

На правах рукописи



Кутуев Руслан Азаевич

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ И МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСПЛАВОВ
НА ОСНОВЕ ЛЕГКОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

1.3.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Грозный – 2023

Работа выполнена на кафедре общей физики «ФГБОУ ВО Чеченский государственный университет им. А.А. Кадырова»

Научный консультант:

Дадашев Райком Хасимханович

доктор физико-математических наук,
профессор кафедры общей физики «ФГБОУ ВО Чеченский государственный университет им. А.А. Кадырова».

Официальные оппоненты:

Попель Петр Станиславович,

доктор физико-математических наук,
профессор кафедры физики, технологии и методики обучения физике и технологии ФГБОУ ВО «Уральский государственный педагогический университет»

Хайруллин Рашид Амирович,

доктор физико-математических наук,
главный научный сотрудник лаборатории термодинамики веществ и материалов ФГБУН «Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе» Сибирского отделения Российской академии наук

Абдулагатов Ильмутдин Магомедович,

доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой физической и органической химии ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет»

Ведущая организация:

ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»
(г. Ростов-на-Дону)

Защита диссертации состоится «27» октября 2023 г. в 13-00 на заседании диссертационного совета 24.2.308.01 в 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 Кабардино-Балкарского государственного университета по адресу: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, КБГУ, корпус 1.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2023 года

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



Дышеков А.А.

Общая характеристика работы

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

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

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

Отсутствие надежных методов определения свойств поверхности многокомпонентных расплавов существенно замедляет процесс накопления данных по свойствам этих расплавов, что затрудняет проведение анализа процессов, протекающих на границе раздела фаз, и тем самым тормозит как развитие теории поверхностных явлений, так и использование этих

сплавов на практике. В связи с этим разработка вышеуказанных методов для систем с неограниченным числом компонентов приобретает особую актуальность.

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

Результаты исследования зависимости краевых углов смачивания от температуры необходимы для решения широкого круга научных и прикладных задач. В частности, по температурной зависимости краевого угла смачивания можно найти важные физические величины: критическую температуру смачивания; критическое поверхностное натяжение смачивания; теплоту смачивания жидкостью твердого тела и т.д.

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

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

К числу наиболее перспективных материалов для использования в качестве теплоносителей в ядерных реакторах относятся сплавы на основе свинца, висмута, с добавками индия, олова и щелочных металлов. Критический анализ экспериментальных

данных, имеющихся в научной литературе, показывает, что, несмотря на достаточно большое количество работ, посвященных изучению поверхностных свойств металлов и сплавов, особенности температурной и концентрационной зависимостей поверхностного натяжения, плотности этих расплавов и угла смачивания ими реакторных сталей изучены недостаточно полно. Такая ситуация существенно тормозит решение проблемы выбора оптимальных составов для использования их в качестве теплоносителей в высокоэнергетических ядерных установках.

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

Исходя из этого в работе поставлена цель –

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

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

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

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

– используя наиболее точные методы измерения ПН (метод большой капли и метод максимального давления в капле), изучены температурные и концентрационные зависимости ПН и плотности двойных систем: Ga-Bi, In-Tl, Sn-Tl, Sn-In, Pb-Tl, изотермы ПН которых, согласно имеющимся литературным данным, характеризуются экстремумами в виде максимума и минимума (Ga-Bi), пологими минимумами в области средних составов (Sn-In, In-Tl, Sn-Tl, Pb-Tl), а также двойной системы Cu-Al, изотерма ПН которой характеризуется особенностью в виде точки перегиба. По полученным экспериментальным данным рассчитаны основные свойства поверхностного слоя этих расплавов;

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

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

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

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

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

Объекты исследования

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

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

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

2. Разработан метод для вычисления свойств межфазного слоя расплавов с неограниченным числом компонентов, который позволяет вычислить по изотермам

поверхностного натяжения следующие величины: молярную поверхность, эффективную толщину и усредненный состав поверхностного слоя многокомпонентных растворов;

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

Полученные экспериментальные результаты показывают следующее:

- изотермы ПН двойных систем Pb-Tl, In-Sn характеризуются минимумом в области средних составов, а молярные объемы имеют небольшие отклонения от аддитивных значений (положительные в системе индий-олово и знакопеременные в расплавах таллий-свинец). С ростом температуры глубина минимума на изотермах ПН обеих систем уменьшается, а молярные объемы приближаются к аддитивным величинам;

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

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

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

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

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

Выявлено следующее:

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

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

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

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

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

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

8. Экспериментально изучены температурные зависимости краевых углов смачивания:

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

– цинком – поверхности твердых сплавов вольфрам-кобальт;

– висмутистым свинцом – реакторных сталей ЭК - 181, ЭП - 753А, ЭК - 173, ЭП - 753ТЮР и ЭК - 450;

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

Впервые установлено следующее:

– температурная зависимость краевого угла смачивания сербской бронзой поверхности вольфрам-кобальтовых подложек имеет нелинейный характер. При этом, углы

смачивания сербской бронзой вольфрам-кобальтовых подложек в интервале температур от 730 до 850 К ниже, чем значения углов смачивания этой же поверхности цинком;

– порогом смачивания характеризуются температурные зависимости краевого угла смачивания:

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

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

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

– линейной зависимостью характеризуются политермы краевого угла смачивания:

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

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

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

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

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

Теоретическая и практическая ценность результатов

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

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

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

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

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

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

Методология и методы исследования

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

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

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

Положения, выносимые на защиту:

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

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

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

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

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

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

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

8. Температурные зависимости поверхностного натяжения сербской бронзы (98,13 масс.% Zn – 0.56 масс.% Al – 0.597 масс.% Mo – 0.249 масс.% Mg) и краевого угла

смачивания этим расплавом поверхности вольфрам-кобальтовых подложек имеет нелинейный характер, а политермы краевого угла смачивания сербской бронзой поверхностей меди, стали марки 12Х18Н9Т и алюминия характеризуются порогами смачивания при температурах 813К, 1050К и 780К, соответственно.

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

10. Политермы краевого угла смачивания расплавами алюминий-медь (0,207 масс. дол. Cu и эвтектикой Al - Cu) твердых поверхностей Ni - Cr, стали 25Х18Н9С2 и Ti в изученном интервале температур линейные. Температурные зависимости краевого угла смачивания расплавом медь-алюминий (0,5 масс. дол. Cu) поверхностей Ti, стали 25Х18Н9С2 и сплава Ni - Cr характеризуются порогом смачивания при температурах 925 К, 950 К, 1025 К, соответственно.

Достоверность и обоснованность полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, обеспечивается использованием надёжных методов исследований и современных информационных технологий и подтверждается согласованностью полученных экспериментальных данных с результатами известных теоретических моделей и экспериментальными данными, полученными другими авторами.

Личный вклад автора

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

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

Апробация результатов работы

Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на Межвузовской научной конференции, посвященной 15-летию ЧГПИ, Грозный, 1996; Региональной научно-практической конференции, посвященной 25-летию образования ЧГУ, Грозный: ЧГУ, 1997; 9-ой Всероссийской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов», Екатеринбург, 1998; Региональной научно-практической конференции, посвященной 60-летию ЧГУ, Грозный, 1998; Международном семинаре «Теплофизические свойства веществ», Нальчик: КБГУ, 2001.; X-ой Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов», Екатеринбург, УрОРАН, 2001; Всероссийской научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Перспектива-2002, Нальчик: КБГУ, 2002; Российской межотраслевой конференции «Теплофизика», Обнинск, 2002; Всероссийской научной конференции, Грозный, 25 – 27 декабря 2002; Всероссийской научно-технической конференции «Физические свойства металлов и сплавов», Екатеринбург, 2005; XI Российской конференции «Теплофизические свойства веществ и материалов», Санкт-Петербург, 2005; Международном семинаре «Теплофизические свойства веществ», Нальчик: КБГУ, 2006; Международной конференции ЛАМ 13, 2007; Российской научно-технической конференции «Физические свойства металлов и сплавов», Екатеринбург, 2007; 13 th International Conference on Liquid and Amorphous Metals, Екатеринбург, 2008; 11 международном симпозиуме «Упорядочение в минералах и сплавах» ОМА-11, Ростов-на-Дону – Лоо, 2008; 12 Российской конференции МИШР – 12, Екатеринбург, УрОРАН, 2008; XII Российской Конференции по теплофизическим свойствам веществ, С.-Петербург, 2008; Всероссийской научно-практической конференции «Наука и образование в Чеченской Республике: состояние и перспективы развития», Грозный, 2011; 14-ом Международном симпозиуме «Упорядочение в минералах и сплавах» (ОМА-14), 2011, Ростов-на-Дону – Лоо; Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов», Екатеринбург, УрОРАН, 2011; Научно-технической конференции «Теплофизические экспериментальные и расчетно-теоретические исследования в обоснование характеристик и безопасности ядерных реакторов на быстрых нейтронах» (Теплофизика), Обнинск, 2011; VI Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике», 1 – 6 июня 2014, Нальчик, Россия, 2014; XIV Российской конференции (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (РКТС-14) 15 – 17 октября 2014, Казань, 2014; VIII Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике», Нальчик, КБГУ, 2016, Втором, Третьем, Четвертом, Пятом, Шестом, Седьмом и Восьмом Международных междисциплинарных симпозиумах «Физика поверхностных

явлений и межфазных границ, фазовые переходы» (PSP&PT), 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018 гг. соответственно; Международный симпозиум по инженерии и наукам о Земле (ISEES), 2019, 2020, 2021 гг, соответственно.

Публикации

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

Объем и структура диссертации

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

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность проведенных исследований, сформулированы цель, задачи и научная новизна работы, перечислены основные положения, выносимые на защиту.

В главе I подробно рассматриваются вопросы, связанные с понятиями «идеализированная система сравнения», «разделяющая поверхность Гиббса» и «избыточные термодинамические величины». Особое внимание при этом уделено зависимости избыточных величин от положения разделяющей поверхности.

Зависимость адсорбции компонента от положения разделяющей поверхности, заданной нормальной к поверхности координатой Z , определяется линейным уравнением

$$\Gamma_i = \Gamma_i^0 - (n_i^\alpha - n_i^\beta)Z, \quad (1)$$

где Γ_i – адсорбция i -го компонента; Γ_i^0 – значение адсорбции i -го компонента относительно разделяющей поверхности, положение которой задано условием $Z=0$; n_i^α и n_i^β – плотность числа частиц i -го компонента в фазах α и β .

Уравнение (1) позволяет зафиксировать положение разделяющей поверхности относительно адсорбции одного из компонентов и провести расчеты адсорбции других компонентов относительно этой поверхности. Гиббс предложил провести разделяющую поверхность таким образом, чтобы адсорбция одного из компонентов равнялась нулю ($\Gamma_j=0$). Адсорбцию других компонентов относительно этой поверхности называют относительной адсорбцией Гиббса и обозначают $\Gamma_{i(j)}$. Позднее Гуттенгеймом и Адамом были предложены другие способы определения адсорбции компонентов (выбора положения разделяющей поверхности). Адсорбцию компонентов относительно этих поверхностей, в зависимости от способа фиксации положения разделяющей поверхности, принято называть N , M , V – вариантами адсорбции по Гуттенгейму и Адаму.

