

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

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Калажоков Хамидби Хажисмелович

Нальчик – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1 ОБЗОР ИЗОТЕРМ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ БИНАРНЫХ СИСТЕМ	
1.1 Классификация экспериментальных изотерм поверхностного натяжения расплавов бинарных металлических систем.....	12
1.1.1 Примеры монотонного изменения поверхностного натяжения бинарных систем в зависимости от состава.....	16
1.1.2 Изотермы поверхностного натяжения бинарных систем с отрицательным отклонением от аддитивной прямой.....	19
1.1.3 Монотонное изменение поверхностного натяжения бинарных систем с положительным отклонением от аддитивной прямой.....	27
1.2 Изотермы поверхностного натяжения систем, в которых образуются устойчивые химические соединения типа A_nB_m при температурах измерений.....	28
1.2.1 Системы с резким изменением $(\partial\sigma/\partial x)_{p,T}$ в области состава химического соединения типа A_nB_m	29
1.2.2 Системы с плавным изменением $(\partial\sigma/\partial x)_{p,T}$ в области состава химического соединения типа A_nB_m	33
1.2.3 Системы с экстремумами (максимум, минимум) на изотермах поверхностного натяжения.....	35
1.2.4 Системы с устойчивыми химическими соединениями типа A_nB_m , но без особых точек на кривых $\sigma(x)$	37
1.2.5 Системы с образованием на изотермах поверхностного натяжения широкого экстремума.....	38
1.3 Теоретическое описание изотерм поверхностного натяжения бинарных и многокомпонентных систем.....	45

1.4 Анализ результатов расчетов изотерм поверхностного натяжения бинарных растворов, полученных по наиболее часто используемым термодинамическим уравнениям.....57

1.5 Выводы к главе 1.....64

ГЛАВА 2 ПОЛОЖЕНИЯ, ЛЕЖАЩИЕ В ОСНОВЕ АНАЛИТИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИЗОТЕРМ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ БИНАРНЫХ СИСТЕМ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ КОМПОНЕНТАМИ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА A_nB_m

2.1 Двухпараметрическое уравнение изотермы поверхностного натяжения бинарных систем.....66

2.2 Доказательство правомочности уравнения изотермы для бинарных систем с монотонным изменением поверхностного натяжения для щелочных металлов.....67

2.3 Анализ методов определения параметров β и F уравнения изотермы поверхностного натяжения.....74

2.4 Аналитическое описание экспериментальных изотерм поверхностного натяжения бинарных систем с положительным отклонением от аддитивной прямой.....78

2.5 Представление сложных экспериментальных изотерм поверхностного натяжения бинарных систем в виде комбинации простых систем.....81

2.6 Выводы к главе 2.....86

ГЛАВА 3 АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИЗОТЕРМ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ БИНАРНЫХ СИСТЕМ С УСТОЙЧИВЫМИ ХИМИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ТИПА A_nB_m

3.1 Аналитическое описание экспериментальных изотерм поверхностного натяжения бинарных систем с одним химическим соединением типа A_nB_m ...88

3.2 Примеры описания изотерм бинарных систем с одним химическим соединением типа A_nB_m89

3.3	Аналитическое описание изотерм поверхностного натяжения с двумя и более химическими соединениями типа A_nB_m и A_kB_l	95
3.4	Примеры аналитического описания изотерм поверхностного натяжения бинарных систем с двумя химическими соединениями типа A_nB_m и A_kB_l	96
3.5	Аналитическое описание экспериментальных изотерм поверхностного натяжения бинарных систем с широким минимумом.....	99
3.6	Выводы к главе 3.....	104

ГЛАВА 4 АДСОРБЦИЯ МОЛЕКУЛ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА A_nB_m НА ПОВЕРХНОСТИ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ

4.1	Методики расчетов адсорбции компонентов бинарных расплавов.....	105
4.2	Примеры расчетов адсорбции компонентов бинарных расплавов.....	109
4.3	Методики расчетов поверхностных концентраций компонентов бинарных расплавов.....	123
4.4	Примеры расчетов поверхностных концентраций компонентов бинарных растворов.....	124
4.5	Выводы к главе 4.....	131
	Заключение.....	132
	Список сокращений и условных обозначений.....	135
	Список литературы.....	136
	Приложение.....	156
	Акт внедрения.....	167

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Одним из методов определения поверхностных характеристик бинарных и многокомпонентных расплавов металлических систем является экспериментальное построение изотермы поверхностного натяжения (ПН) и расчет на основе термодинамики Гиббса [1–4] 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 [3]. 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; 3; 5; 6]. С целью улучшения методики обработки экспериментальных изотерм поверхностного натяжения предложено десятки теоретических, полуэмпирических и эмпирических уравнений изотерм ПН [1–3]. Попытки аналитического описания сложных изотерм ПН бинарных систем с особенностями на кривых изотермах ПН (с переломами, точками перегиба, экстремумами и т. д.) [1] не всегда увенчались

успехом. Изучение литературы по аналитическому описанию изотерм ПН бинарных систем показывает [6–11], 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 встречаются попытки теоретического описания поведений КМО в расплавах [3; 6–11], однако полученные результаты совпадают с экспериментом лишь качественно.

Цель и задачи исследования. Показать справедливость уравнения изотермы поверхностного натяжения [12] для всех видов 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 [12] для бинарных систем $A-B$, в которых ПН меняется монотонно в зависимости от состава.
3. Усовершенствовать методику определения параметров β 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. [13], Попеля С.И. [3], Еременко В.Н. [14] и Ватолина Н.А. [15] 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 [12] нелинейное УИПН впервые представлено в линейном виде.
4. Доказано справедливость УИПН для всех видов монотонных изотерм ПН бинарных систем $A-B$ (см. п. 2.1 настоящего раздела).
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 β и F УИПН.
7. Из УИПН, как частные случаи, можно получить при различных приближениях уравнение Фолькмана [3; 16] для идеальных растворов и уравнение Прилежаева-Дефай [3; 16] 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 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 β 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 [12], 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 β и F , чем известные методики.
2. УИПН, предложенное в [12], 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 [3] для идеальных растворов и уравнение Прилежаева-Дефай [16] 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 бинарной системы $A-B$, 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 [12] УИПН.
5. Существуют четыре типа простейших изотерм ПН, которые описываются УИПН [12]. Более сложные изотермы (см. п. 2.2 научной новизны) можно представить в виде комбинаций этих простых изотерм ПН.
6. Вторичные системы рассматриваемой сложной 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;
- Всероссийской научно-практической конференции «Актуальные проблемы современного материаловедения». г. Грозный, КНИИ РАН 2015;
- 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 – п. Южный, 2016;
- 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. 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 Российской научной конференции (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 они нашли поддержку и одобрение.

Личный вклад автора. Постановка темы диссертации, цель и задачи и вытекающие из нее сформулированы научным руководителем Х.Х. Калажоковым. 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.

ГЛАВА 1 ОБЗОР ИЗОТЕРМ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ БИНАРНЫХ СИСТЕМ

1.1 Классификация экспериментальных изотерм поверхностного натяжения расплавов бинарных металлических систем

К настоящему времени измерено поверхностное натяжение большого числа (около 160) бинарных металлических систем [1; 3–6]. Согласно работе [17] прослеживается тесная связь между изотермой ПН и диаграммой состояния бинарной системы. Характер связи между изотермой ПН и диаграммой состояния бинарных систем является сложной и неоднозначной. Были попытки классифицировать изотермы ПН на основе связи поверхностного натяжения с диаграммой состояния. Так, например, классификация изотерм ПН бинарных систем Н.А. Трифионов [13] проводил по виду особенностей на изотермах ПН. Наличие изломов на изотермах поверхностного натяжения он связывал с образованием химических соединений типа A_nB_m ($n, m=1, 2, 3...$). Он отмечал, что при наблюдениях частичной диссоциации молекул A_nB_m , при температурах измерений поверхностного натяжения, изломы на кривых ПН $\sigma(x)$ сглаживаются, переходя в экстремумы или в точку перегиба.

С.И. Попель [18], анализируя изотермы поверхностного натяжения бинарных систем, делит их на три основные группы:

1. Изотермы $\sigma(x)$ с плавным изменением ПН. Компоненты таких систем A - B не образуют прочных химических соединений типа A_nB_m и диссоциируют при температурах измерений ПН.
2. Изотермы поверхностного натяжения, характеризующиеся значительным изменением ПН в небольшом интервале составов.
3. Системы с экстремальными точками (максимум, минимум и перегиб).

В последних двух группах наблюдаются образование устойчивых химических соединений типа A_nB_m , сохраняющихся при температурах измерений ПН [14].

Классификацией изотерм ПН занимались В.Н. Еременко и П.И. Василиу [14, 19]. Основой их классификации было сравнение экспериментальных изотерм ПН $\sigma_s(x)$ с идеальной $\sigma_p(x)$, рассчитываемой по уравнению А.А. Жуховицкого [20]. Согласно этой классификации, двухкомпонентные расплавы делятся на три группы:

1. Если $\sigma_s(x) \approx \sigma_p(x)$, то изотерма ПН рассматриваемой системы относится к первой группе, и теплоты смешения $U_{см} = 0$.
2. Если $\sigma_s(x) < \sigma_p(x)$, то изотермы ПН, для которых характерны положительные теплоты смешения относили ко второй группе.
3. Если $\sigma_s(x) > \sigma_p(x)$, то изотермы ПН для которых характерны отрицательные теплоты смешения ($U_{см} < 0$) относили к третьей группе.

Следует отметить, что в классификацию изотерм ПН существенный вклад внесли Н.А. Ватолин и его сотрудники [15]. Для классификации изотерм ПН они рассматривают изменение еще одного параметра системы – молярного объема $V_m(x)$. По виду концентрационной зависимости поверхностного натяжения $\sigma(x)$ и молярных объемов $V_m(x)$, изученные бинарные системы $A-B$ разбиты на три группы [14]:

1. Неограниченная растворимость компонентов $A-B$ друг в друге, наличие эвтектики или перитектики: $Pd-Ni$, $Pd-Cu$, $Pd-Co$, $Pd-Fe$, $Pd-Cr$, $Pd-V$, $Ag-Cu$, $Ag-Ge$, $Ag-Bi$, $Ag-Si$, $Ag-Pb$, $Ag-Zn$, $Ag-Cd$, $Ag-In$, $Ag-Sn$, $Ag-Sb$.
2. Системы с малоустойчивыми химическими соединениями: $Pd-Zn$, $Pd-Pb$, $Pd-Mn$, $Pd-Ce$, $Pd-Bi$, $Pd-In$, $Ag-Al$, $Ag-Sr$, $Cu-Ge$.
3. Системы, в которых наблюдаются образование прочных квазимолекулярных группировок: $Pd-Si$, $Pd-Al$, $Pd-Sb$, $Ag-Ga$, $Ag-La$, $Ag-Pr$, $Ag-Mg$.

Н.А. Ватолиным и его сотрудниками установлено, что изотермы $\sigma(x)$ бинарных систем первой группы передаются кривыми, отклоняющимися незначительно в положительную, либо в отрицательную сторону от идеальной изотермы $\sigma(x)$ А.А. Жуховицкого [20]. Для таких систем характерны незначительные отклонения изотерм молярных объемов $V_m(x)$ от идеальности в положительную сторону и отрицательные отклонения экспериментальных $\sigma_s(x)$ от расчетных $\sigma_p(x)$ по [20]. Наличие в системах первой группы устойчивых химических соединений, распадающихся до линии ликвидус, приводит к небольшим положительным отклонениям экспериментальных изотерм ПН от идеальных $\sigma_p(x)$ [20].

Для бинарных систем второй группы характерны положительные отклонения экспериментальных изотерм ($\sigma_s(x)$) от расчетных, идеальных $\sigma_p(x)$, по А.А. Жуховицкому [20]. На изотермах поверхностного натяжения $\sigma(x)$ более отчетливо проявляются особенности, связанные с устойчивыми химическими соединениями типа A_nB_m при уменьшении перегрева выше линии ликвидуса на диаграмме, что свидетельствует об уменьшении степени диссоциации данных химических соединений [21].

Системы третьей группы характеризуются наличием максимумов на изотермах ПН и значительными положительными отклонениями экспериментальных $\sigma_s(x)$ от расчетной $\sigma_p(x)$ [20]. Например, на изотерме $\sigma_s(x)$ бинарные системы $Ag-La$ наблюдается наличие двух химических соединений Ag_2La и $AgLa$ (рисунок 1.1) [21].

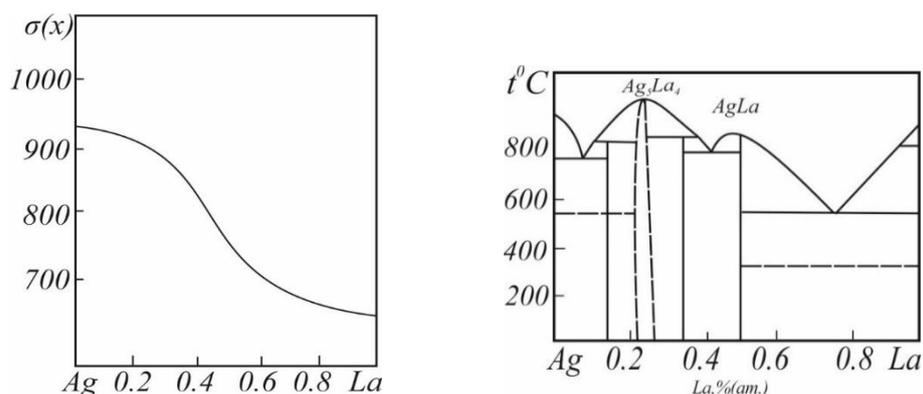


Рисунок 1.1 – Изотерма ПН и диаграмма состояния бинарной системы $Ag-La$ при $T=1253$ К

В конце 80-х годов было установлено, что вид изотермы поверхностного натяжения бинарной системы полностью определяется характером взаимодействия составляющих систему частиц [21]. С указанного выше времени количество экспериментально построенных изотерм ПН бинарных систем примерно вдвое увеличилось, где большинство из них приведено в [1; 3–6]. Учет результатов этих работ позволил нам провести следующую группировку экспериментальных изотерм ПН:

Первая группа: изотермы поверхностного натяжения с монотонным изменением ПН в зависимости от состава (см. разделы 1.1.1 – 1.1.3). В эту группу можно включить все изотермы ПН систем, в которых производная $(\partial\sigma/\partial x)_{p,T}$ меняется монотонно, независимо от величины и знака отклонения $\sigma_s(x)$ от расчетной $\sigma_p(x)$, полученной по [20]. К ним относятся, например, простейшие изотермы типа *a*), *б*), *в*) и *г*) (рисунок 1.2).

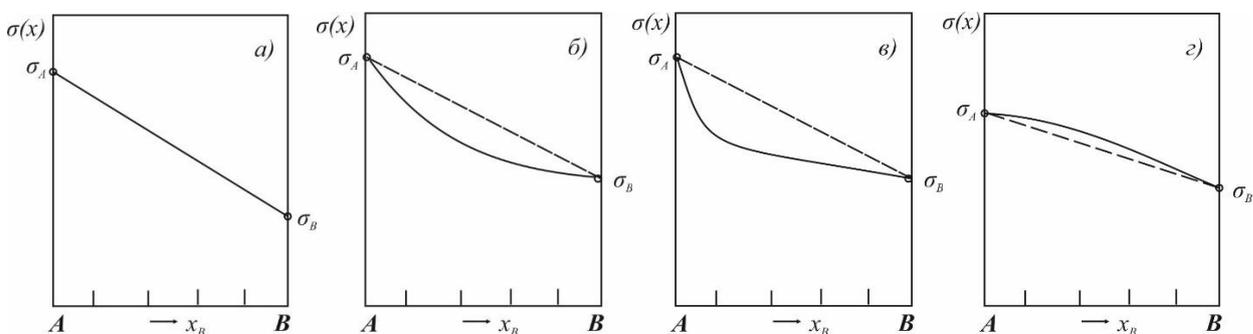


Рисунок 1.2 – Изотермы ПН бинарных систем с монотонным изменением ПН в зависимости от состава (*a*), *б*), *в*), *г*)

Заметно, что все эти изотермы ПН можно рассмотреть относительно аддитивной прямой (*a*).

Вторая группа: изотермы ПН со значительным (может быть и скачком) изменением производной $(\partial\sigma/\partial x)_{p,T}$ вплоть до изменения знака в узкой области составов. К таким изотермам можно отнести системы, в которых образуются устойчивые химические соединения типа A_nB_m . В качестве примера в разделе 1.2 приведем наиболее яркие изотермы ПН.

1.1.1 Примеры монотонного изменения поверхностного натяжения бинарных систем в зависимости от состава

Изотермы с изменением поверхностного натяжения по аддитивному закону. Изотерм с изменением ПН по аддитивному закону не так много. К ним относятся небольшое количество изотерм ПН: *K-Rb*, *Pd-Ag*, *Co-Fe*, *Fe-Ni* [3], также можно отнести систему *Pb-Bi* [22]. Некоторые из них вместе с диаграммами плавкости представлены ниже на рисунках 1.1.1 – 1.1.4.

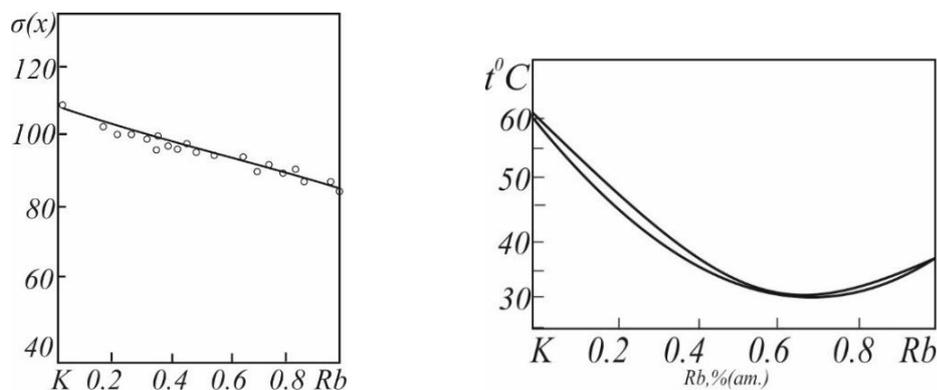


Рисунок 1.1.1 – Изотерма ПН бинарной системы *K-Rb* [23; 24] и ее диаграмма при $T=400$ К по [25]

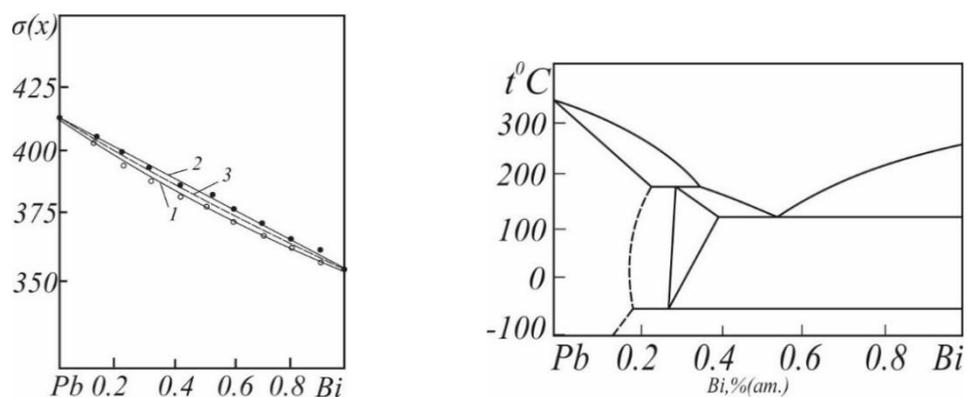


Рисунок 1.1.2 – Изотерма ПН бинарной системы *Pb-Bi*: 1, 2, (°, •) – расчеты по [22]; 3 – аддитивная прямая и ее диаграмма плавкости по [26] при $T=773$ К

В этой системе изотерму ПН можно считать практически линейной аддитивной прямой.

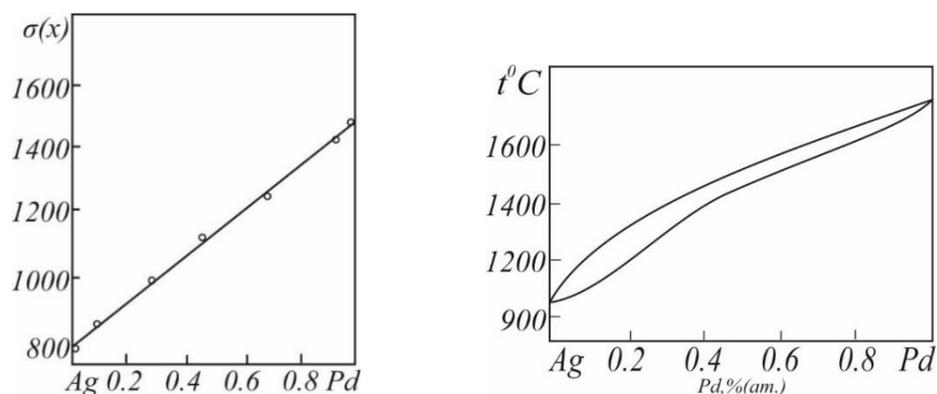


Рисунок 1.1.3 – Изотерма ПН бинарной системы *Ag-Pd* при $T=1873$ К по [27] и ее диаграмма плавкости по [26]

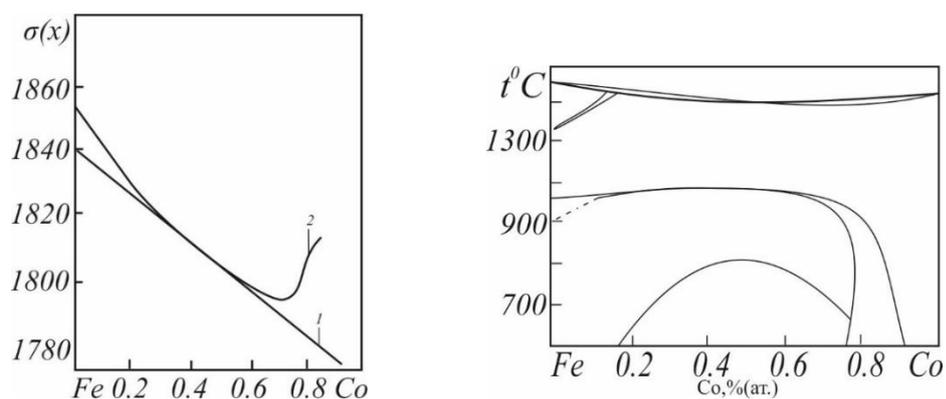


Рисунок 1.1.4 – Изотерма ПН бинарной системы *Co-Fe* при $T=1800$ К: 1 – данные работы [28]; 2 – по данным [29] и ее диаграмма плавкости по [30]

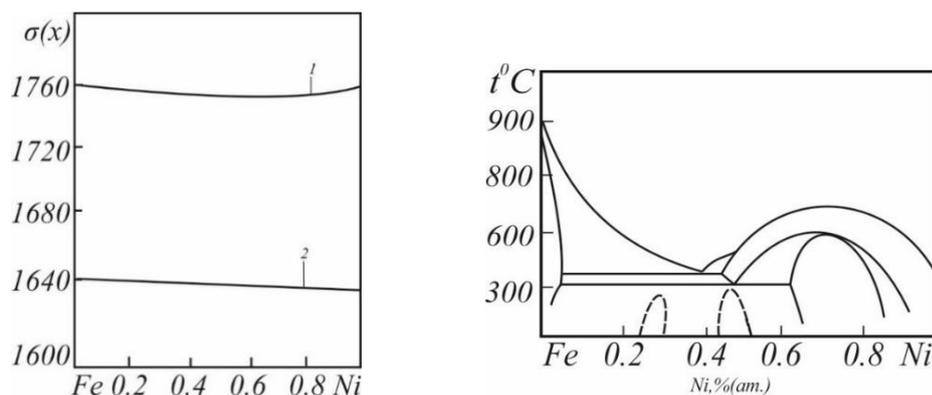


Рисунок 1.1.5 – Изотермы ПН бинарной расплавов системы $Fe-Ni$ [31]:

1 – при $T=1823$ К; 2 – при $T=2123$ К и ее диаграмма плавкости по [30]

Интересно, что при более высокой температуре (см. кривая 1, рисунок 1.1.5) изотерма ПН системы $Fe-Ni$ выпрямляется, что связано, по-видимому, с распадом группировок атомов, имеющих место в расплаве при относительно низких температурах (кривая 2, рисунок 1.1.5) при $T=2123$ К по сравнению с изотермой ПН при $T=1823$ К (кривая 1).

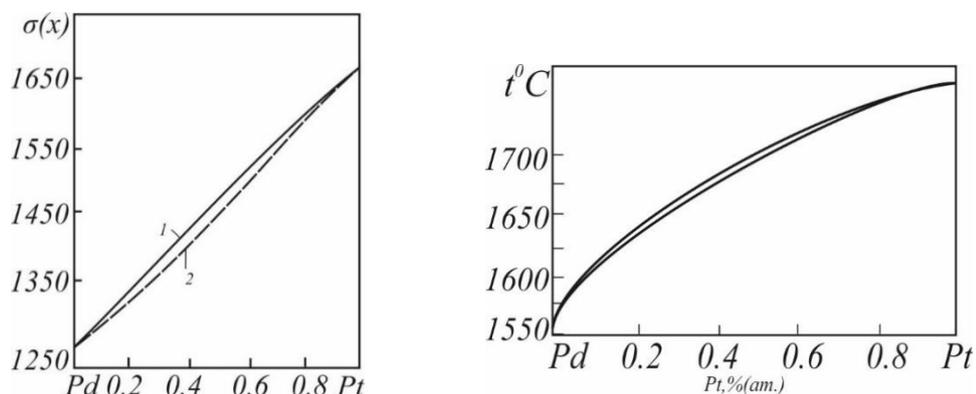


Рисунок 1.1.6 – Изотерма ПН бинарной системы $Pt-Pd$ при $T=2073$ К по [32]:

1 – данные опыта, 2 – расчет по [20] и ее диаграмма плавкости по [25]

Из рисунка 1.1.6 видно, что изотерма системы $Pt-Pd$ мало отличается от аддитивной прямой. Изотермы ПН, близкие к аддитивным изотермам, образуют компоненты слабо взаимодействующие между собой и, имеющие близкие по величине ионные радиусы.

Следующие две бинарные системы $Ti-Cu$ и $Zr-Cu$ (рисунок 1.1.7 и 1.1.8) интересны тем, что в них основные компоненты при относительно низких температурах образуют ряд химических соединений, распадающихся до линии ликвидус. В этих же системах образуются также много неустойчивых

химических соединений: $TiCu$, Ti_2Cu , Cu_5Zr_{14} , $Cu_{10}Zr_3$, $CuZr_2$ [30]. Тем не менее изотермы ПН этих систем близки к аддитивной прямой (рисунок 1.1.7 и 1.1.8), что, по-видимому, связано с образованием в этих системах большого количества химических соединений, которые по своим свойствам очень близки друг другу, что приводят к линейной изотерме ПН.

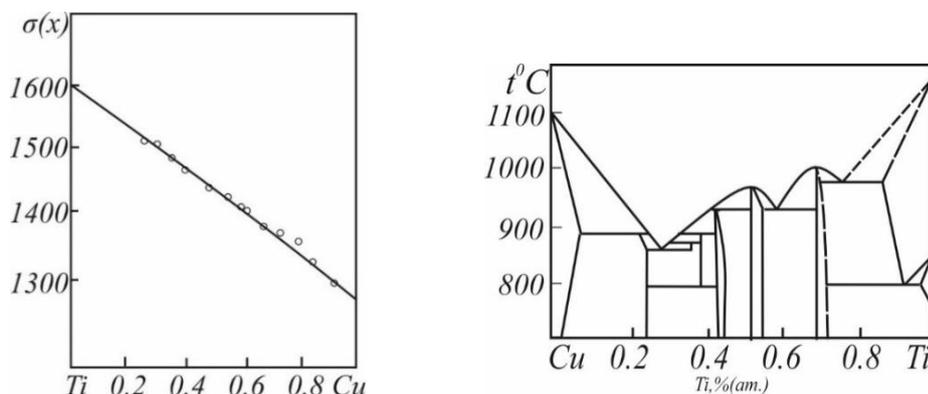


Рисунок 1.1.7 – Изотерма ПН бинарной системы $Ti-Cu$ при $T=1473$ К [33] и ее диаграмма плавкости по [30]

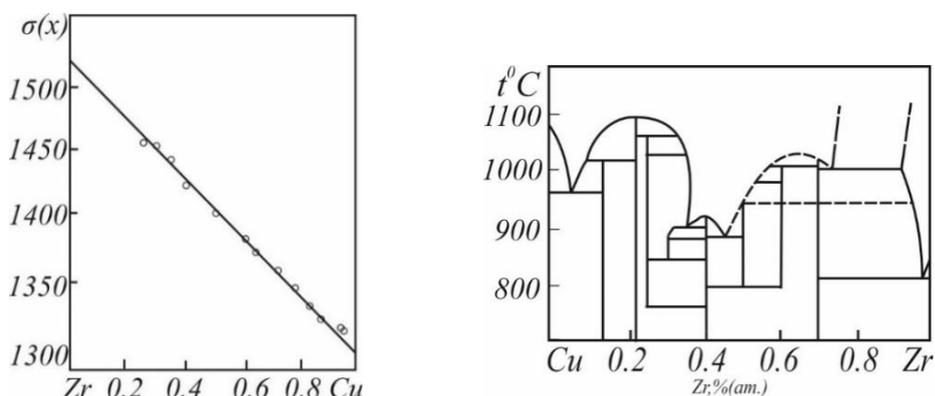


Рисунок 1.1.8 – Изотерма ПН бинарной системы $Zr-Cu$ при $T=1473$ К [33] и ее диаграмма плавкости по [30]

Общим для рассмотренных бинарных систем является то, что в них величина $(\partial\sigma/\partial x)_{P,T}$ является практически постоянной во всей области составов.

1.1.2 Изотермы поверхностного натяжения бинарных систем с отрицательным отклонением от аддитивной прямой

а) **Изотермы ПН бинарных систем щелочных металлов.** Значительное количество бинарных систем обнаруживают нелинейное монотонное

изменение ПН с отрицательным отклонением ПН от аддитивной прямой. К ним относятся системы щелочных металлов: $Na-K$, $Na-Cs$, $Na-Rb$, $K-Cs$, $Rb-Cs$, за исключением системы $K-Rb$ имеющий линейную зависимость $\sigma(x)$ (рисунок 1.1.1).

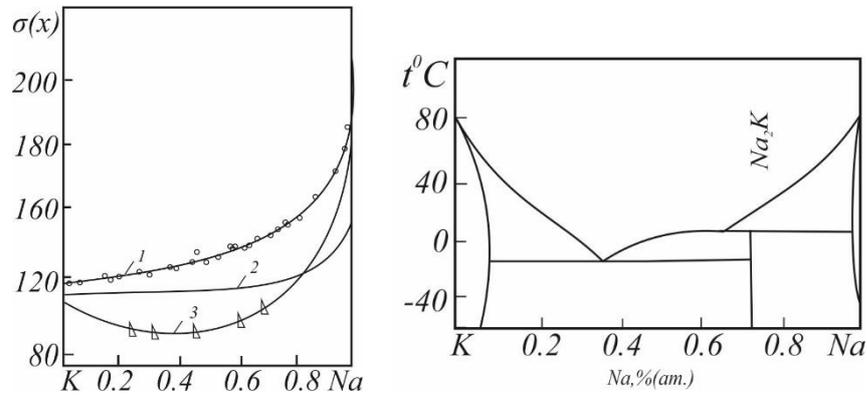


Рисунок 1.1.9 – Изотерма ПН бинарной системы $K-Na$ при $T=375$ К:

- 1 – (◦, •) данные работ [34–36]; 2 – расчет Шебзухова А.А. [37; 38];
3 – эксперимент [39–41]. Диаграмма плавкости системы $K-Na$ [25]

Из систем щелочных металлов одной из первых была изучена система $K-Na$ [23; 34–36]. Изотермы ПН и диаграмма плавкости системы $K-Na$ представлены на рисунке 1.1.9.

Из сравнения кривых 1, 2 и 3 видим, что разница между данными разных работ [35; 36] и [37; 38] значительные, что связано с недостаточной чистотой использованных в [23] чистых металлов. В [23] было показано, что наблюдаемый минимум на кривой 3, рисунка 1.1.9 является также следствием недостаточной чистоты использованных чистых металлов. Результаты расчетов [37; 38] ближе к данным [34–36], но совпадают с экспериментом [34–36] лишь качественно.

В следующих системах щелочных металлов изменение ПН при добавлении ПА веществ происходит очень быстро (рисунок 1.1.10 – 1.1.15) за исключением системы $K-Rb$ и $Rb-Cs$ (рисунок 1.1.14 – 1.1.15).

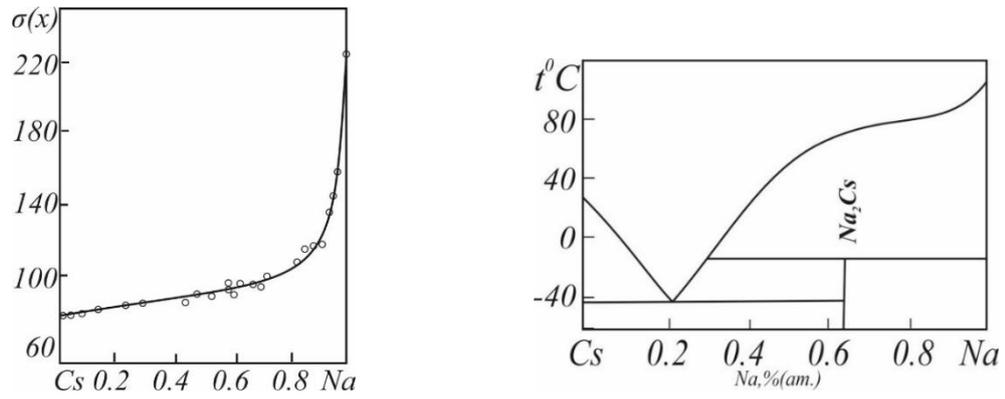


Рисунок 1.1.10 – Изотерма ПН бинарной системы $Na-Cs$ при $T=373$ К по [34–36] и ее диаграмма плавкости по [25]

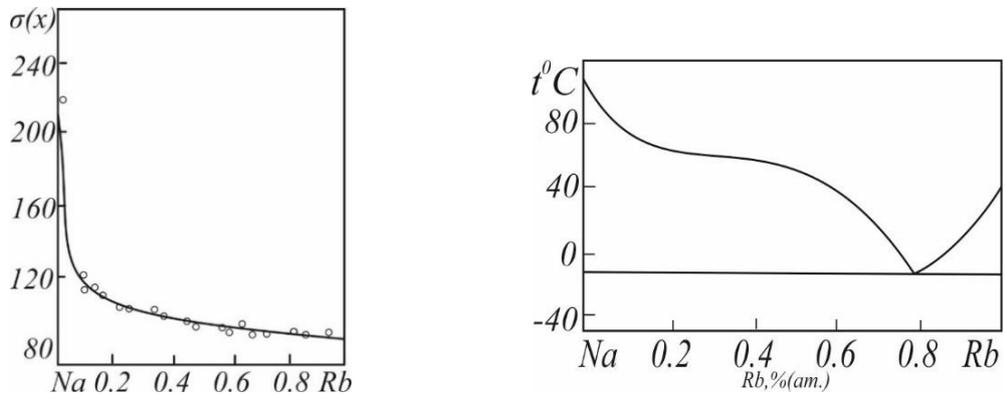


Рисунок 1.1.11 – Изотерма ПН бинарной системы $Na-Rb$ при $T=373$ К по [34–36] и ее диаграмма плавкости по [25]

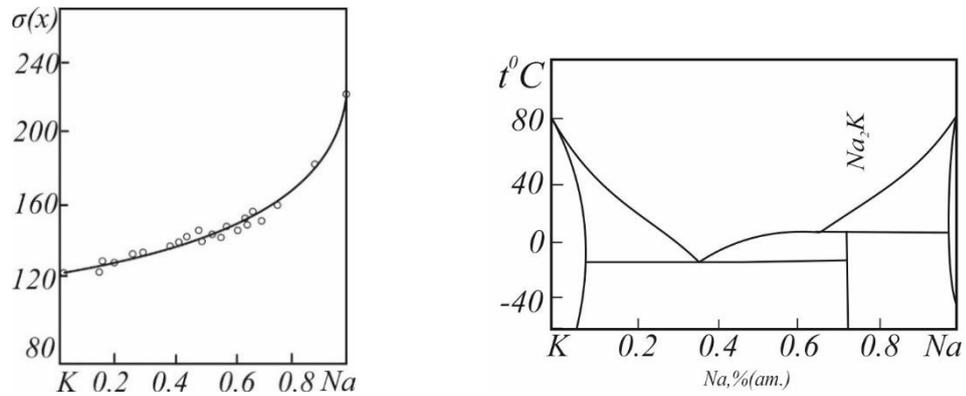


Рисунок 1.1.12 – Изотерма ПН бинарной системы $Na-K$ при $T=373$ К по [23; 35; 36] и ее диаграмма плавкости по [25]

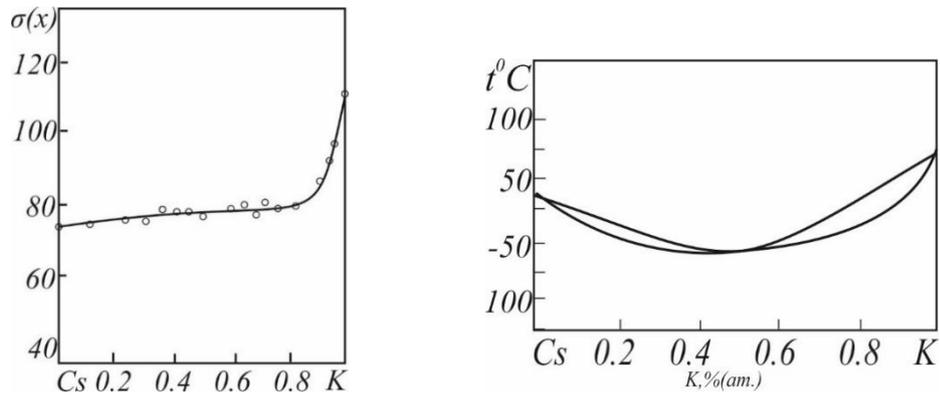


Рисунок 1.1.13 – Изотерма ПН бинарной системы K - Cs при $T=373$ К по [35; 36] и ее диаграмма плавкости по [30]

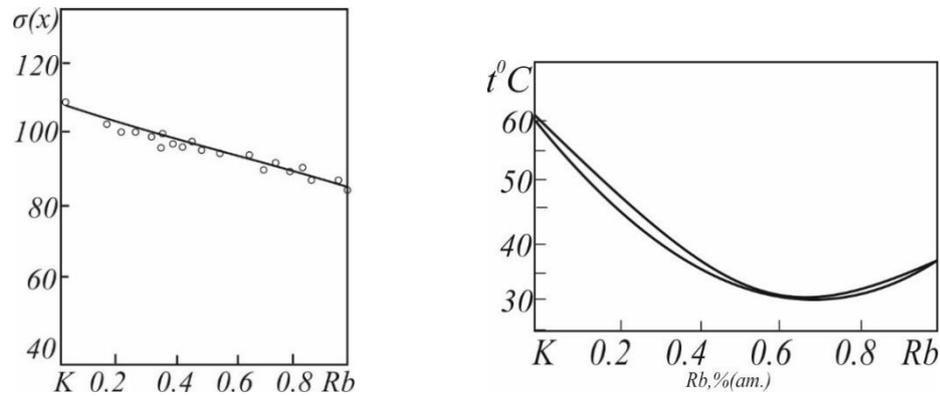


Рисунок 1.1.14 – Изотерма ПН бинарной системы K - Rb при $T=373$ К по [23; 24] и ее диаграмма плавкости по [25]

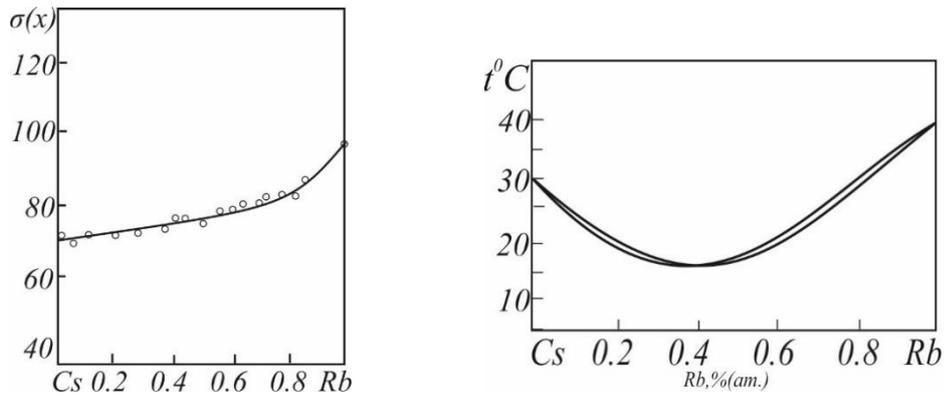


Рисунок 1.1.15 – Изотерма ПН бинарной системы Cs - Rb при $T=373$ К по [23; 24] и ее диаграмма плавкости по [30]

Рисунок 1.1.9 – 1.1.15 – изотермы поверхностного натяжения сплавов систем Na - K , K - Rb , Na - Cs , Na - Rb , K - Cs , Rb - Cs ($^{\circ}$ – эксперимент, по данным [23; 24; 34] при $T = 373$ К).

