

*На правах рукописи*



**ШЕРИЕВА ЭЛЬВИРА ХУСЕНОВНА**

ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ КОМПОНЕНТОВ НА ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ  
РАСПЛАВОВ БИНАРНЫХ СИСТЕМ С УСТОЙЧИВЫМИ ХИМИЧЕСКИМИ  
СОЕДИНЕНИЯМИ ТИПА  $A_nB_m$

01.04.07 Физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

НАЛЬЧИК 2020

Работа выполнена на кафедре теоретической и экспериментальной физики института физики и математики ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова» в г. Нальчике.

**Научный руководитель:**

**Калажоков Хамидби Хажисмелович,**  
доктор физико-математических наук, профессор  
кафедры теоретической и экспериментальной  
физики ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарского  
государственного университета им. Х.М.  
Бербекова» г. Нальчик.

**Официальные оппоненты:**

**Саввин Владимир Соломонович,**  
доктор физико-математических наук, профессор  
кафедры общей и специальной физики Обнинский  
институт атомной энергетики – филиал ФГАОУ  
ВО «Национальный исследовательский ядерный  
университет «МИФИ» г. Обнинск.

**Сдобняков Николай Юрьевич,**  
кандидат физико-математических наук, доцент  
кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской  
государственный университет» г. Тверь.

**Ведущая организация:**

ФГБОУ ВО «Чеченский государственный  
университет» (ЧГУ) г. Грозный.

Защита состоится «14» декабря 2020 года в 16 часов 30 минут на заседании Диссертационного совета Д.212.076.02 в ФГБОУ ВО Кабардино-Балкарском государственном университете 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-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова и на сайте <http://diser.kbsu.ru>.

Автореферат разослан «09» октября 2020 года.

Ученый секретарь диссертационного совета  
Д. 212.076.02 д.ф.-м.н., профессор



А. А. Ахжубеков

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Одним из методов определения поверхностных характеристик бинарных и многокомпонентных расплавов металлических систем является экспериментальное построение изотермы поверхностного натяжения (ПН,  $\sigma(x)$ ) и расчет на основе термодинамики Гиббса других характеристик поверхности расплава с использованием построенной экспериментальной изотермы ПН. Экспериментальные изотермы ПН бинарных систем, далеких по своим свойствам от идеальных растворов, например, бинарные системы с химическими соединениями типа  $A_nB_m$  ( $n, m \geq 1$ ), описываются известными в литературе уравнениями изотермы ПН недостаточно точно [1]. Следовательно, нет ясности в понимании роли, квазимолекулярных образований (КМО), образующихся в системах с химическими соединениями типа  $A_nB_m$ , группировок разнородных частиц  $A_iB_j$  ( $i, j \geq 1$ ), кластеров  $A_i$  и  $B_j$  ( $i, j \geq 2$ ) и других КМО при формировании поверхностных свойств расплава. С другой стороны, возможность управления поведением основных компонентов  $A, B$  и КМО в расплавах бинарных систем  $A-B$ , определение влияния их на поверхностные свойства расплава может стать одним из способов контролируемой модификации поверхностей расплавов. В связи со сказанным считаем, что разрабатываемая в настоящей работе тема исследования является достаточно актуальной и перспективной.

**Степень разработанности темы исследования.** В настоящее время построено около 160 экспериментальных изотерм поверхностного натяжения бинарных металлических систем [1]. С целью улучшения методики обработки экспериментальных изотерм ПН предложено десятки теоретических, полуэмпирических и эмпирических уравнений изотерм ПН [1]. Сделаны попытки аналитического описания сложных изотерм ПН бинарных систем с особенностями на кривых изотермах ПН (с переломами, точками перегиба, экстремумами и т.д.) [1]. Изучение литературы по аналитическому описанию изотерм ПН бинарных систем показывает, что имеющиеся в литературе уравнения изотермы ПН описывают экспериментальные изотермы ПН, если рассматриваемые системы идеальны или близки по своим свойствам к идеальным (или регулярным) растворам. В литературе теоретически описаны поведения КМО в расплавах, однако полученные результаты совпадают с экспериментом лишь качественно. В связи с этим разрабатываемая тема диссертации представляется достаточно актуальной.

**Цель и задачи исследования.** Показать справедливость уравнения изотермы поверхностного натяжения [2] для монотонных изотерм ПН бинарных систем  $A-B$  и изучить возможность использования данного уравнения для аналитического описания более сложных экспериментальных изотерм ПН, например, изотерм бинарных систем, компоненты которых образуют устойчивые химические соединения типа  $A_nB_m$  и выяснить роль последних в формировании поверхностных свойств расплавов.

Для реализации поставленной цели были сформулированы и решены следующие **задачи**:

1. Проанализировать существующие в литературе экспериментальные изотермы ПН бинарных металлических систем  $A-B$  ( $A$  и  $B$  – компоненты системы) и установить общие закономерности и причины изменений ПН в зависимости от состава  $x$  ( $x$  – молярные доли компонента  $B$  бинарной системы  $A-B$ ) раствора.

2. Показать справедливость уравнения изотермы поверхностного натяжения (УИПН), предложенного в [2] для бинарных систем  $A-B$ , в которых ПН меняется монотонно в зависимости от состава

3. Усовершенствовать методику определения параметров  $\beta$  и  $F$  УИПН.

4. На основе УИПН предложить методику для описания экспериментальных изотерм ПН бинарных систем с устойчивыми химическими соединениями типа  $A_nB_m$ .

5. На конкретных примерах, посредством расчетов изотерм ПН и адсорбций компонентов, показать возможность использования разработанной методики описания поверхностных свойств сплавов бинарных систем для выяснения роли молекулярных образований типа  $A_nB_m$  в формировании поверхностных свойств расплавов.

**Научная новизна.** В ходе выполнения представленной диссертационной работы впервые показано, что:

1. Основные положения по классификации экспериментальных изотерм ПН Трифонова Н.А., Попеля С.И., Еременко В.Н. и Ватолина Н.А. остаются в силе.

2. Все известные экспериментальные изотермы поверхностного натяжения бинарных систем можно разделить на две группы:

2.1. Изотермы поверхностного натяжения с монотонным изменением ПН;

2.2. Изотермы поверхностного натяжения с особенностями: с изломами, точками перегиба, экстремумами и т.д.

3. Предложенное в [2] нелинейное УИПН впервые представлено в линейном виде.

4. Доказано справедливость УИПН для всех видов монотонных изотерм ПН бинарных систем  $A-B$ .

5. Показано, что УИПН описывает изотермы ПН бинарных систем идеальных, регулярных и реальных растворов с высокой точностью.

6. Предложена новая, более точная методика определения параметров  $\beta$  и  $F$  УИПН.

7. Из УИПН, как частные случаи, можно получить при различных приближениях уравнение Фолькмана для идеальных растворов и уравнение Прилежаева-Дефай для регулярных растворов.

8. Показано, что с использованием УИПН можно описать экспериментальные изотермы ПН бинарных систем  $A-B$ , компоненты которых  $A$  и  $B$  образуют устойчивые химические соединения типа  $A_nB_m$  и группировки частиц  $A_iB_j$  или  $AB_j$ , с высокой точностью (относительные допускаемые ошибки – 1-2 %).

9. На базе экспериментальных данных ПН, показана роль устойчивых молекул типа  $A_nB_m$ , либо группировок частиц  $A_iB_j$ , в формировании поверхностных свойств расплавов бинарных систем  $A-B$ , в которых образуются химические соединения типа  $A_nB_m$  или группировки частиц  $A_iB_j$ .

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Полученные в работе результаты используются при проведении практических занятий и выполнении выпускных квалификационных работ, магистерских и кандидатских диссертаций студентами и аспирантами в Кабардино-Балкарском государственном университете имени Х.М. Бербекова. Основные научные результаты и методические разработки по материалам диссертации внедрены в научно-исследовательскую практику. Разработанные методики расчетов поверхностных характеристик расплавов, новая методика определения параметров  $\beta$  и  $F$  УИПН, методики расчетов изотерм адсорбций и поверхностных составов растворов могут быть использованы в научно-исследовательских лабораториях. Полученные новые положения и аналитические выражения, а также результаты могут быть включены в учебный процесс и в производство для разработки новых, современных технологий создания материалов с необходимыми поверхностными свойствами.

**Методология и методы исследования.** Анализ литературных данных по теме научного исследования, выявление общих закономерностей изменения ПН в рассматриваемых изотермах ПН, разработка методик описания параметров поверхности, получение соответствующих выражений, их анализ и обоснование. Проведение расчетов поверхностных характеристик и их сравнение с результатами известных экспериментов, кроме того анализ полученных результатов и их обобщение.

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

1. Представление нелинейного уравнения изотермы поверхностного натяжения, предложенного в [2], в линеаризованном виде позволяет доказать его справедливость для всех видов изотерм ПН систем с монотонным изменением ПН (см. п. 2.1 научной новизны) и дает новую, более точную методику определения параметров  $\beta$  и  $F$ , чем известные методики.
2. УИПН, предложенное в [2], описывает все виды экспериментальных изотерм ПН с монотонным изменением ПН (см. п. 2.1. научной новизны) с высокой точностью (с относительной ошибкой не более 1-2 %), независимо от степени идеальности системы.
3. Из УИПН при различных приближениях можно получить уравнение Фолькмана для идеальных растворов и уравнение Прилежаева-Дефай для регулярных растворов.
4. Представление устойчивых химических соединений – молекул типа  $A_nB_m$ , либо группировок частиц  $A_iB$  или  $AB_j$  в качестве самостоятельных структурных единиц раствора, как и основные компоненты  $A$  и  $B$ , позволяет разбить основную бинарную систему  $A-B$  на вторичные  $A-A_nB_m$  и  $A_nB_m-B$  и применить к вторичным системам, предложенное в [2] УИПН.
5. Существуют четыре типа простейших изотерм ПН, которые описываются УИПН. Более сложные изотермы (см. п. 2.1 научной новизны) можно представить в виде комбинаций этих простых изотерм ПН.
6. Вторичные системы рассматриваемой бинарной системы по своим свойствам более близки к идеальным растворам по сравнению с исходной системой  $A-B$ .
7. Молекулы устойчивых химических соединений  $A_nB_m$ , (либо группировок частиц  $A_iB_j$ ) могут вести себя как поверхностно-активные (ПА) или поверхностно инактивные (ПИА) добавки. Под их действиями могут измениться свойства поверхности расплава значительно, что может дать один из способов модификации поверхностей расплавов.

**Степень достоверности.** Достоверность и надежность полученных результатов подтверждаются согласованностью их с данными расчетов других авторов и результатами экспериментов, согласованностью предлагаемых теоретических выкладок с существующими теоретическими положениями. Применены апробированные физические и математические методы исследования, обработки, анализа и обобщения данных.