В научной литературе не раз обсуждался вопрос о преимуществах или недостатках того или иного варианта определения адсорбции. При этом основным критерием оценки рассматриваемого способа фиксации положения разделяющей поверхности считается близость этой поверхности к физической границе раздела фаз и независимость ее положения от состава раствора. По мнению авторов [1,2], если процесс адсорбции на границе расплава с разряженным паром не сопровождается изменением межмолекулярных расстояний (что возможно в силу малой сжимаемости жидкости), то положение разделяющей поверхности, соответствующее V -варианту адсорбции по Гуттенгейму и Адаму, совпадает с резкой границей между двумя фазами, а разделяющая поверхность, соответствующая относительной адсорбции Гиббса, по мере изменения состава двойной системы, отдалается

от физической границы раздела фаз.

Однако, несмотря на важность и актуальность, вывод о том, что разделяющая поверхность, соответствующая относительной адсорбции Гиббса, отделяется от физической границы раздела фаз по мере изменения состава двойной системы до настоящего времени не подтвержден экспериментальными исследованиями или теоретическими расчетами. Исходя из этого, нами получены формулы и проведены расчеты концентрационной зависимости расстояния между положениями разделяющей поверхности, соответствующими относительной адсорбции Гиббса, N , M и V -вариантам адсорбции Гуггенгейма и Адама в экспериментально изученных двойных системах. Рассмотрим этот вопрос подробнее.

Из уравнения (1) несложно получить следующее выражение для расстояния между различными положениями разделяющей поверхности Гиббса:

$$Z = -\frac{\Delta\Gamma_2}{x_2}V, \quad (2)$$

где $\Delta\Gamma_2$ – разность адсорбции 2-го компонента, относительно различных положений разделяющей поверхности, x_2 – молярные доли компонента, V – молярный объем.

По выражению (2) нами проведены расчеты расстояния между различными вариантами определения адсорбции (относительная адсорбция Гиббса, N , V и M - варианты адсорбции Гуггенгейма и Адама) в экспериментально изученных двойных системах. В качестве примера на рис.1 представлены изотермы расстояния между различными положениями разделяющей поверхности в системе галлий-висмут. Подобный вид имеют изотермы этого расстояния во всех изученных бинарных системах.

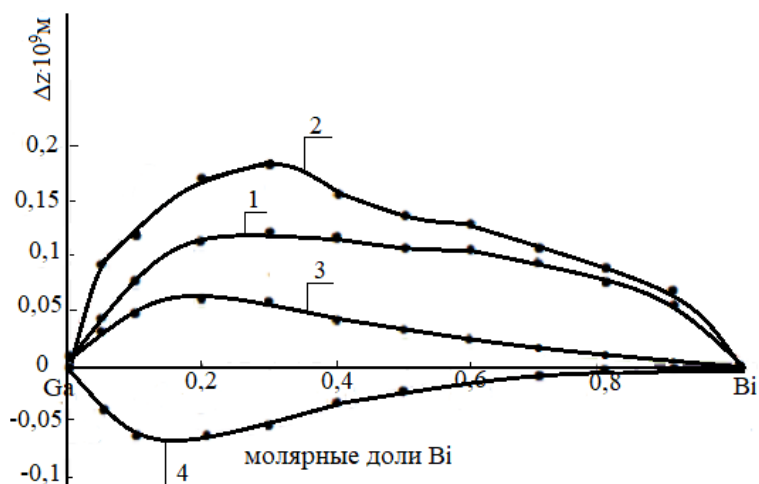


Рис. 1 – Изотермы расстояния между различными положениями разделяющей поверхности в системе галлий-висмут при $T=773$ К: 1 – между разделяющими поверхностями, соответствующими N -варианту адсорбции висмута и относительной адсорбции висмута ($\Gamma_{Ga}=0$); 2 – между разделяющими поверхностями, соответствующими V -варианту адсорбции висмута и относительной адсорбции висмута ($\Gamma_{Ga}=0$); 3 – между разделяющими

поверхностями, соответствующими V - и N -вариантам адсорбции висмута; 4 – между разделяющими поверхностями, соответствующими V - и M -вариантам адсорбции висмута.

Из рис.1 видно, что изотермы расстояния между различными положениями разделяющей поверхности характеризуются экстремумами (минимумом и максимумом). При этом максимальное расстояние между положениями разделяющей поверхности, соответствующими различным вариантам определения адсорбции по Гиббсу и Гуттенгейму и Адаму (N , M и V -варианты), не превышает толщину нескольких атомных слоев, т.е. ни одна из рассматриваемых поверхностей при изменении состава бинарной системы не выходит за пределы физической границы раздела фаз.

В первой главе получены уравнения и на этой основе разработаны методы вычисления термодинамических параметров поверхностного слоя жидких расплавов с неограниченным числом компонентов.

В рамках метода слоя конечной толщины А.И. Русанов [2] получил термодинамическое уравнение, которое связывает температуру, поверхностное натяжение и составы сосуществующих фаз. Это уравнение является аналогом адсорбционного уравнения Гиббса.

Для границы раздела жидкость – пар, вдали от критической температуры, при $T = const$, это уравнение можно записать в следующем виде:

$$\omega d\sigma = - \sum_{i,k=1}^{n-1} (x_i^\omega - x_i) g_{ik} dx_k, \quad (3)$$

где ω – молярная поверхность, x_i и x_i^ω – молярные доли i -го компонента в растворе и в поверхностном слое, соответственно, g_{ik} – вторая производная от термодинамического потенциала Гиббса по молярным долям.

В случае двухкомпонентных систем уравнение (3) содержит одно неизвестное значение молярной доли компонента в поверхностном слое. С увеличением числа компонентов растет и число неизвестных в этом уравнении, и его решение относительно молярных долей компонентов в поверхностном слое требует дополнительных уравнений.

В многокомпонентной системе, в отличие от бинарной, существуют различные способы изменения состава, что позволяет получить из дифференциального выражения (3) системы линейных уравнений, для определения разности ($x_i^\omega - x_i$).

Действительно, задавая определенный способ изменения состава в виде функции $F_k = const$, из выражения (3) получим систему дифференциальных уравнений.

$$\left\{ \begin{array}{l} \omega \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_1} \right)_{F_1} = - \sum_{i,k=1}^{n-1} (x_i^\omega - x_i) g_{ik} \left(\frac{\partial x_k}{\partial x_1} \right)_{F_1} \\ \omega \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_2} \right)_{F_2} = - \sum_{i,k=1}^{n-1} (x_i^\omega - x_i) g_{ik} \left(\frac{\partial x_k}{\partial x_2} \right)_{F_2} \\ \dots \\ \dots \\ \omega \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_{n-1}} \right)_{F_{n-1}} = - \sum_{i,k=1}^{n-1} (x_i^\omega - x_i) g_{ik} \left(\frac{\partial x_k}{\partial x_{n-1}} \right)_{F_{n-1}} \end{array} \right. \quad (4)$$

Система уравнений (4) содержит одинаковое число уравнений и неизвестных значений x_i^ω , что позволяет решить её относительно молярных долей компонентов в поверхностном слое исследуемой системы.

Таким образом, если известна зависимость поверхностного натяжения и химических потенциалов от состава многокомпонентного раствора, система уравнений (4) позволяет найти состав поверхностного слоя. Однако при этом как в двойных, так и в многокомпонентных системах возникают трудности, связанные с необходимостью знания зависимости молярной поверхности (ω) от состава раствора. Существуют различные подходы решения этой проблемы. В большинстве случаев исходят из предположения об аддитивности молярной площади относительно состава раствора, или усредненного состава поверхностного слоя.

Среди приближенных методов оценки концентрационной зависимости молярной поверхности заслуживает внимания способ, предложенный в работе [3], где из выражения Дж. Батлера и уравнения (3) получены формулы, позволяющие определить молярную поверхность, состав и эффективную толщину поверхностного слоя двойных расплавов. Нами эта задача решена для общего случая термодинамических систем с неограниченным числом компонентов.

В случае многокомпонентных растворов для молярной поверхности из выражения Дж. Батлера можно получить формулу:

$$\omega = \frac{1}{\sigma} \sum_{i=1}^n \left(\sigma_i \omega_i + RT \ln \frac{a_i^\omega}{a_i} \right) x_i^\omega, \quad (5)$$

где σ_i и ω_i – поверхностное натяжение и молярные поверхности чистых компонентов, a_i^ω и a_i – термодинамические активности компонентов в поверхностном слое и объемной фазе, соответственно.

Если подставить выражение (5) в систему уравнений (4), то, с учетом конкретных способов изменения состава многокомпонентного расплава, можно получить следующие системы линейных уравнений:

а) при изменении состава по лучевым сечениям $F_m = k_{rj} = const$

$$\frac{1}{x_m} \left(\frac{d \ln \sigma}{d \ln x_m} \right) \sum_{K_{rj}}^n \left(\sigma_i \omega_i + RT \ln \frac{a_i^\omega}{a_i} \right) x_i^\omega = - \sum_{i,k=1}^{n-1} (x_i^\omega - x_i) g_{iK} \left(\frac{\partial x_i}{\partial x_m} \right)_{K_{rj}} \quad (6)$$

где $m=1, 2, n-1$.

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

$$\frac{1}{x_m} \left(\frac{d \ln \sigma}{d \ln x_m} \right) \sum_{X_{r \neq m \neq j}}^n \left(\sigma_i \omega_i + RT \ln \frac{a_i^\omega}{a_i} \right) x_i^\omega = - \sum_{i,k=1}^{n-1} (x_i^\omega - x_i) g_{iK} \left(\frac{\partial x_i}{\partial x_m} \right)_{X_{r \neq m \neq j}} \quad (7)$$

где $m=1, 2, n-1$.

В выражениях (6) и (7) m принимает $n-1$ значений, и эти выражения представляют собой систему линейных уравнений относительно молярных долей и коэффициентов термодинамической активности компонентов в поверхностном слое. Полученные системы линейных уравнений позволяют найти зависимости молярных долей компонентов в поверхностном слое, молярной поверхности и эффективной толщины поверхностного слоя от состава многокомпонентного раствора. Для определения указанных свойств необходимы данные по концентрационной зависимости ПН и химических потенциалов компонентов в исследуемой многокомпонентной системе.

Значения неизвестных величин a_i^ω несложно найти, решая системы уравнений (6) или (7) методом последовательных приближений. В первом приближении поверхностную фазу принимают за идеальный раствор ($a_i^\omega = x_i^\omega$) и из (6) или (7) находят значения молярных долей компонентов в поверхностном слое x_i^ω . По полученным значениям x_i^ω находят значения a_i^ω . Для этого необходимо допустить, что зависимости термодинамической активности $a_i^\omega(x_i^\omega)$ от концентрации компонента в поверхностном слое такая же как в объеме раствора. По этим значениям a_i^ω из системы уравнений (6) или (7) находят более уточненные значения x_i^ω и т. д. Для подавляющего большинства тройных и четверных систем при расчетах a_i^ω достаточно одного – двух циклов, так как продолжение расчетов не приводят к существенным поправкам.

Подводя итог, отметим, что полученные системы линейных относительно молярных долей компонентов в поверхностном слое уравнений позволяют вычислить значения концентрации компонентов в поверхностном слое. При этом полностью снимается вопрос о

концентрационной зависимости молярной поверхности в этих растворах. Помимо этого, эти уравнения дают возможность исследователю найти зависимость молярной поверхности и эффективной толщины поверхностного слоя от состава раствора. К сожалению, несмотря на важность и относительную простоту полученных уравнений, экспериментаторы редко извлекают информацию о свойствах поверхностного слоя из полученных ими опытных данных.