Анализ полученных изотерм с учетом диаграмм состояний систем щелочных металлов показывает, что некоторые особенности диаграмм

состояний не находят отражения на изотермах ПН. А именно, на изотермах ПН не обнаруживаются особенности, связанные с характером растворения компонентов друг в друге в твердом состоянии (например, рисунок 1.1.9 и 1.1.12), с образованием неустойчивых при температурах измерений ПН химических соединений типа A_nB_m (например, рисунок 1.1.10 и 1.1.12).

Здесь заметим, что для всех систем щелочных металлов, за исключением системы $K-Rb$, величина $(\partial\sigma/\partial x)_{p,T} \neq const$ и меняется в начале добавки ПА веществ достаточно быстро, а затем постепенно уменьшается по абсолютной величине. Характер изменения $\sigma(x)$ не зависит от растворимости компонентов друг в друге в твердом состоянии.

Общим для всех систем является хорошая растворимость компонентов друг в друге в жидком состоянии и монотонное изменение ПН с составом. Для бинарной системы $K-Rb$ по-видимому, имеет место аддитивное изменение ПН в пределах ошибки эксперимента.

б) Другие бинарные системы с отрицательным отклонением от аддитивной прямой. Монотонное изменение ПН с отрицательным отклонением наблюдается и в других бинарных системах. Разделим системы данной группы на две подгруппы: системы с небольшим прогибом изотермы ПН к оси концентрации (рисунок 1.1.16) и системы со значительным прогибом изотермы ПН к оси концентрации (рисунок 1.1.17 – 1.1.23).

К первой подгруппе относятся 10 систем: $Au-Ag$, $Ni-Cu$, $Ni-Pd$, $Co-Pd$, $Rh-Pt$, $Ni-Au$, $Mg-Fe$, $Pd-Fe$, $Si-Ge$, $Fe-Ni$. Изотермы $\sigma(x)$ некоторых систем представлены на рисунок 1.1.16 – 1.1.18. Эти системы характерны тем, что в них изотермы ПН обнаруживают незначительный прогиб к оси концентрации и компоненты образуют непрерывные твердые растворы во всем концентрационном интервале. А в жидком состоянии растворяются друг в друге неограниченно.

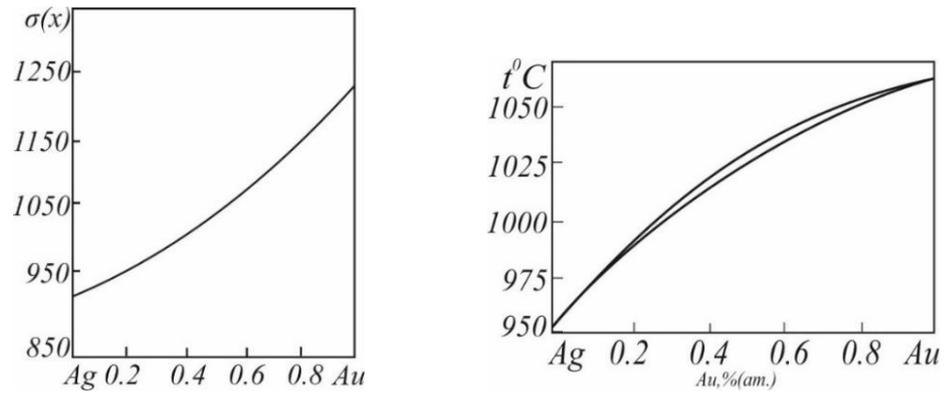


Рисунок 1.1.16 – Изотерма ПН бинарной системы *Au-Ag* при $T=2073$ К по [42] и ее диаграмма плавкости по [26]

Вторая подгруппа изотерм (рисунок 1.1.17 – 1.1.23) обнаруживает значительный прогиб изотерм ПН к оси концентраций: *Co-Pd*, *Ni-Au* и др.

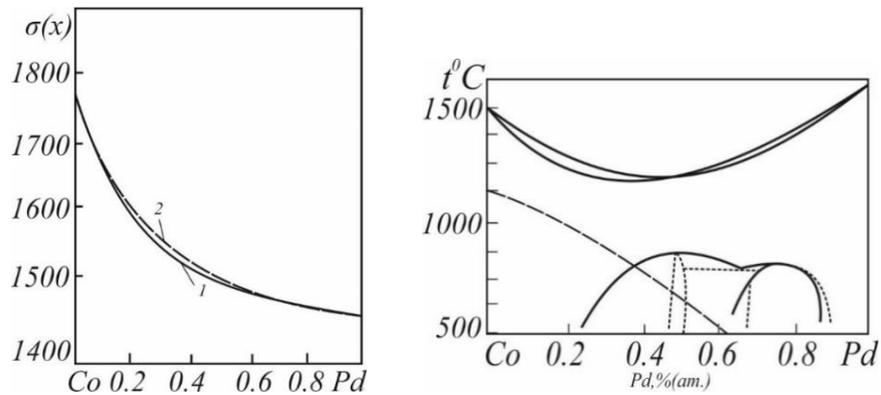


Рисунок 1.1.17 – Изотерма ПН бинарной системы *Co-Pd* при $T=2073$ К по [43]: 1 – эксперимент; 2 – расчет по [20] и ее диаграмма плавкости [30]

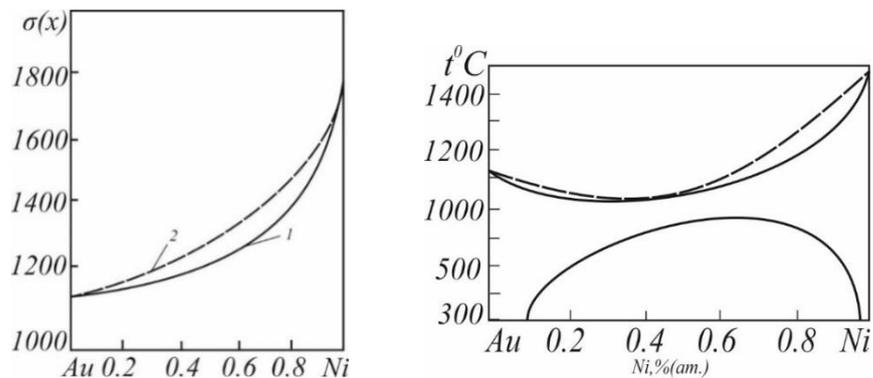


Рисунок 1.1.18 – Изотерма ПН бинарной системы *Ni-Au* при $T=2073$ К по [44]: 1 – эксперимент; 2 – расчет по [20] и ее диаграмма плавкости по [26]

Перечисленные системы также характерны тем, что компоненты образуют в твердом состоянии непрерывные твердые растворы, а в жидком состоянии растворяются друг в друге неограниченно.

Далее представляет интерес рассмотреть влияние ограниченности растворения компонентов друг в друге в твердом состоянии на вид изотермы ПН. В случае, когда компоненты образуют ограниченные твердые растворы с обеих сторон или с одной стороны бинарной системы, но в жидком состоянии растворяются неограниченно, характер хода изотермы ПН такой же, что и выше, т.е. ПН меняется монотонно без особых точек и экстремумов во всем концентрационном интервале (рисунок 1.1.18 – 1.1.21): *Sn-Bi*, *Sn-Pb*, *Cd-Pb*, *Cd-In*, *Co-Cu*, *Cu-Si*, *Pb-Bi*, *In-Mg*, *Zn-Cd*, *Al-Cd*, *Fe-Ga*, *In-Ge*, *Ge-Sn*, *Cu-In*, *Cu-Sn*, *Cu-Ga*, *Cu-Ge*, *Cr-Ge*, *Pd-Cr*, *Co-Ca*, *Mn-Ce*, *Zn-Bi*, *Co-In*, *Co-Pb*, *Au-Ge*, *Co-Au*, *Fe-Au*, *Al-Mg*, *Ag-Sb*, *Ag-Sn*, *Ag-Cu*, *Ag-In*, *Ag-Bi*, *Ag-Ge*, *Ag-Ga*, *Ag-Bi*, *Ge-Sn*, *Fe-Cu*, *Ge-Bi*, *Ge-Pb*, *Au-Si*, *Ge-Tl*, *Hg-Cr*.

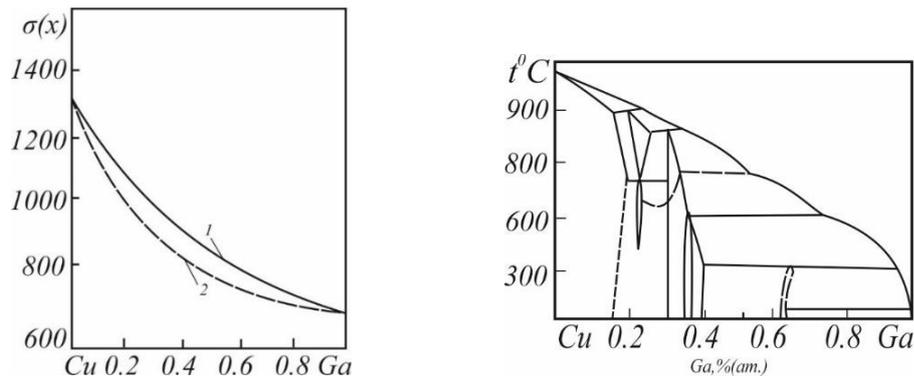


Рисунок 1.1.19 – Изотерма ПН бинарной системы *Cu-Ga* при $T=2073$ К [45]:

1 – эксперимент; 2 – расчет [20] и ее диаграмма плавкости по [30]

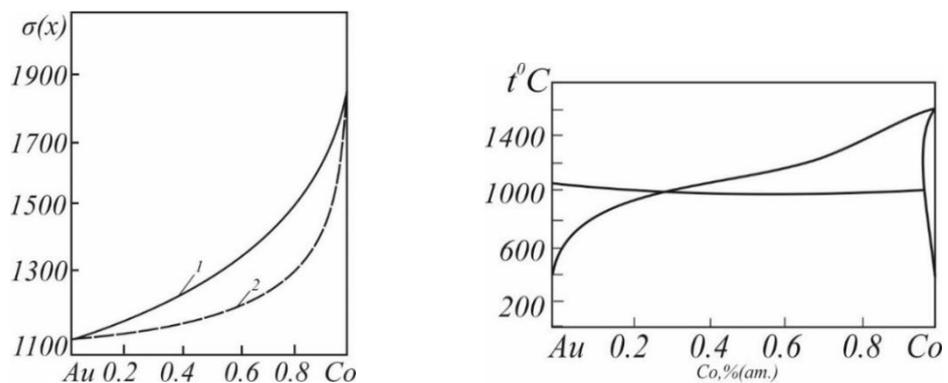


Рисунок 1.1.20 – Изотерма ПН бинарной системы *Co-Au* при $T=2073$ К

[5]: 1 – эксперимент; 2 – расчет [20] и ее диаграмма плавкости [26]

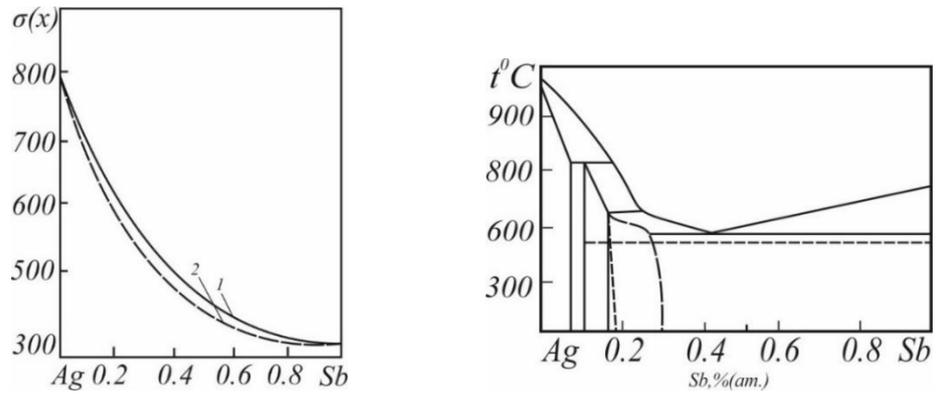


Рисунок 1.1.21 – Изотерма ПН бинарной системы *Ag-Sb* при $T=2073$ К [44]:

1 – эксперимент; 2 – расчет по [20] и ее диаграмма плавкости [26]

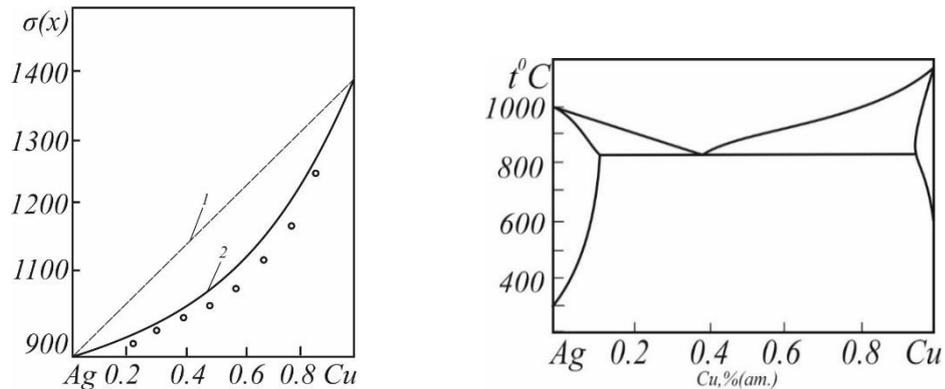


Рисунок 1.1.22 – Изотерма ПН бинарной системы *Ag-Cu* при $T=2073$ К [46]:

(\circ) – эксперимент; 2 – расчет по [20] и ее диаграмма плавкости [26]

Ряд систем *Ag-Pb*, *Ge-Tl*, *Au-Si*, *Ge-Pb*, *Ge-Bi* и *Hg-Cr*, компоненты которых не смешиваются в твердом состоянии, но смешиваются неограниченно в жидком состоянии имеют также гладкую монотонно спадающую изотерму ПН, аналогичную предыдущим (рисунок 1.1.23).

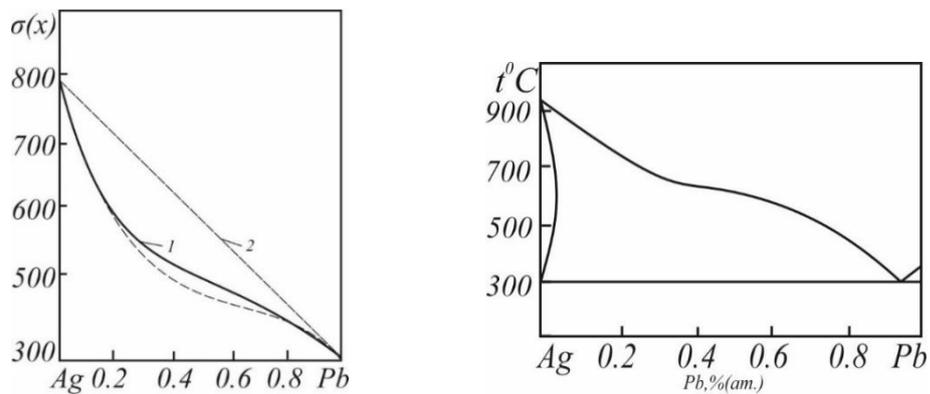


Рисунок 1.1.23 – Изотерма ПН бинарной системы *Ag-Pb* при $T=2073$ К [44]:

1 – эксперимент; 2 – расчет [20] и ее диаграмма плавкости по [26]

Сравнивая результаты расчетов (кривые 2) изотерм ПН бинарных систем по [20] (рисунок 1.1.17 – 1.1.23) с экспериментом (кривые 1), замечаем, что данные более близки для слабоконцентрированных растворов. Для растворов средней области состава результаты расчетов по [20] с экспериментом расходятся значительно.

1.1.3 Монотонное изменение поверхностного натяжения бинарных систем с положительным отклонением от аддитивной прямой

Небольшое количество бинарных систем компоненты, которых смешиваются в неограниченном количестве в жидком состоянии, но независимо от смешиваемости в твердом состоянии, обнаруживают изотермы ПН, находящиеся выше аддитивной прямой: *Cd-Sn*, *Pd-Cu* и др. (рисунок 1.1.24 – 1.1.25):

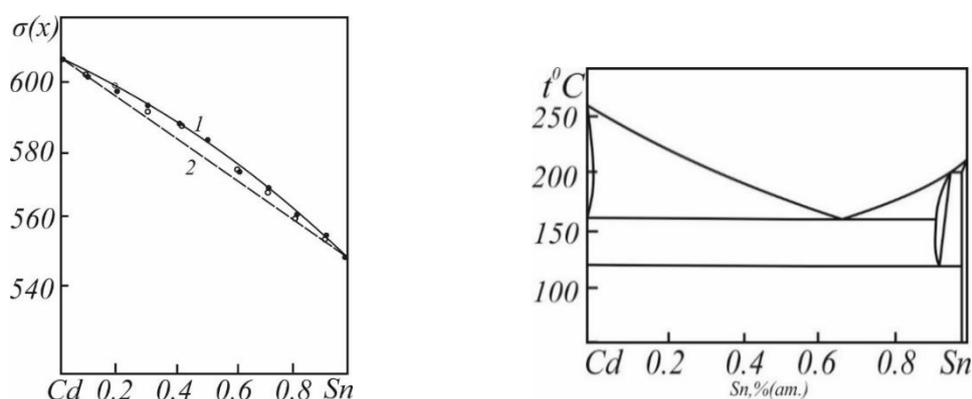


Рисунок 1.1.24 – Изотерма ПН бинарной системы *Cd-Sn* при $T=723$ К по [47]:

1 – эксперимент; 2 – аддитивная прямая и ее диаграмма плавкости [26]

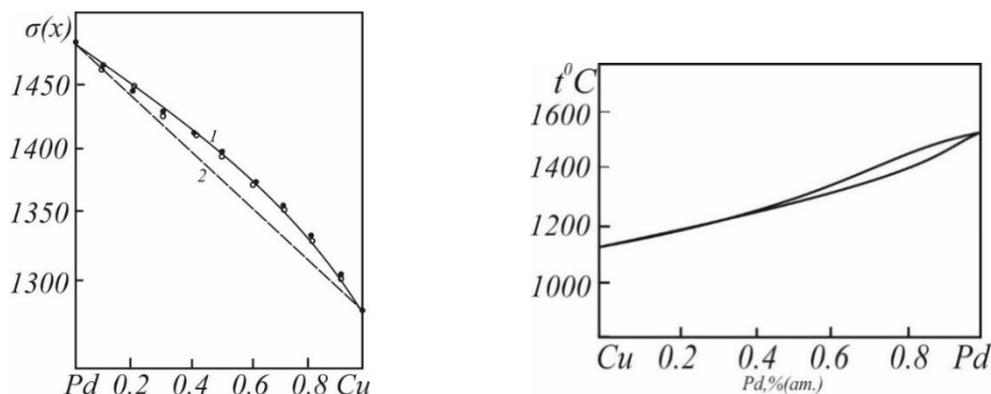


Рисунок 1.1.25 – Изотерма ПН бинарной системы *Cu-Pd* при $T=1873$ К по [43]: 1 – эксперимент; 2 – аддитивная прямая и ее диаграмма плавкости [30]

Более того, к ним *Cd-Sn* и *Pd-Cu* можно отнести систему *Pb-Bi* [22] (рисунок 1.1.1, кривая 2).

Как видно из рассмотренных выше изотерм ПН, они отличаются друг от друга только величиной и знаком отклонения ПН экспериментальной $\sigma_s(x)$ от аддитивной $\sigma_{add}(x)$. Изотерм ПН с положительным отклонением от аддитивной прямой немного. К ним можно отнести около 2–3 бинарных систем.

Таким образом, рассмотренные изотермы ПН гладкие, все изотермы ПН не имеют особенностей, а растворимости компонентов друг в друге при температурах измерений ПН хорошие. Таких изотерм ПН из изученных бинарных систем – около половины. В этих системах ПН растворителя меняется в зависимости от содержания добавляемого компонента либо линейно (в системах, которые близки к идеальным), либо нелинейно, но постепенно, без особенностей: без изломов, экстремумов, изгибов и т.д. (в системах, которые достаточно далеки от идеальных). В промежуточных системах ПН отклоняется от аддитивной прямой незначительно, меняется нелинейно, а изотермы ПН таких систем могут быть описаны уравнением А.А.Жуховицкого [20]. В [48] показано, что гладкие изотермы ПН, независимо от степени идеальности системы, можно описать достаточно точно уравнением (1.3.47).

1.2 Изотермы поверхностного натяжения систем, в которых образуются устойчивые химические соединения типа A_nB_m при температурах измерений

К изотермам ПН второй группы можно отнести системы, в которых образуются химические соединения типа A_nB_m ($n, m=1, 2, 3, \dots$) устойчивые (не диссоциирующие на составляющие атомы) при температурах измерений ПН расплавов. В таких системах производная от кривой ПН $(\partial\sigma/\partial x)_{p,T}$ изменяется

в области образования химического соединения типа A_nB_m скачком, либо претерпевает разрыв. Заметим, что $(\partial\sigma/\partial x)_{p,T}$ и знак кривизны кривой $\sigma(x)$ могут изменяться в области химического соединения резко. В качестве примера можно привести наиболее яркие изотермы ПН. Их можно условно разделить на две подгруппы.

1.2.1 Системы с резким изменением $(\partial\sigma/\partial x)_{p,T}$ в области состава химического соединения типа A_nB_m

К системам с резким изменением производной в области образования химического соединения относятся системы с образованием устойчивых химических соединений типа A_nB_m : *Pt-B, Co-Bi, In-Bi, Ge-Mg, Pd-Pb, Al-Y, Al-Sc, Cr-Si, La-Ca, Pt-Ge, In-Hg, Ni-Sn, Pd-Sb, Pd-Si, Rh-Si, Ga-Sb, In-Sb, Fe-Si, Pd-Al, Ni-Al, Bi-Te, Pt-Si, Co-Si, Mg-Sn, Fe-Ge, Hg-Cr, Co-Al*.

В этих системах производная кривой изотермы ПН $\sigma(x)$ испытывает резкие изменения в области состава A_nB_m . В остальной области состава от A до A_nB_m или от A_nB_m до B изотерма ПН меняется монотонно (рисунок 1.2.1 – 1.2.5). В этих системах основные компоненты A и B системы и комплексы A_nB_m растворяются друг в друге в жидком состоянии неограниченно, без диссоциации последних, о чем свидетельствует скачкообразное изменение производной $(\partial\sigma/\partial x)_{p,T}$ [3] в области химического соединения.

Ниже приведены несколько более ярких примеров из них (см. рисунок 1.2.1 – 1.2.8):

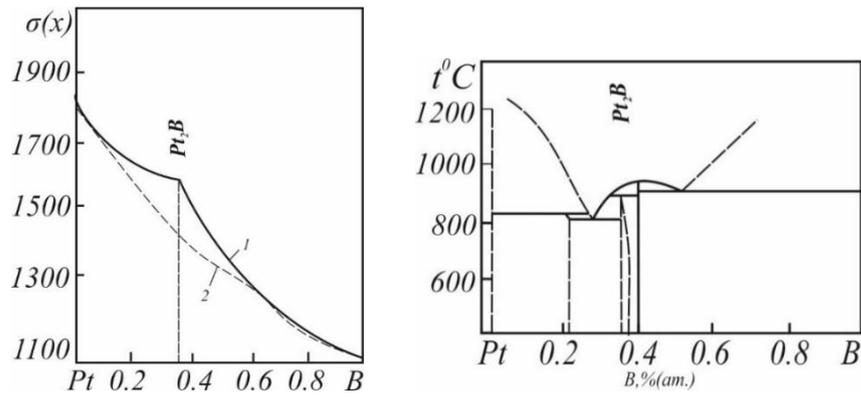


Рисунок 1.2.1 – Изотерма ПН бинарной системы $Pt-B$ при $T=2033$ К по [49]:

1 – эксперимент; 2 – расчет по [20] и ее диаграмма плавкости по [26]

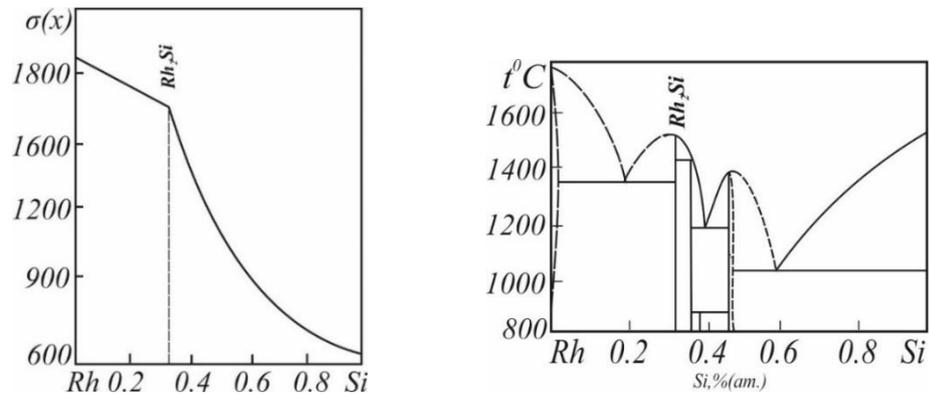


Рисунок 1.2.2 – Изотерма ПН бинарной системы $Rh-Si$ при $T=2273$ К по [32]

и ее диаграмма плавкости по [50]

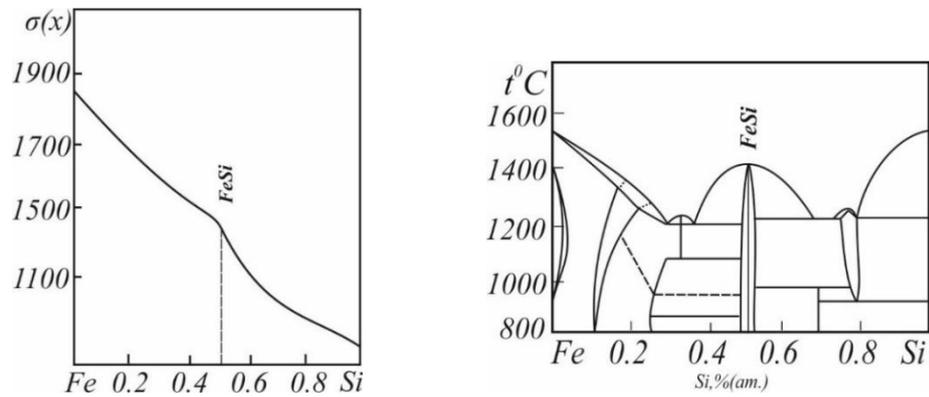


Рисунок 1.2.3 – Изотерма ПН бинарной системы $Fe-Si$ при $T=2273$ К по [51] и

ее диаграмма плавкости по [30]

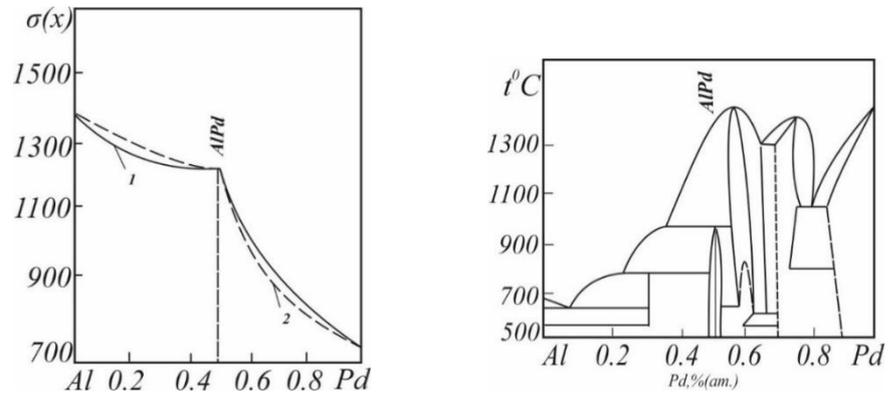


Рисунок 1.2.4 – Изотерма ПН бинарной системы $Al-Pd$ при $T=2273$ К по [52]:

1 – эксперимент; 2 – расчет по [20] и ее диаграмма плавкости [26]

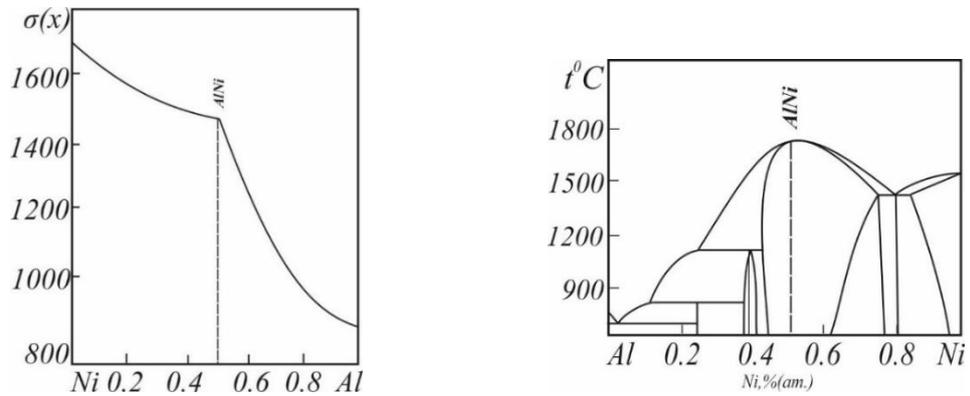


Рисунок 1.2.5 – Изотерма ПН бинарной системы $Ni-Al$ при $T=1773$ К по [49] и

ее диаграмма плавкости по [26]

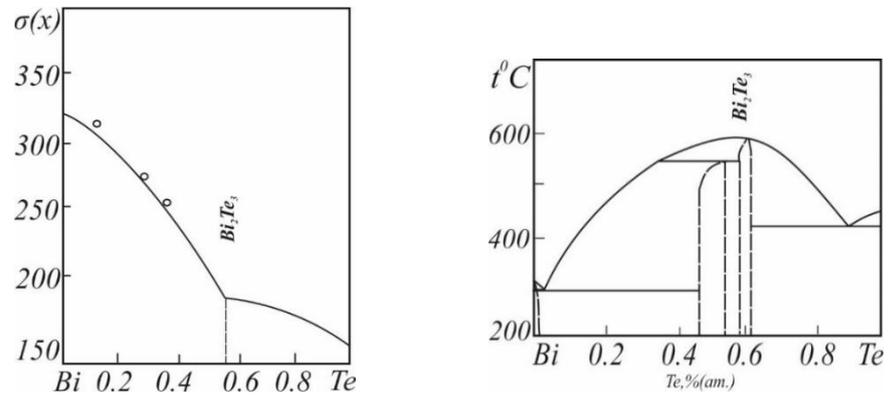


Рисунок 1.2.6 – Изотерма ПН бинарной системы $Bi-Te$ при $T=2073$ К по [53]

и ее диаграмма плавкости по [26]

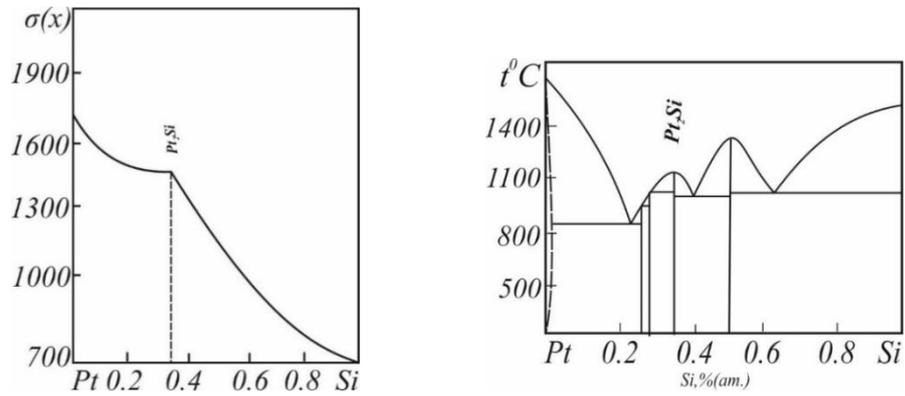


Рисунок 1.2.7 – Изотерма ПН бинарной системы $Pt-Si$ при $T=2073$ К по [32] и ее диаграмма плавкости по [50]

Заметим, что изменение производной $(\partial\sigma/\partial x)_{p,T}$ тем резче, чем устойчивее комплексы A_nB_m к температуре. Например, в системах $Pt-B$, $Rh-Si$, $Fe-Si$, $Pd-Al$, и др. изломы на кривых наблюдаются в областях составов химических соединений $PtB_{0.7}$, Rh_2Si , $FeSi$, $PdAl$ соответственно (см. рисунок 1.2.1 – 1.2.8).

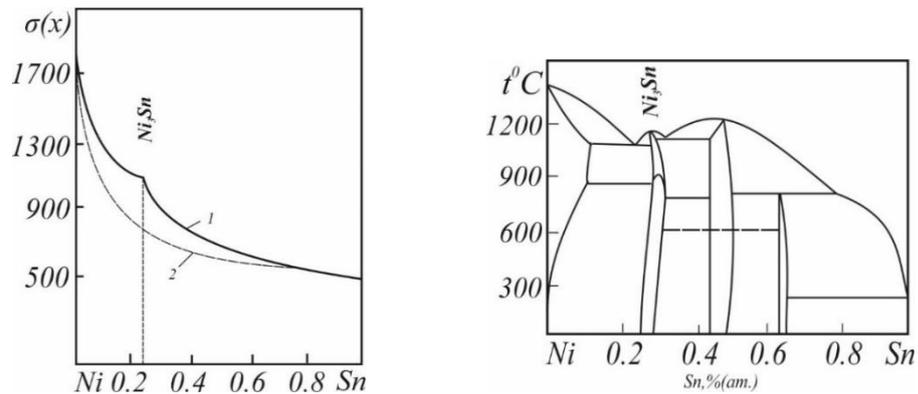


Рисунок 1.2.8 – Изотерма ПН бинарной системы $Ni-Sn$ при $T=1773$ К по [44]:

1 – эксперимент; 2 – расчет [20] и ее диаграмма плавкости [25]

Очевидно, что в этих системах при добавлении второго компонента B к растворителю A , при достаточной энергии атомов для преодоления энергии активации реакции образования химических соединений, образуются комплексы A_nB_m . При этом до состава химического соединения в системе имеем два компонента – A и A_nB_m . При составах правее состава химического соединения имеем другую вторичную бинарную систему – A_nB_m-B с компонентами A_nB_m и B [17]. Таким образом, появление в системе устойчивых молекул A_nB_m позволяет разделить систему $A-B$ на соответствующие

вторичные. При изучении свойств вторичных систем, последние могут быть рассмотрены как самостоятельные.

Также следует отметить, что не все химические соединения, присутствующие в системе, находят отражение на кривых изотерм ПН. Например, химические соединения Rh_2Si (рисунок 1.2.2), $PtSi$ (рисунок 1.2.7), Ni_3Sn_2 (рисунок 1.2.8) и др., не находят отражения на изотермах ПН, что вероятно связано с их малой капиллярной активностью.

Заметим, что чем химическое соединение A_nB_m устойчивее к температуре, тем резче изменяется величина $(\partial\sigma/\partial x)_{P,T}$ в области химического соединения. При этом точка резкого скачка $(\partial\sigma/\partial x)_{P,T}$ делит всю изотерму ПН на две части, указывая на то, что полная изотерма ПН состоит из двух простых.