**Апробация полученных результатов.** Основные результаты, новые положения и идеи, выносимые на защиту диссертации, были представлены на:

- Международном междисциплинарном симпозиуме «Физика межфазных границ и фазовые переходы» (ФПЯ и ФП). "Physics of surface phenomena, interfaces boundaries and phase transitions" (PSP & PT). г. Нальчик – г. Ростов-на-Дону – г. Туапсе, 2014;
- Международном междисциплинарном симпозиуме «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (ФПЯ и ФП). "Physics of surface phenomena, interfaces boundaries and phase transitions" (PSP & PT). г. Нальчик –г. Ростов-на-Дону – г. Туапсе, 2015;
- 18-м Международном симпозиуме «Упорядочение в минералах и сплавах», ОМА-18. г. Ростов-на-Дону – пос. Южный, 2015;
- Всероссийском научно-практическом конференций «Актуальные проблемы современного материаловедения». г. Грозный, КНИИ РАН 2015 год;
- Международном междисциплинарном симпозиуме «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (ФПЯ и ФП). "Physics of surface phenomena, interfaces boundaries and phase transitions" (PSP & PT). г. Нальчик – г. Ростов-на-Дону – г. Грозный – пос. Южный, 2016;
- Международном междисциплинарном симпозиуме «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (ФПЯ и ФП). "Physics of surface phenomena,

nterfaces boundaries and phase transitions" (PSP & PT). г. Нальчик – г. Ростов-на-Дону – п. Южный, 2017;

– Международном междисциплинарном симпозиуме «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (ФПЯ и ФП). "Physics of surface phenomena, interfaces boundaries and phase transitions" (PSP & PT). г. Нальчик – г. Ростов-на-Дону – п. Шепси, 2018;

– XV Российском научном конференций (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (РКТС-15) и научная школа молодых ученых. ОИВТ АН, МЭИ. г. Москва. 2018;

– Международном междисциплинарном симпозиуме «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (ФПЯ и ФП). "Physics of surface phenomena, interfaces boundaries and phase transitions" (PSP & PT). г. Нальчик – п. Приэльбрусье, 2019, где нашли поддержку и одобрение.

**Личный вклад автора.** Постановка темы диссертации, цель и задачи и вытекающие из нее сформулированы научным руководителем Х.Х. Калажиковым. Выносимые на защиту результаты диссертационной работы получены и разработаны автором лично или при ее непосредственном участии. Автором разработан алгоритм расчетов термодинамических характеристик поверхностей бинарных систем, составлены программы для автоматизированной обработки результатов экспериментальных данных на персональном компьютере, а также проведен анализ результатов, и их сопоставление с литературными и экспериментальными данными. Принимала активное участие в обсуждении и интерпретации результатов и выводов.

**Публикации по теме диссертации.** По теме диссертации опубликовано 29 печатных работ, в том числе 7 работ в журналах, рекомендованных ВАК РФ и две статьи, индексируемых международными системами цитирования Scopus и Web of Science.

**Объем и структура диссертации.** Диссертационная работа изложена на 166 страницах. Структура кандидатской диссертации: введение, четыре главы, заключение, список литературы и приложения. Она включает в себя 108 рисунков и 16 таблиц, часть из которых вынесена в приложение.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обосновывается актуальность разрабатываемой темы, сформулированы цель и задачи, приведены защищаемые положения, указаны новизна и достоверность полученных результатов, их практическая ценность, личный вклад автора, приведены сведения об апробации результатов работы и публикациях.

**В первой главе** приводится обзор экспериментальных изотерм ПН ( $\sigma(x)$ ) бинарных металлических систем  $A-B$ , где  $A$  и  $B$  – компоненты системы. Здесь же представлен также обзор теоретических уравнений изотерм ПН. Рассмотрены попытки описания экспериментальных изотерм ПН имеющимися в литературе уравнениями изотерм ПН. Рассмотрены попытки Н.А Трифонова, С.И. Попеля, В.Н. Еременко, П.И. Василиу, Н.А. Ватолина систематизировать существующие экспериментальные изотермы ПН.

Анализ основных причин изменений ПН в зависимости от состава раствора показывает:

- что при слабых Ван-дер-Ваальсовых или средних физических взаимодействиях компонентов в растворе изотермы ПН гладкие, без особенностей и представляет собой монотонно спадающую кривую в зависимости от состава, например, от большего значения ПН (растворителя) к меньшему значению ПН (растворяемого компонента) или наоборот. При этом значения  $(\partial\sigma/\partial x)_{p,T}$  везде определены. Таких изотерм ПН больше половины из, примерно, 160 изученных бинарных систем и имеют простейший монотонный вид (см. рис.1, *a-г*).

- существует четыре вида простейших изотерм ПН (рис. 1, *a-г*). Из них известными в литературе термодинамическими уравнениями изотермы ПН можно описать удовлетворительно изотермы типа *a* и *б* рис. 1.

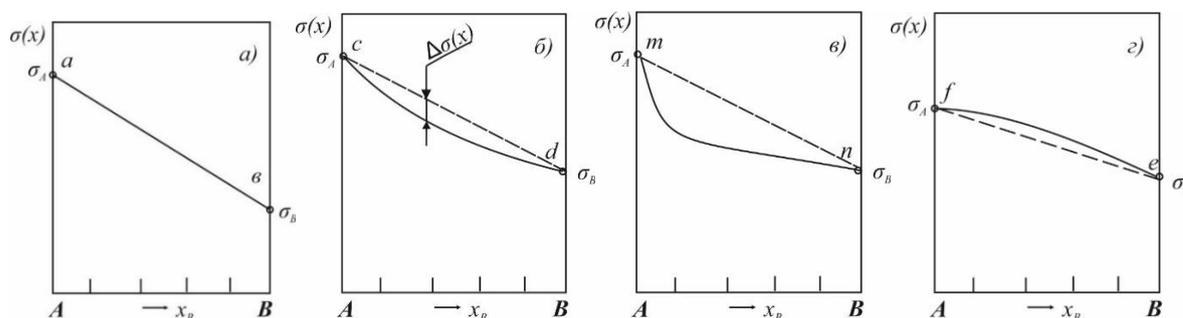


Рис. 1. Простейшие виды изотерм ПН бинарных систем: (*a*) – аддитивная прямая; (*б-г*) – реальные изотермы ПН;  $\Delta\sigma(x)$  – отклонение реальной изотермы ПН от аддитивной

- сильное химическое взаимодействие компонентов  $A$  и  $B$  бинарной системы  $A-B$  приводит к особенностям (изломы, точки перегиба, разрыв производной  $(\partial\sigma/\partial x)_{p,T}$ , экстремумы (максимум, минимум)) на изотермах ПН. Причина – образование химических соединений типа  $A_nB_m$ , атомных группировок  $A_iB_j$ , кластеров  $A_i$  или  $B_j$  и других КМО, устойчивых (не распадающихся) при температуре измерения ПН и играющих роль самостоятельных ПА и ПИА структурных единиц расплава.

Далее показано, что системы, типа *a* и *б* рис. 1 описываются известными термодинамическими УИПН вполне удовлетворительно. Попытки описать теоретически

изотермы, особенно типа *в* и *г* (при  $\Delta\sigma(x)$  значительных), не увенчались успехом. Изотермы ПН рис. 1, *а-в* описываются уравнением изотермы ПН,

$$\sigma(x) = \beta \frac{(F-1)(1-x)x}{1+(F-1)x} + \sigma_A(1-x) + \sigma_B \cdot x, \quad (1)$$

предложенным в [1] с высокой точностью (допускаемая ошибка около 1%). Здесь  $\beta$  [мН/м] и  $F$  – параметры уравнения изотермы (1), не зависящие от состава расплава,  $\sigma_A$  и  $\sigma_B$  [мН/м] – значения ПН чистых компонентов – растворителя  $A$  и добавляемого компонента  $B$ ,  $x$  – молярные доли компонента  $B$  системы  $A-B$ .

**Во второй главе** приводятся основные результаты и положения, которые получены из анализа литературных данных по изучению изотерм ПН и лежащие в основе аналитического описания экспериментальных изотерм ПН бинарных систем, компоненты которых образуют устойчивые химические соединения типа  $A_nB_m$ . К ним относятся:

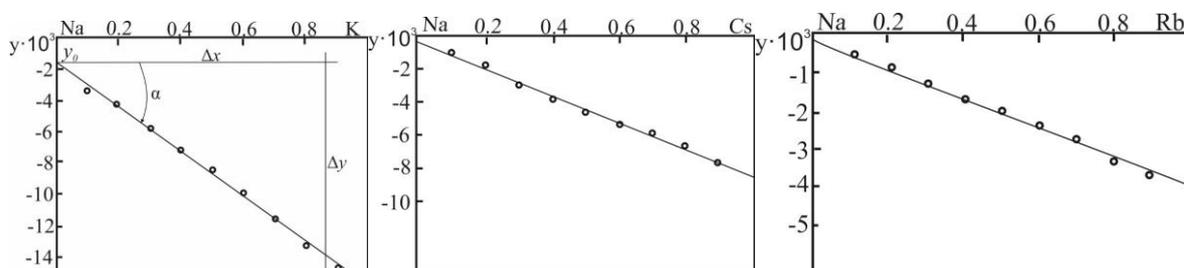
- уравнение (1) описывает экспериментальные изотермы ПН бинарных и тройных систем с монотонным изменением ПН (рис.1) с высокой точностью во всей области составов, независимо от степени идеальности системы. Допускаемая ошибка около 1%.
- нелинейное уравнение (1) можно преобразовать к линейному виду, который позволяет доказать справедливость (1) для всех видов монотонных изотерм ПН (рис.1, *а-г*) и дает еще один, более точный, чем существующий, способ определения параметров  $\beta$  и  $F$ .

В работе предложена методика доказательства справедливости уравнения (1) для систем с монотонным изменением ПН (рис. 1, *а-г*), которая заключается в следующем. Для доказательства справедливости (1) его следует преобразовать к виду

$$y(x) = \frac{(1-x)x}{\Delta\sigma(x)} = \frac{1}{\beta(F-1)} + \frac{1}{\beta} \cdot x, \quad (2)$$

$$\text{где } \Delta\sigma(x) = \sigma_s(x) - \sigma_A(1-x) + \sigma_B \cdot x \quad (3).$$

Очевидно, что величину  $\Delta\sigma(x)$  можно вычислить из данных экспериментов (рис. 1, *б*), а, следовательно, можно вычислить и величину функции  $y(x)$  (см. второе выражение (2)) для разных  $x$ . Если экспериментальные данные по изучению изотерм ПН для данной системы  $A-B$  дают прямую линию  $y(x)$  (см. правую часть формулы (2)), то уравнение (1) справедливо для этой системы. Так было показано справедливость (1) для всех бинарных систем с монотонным изменением ПН (рис. 1) в зависимости от состава. Оказалось, что таких экспериментальных изотерм ПН металлических систем в литературе более 90. В качестве примера на рис. 2 представлены экспериментальные прямые (2) для систем щелочных металлов, в которых мы имеем все виды монотонных изотерм ПН рис. 1, *а-в*.