Выше были получены выражения для реальных многокомпонентных растворов. Для большого класса растворов наблюдаются незначительные отклонения от идеальности. С другой стороны, как было отмечено А.А. Жуховицким, вероятность образования идеального поверхностного слоя на границе жидкого раствора с паром больше, чем вероятность образования идеального раствора, так как на свободной поверхности раствора атомы обладают дополнительными степенями свободы. Отсюда следует, что за исключением случаев, обусловленных наличием на поверхности поверхностно-активных группировок атомов, поверхностный слой ближе к идеальности, чем объемная фаза.

В случае идеального раствора с идеальным поверхностным слоем система уравнений (6) запишется в виде:

$$\begin{aligned} \frac{1}{RT} \left(\frac{d \ln \sigma}{d \ln x_1} \right)_{K_{rj}} \sum_{j=1}^n \left(\sigma_i \omega_i + RT \ln \frac{x_i^\omega}{x_i} \right) x_i^\omega &= \frac{x_1 - x_1^\omega}{1 - x_1}, \\ \frac{1}{RT} \left(\frac{d \ln \sigma}{d \ln x_2} \right)_{K_{rj}} \sum_{i=1}^n \left(\sigma_i \omega_i + RT \ln \frac{x_i^\omega}{x_i} \right) x_i^\omega &= \frac{x_2 - x_2^\omega}{1 - x_2}, \\ \dots, \\ \frac{1}{RT} \left(\frac{d \ln \sigma}{d \ln(x_n - 1)} \right)_{K_{rj}} \sum_{i=1}^n \left(\sigma_i \omega_i + RT \ln \frac{x_i^\omega}{x_i} \right) x_i^\omega &= \frac{x_{n-1} - x_{n-1}^\omega}{1 - x_{n-1}}. \end{aligned} \tag{8}$$

Аналогично более простой вид принимает и система линейных уравнений (7):

$$\begin{aligned} \frac{1}{RT} \left(\frac{d \ln \sigma}{d \ln x_1} \right)_{x_{r \neq m} = j} \sum_{j=1}^n \left(\sigma_i \omega_i + RT \ln \frac{x_i^\omega}{x_i} \right) x_i^\omega &= \frac{x_1 - x_1^\omega}{1 - x_1}, \\ \frac{1}{RT} \left(\frac{d \ln \sigma}{d \ln x_2} \right)_{x_{r \neq m} = j} \sum_{i=1}^n \left(\sigma_i \omega_i + RT \ln \frac{x_i^\omega}{x_i} \right) x_i^\omega &= \frac{x_2 - x_2^\omega}{1 - x_2}, \\ \dots, \end{aligned} \tag{9}$$

$$\frac{1}{RT} \left(\frac{d \ln \sigma}{d \ln(x_n - 1)} \right)_{x_r \neq m \neq j} \sum_{i=1}^n \left(\sigma_i \omega_i + RT \ln \frac{x_i^\omega}{x_i} \right) x_i^\omega = \frac{x_{n-1} - x_{n-1}^\omega}{1 - x_{n-1}}$$

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

Во второй главе дается анализ методических особенностей измерения ПН методом большой капли и методом максимального давления в капле. При этом подробно рассмотрены основные источники систематических и случайных погрешностей измерения ПН указанными методами.

Подробно описаны методика проведения экспериментальных исследований и блок-схемы экспериментальной установки, на которой проводились высокотемпературные исследования концентрационной и температурной зависимости ПН и плотности жидких металлов и сплавов и контактного угла смачивания ими твердых поверхностей. Дается подробное описание программного комплекса, предназначенного для вычисления ПН и плотности жидких металлов и сплавов, а также угла смачивания ими твердых поверхностей по форме лежащей капли. Особое внимание при этом уделено методике обработки профиля лежащей капли с использованием программы ImageJ.

Во второй главе рассмотрены также теоретические основы и методические особенности измерения поверхностного натяжения методом максимального давления в капле. Описаны конструкционные особенности и принцип работы комбинированных приборов, предназначенных для измерения в одних и тех же термовакuumных условиях поверхностного натяжения и плотности двойных и многокомпонентных растворов. Проведен также анализ и оценка погрешности измерения ПН методом максимального давления в капле в комбинированном приборе, использованном при проведении экспериментальных измерений. Определены основные факторы, повышающие погрешность измерения ПН методом максимального давления в капле. Выявлено, что часть этих факторов, не оказывая в отдельности существенного влияния на погрешность измерения поверхностного натяжения, действует в сторону уменьшения его значения и в совокупности могут привести к заниженным значениям ПН.

Следует отметить, что указанные факторы не оказывают существенного влияния на ошибку измерения температурного коэффициента ПН. Обусловлено это тем, что рассмотренные факторы действуют в сторону уменьшения ПН во всем температурном

интервале. Температурный коэффициент ПН, будучи непосредственно связанным со значением избыточной энтропии, в отдельных случаях может дать большую информацию о структуре и адсорбционных процессах, протекающих в поверхностном слое, чем изотермы ПН расплавов. Поэтому точное измерение значения температурного коэффициента ПН и в особенности определение его зависимости от концентрации расплава имеет самостоятельное научное значение.

Ошибка измерения плотности ареометром равна 0,2%, а максимальная погрешность измерения ПН, при учете эллиптичности измерительного капилляра, составляет 0,8 %. При этом величина случайной погрешности, которая определяет разброс экспериментальных данных вокруг среднего значения, незначительна (дисперсия равна 0,32 млДж/м²).

В третьей главе представлены результаты экспериментального изучения ПН, плотности и молярных объемов двойных систем таллий-свинец, индий-олово, индий-таллий, олово-таллий, галлий-висмут и медь-алюминий общей особенностью которых, согласно имеющимся литературным данным, является наличие экстремумов на изотермах ПН.

Поверхностное натяжение и плотность расплавов таллий-свинец изучены нами в комбинированном приборе методом максимального давления в капле. Измерения проводились от температуры ликвидус до 773 К. Для экспериментальных исследований использованы металлы высокой чистоты (свинец С-0000; таллий Тl-000).

Температурная зависимость ПН всех изученных расплавов в изученном интервале температур линейная. На концентрационной зависимости ПН обнаружены пологие минимумы при 0,4 мол. долей таллия. Изотермы молярных объемов свидетельствуют о знакопеременном характере объемных эффектов смешения этих расплавов.

Концентрационная зависимость ПН и плотности расплавов индий-олово изучена нами как по гравитационной методике П.П. Пугачевича, так и методом большой капли. При этом использовались металлы In – 00; Sn-000. В комбинированном приборе были изучены ПН и плотность 25 расплавов различных концентраций, а методом большой капли – температурные зависимости ПН и плотности трех расплавов, составы которых лежат в области малых концентраций индия.

Полученные экспериментальные данные представлены на рисунке 2, откуда видно, что изотермы ПН характеризуются пологим минимумом в области средних составов. Этот вывод подтверждается и результатами измерений ПН разбавленных расплавов индий-олово методом большой капли. С ростом температуры глубина минимума уменьшается, и положение минимума смещается в сторону сплавов, обогащенных оловом. Изотермы молярных объемов в этой системе характеризуются небольшими положительными отклонениями от аддитивных прямых.

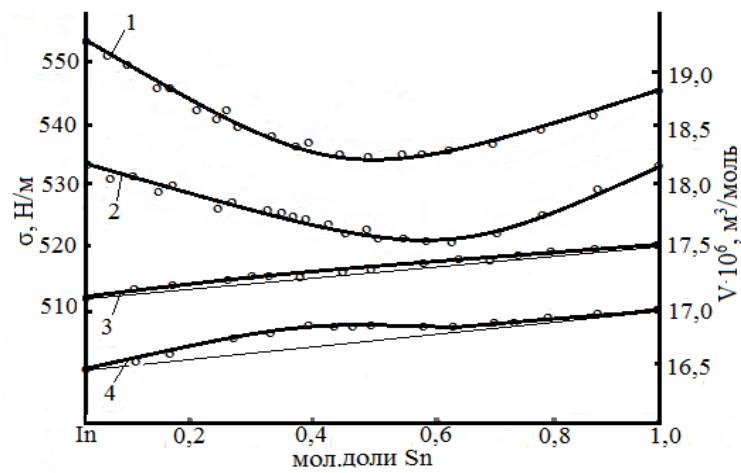


Рисунок 2 – Концентрационная зависимость поверхностного натяжения и молярных объемов в системе индий-олово: 1 – при 623 К; 2 – при 523 К; 3 – 773 К; 4 – 523 К

Концентрационная зависимость плотности расплавов индий-галлий, олово-галлий в пределах погрешности эксперимента передается аддитивной функцией, а изотермы ПН гладкие без особых точек.

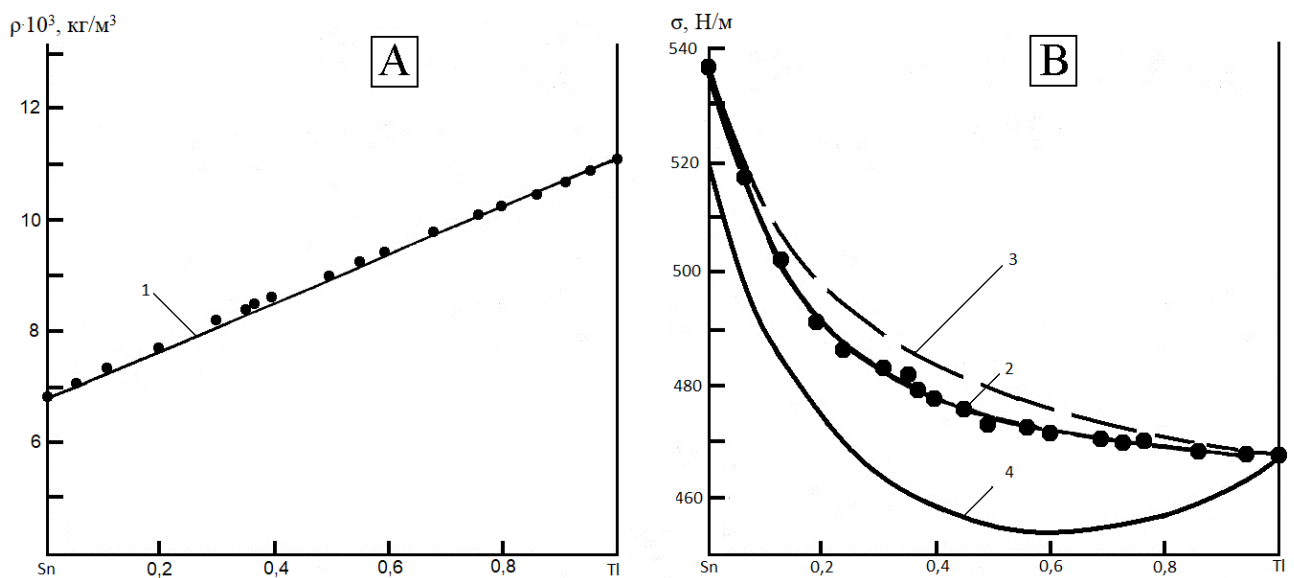


Рисунок 3 – Изотермы плотности (А) и ПН (В) расплавов Sn-Tl

1 – изотерма плотности при 623 К; 2 – изотерма ПН при 623 К; 3 – расчет по уравнению Попеля-Павлова при 623 К; 4 – литературные данные

Результаты вычисления адсорбции (*N*-вариант по Гуггенгейму и Адаму) показали, что адсорбция таллия в обеих системах положительна. Максимум изотерма адсорбции таллия достигает в системе Sn-Tl при 0,1 молярных долей, а в системе In-Tl – при 0,2 мол. долей таллия.