1.2.2 Системы с плавным изменением $(\partial\sigma/\partial x)_{P,T}$ в области состава химического соединения типа A_nB_m

К системам с плавным изменением производной в области химического соединения ПН можно отнести следующие бинарные системы: $Fe-B$, $Ni-Si$, $Ag-Ca$, $Mg-Sn$, $Ag-La$, $Ag-Mg$, $Al-Ce$, $Al-Pr$. В качестве примера ниже приведены некоторые из них (рисунок 1.2.9 – 1.2.13)

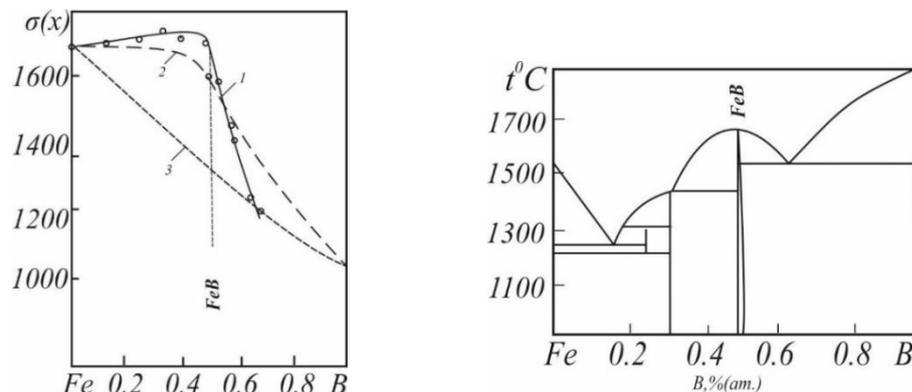


Рисунок 1.2.9 – Изотерма ПН бинарной системы $Fe-B$ при $T=1823$ К по [21]:

1 – экспериментальная изотерма; 2 – расчет по [20]; 3 – по уравнению

Попеля-Павлова [54] и ее диаграмма плавкости [26]

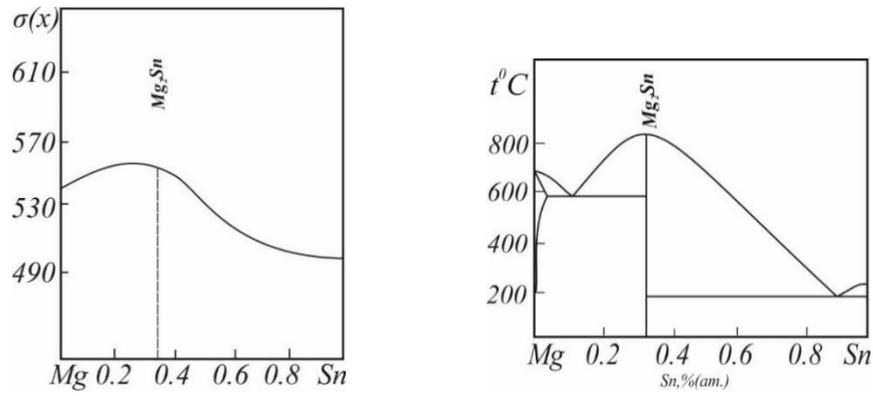


Рисунок 1.2.10 – Изотерма ПН бинарной системы $Mg-Sn$ при $T=1073$ К по [5] и ее диаграмма плавкости по [25]

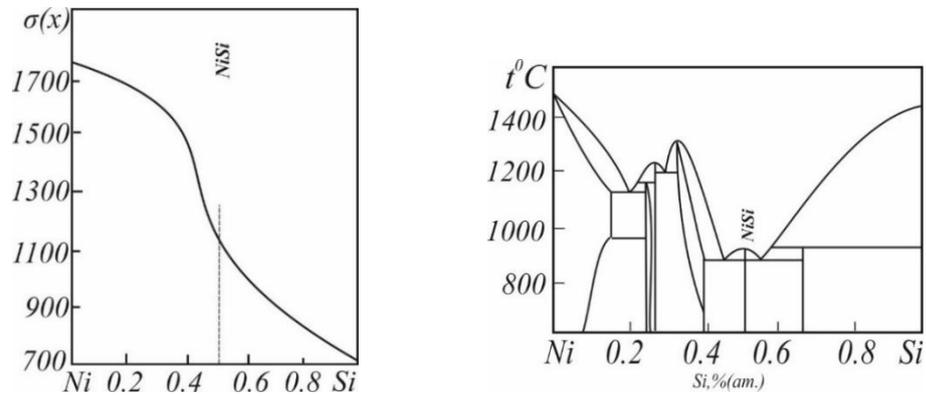


Рисунок 1.2.11 – Изотерма ПН бинарной системы $Ni-Si$ при $T=1823$ К по [55] и ее диаграмма плавкости по [25]

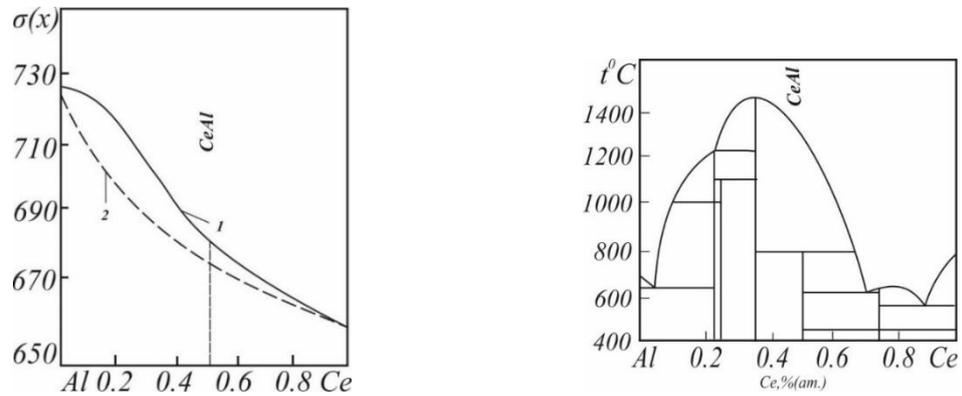


Рисунок 1.2.12 – Изотерма ПН бинарной системы $Al-Ce$ при $T=1823$ К по [45]: 1 – эксперимент; 2 – расчет по [20] и ее диаграмма плавкости [26]

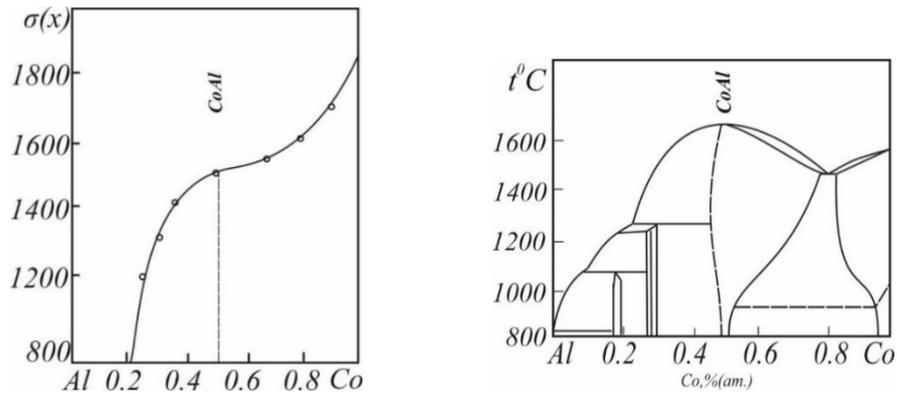


Рисунок 1.2.13 – Изотерма ПН бинарной системы $Al-Co$ при $T=2073$ К по [49] и ее диаграмма плавкости [26]

В системах (см. рисунок 1.2.9 – 1.2.13) наблюдается изменение знака кривизны $\sigma(x)$ и величина $(\partial\sigma/\partial x)_{P,T}$ меняется плавно в относительно широкой области состава, включающей химическое соединение A_nB_m . С другой стороны, можно представить, что эти изотермы состоят из двух ветвей типа б) и г) рисунок 1.2. Здесь следует заметить, что образующиеся химические соединения достаточно устойчивы и они не образуют твердых растворов с чистыми компонентами A и B .

1.2.3 Системы с экстремумами (максимум, минимум) на изотермах поверхностного натяжения

К системам ПН с экстремумами можно отнести следующие бинарные системы (рис. 1.2.14 – 1.2.16):

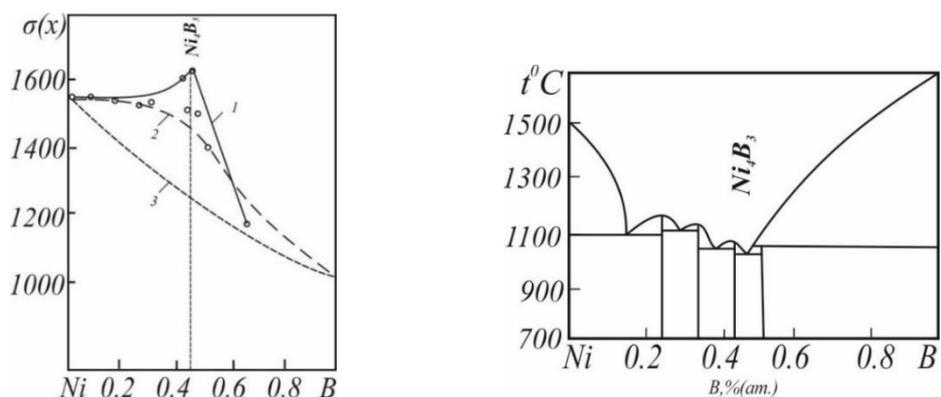


Рисунок 1.2.14 – Изотерма ПН бинарной системы $Ni-B$ при $T=1773$ К по [21]:
1 – эксперимент; 2, 3 – расчет по [20; 54]; и диаграмма плавкости [26]

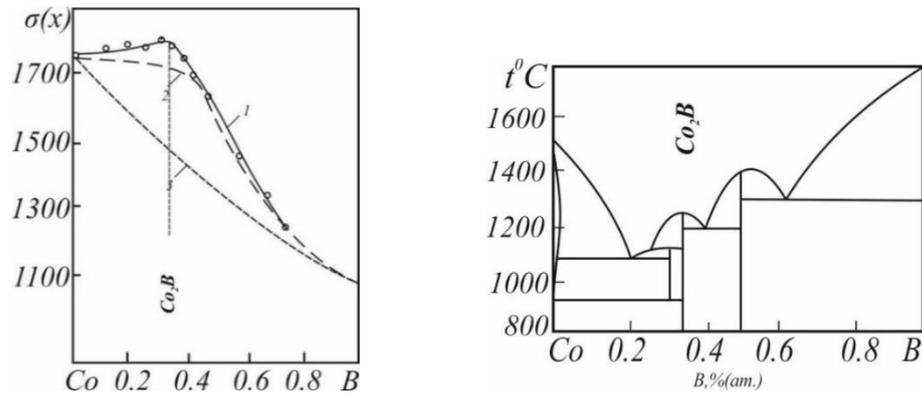


Рисунок 1.2.15 – Изотерма ПН бинарной системы $Co-B$ при $T=900$ К по [21]:
1 и (°) – эксперимент; 2, 3 – расчет по [20; 54]; и диаграмма плавкости [26]

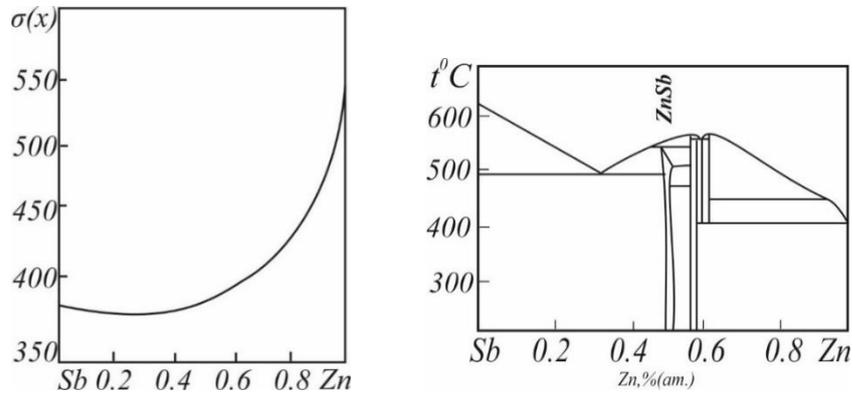


Рисунок 1.2.16 – Изотерма ПН бинарной системы $Sb-Zn$ при $T=350$ К
по [56] и ее диаграмма плавкости [50]

Анализ данных показывает, что если молекулы A_nB_m достаточно устойчивы при температуре измерения ПН (не диссоциируют), то изменение $(\partial\sigma/\partial x)_{P,T}$, в области состава, соответствующей химическому соединению, резкое и значительное. При этом на изотермах ПН наблюдаются, изломы (рисунок 1.2.1 – 1.2.8). В случае неплохой растворимости ближайших (соседних по диаграмме) компонентов по составу с химическим соединением A_nB_m (основные A и B и второстепенные A_kB_l , при недостаточной устойчивости молекул A_nB_m при температурах измерений ПН) на изотермах в области химического соединения наблюдаются пологие экстремумы в достаточно широкой области составов (рисунок 1.2.15 и 1.2.16).

Заметим, что результаты теоретических расчетов по [20] резко отличаются от эксперимента (рисунки 1.2.1, 1.2.4, 1.2.8, 1.2.9, 1.2.12), а

данные, полученные по уравнению Попеля-Павлова (рисунок 1.2.9) совпадают с экспериментом только качественно.

1.2.4 Системы с устойчивыми химическими соединениями типа A_nB_m , но без особых точек на кривых $\sigma(x)$

В системах, $Ni-Sn$, $Pd-Mn$, $V-Ge$, $Tl-Bi$, $Ni-Ge$ и др. компоненты образуют устойчивые химические соединения, однако ПН меняется монотонно (рисунок 1.2.17 и 1.2.18), без особых точек.

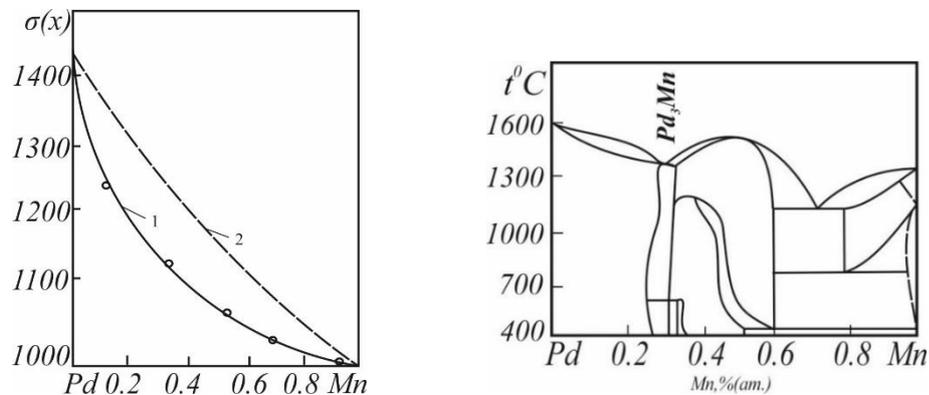


Рисунок 1.2.17 – Изотерма ПН бинарной системы $Pd-Mn$ при $T=1873$ К [27]:
1 и (°) эксперимент; 2 – расчет по [20]; и ее диаграмма плавкости по [25]

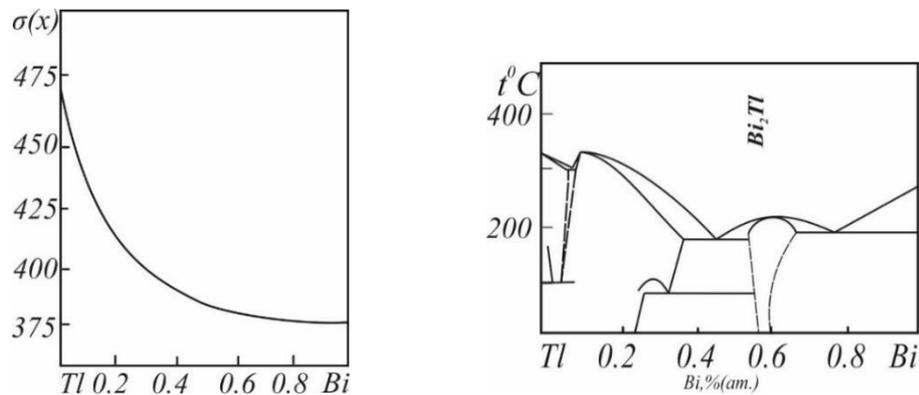


Рисунок 1.2.18 – Изотерма ПН бинарной системы $Tl-Bi$ при $T=723$ К [56]
и ее диаграмма плавкости по [26]

Из выше сказанного следует, что плавному изменению ПН способствует не конгруэнтное плавление химических соединений $PdMn$ и Bi_2Tl в этих системах. На кривых изотерм ПН $\sigma(x)$ явно выраженных особенностей нет. Это, по-видимому, связано с тем, что, во-первых, образующиеся молекулы

A_nB_m не проявляют значительной поверхностной активности относительно основных компонентов A и B , во-вторых растворимость основных компонентов в расплавленном химическом соединении значительная. В таких случаях ПН в зависимости от содержания второго компонента меняется монотонно (рисунок 1.2.17 – 1.2.18).

1.2.5 Системы с образованием на изотермах поверхностного натяжения широкого экстремума

Для небольшого количества систем наблюдается плавное изменение ПН с образованием широкого экстремума (наблюдаются минимумы или максимумы, рисунок 1.2.19 – 1.2.22). В качестве примера приведем следующие системы: $In-Sn$, $Sn-Tl$, $In-Tl$, $Fe-Sn$, $Ga-Te$, $Mg-Si$, $B-Co$, $B-Ni$, $Si-Sn$, $Pb-Sn$.

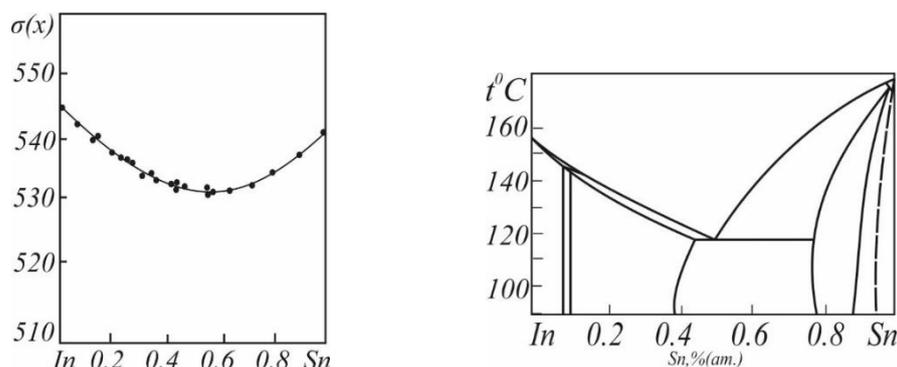


Рисунок 1.2.19 – Изотерма ПН бинарной системы $In-Sn$ при $T = 673$ К по [3; 4] и ее диаграмма плавкости [25]

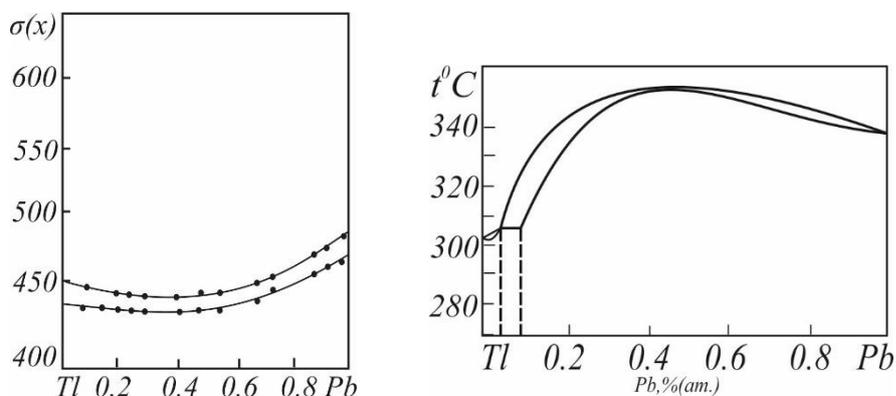


Рисунок 1.2.20 – Изотерма ПН бинарной системы $Tl-Pb$ при $T = 673$ К по [3; 4] и ее диаграмма плавкости [25]

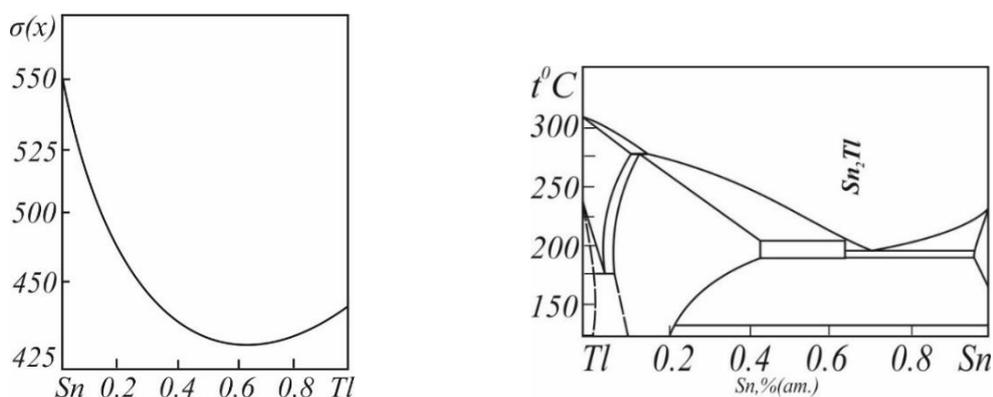


Рисунок 1.2.21 – Изотерма ПН бинарной системы $Sn-Tl$ при $T = 673$ К по [3; 4] и диаграмма плавкости по [50]

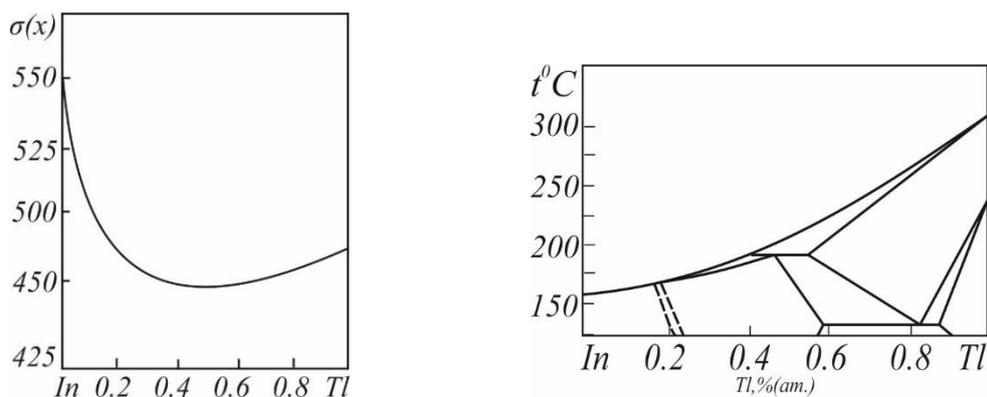


Рисунок 1.2.22 – Изотерма ПН бинарной системы $In-Tl$ при $T = 673$ К по [3; 4] и диаграмма плавкости по [25]

В этих системах не наблюдаются образование химических соединений, однако имеются широкие минимумы на кривых $\sigma(x)$. Одной из причин таких минимумов может быть появление в системе квазимолекулярных образований $A_i B_j$ ($i, j = 1, 2, 3, \dots$), кластеров A_i или B_j , группировок атомов $A_i B_j$, ассоциатов атомов AB_i, BA_j ($k = 1, 2, 3, \dots$), сохраняющихся в жидких растворах. Изотермы этих систем можно представить состоящими из двух ветвей типа б) рисунок 1.2. Для понимания влияний квазимолекулярных образований на ПН нам кажется интересным подход авторов работы [57] к объяснению причины появления на изотермах ПН экстремумов (в частности минимумов – рисунок 1.2.19 – 1.2.22).

В [58] рассматривают данный вопрос с привлечением параметра поверхностной активности компонента в бинарном сплаве [1]

$$F = \exp\left(\frac{\Delta}{kT}\right), \quad (1.2.1)$$

где величина Δ определяется через потенциалы парного взаимодействия между одноименными и разноименными атомами в объеме (V) раствора и в поверхностном слое (S) раствора.

Предполагая содержание компонента 1 небольшим для Δ , получено

$$\Delta = \frac{1}{2}(Z_V - Z_S) \cdot (U_{22} - U_{12}) + Z_S c_1^S \left(\frac{U_{11} + U_{22}}{2} - U_{12} \right), \quad (1.2.2)$$

где z_i – координационные числа в объеме (V) и на поверхности (S) i -го компонента; U_{ik} – потенциалы парного взаимодействия; c_1^S ($i=V, S; j, i$ и $k=1,2$) – концентрация первого компонента в поверхностном растворе.

Для систем с положительным отклонением от идеальности можно считать:

$$U_{11} - U_{12} > 0, U_{22} - U_{12} > 0, \frac{U_{11} + U_{22}}{2} > 0. \quad (1.2.3)$$

Рассматривая (1.2.2), с учетом (1.1.3) было показано, что компонент 1 понижает ПН компонента 2. Такое же рассуждение может иметь место при малых содержаниях 2 в 1. Рост значения ПН должен наблюдаться в областях, богатых компонентами 1 (или 2), где $U_{11}, U_{22} > U_{12}$. При этом на изотермах ПН должно наблюдаться появление минимума на кривой $\sigma(x)$ в системах с положительным отклонением от идеальности. Изложенное проверено авторами [57] для систем $Sn-Ge$, $Sn-Co$, $Sn-C$, а также для $Fe-C$ [58].

В рассматриваемой работе сформулирован ряд условий появления широкого минимума на $\sigma(x)$ при отсутствии химического соединения в системе. Так минимумы могут появиться на изотермах ПН:

1. Вследствие взаимной поверхностной активности компонентов.
2. Для систем с достаточно большим положительным отклонением от идеальности при $U_{11}, U_{22} > U_{12}$ на величину kT и более.
3. При наличии в системе простой эвтектики, сдвинутой к одному из компонентов при соблюдении второго условия.

4. При $U_{11} > U_{12}, U_{22} > U_{12}$, что реализуется в системе *Sn-Ge*.

Поверхностно-активным может оказаться и комплекс металл-кислород, который взаимодействует с атомами растворителя значительно слабее. Важно, что и в таких случаях на кривой $\sigma(x)$ может наблюдаться минимум, например, как в системе *Sn-In* (рисунок 1.2.19) [4], или минимум и максимум *Ga-Bi* (рисунок 1.2.23) [58].

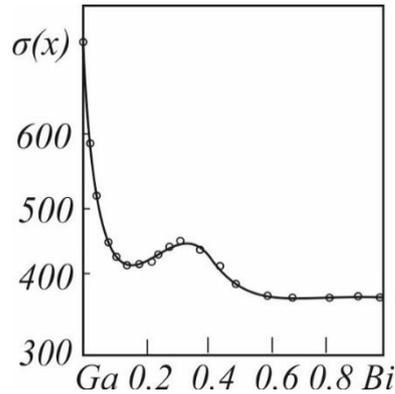


Рисунок 1.2.23 – Изотерма ПН бинарной системы *Ga-Bi*

Аналогичные изменения ПН можем наблюдать при образовании компонентами системы кластеров (ближней упорядоченности, см. С.Н. Задумкин [58], рисунок 1.2.24) на базе одного из компонентов бинарной системы (скопление атомов *B* вокруг атомов *A* или наоборот – *A* вокруг *B*, то есть AB_j или $BA_j, j \geq 2$).

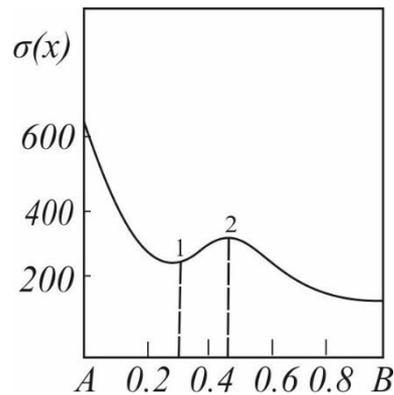


Рисунок 1.2.24 – Влияние квазимолекул типа AB_j или $BA_j (j=2, 3...)$ на ПН растворов [19]

Такое изменение ПН может быть связано с образованием ассоциаций атомов (кластеров) недостаточно устойчивых в объеме расплава, но с некоторым преимуществом их образования на поверхности [16]. Такой вопрос

был рассмотрен С.Н. Задумкиным [58] в работе которого была показана на изотермах ПН не только одна экстремальная точка, но и несколько (рисунок 1.2.24).

На кривых изотермах ПН $\sigma(x)$ явно выраженных особенностей нет. Это, по-видимому, связано с тем, что, во-первых, образующиеся молекулы не проявляют значительной поверхностной активности, во-вторых растворимости основных компонентов в расплавленном химическом соединении велики. В таких случаях ПН, в зависимости от содержания второго компонента ПН, меняется монотонно (рисунок 1.2.17 – 1.2.18).

При изучении изотерм ПН бинарных систем нельзя оставить без внимания температурную зависимость характера хода $\sigma(x)$. Так, например, в [21] было показано на примерах изотерм ПН систем $Fe-B$, $Co-B$, $Ni-B$, что с повышением температуры от ликвидусной роль квазимолекулярных соединений A_nB_m в формировании кривой $\sigma(x)$ становится менее заметной (рисунок 1.2.25 – 1.2.27).

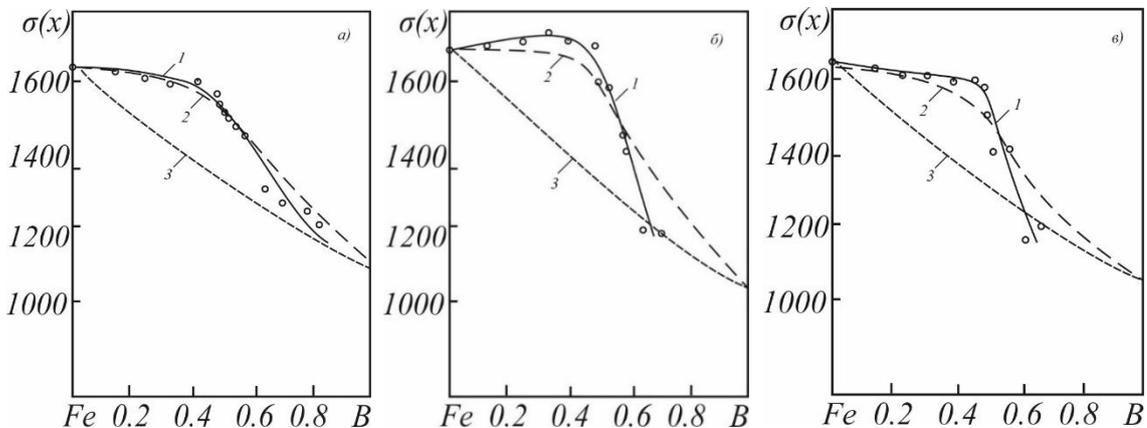


Рисунок 1.2.25 – Температурная зависимость бинарной системы $Fe-B$ [21]:
1 – эксперимент; 2 – [54]; 3 – [20]: а) $T=2173$ К; б) $T=1923$ К; в) $T=1823$ К

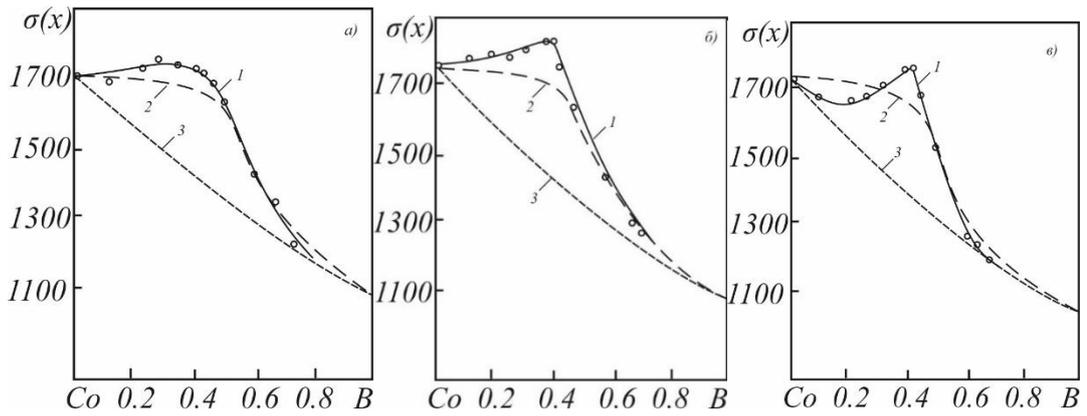


Рисунок 1.2.26 – Температурная зависимость бинарной системы $Co-B$ [21]:
1– эксперимент; 2, 3 – [20; 54]: а) $T=2173$ К; б) $T=1923$ К; в) $T=1823$ К (1,2,3)

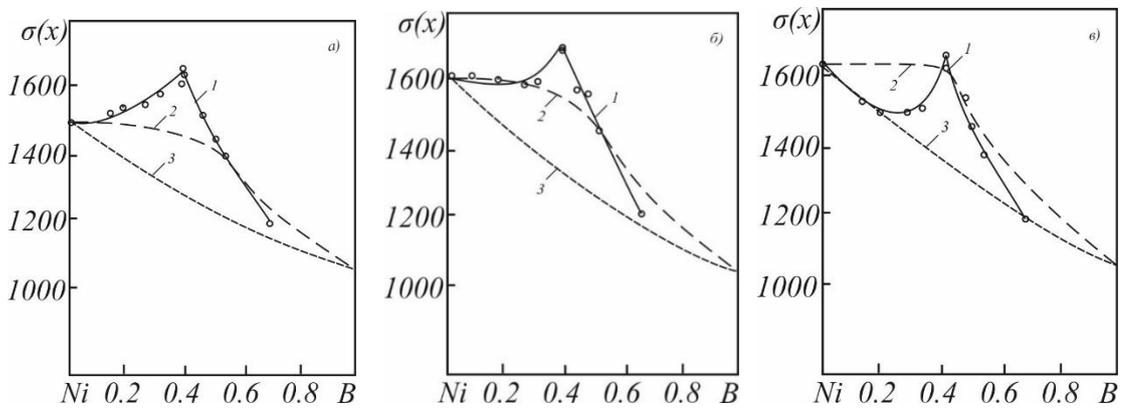


Рисунок 1.2.27 – Температурная зависимость бинарной системы $Ni-B$ [21]:
1–эксперимент; 2, 3 – [20; 54]: а) $T=2173$ К; б) $T=1923$ К; в) $T=1823$ К

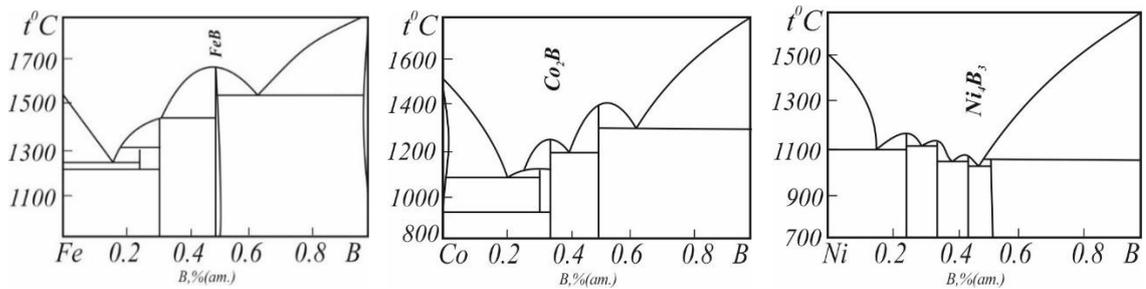


Рисунок 1.2.28 – Диаграммы состояния для систем $Fe-B$, $Co-B$, $Ni-B$ [26]

Из рисунков 1.2.5 – 1.2.27 видно, что результаты расчетов по [20] значительно расходятся с экспериментом. Более близки к экспериментальным данным результаты, полученные по уравнению Попеля-Павлова [54], но и в этом случае совпадение качественное.

Как видно из рисунков 1.2.25 – 1.2.27, особенности на кривых $\sigma(x)$, связанные с образованием в системе квазимолекулярных образований A_nB_m , ярче проявляются на изотермах ПН более близких по температуре к

ликвидусной. Это говорит о том, что с повышением температуры расплава «молекулы» A_nB_m распадаются с наибольшей интенсивностью, а это приводит к более плавному изменению $(\partial\sigma/\partial x)_{p,T}$.

Из сделанного литературного обзора экспериментальных изотерм ПН можно сделать выводы:

1. При отсутствии в системе квазимолекулярных образований и химических соединений типа A_nB_m (слабое Ван-дер-Ваальсовое или физические взаимодействия) поверхностное натяжение расплава в зависимости от его состава меняется монотонно, без особенностей. Такова картина и в случае, когда в системе образуются химические соединения – молекулы A_nB_m , которые по своим поверхностным свойствам близки к исходным компонентам A и B и малоактивны в растворах системы.
2. При образовании компонентами устойчивых к температуре химических соединений типа A_nB_m в области состава (сильное химическое взаимодействие), соответствующей химическому соединению и при более высокой поверхностной активности молекул химического соединения по сравнению с атомами чистых компонентов, на изотермах появляются изломы или точки перегиба.
3. При недостаточной поверхностной активности молекул химического соединения A_nB_m и высокой растворимости основных компонентов в расплавленном химическом соединении на изотермах ПН наблюдаются незначительные экстремальные точки (минимум или максимум). Такие же изменения поверхностного натяжения могут наблюдаться и в случае образования компонентами системы малоактивных устойчивых атомных группировок (кластеров).
4. Образующиеся в системе молекулы химических соединений типа A_nB_m или кластеры (A_kB_l или AB_γ , BA_j , где k, l, γ, j – целые числа) могут сыграть роль поверхностно-активного компонента, которые значительно могут повлиять на ход изотермы поверхностного натяжения.

5. В зависимости от знака теплоты смешения $\Delta U_{см}$ компонентов бинарной системы наблюдаются различные по знаку отклонения $\Delta\sigma(x) = \sigma_s(x) - \sigma_p(x)$, экспериментальной изотермы $\sigma_s(x)$ от идеальной $\sigma_p(x)$, рассчитанной по уравнению А.А. Жуховицкого [20]. При $\Delta\sigma(x) < 0$ величина $U_{см} > 0$, и наоборот.
6. Для обнаружения роли молекулярных и квазимолекулярных образований в формировании изотерм ПН рекомендуется измерить изотермы ПН при температурах, близких к ликвидусным.
7. Изотермы ПН, в которых $(\partial\sigma/\partial x)_{p,T}$ резко меняется в области химического соединения A_nB_m , могут быть представлены, состоящими из простых изотерм ПН.

1.3 Теоретическое описание изотерм поверхностного натяжения бинарных и многокомпонентных систем

Для описания изотерм ПН расплавов предложено большое количество уравнений [3]. Здесь мы рассмотрим наиболее часто используемые уравнения для расчетов изотерм ПН бинарных систем [18].

