**

1. Алчагиров, Б.Б. Смачиваемость нержавеющей стали 12Х18Н9Т жидким околэвтектическим сплавом олово-литий / Б.Б. Алчагиров, **О.Х. Канаметова**, В.Н. Лесев, Р.Х. Дадашев, Ф.Ф. Дышекова // Теплофизика высоких температур. – 2024. – Т. 62. – Вып. 2. – С. 215-223.
2. Алчагиров, Б.Б. Оценка критической температуры эвтектического расплава натрий-калий / Б.Б. Алчагиров, **О.Х. Канаметова**, З.Ю. Хабилов, Ф.Ф. Дышекова // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерно-реакторные константы. – 2024. – № 3. – С. 310-319.
3. Алчагиров, Б.Б. К вопросу о смачиваемости стали 12Х18Н9Т жидким оловом / Б.Б. Алчагиров, **О.Х. Канаметова**, К.А. Ширяев, З.А. Коков, Ф.Ф. Дышекова // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерно-реакторные константы. – 2024. – № 3. – С. 200-212.
4. Алчагиров, Б.Б. Смачиваемость поверхности стали 12Х18Н9Т жидким оловом / Б.Б. Алчагиров, **О.Х. Канаметова**, А.Х. Хибиев и др. // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2023. – Т. 13. – № 3.– С. 5-11.
5. Алчагиров, Б.Б. Устройство для определения влияния механических колебаний лежащей капли на результаты измерений поверхностного натяжения / Б.Б. Алчагиров, А.Х. Хибиев, **О.Х. Канаметова** и др. // Приборы. – 2021. – № 5. – С. 48-54.
6. Алчагиров, Б.Б. Поверхностное натяжение эвтектического расплава РbVi в вакууме и атмосфере воздуха / Б.Б. Алчагиров, **О.Х. Канаметова**, А.Х. Хибиев, Ф.Ф. Дышекова // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2020. – Т. X. – № 1. – С. 15-24.
7. Алчагиров, Б.Б. Определение поверхностного натяжения жидких металлов методом лежащей капли: влияние малых механических колебаний на

- результаты измерений / Б.Б. Алчагиров, А.Х. Хибиев, **О.Х. Канаметова** и др. // Известия КБГУ. – 2020. – Т. X. – № 2. – С. 11-16.
8. Alchagirov, B.B. Estimation of the critical temperatures of alkaline metals on the basis of specified data on surface tension polytherms / B.B. Alchagirov, B.S. Karamurzov, Kh.Kh. Kalazhokov, Z.A. Kokov, **О.Х. Кясова** // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2019. – V. 1147. – №. 1. – P. 012004.
9. Алчагиров, Б.Б. Поверхностное натяжение жидкого галлия в атмосфере азота / Б.Б. Алчагиров, **О.Х. Кясова**, Р.Х. Дадашев // Вестник Академии наук Чеченской Республики. – 2019. – № 3 (46). – С. 11-16.
10. Алчагиров, Б.Б. Влияние состава сплавов системы олово-натрий на поверхностное натяжение / Б.Б. Алчагиров, **О.Х. Кясова** // Журнал физической химии. – 2018. – Т. 92. – № 7. – С. 1150-1157.
11. Alchagirov, B.B. Concentration dependence of sodium alloys based on tin surface tension / B.B. Alchagirov, **О.Х. Кясова**, A.N. Uzdenova, A.Kh. Khibiev // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing. – 2018. – V. 347. – No. 1. – P. 012052.
12. Алчагиров, Б.Б. Концентрационная зависимость поверхностного натяжения сплавов системы олово - натрий. Состояние исследований (обзор) / Б.Б. Алчагиров, **О.Х. Кясова** // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерно-реакторные константы. – 2018. – Вып. 5. – С. 35-44.
13. Алчагиров, Б.Б. Экспериментальная установка для определения быстрых изменений поверхностного натяжения жидкометаллических теплоносителей в условиях адсорбции из газовой среды / Б.Б. Алчагиров, **О.Х. Кясова**, З.А. Коков // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерно-реакторные константы. – 2018. – Вып. 5. – С. 25-34.
14. Алчагиров, Б.Б. Экспериментальная установка для изучения смачиваемости жидкометаллическими расплавами поверхностей твердых тел / Б.Б. Алчагиров, Ф.Ф. Дышекова, З.А. Коков, **О.Х. Кясова** и др. // Известия РАН. Серия Физическая. – 2017. – Т. 81. – № 5. – С. 703–708.

15. Алчагиров, Б.Б. К оценке критической температуры эвтектического расплава свинец-литий / Б.Б. Алчагиров, **О.Х. Кясова**, М.М. Тлупова, Д.З. Элимханов // Вестник АН ЧР. – 2017. – № 4 (37). – С. 16-21.
16. Алчагиров, Б.Б. Поверхностное натяжение и адсорбция лития в сплавах на основе висмута / Б.Б. Алчагиров, Ф.Ф. Дышекова, Р.Х. Архестов, **О.Х. Кясова** // Известия РАН. Серия Физическая. – 2016. – Т. 80. – № 11. – С. 1559-1563.
17. Дышекова, Ф.Ф. К вопросу о степени смачивания конструкционных сталей 12Х18Н10Т и ЭК-173 расплавами РbVi с участием лития / Ф.Ф. Дышекова, Б.Б. Алчагиров, Т.М. Таова, Х.Б. Хоконов, **О.Х. Кясова**, М.М. Тлупова // Вестник АН ЧР. – 2016.– № 1 (30). – С. 20-31.
18. Алчагиров, Б.Б. Поверхностное натяжение сплавов лития на основе висмута / Б.Б. Алчагиров, Р.Х. Архестов, Ф.Ф. Дышекова, **О.Х. Кясова** // Доклады АМАН. – 2015. – Т. 18. – № 3. – С. 153-157.