Зависимость молярной поверхности от состава объемной фазы имеет небольшое отрицательное отклонение от аддитивной функции. При этом зависимость молярной

поверхности от содержания таллия в поверхностном слое практически совпадает с аддитивной прямой.

Изотермы ПН расплавов галлий-висмут, согласно имеющимся литературным данным, характеризовались экстремумами. Полученные нами экспериментальные данные показали, что изотермы ПН этих расплавов гладкие, а изотермы молярных объемов в пределах погрешности эксперимента совпадают с аддитивными прямыми (рис.4). В опытах использовались металлы: висмут Ви-000, галлий Гл-000.

Результаты проведенных расчетов показали, что содержание висмута в поверхностном слое во всем интервале концентрации больше, чем в объеме растворов. Положительная адсорбция висмута достигает своего максимального значения при концентрации 0,2 молярных долей висмута.

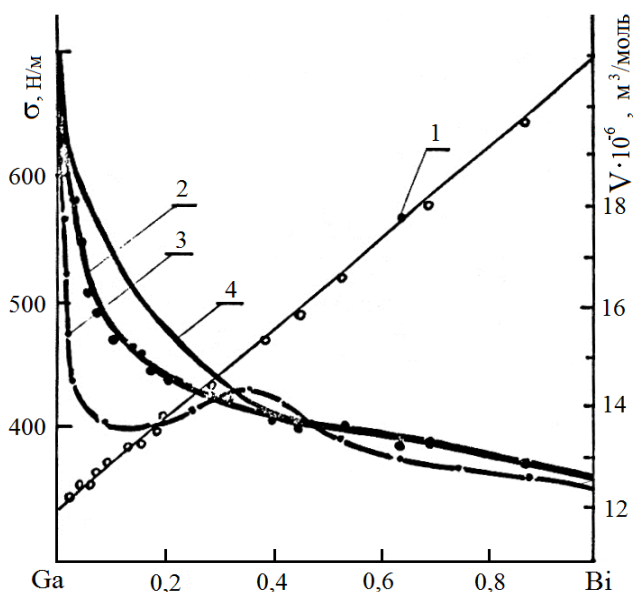


Рисунок 4 – Изотермы ПН и молярных объемов в системе Ga-Bi при 573 К: 1 – молярные объемы; 2 – ПН; 3 – литературные данные; 4 – изотерма, рассчитанная по уравнению Попеля-Павлова.

Экспериментальные исследования зависимости поверхностных свойств расплавов медь-алюминий от состава и температуры показали, что и плотность, и ПН всех изученных расплавов линейно уменьшается с ростом температуры. В изученном интервале концентрации (от 0 до 0.70 мол. долей меди) изотермы ПН этой системы характеризуются точкой перегиба при 0,38 мол. долей алюминия.

Эти результаты (рис.5) качественно согласуются с экспериментальными данными, полученными авторами [4, 5]. При этом в расплавах, обогащенных медью (в интервале от 0,45 до 0.7 молярных долей меди), результаты, полученные нами, ниже экспериментальных данных, полученных этими авторами.

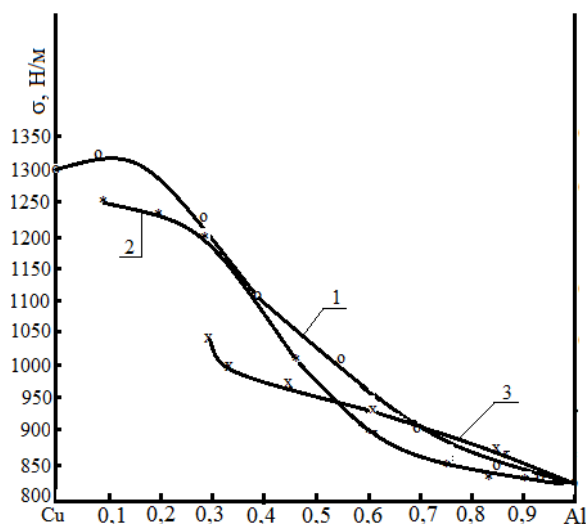


Рисунок 5 – Изотермы поверхностного натяжения расплавов медь-алюминий при T-1233 К; 1, 2 – данные [4, 5], соответственно (при T-1300 К)

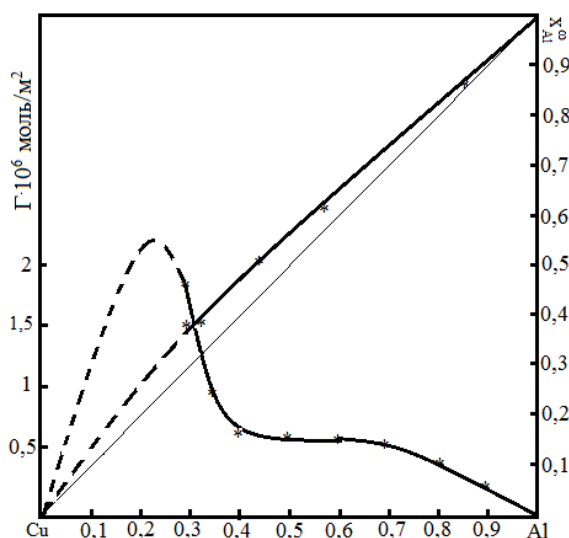


Рисунок 6 – Изотермы адсорбции (N-вариант по Гуггенгейму и Адаму) и молярных долей алюминия в поверхностном слое расплавов медь-алюминий при 1250 К.

Изотерма адсорбции алюминия (рис. 6) характеризуются кривой с одной точкой перегиба. Расчеты состава поверхности, проведенные для мономолекулярного поверхностного слоя, показали, что содержания алюминия в поверхностном слое больше, чем в объемной фазе.

В главе 4 проведен обзор литературных данных по поверхностному натяжению и плотности многокомпонентных систем и представлены результаты исследования поверхностных свойств четырехкомпонентных систем индий-олово-свинец-висмут и цинк-алюминий-молибден-магний.

Особое внимание в обзорной части уделено результатам изучения поверхностных свойств тройных систем на основе индия, олова, свинца, висмута, таллия, галлия и ртути. Показано, что, несмотря на важность и актуальность, исследователи не проводят расчеты свойств поверхностного слоя экспериментально изученных тройных и четырехкомпонентных расплавов. Как правило, экспериментаторы ограничиваются расчетами состава поверхностного слоя исследованных расплавов по уравнению Дж. Батлера. В последние годы активизировались исследования, направленные на разработку теоретических и полуэмпирических методов прогноза изотерм ПН тройных расплавов по свойствам боковых двойных систем.

Обзор имеющихся экспериментальных данных по ПН и молярным объемам многокомпонентных систем подтвердил вывод, сделанный автором [6] о том, что особенности концентрационной зависимости этих свойств в многокомпонентных системах непосредственно связаны с изотермами этих свойств в боковых двойных системах.

Измерения ПН четырехкомпонентной системы индий-олово-свинец-висмут проведено нами методом максимального давления в капле, а расплава 98,13 мас.%Zn – 0.56 мас.% Al – 0.597 мас.% Mo – 0.249 мас.% Mg – методом большой капли.

Выбор в качестве объекта исследования расплавов индий-олово-свинец-висмут, помимо практической значимости, обусловлен наличием минимума на изотермах ПН боковой двойной системы индий-олово. Научный интерес представлял выявление закономерностей влияния третьего и четвертого компонентов на подобные особенности. Нами экспериментально изучена температурная зависимость ПН и плотности 16 расплавов этой системы, составы которых лежат на лучевом сечении тетраэдра составов ($X_{In} : X_{Sn} : X_{Pb} = 1:1:1$).

Полученные данные позволяют найти зависимость ПН от состава четырехкомпонентной системы. Эта зависимость нами описана полиномом третьей степени. Для определения коэффициентов этого полинома использованы экспериментальные данные по ПН двойных и тройных расплавов. Результаты проведенных расчетов показали (рисунок 7), что рассчитанные по полиному значения ПН в пределах погрешности измерения совпадают с экспериментальными данными

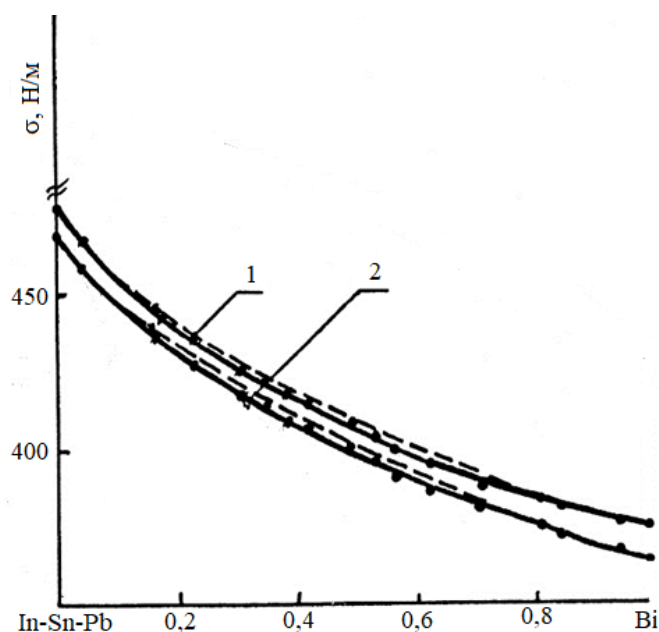


Рисунок 7 – Изотермы ПН в системе индий-олово-свинец-висмут при изменении состава по лучевому сечению ($X_{In} : X_{Sn} : X_{Pb} = 1:1:1$): 1- при 623К; 2 – при 773 К.

Общей особенностью изотермической поверхности ПН тройных расплавов In-Sn-Bi и In-Sn-Pb является наличие «впадины», которая проявляется в виде минимума на изотермах поверхностного натяжения боковой двойной системы In-Sn. Увеличение содержания свинца или висмута в расплаве In-Sn-Pb-Bi приводит к уменьшению и, в конечном счете, к исчезновению «впадины» на изотермической поверхности ПН. Выявлено, что на разрезах концентрационного тетраэдра с постоянным содержанием висмута (0,05 молярных долей) «впадина» на изотермической поверхности ПН исчезает. Аналогичное явление наблюдается и на разрезах четверной системы с постоянным содержанием свинца. Однако, в этом случае «впадина» исчезает только при содержании свинца равном 0,1 молярных долей. Молярные объемы расплавов индий-олово-свинец-висмут имеют небольшие положительные отклонения от аддитивных значений.

По разработанным методам вычисления термодинамических параметров поверхностного слоя, используя полученные экспериментальные данные по концентрационной зависимости поверхностного натяжения и плотности, нами проведены расчеты N-варианта адсорбции и молярных долей висмута в поверхностном слое, эффективной толщины и молярной поверхности расплавов In-Sn-Pb-Bi. Полученные результаты представлены на рисунках 8,9.