При построении термодинамической теории изотерм ПН двух и многокомпонентных систем многие исходят из условия термодинамического равновесия объемной и поверхностной (ω) фаз. При T и P постоянных, химические потенциалы компонентов в объеме и на поверхности равны

$$\mu_i = \bar{\mu}_i^{\omega}. \quad (1.3.1)$$

Полагая

$$\bar{\mu}_i^{\omega} = \mu_i^{\omega} - \sigma \bar{\omega}_i, \quad (1.3.2)$$

где $\bar{\omega}_i$ – парциальная мольная поверхность i -го компонента раствора, а $\sigma \bar{\omega}_i$ – работа по перемещению моля i -го компонента на поверхность, σ – ПН расплава, из (1.3.1) и (1.3.2) получим

$$\mu_i = \mu_i^\omega - \sigma \bar{\omega}_i. \quad (1.3.3)$$

Уравнение (1.3.3) лежит в основе выводов многих уравнений изотерм ПН [3].

Запишем химические потенциалы компонентов для поверхностной и объемной фаз раствора в виде:

$$\mu_i = \mu_i^{(0)} + RT \ln a_i; \quad (1.3.4)$$

$$\mu_i^\omega = \mu_i^{(0)\omega} + RT \ln a_i^\omega, \quad (1.3.5)$$

где $\mu_i^{(0)\omega}$ и $\mu_i^{(0)}$ – химические потенциалы стандартных систем, a_i и a_i^ω – термодинамические активности компонентов объемной и поверхностной фаз. С учетом (1.3.4) и (1.3.5) из (1.3.3) следует:

$$\sigma \bar{\omega}_i = \mu_i^{(0)\omega} - \mu_i^{(0)} + RT \ln \frac{a_i^\omega}{a_i}. \quad (1.3.6)$$

Для чистых компонентов из (1.3.6) получим

$$\mu_i^{(0)\omega} - \mu_i^{(0)} = \sigma_i^{(0)} \omega_i^{(0)}, \quad (1.3.7)$$

где $\omega_i^{(0)}$ – молярная площадь i -ого компонента.

Подставляя (1.3.6) в (1.3.5) будем иметь:

$$\sigma = \sigma_i \frac{\omega_i^{(0)}}{\omega_i} + \frac{RT}{\omega_i} \ln \frac{a_i^\omega}{a_i}. \quad (1.3.8)$$

Уравнение (1.3.8) было получено Хором и Мелфордом [59] в 1957 году.

Из (1.3.8) при $\bar{\omega}_i = \omega_i^{(0)}$, можно получить уравнение, предложенное в 1932 году Батлером [60]

$$\sigma = \sigma_i^{(0)} + \frac{RT}{\omega_i^{(0)}} \ln \frac{a_i^\omega}{a_i}. \quad (1.3.9)$$

При допущении идеальности поверхностного раствора, т.е. $a_i^\omega = \gamma_i^\omega x_i^\omega$; $\gamma_i^\omega = 1$, из (1.3.8) будем иметь уравнение А.А. Жуховицкого (1944 года) [20]

$$\sigma = \sigma_i^{(0)} + \frac{RT}{\omega_i^{(0)}} \ln \frac{x_i^\omega}{a_i}. \quad (1.3.10)$$

Если полагать, что объемный раствор тоже идеален ($a_i = \gamma_i x_i$, $\gamma_i = 1$), то из (1.3.9) получим уравнение Жуховицкого для идеального раствора:

$$\sigma = \sigma_i^{(0)} + \frac{RT}{\omega_i^{(0)}} \ln \frac{x_i^\omega}{x_i}. \quad (1.3.11)$$

В [61] химические потенциалы i -го компонента берутся в приближении регулярных растворов

$$\mu_i = \mu_i^{(0)} + RT \ln x_i + N_0 z U_0 x_{k \neq i}^2, \quad (1.3.12)$$

– для объема и

$$\mu_i^\omega = \mu_i^{(0)\omega} + RT \ln x_i^\omega + N_0 z^\omega U_0 x_{k \neq i}^{2(\omega)}, \quad (1.3.13)$$

– для поверхностного раствора. Здесь $i, k = 1$ и 2 .

Подставляя их в (1.3.3.) и, имея в виду (1.3.6) было получено

$$\sigma(x) = \sigma_i^{(0)} \frac{\omega_i^{(0)}}{\omega_i} + \frac{RT}{\omega_i} \ln \frac{x_i^\omega}{x_i} + \frac{N_0 U_0}{\omega_i} (z^\omega x_{k \neq i}^{2(\omega)} - z x_{k \neq i}^2). \quad (1.3.14)$$

Е. Гуггенгейм допускает: $\bar{\omega}_i^{(0)} = \bar{\omega}_i$, $f^\omega / f = l$, $(\Delta z / z) = m$, $m + l = [(z^\omega + \Delta z) / z] = 1$.

Тогда из (1.3.14) можно получить (1940 год)

$$\sigma = \sigma_i^{(0)} + \frac{RT}{\omega_i^{(0)}} \ln \frac{x_i^\omega}{x_i} + \frac{N_0 U_0 z \cdot m}{\omega_i^{(0)}} x_{k \neq i}^2 + \frac{N_0 U_0 z \cdot l}{\omega_i^{(0)}} (x_{k \neq i}^{2(\omega)} - x_{k \neq i}^2). \quad (1.3.15)$$

Полагая $z^\omega = z$ и $\bar{\omega}_i^{(0)} = \bar{\omega}_i$, из (1.3.14) будем иметь уравнение Хора и Мелфорда (1957 год)

$$\sigma = \sigma_i \frac{RT}{\omega_i^{(0)}} \ln \frac{x_i^\omega}{x_i} + \frac{N_0 U_0 z}{\omega_i^{(0)}} (x_{k \neq i}^{2(\omega)} - x_{k \neq i}^2). \quad (1.3.16)$$

где $N_0 z U_0 = \Delta H / (x_i \cdot x_{k \neq i})$, ΔH – интегральная теплота смешения, $U_0 = U_{12} - \frac{1}{2}(U_{11} - U_{22})$ – энергия смешения; U_{ik} – парные потенциалы взаимодействия, z – координационное число.

С.И. Попель и В.В. Павлов записывают химический потенциал i -го компонента в виде [54]

$$\mu_i = \mu_{i\omega\delta} + \mu_{i\omega\beta} \quad (1.3.17)$$

где

$$\mu_i = \mu_{i\omega\delta} + \mu_{i\omega\beta} = RT \ln x_i - RT \ln V + x(T) \quad (1.3.18)$$

есть химический потенциал невзаимодействующих частиц, μ_{iuzb} – химический потенциал, обусловленный взаимодействием частиц в растворе. Тогда

$$\mu_i^\omega - \mu_i = RT \ln \left(\frac{x_i^\omega}{x_i} \cdot \frac{V}{V^\omega} \right) + \Delta_i, \quad (1.3.19)$$

где $\Delta_i = \mu_{iuzb}^\omega + \mu_{iuzb}$, V и V^ω – мольные объемы идеальных поверхностных растворов,

$$\Delta_i = \Delta_i^{(0)} - \alpha RT \ln \gamma_i \quad (1.3.20)$$

– работа выхода i -го компонента из объема раствора в поверхностный слой,

$$\Delta_i^{(0)} = \sigma_i^{(0)} \cdot \omega_i^{(0)} \quad (1.3.21)$$

– работа выхода частиц i -го сорта из объема чистого вещества на поверхность.

Далее, уточняя правую часть (1.3.20) в виде

$$\bar{\sigma} \omega_i = RT \ln \left(\frac{x_i^\omega}{x_i} \cdot \frac{V}{V^\omega} \right) + \Delta_i, \quad (1.3.22)$$

где $RT \ln \frac{V}{V^\omega}$ – работа выхода моля из объема на поверхность для взаимодействующих частиц, обусловленная изменением объема, а Δ_i – работа выхода из объема на поверхность взаимодействующих частиц, можно записать

$$\bar{\sigma} \omega_i = \bar{\sigma} \omega_i + RT \ln \frac{x_i^\omega}{x_i}, \quad (1.3.23)$$

где $\bar{\sigma} = RT \ln \frac{V}{V^\omega} + \Delta_i / \omega_i$ – парциальное поверхностное натяжение i -го компонента раствора.

Выражая из (1.3.23) x_i^ω и суммируя по всем компонентам, было получено

$$\sum x_i \exp \frac{\sigma - \sigma_i}{RT} \cdot \frac{\bar{\omega}_i}{\omega_i} = 1. \quad (1.3.24)$$

С другой стороны, из (1.3.23) – (1.3.24) следует

$$\sigma = \sigma_i \cdot \frac{\omega_i}{\omega_i} + RT \ln \left(\frac{x_i^\omega}{x_i} \cdot \frac{V}{V^\omega} \right) - \alpha_i \cdot \frac{RT}{\omega_i} \ln \gamma_i, \quad (1.3.25)$$

α_i – структурный коэффициент ($\alpha_i = 1/6$), γ_i – коэффициент активности i -го компонента.

Парциальные молярные площади компонентов оцениваются по формуле

$$\bar{\omega}_i = f \cdot N_A^{1/3} \cdot \bar{V}_i^{-2/3}, \quad (1.3.26)$$

$f \approx 1$, \bar{V}_i – парциальный молярный объем i -го компонента.

Наиболее общим из предложенных к 1977 году уравнений изотермы ПН является уравнение, предложенное в [62]. Авторы работы представляют поверхностный слой раствора, состоящим из параллельных атомных слоев. Выделяя k – слой, записывают для него и N – слоем разность давлений по Баккеру

$$P_N - P_T^{(k)} = \frac{\Delta\sigma^{(k)}}{\Delta\tau^{(k)}}, \quad (1.3.27)$$

$\Delta\sigma^{(k)}$ – вклад k -го слоя в ПН раствора, $\Delta\tau^{(k)}$ – толщина этого слоя. Приведя химический потенциал i -го компонента k -го слоя к избранному давлению

$P = P_T = P_N$ и раскладывая его в ряд по степеням $-\frac{\Delta\sigma^{(k)}}{\Delta\tau^{(k)}}$ и, имея ввиду

$\left(\frac{\partial\mu_i^{(k)}}{\partial P}\right)_{T,x_i^{(k)}} = V_i^{(k)}$ где $V_i^{(k)}$ – парциальный молярный объем i -го компонента в k -

ом слое, причем $V_i^{(k)} = \Delta\omega_i^{(k)} \cdot \Delta\tau^{(k)}$, а $\left(\frac{\partial^2\mu_i^{(k)}}{\partial^2 P^2}\right) = -V_i^{(k)}\beta_i^{(k)}$, $\beta_i^{(k)} = -\frac{1}{V_i^{(k)}}\left(\frac{\partial V_i^{(k)}}{\partial P}\right)_{T,x_i^{(k)}}$ –

изотермическая сжимаемость в тангенциальном направлении i -го компонента в k -ом слое поверхностного раствора, получено

$$\mu_i^{(k)} = \mu_i^{(0)(k)} - \omega^{(k)}\Delta\sigma^{(k)}\left(1 + \frac{\beta_i^{(k)}\Delta\sigma^{(k)}}{2\Delta\tau^{(k)}}\right). \quad (1.3.28)$$

Полагая, что

$$\mu_i^{(k)} = \mu_i^{(0)(k)} + RT \ln a_i^{(k)}, \quad (1.3.29)$$

$$\mu_i = \mu_i^{(0)(k)} + RT \ln a_i \quad (1.3.30)$$

и $\omega_i^{(1)} = \omega_i^{(2)} = \dots = \omega_i$, $\beta_i^{(1)} = \beta_i^{(2)} = \dots = \beta_i$

получено

$$\sum_{k=1}^n (\mu_i^{(0)(k)} - \mu_i^{(0)}) + RT \sum_{k=1}^n \ln \frac{a_i^{(k)}}{a_i} = \sigma \cdot \omega_i \cdot g_i^\omega, \quad (1.3.31)$$

где

$$g_i^\omega = 1 + \frac{\beta_i^{(k)}}{2\sigma} \sum_{k=1}^n \left(\frac{\Delta\sigma^{(k)}}{\Delta\tau^{(k)}} \right)^2 \Delta\tau^{(k)}, \quad (1.3.32)$$

Имея ввиду, что для чистого i -го компонента $a_i^\omega = a_i = 1$, (1.3.31) примет вид

$$\sum_{k=1}^n (\mu_i^{(0)(k)} - \mu_i^{(0)}) = \sigma_i^{(0)} \omega_i^{(0)} \cdot g_i^{(0)}, \quad (1.3.33)$$

где $\sigma_i^{(0)}$, $\omega_i^{(0)}$ – ПН и мольная поверхность i -го компонента, а

$$g_i^{(0)} = 1 + \frac{\beta_i^{\omega(0)}}{2\sigma_i^{(0)}} \sum_{k=1}^n \left(\frac{\Delta\sigma^{(k)}}{\Delta\tau^{(k)}} \right)^2 \Delta\tau^{(k)}, \quad (1.3.34)$$

получено для поверхностного натяжения раствора

$$\sigma = \sigma_i^{(0)} \cdot \eta_i + \frac{RT}{\omega_i \cdot g_i^\omega} \sum_{k=1}^n \ln \frac{a_i^{(k)}}{a_i}, \quad (1.3.35)$$

где $\eta_i = \omega_i^{(0)} g_i^{(0)} / \omega_i g_i^\omega$.

Выражение (1.3.35) является более общим, так как из него, как частный случай, можно получить практически все вышеперечисленные уравнения изотермы ПН [62]: (1.3.8) – (1.3.10), (1.3.11), (1.3.20) и (1.3.25). В нем впервые учтена многослойность поверхностной фазы.

Основным недостатком этих уравнений является то, что в них содержатся параметры $x_i^\omega, a_i, a_i^\omega, \bar{\omega}_i, \bar{\omega}_i^\omega, \omega_i^{(0)\omega}, \gamma_i, \gamma_i^\omega, \Delta_i, \eta_i, g_i^\omega$ и др., определить которых с достаточной точностью не представляется возможным. Кроме того, большинство этих уравнений позволяют оценить величину ПН в приближении идеальных или регулярных растворов.

Приведенные выше уравнения изотерм ПН позволяют оценить экспериментальные изотермы ПН лишь качественно (см. разделы 1.1 и 1.2). Удовлетворительно могут быть описаны бинарные системы, близкие к идеальным или регулярным. Здесь заметим, что недостаточно точное

описание экспериментальной изотермы может привести к значительным искажениям всех других результатов, которые вычисляются с использованием частной производной от $\sigma(x)$, например, адсорбции, поверхностных концентраций компонентов расплава. Поэтому с 2000 года возобновился поиск новых уравнений изотерм ПН, позволяющих более точно описать экспериментальные изотермы ПН. К ним относятся уравнения, предложенные в [4; 22; 63]. Рассмотрим их в той последовательности, в которой они появились в печати. Первые два уравнения получены интегрированием уравнения адсорбции Гиббса [1]

$$d\sigma = -\sum \Gamma_i d\mu_i, \quad (1.3.36)$$

В [22] уравнение (1.4.1) при $\Gamma_i=0$, записано в виде

$$d\sigma = RT\Gamma_2^{(1)} d \ln a_2 = -RT\Gamma_2^{(1)} \psi d \ln x_2, \quad (1.3.37)$$

где

$$\psi = 1 + x_2 d \ln \gamma_2 / dx_2, \quad (1.3.38)$$

ψ – функция стабильности для бинарных растворов, $\Gamma_2^{(1)}$ – относительная адсорбция второго компонента по отношению к первому; γ_2 – коэффициент активности второго компонента. При этом, используя следующие известные выражения

$$\Gamma_2^{(1)} = \frac{1}{\omega} \left(x_2^\omega - x_1^\omega \cdot \frac{x_2}{x_1} \right), \quad (1.3.39)$$

где

$$\omega(x) = \omega_{01}(1-x_2) + \omega_{02} \cdot x_2, \quad (1.3.40)$$

$$\frac{x_2^\omega}{x_1^\omega} = F \cdot \frac{x_2}{x_1}, \quad (1.3.41)$$

было получено для адсорбции

$$\Gamma_2^{(1)} = \frac{(F-1)x_2}{[\omega_{01} + (\omega_{02} - \omega_{01})x_2][1 + (F-1)x_2]}. \quad (1.3.42)$$

Здесь ω_{01} и ω_{02} – молярные площади чистых компонентов.

Подставляя (1.3.42) в (1.3.37) получено для ПН расплава

$$d\sigma = \frac{RT(F-1)\psi dx_2}{[\omega_{01} + (\omega_{02} - \omega_{01})x_2][1 + (F-1)x_2]} \quad (1.3.43)$$

Интегрирование (1.3.43) проводится для идеального раствора ($\psi = 1$)

$$\sigma = \sigma_1 + \frac{RT(F-1)}{\omega_{01}F - \omega_{02}} \ln \left(\frac{\omega_{01} + (\omega_{02} - \omega_{01})x_2}{\omega_{01}[1 + (F-1)x_2]} \right) \quad (1.3.44)$$

Для проведения расчетов $\sigma(x)$ по (1.3.44) величину F находят с учетом $\sigma = \sigma_2$ при $x_2 \rightarrow 1$, из (1.3.44) с использованием формулы

$$\sigma_2 = \sigma_1 + \frac{RT(F-1)}{\omega_{01}F - \omega_{02}} \ln \left(\frac{\omega_{02}}{\omega_{01}F} \right) \quad (1.3.45)$$

Имея величину F и, подставляя её в (1.3.44) в [22], были вычислены изотермы ПН систем *Cd-Pb* и *Pb-Bi* при $T=773$ К во всей области составов (таблица 1.3.1).

Таблица 1.3.1 – Сравнение расчетных изотерм с экспериментальными данными по [22]

x_2	σ_p	σ_s	x_2^ω	$\Gamma_2^{(1)}$	σ_p	σ_s	x_2^ω	$\Gamma_2^{(1)}$
	<i>Cd-Pb</i>				<i>Pb-Bi</i>			
0,00	612	612	0,00	0,00	420	420	0,00	0,00
0,10	568	545	0,38	5,70	412	416	0,17	1,21
0,20	536	516	0,58	8,55	404	410	0,31	2,20
0,30	512	492	0,70	10,15	398	403	0,44	2,11
0,40	493	480	0,78	11,14	391	397	0,55	3,88
0,50	476	463	0,85	11,95	385	392	0,64	4,51
0,60	462	450	0,89	12,31	380	386	0,73	5,13
0,70	449	443	0,93	12,67	374	380	0,81	5,67
0,80	439	432	0,96	12,88	369	375	0,88	6,15
0,90	429	425	0,98	12,96	365	369	0,94	6,55
1,00	420	420	1,00	13,03	360	360	1,00	6,95

При известной зависимости коэффициента термодинамической активности от состава из (1.3.43) можно получить УИПН бинарных систем для реальных растворов.

С использованием выражения

$$x_2^\omega = x_2 - \frac{(1-x_2)x_2 \cdot \omega(x)}{RT} \cdot \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_2} \right)_{T,P}, \quad (1.3.46)$$

и (1.3.38) автор работы [4] также получил уравнение типа (1.3.44) для идеального раствора.

Выражение (1.3.46) было проинтегрировано при следующих условиях [4]:

1. $\omega = const$;
2. $\omega = \sum_{k=1}^n \omega_k x_k$;
3. $\omega = \sum_{i=1}^n \omega_i x_i^\omega$; (1.3.46, а)
4. $\omega = \frac{1}{\sigma} \sum_{i=1}^n \left(\gamma_i x_i^\omega + x_i^\omega RT \ln \frac{x_i^\omega}{x_i} \right)$.

Во всех этих случаях в [22] получены соответствующие выражения для $\sigma(x)$. Вычислены изотермы бинарных *Na-Rb*, *Na-K*, *Rb-K*, *Rb-Cs*, *Cs-K*, *Cd-Pb*, *In-Ga*, *Pb-Bi*, *Sn-Tl*. При этом для приведенных систем результаты расчетов совпадают с экспериментом с точностью до 2 %. В качестве примера приведем данные для системы *Cd-Pb* и *Cs-Rb* (рисунок 1.3.1).

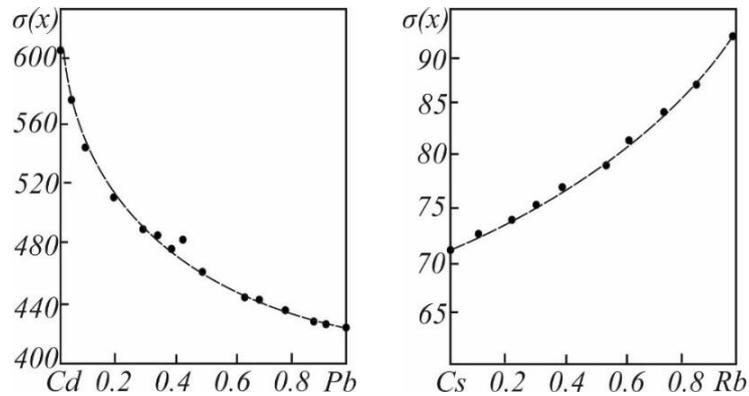


Рисунок 1.3.1 – Изотермы поверхностного натяжения бинарных систем *Cd-Pb* и *Cs-Rb* при $T=723$ К [4]

Недостатками этих уравнений являются:

1. Уравнение (1.3.44) получено для идеальных растворов ($\psi=1$ – функция стабильности для бинарных растворов). Чтобы использовать его для реальных растворов необходимо иметь достаточно точную зависимость коэффициентов активностей γ_i , от состава, что представляет задачу не из простых.

2. Уравнения, которые были получены в [4] при различных допущениях относительно зависимости (ω) от состава (1.3.46, а) описывают

экспериментальные изотермы ПН в рамках приближения идеальных растворов.

Для описания изотерм ПН реальных систем, представляет определенный интерес уравнение, предложенное в [12; 64]:

$$\sigma(x) = \beta \frac{(F-1)(1-x)x}{1+(F-1)x} + \sigma_A(1-x) + \sigma_B x, \quad (1.3.47)$$

где β и F – постоянные для рассматриваемой системы $A-B$, A и B – компоненты системы, σ_A и σ_B – ПН чистых компонентов, x – молярная доля компонента B в растворе.

Преимуществом уравнения (1.3.47) перед другими является то, что параметры β и F , входящие в это уравнение, могут быть вычислены из экспериментальных данных изотерм бинарных систем. Кроме того, в параметре F содержатся коэффициенты термодинамической активности компонентов и учтено различие парных потенциалов взаимодействия компонентов системы, что приближает результаты, полученные по (1.3.47) к реальным данным. Уравнение (1.3.47) получено из следующих соображений:

1. Уравнение должно содержать параметры исходных чистых компонентов системы $A-B$, например, σ_A и σ_B .
2. В предельных случаях ($x \rightarrow 0$ и $x \rightarrow 1$) уравнение изотермы ПН должно соответствовать условиям:

$$\lim_{x \rightarrow 0} \sigma(x) = \sigma_1, \quad \lim_{x \rightarrow 1} \sigma(x) = \sigma_2 \quad (1.3.48)$$

3. Условиям (1.3.48) удовлетворяет уравнение аддитивной прямой

$$\sigma_{add}(x) = \sigma_A(1-x) + \sigma_B \cdot x, \quad (1.3.49)$$

однако, оно не описывает все экспериментальные изотермы, которые лежат ниже (или выше) (1.3.49). Одной из причин отклонения экспериментальной изотермы ПН $\sigma_s(x)$ от аддитивной $\sigma_{add}(x)$ т.е. $\Delta\sigma(x) = \sigma_s(x) - \sigma_{add}(x)$ может быть перераспределение частиц компонентов расплава при переходе расплава с свежесформированной поверхностью в равновесное состояние.

Условием равновесия является равенство химических потенциалов компонентов в поверхностном растворе (ω) и в объеме, то есть

$$\mu_i = \mu_i^\omega, \quad (1.3.50)$$

Из условия (1.3.50) легко получить величину избыточной концентрации компонента B [1]:

$$x^\omega - x = \frac{(F-1)(1-x)x}{1+(F-1)x}, \quad (1.3.51)$$

где F – параметр процесса перераспределения частиц системы $A-B$, независимый от состава расплава.

Очевидно, что при перераспределении частиц в системе ПН меняется на величину

$$\Delta\sigma(x) = \sigma_s(x) - \sigma_{\text{од}}(x), \quad (1.3.52)$$

С другой стороны, изменение ПН пропорционально изменению содержания компонента B в поверхностном растворе [12; 64].

$$\Delta\sigma(x) = \beta(x_i^\omega - x), \quad (1.3.53)$$

Из (1.3.51) – (1.3.53) легко получить (1.3.47).

В (1.3.47) содержатся два параметра β и F , которые определяются с использованием всего лишь данных двух экспериментов [64]. Для определения β и F готовят два образца расплава системы $A-B$ произвольных составов x_1 и x_2 . Составляют уравнение (1.3.47) для этих расплавов:

$$\sigma(x_1) = \beta \frac{(F-1)(1-x_1)x_1}{1+(F-1)x_1} + \sigma_A(1-x_1) + \sigma_B x_1, \quad (1.3.54)$$

$$\sigma(x_2) = \beta \frac{(F-1)(1-x_2)x_2}{1+(F-1)x_2} + \sigma_A(1-x_2) + \sigma_B x_2, \quad (1.3.55)$$

Разрешив систему уравнений (1.3.54) и (1.3.55) относительно β и F , можно найти выражения для вычисления величин β и F :

$$\beta = \frac{\Delta\sigma(x_1) \cdot \Delta\sigma(x_2)(x_2 - x_1)}{\Delta\sigma(x_1) \cdot f(x_2) - \Delta\sigma(x_2) \cdot f(x_1)}, \quad (1.3.56)$$

$$\Delta\sigma(x_1) = \sigma(x_1) - \sigma_A(1-x_1) + \sigma_B(x_1); \quad (1.3.57)$$

$$\Delta\sigma(x_2) = \sigma(x_2) - \sigma_A(1-x_2) + \sigma_B(x_2); \quad (1.3.58)$$

$$f(x_1) = (1 - x_1)x_1; \quad (1.3.59)$$

$$f(x_2) = (1 - x_2)x_2. \quad (1.3.60)$$

Величины (1.3.57) и (1.3.58) выражают отклонения экспериментальных $\sigma_s(x)$ от аддитивных $\sigma_{add}(x_i)$ для составов при x_i ($i=1$ и 2). Проверка справедливости уравнения (1.3.47) показала [12; 64–65], что уравнение (1.3.47) описывает экспериментальные изотермы с высокой точностью ($\varepsilon \approx 1\%$). Например, см. рисунок 1.3.2.

Таким образом, для построения изотерм поверхностного натяжения сплавов бинарных систем во всей концентрационной области достаточно измерить поверхностное натяжение двух пробных сплавов различных составов бинарной системы, затем вычислить параметры β и F по формулам (1.3.56) – (1.3.60), а затем, подставляя β и F в (1.3.47), построить изотерму ПН для данной системы.

В качестве примеров применения уравнение (1.3.47) приведем результаты работ [67–70] на рисунках 1.3.2 и 1.3.3.

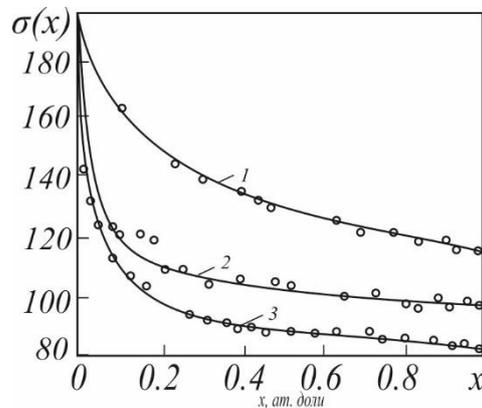


Рисунок 1.3.2 – Концентрационная зависимость ПН некоторых бинарных систем щелочных металлов по данным [4; 68]: (°) – расчет, сплошные линии – по формуле (1.3.47): 1 – Na-K; 2 – Na-Rb и 3 – Na-Cs

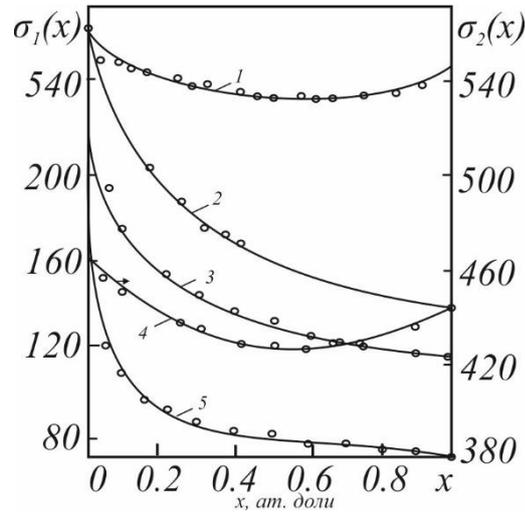


Рисунок 1.3.3 – Концентрационная зависимость ПН систем: 1 – *In-Sn*, 2 – *In-Pb*, 3 – *Na-K*, 4 – *Tl-Pb*, 5 – *Na-Cs*; сплошные линии – расчет по (1.3.47), (°) – экспериментальные данные [4; 67–70].

Из рисунка 1.3.2 и 1.3.3 заметно, что результаты расчетов поверхностного натяжения бинарных систем по (1.3.47) согласуются с экспериментом удовлетворительно по всему интервалу концентрационной области. Обработка результатов показала, что отклонение расчетных $\sigma_p(x)$ от экспериментальных $\sigma_s(x)$ составляет не более 1 %.

Заметим, что уравнение (1.3.47) может описать экспериментальные изотермы ПН.

1.4 Анализ результатов расчетов изотерм поверхностного натяжения бинарных растворов, полученных по наиболее часто используемым термодинамическим уравнениям

Из раздела 1.3 выпишем наиболее часто используемые для расчетов ПН уравнения изотермы ПН [14]

$$\sigma = \sigma_i + \frac{RT}{\omega_i} \ln \frac{a_i^\omega}{a_i}, \quad (1.4.1)$$

где ω_i – площадь, занимаемая молекул i -го компонента в виде мономолекулярного слоя, a_i и a_i^ω – активности i -го компонента в объеме и в

поверхностном слое. При выводе (1.4.1) допускается независимость парциальных мольных площадей от состава раствора.

Для идеальных растворов (1.4.1) принимает вид

$$\sigma = \sigma_i + \frac{RT}{\omega_i} \ln \frac{x_i^\omega}{x_i}, \quad (1.4.2)$$

x_i и x_i^ω – мольные доли i -го компонента в поверхностном слое и в объеме.

Изотерма ПН может быть описана уравнением Попеля-Павлова [54]:

$$\sigma = \sigma_i \frac{\omega_i}{\bar{\omega}_i} + \frac{RT}{\bar{\omega}_i} \ln \left(\frac{x_i^\omega \cdot V}{x_i \cdot V^\omega} \right) - \alpha_i \cdot \frac{RT}{\bar{\omega}_i} \ln \gamma_i, \quad (1.4.3)$$

$\bar{\omega}_i$ – парциальные мольные площади i -го компонента, V и V^ω – мольные объемы раствора в объемной и в поверхностной (ω) фазах, α_i – структурный коэффициент, учитывающий долю недостающих связей в поверхностном слое по сравнению с объемом, γ_i – коэффициент активности в растворе.

В [71] принято ($\alpha_i = 1/6$).

Парциальные мольные площади $\bar{\omega}_i$ компонентов определяют, как

$$\bar{\omega}_i = f \cdot N_A^{1/3} \cdot \bar{V}_i^{2/3}, \quad (1.4.4)$$

при $f \approx 1$.

Для идеального раствора (1.4.3) дает ($\gamma = 1, \omega_i = \bar{\omega}_i$).

$$\sigma = \sigma_i + \frac{RT}{\omega_i} \ln \left(\frac{x_i^\omega \cdot V}{x_i \cdot V^\omega} \right). \quad (1.4.5)$$

Учет зависимости парциальных молярных площадей компонентов от состава в (1.4.1) приводит к уравнению Хора-Мелфорда [59]

$$\sigma = \sigma_i + \frac{RT}{\omega_i} \ln \frac{a_i^\omega}{a_i}. \quad (1.4.6)$$

В работе [71] предложено уравнение, учитывающее молярные объемы раствора в поверхностном слое и в объеме

$$\sigma = \sigma_i \cdot \frac{\omega_i}{\bar{\omega}_i} + \frac{RT}{\bar{\omega}_i} \ln \left(\frac{a_i^\omega \cdot V}{a_i \cdot V^\omega} \right). \quad (1.4.7)$$

При расчетах по приведенным выше уравнениям предполагалось, что активности компонентов и мольные объемы в поверхностном слое и в объеме расплава имеют одинаковые функциональные зависимости от их состава.

Результаты расчетов изотерм ПН по часто используемым формулам (1.4.1) – (1.4.3), (1.4.5) и (1.4.6) приведены в работах [14; 21; 57; 71]. С использованием результатов этих работ нами определены максимальные отклонения $\Delta\sigma/\sigma_s = \sigma_s - \sigma_p / \sigma_s$ расчетных σ_{pi} (i – номер формулы) от экспериментальных ПН $\sigma_s(x)$ в относительных единицах $\Delta\sigma/\sigma_s(x)$ и в процентах (ε , %). Знак минус перед $\Delta\sigma/\sigma_s(x)$ в таблицах означает, что $\sigma_p(x) < \sigma_s(x)$. Результаты представлены в таблицах А1–А4 (Приложение А). Ниже приводятся основные выводы и заключения, сделанные авторами работ [14; 21; 57; 71].

Далее рассмотрим с какой точностью можно описать экспериментальные изотермы ПН с использованием часто используемых термодинамических уравнений (1.4.1 – 1.4.7) изотерм ПН.

Расчет изотерм ПН бинарных систем по формулам (1.4.1 – 1.4.7) по материалам конференций 1965, 1968, 1977, 1982 и 1988 годов и результаты их анализов. Первые расчеты изотерм ПН бинарных систем с использованием уравнений (1.4.1) – (1.4.7) и сравнение результатов, полученных этими формулами с данными экспериментов были сделаны в 1965 году. Эти данные приводятся в материалах Нальчикской конференций [21]. Здесь следует отметить работу С.И. Попеля и В.В. Павлова [54] в которой приводятся результаты расчетов изотерм ПН бинарных систем *Fe-Mn*, *Mn-Si*, *Ni-Sn*, *Fe-B*, *Fe-Si*, *Mn-Sn*, а также работу Ф.Н. Тавадзе, И.А. Байрамашвили, Д.В. Хантадзе [21], в которой было изучено поверхностное натяжение бинарных систем *Fe-B*, *B-Co*, и *B-Ni*. Результаты расчетов $\sigma_p(x)$ сравнивались с данными экспериментов $\sigma_s(x)$ (Приложение А, таблица А.1).

Основные выводы из анализа результатов этих работ приведены ниже.

1. Для изученных систем $\Delta\sigma_1 < 0$. Относительные отклонения ПН от данных экспериментов равны $\varepsilon \approx 20\%$.

2. Химические соединения находят четкие отражения на экспериментальных изотермах $\sigma(x)$. Экспериментальные изотермы имеют максимумы в областях химических соединений. При температурах, близких к ликвидусным, максимумы на $\sigma(x)$ проявляются четче.

3. Результаты $\sigma(x)$, полученные с использованием уравнения Попеля-Павлова качественно согласуются с $\sigma_s(x)$. Уравнение Жуховицкого описывает ПН $\sigma(x)$ хуже и расчетные данные $\sigma_p(x)$, полученные по этому уравнению лежат ниже экспериментальной $\sigma_s(x)$.

4. С повышением температуры расплава искривления на изотермах ПН, соответствующие химическим соединениям, проявляются менее ярко.

Также расчеты были сделаны в работах В.И. Ниженко, Л.И. Флока [72] для *Fe-Au*; Ю.В. Найдича, В.М. Перевертайло, Л.П. Обущак [73] для систем *Au-Si* и *Au-Ge*; В.Ф. Ухова, В.П. Ченцова, Н.А. Ватолина [15] для систем *Pd-Al*, *Pd-Sb*, *Pd-Pb*, *Pd-In*, *Pd-Bi*, *Ag-Sb*, *Ag-Sn*, *Ag-Pb*, *Ag-In*, *Ag-Ca*, *Ag-Sr* – сплавов на основе палладия и серебра; С.О. Сафонова, В.Ф. Ухова, Н.А. Ватолина [74] для систем *Ni-Si*, *Mg-Si*, *Ga-Si*, *Mg-Ga* – сплавов на основе *Mg* и *Si*; Т.Г. Церцвадзе, Д.В. Хантадзе, Ф.Н. Тавадзе [75] для систем *Fe-Ni*, *Fe-Pd*, *Fe-Pt* – расплавов железа с металлами восьмой группы; С.Н. Задумкина, В.Н. Белоусова [76] для систем *Cu-In*, *Ag-In*, *Ag-Ga*; В.Ф. Ковальчука, В.А. Кузнецов [77; 78] для бинарных систем *In-Ga*, *In-Tl*. Наблюдаемые в бинарных системах сложные изменения ПН теоретически были рассмотрены в работах Н.Л. Покровского [19], Х.Б. Хоконова и С.Н. Задумкина [58], в которых эти изменения связывались с образованием устойчивых химических соединений [54] или с ближней упорядоченностью [54] в бинарных растворах. Эти данные приведены в материалах Тбилисской конференции 1977 год. Анализ результатов, полученных по расчетам изотерм ПН бинарных систем по

материалам конференции (Тбилиси, 1977) представлен в таблице А.2 (Приложение А). Выводы по анализу данных таблицы А.2 приведены ниже.

1. Для системы *Fe-Au* результаты $\sigma_p(x)$, вычисленные по уравнению Попеля-Немченко [72] совпадают с экспериментом в пределах ошибки эксперимента. Для других систем данные, полученные по уравнению Попеля-Павлова, ближе к экспериментальным, чем данные других работ.
2. Для системы *Ag-In* данные, полученные по уравнению Задумкина С.Н. лучше совпадают с экспериментом, чем результаты, полученные по уравнению Жуховицкого (по идеальному и реальному уравнениям).
3. Для системы *Ga-In* результаты, полученные по реальному уравнению Жуховицкого ближе к $\sigma_s(x)$, чем по идеальному уравнению Жуховицкого.