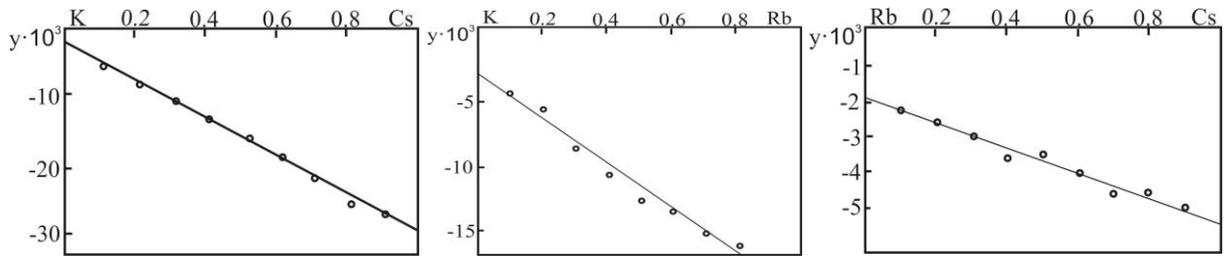


Рис. 2. Прямые (2) для бинарных систем щелочных металлов

Разработана новая методика определения параметров  $\beta$  и  $F$  уравнения (1), которая заключается в том, что из графиков типа рис. 2, *a*, посредством продолжения экспериментальных прямых (2) до пересечения с осью  $y(x)$ , находят значение  $y_0$  (см. рис. 2, *a* и формулу (2)). Определив угол наклона прямой (2) к оси концентрации (рис. 2, *a*), можно найти  $\text{tg}\alpha$ . Из (2) и рис. 2, *a* видно, что

$$y_0 = \frac{1}{\beta(F-1)}. \quad (4)$$

$$\text{tg}\alpha = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{1}{\beta}. \quad (5)$$

Совместное решение (4) и (5) относительно  $\beta$  и  $F$  позволяет найти их значения. Такая методика обработки экспериментальных изотерм ПН позволяет определить не только значения  $\beta$  и  $F$  данной системы, но и показать справедливость уравнения (1), а также сделанных предположений при выводе уравнения (1). Показано, что такая методика определения  $\beta$  и  $F$  дает более точные значения параметров  $\beta$  и  $F$ . (таблица 1). Заметим, что уравнение (1) позволяет описать экспериментальные изотермы с монотонным изменением ПН достаточно точно (допускаемая ошибка  $\approx 1\%$ ), в приближении реального раствора.

В литературе встречаются экспериментальные изотермы ПН с положительным отклонением изотермы ПН от аддитивной прямой, например, системы *Cd-Sn*, *Cu-Pd*, *Pb-Bi* и др. (рис. 3):

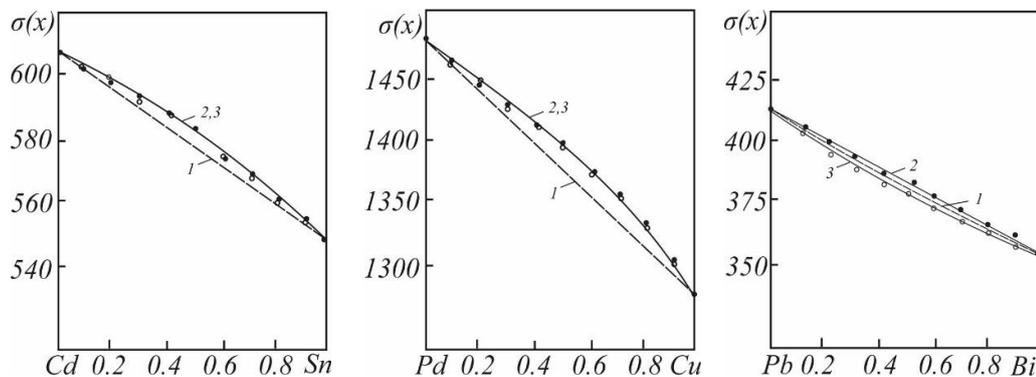


Рис. 3. Изотермы ПН систем *Cd-Sn* ( $T=723$  К), *Cu-Pd* ( $T=1473$  К), *Pb-Bi* ( $T=773$  К)

Нами были построены прямые (2) для систем *Cd-Sn*, *Cu-Pd*, *Pb-Bi* (см. рис. 4):

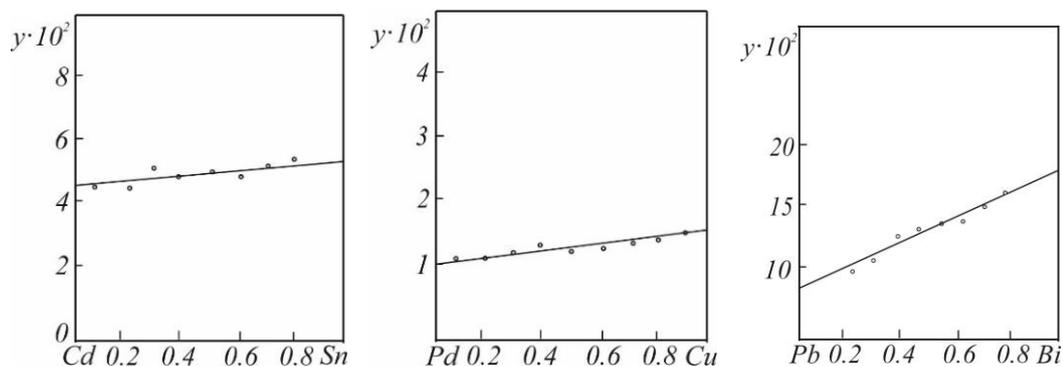


Рис. 4. К определению параметров  $\beta$  и  $F$  для бинарных систем  
а)  $Cd-Sn$ , б)  $Pd-Cu$  и в)  $Pb-Bi$

Экспериментальные прямые (рис. 2 и 4) показывают, что изотермы ПН систем щелочных металлов и бинарных систем  $Cd-Sn$ ,  $Pd-Cu$ ,  $Pb-Bi$  подчиняются уравнению (1) и все допущения, которые были сделаны при выводе уравнения (1), в частности  $\beta$  и  $F = const$ , справедливы для этих систем. По методике, изложенной выше нами были определены значения  $\beta$  и  $F$  для этих систем (таб. 1 и 2).

Таблица 1. – Значения  $\beta$  и  $F$  бинарных систем щелочных металлов при  $T = 373K$

Система	$\sigma_A(x)$ , мН/м	$\sigma_B(x)$ , мН/м	$\beta$ , мН/м	$F$
$Na-Cs$	205	71,4	-125,0	27,7
$Na-K$	205	113,6	-76,9	9,7
$Na-Rb$	205	92,7	-108,0	27,5
$K-Rb$	113,6	92,7	-8,5	4,9
$K-Cs$	113,6	71,4	-34,7	25,0
$Rb-Cs$	92,7	71,4	-32,3	2,6

Таблица 2. – Значения  $\sigma_A$  и  $\sigma_B$ ,  $\beta$  и  $F$  для систем  $Cd-Sn$ ,  $Pd-Cu$  и  $Pb-Bi$

Система	$\sigma_A$	$\sigma_B$	$\rho_A$	$\rho_B$	$\beta$	$F$
$Cd-Sn$	610	530	8,69	7,26	76,9	1,8
$Pd-Cu$	1470	1300	8,96	12,0	65,7	3,53
$Pb-Bi$	420	360	11,3	9,79	6,4	1,99

Подставляя найденные значения  $\beta$  и  $F$  в (1), нами были вычислены значения ПН при соответствующих значениях  $x$ . Полученные результаты по ПН для систем  $Cd-Sn$ ,  $Pd-Cu$ ,  $Pb-Bi$  приведены на рис. 3. Как видно из рис. 3, согласие расчетных ПН (°) с экспериментом (•) вполне удовлетворительное.

Таким образом, мы видим, что уравнение изотермы ПН (1) для бинарных систем с монотонным изменением ПН в зависимости от состава справедливо для всех четырех видов простейших изотерм ПН (рис. 1). При этом значения  $\beta$  и  $F$  разные: а)  $\beta = 0$  или  $F \approx 1$ ; б)  $F$  – мало и  $\beta < 0$ ; в)  $\beta < 0$ ,  $F \gg 1$ ; г)  $\beta > 0$  и  $F$  равно около 1 или  $0 \ll F < 1$ . Итак, главными преимуществами уравнения (1) перед существующими являются: 1 - оно описывает монотонные изотермы ПН, независимо от вида изотермы ПН и степени идеальности

рассматриваемой системы; 2 - параметры  $\beta$  и  $F$  уравнения (1) можно найти из данных экспериментов. В связи с этим нами выбрано уравнение (1) для описания более сложных изотерм (п. 2.2).

Далее показано, что сложную изотерму ПН (рис. 5) с особенностями можно представить в виде комбинаций простых изотерм (рис. 1, *a-z*).

Приведем несколько примеров конкретных изотерм ПН с химическим соединением типа  $A_nB_m$  в виде комбинаций простых изотерм (рис. 1):

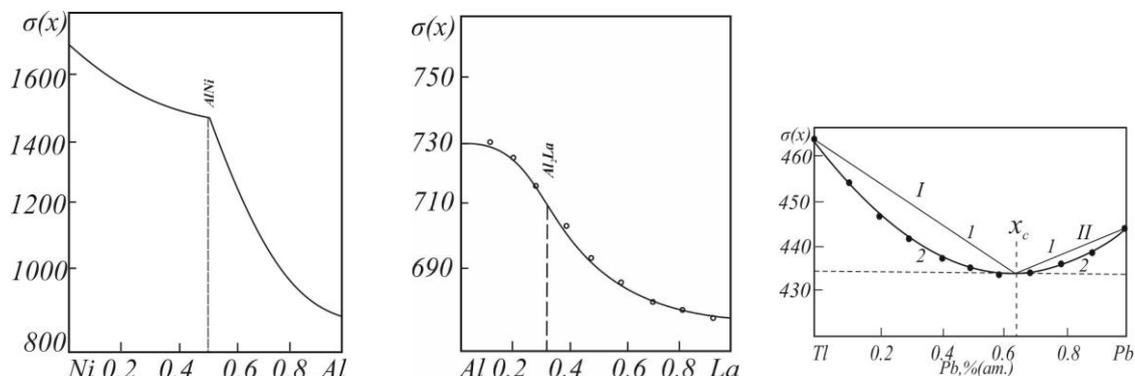


Рис. 5. Сложные виды изотерм ПН бинарных систем:

1. Изотерму *Ni-Al* рис. 5 можно представить (см. рис. 1, *a*), в виде комбинации двух простых изотерм  $(c-d)-(c-d)$ ;
2. Изотерма *Al-La* рис. 5 представляется (см. рис. 1, *z* и *б*) в виде комбинации двух простых изотерм  $(f-l)-(c-d)$ ;
3. Изотерма *Tl-Pb* рис. 5 представляется (см. рис. 1, *в* и *б*) в виде комбинации двух простых изотерм  $(c-d)-(d-c)$ , и т.д.

Итак, для аналитического описания сложной экспериментальной изотермы ПН бинарной системы, основную систему  $A-B$  с устойчивыми химическими соединениями  $A_nB_m$ ,  $A_kB_l$  следует разбить на составляющие вторичные системы:  $A-A_nB_m$ ,  $A_nB_m-A_kB_l$ ,  $A_kB_l-B$  и описать изотерму ПН каждой вторичной системы уравнением (1). При этом все расчеты проводятся в приведенной системе координат (штриховой  $OX'$ ), а затем результаты пересчитываются в основную систему координат  $OX$  (см. формулы (6) и (10)). В следующих разделах диссертации приведены примеры применения изложенных положений к конкретным системам.