На рисунке 8 изображены изотермы адсорбции висмута в системе In-Sn-Pb-Bi при изменении состава по лучевому сечению тетраэдра составов с постоянным отношением молярных долей всех компонентов, кроме висмута ($X_{In} : X_{Sn} : X_{Pb} = 1:1:1$). На этом рисунке приведены также концентрационные зависимости адсорбции в боковых двойных системах,

откуда видно, что изотермы адсорбции висмута по лучевым разрезам занимают промежуточное положение между изотермами в боковых двойных системах.

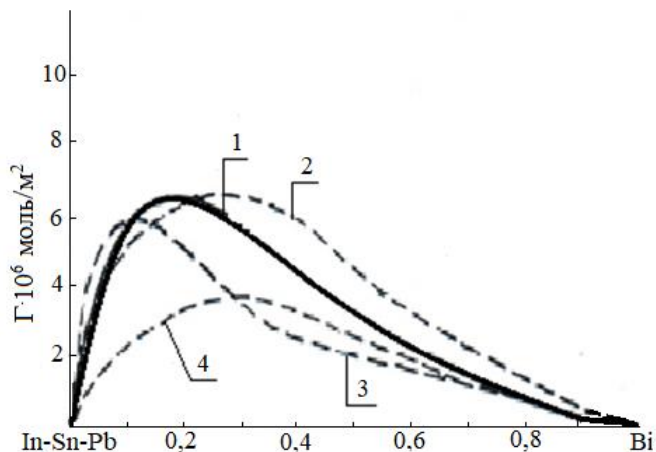


Рисунок 8 – Адсорбция висмута в расплавах индий-олово-свинец-висмут при 623 К: 1 – Pb-Bi; 2 – $X_{In}:X_{Sn}:X_{Pb} = 1:1:1$; 3 – In-Bi; 4 – Sn-Bi

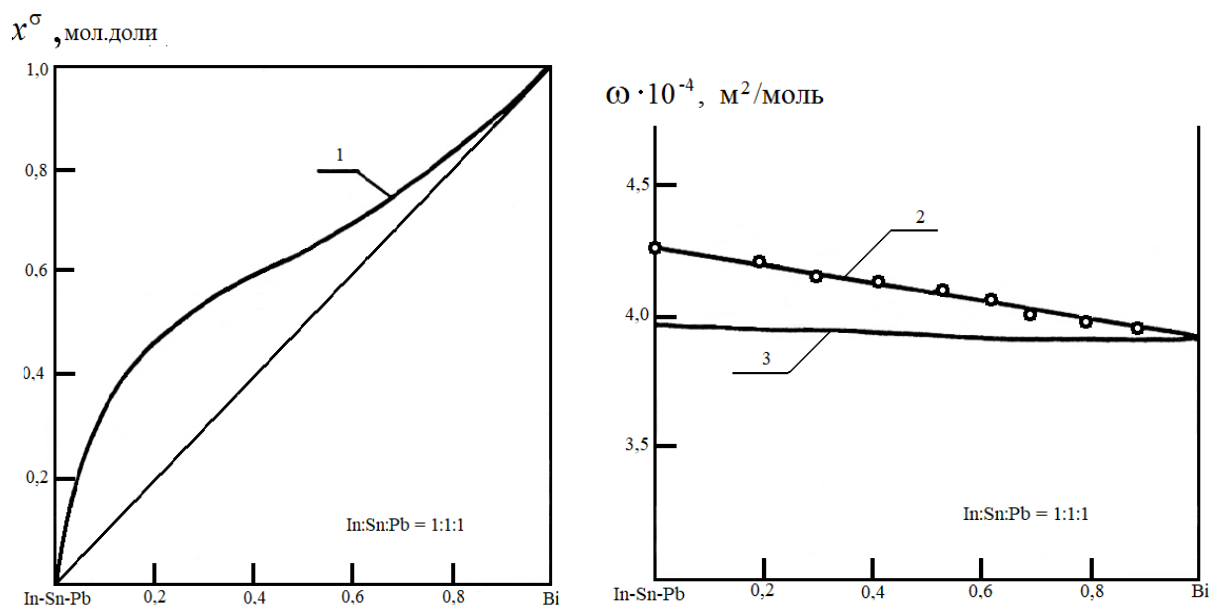


Рисунок 9 – Изотермы термодинамических параметров поверхностного слоя в системе In-Sn-Pb-Bi при 623 К. 1 – изотерма молярных долей Bi в поверхностном слое; 2, 3 – зависимость молярной поверхности от концентрации Bi в поверхностном слое и в объеме расплавов, соответственно.

Как видно из рисунка 9, во всей области составов поверхностный слой обогащен висмутом. Толщина поверхностного слоя и молярная поверхность линейно зависят от концентрации Bi в поверхностном слое и в объеме расплавов. Зависимость молярной поверхности от содержания висмута в поверхностном слое (кривая 2, рис.9) передается аддитивной прямой. При этом величина молярной поверхности в пределах

погрешности определения остается постоянной при изменении состава раствора по лучевому сечению ($\text{In-Sn-Pb} = 1:1:1$). Обусловлено это тем, что значение молярной поверхности расплава (In-Sn-Pb) эквимольного состава незначительно отличается от молярной поверхности висмута. Аналогичная картина наблюдается и на изотермах толщины поверхностного слоя.

Методом большой капли по методике, описанной выше, нами измерена температурная зависимость ПН и плотности расплава Zn-Al-Mo-Mg (сербская бронза). Для экспериментальных исследований использованы образцы, полученные на заводе «Электроцинк» (г. Владикавказ).

Измерения плотности проводились как в режиме нагревания, так и в режиме охлаждения. Полученные результаты показывают, что политермы плотности линейные.

Политермы ПН расплавов при обоих режимах измерения (нагревание, охлаждение) характеризуются наличием максимума, который, на наш взгляд, обусловлен влиянием оксидов на ПН расплавов.

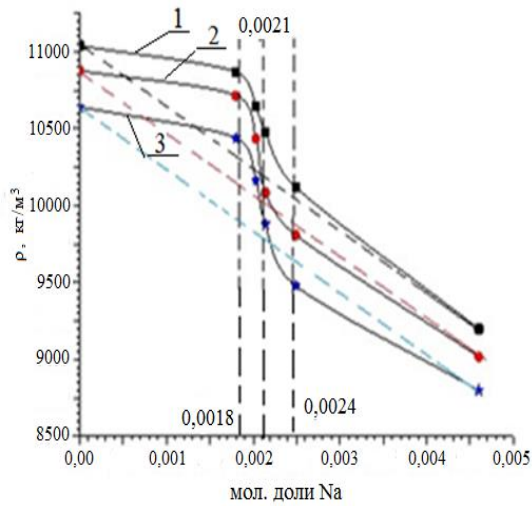
ГЛАВА 5 посвящена изучению поверхностного натяжения и плотности расплавов на основе свинца. Нами экспериментально определены температурные и концентрационные зависимости ПН и плотности висмутистого свинца, эвтектического расплава свинец-висмут и разбавленных по второму компоненту растворов бинарной системы Pb-Na .

Критический анализ литературных данных по ПН и плотности двойных систем на основе свинца показал, что экспериментальные данные по ПН и плотности разбавленных расплавов на основе свинца, полученные разными авторами, существенно отличаются друг от друга. Этим обусловлена актуальность экспериментальных исследований поверхностного натяжения и плотности этих расплавов надежными и точными методами.

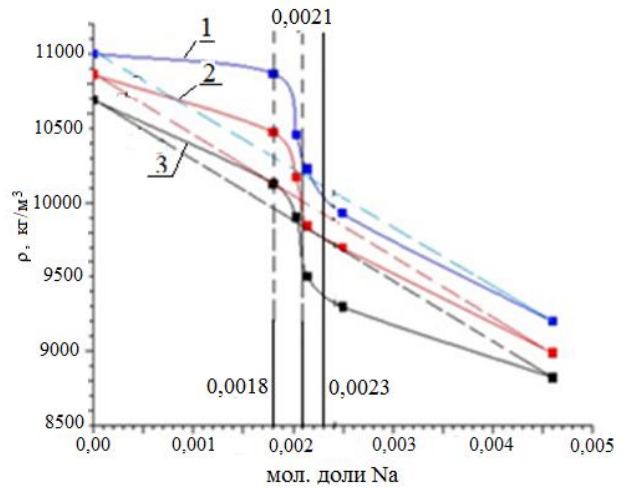
Нами проведены экспериментальные исследования температурной и концентрационной зависимости ПН и плотности разбавленных растворов свинец-натрий. Для приготовления сплавов свинец-натрий использованы металлы: свинец С-0000 и натрия 99,9%.

Температурные зависимости ПН и плотности определялись в режимах нагревания и охлаждения методом большой капли в атмосфере чистого He марки А (99,995 %). Температурная зависимость плотности и ПН в обоих режимах линейная с отрицательным температурным коэффициентом. Выявлено, что абсолютное значение температурного коэффициента плотности в режиме нагревания меньше, чем в режиме охлаждения.

Концентрационная зависимость плотности исследованных расплавов Pb-Na (рис. 10) как в режиме нагревания, так и в режиме охлаждения характеризуются точками перегиба в области концентраций от 0,0018 до 0,0024 мол. долей натрия.



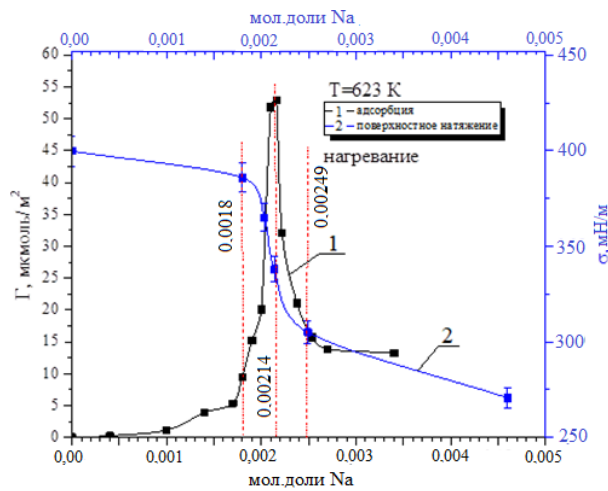
а)



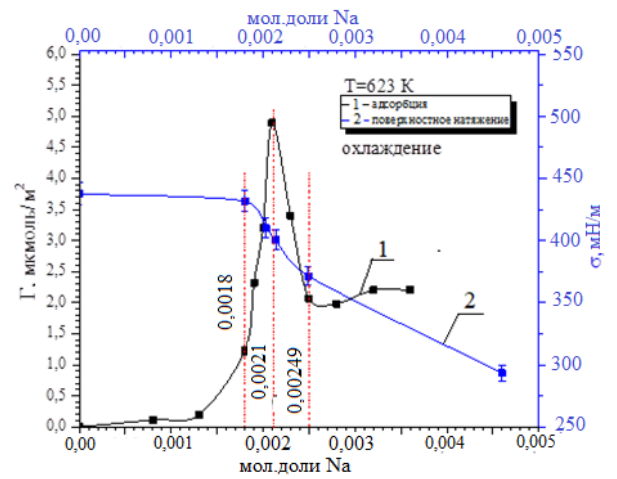
б)

Рисунок 10 – Концентрационная зависимость плотности расплавов Pb-Na при температурах 623 К (1), 773 К (2) и 923 К (3): а – в режиме нагревания; б – в режиме охлаждения