Расчеты изотерм ПН были продолжены и данные представлены в материалах киевской конференции 1982 год. Основные данные по расчетам бинарных систем ПН были представлены Г.П. Хиля [71] для систем: *Fe-Si, Co-Al, Fe-Al, Fe-Cu, Cu-Ge, Mg-Sn, Ag-Cd, Ag-Si, Au-Sn, Cu-Si, Cu-Ag, Ag-Ge, Ag-Bi, Ag-Pb, Cd-Bi, Al-Ga, Co-Fe, Ni-Pd, Tl-Pb*. В этом же плане также следует отметить работы В.И. Кононенко, А.Л. Сухмана, В.В. Торокина, В.Г. Шевченко, Н.В. Баусова, Е.В. Семенова, В.Н. Галактионова [79]: *Al-La, Al-Ge, Al-Pr, Al-Nd*; В.И. Ниженко, Л.И. Флока [80]: *Co-Au*; Н.И. Тапуридзе [81]: *Cu-Pb, Cu-Bi, Cu-Tl, Cu-Ag, Co-Cu, Cu-Sb*; Т.А. Цуладзе, Д.В. Хантадзе, Н.И. Тапуридзе [82]: *Ge-Pb, Ge-Sn, Ge-In*.

Результаты представлены в таблице А.3 (Приложение А). Выводы, сделанные по анализу этих данных представлены ниже:

1. Для рассмотренных систем экспериментальные изотермы лучше всех $\sigma_s(x)$ описывают уравнения (1.4.1) и (1.4.2).
2. Предположения об одинаковой функциональной зависимости $a_i^\omega(a_i)$ или $N_i^\omega(N_i)$ вносят большие погрешности в расчет $\sigma(x)$. К такому результату приводит и предположение о постоянстве α .

3. Для ряда систем *Fe-Si*, *Co-Al*, *Fe-Al*, *Mg-Sn* уравнение (1.4.2) лучше согласуется с экспериментом.
4. Для большинства бинарных систем с устойчивым химическим соединением типа A_nB_m в твердом состоянии уравнение (1.4.2) лучше передает ход экспериментальных изотерм ПН.
5. Для бинарных систем, образующих интерметаллические соединения в твердом состоянии предположение $\bar{\omega}_i \neq \bar{\omega}_i(x)$ (уравнение 1.4.5) приводит к более низким значениям $\sigma(x)$.
6. Расчет по уравнению (1.4.5) приводит к удовлетворительному согласию лишь для некоторых систем эвтектического типа (*Ag-Bi*, *Co-Al*, *Ag-Pb* и *Fe-Cu*).
7. Расчеты по уравнениям (1.4.5) и (1.4.6) удовлетворительно согласуется с экспериментом лишь для бинарных систем, близких к идеальным растворам.
8. Предположение о степени идеальности поверхностного слоя для систем с сильным отрицательным отклонением неприемлемо.
9. На основании представленных результатов можно сделать вывод о том, что уравнения (1.4.1) – (1.4.3) являются лучшими (допускаемые ошибки от 6 (для идеальных систем) до 20 %).

Результаты расчетов бинарных изотерм ПН, полученные до 1988 года в сравнении с экспериментом проанализированы и представлены в работе В.Н. Еременко в материалах Киевской конференции 1988 г. Результаты представлены в таблице А.4 (Приложение А).

Выводы по анализу данных таблицы А.4 приведены ниже.

1. Классификация изотерм по типу диаграмм состояния неоднозначна.
2. Большинство изотерм ПН, независимо от характера взаимодействия компонентов, являются монотонно спадающими кривыми, обращенные выпуклостью к оси концентрации.
3. Наиболее удачным классификационным признаком по В.Н. Еременко является $\Delta\sigma = \sigma_s - \sigma_p$ (σ_p – расчет ПН по А.А. Жуховицкому [20]) для моделей идеального раствора.

4. Изученные системы можно разделить на группы:

а) $\Delta\sigma$ – мало. Например, идеальные системы (рисунок 1.1.2 – 1.1.9).

б) $\Delta\sigma < 0$. Системы простого эвтектического типа. Например, к ним можно отнести *Al-Sn*, *Si-Sn*, *Co-Au*; системы с расслоением *Fe-Sn*, *Ni-Ag*; системы с ограниченными твердыми растворами, имеющие тенденцию к расслоению (*Fe-Cu*, *Co-Cu*). Расплавы таких систем характеризуются обычно положительными отклонениями от закона Рауля. Энтальпии смещения их в основном положительны.

в) $\Delta\sigma > 0$. К ним относятся системы: *Fe-Al*, *Fe-Ge*, *Co-Ga*, *Co-Sn*, *Ni-Ge*, *Ni-Sn*, *Cu-Mg*, *Ga-Mg*, *Ge-Mg*, *Au-Sn*. В этих системах обычно образуются химические соединения, энтальпии смещения больше нуля, отклонения расплавов от закона Рауля отрицательны.

5. При наличии в системе прочных химических соединений изотерма ПН состоит из двух ветвей. (см. например, *Co-Si*, *Ni-Al*, *Ni-Si*, *Cu-Al*, *Cu-Si*).

6. Системы с $\Delta\sigma \ll 0$. Такие изотермы наблюдаются в системах, состав химических соединений которых обогащён компонентом, обычно с большим ПН, а в области составов, богатых вторым компонентом, имеется эвтектическое превращение при относительно низкой температуре. Тогда в I области наблюдается больше нуля, а во второй области меньше нуля отклонения от $\sigma_{ид}(x)$. Пример: *Mg-Sn*, *Mg-Pb*, *Ag-Al*.

1.5 Выводы к главе 1

1. Известные из литературных источников экспериментальные изотермы поверхностного натяжения можно разделить по их характеру изменения ПН с составом на две большие подгруппы:

1) Изотермы ПН с монотонным изменением ПН без особых точек на кривой $\sigma(x)$. Такие изотермы наблюдаются для систем, в которых имеют место относительно слабые взаимодействия компонентов A и B , и не образуются устойчивые химические соединения типа A_nB_m при температурах измерений ПН, либо, когда эти соединения капиллярно неактивны. Изотермы ПН таких систем можно описать в настоящее время с высокой точностью.

2) Изотермы ПН с максимумами и минимумами и с точками перегиба. Причинами таких изменений поверхностного натяжения являются сильное взаимодействие компонентов системы, образование химических соединений типа A_nB_m , устойчивых и капиллярно активных при температурах измерений ПН. Образование в системе атомных группировок (или кластеров), устойчивых на поверхности при температурах измерений ПН, может быть также одной из причин образования экстремумов на кривой $\sigma(x)$.

2. Существующие в литературе фундаментальные уравнения изотермы ПН позволяют описать экспериментальные изотермы лишь качественно за исключением некоторых систем, которые близки к идеальным (или регулярным) растворам по своим свойствам. Причинами являются недостаточно точные определения параметров, содержащихся в этих уравнениях: $x_i, x_i^\omega, a_i, a_i^\omega, f_i, f_i^\omega, \omega_i, \omega_i^\omega, \bar{\omega}_i^\omega, V_i^\omega$ и т.д.

3. Не удастся описать, даже качественно, изотермы ПН систем, в которых образуются капиллярно активные устойчивые химические соединения типа A_nB_m . Недостаточно точно установлены поведения образующихся в системах устойчивых атомных группировок A_nB или AB_m , химических соединений типа

A_nB_m , кластеров A_n или B_m , их влияния на характер хода изотермы ПН и на характер распределения этих образований в системе.

4. Из рассмотренных уравнений изотерм ПН более точно описывает экспериментальные монотонные изотермы ПН двухпараметрическое уравнение изотермы ПН, предложенное в 2012 году [12]. Оно позволяет найти параметры уравнения β и F , имея только значения ПН двух опорных приготовленных расплавов и построить всю изотерму ПН от $x=0$ до $x=1$ с высокой точностью (допускаемые ошибки в среднем около 1 %) для систем с монотонным изменением поверхностного натяжения в зависимости от состава.

5. Не достаточно убедительно показана правомочность существования двухпараметрического уравнения изотермы ПН, предложенного в [12]. Не показаны его преимущества перед известными в литературе уравнениями изотермы ПН, не раскрыта физика, лежащая в основе этого уравнения.

В связи с изложенным ставится задача – показать справедливость существования уравнения изотермы ПН [12] для систем с монотонным изменением поверхностного натяжения, показать его достоинства перед другими уравнениями, усовершенствовать методику описания изотерм ПН в системах, в которых образуются устойчивые молекулярные образования типа A_nB_m , выяснить роль таких образований в системе при формировании свойств (в частности, изотерм ПН) поверхности расплава, а также установить характер распределения молекулярных образований ($A_nB_m, A_iB_j, A_iB, AB_j$) в системе.

**ГЛАВА 2 ПОЛОЖЕНИЯ, ЛЕЖАЩИЕ В ОСНОВЕ
АНАЛИТИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ
ИЗОТЕРМ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ БИНАРНЫХ
СИСТЕМ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ КОМПОНЕНТАМИ
ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА A_nB_m**

В настоящей главе приводятся доказательства правомочности существования уравнения изотермы ПН (1.3.47), сделана попытка раскрыть физику, лежащую в его основе, рассматриваются преимущества уравнения (1.3.47) перед другими, известными в литературе. Предложена новая методика определения параметров β и F . Показано, что уравнение (1.3.47) позволяет описать экспериментальные изотермы ПН с положительным отклонением от аддитивной изотермы ПН. Здесь сформулированы исходные положения, лежащие в основе описания сложных изотерм ПН.

**2.1 Двухпараметрическое уравнение изотермы поверхностного
натяжения бинарных систем**

В [12] на основе анализа большого количества экспериментальных изотерм поверхностного натяжения было предложено уравнение изотермы ПН бинарных систем

$$\sigma(x) = \beta \frac{(F-1)(1-x)x}{1+(F-1)x} + \sigma_A(1-x) + \sigma_B(x), \quad (2.1.1)$$

где A и B – компоненты системы, β и F – параметры $A-B$, независящие от состава расплава, σ_A и σ_B – ПН чистых компонентов бинарной системы $A-B$, x – содержание компонента B в расплаве (в мольных долях).

Здесь параметр F зависит от коэффициентов термодинамических активностей компонентов f_i^ω, f_i ($i=A$ и B для системы $A-B$) и от химических

потенциалов $\mu_i^{(0)\omega}$ и μ_i^0 стандартных систем (ω) в поверхностном и в объемном растворах:

$$F = \frac{f_B f_A^\omega}{f_B^\omega f_A} \exp \left[-\frac{(\mu_B^{0(\omega)} - \mu_A^{0(\omega)}) - (\mu_B^0 - \mu_A^0)}{RT} \right]. \quad (2.1.2)$$

Параметр F был введен в работе [1] и уточнен в [83], однако, до сих пор нет способов для его надежного определения. Очевидно, что для идеальной системы нулевого приближения [3], сумма, стоящая под экспонентой (2.1.2) будет равна нулю, а коэффициенты термодинамических активностей $f_i^\omega = f_i = 1$. Тогда условие $F=1$ соответствует идеальному раствору. Из (2.1.2) видно, что в параметре F содержатся коэффициенты термодинамических активностей f_i^ω, f_i , зависящие от состава x_i и химические потенциалы $\mu_i^0, \mu_i^{0(\omega)}$ компонентов расплава как поверхностных (ω) так и объемных фаз. Поэтому полагаем, что уравнение (2.1.1) может описать изотермы поверхностного натяжения бинарных систем в приближении реального раствора, независимо от степени его идеальности. Уравнение (2.1.1) уже успешно используется другими исследователями [65; 66], дает хорошие результаты, пользоваться им очень удобно, но, к сожалению, оно вызывает еще нарекания по поводу его справедливости. В связи этим, в настоящей работе сделана попытка доказать правомочность существования уравнения (2.1.1) для систем с монотонным изменением ПН во всей области составов [84; 85].

2.2 Доказательство правомочности уравнения изотермы для бинарных систем с монотонным изменением поверхностного натяжения для щелочных металлов

а) Доказательство правомочности уравнения изотермы ПН (2.1.1)

Чтобы показать справедливость уравнения (2.1.1) для бинарных систем с монотонным изменением ПН, преобразуем его к виду [48; 85].

$$y(x) = \frac{(1-x)x}{\Delta\sigma(x)} = \frac{1}{\beta(F-1)} + \frac{1}{\beta}x. \quad (2.2.1)$$

Здесь

$$\Delta\sigma(x) = \sigma_s(x) - \sigma_A(1-x) + \sigma_B(x), \quad (2.2.2)$$

– величина, показывающая отклонение экспериментального значения ПН расплава состава x от аддитивной прямой ПН того же состава [4] (см. рисунок 2.2.1), где $\sigma_s(x)$ – экспериментальные значения ПН расплава с содержанием второго компонента, равным x , а σ_A и σ_B – ПН чистых компонентов расплава. Очевидно, что правая часть (2.2.2), а, следовательно, и левая часть (2.2.1), то есть $y(x)$, могут быть вычислены с использованием экспериментальных данных ПН или экспериментальных изотерм $\sigma(x)$ расплава и чистых компонентов σ_A и σ_B при соответствующих значениях концентрации x

$$y(x) = \frac{(1-x)x}{\Delta\sigma(x)}. \quad (2.2.3)$$

Для удобства использования (2.2.1) можем записать в виде

$$y(x) = \frac{1}{\beta(F-1)} + \frac{1}{\beta}x. \quad (2.2.4)$$

Для доказательства справедливости уравнением (2.2.4) воспользуемся уравнением (2.1.1). Возьмем наиболее надежные экспериментальные данные концентрационной зависимости ПН, выполненные с соблюдением всех необходимых условий измерения ПН бинарной системы и измеренные при одинаковых условиях. Например, в качестве такого примера можно привести результаты по изучению изотерм поверхностного натяжения щелочных металлов [6]. Вычислив значения $\Delta\sigma(x)$ по (2.2.2) для экспериментальных значений x , построим графики зависимостей $y(x)$ от x (2.2.3). Если для бинарных систем $A-B$ с монотонным изменением поверхностного натяжения эксперимент дает прямые линии (2.2.4), то будем считать, что правомочность уравнения (2.1.1) для бинарной системы доказана.

Ниже, на рисунках 2.2.1 – 2.2.4 [87], приводятся в качестве примера, изотермы ПН и построенные нами прямые (2.2.4) для систем щелочных металлов.

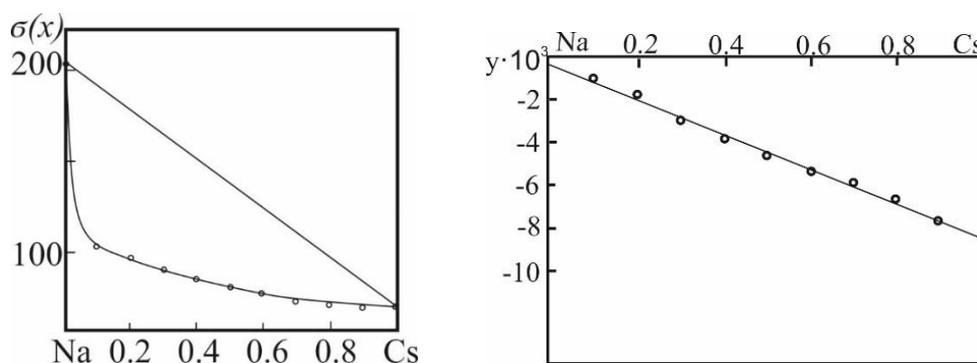


Рисунок 2.2.1 – Изотерма ПН и экспериментальная прямая (2.2.4) для бинарной системы $Na-Cs$ при $T=373$ К

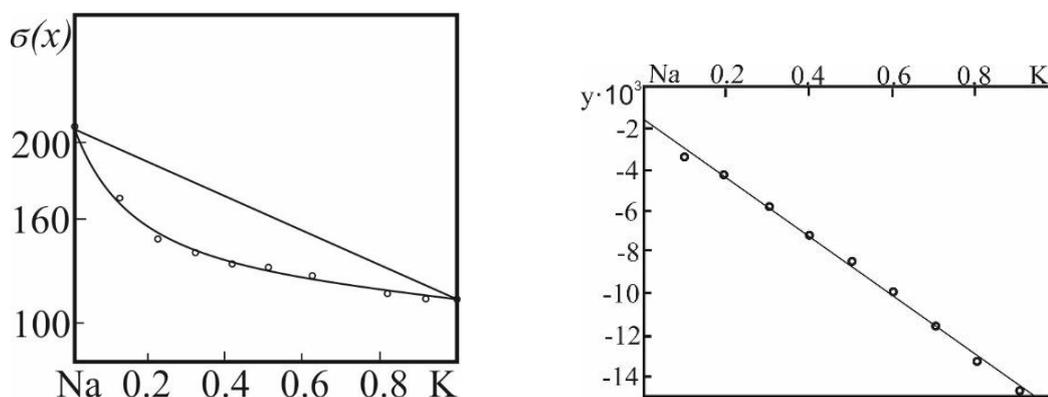


Рисунок 2.2.2 – Изотерма ПН и экспериментальная прямая (2.2.4) для бинарной системы $Na-K$ при $T=373$ К

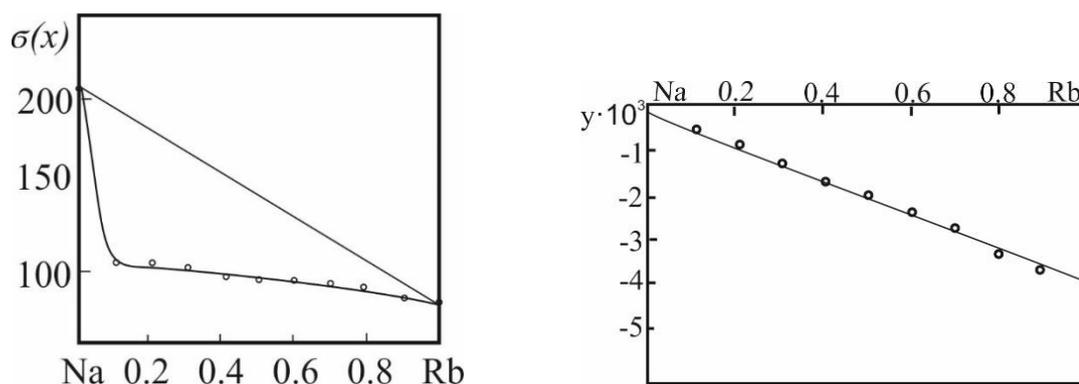


Рисунок 2.2.3 – Изотерма ПН и экспериментальная прямая (2.2.4) для бинарной системы $Na-Rb$ при $T=373$ К

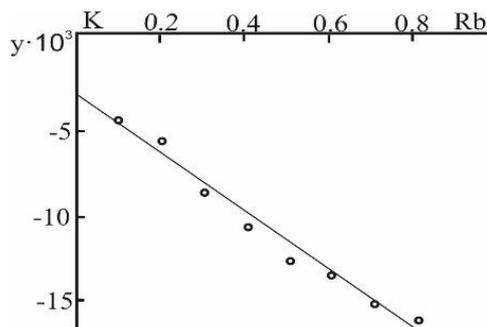
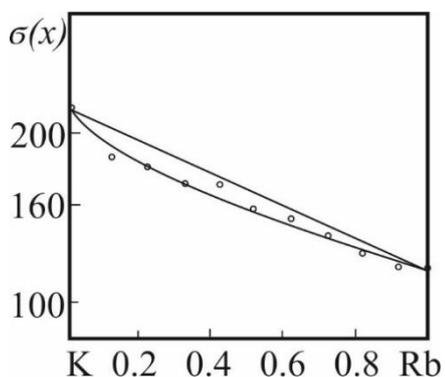


Рисунок 2.2.4 – Изотерма ПН и экспериментальная прямая (2.2.4)

для системы $K-Rb$ при $T=373\text{ K}$

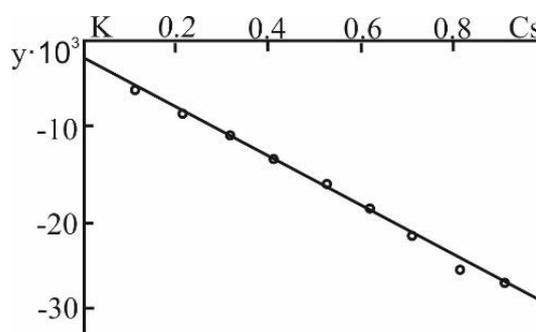
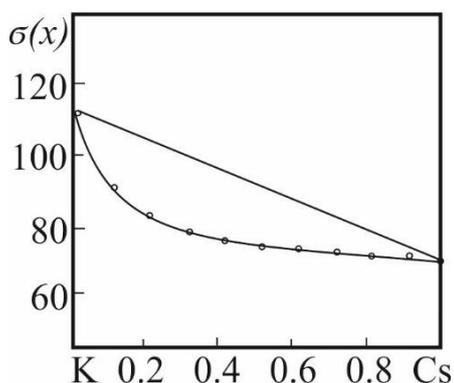


Рисунок 2.2.5 – Изотерма ПН и экспериментальная прямая (2.2.4)

для бинарной системы $K-Cs$ при $T=373\text{ K}$

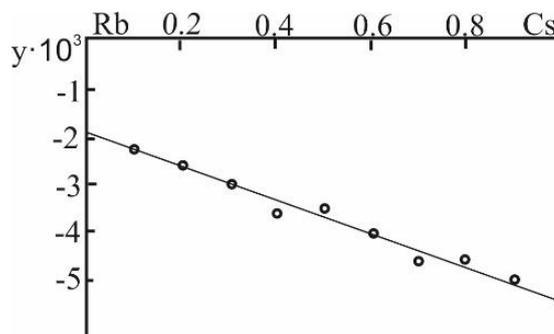
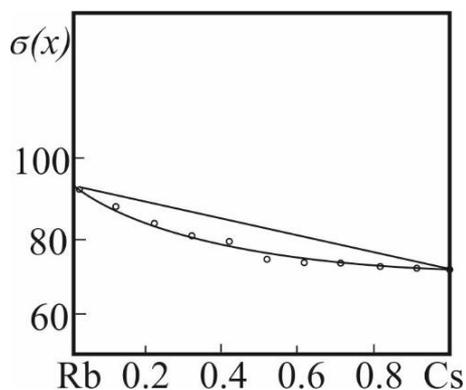


Рисунок 2.2.6 – Изотерма ПН и экспериментальная прямая (2.2.4)

для бинарной системы $Rb-Cs$ при $T=373\text{ K}$

При обработке экспериментальных изотерм ПН щелочных металлов с использованием линейризованного уравнения (2.2.4) были получены прямые линии $y(x)$, (см. рисунок 2.2.1 – 2.2.6), как это предсказывает уравнение (2.2.4).

Получение прямых линий по данным экспериментов подтверждает справедливость уравнения (2.1.1) и правомочность сделанных предположений

при выводе уравнения (2.1.1) [83; 87], а именно: 1 – постоянство параметров β и F ; 2 – главной причиной отклонения экспериментальной реальной изотермы ПН от идеальной изотермы ПН нулевого приближения [3; 16] является явления адсорбции ПА компонента.

В таблице 2.2.1 приведены полученные нами значения β и F бинарных систем щелочных металлов.

Таблица 2.2.1 – Значения $\sigma(x)$, β и F бинарных систем щелочных металлов при $T = 373 \text{ K}$

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

Так как изотермы ПН щелочных металлов по виду охватывают все остальные типы изотермы ПН с монотонным изменением ПН (см. главу 1, рисунок 1.2), то можем сказать, что уравнение (2.1.1) справедливо и для других таких систем. Таким образом, уравнение (2.1.1) справедливо для систем с монотонным изменением ПН $\sigma(x)$ в зависимости от состава. Данное уравнение позволяет определить из экспериментальных данных по изотермам ПН бинарной системы $A-B$ характеристический параметр поверхности расплава F – константу обмена частицами поверхностного слоя с объемом расплава [88]. В работе [1; 82] показано, что константа F определяет характер адсорбции компонента B : при параметре $F \ll 1$ адсорбция B положительная и значительная; при $0 \ll F \ll 1$ адсорбция B отрицательная и также существенная; при $F \approx 1$ система близка к идеальной, а адсорбции компонентов слабые или отсутствуют. Параметр β уравнения (2.1.1) выражает изменение

поверхностного натяжения $\Delta\sigma(x)$ системы при обмене частицами поверхностного слоя расплава с его объемом при переходе системы в равновесное состояние. При выводе формулы (2.1.2) химические потенциалы компонентов μ_i^ω и μ_i были выражены через термодинамические активности a_i^ω и a_i , которые в свою очередь зависят от f_i^ω и f_i – коэффициентов активностей и содержаний компонентов x_i^ω и x_i в объемной и поверхностной (ω) фазах. Учет этих параметров (a_i^ω, a_i , и др.) при выводе (2.1.1) позволяет сделать заключение о том, что вычисления изотермы ПН по (2.1.1) соответствуют приближению реальных растворов. Прямые линии (рисунок 2.2.1 – 2.2.6), полученные при обработке экспериментальных изотерм ПН по методике (описанный выше, см. формулу (2.2.4)), показывает не только о справедливости уравнения (2.1.1) для систем с монотонным изменением ПН, но и о правильности сделанных нами предположений, относительно независимости постоянных β и F рассматриваемой бинарной системы от состава расплава и роли адсорбции ПА компонента.

б) Предельные формы уравнения (2.1.1)

Далее покажем, что из уравнения (2.1.1) при определенных условиях могут быть получены как следствие уравнения Фолькмана (1.3.49) [3] и Прилежаева-Дефай [16]:

1. Например, при $F=1$ первое слагаемое (2.1.1) обращается в ноль, и мы получим из (2.1.1) уравнение изотермы ПН Фолькмана [3]

$$\sigma(x) = \sigma_A(1-x) + \sigma_B \cdot x. \quad (2.2.4)$$

2. Для разбавленных растворов (при $x \ll 1$) и небольших значениях F произведение $(F-1)x \ll 1$. Тогда, пренебрегая вторым слагаемым в знаменателе первого слагаемого (2.2.1), получим уравнение изотермы ПН Прилежаева-Дефай для регулярных растворов [3; 16]

$$\sigma(x) = c(1-x)x + \sigma_A(1-x) + \sigma_B \cdot x, \quad (2.2.5)$$

где $c = \beta(F-1)$ постоянная величина.

Таким образом, предложенное уравнение изотермы ПН (2.2.1) является более общим и универсальным по сравнению с уравнениями Фолькмана [3] и Прилежаева-Дефай [3; 16].

Итак, в этом разделе показано, что:

1. УИПН, предложенное в [12], справедливо для бинарных систем с монотонным изменением поверхностного натяжения в зависимости от состава.
2. Доказано, что для систем с монотонным изменением ПН параметры УИПН β и F не зависят от состава расплава при данной температуре.
3. Предложенное УИПН бинарных расплавов описывает реальные изотермы ПН независимо от степени идеальности. Оно является более общим из подобных уравнений и из него можно получить при различных условиях уравнения Фолькмана для идеальных растворов и Прилежаева-Дефай для регулярных растворов.

в) Физическая сущность уравнения (2.1.1)

Чтобы показать физическое содержание уравнения (2.1.1) перепишем его в виде

$$\sigma(x) = \sigma_A x_1 + \sigma_B x_2 + \beta \frac{(F-1)x_1 x_2}{1 + (F-1)x_2}. \quad (2.2.6)$$

Первые два слагаемых показывают, что ПН расплава определяются ПН компонентов A и B в зависимости от их содержания x_1 и x_2 . При добавлении к A компонента B происходит постепенное замещения атомов A атомами B , а свойство – ПН раствора меняется по мере замещения атомов A атомами B как в идеальном растворе. Последнее слагаемое связано с различием парных потенциалов взаимодействий U_{ij} компонентов расплава [57] U_{ij} ($ij=A$ и B), которые «спрятаны» в F , и приводят к перераспределению компонентов между объемом и поверхностью расплава. То есть, это слагаемое связано с адсорбцией компонентов и с соответствующим изменением ПН. В идеальном растворе $F \rightarrow 1$ [57] и последнее слагаемое (2.2.6) отсутствует. Тогда уравнение (2.2.6) переходит в (2.2.4). В реальном, далеком от идеальности растворе,

вклад последнего слагаемого (2.2.6) тем значительнее, чем больше параметр F больше единицы. То есть, важную роль в изменении ПН систем, далеких от идеальности, играет процесс адсорбции ПА компонента. При F близких к единице рассматриваемая система близка к идеальной и результаты, полученные по (2.2.6) и уравнением А.А. Жуховицкого [20] будут практически совпадать.

Таким образом, первые два слагаемых определяют ПН идеального раствора, состоящего из одинаково взаимодействующих частиц, а последнее слагаемое – отличие ПН реального раствора, состоящего из разных частиц, взаимодействующих по-разному, от ПН идеального раствора. Последнее слагаемое показывает роль адсорбции ПА компонента в изменении ПН растворителя.

2.3 Анализ методов определения параметров β и F уравнения изотермы поверхностного натяжения

Как показано выше для практического использования уравнения (2.1.1) необходимо иметь значения параметров β и F . Рассмотрим способы определения этих параметров [84; 86; 89].

а) Метод двух опорных сплавов произвольных составов

Данная методика впервые была предложена для бинарных систем $A-B$ в [12] и заключается в том, готовят два пробных расплавы с составами x_1 и x_2 , и измеряют их ПН $\sigma(x_1)$ и $\sigma(x_2)$, где A и B компоненты системы. Затем, записав (2.1.1) для каждого состава, составляется система уравнений:

$$\sigma(x_i) = \beta \frac{(F-1)(1-x_i)x_i}{1+(F-1)x_i} + \sigma_A(1-x_i) + \sigma_B(x_i), \quad (2.3.1)$$

где $i=1$ и 2 . Решение этой системы относительно β и F позволяет находить значения параметров β и F уравнения (2.2.1) по формулам:

$$\beta = \frac{\Delta\sigma(x_1) \cdot \Delta\sigma(x_2)(x_2 - x_1)}{\Delta\sigma(x_1) \cdot f(x_2) - \Delta\sigma(x_2) \cdot f(x_1)}, \quad (2.3.2)$$

$$F = 1 + \frac{\Delta\sigma(x_1)}{\beta \cdot f(x_1) - \Delta\sigma(x_1)x_1} = 1 + \frac{\Delta\sigma(x_2)}{\beta \cdot f(x_2) - \Delta\sigma(x_2)x_2}. \quad (2.3.3)$$

Здесь обозначены:

$$\Delta\sigma(x_1) = \sigma(x_1) - \sigma_A(1-x_1) + \sigma_B(x_1); \quad (2.3.4)$$

$$\Delta\sigma(x_2) = \sigma(x_2) - \sigma_A(1-x_2) + \sigma_B(x_2); \quad (2.3.5)$$

$$f(x_1) = (1-x_1)x_1; \quad (2.3.6)$$

$$f(x_2) = (1-x_2)x_2. \quad (2.3.7)$$

Таким образом, для расчетов параметров β и F используются экспериментальные значения $\sigma(x_1)$ и $\sigma(x_2)$. Главным недостатком такой методики может быть допущенные случайно ошибки – отклонения $\sigma(x_1)$ или $\sigma(x_2)$ от реальных их значений. Последние могут значительно повлиять на расчетные значения параметров β и F , а, следовательно, и на вычисляемые с их использованием значения параметров поверхности.

б) Метод графической обработки изотермы ПН для улучшения изложенного выше метода определения параметров β и F

Чтобы получить значения β и F первым способом (см. раздел 2.3, а) необходимо иметь достаточно точные значения $\sigma(x_1)$ и $\sigma(x_2)$, а не данные, полученные при частных измерениях. Как известно [5], последние могут иметь случайные значительные отклонения от истинных. С другой стороны, необходимо учесть кроме $\sigma(x_1)$ и $\sigma(x_2)$ и другие значения ПН $\sigma(x_i)$ расплавов данной системы чем больше число экспериментальных точек ПН, тем лучше. Для получения более точных значений $\sigma(x_1)$ и $\sigma(x_2)$ следует построить экспериментальную изотерму $\sigma_s(x_i)$ с использованием всех ($i=1,2,3$, и т.д.) экспериментальных данных ПН данной системы и через экспериментальные точки $M_i(\sigma(x_i), x_i)$ изотермы ПН (рисунок 2.3.1) проводят вручную, или с использованием соответствующих программ [90] усредняющую гладкую кривую $\sigma_s(x) = f(x)$.

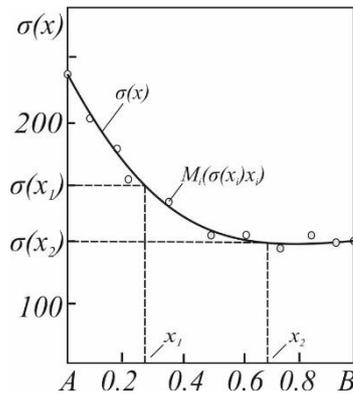


Рисунок 2.3.1 – К определению параметров β и F уравнение (2.1.1)

Значения $\sigma(x_1)$ и $\sigma(x_2)$, соответствующие x_1 и x_2 можно найти из графика $\sigma_s(x)$ по точкам пересечения прямых $x_1, x_2 = const$ с кривой $\sigma_s(x)$. Найденные таким образом $\sigma(x_1)$ и $\sigma(x_2)$ при x_1 и x_2 оказывается более точными и можно использовать для вычисления β и F данной системы по формулам (2.3.2 – 2.3.3). Для повышения точности результатов расчетов параметров поверхности в настоящей работе предлагается другая методика определения параметров β и F , которая изложена ниже.

в) Метод линеаризованного уравнения изотермы ПН

Теория предлагаемой методики изложена выше в разделе 2.2 (см. формулы (2.2.1) и (2.2.4)). Заметим, что данная методика может быть использована в случае, когда будем иметь достаточно много экспериментальных значений ПН ($i > 3$) расплавов различных составов данной системы. Для этого, как было показано в разделе 2.2, воспользуемся уравнением (2.2.3) или (2.2.4) [84–86]

$$y(x) = \frac{(1-x)x}{\Delta\sigma(x)} = \frac{1}{\beta(F-1)} + \frac{1}{\beta}x. \quad (2.3.8)$$

Выражение (2.3.8) при β и F постоянных представляет собой уравнение прямой типа $y(x) = a + bx$, где величину

$$y(x) = \frac{(1-x)x}{\Delta\sigma(x)}, \quad (2.3.9)$$

$$\text{где } \Delta\sigma(x) = \sigma_s(x) - \sigma_A(1-x) - \sigma_B \cdot x. \quad (2.3.10)$$

Будем считать, что из эксперимента имеем значения ПН или $\sigma_s(x_i)$, измеренные для нескольких составов x_i ($i=1,2,3,\dots$). Используя экспериментальные данные $\sigma(x_i)$ и x_i , построим график функции (2.3.9). Он будет иметь вид (см. рисунок 2.2.1 – 2.2.6), например, рисунок 2.3.2

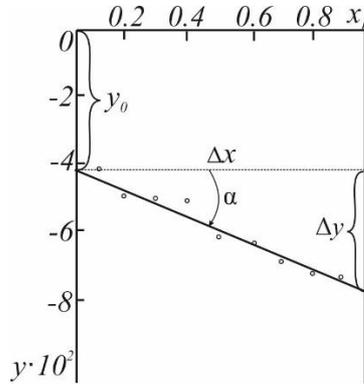


Рисунок 2.3.2 – Определения параметров β и F уравнения изотермы ПН

На рисунке 2.2.3 изображены точки, вычисленные с использованием данных эксперимента $\sigma(x_i)$ по $\sigma(x)$ и x_i значения функции $y(x_i)$. Линия – прямая, полученная при обработке экспериментальных данных по $y(x_i)$ данной системы методом наименьших квадратов [90]. Из графика (рисунок 2.3.2) определим y_0 как отрезок, который отсекается от оси ОУ прямой (2.3.8) продолжением прямой относительно нуля, а b – тангенс угла наклона прямой (2.3.8) к оси концентрации, как $\operatorname{tg} \alpha = \Delta y / \Delta x$. Из рисунка 2.3.2 и уравнения (2.3.8) видно, что

$$\left. \begin{aligned} y_0 &= \frac{1}{\beta(F-1)} \\ \operatorname{tg} \alpha &= \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{1}{\beta} \end{aligned} \right\} \quad (2.3.11)$$

Таким образом, из графика (рисунок 2.3.2) можно найти значения y_0 и $\operatorname{tg} \alpha$, а параметры β и F вычислить по (2.3.11), решив систему (2.3.11) относительно β и F .

Из рассмотренных методов определения параметров β и F уравнения (2.1.1) наиболее предпочтительным является последний – на основе уравнения (2.3.8), так как такой метод позволяет не только учитывать все значения ПН

($\sigma(x_i)$) при определении β и F , но и показывает справедливость уравнения (2.1.1) для рассматриваемых их типов систем, что очень важно.

2.4 Аналитическое описание экспериментальных изотерм поверхностного натяжения бинарных систем с положительным отклонением от аддитивной прямой

Выше приведено УИПН бинарных систем

$$\sigma(x) = \beta \frac{(F-1)(1-x)x}{1+(F-1)x} + \sigma_A(1-x) + \sigma_B x. \quad (2.4.1)$$

где β и F – параметры уравнения (2.4.1), независящие от состава расплавов системы, σ_A и σ_B – ПН чистых компонентов системы, A и B – компоненты системы $A-B$, x – термодинамическая концентрация второго компонента B .

В разделе 2.3 и в работе [48] показано, что уравнение (2.4.1) описывает экспериментальные изотермы поверхностного натяжения бинарных систем с монотонным изменением ПН в зависимости от состава, находящиеся ниже аддитивной прямой

$$\sigma_{add}(x) = \sigma_A(1-x) + \sigma_B \cdot x \quad (2.4.2)$$

с высокой точностью – около 1 %.

В литературе встречаются экспериментальные изотермы ПН с положительным отклонением изотермы ПН от аддитивной (2.4.2), например, $Cd-Sn$, $Cu-Pd$, $Pb-Bi$ и др. [5; 22; 43] (рисунок 2.4.2).

В настоящем разделе поставлена задача показать справедливость уравнения (2.4.1) для бинарных систем с положительным отклонением от аддитивной прямой. Как будет показано ниже, положительное решение этой задачи будет иметь важное значение для аналитического описания более сложных изотерм бинарных систем.

Методика решения поставленной задачи. Для решения поставленной задачи будем поступать также [91], как и выше при описании изотерм ПН, находящихся ниже аддитивной прямой. Преобразуем (2.4.1) к виду

$$\frac{(1-x)x}{\Delta\sigma(x)} = \frac{1}{\beta(F-1)} + \frac{1}{\beta} \cdot x, \quad (2.4.3)$$

как это было сделано в [84–86].