**В третьей главе** приводятся примеры применения предложенной методики, основанная на предположениях, сделанных выше в настоящей работе, для описания изотерм ПН с химическими соединениями типа  $A_nB_m$ . Методика представлена для двух типов бинарных систем, в которых образуются одно и два химических соединения.

1. **Системы с одним химическим соединением.** Пусть имеем систему с одним химическим соединением типа  $A_nB_m$  (рис. 6).

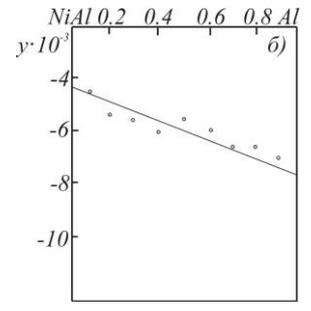
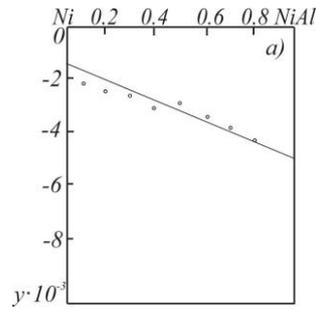
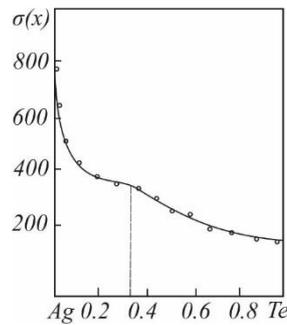
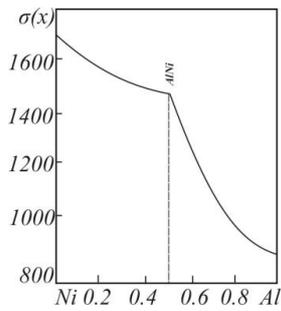


Рис. 6. Изотермы ПН для систем  $Ni-Al$  и  $Ag-Te$  Рис. 7. Прямые  $y(x)$  для вторичных систем  $Ni-Al$

Разобьём систему  $Ni-Al$  на две вторичные, например, систему  $Ni-Al$  на  $Ni-NiAl$  и  $NiAl-Al$ . Обработав каждую вторичную изотерму системы по методике (см. выше), вычислим значения  $\beta_i$  и  $F_i$  для каждой вторичной системы. При этом следует помнить, что все расчеты проводятся в системе координат вторичной системы (в системе координат  $OX'$ ). А затем результаты пересчитываются в обычную систему координат  $OX$  по формулам:

$$\text{для } A-A_nB_m \quad x' = \frac{x}{x_c}; \quad (6)$$

$$\text{для } A_nB_m-B \quad x' = \frac{x-x_c}{1-x_c}. \quad (7)$$

По такой методике нами обработаны известные в литературе изотермы ПН бинарных систем  $Sb-Se$ ,  $Ag-Te$ ,  $Ni-Al$ ,  $Fe-Ge$ ,  $Pt-B$ ,  $Pb-Hg$ . В качестве примера на рис. 7 приведены прямые (2) для вторичных систем  $Ni-NiAl$  и  $NiAl-Al$ . Такие же прямые получаются и для всех других систем, что говорит о справедливости уравнения (1) для них. Здесь видно, что данные изотермы можно представить в виде комбинаций двух простых рис. 1 типа  $(f-l)-(c-d)$ . По такой же методике обрабатывали, изотермы ПН другого вида изотерм систем  $Al-La$ ,  $Al-Nd$  (рис. 8, точки – эксперимент, сплошная линия – расчет по уравнению (1)):

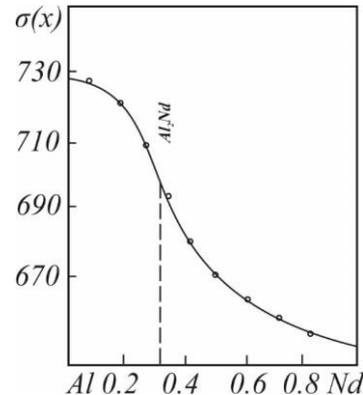
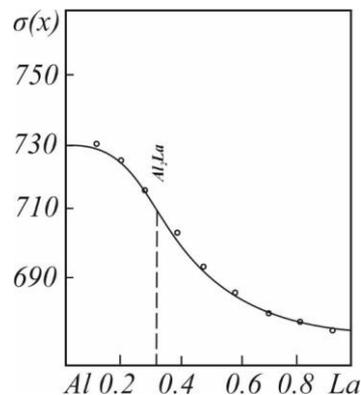


Рис. 8. Изотермы ПН для систем  $Al-La$ ,  $Al-Nd$

Как видно из рис. 8 согласие расчетных ПН (сплошные линии) с экспериментом (точки) вполне удовлетворительное.

## 2. Системы с двумя химическими соединениями.

При наличии в системе  $A-B$  двух химических соединений типа  $A_nB_m$  и  $A_kB_l$  поступали также как и в случае с одним химическим соединением. Для перевода результатов расчетов из приведенной системы координат  $OX'$  в  $OX$  были использованы формулы:

для  $A-A_nB_m$   $x' = \frac{x}{x_c}$ ; (8)    для  $A_nB_m-A_kB_l$   $x' = \frac{x-x_c}{x_k-x_c}$ ; (9)    для  $A_kB_l-B$   $x' = \frac{x-x_k}{1-x_k}$ , (10)

где  $x_c$  и  $x_k$  – концентрации, соответствующие химическим соединениям  $A_nB_m$  и  $A_kB_l$ .

По предлагаемой методике нами описаны изотермы двух систем  $In-Bi$  и  $Mn-Si$ , имеющих по два химических соединения:  $In_2Bi$ ,  $InBi$  и  $Mn_5Si_3$ ,  $MnSi$ . Изотерма системы  $In-Bi$  является сложной (рис. 9). Она является комбинацией простых вторичных систем:  $(c-d)-(f-l)-(c-d)$  (рис. 1). Входные данные для расчетов изотерм систем ПН  $In-Bi$  и  $Mn-Si$  представлены в таблице 4. Здесь же приводятся найденные нами значения  $\beta$  и  $F$ . На рис. 8 и 9 представлены экспериментальные ( $\circ$ ) и расчетные (сплошные линии) изотермы ПН. Последние получены после перевода результатов расчетов из приведенной системы  $OX'$  в систему отсчета  $OX$ . Система  $Mn-Si$  оказалась еще более интересной. Ее экспериментальная изотерма ПН представлена на рис. 10 (точки).

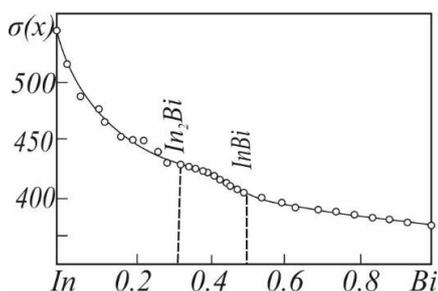


Рис. 9. Изотерма ПН системы  $In-Bi$  при  $T=573$  К с двумя химическими соединениями: сплошная линия – расчет по (1);  $\circ$  – эксперимент

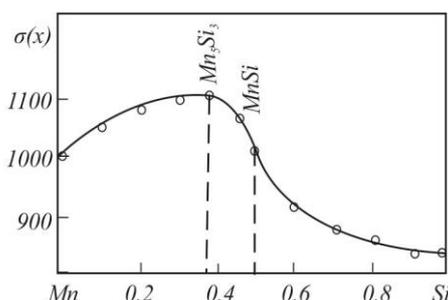


Рис. 10. Изотерма ПН системы  $Mn-Si$  при  $T=1823$  К с двумя химическими соединениями: сплошная линия – расчет по (1);  $\circ$  – эксперимент

Как видно, она также состоит из трех вторичных систем: 1 –  $Mn-Mn_5Si_3$ , 2 –  $Mn_5Si_3-MnSi$ , 3 –  $MnSi-Si$ . Видно, что изотерма ПН системы  $Mn-Si$  также является комбинацией трех простых:  $(l-f)=(f-l)=(c-d)$ (рис. 1). Обработка данных этих вторичных систем по методике (см. выше) дает прямые (4), представленные на рис. 11.

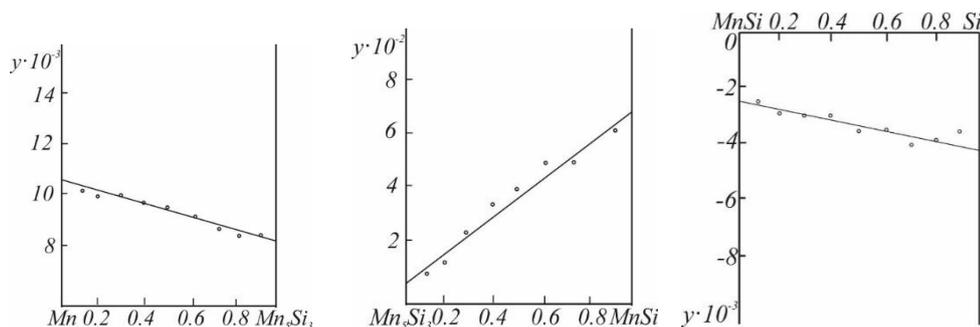


Рис. 11. Графики прямой (2) для вторичных систем  $Mn-Si$

Из рис. 11 видно, что для вторичных систем  $Mn-Si$  уравнение (1) является справедливым. Тогда, сделав расчет  $\beta$  и  $F$  вторичных систем  $Mn-Si$ , получим данные, приведённые в таблице 3.

Таблица 3. – Значения  $\beta$  и  $F$  для систем  $In-Bi$  и  $Mn-Si$

система	вторичная система	$\sigma_A$	$\sigma_{A_n B_m}$	$\sigma_{A_k B_L}$	$\sigma_B$	$\rho_A$	$\rho_B$	$\beta$	$F$
<i>In-Bi</i>	<i>In-In<sub>2</sub>Bi</i>	550	428	–	–	7,31	8,12	-123	3,0
	<i>In<sub>2</sub>Bi-InBi</i>	–	428	405	–	8,12	8,55	20,8	2,5
	<i>InBi-Bi</i>	–	–	405	371	8,55	9,79	-16,6	3,5
<i>Mn-Si</i>	<i>Mn-Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub></i>	1020	1130	–	–	7,30	5,41	-333,3	0,52
	<i>Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-MnSi</i>	–	1130	1010	–	5,41	4,81	18,5	5,15
	<i>MnSi-Si</i>	–	–	1010	740	4,81	2,33	-556	1,75

Здесь же приведены ПН и плотности граничных компонентов вторичных систем *Mn*, *Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>*, *MnSi*, и *Si*. Результаты расчетов изотерм ПН систем *In-Bi* и *Mn-Si* представлены на рис. 9 и 10 (сплошная линия). Как видно, и в этом случае согласие расчетных изотерм ПН с экспериментальными изотермами вполне удовлетворительное.