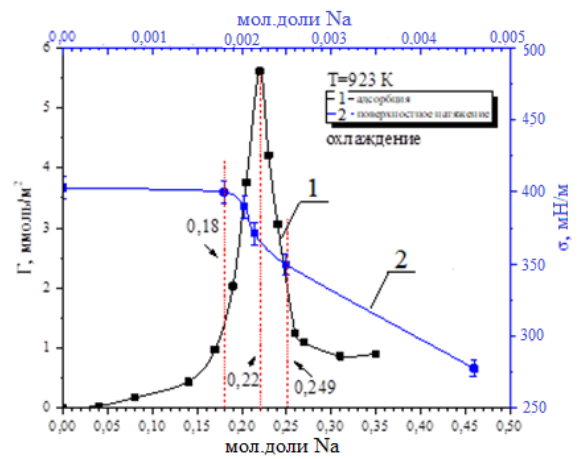
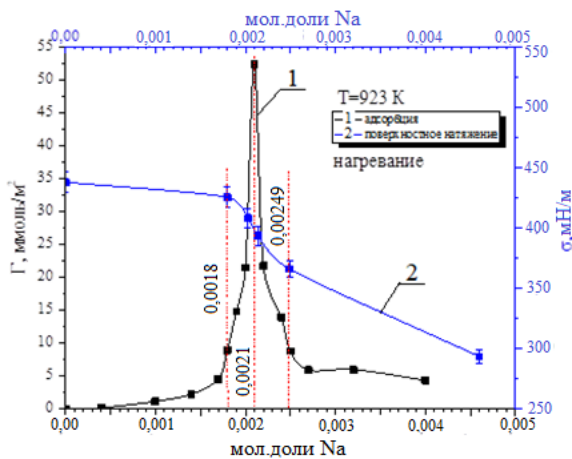
Точка перегиба обнаружена и на изотермах ПН в интервале составов (0,0018 – 0,0024 мол. долей натрия). Локальными максимумами при $\sim 0,0022$ мол. долей натрия характеризуются также и изотермы адсорбции натрия (рисунок 11).



а)



б)



в)

г)

Рисунок 11 – Изотермы адсорбции натрия и ПН в расплавах Pb-Na при $T=623\text{ K}$, $T=923\text{ K}$ в разных режимах: а, в – режим нагревания; б, г – режим охлаждения.

Таким образом, изотермы плотности, поверхностного натяжения и адсорбции натрия в разбавленных расплавах свинец-натрий характеризуются точками перегиба в узком интервале концентрации натрия, что свидетельствует о том, что при этих составах в объеме жидкой фазы протекают процессы компрессии, декомпрессии, сопровождающиеся сложными адсорбционно-десорбционными явлениями.

Экстремумы на изотермах и политермах физико-химических и поверхностных свойств сильно разбавленных расплавов были обнаружены и другими исследователями. Как правило, эти особенности связывают с формированием в сильно разбавленных расплавах группировок атомов, центрами которых являются атомы примеси [7]. На наш взгляд, особенности изотерм и политерм ПН и плотности разбавленных расплавов свинец-натрий, при отсутствии на диаграмме состояния этой системы химических соединений, могут быть обусловлены установлением в расплавах свинец-натрий ближней упорядоченности атомов (микрочластеров). О наличии на поверхности этих расплавов химических соединений свидетельствуют и результаты анализа морфологии поверхности, закристаллизовавшейся капли микроструктурными, химическими и электронно спектроскопическими методами, проведенными автором [8].

В этой главе представлены также результаты исследования ПН и плотности свинца, висмута, свинцово-висмутовой эвтектики и висмутистого свинца.

Для экспериментального исследования использованы свинец и висмут особой чистоты (99,9999%), а также очищенный расплав эвтектического состава (Pb-44,6%, Bi-55,4%). Этот сплав, с общим количеством примесей менее $10^{-4}\%$, был приготовлен в ОИВТ РАН (Объединенный институт высоких температур РАН, г. Москва).

Полученные нами результаты показывают, что значения температурных коэффициентов плотности и ПН для висмутистого свинца близки к их значениям для эвтектического сплава Pb-Bi.

Температурная зависимость ПН и плотности чистых металлов свинец, висмут, эвтектического расплава свинец-висмут показали, что полученные результаты в пределах погрешности эксперимента совпадают со значениями, полученными авторами [9].

Глава 6 посвящена экспериментальному исследованию краевого угла смачивания жидкими металлами и сплавами твердых поверхностей.

По методике, описанной во второй главе, были проведены экспериментальные исследования влияния температуры на угол смачивания сербской бронзой, висмутистым

свинцом различных твердых поверхностей, в числе которых и специальные стали, используемые в атомных реакторах. Кроме того, в этой главе представлены данные по температурной зависимости краевого угла смачивания цинком и сербской бронзой твердой поверхности вольфрам-кобальтовых сплавов, которые нашли широкое применение в различных отраслях промышленности.

Жидкие металлы и сплавы в процессе смачивания взаимодействуют с твердой поверхностью. Для изучения степени этого взаимодействия с помощью растрового электронного микроскопа исследована микроструктура поверхностей твердых тел и капель жидкости после их кристаллизации.

Результаты измерений углов смачивания жидкими цинком и сербской бронзой твердой поверхности вольфрам-кобальтовых сплавов представлены на рисунке 12, из которого видно, что значения углов смачивания сплава WC-Co сербской бронзой при всех температурах измерений (730-1073K) ниже, чем значение угла смачивания этого же сплава цинком.

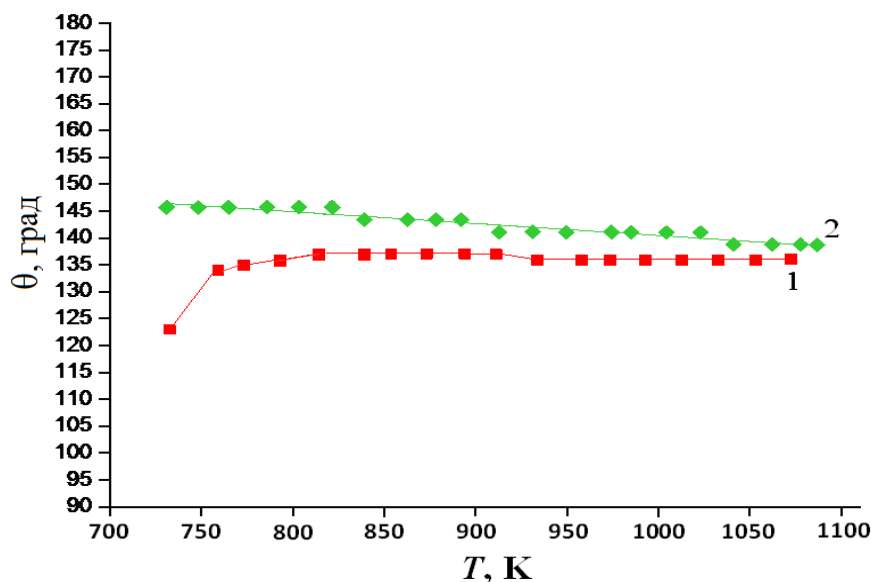


Рисунок 12 – Температурные зависимости углов смачивания поверхностей твердых сплавов WC-Co: 1 – сербской бронзой; 2 – цинком.

Как видно из рисунка 12 температурная зависимость угла смачивания поверхности вольфрам-кобальтовых сплавов цинком линейная. При этом контактный угол смачивания сербской бронзой поверхности вольфрам-кобальтовых подложек в интервале температур от 730 до 850 К с ростом температуры увеличивается.

Температурная зависимость краевого угла смачивания сербской бронзой твердой поверхности меди при температуре 813 К характеризуется порогом смачивания. При этом в результате взаимодействия сербской бронзы и твердой поверхности меди образуются

структуры в виде пирамидальных микрокристаллов, размеры которых находятся в промежутке от 1,6 мкм до 2,5 мкм.

В работе экспериментально изучены температурные зависимости краевого угла смачивания сербской бронзой стали 12Х18Н9Т. Обнаружено, что при температуре 1050 К в исследуемой системе наблюдается порог смачивания. Исследования твердой поверхности стали 12Х18Н9Т после растекания сербской бронзы растровым электронным микроскопом показали, что под пленкой сербской бронзы образуются структурные образования, имеющие сферические формы диаметром от 2 мкм до 4 мкм.

Экспериментальные данные по температурной зависимости углов смачивания сербской бронзой твердого алюминия показывают, что в этой системе при температуре $T \geq 780$ К (критическая температура смачивания) наблюдается порог смачивания. На поверхности алюминия в результате химических реакций образуются пластинчатые структуры. Размеры пластин при этом колеблются в пределах от 0,5 мкм до 3 мкм.

Температурные зависимости угла смачивания висмутистым свинцом твердых поверхностей сталей марок ЭК-181, ЭК-450, ЭП-753А характеризуются порогом смачивания, т.е. в температурном интервале от 900 К до 1000 К значение угла смачивания резко уменьшается до нуля.

Температурные зависимости краевых углов смачивания висмутистым свинцом поверхностей стальных подложек ЭК-173 и ЭП-753ТЮР в изученном температурном интервале линейные. Анализ составов этих сталей показывает, что они отличаются высоким содержанием алюминия. Следовательно, отсутствие порога смачивания в этом случае можно объяснить высокой концентрацией Al, который в результате адсорбции создает защитную антикоррозийную пленку на поверхности стали.

Экспериментальные данные по температурной зависимости краевого угла смачивания расплавами алюминий-медь различных концентраций твердых поверхностей Ni-Cr, Co-Cr, нержавеющей стали 25Х18Н9С2 и Ti показывают (рис.13), что температурные зависимости краевого угла смачивания расплавом алюминий-медь (Al– 0,207 масс. долей Cu) твердых подложек Ni-Cr, Co-Cr, нержавеющей стали 25Х18Н9С2 и Ti качественно отличаются друг от друга. Если политермы углов смачивания этим расплавом твердых поверхностей Ni-Cr, стали 25Х18Н9С2 и титана в пределах погрешности измерений описываются линейной функцией, то температурная зависимость угла смачивания этим же расплавом твердых поверхностей Co-Cr имеет нелинейный характер.

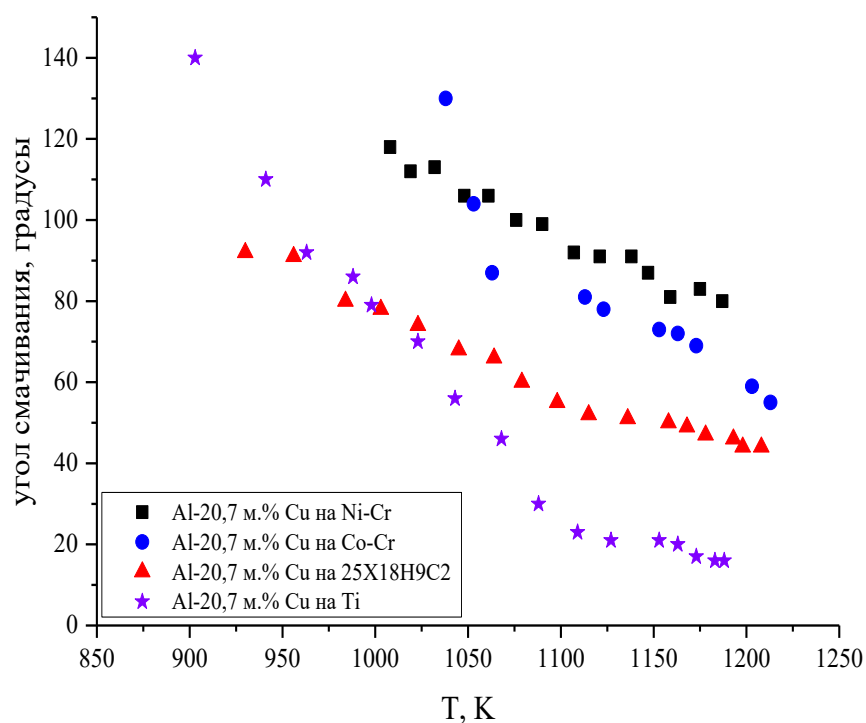


Рисунок 13 – Политермы углов смачивания расплавом алюминий-медь (0,207 масс. доли. Cu) подложки Ni-Cr, Co-Cr, 25X18H9C2, Ti.