Здесь

$$\Delta\sigma(x) = \sigma_s(x) - \sigma_{add}(x). \quad (2.4.4)$$

Обработав экспериментальные данные по изучению изотерм ПН систем *Cd-Sn*, *Pd-Cu* и *Pb-Bi* по методике [48], нами были построены прямые (2.4.3) для каждой системы *Cd-Sn*, *Pd-Cu* и *Pb-Bi* (см. рисунок 2.4.1 а, б, в) [91]:

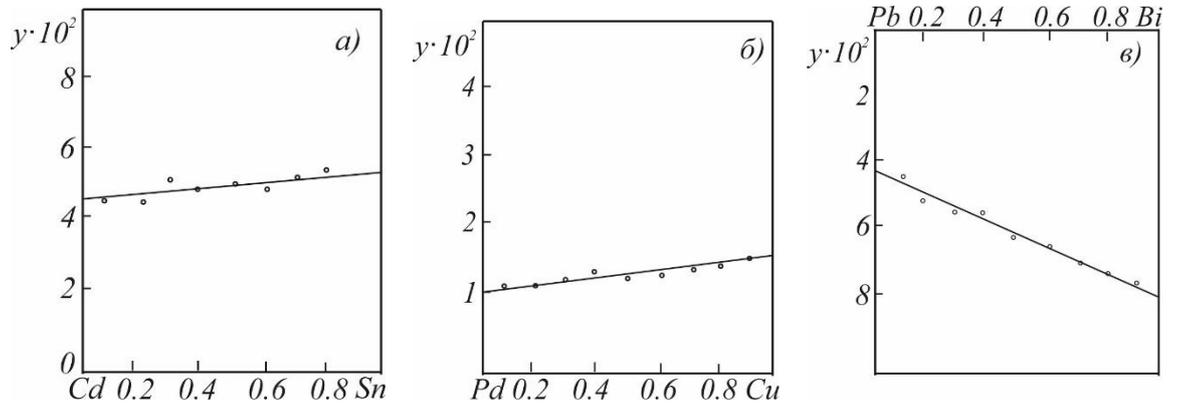


Рисунок 2.4.1 – Определение параметров β и F для бинарных систем

а) *Cd-Sn*, б) *Pd-Cu* и в) *Pb-Bi*

Продолжив прямые (2.4.3) рисунка 2.4.1 до пересечения с осью $y(x)$ нами были найдены значения y_0 из графиков рисунка 2.4.1. А по наклонам прямых (2.4.3) к оси концентрации были найдены значения тангенсов угла наклона. Тогда можем записать для каждой системы (см. формулу (2.4.3)):

$$y_0 = \frac{1}{\beta(F-1)}; \quad (2.4.5)$$

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{1}{\beta}. \quad (2.4.6)$$

Решение (2.4.5) и (2.4.6) относительно β и F позволяет найти значения β и F для систем *Cd-Sn*, *Pd-Cu* и *Pb-Bi* (таблица 2.4.1).

Таблица 2.4.1 – Значения σ_A и $\sigma_B - \beta$ и F систем $Cd-Sn$, $Pd-Cu$ и $Pb-Bi$

Система					β	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 β и F в (2.4.1), нами были вычислены значения ПН при соответствующих значениях x . Полученные результаты по ПН приведены на рисунке 2.4.2, расчетные точки отмечены символом « \circ ». Экспериментальные значения ПН по [5; 22; 43] отмечены символом « \bullet ».

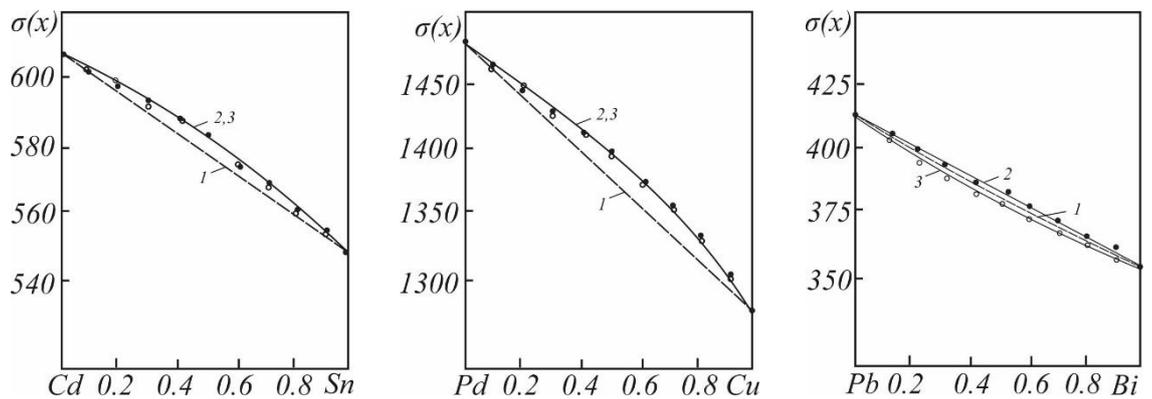


Рисунок 2.4.2 – Расчетные (\bullet) и экспериментальные (\circ) значения ПН бинарных систем $Cd-Sn$, $Pd-Cu$: 1 – аддитивные прямые; 2,3 – расчетные и экспериментальные изотермы. Для системы $Pb-Bi$: 2 – эксперимент по [22]

Из сравнения данных рисунка 2.4.2 видно вполне удовлетворительное согласие расчетных по (2.4.1) и экспериментальных [5; 22; 43] изотерм ПН. При этом следует отметить, что найденные значения β в данном случае имеют положительный знак в отличие от знака β в [12] – для систем с отрицательным отклонением изотермы ПН от аддитивной. Таким образом, уравнение (2.4.1) может быть использовано для аналитического описания изотерм ПН с положительным отклонением от аддитивной прямой. При этом показано, что

допускаемая ошибка при описании эксперимента уравнением (2.1.1) или (2.4.1) около 1 %.

2.5 Представление сложных экспериментальных изотерм поверхностного натяжения бинарных систем в виде комбинации простых систем

а) Простейшие изотермы ПН бинарных систем [92; 93]. Из анализа результатов исследований ПН бинарных металлических систем (см. гл.1) выделено несколько типов простых изотерм ПН (рисунок 1.2), которые могут быть основами для понимания других более сложных изотерм ПН [94]. Приведем их здесь в порядке усложнения:

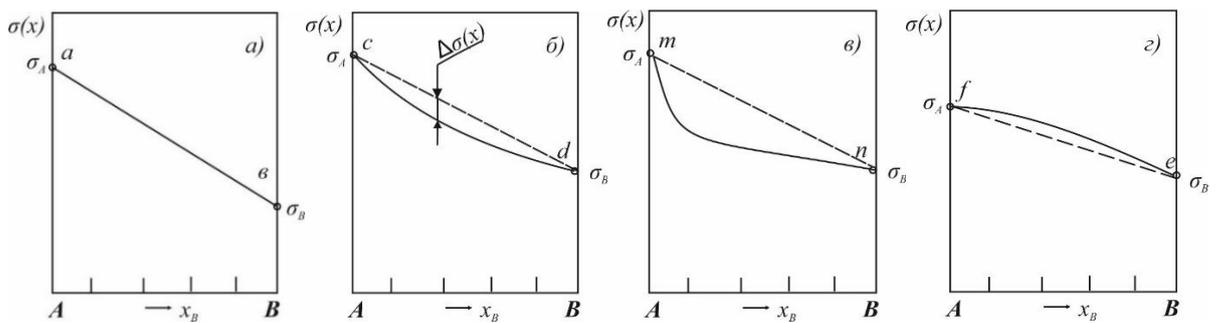


Рисунок 2.5.1 – Простейшие типы изотерм ПН бинарных систем

Первая из них (рисунок 2.5.1, (а) – изотерма (а-в)) соответствует идеальной системе с нулевым приближением [3]. Здесь потенциалы взаимодействия однородных (A–A, B–B) и разнородных компонентов (A–B) бинарной системы абсолютно одинаковы, то есть потенциальная энергия взаимодействия равного количества компонентов A–A, B–B A–B (или B–A) $U_{AA} = U_{BB} = U_{AB}$. Теплота смешения такого расплава $\Delta U_{AB} = 0$.

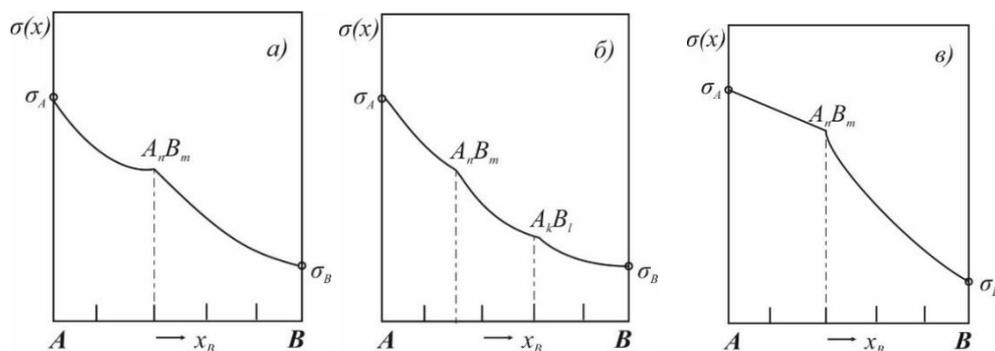
Вторая группа (рисунок 2.5.1 (б), изотерма (с-д), $\Delta\sigma(x)$ мало), соответствует регулярным растворам с положительной, но незначительной теплотой смешения $\Delta U_{AB} \geq 0$.

Третья группа (рисунок 2.5.1 (в), изотерма ($m-n$)) соответствует реальным (далеким от идеальности) растворам ($\Delta\sigma(x)$ – значительное) с положительной и значительной теплотой смещения $\Delta U_{AB} > 0$.

Четвертая группа (рисунок 2.5.1 (г), изотерма ($f-e$)) соответствует также реальным растворам с отрицательной теплотой смещения $\Delta U_{AB} < 0$.

Здесь также отметим, что при $\Delta U_{AB} \leq 0$ раствор близок к идеальным, а при ΔU_{AB} , значительно отличающимся от нуля $\Delta U_{AB} < 0$ раствор ближе к реальным. Таких изотерм ПН, для которых $\Delta U_{AB} < 0$ среди изученных бинарных систем более половины. Выше, в разделах 2.1 и 2.4, показано, что также простые бинарные системы (рисунок 2.5.1, (а-г)) могут быть описаны аналитически уравнением (2.1.1).

б) Основные виды сложных изотерм ПН бинарных систем и их составляющие. В главе 1 показано, что к сложным видам изотерм ПН бинарных систем приводят достаточно сильные взаимодействия компонентов (частиц) рассматриваемой бинарной системы. Как правило, сложные изотермы ПН наблюдаются при значительных взаимодействиях разнородных частиц системы. Например, при образовании компонентами системы устойчивых химических соединений типа A_nB_m , устойчивых квазимолекулярных образований, например, кластеров, ассоциации частиц и т.д. типа AB_k или A_lB , где k и $l=2,3$ и т.д. К сложным видам изотерм следует отнести следующие виды изотерм ПН бинарных систем (рисунок 2.5.2).



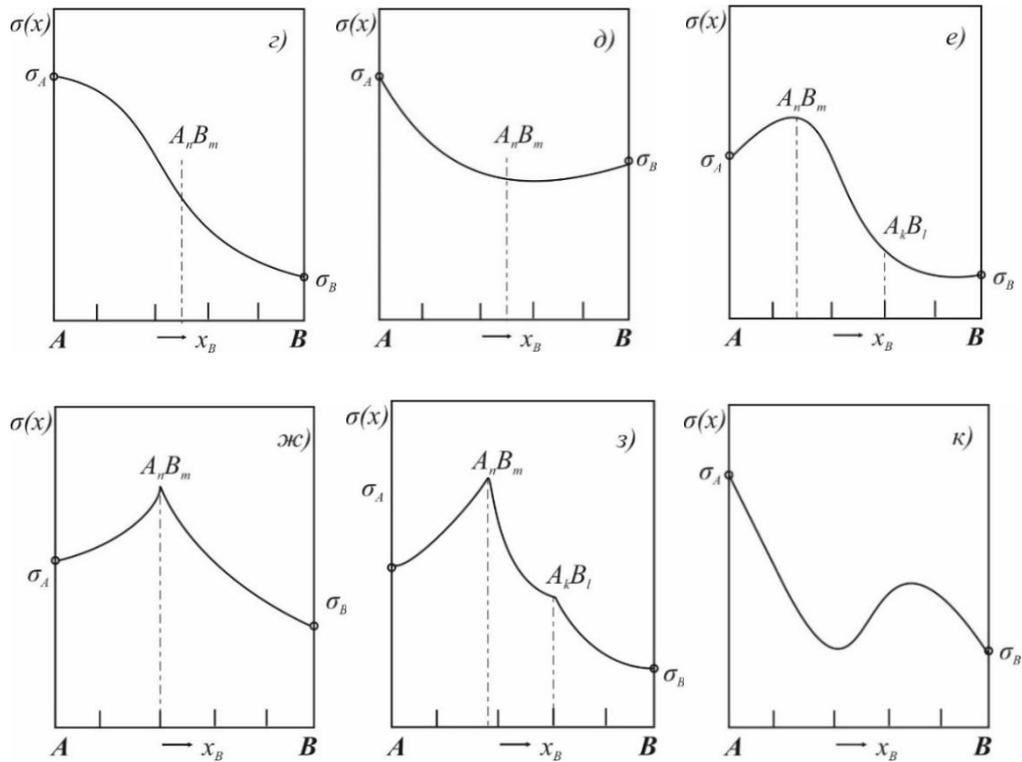


Рисунок 2.5.2 – Виды сложных изотерм ПН бинарных систем

Как нами показано, в главе 1, такие системы существующими теоретическими уравнениями изотерм ПН описать достаточно точно не удастся (раздел 1.4). Ниже покажем, что большинство реальных изотерм ПН (см. рисунок 2.5.2, (а-к) можно описать с использованием простых изотерм (см. рисунок 2.5.1, (а-г), а точнее, представляя сложные изотермы в виде комбинаций простых изотерм (рисунок 2.5.1, (а-г)).

в) Основы описания сложных изотерм ПН. В первую очередь используем известный факт [25; 30; 94–96] о том, что при достаточно сильных взаимодействиях компонентов последние могут образовать устойчивые химические или молекулярные образования типа A_nB_m , которые могут выступать в расплавах как самостоятельные структурные единицы системы $A-B$ [92–94; 96]. Такая система при описании объемных свойств бинарной системы может быть разбита на вторичные [17; 25; 94–96] $A-A_nB_m$ и A_nB_m-B – при образовании одного химического соединения; A_nB_m и $A-A_nB_m$, $A_nB_m-A_kB_l$, A_kB_l-B – при образовании двух химических соединений A_nB_m и A_kB_l и т.д. [92; 96; 97]. Мы будем допускать, что такое положение справедливо и при

описании поверхностных свойств расплава, то есть, поверхностного натяжения.

Во-вторых, уравнение (2.1.1) может описать изотерму $A-B$ как в направлении $A \rightarrow B$, так и в направлении $B \rightarrow A$ (обратном). При этом $F_{AB} = 1/F_{BA}$ так как показатель экспоненты в (2.1.2) меняет знак.

В-третьих, положим, что каждая сложная изотерма ПН (рисунок 2.5.2 ($a-k$)) является всего лишь комбинацией простых изотерм (рисунок 2.5.1($a-z$)) [17; 25; 94–96].

Рассмотрим примеры:

1. Изотерма a) рисунка 2.5.2 состоит из двух простых b) рисунка 2.5.1, состыкованных как $(c-d) - (c-d)$;
2. Изотерма b) рисунка 2.5.2 состоит из трех простых как b) рисунка 2.5.1, состыкованных как $(c-d) - (c-d) - (c-d)$;
3. Изотерма $в$) рисунка 2.5.2 состоит из двух простых как a) и b) рисунка 2.5.1, состыкованных как $(a-в) - (c-d)$;
4. Изотерма $г$) рисунка 2.5.2 состоит из двух простых как b) и $г$) рисунка 2.5.1, состыкованных как $(f-e) - (c-d)$;
5. Изотерма $д$) рисунка 2.5.2 состоит из двух простых как b) рисунка 2.5.1, состыкованных как $(c-d) - (d-c)$;
6. Изотерма e) рисунка 2.5.2 состоит из трех простых как $г$) и b) рисунка 2.5.1, состыкованных как $(e-f) - (f-e) - (c-d)$;
7. Изотерма $ж$) рисунка 2.5.2 состоит из двух простых как b) рисунка 2.5.1, состыкованных как $(d-c) - (c-d)$;
8. Изотерма $з$) рисунка 2.5.2 состоит из трех простых как b), $г$) и b) рисунка 2.5.1, состыкованных как $(d-c) - (c-d) - (c-d)$;
9. Изотерма $к$) рисунка 2.5.2 состоит из четырех простых как a), b), $г$) рисунка 2.5.1, состыкованных как $(c-d) - (d-c) - (e-f) - (f-e)$, и т.д.

В-четвертых, в области образования молекул $A_n B_m$ производная $(\partial\sigma/\partial x)_{p,T}$ испытывает разрыв (либо скачок), когда молекула $A_n B_m$ устойчива

при температуре измерения ПН и не наблюдаются значительной диссоциации их и ни растворения других (соседних по диаграмм плавкости) компонентов в расплавленном химическом соединении типа A_nB_m . В противном случае наблюдается плавное изменение $(\partial\sigma/\partial x)_{p,T}$ или $(\partial\sigma/\partial x)_{p,T} = 0$ при изменении кривизны кривой $\sigma(x)$ при составе расплава, соответствующем составу A_nB_m .

Таким образом, разбивая сложную изотерму ПН системы $A-B$ на составляющие вторичные $A-A_nB_m$, A_nB_m-B и, применяя к каждой вторичной системе уравнение изотермы ПН (2.1.1), можем аналитически описать сложные изотермы ПН как на рисунке 2.5.2.

2.6 Выводы к главе 2

1. Уравнение изотермы ПН бинарных систем (2.1.1) описывает экспериментальные изотермы поверхностного натяжения бинарных систем с монотонным изменением ПН с высокой точностью, независимо от степени идеальности (допускаемая ошибка – около 1%).
2. Уравнение изотермы поверхностного натяжения (2.1.1), предложенное в [12], впервые позволило определить F – константу обмена частицами поверхностного слоя раствора с его объемом. Из (2.1.1), как частный случай, при соответствующих условиях можно получить уравнения Фолькмана [3] и Прилежаева-Дефай [16]. Показано, что (2.1.1) справедливо для монотонно меняющихся изотерм ПН как с отрицательным, так и с положительным отклонениями от аддитивной прямой.
3. Разработана новая методика определения параметров β и F . Показано, что из методов определения параметров уравнения (2.1.1) – β и F более предпочтительным является метод линеаризованного уравнения (2.3.8).
4. Уравнение (2.1.1) описывает спадающие экспериментальные изотермы ПН с положительным отклонением от аддитивной прямой. При этом параметр $\beta > 0$.
5. Существуют четыре вида простейших изотерм ПН. Все они описываются уравнением (2.1.1) с высокой точностью. Все остальные изотермы (более сложные) можно представить, как различные комбинации этих четырех простых.

ГЛАВА 3 АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИЗОТЕРМ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ БИНАРНЫХ СИСТЕМ С УСТОЙЧИВЫМИ ХИМИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ТИПА A_nB_m

В настоящей главе рассмотрено практическое применение уравнения (2.1.1) и выдвинутых во второй главе идей для описания сложных экспериментальных изотерм ПН металлических систем $A-B$ с устойчивыми химическими соединениями типа A_nB_m .

Проблему изучения изотерм ПН бинарных систем с монотонным изменением ПН в зависимости от состава (см. гл. 2, раздел 2.2) можно считать решенным удовлетворительно. Однако, как же решить эту задачу для бинарных систем, когда компоненты A и B образуют устойчивые химические соединения типа A_nB_m и на изотермах ПН в областях, соответствующих составам химических соединений A_nB_m , наблюдаются ярко выраженные изломы, перегибы, экстремумы? Описанию изотерм ПН таких систем посвящается настоящий раздел.

В основе описания изотерм ПН бинарных металлических систем с устойчивым химическим соединением типа A_nB_m положим известный факт о том, что при плавлении сплавов бинарных металлических систем с устойчивыми химическими соединениями во многих случаях молекулы соединения A_nB_m сохраняют свою индивидуальность [15; 17], играют роль компонентов равноправных с основными компонентами $A-B$ и позволяют разделить первичную систему $A-B$ на составляющие вторичные $A-A_nB_m$ и A_nB_m-B [17; 94-96; 98].

3.1 Аналитическое описание экспериментальных изотерм поверхностного натяжения бинарных систем с одним химическим соединением типа A_nB_m

Рассмотрим диаграмму состояния простой бинарной системы с единственным химическим соединением типа A_nB_m [99] (рисунок 3.1.1).

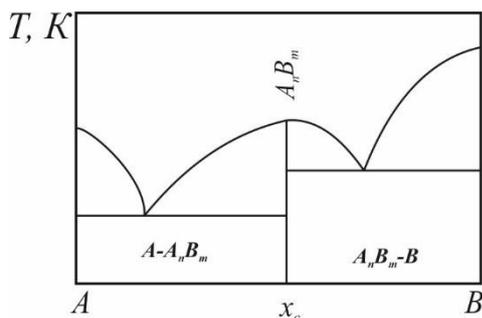


Рисунок 3.1.1 – Диаграмма состояния бинарной системы $A-B$ с одним химическим соединением типа A_nB_m : A и B – компоненты системы, x_c – состав при котором образуется химическое соединение типа A_nB_m

Известно, что для описания свойств расплавов систему с одним химическим соединением разбивается на составляющие вторичные системы [17; 94]: $A-A_nB_m$ и A_nB_m-B . Положим, что при добавлении компонента B к A до состава химического соединения A_nB_m (в области $x < x_c$) в системе $A-A_nB_m$ будем иметь только два компонента – атомы A и молекулы A_nB_m . То есть, при составах $0 < x < x_c$, степень диссоциации молекул A_nB_m незначительна [15; 17; 25] и в расплаве будут в основном атомы растворителя A и молекулы A_nB_m . Для всех $x > x_c$ в системе A_nB_m-B будут молекулы A_nB_m и атомы B .

Таким образом, мы свели сложную первичную систему $A-B$ к двум простым вторичным $A-A_nB_m$ и A_nB_m-B . Назовем их в дальнейшем вторичными системами [17] или подсистемами. Для описания изотерм ПН применим уравнение (2.1.1) к этим вторичным системам по отдельности. Для этого необходимо сделать переход от концентраций x к приведенным концентрациям x' [83] для подсистем $A-A_nB_m$ и A_nB_m-B :

$$\text{для } A-A_nB_m \quad x' = \frac{x}{x_c}; \quad (3.1.1)$$

$$\text{для } A_nB_m-B \quad x' = \frac{x-x_c}{1-x_c}. \quad (3.1.2)$$

С учетом вторичных систем перепишем уравнение (2.1.1) в виде:

для $A-A_nB_m$

$$\sigma(x') = \beta_1 \frac{(F_1-1)(1-x')x'}{1+(F_1-1)x'} + \sigma_A(1-x') + \sigma_{A_nB_m}x', \quad (3.1.3)$$

где β_1 и F_1 – параметры уравнения (3.1.3) для вторичной системы $A-A_nB_m$; σ_A и $\sigma_{A_nB_m}$ – ПН чистых компонентов вторичной системы $A-A_nB_m$.

А для A_nB_m-B следует записать

$$\sigma(x') = \beta_2 \frac{(F_2-1)(1-x')x'}{1+(F_2-1)x'} + \sigma_{A_nB_m}(1-x') + \sigma_Bx'. \quad (3.1.4)$$

Здесь β_2 и F_2 – параметры уравнения (3.1.4) вторичной системы A_nB_m-B , $\sigma_{A_nB_m}$ и σ_B – ПН чистых компонентов вторичной системы A_nB_m-B .

Применим описанную методику к конкретным системам.

3.2 Примеры описания изотерм бинарных систем с одним химическим соединением типа A_nB_m

Выбор систем $Ni-Al$, $Ag-Te$, $Sb-Se$, $Al-La$, $Al-Nd$ для расчетов $\sigma(x)$ и $\Gamma_i^{(N)}$ связан с тем, что в этих системах состав химических соединений типа A_nB_m совпадают с изломом на кривой изотепрмы ПН. А наличие химических соединений в этих системах надежно установлено.

а) Изотерма ПН бинарной системы $Ni-Al$ [85; 99; 100]. Рассмотрим в качестве примера бинарную систему $Ni-Al$ при $T=1873$ К, изученную в работе [48]. Представим ее в виде комбинации двух простых систем $((c-d) - (c-d))$ (см. рисунок 2.5.1, б).

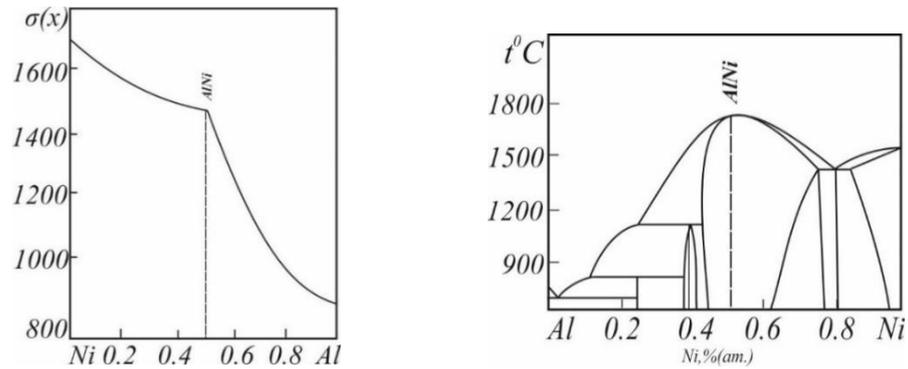


Рисунок 3.2.1 – Изотерма ПН и диаграмма состояния системы $Ni-Al$

Из рисунка видно, что в области химического соединения $NiAl$ на изотерме ПН системы $Ni-Al$ наблюдается излом, а $(\partial\sigma/\partial x)_{p,T}$ претерпевает скачок, что говорит о том, что степень распада молекул $NiAl$ низок. Тогда можем разбить систему на две подсистемы: $Ni-NiAl$ и $NiAl-Al$. Вычислим для каждой вторичной системы $Ni-NiAl$ и $NiAl-Al$ значения параметров β и F по методике [48] (см. раздел 2.3 в)). На рисунке 3.2.2 представлены прямые $y(x_i)$ (см. (2.2.1)), построенные для вторичных систем:

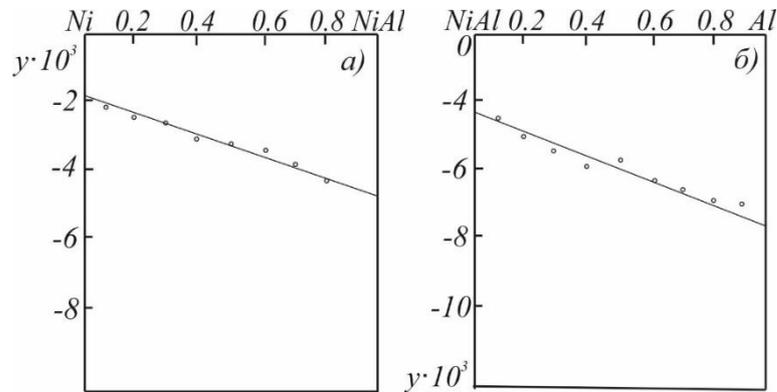


Рисунок 3.2.2 – Прямые $y(x)$ для вторичных систем $Ni-NiAl$ (а) и $NiAl-Al$ (б)

Из рисунка 3.2.2 видно, что точки, полученные с помощью (2.3.8) укладываются на прямую, что говорит в пользу справедливости уравнений (3.1.3) и (3.1.4) бинарной системы $Ni-Al$. Результаты расчетов β и F для вторичных систем $Ni-NiAl$ и $NiAl-Al$ представлены в таблице 3.2.1.

Таблица 3.2.1 – Значения β и F для вторичных систем $Ni-NiAl$ и $NiAl-Al$

Система	Вторичная система	σ_A	σ_{A,B_m}	σ_B	ρ_A	ρ_B	β	F
$Ni-Al$	$Ni-NiAl$	1700	1420	–	8,90	–	-256	2,7
	$NiAl-Al$	–	1420	710	–	2,70	-416	1,6

Вычисления значений ПН $\sigma_p(x)$ нами были проведены с использованием найденных параметров β и F в системе OX' приведенных концентраций x' по формулам см. (3.1.3) и (3.1.4), затем результаты переведены в систему концентраций OX по (3.1.1) и (3.1.2). В таблице 3.2.2, для удобства сравнения, приведены рассчитанные ПН $\sigma_p(x)$ с использованием формул (3.1.3) и (3.1.4) и экспериментальные значения ПН $\sigma_s(x)$ по [101].

Таблица 3.2.2 – Сравнение расчетных значений ПН $\sigma_p(x)$ с экспериментом $\sigma_s(x)$ [100] для системы $Ni-Al$

$x, \text{at.}\delta$	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
$\sigma_s(x)$	1700	1625	1540	1475	1435	1420	1210	1050	910	790	710
$\sigma_p(x)$	1700	1592	1533	1492	1462	1420	1242	1087	950	825	710

Для наглядности соответствия этих значений ($\sigma_s(x), \sigma_p(x)$) друг другу данные таблицы 3.2.2 представлены в виде графика на рисунке 3.2.3.

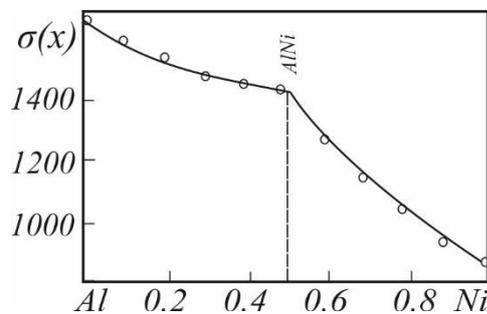


Рисунок 3.2.3 – Изотерма ПН бинарной системы $Al-Ni$ при $T=1873$ К с одним химическим соединением: сплошная линия – расчет по (3.1.3) и (3.1.4); (°) – эксперимент по [101]

Как видно из таблицы 3.2.2 и из рисунка 3.2.3, расчетные значения ПН вполне удовлетворительно согласуются с данными эксперимента [64]. Изотерма ПН системы *Ni-Al* является комбинацией двух простых изотерм типа ((*c-d*) – (*c-d*) рисунок 2.5.1, б).

б) Изотермы ПН для бинарных систем *Ag-Te* и *Sb-Se* [99; 102]. На рисунках 3.2.4 и 3.2.5 представлены изотермы ПН бинарных систем *Ag-Te* и *Sb-Se*, построенные в работах [5] и [103]. На этих же рисунках представлены и теоретические изотермы ПН (сплошные линии), построенные по (2.1.1).

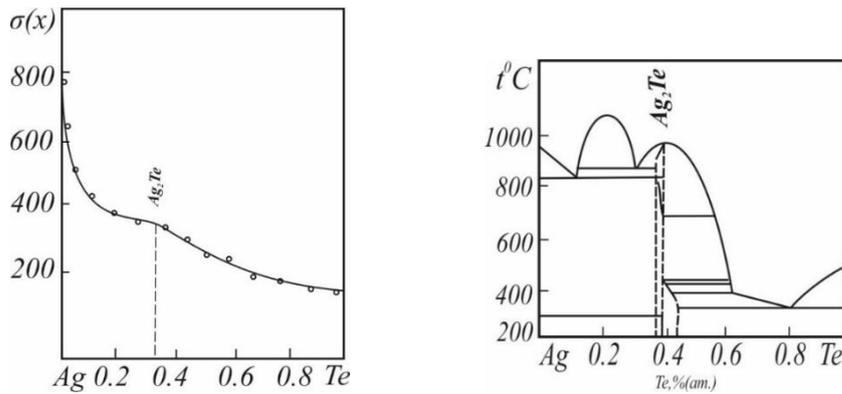


Рисунок 3.2.4 – Изотерма ПН системы *Ag-Te*: (°) – эксперимент [103]; сплошная линия – расчет (3.1.3) и (3.1.4); и ее диаграмма состояния [26]

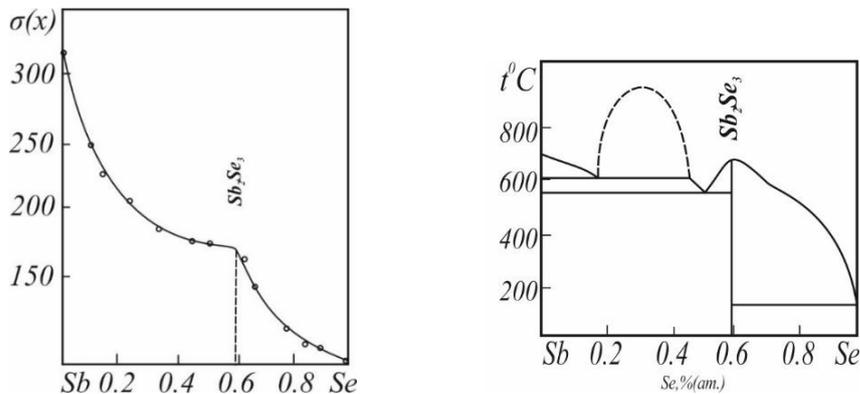


Рисунок 3.2.5 – Изотерма ПН бинарной системы *Sb-Se*: (°) – эксперимент [5]; сплошная линия – расчет по (3.1.3) и (3.1.4); и ее диаграмма состояния [50]

Из рисунка 3.2.4 и 3.2.5 видно, что уравнение (2.1.1) описывает экспериментальные изотермы ПН вполне удовлетворительно. Результаты экспериментальных данных [5] и [103] нами обработаны по методике [48], построены изотермы по (2.1.1) (сплошные линии на рисунках 3.2.4 и 3.2.5), так

же найдены параметры β и F уравнения (2.1.1) для вторичных систем $Ag-Ag_2Te$ и Ag_2Te-Te ; $Sb-Sb_2Se_3$ и Sb_2Se_3-Se . Результаты представлены в таблице 3.2.3.

Таблица 3.2.3 – Граничные значения поверхностного натяжения и результаты вычислений β и F бинарных систем $Ag-Te$ и $Sb-Se$

Система	Вторичная система	σ_A	$\sigma_{A_nB_m}$	σ_B	ρ_A	ρ_B	β	F
$Ag-Te$	$Ag-Ag_2Te$	880	340	–	10,5	–	-50	21,0
	Ag_2Te-Te	–	340	150	–	11,0	-243	1,95
$Sb-Se$	$Sb-Sb_2Se_3$	380	155	–	6,68	–	- 417	1,60
	Sb_2Se_3-Se	–	155	50	–	4,28	- 250	1,36

В таблице 3.2.3 также приведены данные для расчетов мольных поверхностей чистых компонентов Ag , Te , Sb и Se . Из таблицы 3.2.3 видно, что для $Ag-Ag_2Te$ величина $F \gg 1$, а для остальных вторичных систем параметр F – порядка единицы.

в) Изотермы поверхностного натяжения бинарных систем $Al-La$ и $Al-Nd$ [104]. Изотермы бинарных систем $Al-Nd$ и $Al-La$ отличаются от рассмотренных выше тем, что в области химического соединения типа A_nB_m меняется знак кривизны кривой $\sigma(x)$. На рисунке 3.2.6 и 3.2.7 изображены изотермы ПН бинарных систем $Al-Nd$ и $Al-La$, построенные в работе [79] при $T=1773$ К. Изотермы ПН бинарных систем $Al-Nd$ и $Al-La$ отличаются от рассмотренных в работе [48] тем, что первые части их до химических соединений находятся выше аддитивной прямой, тогда как остальная часть изотермы поверхностного натяжения, как и в работе [48], находится ниже аддитивной прямой (см. рисунок 3.2.6 и 3.2.7).

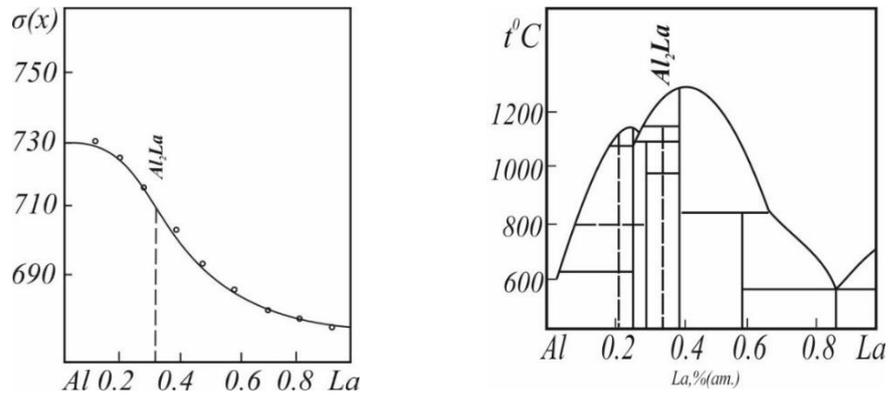


Рисунок 3.2.6 – Изотермы ПН бинарной системы $Al-La$: (\circ) – эксперимент [105]; сплошная линия – расчет по (2.1.1) и ее диаграмма состояния по [26]

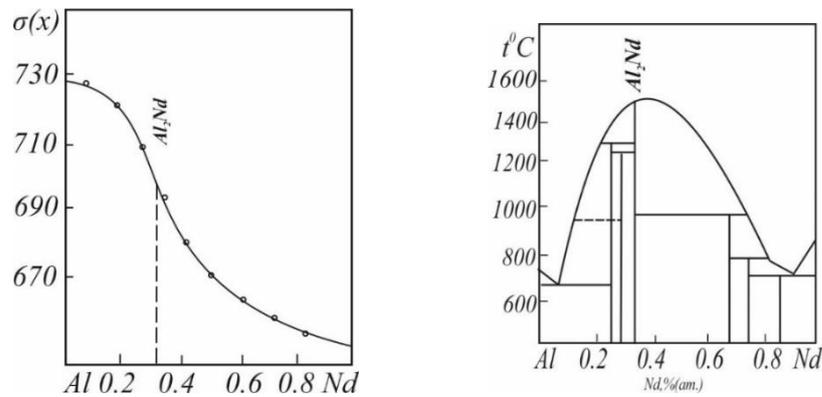


Рисунок 3.2.7 – Изотермы ПН бинарной системы $Al-Nd$: (\circ) – эксперимент [105], сплошная линия – расчет по (2.1.1) и ее диаграмма состояния по [26]

Результаты экспериментов работы [105] нами были обработаны по методике [48], построены изотермы по (2.1.1), сплошные линии на рисунке 3.2.6 и 3.2.7 и найдены параметры β и F уравнения (2.1.1) для вторичных систем $Al-Al_2La$ и Al_2La-La ; $Al-Al_2Nd$ и Al_2Nd-Nd (см. таблица 3.2.4).