Среди экспериментальных изотерм ПН бинарных металлических систем встречаются изотермы ПН с широким минимумом [2]. К ним можно отнести изотермы ПН бинарных систем *Tl-Pb* и *In-Sn* (рис. 12). Для описания экспериментальных изотерм ПН, последние *Tl-Pb* и *In-Sn*, были разбиты на составляющие вторичные: *Tl-TlPb<sub>2</sub>*, *TlPb<sub>2</sub>-Pb* и *In-InSn<sub>2</sub>*, *InSn<sub>2</sub>-Sn*. Применяя разработанную методику определения параметров  $\beta$  и  $F$  к этим вторичным системам, были найдены значения параметров  $\beta$  и  $F$  (табл. 4).

Таблица 4. – Значения  $\beta$  и  $F$  для вторичных систем бинарных систем *Tl-Pb* при  $T=673$  К и *In-Sn* при  $T=773$ К

Система	$\beta$	$F$
<i>Tl-TlPb<sub>j</sub></i>	-41,0	2,32
<i>TlPb<sub>j</sub>-Pb</i>	26,7	0,58
<i>In-In<sub>i</sub>Sn<sub>j</sub></i>	–	1,0
<i>In<sub>i</sub>Sn<sub>j</sub>-Sn</i>	-500,0	0,98

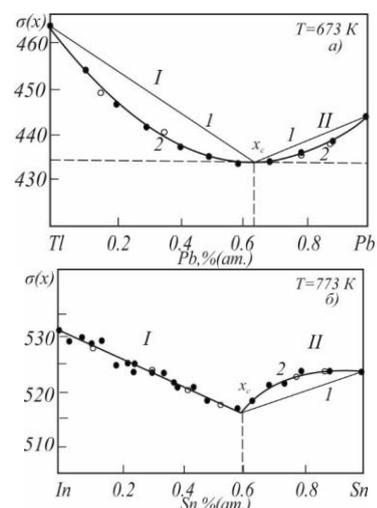


Рис. 12. К расчету изотерм ПН бинарных систем с минимумом: (•) – эксперимент; (°) – расчет

Подставляя значения  $\beta$  и  $F$  в (10), были рассчитаны ПН бинарных систем *Tl-TlPb<sub>2</sub>*, *TlPb<sub>2</sub>-Pb* и *In-In<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub>*, *In<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub>-Sn* (рис.12, а и б белые точки). Как видно из рис. 12 согласие расчетных ПН с экспериментальными удовлетворительное. Таким образом, разработанная методика позволяет с достаточной точностью описать сложные экспериментальные изотермы ПН.

**Четвертая глава** посвящена расчетам адсорбции и состава поверхности расплавов бинарных систем, выявлению роли молекул устойчивых химических соединений типа  $A_nB_m$  в формировании поверхностных свойств расплавов.

Адсорбции компонентов вычисляли двумя способами:

1. В приближении идеальных растворов по известной формуле:

$$\Gamma_B^{(N)}(x) = -\frac{(1-x)x}{RT} \left( \frac{\partial \sigma(x)}{\partial x} \right)_{P,T}. \quad (10)$$

При этом величину  $(\partial \sigma / \partial x)_{P,T}$  вычисляли с использованием (1). Продифференцировав (1) и, подставляя полученное в (11), было получена формула [1]

$$\Gamma_B^{(N)}(x) = -\frac{(1-x)x}{RT} \left( \beta(F-1) \frac{1-2x-(F-1)x^2}{[1+(F-1)x]^2} - (\sigma_A - \sigma_B) \right) \quad (11)$$

для расчетов адсорбции второго компонента бинарной системы  $A-B$ .

2. В приближении реальных растворов адсорбцию вычисляли с использованием « $N$  – варианта» адсорбции по Гуггенгейму-Адама по формулам

$$\Gamma_B^{(N)}(x) = \frac{x^\omega - x}{\omega_m(x)}, \quad (12) \quad (x^\omega - x) = \frac{(F-1)(1-x)x}{1+(F-1)x}. \quad (13)$$

Здесь  $(x^\omega - x)$  – избыточная адсорбция в молярных долях,  $\omega_m(x)$  – молярный объем раствора состава  $x$ . Преимуществами такой методики расчета адсорбции являются то, что, во-первых, формула (11) избавляет нас от трудоемкой и недостаточно точной процедуры графического дифференцирования изотермы ПН– функции  $\sigma(x)$ . Во-вторых, формулы (12) и (13) позволяют нам вычислить адсорбцию по точным формулам В.К. Семенченко. Такая возможность появилась с введением формулы (1) и разработкой методики определения параметра  $F$  по формуле (2). На рис. 13 представлены результаты расчетов адсорбции  $\Gamma_B$  в бинарной системе  $Pb-Bi$ .

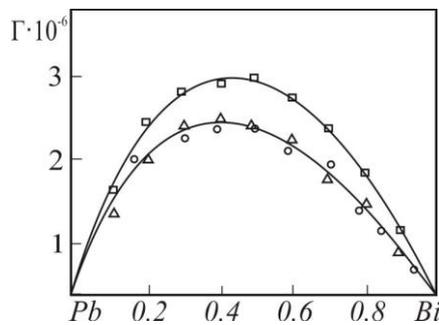


Рис. 13. Результаты расчетов адсорбции висмута в расплавах системы  $Pb-Bi$  при  $T=673$  К:  $\square$  – в приближении идеального раствора по (10);  $\circ$  – с учетом термодинамической активности;  $\Delta$  – по формуле (12) и (13)

Как видно из рис. 13, результаты расчетов адсорбции по (12) и (13) в пределах ошибки экспериментов совпадают с результатами, полученными с учетом термодинамической активности компонентов в системе ( $\circ$ ). Поэтому мы отдаем предпочтение данным, полученным по формуле (12) и (13).

В качестве примера на рис. 14 представлены результаты расчетов адсорбции второго компонента в бинарных растворах щелочных металлов по методикам 1 и 2:

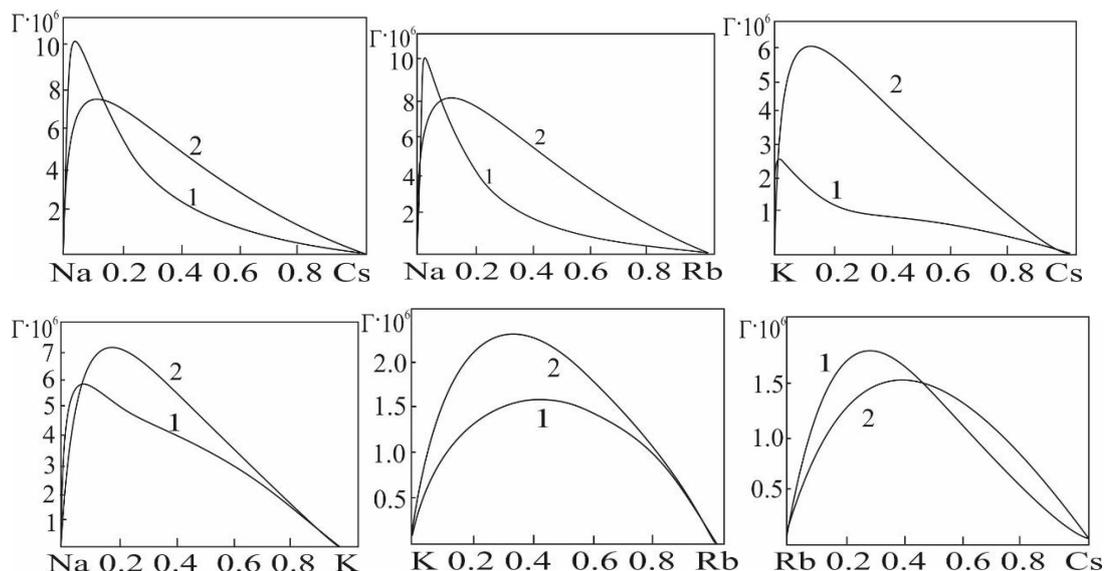


Рис. 14. Результаты расчетов адсорбции вторых компонентов в системах  $Na-Cs$ ,  $Na-Rb$ ,  $Na-K$ ,  $K-Cs$ ,  $K-Rb$ ,  $Rb-Cs$  щелочных металлов: 1 – по (12); 2 – по (13) – (14)

Из полученных данных рис. 14 видно, что чем ближе компоненты по своим физическим свойствам друг к другу, тем кривые адсорбции, вычисленные по формулам (11) и (13), ближе друг к другу. Более интересными являются результаты расчетов адсорбции компонентов по (13) бинарных систем, в которых образуются устойчивые химические соединения  $A_nB_m$ . Таких систем изучено 10:  $Sb-Se$ ,  $Ag-Te$ ,  $Ni-Al$ ,  $Fe-Ge$ ,  $Pt-B$ ,  $Pb-Hg$ ,  $Al-La$ ,  $Al-Nd$ ,  $In-Bi$ ,  $Mn-Si$ . Для всех вторичных систем с одним или двумя химическими соединениями обработка данных экспериментов по изотермам ПН по нашей методике дает прямые линии. Что подтверждает справедливость (1) для этих систем. В качестве примера приведем результаты, полученные для систем:  $Ni-Al$ ,  $In-Bi$ ,  $Mn-Si$ .

**1. Система с одним химическим соединением  $Al-Ni$ ,  $Al-La$  и др.** В качестве примера на рис. 15 и 16 представлены результаты обработки данных систем  $Al-Ni$  по предлагаемой методике.

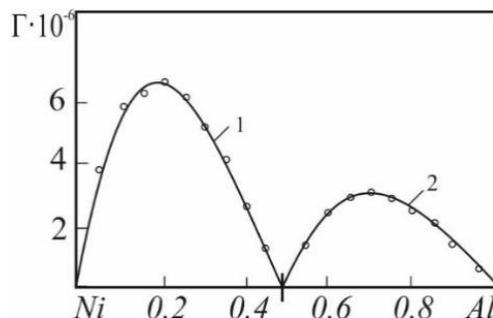
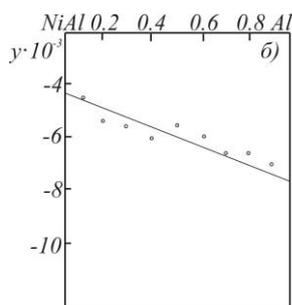
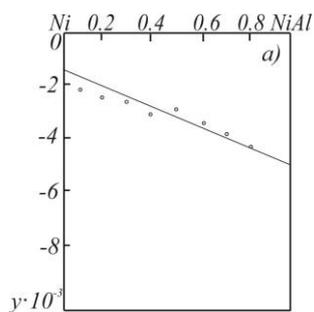


Рис. 15. Прямые (2) для вторичных систем  $Ni-Al$ : а) –  $Ni-AlNi$ ; б) –  $NiAl-Al$  Рис.16. Адсорбция  $NiAl$  (кривая 1) и  $Al$  (кривая 2) в системе  $Ni-Al$

**2. Системы с двумя химическими соединениями  $In-Bi$  и  $Mn-Si$ .** Результаты обработки данных  $In-Bi$  и  $Mn-Si$  представлены на рис. 17.