На рисунке 14 представлены экспериментальные данные по краевому углу смачивания расплавом алюминий-медь эвтектического состава (0,33 масс. долей Cu) твердых поверхностей Ni-Cr, Co-Cr, стали 25X18H9C2 и Ti. Как и в первом случае, политермы угла смачивания эвтектическим расплавом твердых поверхностей Ni-Cr, стали 25X18H9C2 и титана линейные, а политермы углов смачивания этим расплавом поверхности Co-Cr заметно отклоняются от линейной зависимости.

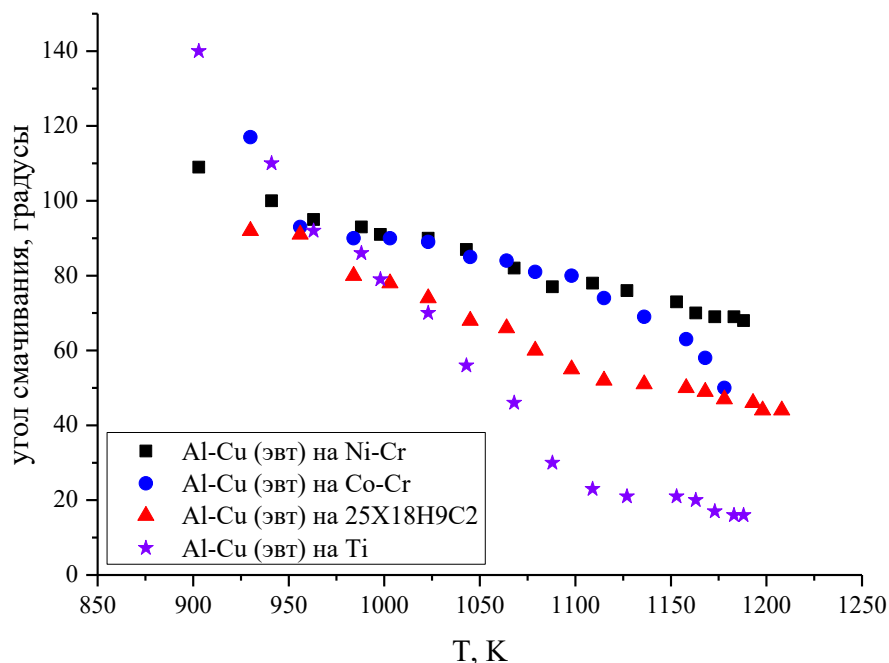


Рисунок 14. Политермы углов смачивания эвтектическим расплавом системы алюминий-медь подложек из Ni-Cr, Co-Cr, 25X18H9C2, Ti.

Температурная зависимость краевого угла смачивания расплавами медь - алюминий качественно меняется при увеличении содержания меди в расплаве. Экспериментальные результаты показали, что при содержании меди 0,5 молярных долей, линейные политермы (смачивание расплавами с 0,207 и 0,33 масс. долей меди твердых поверхностей Ni-Cr, стали 25X18H9C2 и титана) становятся нелинейными, а нелинейная политерма углов смачивания этими же расплавами твердых поверхностей Co-Cr, в пределах погрешности измерения описывается линией функцией. При этом на температурной зависимости краевого угла смачивания титана, стали 25X18H9C2, Ni-Cr расплавом медь-алюминий (0,5 масс. долей) при температурах 925 К, 950 К, 1025 К, соответственно, наблюдается резкое уменьшение угла смачивания от 125° до 65°.

Основные результаты и выводы:

1. Проведен критический анализ основных положений и понятий теории капиллярности Гиббса и определена зависимость расстояния между различными положениями разделяющей поверхности от состава экспериментально изученных двойных систем. Показано, что максимальное расстояние между положениями разделяющей поверхности, соответствующими различным вариантам определения адсорбции по Гиббсу,

Гуггенгейму и Адаму (N , M и V -варианты), не превышает толщину нескольких атомных слоев, т.е. ни одна из рассматриваемых поверхностей при изменении состава бинарной системы не выходит за пределы физической границы раздела фаз. Эти результаты доказывают равнозначность различных вариантов определения адсорбции по Гиббсу и Гуггенгейму-Адаму;

2. В рамках метода слоя конечной толщины получены системы линейных уравнений, на основе которых разработан метод вычисления по концентрационной зависимости ПН и химических потенциалов термодинамических параметров поверхностного слоя реальных и идеальных многокомпонентных растворов.

3. Экспериментально определены изотермы и политермы ПН и плотности расплавов: Ga-Bi, Pb-Tl, In-Sn, In-Tl, Sn-Tl, Cu-Al. Измерения ПН расплавов индий-олово проведены на одних и тех же образцах двумя независимыми методами – методом максимального давления в капле и методом большой капли.

Полученные результаты показали следующее:

– изотермы ПН двойных систем Pb-Tl, In-Sn характеризуются минимумом в области средних составов, а молярные объемы имеют небольшие отклонения от аддитивных значений (положительные в системе индий-олово и знакопеременные в расплавах таллий-свинец). С ростом температуры глубина минимума на изотермах ПН обеих систем уменьшается, а молярные объемы приближаются к аддитивным величинам;

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

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

– по полученным экспериментальным данным вычислены изотермы термодинамических параметров поверхностного слоя изученных двойных систем, что позволило выявить закономерности изменения этих свойств с составом бинарного расплава;

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

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

Выявлено следующее:

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

- адсорбционные процессы в расплавах индий-олово-свинец-висмут характеризуются такими явлениями, как концентрационная буферность (адсорбция компонента в определенном интервале концентрации не зависит от его содержания в объемной фазе) и подавление адсорбции одного компонента другим (с увеличением содержания более поверхностно активного компонента положительная адсорбция переходит в отрицательную).

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

8. Экспериментально определены температурные и концентрационные зависимости поверхностного натяжения и плотности свинца, висмута, эвтектического расплава свинец-висмут, висмутистого свинца и разбавленного по второму компоненту расплавов Pb-Na.

Показано следующее:

– температурная зависимость ПН свинца, висмута, висмутистого свинца, эвтектического сплава свинец-висмут линейная с отрицательным температурным коэффициентом;

– температурная зависимость ПН, плотности разбавленных растворов натрия в свинце изучена как в режиме нагревания, так и в режиме охлаждения. При этом в интервале концентрации натрия от 0,0018 до 0,0024 мол. долей натрия как в режиме нагревания, так и в режиме охлаждения изотермы плотности, поверхностного натяжения разбавленных расплавов свинец-натрий характеризуются точками перегиба. Локальным максимумом в этой области концентрации характеризуются и изотермы адсорбции натрия.

Полученные результаты свидетельствует о том, что при этих концентрациях натрия в объеме расплава протекают процессы компрессии, декомпрессии, сопровождающиеся сложными адсорбционно-десорбционными явлениями в поверхностном слое расплава.

9. Впервые экспериментально изучена температурная зависимость краевого угла смачивания:

- сербской бронзой – меди, алюминия, стали 12Х18Н9Т и твердых сплавов вольфрам - кобальт;
- цинком – поверхности твердых сплавов вольфрам - кобальт;
- висмутистым свинцом – реакторных сталей ЭК - 181, ЭП - 753А, ЭК - 173, ЭП - 753ТЮР и ЭК - 450;
- расплавами алюминий - медь с содержанием меди 0,207, 0,33 и 0,5 масс. долей – подложек из Ni - Cr, Co - Cr стали 25Х18Н9С2 и титана.

Установлено следующее:

– углы смачивания сербской бронзой вольфрам - кобальтовых подложек в интервале температур от 730 до 850 К ниже, чем значения углов смачивания этой же поверхности цинком;

– температурная зависимость краевого угла смачивания сербской бронзой поверхности вольфрам - кобальтовых подложек имеет нелинейный характер, что согласуется с нелинейной зависимостью поверхностного натяжения сербской бронзы от температуры;

порогом смачивания характеризуются температурные зависимости краевого угла смачивания:

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

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

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

– линейной зависимостью характеризуются политермы краевого угла смачивания:

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

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

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

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

10. Морфология капли сербской бронзы и твердых поверхностей меди, стали 12Х18Н9Т и алюминия после их взаимодействия исследована с помощью растрового электронного микроскопа PHENOMG2 Pure с разрешением 20 нм. Выявлено, что на твердых поверхностях в результате воздействия на них сербской бронзой образуются новые

структурные образования различных форм (пирамидальные, сферические, пластинчатые), размеры которых колеблются от 0,5 до 4 мкм.

Цитируемая литература

1. Левичев, С. А. Термодинамические характеристики состава поверхности многокомпонентного расплава / С. А. Левичев, В. Ф. Литвинов, А. И. Русанов // Физическая химия границ раздела фаз. Изд-во «Наукова думка» - 1976. – С.22-26
2. Rusanov, A. I. Phasengleichgewichte und Oberflächener-scheinungen / A. I. Rusanov. - Berlin, Akademie-Verlag, 1978. - 465pp
3. Саввин, В. С. Поверхностные свойства амальгам таллия, свинца и висмута: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.14 / Саввин Владимир Соломонович. – Калинин, 1978. – 187 с.
4. Schmitz, J. Surface tension of liquid Al-Cu binary alloys / Schmitz J., Brillo J., Egly I., Schmid-Fetzer R. // International Journal of Materials Research (formerly Zeitschrift fuer Metallkunde). – 2009. – pp. 1529-1535. doi:10.3139/146.110221
5. Найдич, Ю. В. Поверхностное натяжение и плотность жидких сплавов системы медь-алюминий / Ю. В. Найдич, В. Н. Еременко, Л. Ф. Кириченко // Журнал неорганической химии. 1962. - Т. 7, № 2. - С. 333-336.
6. Дадашев, Р. Х. Термодинамика поверхностных явлений / Р. Х. Дадашев – М.: Физматлит, 2008. – 287с.
7. Тягунов, Г. В. Металлические жидкости, стали и сплавы / Г. В. Тягунов, Е. Е. Барышев, В. С. Цепелев [и др.] - Екатеринбург, 2016. –268 с.
8. Шерметов, А. Х. Поверхностное натяжение и плотность расплавов на основе свинца и алюминия и смачиваемость ими твердых металлических поверхностей (Cu, Al, Ni-Cr, Co-Cr, конструкционных реакторных сталей): дис. ... канд. физ.-мат. наук: 1.3.8 / Шерметов Астемир Хусенович. - Нальчик, 2021. – 169 с.
9. Алчагиров, Б. Б. Поверхностное натяжение жидких околоэвтектических сплавов системы свинец – висмут / Б. Б. Алчагиров, А. М. Чочаева, А.Г. Мозговой [и др.] // Теплофизика высоких температур. - 2003. - Т. 41, № 6. - С. 852-859.