Таблица 3.2.4 – Экспериментальные данные для расчетов β и F и их значения бинарных систем $Al-La$ и $Al-Nd$

Система	Вторичная система	σ_A	$\sigma_{A_n B_m}$	σ_B	ρ_A	ρ_B	β	F
$Al-La$	$Al-Al_2La$	731	710	–	2,7	–	91	1,24
	Al_2La-La	–	710	670,5	–	6,16	-55,5	2,63
$Al-Nd$	$Al-Al_2Nd$	731	690	–	2,7	–	100	1,63
	Al_2Nd-Nd	–	690	645	–	7,0	-41,6	3,82

Как видно из рисунка 3.2.6 и 3.2.7 изотермы такого типа (см. рисунок 3.2.6 и 3.2.7) также могут быть описаны с учетом химических соединений типа A_nB_m уравнением изотермы ПН (2.1.1) с успехом.

3.3 Аналитическое описание изотерм поверхностного натяжения с двумя и более химическими соединениями типа A_nB_m и A_kB_l

Общий вид простой диаграммы состояния бинарной системы с двумя устойчивыми химическими соединениями A_nB_m и A_kB_l [97; 99] представлен на рисунке 3.3.1.

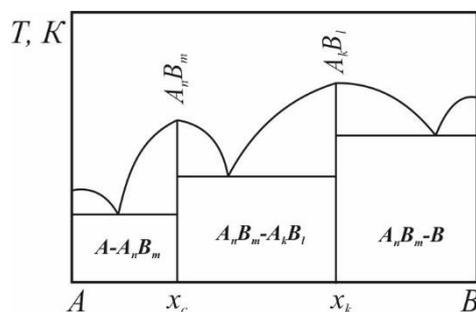


Рисунок 3.3.1 – Диаграмма состояния бинарной системы с двумя устойчивыми химическими соединениями типа A_nB_m и A_kB_l :

x_c и x_k – составы, соответствующие химическим соединениям

Для описания изотерм ПН систем с двумя химическими соединениями можно разбить бинарную систему $A-B$ на три простые вторичные системы [17; 94]: $A-A_nB_m$, $A_nB_m-A_kB_l$ и A_kB_l-B . Приведенные концентрации для этих вторичных систем определим формулами:

$$\text{для вторичной системы } A-A_nB_m \quad x' = \frac{x}{x_c}; \quad (3.3.1)$$

$$\text{для вторичной системы } A_nB_m-A_kB_l \quad x' = \frac{x-x_c}{x_k-x_c}; \quad (3.3.2)$$

$$\text{для вторичной системы } A_kB_l-B \quad x' = \frac{x-x_k}{1-x_k}. \quad (3.3.3)$$

Запишем уравнение (2.1.1) для каждой вторичной системы:

для вторичной системы $A-A_nB_m$

$$\sigma(x') = \beta_1 \frac{(F_1 - 1)(1 - x')x'}{1 + (F_1 - 1)x'} + \sigma_A(1 - x') + \sigma_{A_n B_m} x'; \quad (3.3.4)$$

для вторичной системы $A_n B_m - A_k B_l$

$$\sigma(x') = \beta_2 \frac{(F_2 - 1)(1 - x')x'}{1 + (F_2 - 1)x'} + \sigma_{A_n B_m}(1 - x') + \sigma_{A_k B_l} x'; \quad (3.3.5)$$

для вторичной системы $A_k B_l - B$

$$\sigma(x') = \beta_3 \frac{(F_3 - 1)(1 - x')x'}{1 + (F_3 - 1)x'} + \sigma_{A_k B_l}(1 - x') + \sigma_B x'. \quad (3.3.6)$$

Здесь $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ и F_1, F_2, F_3 – параметры этих уравнений для соответствующих вторичных бинарных подсистем $A - A_n B_m, A_n B_m - A_k B_l, A_k B_l - B$, найденные по методике [79].

3.4 Примеры аналитического описания изотерм поверхностного натяжения бинарных систем с двумя химическими соединениями типа $A_n B_m$ и $A_k B_l$

а) Изотерма ПН бинарной системы $In-Bi$ [97]. В качестве примера рассмотрим систему $In-Bi$, изученную в [106] при $T=573$ К, в которой надежно установлено, что в системе имеются устойчивые химические соединения In_2Bi и $InBi$. Как видно, изотерма ПН этой системы является сложной. Представим ее как комбинацию трех вторичных простых систем (рисунок 2.5.1: б) – г) и б)), то есть $(c-d) - (f-e) - (c-d)$. Разбив систему на вторичные системы $A - A_n B_m, A_n B_m - A_k B_l, A_k B_l - B$, вычислим параметры $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ и F_1, F_2, F_3 для каждой вторичной системы по методике [48]. Полученные результаты представлены в таблице 3.4.1.

Таблица 3.4.1 – Значения β и F для вторичных систем $In-In_2Bi$, $In_2Bi-InBi$, $InBi-Bi$

Система	Вторичная система	σ_A	$\sigma_{A_n B_m}$	$\sigma_{A_n B_L}$	σ_B	ρ_A	ρ_B	β	F
$In-Bi$	$In-In_2Bi$	550	428	–	–	7,31	–	-123	3,0
	$In_2Bi-InBi$	–	428	405	–	–	–	20,8	2,5
	$InBi-Bi$	–	–	405	371	–	9,79	-16,6	3,5

С использованием найденных значений β и F для каждой вторичной системы $In-In_2Bi$, $In_2Bi-InBi$, $InBi-Bi$ нами вычислена изотерма системы $In-Bi$ по методике, приведенной выше.

Результаты сравнения изотермы ПН бинарной системы, вычисленной по формулам (3.3.4) – (3.3.6), с данными эксперимента [106] представлены в таблице 3.4.2.

Таблица 3.4.2 – Сравнение значений ПН $\sigma_p(x)$ с экспериментом [106] $\sigma_s(x)$ для системы $In-Bi$

$x, \text{ ат.д}$	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
$\sigma_s(x)$	550	482	452	430	424	405	395	384	380	373	371
$\sigma_p(x)$	550	482	454	434	421	405	396	388	384	378	371

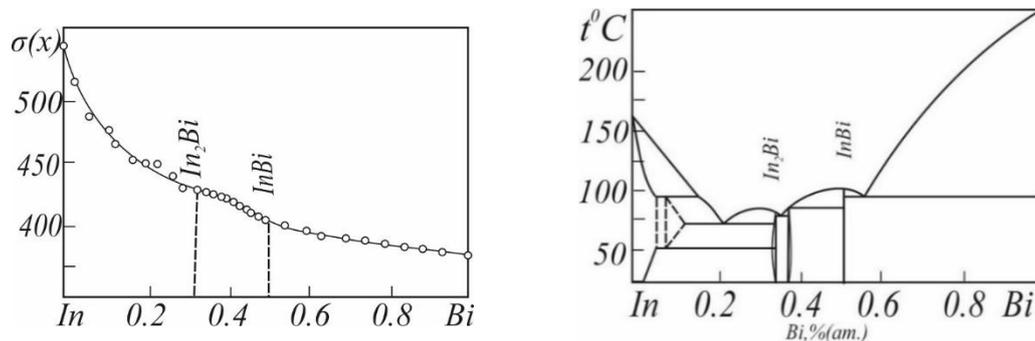


Рисунок 3.4.1 – Изотерма ПН системы $In-Bi$ при $T=573$ К с двумя химическими соединениями: (°) – эксперимент [106]; сплошная линия – расчет (3.3.4) – (3.3.6) и диаграмма состояния по [26]

Как видно, из таблицы 3.4.2 и рисунка 3.4.1, и в этом случае согласие расчетных ПН с экспериментальными также удовлетворительное. Такая

методика описания ПН может быть использована и для систем с несколькими химическими соединениями, которые образуются компонентами системы. Средняя относительная ошибка, допускаемая при этом около 1%.

б) Изотерма ПН бинарной системы $Mn-Si$ [93; 99]. Рассмотрим в качестве следующего примера бинарную систему $Mn-Si$ при $T=1823$ К, изученную в работе [107]. Выбор нами этой системы связан с тем, что здесь также точно установлены существование устойчивых молекул типа $MnSi$ и Mn_5Si_3 . [107].

На рисунке 3.4.2 представлены прямые (2.4.3) вторичных систем $Mn-Mn_5Si_3$; Mn_5Si_3-MnSi и $MnSi-Si$ бинарной системы $Mn-Si$.

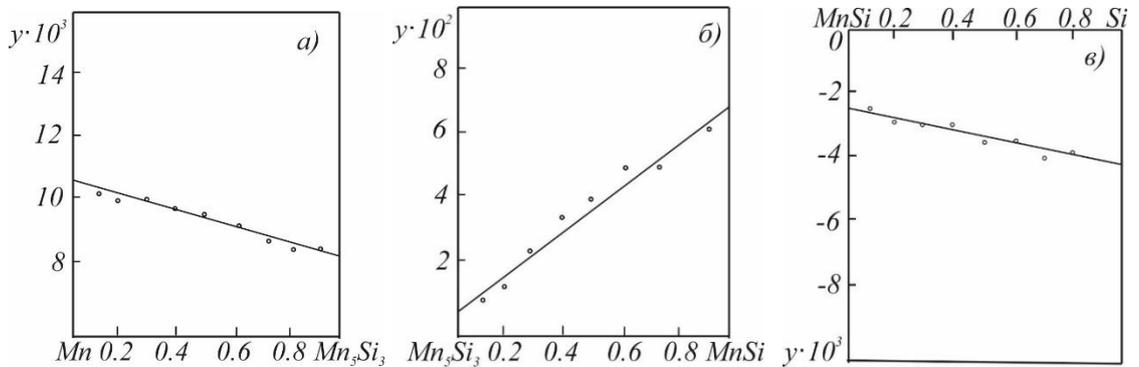


Рисунок 3.4.2 – Прямые (2.3.8) для вторичных систем:

а) $Mn-Mn_5Si_3$; б) Mn_5Si_3-MnSi ; в) $MnSi-Si$

Из рисунка 3.4.2 видно, что получены прямые линии. Это показывает, что уравнение (2.1.1) справедливо для вторичных систем $Mn-Si$. Значения β и F , найденные по методике [48] из рисунка 3.4.2, приведены в таблице 3.4.3.

Таблица 3.4.3 – Результаты вычислений β и F для вторичных систем $Mn-Si$

Система	Вторичная система	σ_A	$\sigma_{A_n B_m}$	$\sigma_{A_k B_l}$	σ_B	ρ_A	ρ_B	β	F
$Mn-Si$	$Mn-Mn_5Si_3$	1020	1130	—	—	7,3	—	-333,3	0,52
	Mn_5Si_3-MnSi	—	1130	1010	—	—	—	18,5	5,15
	$MnSi-Si$	—	—	1010	740	—	2,55	-555,5	1,75

В таблице 3.4.4 представлены результаты наших расчетов ПН $\sigma_p(x)$ системы $Mn-Si$ по формулам (3.3.4) – (3.3.6) и экспериментальные $\sigma_s(x)$ данные работы [107].

Таблица 3.4.4 – Сравнение вычисленных по (2.1.1) значений ПН с данными эксперимента [107] при $T=1823$ К по [48] бинарной системы $Mn-Si$

$x, \text{ ат.}\delta$	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
$\sigma_s(x)$	880	425	370	350	300	250	200	180	160	155	340
$\sigma_p(x)$	880	438	389	340	302	245	205	177	167	157	340

Примечание: $\sigma_p(x)$ – расчет по (3.3.4) – (3.3.6).

Изотерму ПН данной системы можно представить в виде комбинации трех простых изотерм (рисунок 2.5.1): $(e-f) - (f-e)$ и $(c-d)$.

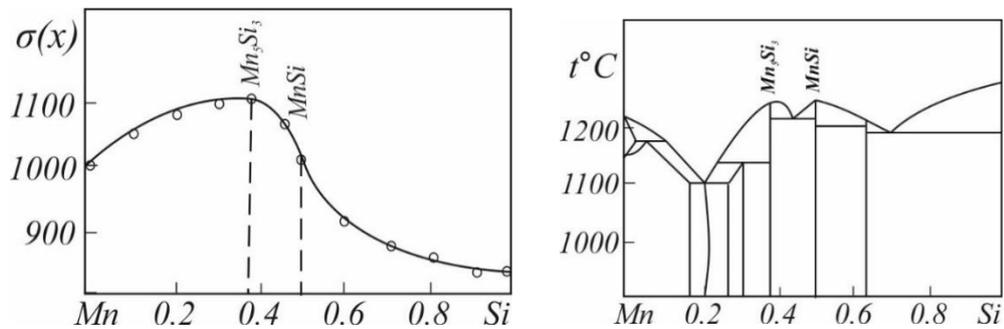


Рисунок 3.4.3 – Изотерма ПН бинарной системы $Mn-Si$ при $T=1823$ К с двумя химическими соединениями: сплошная линия – расчет по (3.3.4) и (3.3.6); (°) – эксперимент [107] и диаграмма состояния системы по [25]

Как видно из таблицы 3.4.4 согласие $\sigma_s(x)$ и $\sigma_p(x)$ вполне удовлетворительное.

3.5 Аналитическое описание экспериментальных изотерм поверхностного натяжения бинарных систем с широким минимумом

Среди экспериментальных изотерм поверхностного натяжения бинарных металлических систем встречаются изотермы ПН с широким

минимумом [3]. К ним можно отнести изотермы ПН бинарных систем $Tl-Pb$ и $In-Sn$ [4; 45] (рисунок 3.5.1 и 3.5.2).

Вид уравнения (2.1.1) в принципе позволит описать экспериментальные изотермы типа системы $Tl-Pb$ с минимумом (рисунок 3.5.1). Однако, это будет неправильным потом, что будет нарушено основное условие применимости уравнения (2.1.1) – полученное по данным эксперимента прямой линии (2.3.8). Выход из этого положения найдем, вспомнив о том, что одной из причин образования широких экстремумов на кривой изотермы ПН ($\sigma(x)$) может быть образование на поверхности расплава устойчивых группировок A_iB_j [57] атомов или кластеров A_i или B_j . Такая квазимолекула A_iB_j , не является молекулой в обычном понимании, но при определенном составе, который зависит от значений i и j может существовать на поверхности расплава и понижать величину ПН из-за чего на наблюдается минимум при $x = x_c$ (x_c – состав квазимолекулы A_iB_j). Тогда при описании изотермы ПН такой системы, её надо разбить на вторичные, как это делалось выше. В пользу правомочности такого разбиения таких систем говорят бинарные системы типа $In-Sn$ при разных температурах. (рисунок 3.5.2). Действительно, посмотреть изотерму ПН $In-Sn$ системы (рисунок 3.5.2, а), то мы видим, что левая ветвь I – не линейная, а правая ветвь – линейная. При более высокой температуре в этой же системе ($T=773$ К) мы видим, что уже левая ветвь – линейная, а правая – нелинейная. Эти экспериментальные результаты подсказывают о том, что такие системы состоят из вторичных систем, на которые они могут быть разбиты для отдельного рассмотрения.

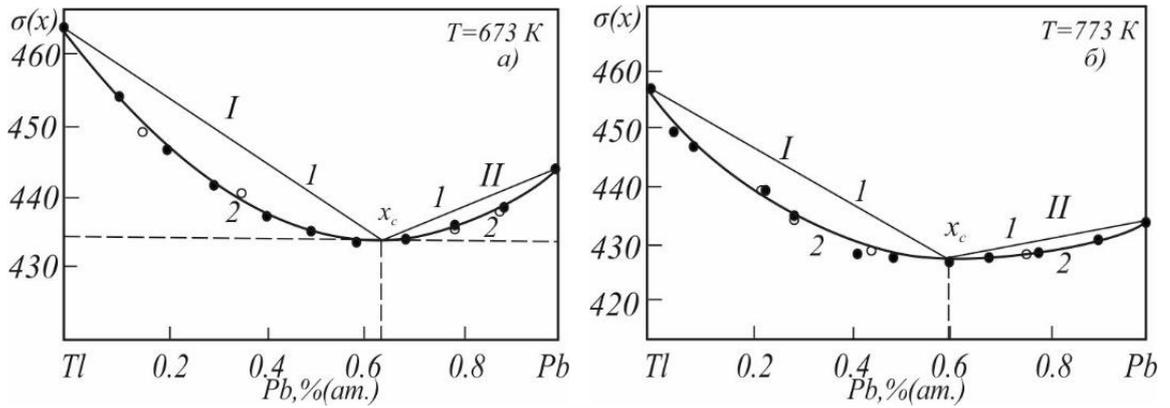


Рисунок – 3.5.1 К аналитическому описанию изотермы ПН бинарной системы $Tl-Pb$: 1 – аддитивная прямая; (•) – эксперимент [4]; (°) – расчет по методике [48; 93]

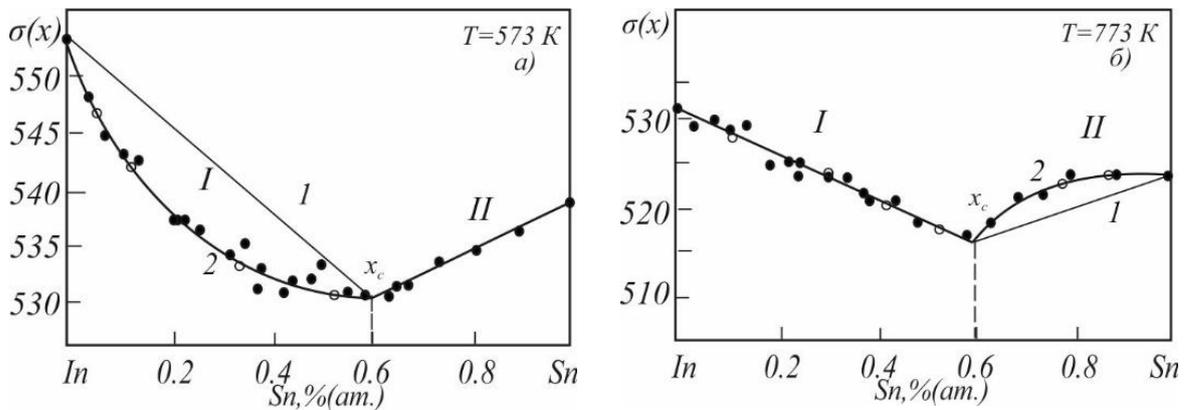


Рисунок 3.5.2 – К аналитическому описанию изотермы ПН бинарной системы $In-Sn$: 1 – аддитивная прямая; (•) – эксперимент [4]; (°) – расчет по методике [48; 93]

Такое изменение характера хода кривой изотермы ПН говорит о том, что в самом деле мы имеем дело со вторичными системами типа рассмотренных выше $A-A_iB_j$ и A_iB_j-B . Таким образом, обе системы $Tl-Pb$ и $In-Sn$ являются сложными. ПН изменяется с составом образуя широкий минимум. Изменение ПН в этих системах авторы работ [2; 3] связывают с адсорбцией добавляемых (вторых) компонентов. Однако они не рассматривают причину и возможность образования минимумов, которые наблюдаются на изотермах ПН бинарных систем. Как показано в [58] одной из причин появления минимума на кривой изотермы ПН может быть склонность компонентов бинарной системы $A-B$ образовать группировки (ассоциаций) атомов (A_iB_j , $i, j=1,2,3$ и т.д.) типа AB ,

A_2B , AB_2 и т.п. [58] и влияние их на ПН расплавов системы. Эти образования A_iB_j не являются химическими соединениями. Энергии связи атомов в таких образованиях не такие высокие как в молекулах химических соединений типа A_nB_m . Тем не менее, они могут, хотя и не очень сильно, повлиять на ПН расплавов бинарных систем. В [58] такой вопрос был рассмотрен теоретически. Представляет определенный интерес рассмотреть вопрос практического определения поведения ассоциатов типа A_iB_j в расплавах и степени влияния их на ПН расплавов.

Для определения поведения ассоциатов A_iB_j в расплавах и степени их влияния на ПН расплавов будем полагать, что A_iB_j являются такими же структурными единицами в расплавах, что и основные компоненты A и B [93]. Также будем считать, что они ведут себя в расплавах, как и молекулы химических соединений A_nB_m . Тогда можем воспользоваться методикой, предложенной в [48]. Однако здесь возникает некоторая трудность, связанная с определением атомного состава A_iB_j , то есть с определением значений i и j . Нам кажется, что здесь можно предложить способ определения состава A_iB_j , который заключается в определении координаты точки M , соответствующей минимуму на кривой изотермы ПН (рис. 3.5.1, *a*), то есть значений σ_c и x_c .

Как видно из рисунка 3.5.1, *a* определение значения σ_c – минимального значения ПН на изотерме ПН не представляет труда, и оно находится достаточно легко и точно – путем проведения горизонтальной касательной MN к нижней части кривой изотермы ПН. Однако для систем типа $Pb-Pb$ по минимуму ПН на кривой изотермы ПН значение x_c удастся определить только приближенно. Тем не менее, определив x_c в первом приближении по минимуму, как описано выше, на графике изотермы ПН наносили точку M с координатами σ_c и x_c , то есть точку $M(\sigma_c, x_c)$. Определение положения точки M дает возможность разделить рассматриваемую систему $A-B$ на составляющие вторичные [17; 96]: $A-A_{1-x}B_x$ и $A_{1-x}B_x-B$. К вторичным системам применили методику, предложенную в [48] и строили прямые

$$y(x) = \frac{(1-x)x}{\Delta\sigma(x)} = \frac{1}{\beta(F-1)} + \frac{1}{\beta}x, \quad (3.5.1)$$

для каждой вторичной системы. Здесь

$$\Delta\sigma(x) = \sigma(x) - \sigma_A(1-x) - \sigma_Bx. \quad (3.5.2)$$

По пересечению прямых (3.5.1) вторичных систем находили значение x_c . При получении удовлетворительного соответствия данных экспериментов [4; 45] по $y(x)$ с прямой (3.5.1), с использованием последних по методике [58], находили значения параметров β и F для вторичных систем (таблица 3.5.1). В противном случае (при недостаточно точном соответствии экспериментальных точек $y(x)$ прямой (3.5.2)), варьируя значение около первоначального его значения, добывались наилучшего соответствия экспериментальных значений $y(x)$, найденных по методикам [48; 58; 93], прямой (3.5.2). Найденные по такой методике значения x_c позволяли определить значения β и F (см. таблицу 3.5.1), необходимые для дальнейших расчетов поверхностных характеристик бинарных систем *In-Sn* и *Tl-Pb*.

Таблица 3.5.1 Вычисленные значения β и F бинарных систем *Tl-Pb* при $T=673$ К и *In-Sn* при $T=773$ К

Система	β	F
<i>Tl-Tl_iPb_j</i>	-41,0	2,32
<i>Tl_iPb_j-Pb</i>	-26,7	0,58
<i>In-In_iSn_j</i>	-	1,0
<i>In_iSn_j-Sn</i>	-500,0	0,98

Все расчеты характеристик систем нами проводились в приведенной системе концентраций x' , а затем результаты были пересчитаны в нормальную систему координат по формулам:

$$x' = \frac{x}{x_c}; \quad (3.5.4)$$

$$x' = \frac{x - x_c}{1 - x_c}. \quad (3.5.5)$$

Имея значения σ_A , σ_B , а также β и F вторичных систем бинарных систем *In-Sn* и *Tl-Pb*, нами были рассчитаны значения ПН для некоторых составов расплавов систем *In-Sn* и *Tl-Pb*. Результаты представлены на графиках рис. 3.5.1 и 3.5.2 (светлые точки). Как видно из рис. 3.5.1 и 3.5.2, согласие расчетных ПН с экспериментальными вполне удовлетворительное, что говорит о правомочности сделанных нами предположений.

3.6 Выводы к главе 3

1. Для аналитического описания экспериментальной изотермы ПН бинарной системы *A–B* с устойчивыми химическими соединениями типа A_nB_m систему *A–B* следует разбить на вторичные составляющие: *A–A_nB_m* и *A_nB_m–B* и к каждой из них применить уравнение (2.1.1) по методике (см. раздел 2.3). При этом все расчеты проводятся в приведенной системе координат, а затем результаты переводятся в основную систему координат, с использованием соответствующих формул.
2. Показано, что разработанная методика описания изотерм ПН с химическими соединениями A_nB_m позволяет описать экспериментальные изотермы ПН вполне удовлетворительно при условиях устойчивости молекул A_nB_m при температурах измерений ПН.
3. При выполнении условия (3.5.2) ветвями изотерм ПН с широким максимумом, систему *A–B* следует разбить на соответствующие вторичные изотермы *A–A_nB_m* и *A_nB_m–B* и к каждой вторичной системе следует применить уравнение (2.1.1) для аналитического описания экспериментальной изотермы ПН.
4. Анализ полученных значений параметра F показывает, что в большинстве случаев вторичные системы более простые и близки к идеальным системам (параметр F имеет значения около единицы, $F=1\div 3$), чем исходная система *A–B*.

ГЛАВА 4 АДсорбция МОЛЕКУЛ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА A_nB_m НА ПОВЕРХНОСТИ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ

Выше показано, что образующиеся в результате сильного взаимодействия компонентов A и B бинарной системы $A-B$ молекулы A_nB_m могут существенно повлиять на ход изотермы ПН. Так как величина адсорбции пропорциональна частной производной $(\partial\sigma/\partial a)_{p,T}$ изотермы ПН ($\sigma(x)$), то адсорбция $\Gamma_i^{(N)}(x)$ должна быть более чувствительной к появлению в системе устойчивых молекул типа A_nB_m или квазихимических образований. Поэтому для более детального выяснения роли молекул A_nB_m необходимо рассмотреть влияние их на величину адсорбции. Рассмотрим сначала способы расчетов адсорбции.

4.1 Методика расчетов адсорбции компонентов бинарных расплавов

Для расчета адсорбции основных компонентов бинарных систем $A-B$, где A и B – компоненты системы, используют уравнение [1]

$$\Gamma_B^{(N)}(x) = \frac{(1-x)a(x)}{RT} \left(\frac{\partial\sigma(a)}{\partial a} \right)_{x_k}, \quad (4.1.1)$$

где x – термодинамическая концентрация второго компонента B , $a(x)$ – активность компонента B , $\sigma(a)$ – функция изотермы ПН от аргумента a .

а) Расчет адсорбции $\Gamma_B^{(N)}(x)$ в приближении реальных растворов [102]. Из (4.1.1) видно, что для расчетов $(\partial\sigma(x)/\partial x)_{p,T}$ необходимо иметь функцию $\sigma(a)$, заданную графически (см. рисунок 4.1.1) или аналитически

$\sigma=\sigma(a)$, а для расчета адсорбции $\Gamma_i^{(N)}(x)$ необходимо иметь еще функцию $a=a(x)$.

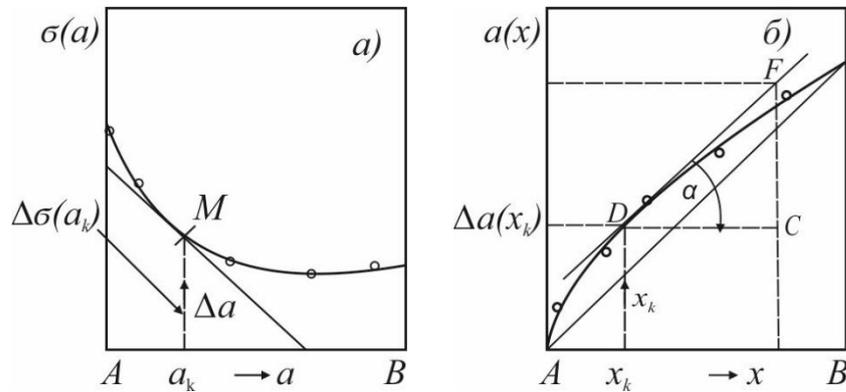


Рисунок 4.1.1 – К расчету адсорбции $\Gamma_B^{(N)}(x)$

Тогда адсорбцию можно вычислить по формуле

$$\Gamma_B^{(N)}(x) = -\frac{(1-x)a(x)}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x} \right) \left(\frac{\partial a}{\partial x} \right)^{-1}. \quad (4.1.2)$$

Как видно, из рисунка 4.1.1 а) и б), $(\partial \sigma / \partial x)_{x=x_k} \approx (\Delta \sigma / \Delta x)$, $(\partial a / \partial x) \approx (\Delta a / \Delta x_k)_{x=x_k}$.

Подставляя их в (4.1.2), вычислим $\Gamma_B^N(x_i)$ для состава x_k . Недостатками такого способа вычисления адсорбции являются:

- отсутствие надежных функциональных зависимостей изотерм ПН $\sigma=\sigma(a)$ и термодинамической активности $a=a(x)$;
- ручное (или графическое дифференцирование функций $\sigma(a)$ и $a(x)$) (см. рисунок 4.1.1 а) и б)), вносит значительные неконтролируемые ошибки в результаты расчетов.

б) Расчет адсорбции в приближении идеальных растворов с использованием выражения (4.1.1) [108]. Функции $a(x)$ и $\sigma(x)$ оказываются зачастую неизвестными. Изотерму поверхностного натяжения $\sigma(x)$ можно построить экспериментально и достаточно точно, измерив поверхностное натяжения около полутора десятка приготовленных расплавов бинарной системы $A-B$, распределенных равномерно в области $0 \leq x \leq 1$. Функциональную зависимость термодинамической активности $a(x)$ второго

компонента B от состава расплава установить довольно сложно. В связи с этим от выражения (4.1.1), при условии, $a(x_i) = \gamma_i x_i, \gamma_i = 1$, в приближении идеальных растворов, переходят к выражению вида

$$\Gamma_B^{(N)}(x) = -\frac{(1-x)x}{RT} \left(\frac{\partial \sigma(x)}{\partial x} \right)_{x_k}. \quad (4.1.3)$$

При этом величину $(\partial \sigma(x) / \partial x)_{x_k}$ вычисляют для состава x_k из графика (рисунок 4.1.2) вручную.

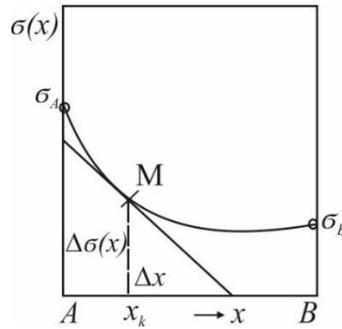


Рисунок 4.1.2 – К вычислению величины $(\partial \sigma(x) / \partial x)_{P,T}$

Часто величину частной производной $(\partial \sigma(x) / \partial x)_{P,T}$ в точке x_k от изотермы ПН вычисляют как

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial x} \right)_{P,T} \approx \left(\frac{\Delta \sigma}{\Delta x} \right)_{x_k}, \quad (4.1.4)$$

где $\Delta \sigma$ и Δx находят из графика (см. рисунок 4.1.2). Подставляя (4.1.4) в (4.1.3), определяют величину адсорбции добавляемого компонента. Такая методика расчета допускает значительные ошибки (до 15 %) [109] из-за графического определения величины $(\partial \sigma(x) / \partial x)_{P,T}$.

в) Расчет величины адсорбции компонентов в приближении идеальных растворов с использованием уравнения изотермы ПН [64]. Результаты расчетов адсорбции становятся более точными, если для вычисления величины $(\partial \sigma(x) / \partial x)_{P,T}$ использовать уравнение изотермы ПН (2.1.1), предложенное в [12].

Для этого продифференцировав (2.1.1) по x и, подставляя полученное выражение в (4.1.3), будем иметь [12]

$$\Gamma_B^{(N)}(x) = -\frac{(1-x)x}{RT} \left(\beta(F-1) \frac{1-2x-(F-1)x^2}{[1+(F-1)x]^2} - (\sigma_A - \sigma_B) \right). \quad (4.1.5)$$

Формула (4.1.5) позволяет обходить методику графического дифференцирования экспериментальной изотермы ПН и значительно уменьшает допускаемые традиционной методикой ошибки. Она позволяет вычислить адсорбцию (в приближении идеального раствора ($\gamma_i = 1$)) с ошибкой около 1–2 %.

г) Расчет адсорбции компонентов В в приближении реальных растворов с использованием определения адсорбции в «N – варианте» Гуггенгейма-Адама [108]. Чтобы приблизиться к данным для реальных растворов в работе [99] было предложено вычислить адсорбцию компонента В бинарной системы с использованием определения адсорбции в «N – варианте» Гуггенгейма-Адама [108] и параметра F по формуле

$$\Gamma_B^{(N)}(x) = \frac{x^\omega - x}{\omega_m(x)}, \quad (4.1.6)$$

где $(x^\omega - x)$ – избыточная поверхностная концентрация компонента В равна [1]

$$x^\omega - x = \frac{(F-1)(1-x)x}{1+(F-1)x}. \quad (4.1.7)$$

Новым в этой методике является то, что параметр F здесь определяется по одной из методик (например, раздел 2.3 в)), предложенных в настоящей работе. Величину $\omega_m(x)$ в (4.1.6) можно определить, как

$$\omega_m(x) = \frac{k}{n} (N_A)^{1/3} (V_m(x))^{2/3}. \quad (4.1.8)$$

В (4.1.8) $V_m(x)$ – молярный объем раствора состава x , определяемый в эксперименте. Если нет экспериментальных данных, то для систем в приближении идеальных растворов величину молярного объема $V_m(x)$ можно оценить по формуле

$$V_m(x) = V_A(1-x) + V_B(x), \quad (4.1.9)$$

где V_A и V_B – молярные объемы чистых компонентов A и B . Результаты расчетов будут точнее, если использовать экспериментальные данные для мольного объема $V_m(x)$. В расчетах было принято k и $n=1$ (приближение жесткого раствора).

Для определения параметров β и F уравнения (2.1.1) воспользуемся методикой, изложенной в разделе (2.3, в)).

4.2 Примеры расчетов адсорбции компонентов бинарных расплавов

Рассмотрим примеры расчетов адсорбции компонентов некоторых бинарных расплавов. В первую очередь вычислим адсорбции компонентов бинарных систем щелочных металлов, изученных в одинаковых условиях. Они имеют монотонно меняющиеся изотермы ПН. Расчеты адсорбции проведем по формулам (4.1.5) – (4.1.9). А затем перейдем к расчетам адсорбций компонентов бинарных систем, в которых компоненты склонны образовывать молекулярные соединения типа A_nB_m или группировки A_iB_j и сравним полученные результаты.

Пример 1. Изотерма адсорбции компонентов бинарной системы $Pb-Vi$ [110]. Для расчета адсорбции висмута в системе $Pb-Vi$ воспользуемся экспериментальными данными системы $Pb-Vi$ [95; 111], для которой имеются все другие необходимые данные для расчетов адсорбции компонентов. Как отмечено выше, для вычисления адсорбции в молярных долях можно использовать формулу (4.1.7), если известна величина параметра F . При известной молярной площади раствора $\omega_m(x)$ вычислим адсорбцию висмута по формуле (4.1.7).

а) Входные данные для расчетов адсорбции висмута в расплавах бинарной системы $Pb-Vi$ [110]. На рисунке 4.2.1 представлены изотермы ПН $\sigma(x)$ и термодинамической активности висмута, $a(x)$ в сплавах $Pb-Vi$ при $T=673$ К по данным [95; 111]:

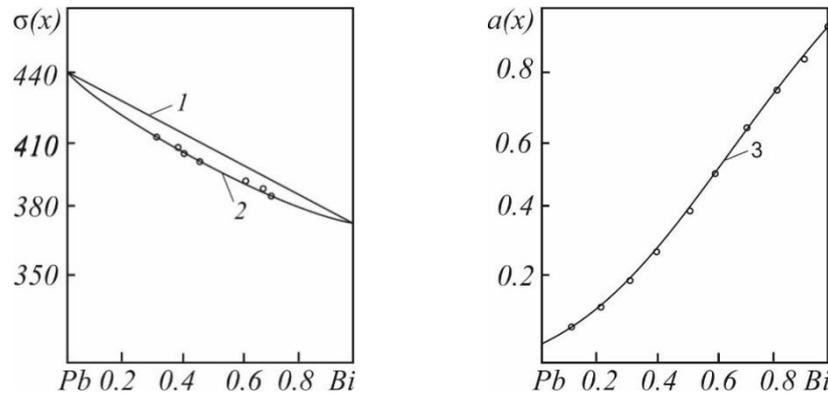


Рисунок 4.2.1 – Изотерма ПН $\sigma(x)$: 1 – аддитивная прямая; 2 – экспериментальная изотерма; 3 – изотерма термодинамической активности $a(x)$ системы $Pb-Bi$ при $T = 673$ К

б) Определение параметров β и F уравнения (4.1.5) для системы $Pb-Bi$.

Определение значений σ_A и σ_B для свинца и висмута при $T=673$ К. Для определения значений σ_A и σ_B при $T=673$ К свинца и висмута, соответственно, нами были использованы уравнения, приводимые в [4], для температурной зависимости ПН этих металлов:

$$\sigma_{Pb}(T) = 444 - 0.088(T - 605); \quad (4.2.1)$$

$$\sigma_{Bi}(T) = 376 - 0.064(T - 575). \quad (4.2.2)$$

Вычисленные ПН чистых компонентов свинца и висмута по формулам (4.2.1) и (4.2.2) при $T=673$ К имеют численные значения $\sigma_A = 439 \text{ мН/м}$ и $\sigma_B = 370 \text{ мН/м}$.

Определение β и F уравнения (4.1.5) для системы $Pb-Bi$. Для определения параметров β и F системы $Pb-Bi$ нами использованы данные работы [111] по изучению изотермы ПН (см. рисунок 4.2.1). Значения ПН расплавов при $T=673$ К, приготовленных в [111] при изучении изотермы ПН системы $Pb-Bi$, были вычислены по формуле

$$\sigma(x) = \sigma_0 + 10^{-3} b T, \quad (4.2.3)$$

где значения σ_0 и b приведены в таблице 4.2.1. Здесь же представлены значения ПН расплавов $\sigma(x)$, вычисленные по (4.2.3) при $T=673$ К.

Таблица 4.2.1 – Номера образцов, их составы и значения параметров σ_0 , b и $\sigma(x)$, вычисленные по формуле (4.2.3) [111]

Номера образцов	1	2	3	4	5	6	7
Содержание висмута, ат.%,	33,1	37,9	44,3	50,6	64,4	70,2	73,8
σ_0 , мН/м	453,5	454,8	438,6	433,1	431,2	408,6	402,1
b , мН/м	66,7	71,8	49,1	47,4	60,2	33,6	24,9
$\sigma(x)$, при T=673 К	408,6	406,5	405,6	401,9	390,7	386,0	385,3

С использованием результатов ПН чистых металлов и данных таблицы 4.2.1 нами построена изотерма ПН бинарной системы *Pb-Vi* при T=673 К (рисунок 4.2.2, сплошная кривая 2), которая была обработана по методике [85]. Полученные результаты $\sigma(x)$ были использованы для расчетов адсорбции висмута в системе *Pb-Vi*.

Расчет адсорбции висмута в системе Pb-Vi по формуле (4.1.6). Для расчетов адсорбции нами были найдены величины $(\partial\sigma(x)/\partial x)_{p,T}$ дифференцированием функции $\sigma(x)$ (см. 4.1.5) и традиционным графическим способом [108] из графика изотермы ПН (рисунок 4.2.2, сплошная кривая 2). Результаты расчетов адсорбции висмута представлены на рисунке 4.2.4 (\square – кривая).