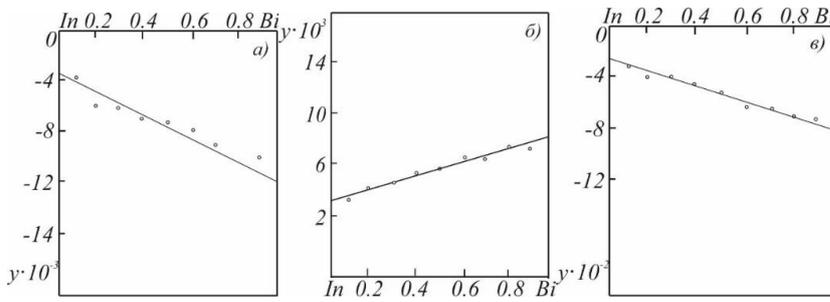


Рис. 17. Прямые (2) для вторичных систем  $In-Bi$ :  
а) –  $In-In_2Bi$ ; б) –  $In_2Bi-InBi$ ; в) –  $InBi-Bi$

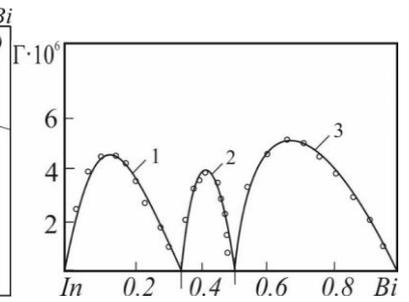


Рис. 18. Адсорбция  $In_2Bi$  (кривая 1),  $InBi$  (кривая 2) и  $Bi$  (кривая 3), системе  $In-Bi$

Из рис. 18 видно, что молекулы  $In_2Bi$ ,  $InBi$ , и атомы  $Bi$  поверхностно-активны в бинарных вторичных системах,  $In-In_2Bi$ ,  $In_2Bi-InBi$ ,  $InBi-Bi$  соответственно.

Прямые (2) для вторичных систем представлены на рис. 19.

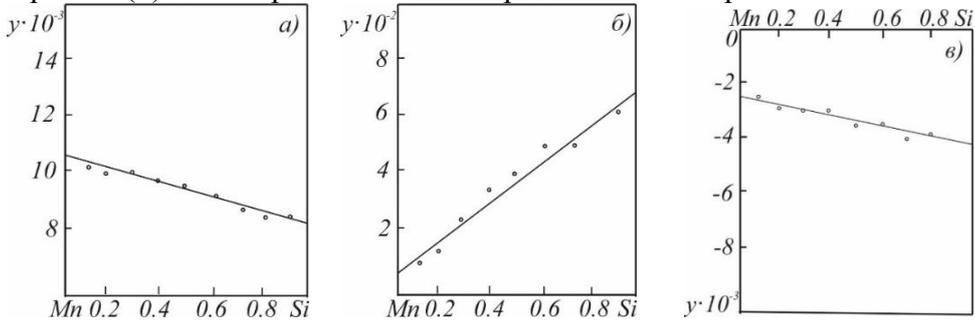


Рис. 19. Прямые (2) для вторичных систем:  
а) –  $Mn-Mn_5Si_3$ ; б) –  $Mn_5Si_3-MnSi$ ; в) –  $MnSi-Si$

Результаты расчетов адсорбции компонентов по (13) представлены на рис. 20.

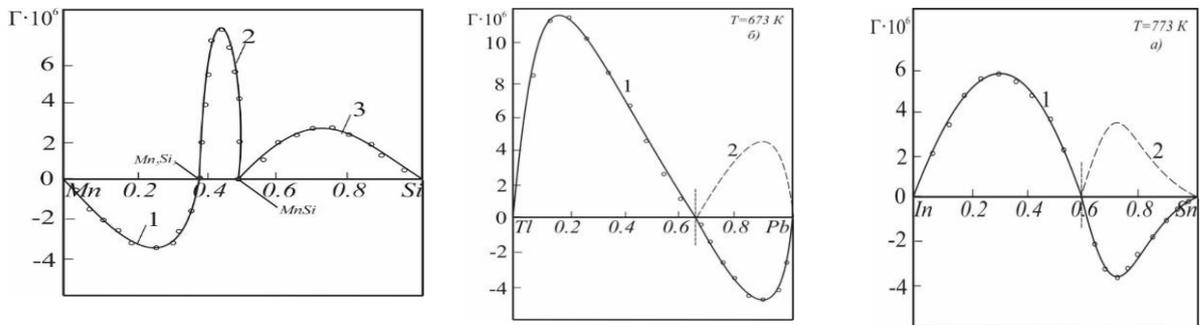


Рис. 20, а. Адсорбция  $Mn_5Si_3, MnSi$  и  $Si$  в системе  $Mn-Si$ :

1 –  $Mn_5Si_3$  в системе  $Mn-Mn_5Si_3$ ; 2 –  $MnSi$  в системе  $Mn_5Si_3-MnSi$ ; 3 –  $Si$  в системе  $MnSi-Si$

Рис. 21, б и в. Адсорбция группировок частиц  $A_iB_j$  на поверхности расплавов:

б) – система  $Tl-Pb$  при  $T=673K$ ; в) – система  $In-Sn$  при  $T=773K$

В отличие от системы  $In-Bi$  в системе  $Mn-Si$  молекулы  $Mn_5Si_3$  инактивны во вторичной системе  $Mn-Mn_5Si_3$ . Поверхностную активность проявляют  $MnSi$  и  $Si$  во вторичных системах  $Mn_5Si_3-MnSi$  и  $MnSi-Si$ .

Далее представляет интерес расчет адсорбции компонентов в бинарных системах  $In-Sn$  и  $Tl-Pb$ . Для этого нами использованы значения  $F$ , найденные выше (см. табл.4). Адсорбцию во вторичных системах считали по формуле (13). Результаты представлены на рис. 21, б) и в). Левая часть кривой изотермы адсорбции 1 показывает адсорбцию

группировок атомов  $Tl_1Pb_2$  и  $In_2Sn_3$  на поверхности расплавов, а правая часть кривой – адсорбцию свинца или олова. В последнем случае (см. кривые 2) на поверхности расплавов адсорбируются опять ассоциаты атомов  $Tl_1Pb_2$  и  $In_2Sn_3$ .

Итак, как видно из рис. 21, образующиеся в системах  $In-Sn$  и  $Tl-Pb$  ассоциаты атомов типа  $A_iB_j$  адсорбируются на поверхностях расплавов положительно, что и приводит к дополнительному уменьшению ПН расплавов – образованию минимума на изотерме ПН. Основное уменьшение ПН расплавов систем связаны с адсорбцией свинца или олова на поверхности расплава.

По найденным значениям точек  $x_c$  нами установлены составы образующихся группировок атомов: для системы  $Tl-Pb$  ассоциат  $A_iB_j$  состоит из одного атома талия и двух атомов свинца  $Tl_1Pb_2$ , а для системы  $In-Sn$  ассоциат состоит из двух атомов индия и трех атомов олова  $In_2Sn_3$ .

Далее нами были проведены расчеты поверхностных концентраций компонентов в изученных нами системах:

**а) в приближениях идеальных растворов по известной формуле**

$$x_2^\omega = \frac{x_B + \frac{\omega_A}{n} \cdot \Gamma_B^{(N)}}{1 + \frac{\omega_A - \omega_B}{n} \cdot \Gamma_B^{(N)}}, \quad (15)$$

**б) в приближении реальных растворов по формуле В.К. Семенченко**

$$x^\omega = \frac{F \cdot x}{1 + (F - 1)x}. \quad (16)$$

Использование формулы (16) для расчетов  $x_i^\omega(x)$  стало возможным благодаря методике определения параметра  $F$  на основе уравнения (2). Ниже представлены полученные нами результаты составов поверхностных растворов (рис. 22):

**1. Для систем щелочных металлов:**

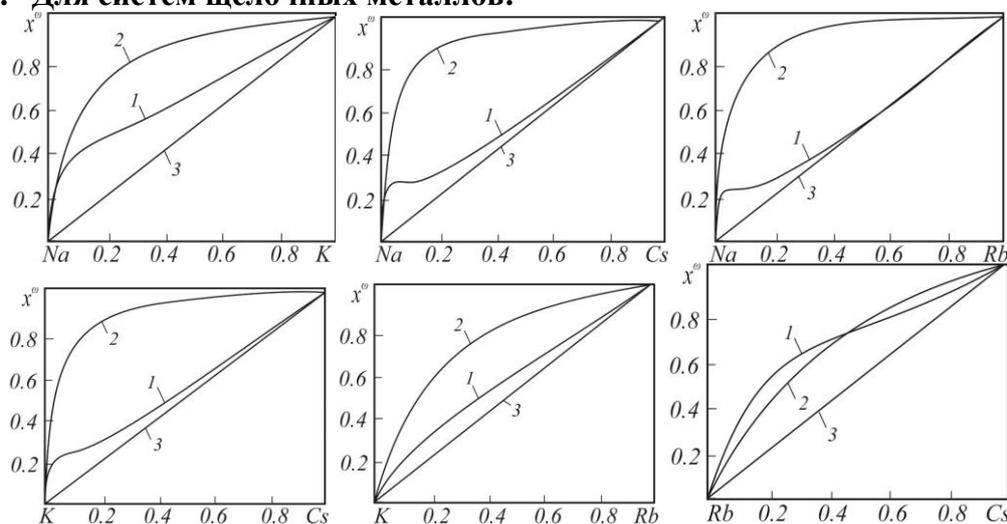


Рис. 22. Составы поверхностных растворов ( $x_i^\omega$ ) бинарных систем щелочных металлов ( $i$  – второй компонент системы): 1 – по (15); 2 – по (16) и 3 –  $x$  – содержание второго компонента в объеме

## 2. Для систем *Ag-Te*, *Pb-Hg*, *Al-La* с одним химическим соединением

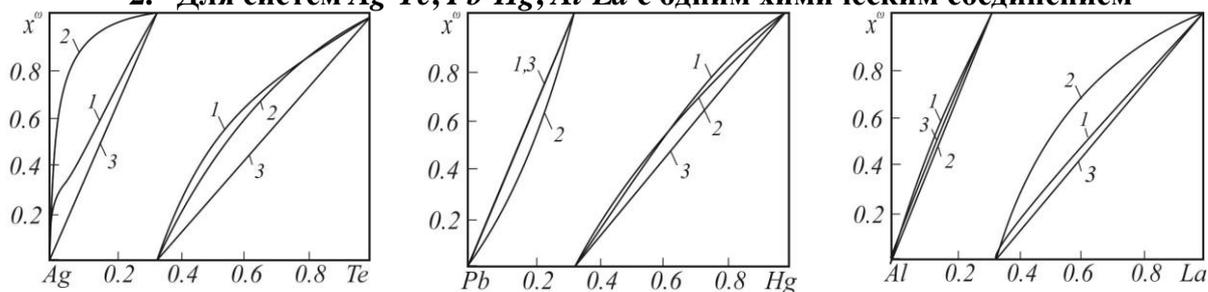


Рис. 23. Результаты расчетов  $x_i^{\omega}(x)$  химсоединений:  $Ag_2Te$ ,  $HgPb_2$  и  $AlLa$  и вторых компонентов вторичных систем: *Ag-Te*, *Hg-Pb* и *Al-La*: 1 – по (15); 2 – по (16) и 3 – объемная концентрация второго компонента  $x^{\omega} = x$

Анализ результатов показывает, что чем система (вторичная) ближе к идеальной, тем кривые 1 и 2 ближе друг к другу и они обе ближе к кривой 3. Для неидеальных систем кривая 2 значительно отличается от 1 и 3.