Список основных публикаций автора по теме диссертации

1. Дадашев, Р. Х. Поверхностные свойства и молярные объемы расплавов индий-галлий / Р. Х. Дадашев, **Р. А. Кутуев**, У. В. Арсамиков // Расплавы. – 1993. – № 1. – С. 79-82.
2. Dadashev, R. Analytical description of concentration dependence of surface tension multicomponent systems / R. Dadashev, Dj. Elimkhanov, **R. Kutuev** // Publishing Journal of

Physics: Conference Series. – 2008. – Vol. 98, № 6. – P. 062029. doi:10.1088/1742-6596/98/6/062029.

3. Dadashev, R. Concentration dependence of surface properties and molar volume of multicomponent system indium-tin-lead-bismuth / R. Dadashev, Dj. Elimkhanov, **R. Kutuev** // Journal of Physics: Conference Series. – 2008. – Vol. 98. – P. 062030. doi:10.1088/1742-6596/98/6/062030.

4. Камболов, Д. А. Смачивание высоконикелевых и ферритно-мартенситных сталей висмутистым свинцом / Д. А. Камболов, А. З. Кашежев, **Р. А. Кутуев** [и др.] // Известия РАН. Сер. Физическая. – 2012. – Т. 76, № 13. – С. 59-61.

5. Камболов, Д. А. Политермы плотности, поверхностного натяжения висмутистого свинца и угла смачивания им высоконикелевых и ферритно-мартенситных сталей / Д. А. Камболов, А. З. Кашежев, **Р. А. Кутуев** [и др.] // Теплофизика высоких температур. – 2014. – Т. 52, № 3. – С. 392-396.

6. Кашежев, А. З. Политермы плотности и поверхностного натяжения сплавов на основе свинца / А. З. Кашежев, **Р. А. Кутуев**, М. Х. Понежев [и др.] // Известия РАН. Серия физическая. – 2012. – Т. 76, № 7. – С. 881-883.

7. Кашежев, А. З. Влияние щелочных и щелочноземельных элементов на поверхностное натяжение свинца, олова и индия / А. З. Кашежев, **Р. А. Кутуев**, М. Х. Понежев [и др.] // Расплавы. – 2013. – № 5. – С. 1-12.

8. Камболов, Д. А. Политермы плотности, поверхностного натяжения висмутистого свинца и угла смачивания им высоконикелевых и ферритно-мартенситных сталей сплавом Pb-Bi / Д. А. Камболов, А. З. Кашежев, **Р. А. Кутуев** [и др.] // Теплофизика высоких температур. – 2014. – Т. 52, № 3. – С. 392-396.

9. Камболов, Д. А. Политермы плотности и поверхностного натяжения расплава цинк-алюминий-молибден-магний / Д. А. Камболов, А. З. Кашежев, **Р. А. Кутуев** [и др.] // Известия РАН. Сер. физическая. – 2014. – Т. 78, № 8. – С. 1016-1018.

10. Камболов, Д. А. Политермы углов смачивания меди расплавами на основе олова и цинка / Д. А. Камболов, А. З. Кашежев, **Р. А. Кутуев** [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2016. – № 12. – С. 92-95.

11. Кутуев, Р. А. Политермы поверхностного натяжения и плотности свинцовых расплавов / Р. А. Кутуев // Вестник Академии наук Чеченской Республики. – 2016. – № 3 (32). – С. 15-23.

12. Дадашев, Р. Х. Поверхностные свойства сплавов на основе свинца, олова, индия, кадмия: монография / Р. Х. Дадашев, **Р. А. Кутуев**, В. А. Созаев. – М.: Физматлит, 2016. – 208 с.

13. Елекоева, К. М. Полимеры углов смачивания цинком и сербской бронзой вольфрам-кобальтовых твердых сплавов / К. М. Елекоева, Ю. Н. Касумов, **Р. А. Кутуев** [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2017. – № 10. – С. 48-54.
14. Карамурзов Б. С. Плотность и поверхностное натяжение расплавов свинец-натрий / Б. С. Карамурзов, **Р. А. Кутуев**, М. Х. Понежев [и др.] // Известия РАН. Серия Физическая. – 2019. – Т. 83, № 6. – С. 845-847.
15. Karamurзов, B. S. Washing angle polyterm by cleans zinc and Zn-Mo-Mg melted compressed Co-W powder / B. S. Karamurзов, **R. A. Kutuev**, M. Kh. Ponezhev [et al.] // Atlantis Highlights in Material Science and Technology. – 2019. – Vol. 1. – P. 320-323.
16. Dadashev, R. Kh. B Surface tension and density of Indium-tin alloys / R. Kh. Dadashev, **R. A. Kutuev** // Atlantis Highlights in Material Sciences and Technology: Proceedings of the International Symposium "Engineering and Earth Sciences: Applied and Fundamental Research" dedicated to the 85th anniversary of H.I. Ibragimov (ISEES 2019).Netherlands: Atlntic Press. - 2019. – С. 365-369.
17. Karamurзов, B. S. Polytherms of the Surface Properties of Copper–Aluminum Alloys / B. S. Karamurзов, **R. A. Kutuev**, M. Kh. Ponegev / Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2021. – Vol. 15, №. 3. – P. 637-639.
18. Карамурзов, Б. С. Изотермы плотности, поверхностного натяжения и адсорбции в расплавах Pb-Na / Б. С. Карамурзов, **Р. А. Кутуев**, М. Х. Понежев [и др.] // Известия РАН. Сер. Физическая. – 2021. – Т. 85, № 9. – С. 1309-1313.
19. Дадашев, Р. Х. Концентрационная зависимость расстояния между различными положениями разделяющей поверхности Гиббса в двухкомпонентных растворах / Р. Х. Дадашев, Д. З. Элимханов, **Р. А. Кутуев** [и др.] // Журнал физической химии. – 2021. – Т. 95, № 11. – С. 1724-1729.
20. Камболов, Д. А. Поверхностное натяжение свинца с малыми добавками металлов и свинец-висмутовой эвтектики / Д. А. Камболов, А. З. Кашежев, **Р. А. Кутуев** [и др.]// Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы (ФПЯ и ФП-2013): материалы 2 Междунар., междисциплинарного симпозиума, 17-21 сентября 2013. – Ростов н/Д; Туапсе. - 2013. – С. 79-94.
21. Дадашев, Р. Х. Поверхностные свойства и плотность расплавов таллий-свинец / Р. Х. Дадашев, **Р. А. Кутуев**, Х. И. Ибрагимов // Тепломассоперенос и свойства жидких металлов: материалы Российской межотраслевой конференции, г. Обнинск, 29-31 окт., 2002. – Обнинск: ГНЦ РФ ЭИ, 2002. – Т. 1. – С. 105-107.

22. Кутуев, Р.А. Термодинамические параметры поверхностного слоя двойных и многокомпонентных расплавов легкоплавких Р-металлов: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.14 / Кутуев Руслан Азаевич. – Нальчик, 2001. – 22 с.
23. Карамурзов, Б. С. Плотность и поверхностное натяжение расплавов свинец-натрий / Б. С. Карамурзов, **Р. А. Кутуев**, М. Х. Понежев [и др.] // Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы: труды междунар. междисциплинарного симпозиума (PSP&PT8), 12-16 сентября 2018. – Нальчик; Ростов н/Д; Грозный; Шепси, 2018. – Вып. 8. – С. 207-210.
24. Кутуев Р.А. Поверхностное натяжение и адсорбция в расплавах индий-олово-свинец-висмут / Р. А. Кутуев // Перспектива-2002: материалы Всерос. науч. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. – Нальчик: Изд-во КБГУ, 2002. – Т. 2. – С. 90-94.
25. Дадашев, Р. Х. Об особенности определения термодинамических параметров поверхностного слоя многокомпонентных растворов / Р. Х. Дадашев, Б. Б. Сагов, **Р. А. Кутуев** [и др.] // Физика и химия поверхности: сб. науч. тр. ЧИГУ ЧР. – Грозный, 1994. – Вып. 1. – С. 145-150.
26. Dadashev, R. Kh. The methodological specificity of measuring surface tension by the methods of large drop and maximum pressure in a drop / R. Kh. Dadashev, **R. A. Kutuev**, V. A. Sozaev // Journal of Physics: Conference Series. – 2022. – Vol. 2176. – P. 012073. doi: 10.1088/1742-6596/2176/1/012073.
27. Дадашев, Р. Х. Температурная зависимость поверхностного натяжения легкоплавких металлов / Р. Х. Дадашев, Д. З. Элимханов, **Р. А. Кутуев** // Упорядочение в минералах и сплавах: труды 11-го Международного симпозиума, 10-15 сент. 2008 г. – Ростов н/Д, 2008. – С. 154-156.
28. Дадашев, Р. Х. Уравнение изотерм поверхностного натяжения многокомпонентных систем / Р. Х. Дадашев, Д. З. Элимханов, **Р. А. Кутуев** // Чечня на рубеже веков: состояние и перспективы: материалы научно-практической конференции, 27 марта – 27 апреля 2004. – Грозный, 2004. – Т. 1. – С. 150-155.
29. Дадашев, Р. Х. Поверхностные свойства расплавов индий-олово-галлий / Р. Х. Дадашев, **Р. А. Кутуев**, З. И. Бичуева // Физические свойства металлов и сплавов: сб. тез. докладов 3-й Всерос. науч.-техн. конф. – Екатеринбург, 2005. – С. 130-131.
30. Дадашев, Р. Х. Поверхностное натяжение расплавов таллий-свинец-висмут / Р. Х. Дадашев, **Р. А. Кутуев**, К. Ю. Дукаева [и др.]// Теплофизические свойства веществ (жидкие металлы и сплавы, наносистемы): труды II Междунар. Семинара, 25-30 сентября 2006 г. – Нальчик: Изд-во КБГУ, 2006. – С. 196-198.

31. Камболов, Д. А. Политермы плотности и поверхностного натяжения расплава цинк-алюминий-молибден-магний / Д. А. Камболов, А. З. Кашежев, **Р. А. Кутуев**[и др.] // Устойчивое развитие горных территорий. – 2014. – № 1. – С. 24-29.
32. Камболов, Д. А. Политермы углов смачивания меди, стали 12Х18Н9Т и алюминия расплавом на основе цинка / Д. А. Камболов, А. З. Кашежев, **Р. А. Кутуев** [и др.]// Труды XIV Российской конференции (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (РКТС-14), Казань, 15-17 октября 2014 г. – Казань, 2014. – С. 280-283.
33. Кутуев, Р. А. Зависимость поверхностного натяжения и плотности расплавов индий – таллий и олово – таллий от состава и температуры / Р. А. Кутуев // Инженерная физика. – 2023. -№ 3. – С. 57-62.
34. Дадашев, Р. Х. Поверхностное натяжение и плотность расплавов индий – олово и их зависимость от состава и температуры / Р. Х. Дадашев, **Р. А. Кутуев**, Д. З. Элимханов // Расплавы. – 2023. - №1. – С. 78 – 88.