## 3. Для систем *In-Bi*, *Mn-Si* с двумя химическими соединениями

результаты поверхностных концентраций представлены ниже, на рис. 24:

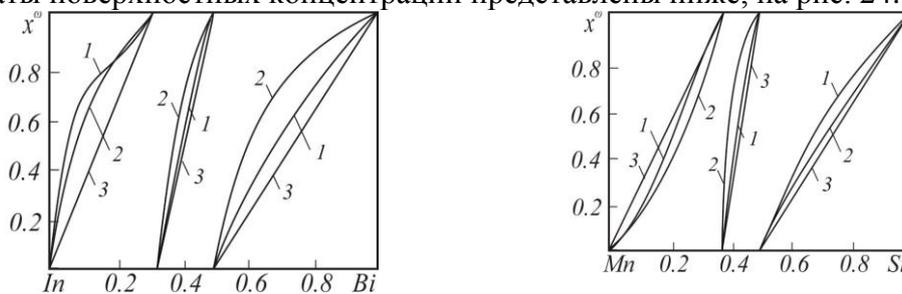


Рис. 24. Изотермы поверхностных концентраций компонентов бинарной системы *In-Bi* и *Mn-Si*: 1 – по (15); 2 – по (16); 3 – объемное содержание второго компонента вторичной системы

Как видно, влияние молекул  $A_nB_m$  и КМО  $A_iB_j$  на изотерме ПН, адсорбций и составов поверхности расплава значительное.

### Заключение

- Известные в литературе экспериментальные изотермы поверхностного натяжения бинарных систем *A-B* можно разделить на две большие группы:
  - изотермы ПН с монотонным изменением ПН. Таких изотерм из изученных экспериментальных изотерм ПН составляют более половины;
  - изотермы ПН с изломами, с точками перегиба, с экстремумами и т.д.
 В первом случае (п.1.1) взаимодействие компонентов *A* и *B* системы не очень сильное, а во втором случае (п.1.2), как правило, наблюдается сильное взаимодействие компонентов *A* и *B* – образование капиллярно-активных и играющих роль самостоятельных структурных единиц интерметаллических соединений типа  $A_nB_m$ . Такие квазимолекулярные соединения  $A_nB_m$ . (или атомные группировки  $A_iB_j$ ,  $A_iB$  или  $AB_j$ , кластеры  $A_i$  или  $B_j$ ), устойчивые при температурах измерений ПН, являются причиной резкого изменения ПН в области состава  $A_nB_m$ .
- Существующие в литературе фундаментальные уравнения изотермы ПН позволяют описать монотонные экспериментальные изотермы лишь качественно за исключением некоторых систем, которые близки к идеальным или регулярным растворам. Причинами являются сложность и недостаточно точные определения параметров поверхности  $x_i^{\omega}$ ,  $a_i^{\omega}$ ,  $f_i^{\omega}$ ,  $f_i$ ,  $\omega_i^{\omega}$ ,  $V_i^{\omega}$ , и др., которые входят в эти уравнения.
- Из известных уравнений изотерм ПН экспериментальные изотермы ПН более точно описывает двухпараметрическое уравнение изотермы ПН, предложенное в 2012 году.

Оно впервые позволило уточнить и найти важнейший параметр поверхности раствора  $F$  из данных эксперимента Другой параметр уравнения  $\beta$  также находится из данных эксперимента по изучению ПН бинарных расплавов.

4. Показано, что УИПН описывает экспериментальные изотермы ПН с монотонным изменением ПН с высокой точностью (ошибка около 1%), независимо от степени идеальности системы.
5. Из УИПН, при различных приближениях (как частные случаи), могут быть получены известные в литературе уравнения изотермы ПН Фолькмана для идеальных растворов и Прилежаева-Дефай для регулярных растворов. Уравнение изотермы ПН впервые позволило использовать известные точные уравнения В.К Семенченко для расчетов адсорбций и поверхностных концентраций компонентов бинарной системы  $A-B$  в приближении реальных растворов.
6. Анализ литературных экспериментальных изотерм ПН бинарных систем  $A-B$  показывает, что первая группа изотерм ПН (1.2.) включает четыре типа простейших изотерм ПН, различающихся по значениям:  $\beta$  и  $F$ : а)  $\beta = 0$  или  $F \approx 1$ ; б)  $F$  – мало и  $\beta < 0$ ; в)  $\beta < 0$ ,  $F \gg 1$ ; г)  $\beta > 0$  и  $F$  равно около 1 или  $0 < F \ll 1$ . Остальные изотермы ПН (вторая группа, см. п.2.1) являются различными комбинациями этих простейших изотерм ПН. Условие  $\beta \approx 1$  мН/м и  $F \approx 1$  определяет, что такой раствор по своим свойствам близок к идеальным и его свойства могут быть описаны соответствующими уравнениями.
7. Для аналитического описания сложных экспериментальных изотерм ПН с одним, с двумя или более устойчивыми химическими соединениями типа  $A_nB_m$  достаточно исходную бинарную систему  $A-B$  разбить на составляющие вторичные:  $A-A_nB_m$ ,  $A_nB_m-A_kB_l$ ,  $A_kB_l$  и т.д.  $A_jB_i-B$  и к каждой вторичной системе применить УИПН в области ее определения по предлагаемой методике.
8. На примерах расчетных изотерм ПН, адсорбций и поверхностных концентраций бинарных растворов  $Sb-Se$ ,  $Ag-Te$ ,  $Ni-Al$ ,  $Fe-Ge$ ,  $Pt-B$ ,  $Pb-Hg$ ,  $Al-La$ ,  $Al-Nd$ ,  $In-Bi$ ,  $Mn-Si$  впервые показана роль квазимолекулярных образований ( $A_nB_m$ ,  $A_iB_j$ ,  $A_iB$  или  $AB_j$ ,  $A_i$  и  $B_j$  ( $i, j=1,2,3$  и т.д.) в формировании изотерм ПН, адсорбций и поверхностных концентраций компонентов бинарных систем  $A-B$ . Показано, что устойчивые молекулы химического соединения типа  $A_nB_m$  и группировки атомов  $A_iB_j$ ,  $A_iB$  или  $AB_j$ , кластеры  $A_i$  и  $B_j$  могут играть роль самостоятельных структурных единиц расплава наравне с его основными компонентами  $A$  и  $B$ . Они могут играть роль поверхностно-активных или инактивных компонентов раствора. Например, в системах  $Sb-Se$ ,  $Ag-Te$ ,  $Ni-Al$ ,  $Fe-Ge$ ,  $Pt-B$ ,  $Pb-Hg$ ,  $Al-La$ ,  $Al-Nd$ ,  $In-Bi$ ,  $Mn-Si$  химические соединения  $A_nB_m$  являются ПА, а в системе  $Mn-Si$  химическое соединение  $Mn_5Si_3$  является ПИА веществом.

#### **В перспективе дальнейшей разработки темы:**

Таким образом, уравнение изотермы поверхностного натяжения может быть использовано для аналитического описания изотерм ПН бинарных систем с устойчивыми химическими соединениями типа  $A_nB_m$ , что имеет важное значение для разработки методики целенаправленной модификации поверхностей расплавов бинарных систем. Для описания изотерм ПН с учетом распада части молекул  $A_nB_m$ , по-видимому, расплавы до химического соединения (и после) должны быть рассмотрены как квазитрехкомпонентные, состоящие из компонентов  $A$ ,  $B$  и  $A_nB_m$ .

#### **Цитируемая литература:**

1. Попель, С.И. Поверхностное явления в расплавах / С.И. Попель. – М: изд-во «Металлургия», 1994. – 432 с.
2. Калажоков, З.Х. Расчет изотерм поверхностного натяжения расплавов многокомпонентных металлических систем / З.Х. Калажоков, К.В. Зихова, Заур Х. Калажоков, Х.Х. Калажоков, Т.М. Таова // Теплофизика высоких температур. – 2012. – Т. 50. № 3. – С. 469–472.

**Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах, в журналах, рекомендованных ВАК РФ:**

1. Калажоков, З.Х. Расчет изотерм поверхностного натяжения, адсорбции и поверхностных концентраций компонентов сплавов системы литий-натрий в твердом состоянии. / З.Х. Калажоков, Заур Х. Калажоков, Х.Х. Калажоков, Р.И. Хацукова, **Э.Х. Шериева** // Межвузовский сборник научных трудов: физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – Тверь: Тверской государственный университет (ТГТУ). – 2014. – Вып 6. – С. 133-137.
2. Калажоков, З.Х. Расчет изотерм поверхностного натяжения, адсорбции и поверхностных концентраций компонентов сплавов системы литий-натрий в твердом состоянии. / З.Х. Калажоков, Заур Х. Калажоков, Х.Х. Калажоков, Н.С. Реуцкая, З.В. Карданова, **Э.Х. Шериева** // Межвузовский сборник научных трудов: физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – Тверь: Тверской государственный университет (ТГТУ). – 2015. – Вып 7. – С. 257-262.
3. **Шериева, Э.Х.** К описанию экспериментальных изотерм поверхностного натяжения бинарных систем металлических сплавов. / **Э.Х. Шериева**, З.Х. Калажоков, Заур Х. Калажоков, Х.Х. Калажоков // Вестник АН Чеченской республики. №3 (32). 2016. - С.24-28. (из перечня **ВАК**).
4. **Шериева, Э.Х.** Адсорбция компонентов расплавов бинарных систем Ag-Te и Sb-Se. / **Э.Х. Шериева**, Н.С. Реуцкая, З.Х. Калажоков, Х.Х. Калажоков // Фундаментальные исследования. 2016. №12-1. С.107-111. (из перечня **ВАК**).
5. **Шериева, Э.Х.** К расчету адсорбции компонентов бинарных систем, в которых образуются устойчивые химические соединения типа  $A_nB_m$ . / **Э.Х. Шериева**, Н.С. Реуцкая, З.Х. Калажоков, Х.Х. Калажоков // Современные наукоемкие технологии. 2016. № 2-1. С.98-102. (из перечня **ВАК**).
6. **Шериева, Э.Х.** Расчет адсорбций компонентов бинарных металлических систем при образовании компонентов системы устойчивых химических соединений типа  $A_nB_m$ . / **Э.Х. Шериева**, З.Х. Калажоков, Заур Х. Калажоков, Х.Х. Калажоков, Х.Б. Хоконов // Известия РАН. Серия Физическая. 2017. Том 81. № 5. С.680-683. (из перечня **ВАК**, Scopus).
7. Калажоков, З.Х. Молекулы  $Mn_5Si_2$  и  $MnSi$  на поверхности расплавов бинарной системы  $Mn-Si$ . / З.Х. Калажоков, Х.Х. Калажоков, Б.С. Карамурзов, В.А. Квашин, **Э.Х. Шериева** // Прикладная физика, 2018, №1. С. 58-62. (**ВАК**, Scopus, Web of Science).
8. **Шериева, Э.Х.** Адсорбция молекул  $Pt_2B$  и  $Sb_2Se_3$  в расплавах бинарных систем: Pt-B и Sb-Se. / **Э.Х. Шериева** // Известия КБГУ. 2018. Т.8. №4. С. 5-9. (из перечня **ВАК**).
9. Калажоков, З.Х. Аналитическое описание экспериментальных изотерм поверхностного натяжения бинарных систем с широким минимумом. / З.Х. Калажоков, **Э.Х. Шериева**, З.В. Барагунова, Н.С. Реуцкая, Х.Х. Калажоков, Л.С. Мусова, Д.А. Жанимова, Т.М. Таова, Х.Л. Хоконов // Труды VII международного междисциплинарного симпозиума «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» «PSP&PT 7 – 2019», г. Нальчик-п. Приэльбрусье (22-26 октября 2019г.). // Известия КБГУ. 2019. Т.IX. №3. С. 24-29. (из перечня **ВАК**).
10. Калажоков, З.Х. К методике расчета параметров уравнения изотермы поверхностного натяжения бинарных сплавов. / З.Х. Калажоков, Заур Х. Калажоков, З.В. Карданова, Р.И. Хацукова, **Э.Х. Шериева**, Ж.М. Барагунова, Х.Х. Калажоков // Труды международного междисциплинарного симпозиума «Физика межфазных границ и фазовые переходы» (ФПЯ и ФП). Нальчик–Ростов-на-Дону–Туапсе, 17–21 сентября 2014 г. РКТС-14. Т.2. 2014. - С.160-164.

11. Калажоков, З.Х. Расчет поверхностных характеристик бинарных сплавов системы литий-натрий в твердом состоянии. / З.Х. Калажоков, Заур Х. Калажоков, Р.И. Хацукова, **Э.Х. Шериева**, Х.Х. Калажоков // Труды международного междисциплинарного симпозиума «Физика межфазных границ и фазовые переходы» (ФПЯ и ФП). Нальчик-Ростов-на-Дону-Туапсе, 17-21 сентября 2014. РКТС-14. Т.2. С.165-169.
12. Калажоков, З.Х. К методике расчета параметров уравнения изотермы поверхностного натяжения бинарных сплавов. / З.Х. Калажоков, Заур Х. Калажоков, З.В. Карданова, Р.И. Хацукова, **Э.Х. Шериева**, Ж.М. Барагунова, Х.Х. Калажоков // Материалы конференции XIV. Российская конференция. с международным участием по теплофизическим свойствам. (15-17 окт. 2014). ФГБОУ ВПО «КНИТУ» г. Казань, р. Татарстан «РКТС-14». Т.2. 2014. - С.136-140.
13. Калажоков, Х.Х. Уравнение изотермы работы выхода электрона бинарных металлических систем. / Х.Х. Калажоков, З.Х. Калажоков, Б.С. Карамурзов, Заур Х. Калажоков, К.В. Зихова, Р.И. Хацукова, **Э.Х. Шериева** // Труды 18-го международного симпозиума «Упорядочение в минералах и сплавах» (ОМА-18). Ростов-на-Дону-п. Южный, 10-21 сентября 2015г. «РКТС-15». Т.1. №18. С.297-301.
14. Калажоков, Х.Х. К расчету адсорбций компонентов бинарных сплавов металлических систем. / Х.Х. Калажоков, З.Х. Калажоков, Н.С. Реуцкая, Заур Х. Калажоков, Р.И. Хацукова, Ж.М. Барагунова, **Э.Х. Шериева** // Труды 18-го международного симпозиума «Упорядочение в минералах и сплавах» (ОМА-18). Ростов-на-Дону-п. Южный, 10-21 сентября 2015г. «РКТС-15». С. 316-319.
15. Калажоков, Х.Х. К расчету поверхностных концентраций компонентов бинарных сплавов металлических систем. / Х.Х. Калажоков, З.Х. Калажоков, Заур Х. Калажоков, Л.Б. Мисакова, Р.И. Хацукова, **Э.Х. Шериева** // Труды 18-го международного симпозиума «Упорядочение в минералах и сплавах» (ОМА-18). Ростов-на-Дону-п. Южный, 10-21 сентября 2015г. «РКТС-15». Т.1. №18. С. 320-322.
16. Калажоков, З.Х. Об одном уравнении изотермы поверхностного натяжения расплавов бинарных металлических систем. / З.Х. Калажоков, Заур Х. Калажоков, **Э.Х. Шериева**, К.В. Зихова, Ж.М. Барагунова, Х.Х. Калажоков, Х.Б. Хоконов // Монография. Под ред. Батаева Д.К.-С. (отв. ред.): Всероссийская научно-практическая конференция «Актуальные проблемы современного материаловедения». г. Грозный, КНИИ РАН. 2015. с. 108-115.
17. **Шериева, Э.Х.** Об одном способе расчета адсорбции компонентов расплавов бинарных металлических систем. / **Э.Х. Шериева**, З.Х. Калажоков, Заур Х. Калажоков, Х.Х. Калажоков, Х.Б. Хоконов // Труды международного междисциплинарного симпозиума «Физика межфазных границ и фазовые переходы» (ФПЯ и ФП). Нальчик-Туапсе-п. Южный, (16-21 сентября 2016). РКТС-14. В.6. Т.1. 2016. - С. 69-71.
18. Калажоков, З.Х. Расчет адсорбций компонентов бинарных металлических систем при образовании компонентов системы устойчивых химических соединений типа  $A_nB_m$ / З.Х. Калажоков, Заур Х. Калажоков, **Э.Х. Шериева**, Ж.М. Барагунова, Калажоков, Х.Х. // Труды международного междисциплинарного симпозиума «Физика межфазных границ и фазовые переходы» (ФПЯ и ФП). Нальчик-Туапсе-п. Южный, (16-21 сентября 2016). РКТС-14. Т.1. 2016. - С.72-76.
19. Калажоков, З.Х. Расчет изотерм адсорбции компонентов бинарных расплавов систем щелочных металлов. / З.Х. Калажоков, Заур Х. Калажоков, К.В. Зихова, Ж.М. Барагунова, Н.С. Реуцкая, **Э.Х. Шериева**, Х.Х. Калажоков // Сборник научных трудов АН Чеченской республики № 5, АО «ИПК Грозненский рабочий» - 2016. - С. 211-219.

20. Калажоков, З.Х. Аналитическое описание экспериментальных изотерм поверхностного натяжения бинарных систем с положительным отклонением от аддитивной прямой. / З.Х. Калажоков, Х.Х. Калажоков, Э.Х. Шериева // Труды международного междисциплинарного симпозиума «Физика межфазных границ и фазовые переходы» (ФПЯ и ФП). Нальчик-Туапсе-п. Южный, (16-21 сентября 2017). РКТС-17. В.6. Т.1. 2017. - С. 58-60.
21. Калажоков, З.Х. К определению константы обмена частицами поверхностного слоя бинарного расплава с его объемом. / З.Х. Калажоков, Х.Х. Калажоков, Т.М. Таова, Э.Х. Шериева // Труды международного междисциплинарного симпозиума «Физика межфазных границ и фазовые переходы» (ФПЯ и ФП). Нальчик-Туапсе-п. Южный, (16-21 сентября 2017). РКТС-17. В.6. Т.1. 2017. - С. 61-64.
22. Шериева, Э.Х. Адсорбция молекул  $Mn_5Si_2$  и  $MnSi$  на поверхности расплавов бинарной системы  $Mn-Si$ . / Э.Х. Шериева, Н.С. Реуцкая, З.Х. Калажоков, Х.Х. Калажоков // Труды международного междисциплинарного симпозиума «Физика межфазных границ и фазовые переходы» (ФПЯ и ФП). Нальчик-Туапсе-п. Южный, (16-21 сентября 2017). РКТС-17. В.6. Т.1. 2017. - С.65-67.
23. Шериева, Э.Х. Расчет адсорбции молекул  $Pt_2V$  и  $Fe_3Ge$  в расплавах бинарных систем  $Pt-V$  и  $Fe-Ge$ . / Э.Х. Шериева // Труды международного междисциплинарного симпозиума «Физика межфазных границ и фазовые переходы» (ФПЯ и ФП). г. Нальчик-г. Туапсе-п. Южный, (16-21 сентября 2017). РКТС-17. В.6. Т.1. 2017. - С.201-203.
24. Калажоков, З.Х. Аналитическое описание экспериментальных изотерм поверхностного натяжения бинарных систем с положительным отклонением от аддитивной прямой. / З.Х. Калажоков, Х.Х. Калажоков, Э.Х. Шериева / Электронный журнал «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы». <http://pti-nt.ru> 2018, №2, С.42.
25. Калажоков, З.Х. К определению константы обмена частицами поверхностного слоя бинарного расплава с его объемом. / З.Х. Калажоков, Х.Х. Калажоков, Т.М. Таова, Э.Х. Шериева / Электронный журнал «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы». <http://pti-nt.ru> 2018, №2, С.46.
26. Шериева, Э.Х. Адсорбция молекул  $Mn_5Si_2$  и  $MnSi$  на поверхности расплавов бинарной системы  $Mn-Si$ . / Э.Х. Шериева, Н.С. Реуцкая, З.Х. Калажоков, Х.Х. Калажоков Электронный журнал «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы». <http://pti-nt.ru> 2018, №2, С. 48.
27. Калажоков, З.Х. Влияние продуктов химических реакций компонентов расплава на его поверхностное натяжение. / З.Х. Калажоков, Х.Х. Калажоков, Э.Х. Шериева / Труды VIII международного междисциплинарного симпозиума «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» «PSP&PT 8 – 2018», г. Нальчик-г. Ростов-на-Дону-г. Грозный - п. Шепси (12-16 сентября 2018). 2018. В. 8. С. 61-63.
28. Калажоков, З.Х. К аналитическому описанию экспериментальных изотерм поверхностного натяжения бинарных металлических систем компоненты, которых образуют устойчивые химические соединения. / З.Х. Калажоков, Х.Х. Калажоков, Э.Х. Шериева // XV Российская научная конференция (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (РКТС-15) и научная школа молодых ученых. ОИВТ АН, МЭИ. 15-19 октября 2018г. Москва. 2018. Выпуск 8. Т.1. С. 74-75.
29. Калажоков, З.Х. Уравнение изотермы поверхностного натяжения бинарных металлических систем. / Калажоков З.Х., Калажоков Х.Х., Э.Х. Шериева // XV Российская научная конференция (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (РКТС-15) и научная школа молодых ученых. ОИВТ АН, МЭИ. 15-19 октября 2018г. Москва. 2018. Выпуск 8. Т.1. С. 120-121.