Расчет адсорбции Vi в системе Pb-Vi по формуле (4.1.2). Для построения изотермы ПН нами были обработаны результаты по ПН таблицы 4.2.2. по методике [48] и вычислены значения ПН для составов $x=0,1; 0,2; 0,3; \dots 0,9$. Результаты такой обработки приведены в таблице 4.2.2. Здесь же приведены данные по активности висмута $a(x)$ для бинарной системы *Pb-Vi* при T=673 К по [95].

Таблица 4.2.2 – Изотермы ПН и термодинамическая активность системы *Pb-Bi* при $T=673$ К

x , ат.д	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
$\sigma(x)$	439	429	421	413	403	499	487	487	481	474	369
$a(x)$	0	0,053	0,106	0,19	0,278	0,392	0,51	0,65	0,763	0,898	1

Нами были вычислены отклонения $\Delta\sigma(x)$ расчетных ПН, полученных по формуле (4.1.5) от экспериментальных данных (см. таблица 4.2.2) для составов образцов № 1–7. Оказалось, что относительное среднее отклонение расчетных $\sigma(x)$ от экспериментальных равно 0,4 %.

Для удобства расчетов адсорбции по (4.1.2) нами построен комбинированный график изотерм ПН $\sigma(x)$ и $\sigma(a)$ системы *Pb-Bi* (рисунок 4.2.2).

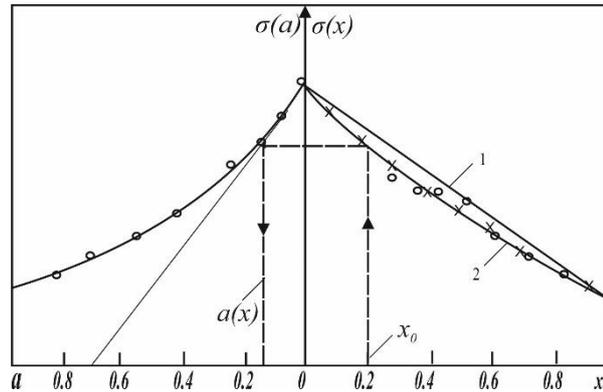


Рисунок 4.2.2 – Комбинированный график изотерм $\sigma(x)$ и $\sigma(a)$ системы *Pb-Bi* при $T=673$ К, для расчетов $(\partial\sigma(x)/\partial x)_{P,T}$ и $a(x_0)$ соответствующего $x_0 = 0,2$

Из формулы (4.1.2) видно, что для расчета адсорбции для данного состава расплава (x_0) нам необходимо знать численные значения $a(x)$, $(\partial a/\partial x)_{P,T}$ и $(\partial\sigma/\partial a)_{P,T}$ для состава (x_0). Например, на рисунке 4.2.2 стрелками показано как находят эти величины для $x_0 = 0,2$ (см. по ходу штриховой линии) и значения

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial a(x)}\right)_{p,T} \approx \frac{\Delta \sigma}{\Delta a}, \text{ а также } \left(\frac{\partial a}{\partial x}\right) \approx \left(\frac{\Delta \sigma}{\Delta x}\right)_{x_0}. \quad (4.2.4)$$

На рисунке 4.2.2 из графика определяли термодинамическую активность, $a(x_0)=0,15$, соответствующую составу $x_0=0,2$. Подставляя эти значения $(\partial \sigma / \partial a)_{p,T}$, $a(x_0)$ и x_0 в (4.1.2) вычисляли адсорбцию висмута в расплавах системы *Pb-Bi*, соответствующую составу $x_0=0,2$. Расчеты адсорбции для других составов проводили аналогичным образом. Результаты представлены на рисунке 4.2.4: (° – кривая).

Расчет адсорбции Vi в приближении реального раствора с параметром F. Для расчета адсорбции по формулам (4.1.7) – (4.1.10) с использованием параметра *F* нами применена методика, предложенная в [108]. Для этого были построены на миллиметровой бумаге изотерма ПН системы *Pb-Bi* с использованием данных таблицы 4.2.2. А затем, используя графики изотерм ПН (кривая 2) и аддитивной прямой 1 (рисунке 4.2.2), были найдены значения

$$\Delta \sigma(x) = \sigma(x) - \sigma_{Pb}(1-x) - \sigma_{Bi}x, \quad (4.2.5)$$

где $\Delta \sigma(x)$ – отклонения реальной изотермы ПН от аддитивной. Вычисляли значения функции $y(x) = (1-x)x / \Delta \sigma(x)$. Результаты такой обработки данных $\sigma(x)$ представлены в таблице 4.2.3.

Таблица 4.2.3 – Результаты обработки изотермы ПН системы *Pb-Bi* по методике [48]

<i>x, ат.д</i>	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
$(1-x) \cdot x$	0	0,09	0,16	0,21	0,24	0,25	0,24	0,21	0,16	0,09	0
$\Delta \sigma(x)$	–	2,0	3,0	4,0	4,5	4,0	3,7	3,0	2,2	1,2	–
$-y(x) \cdot 10^2$	–	4,5	5,3	5,3	5,3	6,3	6,5	7,0	7,3	7,5	–

С использованием данных таблицы 4.2.3 нами построен график функции (4.1.1), то есть $y(x)$, в зависимости от x по [108], который представлен на рисунке 4.2.3

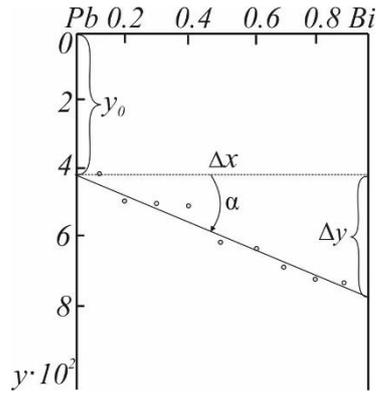


Рисунок 4.2.3 – График прямой (2.3.8) для бинарной системы *Pb-Bi*

Из рисунка 4.2.3 найдены значения y_0 и $\operatorname{tg}\alpha$

$$\left. \begin{aligned} y_0 &= \frac{1}{\beta(F-1)} \\ \operatorname{tg}\alpha &= \frac{\Delta y}{\Delta x} \end{aligned} \right\}, \quad (4.2.6)$$

которые оказались равными $y_0 = -4,3 \cdot 10^{-2}$ и $\operatorname{tg}\alpha = -3,7 \cdot 10^{-2}$ для системы *Pb-Bi*.

Вычисленные нами значения β и F по (4.2.6) равны: $\beta = -27 \text{ мН / м}$ и $F = 1,86$.

Величину $\omega_m(x)$ вычисляли по формуле

$$\omega_m(x) = \frac{f}{n} (N_A)^{1/3} (V_m(x))^{2/3}, \quad (4.2.7)$$

где

$$V_m(x) = \frac{M(x)}{\rho(x)}. \quad (4.2.8)$$

Здесь $M(x)$ – молярная масса раствора, $\rho(x)$ – его плотность при составе x .

Значения $M(x)$ и $\rho(x)$ определяли по формулам:

$$M(x) = M_{Pb}(1-x) + M_{Bi}x; \quad (4.2.9)$$

$$\rho(x) = \rho_{Pb}(1-x) + \rho_{Bi}x. \quad (4.2.10)$$

При этом значения ρ_{Pb} и ρ_{Bi} были найдены по формулам [4]:

$$\rho_{Pb} = 10696 - 1,18(T - 605); \quad (4.2.11)$$

$$\rho_{Bi} = 9946 - 1,16(T - 575). \quad (4.2.12)$$

Результаты расчетов изотермы адсорбции висмута по формуле см. (4.1.6) – (4.1.9) представлены на рисунке 4.2.4.

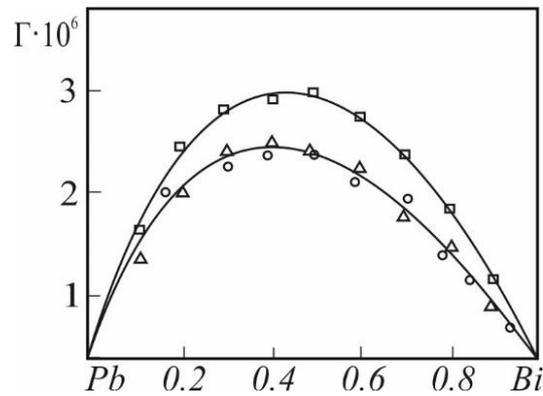


Рисунок 4.2.4 – Результаты расчетов адсорбции висмута в расплавах бинарной системы $Pb-Bi$ при $T=673$ К: \square – в приближении идеального раствора по (4.1.6); \circ – с учетом термодинамической активности по (4.1.1); Δ – по (4.1.7) – (4.1.10)

Как видно из рисунка 4.2.4, результаты расчетов адсорбции висмута в приближении идеального раствора (\square – кривая) значительно отличаются от данных, полученных с учетом термодинамической активности (\circ – кривая) и полученных по предлагаемой нами методике (Δ – кривая).

Таким образом, выполнены расчеты адсорбции Bi в расплавах бинарной системы $Pb-Bi$ тремя способами:

1. Расчет адсорбции в приближении идеального раствора по (4.1.6).
2. С учетом термодинамической активности $a(x)$ Bi в бинарных сплавах системы $Pb-Bi$ по (4.1.1).
3. Расчет адсорбции в приближении реального раствора (предлагаемый способ расчета адсорбции) по (4.1.7).

Заметим, что полученные нами данные адсорбции висмута по формулам (4.1.2) и (4.1.7) лучше согласуются друг с другом, что говорит о том, что предлагаемый способ расчета адсорбции дает результаты, соответствующие приближению реального раствора.

Таким образом, нами показано, что способ, основанный на формулах (4.1.7) – (4.1.10) может успешно быть использован для расчетов адсорбции компонентов B расплавов бинарных систем $A-B$ в случае монотонного изменения поверхностного натяжения в зависимости от состава.

Пример 2. Бинарные системы щелочных металлов [1; 85; 87]. В литературе известны попытки вычисления адсорбций компонентов бинарных систем щелочных металлов [64; 109]. Представляет определенный интерес результаты вычислений адсорбции компонентов щелочных металлов с использованием формул (4.1.5) и (4.1.6) и их сравнение, что нами сделано ниже. На рисунке 4.2.5 приведены результаты расчетов адсорбций вторых компонентов бинарных расплавов систем щелочных металлов в приближениях идеальных ((4.1.5), кривая 1) и реальных ((4.1.6), кривая 2) растворов. Значения параметров β и F , найденные нами по методике [48] для систем щелочных металлов, представлены в таблице 2.2.1.

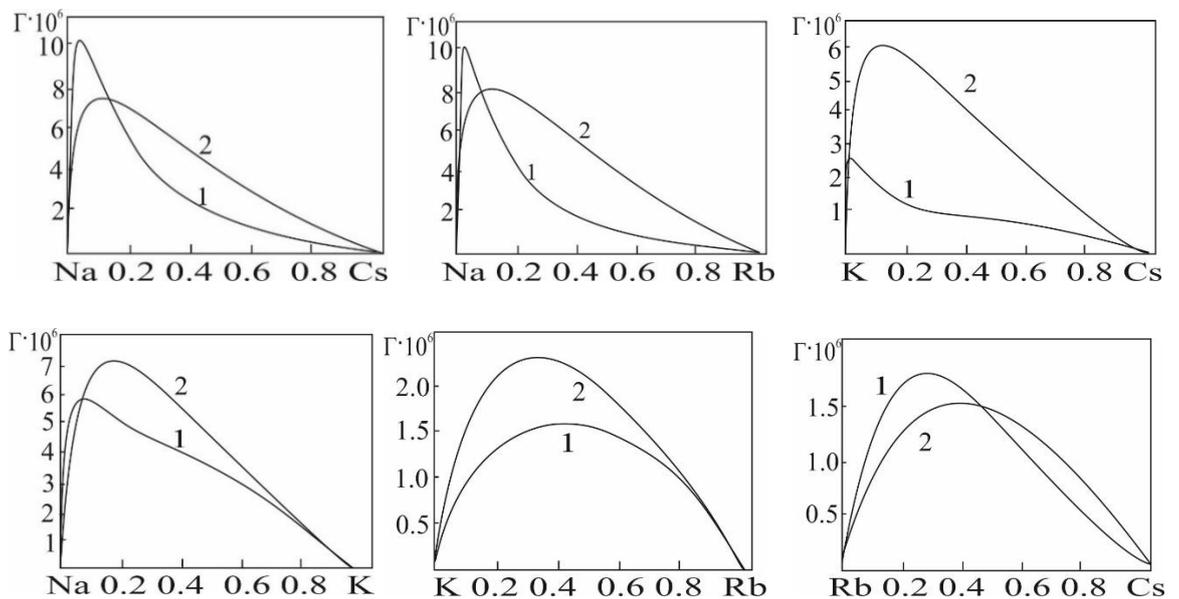


Рисунок 4.2.5 – Результаты расчетов адсорбции вторых компонентов в системах $Na-Cs$, $K-Rb$, $Na-Rb$, $Na-K$, $K-Cs$, $Rb-Cs$ щелочных металлов:

1 – по (4.1.6); 2 – по (4.1.7) – (4.1.10)

Из сравнения полученных результатов видно, что для систем $Na-K$, $K-Rb$, $Rb-Cs$ кривые 1 и 2 более близки, чем для остальных: $Na-Cs$, $Na-Rb$, $K-Cs$. Таким образом, чем ближе система к идеальной, тем данные, полученные в приближениях идеальных 1 и реальных 2 расплавов ближе друг другу.

Пример 3. Изотермы адсорбции компонентов бинарной системы $Sb-Se$ [102]. Теперь перейдем к вычислению адсорбции компонентов бинарных систем, в которых образуются химические соединения типа A_nB_m . Рассмотрим

в качестве примера бинарную систему $Sb-Se$ при $T=923$ К, изученную в работе [5]. Разделим бинарную систему $Sb-Se$ на две вторичные системы $Sb-Sb_2Se_3$ и Sb_2Se_3-Se . Построим прямые (2.3.8) для системы $Sb-Se$ (рисунок 4.2.7)

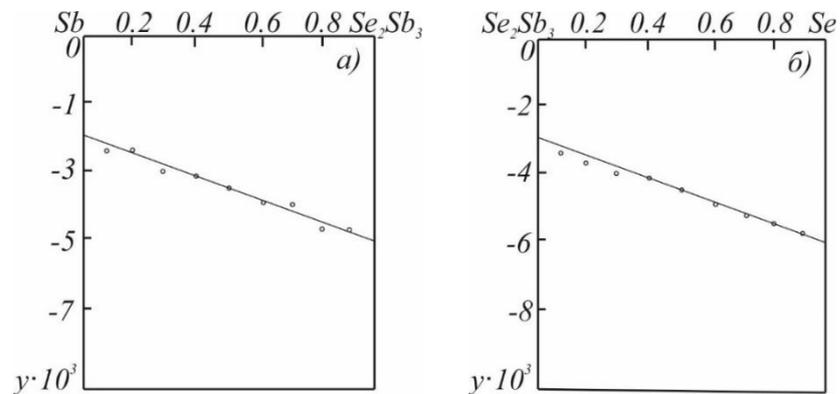


Рисунок 4.2.6 – Прямые (2.3.8) для вторичных систем $Sb-Se$:

а) $Sb-Sb_2Se_3$; б) Sb_2Se_3-Se [102]

Значения β и F , найденные по методике [48] из рисунка 4.2.6, приведены в таблице 3.2.3.

С использованием β и F были рассчитаны адсорбции Sb_2Se_3 и Se в приведенной (штриховой) системе координат OX' (рисунок 4.2.7).

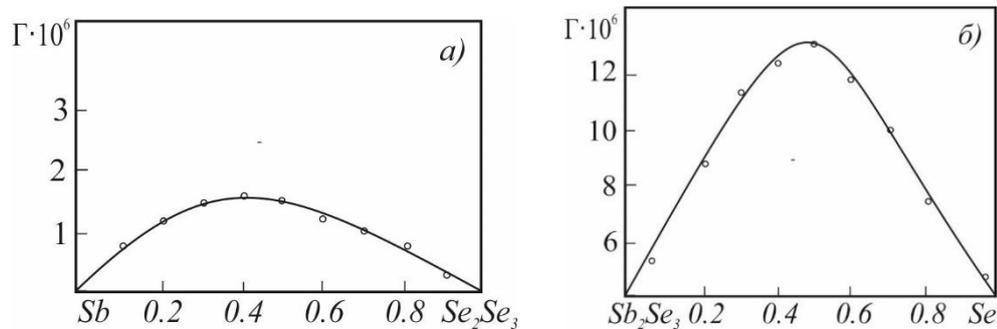


Рисунок 4.2.7 – Адсорбция Sb_2Se_3 – (а) и Se – (б) во вторичных системах $Sb-Sb_2Se_3$ и Sb_2Se_3-Se бинарной системы $Sb-Se$

По формулам (3.1.1) и (3.1.2) результаты расчетов адсорбции компонентов были переведены в исходную (основную) систему OX изучаемой системы (рисунок 4.2.8).

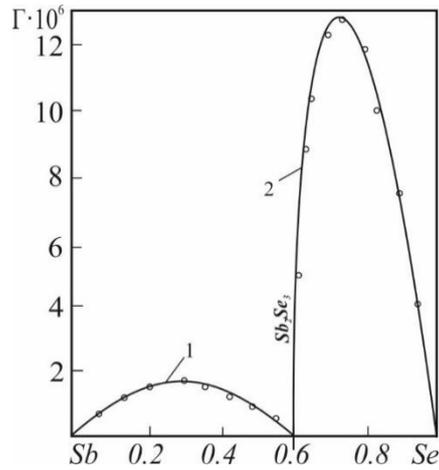


Рисунок 4.2.8 – Адсорбции компонентов бинарной систем $Sb-Se$:

1 – адсорбция Sb_2Se_3 ; 2 – адсорбция Se [102]

Из рисунка 4.2.8 видно, что молекулы химического соединения Sb_2Se_3 являются поверхностно-активными по отношению к Sb и поверхностно-инактивными по отношению к Se . При этом активность Se в растворах Sb_2Se_3-Se в несколько раз выше, чем активность молекул Sb_2Se_3 в растворах $Sb-Sb_2Se_3$.

По той же методике были вычислены адсорбции компонентов в бинарных системах $Ni-Al$, $Al-La$, $Al-Nd$. Результаты представлены в Приложение Б (см. примеры Б.4–Б.6). Оказалось, что молекулы проявляют поверхностную активность до состава химического соединения, а после они инактивны. Такой же результат по системе $Ni-Al$ получен в работе [100].

Пример 4. Изотермы адсорбции компонентов бинарной системы $In-Bi$ [97]. Прямые (2.3.8) для вторичных систем бинарной системы $In-Bi$ представлены на рисунке 4.2.9.

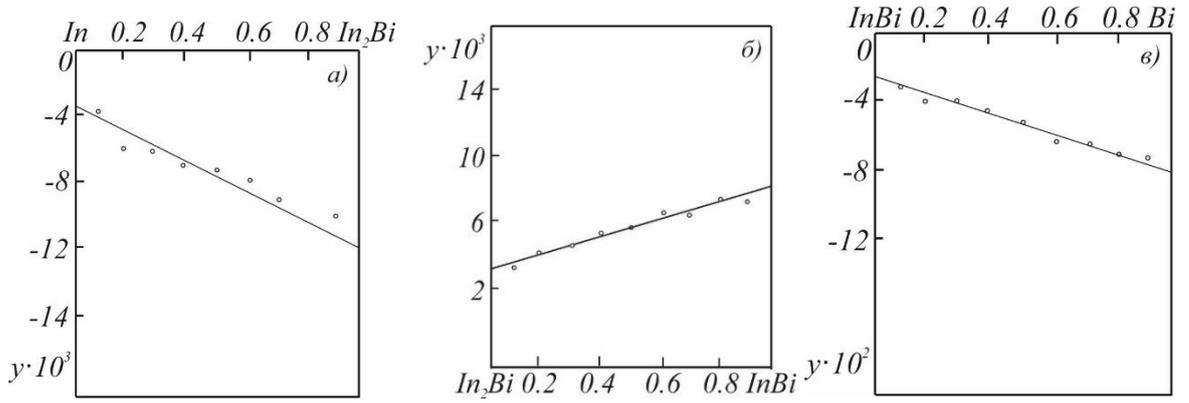


Рисунок 4.2.9 – Прямые (4.1.11) для системы *In-Bi*:

а) *In-In₂Bi*; б) *In₂Bi-InBi*; в) *InBi-Bi*

Значения β и F , найденные по методике [48; 86] из рисунка 4.2.9 для вторичных систем приведены в таблице 3.4.1.

Расчет адсорбции компонентов бинарной системы *In-Bi* проводили с учетом возможности образования молекулярных соединений типа A_nB_m (см. глава 2, раздел 3.1). Все расчеты проводили в системе OX' (рисунок 4.2.10 а), б), в)).

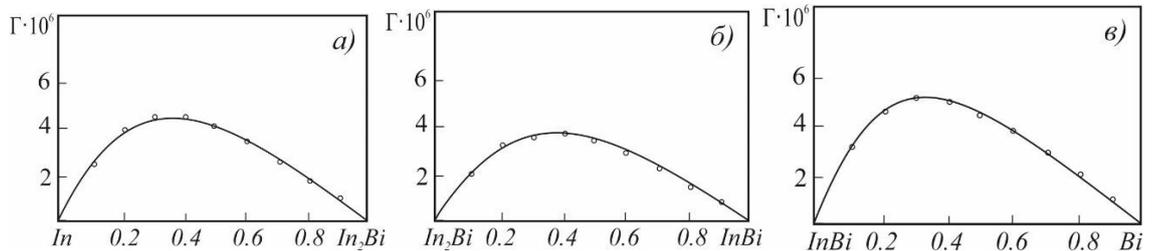


Рисунок 4.2.10 – Адсорбция компонентов во вторичных системах бинарной системы *In-Bi*: а) *In-In₂Bi*; б) *In₂Bi-InBi*; в) *InBi-Bi*

Затем по формулам (3.3.1) и (3.3.3) эти результаты были переведены в исходную (основную) систему OX изучаемой системы (рисунок 4.2.11).

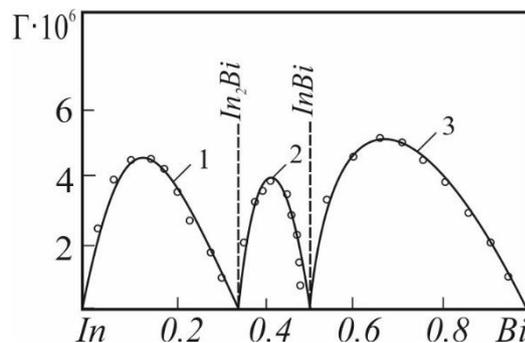


Рисунок 4.2.11 – Адсорбция *In₂Bi* – (1), *InBi* – (2) и *Bi* – (3) системы *In-Bi*

Из рисунка 4.2.11 видим, что компоненты бинарной системы In_2Bi , $InBi$, и Bi являются поверхностно-активными во вторичных системах $In-In_2Bi$, $In_2Bi-InBi$, $InBi-Bi$.

Пример 5. Изотермы адсорбции компонентов бинарной системы $Mn-Si$ [92]. Прямые (2.3.8), построенные по [48] для вторичных систем бинарной системы $Mn-Si$ построенные по методике [12] представлены на рисунке 3.4.2. Значения β и F , найденные из рисунка 3.4.2, приведены в таблице 3.4.3.

Расчет адсорбции компонентов бинарной системы $Mn-Si$ проводили по формулам (4.1.7) – (4.1.9). Результаты представлены на рисунке 4.2.12.

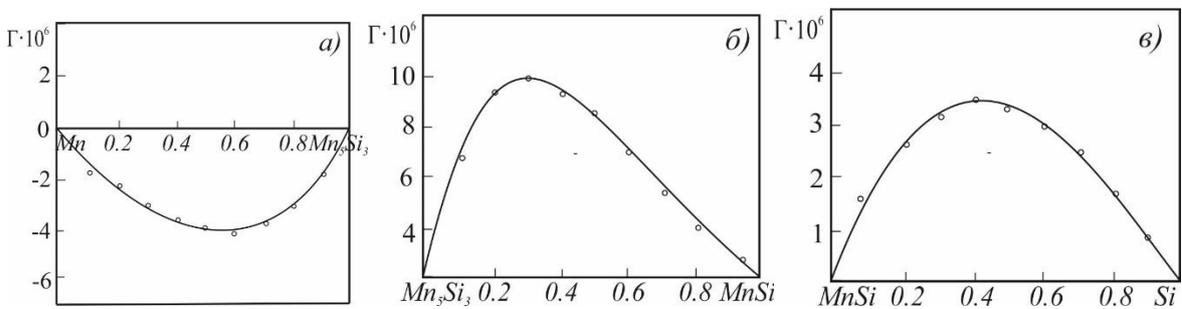


Рисунок 4.2.12 – Адсорбции вторых компонентов в бинарной системе $Mn-Si$:

а) $Mn-Mn_5Si_3$; б) Mn_5Si_3-MnSi ; в) $MnSi-Si$

Затем по формулам (3.1.1) и (3.1.2) эти результаты были переведены в исходную (основную) систему ОХ изучаемой системы (рисунок 4.2.13).

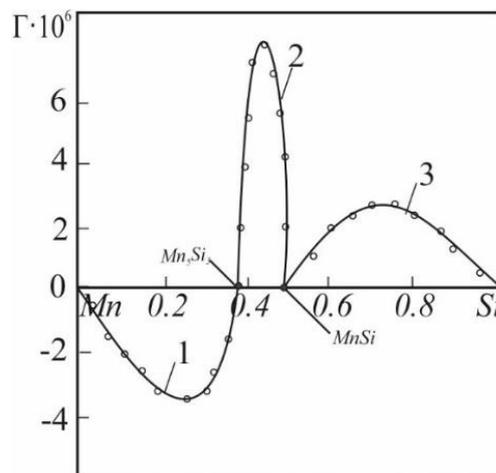


Рисунок 4.2.13 – Адсорбции Mn_5Si_3 , $MnSi$ и Si в системе $Mn-Si$: 1 – Mn_5Si_3 в системе $Mn-Mn_5Si_3$; 2 – $MnSi$ в системе Mn_5Si_3-MnSi ; 3 – Si в системе $MnSi-Si$

Из рисунка 4.2.13 видим, что молекулы Mn_5Si_3 инактивны во вторичной системе $Mn-Mn_5Si_3$. Поверхностную активность проявляют молекулы $MnSi$ и атомы Si во вторичных системах Mn_5Si_3-MnSi и $MnSi-Si$. При этом большую активность проявляют молекулы $MnSi$.

Таким образом, из приведенных расчетов адсорбции видно, что:

- при построении прямой (2.3.8), с использованием данных экспериментов, точки укладываются в виде прямой линии, что говорит о справедливости сделанных нами предположений при расчетах адсорбции;
- полученные для вторичных систем значения F не больше – нескольких единиц. Это означает что образующиеся соединения, по своим свойствам близки к основным компонентам, а сами вторичные системы также близки к идеальным.

Пример 6. Расчет адсорбции ассоциатов атомов A_iB_j в бинарных системах $In-Sn$ и $Tl-Pb$.

Для расчетов адсорбций образующихся группировок (ассоциатов или A_iB_j) частиц во вторичных системах бинарных систем $In-Sn$ и $Tl-Pb$ нами использовано известное выражение [12]

$$\Gamma_B^N(x) = \frac{1}{\omega(x)} \cdot \frac{(F-1)(1-x)x}{1+(F-1)x}. \quad (6)$$

Здесь $\omega(x)$ – определяемая из эксперимента молярная поверхность расплава в зависимости от состава. При этом нами использованы значения F , приведенные в таблице 4.4.1.

Результаты наших расчетов адсорбций $\Gamma(x)$ ассоциатов атомов представлены на рисунке 4.2.14, а и б.

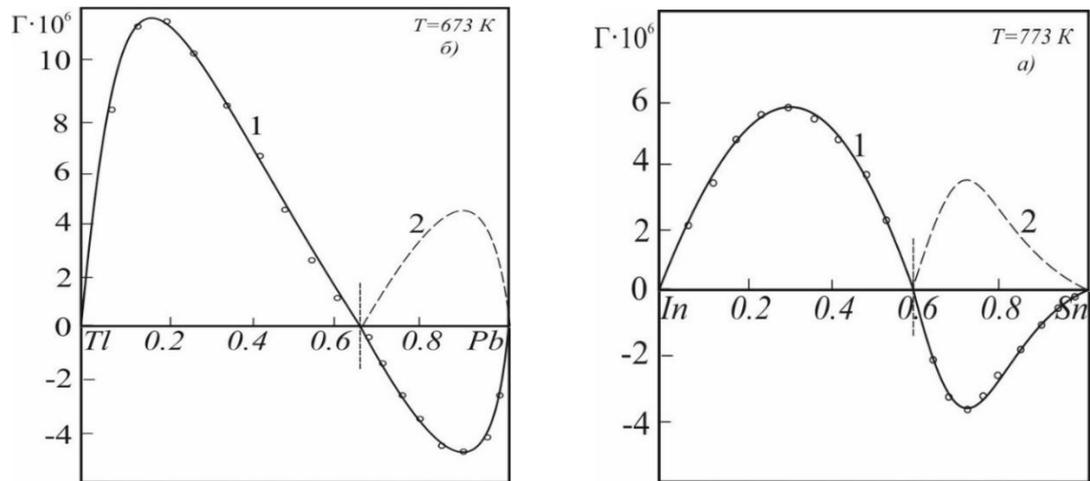


Рис.4.2.14 – Адсорбция группировок частиц A_iB_j на поверхности расплавов:

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

Левая часть кривой изотермы адсорбции кривая 1 показывает адсорбцию группировок атомов A_iB_j на поверхности расплавов, а правая часть кривой – адсорбцию свинца или олова. В последнем случае (см. кривые 2) на поверхности расплавов адсорбируются опять ассоциаты A_iB_j .

Итак, как видно из рис. 4.2.15, образующиеся в системах $In-Sn$ и $Tl-Pb$ ассоциаты атомов типа A_jB_k адсорбируются на поверхностях расплавов положительно, что и приводит к уменьшению ПН расплавов. На рисунке 4.2.15, б) приведена изотерма адсорбции олова (кривая 3) по [4], полученная без учета адсорбции ассоциатов In_2Sn_3 . Как видно из рисунка, адсорбция In_2Sn_3 в несколько раз превышает адсорбции чистого олова по [4]. Это говорит о том, что в изменения ПН в зависимости от состава расплава доминирующую роль играют молекулы In_2Sn_3 , которые являются ПА компонентами поверхности для расплавов любого состава системы $In-Sn$. Таким образом, основное уменьшение ПН расплавов систем $Tl-Pb$ и $In-Sn$ связаны с адсорбцией молекул A_nB_m 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 двух атомов талия и трех атомов свинца Tl_3Pb_2 при $T=773 K$, а для системы $In-Sn$ ассоциат состоит также из двух атомов индия и трех атомов олова In_2Sn_3 (при $T=773 K$).

4.3 Методики расчетов поверхностных концентраций компонентов бинарных расплавов

а) Расчет поверхностных концентраций компонентов в приближении идеальных растворов. Для расчета поверхностной концентрации второго компонента бинарного расплава системы $A-B$ известна формула [1-4]

$$x_2^\omega = \frac{x_B + \frac{\bar{\omega}_A}{n} \cdot \Gamma_B^{(N)}}{1 + \frac{\bar{\omega}_A - \bar{\omega}_B}{n} \cdot \Gamma_B^{(N)}}, \quad (4.3.1)$$

где x_B – объемная концентрация второго компонента, $\bar{\omega}_A$ и $\bar{\omega}_B$ – парциальные мольные площади системы $A-B$ поверхностного раствора, n – число монослоев в переходной зоне, $\Gamma_B^{(N)}$ – адсорбция второго компонента в « N – варианте» Гуттенгейма-Адама.

Для практического использования (4.3.1) полагают, что

$$\begin{aligned} \bar{\omega}_A &\approx \bar{\omega}_A \\ \bar{\omega}_B &\approx \bar{\omega}_B, \end{aligned} \quad (4.3.2)$$

где $\bar{\omega}_A$, $\bar{\omega}_B$ – парциальные мольные площади системы $A-B$ в объеме расплава.

С учетом (4.3.2) формула (4.3.1) принимает вид

$$x_2^\omega = \frac{x_B + \frac{\bar{\omega}_A}{n} \Gamma_B^{(N)}}{1 + \frac{\bar{\omega}_A - \bar{\omega}_B}{n} \Gamma_B^{(N)}}. \quad (4.3.3)$$

Если иметь в виду, что адсорбцию определяют часто в приближении идеального раствора (когда в системе нет термодинамической активности) при допущениях (4.3.2), то можно полагать, что поверхностная концентрация компонента В по (4.3.3) также вычисляется в приближении идеального раствора.

б) Расчет поверхностных концентраций x^ω компонентов в приближении реальных растворов. Для расчета поверхностных концентраций в приближении реальных растворов воспользуемся [1]

$$x^{\omega} = \frac{F \cdot x}{1 + (F - 1)x}, \quad (4.3.4)$$

где F – постоянная обмена частицами поверхностного слоя раствора с его объемом [2; 82].

Выражения (4.3.4) была известна давно [1], однако её не могли использовать из-за отсутствия надежной методики определения параметра F . Теперь, когда разработана методика определения F , можно воспользоваться формулой (4.3.4).

Концентрации компонентов A и B в поверхностном слое раствора были определены с использованием (4.3.4) и очевидного соотношения

$$x_A^{\omega} + x_B^{\omega} = 1. \quad (4.3.5)$$

4.4 Примеры расчетов поверхностных концентраций компонентов бинарных растворов

а) Расчет поверхностных концентраций растворов бинарных систем A - B щелочных металлов. Щелочные металлы по строению электронных уровней являются самыми простыми. Они являются элементами первой группы, имеют по одному электрону на s -уровнях. В настоящее время изучены изотермы ПН шести бинарных систем щелочных металлов: Na - Cs , Na - K , Na - Rb , K - Rb , K - Cs и Rb - Cs . Все другие данные, необходимые для расчетов константы F , адсорбции $\Gamma_i^{(N)}$ и поверхностных концентраций x_i^{ω} вторых компонентов, приведены в таблице 4.4.1. Расчеты x_i^{ω} были проведены по формулам (4.3.4) и (4.3.5).

В таблице 4.4.1 приведены входные данные для расчетов адсорбции и поверхностных составов систем щелочных металлов, а также систем, рассмотренных нами выше (см. раздел 4.2).

Таблица 4.4.1 – Результаты вычислений β и F (из главы 2 и 3) бинарных систем

Система		σ_A ,	σ_B ,	ρ_A ,	ρ_B ,	$V_{AB} \cdot 10^6$	T, K	β ,	F
		мН/м	мН/м	г/см ³	г/см ³	м ³ /моль		мН/м	
<i>Na-Cs</i>		205	71,4	0,97	1,93	24,79 72,05	373	-25,0	27,7
<i>Na-K</i>		205	113,6	0,97	0,89	24,79 47,21	373	-76,9	9,7
<i>Na-Rb</i>		205	92,7	0,97	1,53	24,79 58,25	373	-108,0	27,5
<i>K-Rb</i>		113,6	92,7	0,89	1,53	47,21 58,25	373	-8,5	4,9
<i>K-Cs</i>		113,6	71,4	0,89	1,93	47,21 72,05	373	-34,7	25,0
<i>Rb-Cs</i>		92,7	71,4	1,53	1,93	58,25 72,05	373	-32,3	2,6
<i>Ni-Al</i>	<i>Ni-NiAl</i>	1700	1420	8,9	5,8	7,42	1873	-256	2,7
	<i>NiAl-Al</i>	1420	710	5,8	2,7	11,20		-416	1,6
<i>Ag-Te</i>	<i>Ag-Ag₂Te</i>	880	340	10,5	10,56	11,57	1873	-50	21,0
	<i>Ag₂Te-Te</i>	340	150	10,56	6,24	20,44		-243	1,95
<i>Sb-Se</i>	<i>Sb-Sb₂Se₃</i>	380	155	6,68	5,24	18,79	923	-417	1,60
	<i>Sb₂Se₃-Se</i>	155	50	5,24	4,28	18,44		-250	1,36
<i>Fe-Ge</i>	<i>Fe-Fe₃Ge</i>	1900	1100	7,87	5,9	7,92	1873	-1052,6	2,16
	<i>Fe₃Ge-Ge</i>	1100	500	5,9	5,32	12,85	2033	-649,0	2,97
<i>Pt-B</i>	<i>Pt-Pt₂B</i>	1810	1550	18,81	13,53	10,37		-90	3,22
	<i>Pt₂B-B</i>	1550	1050	13,53	2,34	4,61		-500	2,1
<i>Al-La</i>	<i>Al-Al₂La</i>	731	710	2,7	3,84	11,20	1473	91	1,24
	<i>Al₂La-La</i>	710	670,5	3,84	6,16	23,23		-55,5	2,63

Продолжение таблицы 4.4.1

<i>Al-Nd</i>	<i>Al-Al₂Nd</i>	731	690	2,7	4,09	11,20	1773	100	1,63
	<i>Al₂Nd-Nd</i>	690	645	4,09	6,9	21,53		-41,6	3,82
<i>In-Bi</i>	<i>In-In₂Bi</i>	550	428	7,31	8,12	16,32	573	-123	3,0
	<i>In₂Bi-InBi</i>	428	405	8,12	8,55	—		20,8	2,5
	<i>InBi-Bi</i>	405	371	8,55	9,79	21,34		-16,6	3,5
<i>Mn-Si</i>	<i>Mn-Mn₅Si₃</i>	1020	1130	7,30	5,41	9,54	1823	-333,3	0,52
	<i>Mn₅Si₃-MnSi</i>	1130	1010	5,41	4,81	—		18,5	5,15
	<i>MnSi-Si</i>	1010	740	4,81	2,33	11,01		-555,5	1,75
<i>Cd-Sn</i>		608	536	8,69	7,26	14,07 17,18	723	181,8	1,12
<i>Pd-Cu</i>		1470	1275	12,0	8,96	10,11 7,90	1473	200	1,5
<i>Pb-Bi</i>		439	369	11,3	9,79	19,38 21,34	773	6,4	1,99
<i>Cd-Pb</i>		612	420	11,3	8,69	14,07 19,38	773	-172,4	5,14

Величины x_i^{ω} определяли двумя методами: 1 – по формуле (4.3.3) и 2 – по формуле (4.3.4). Результаты представлены на рисунке 4.4.1.

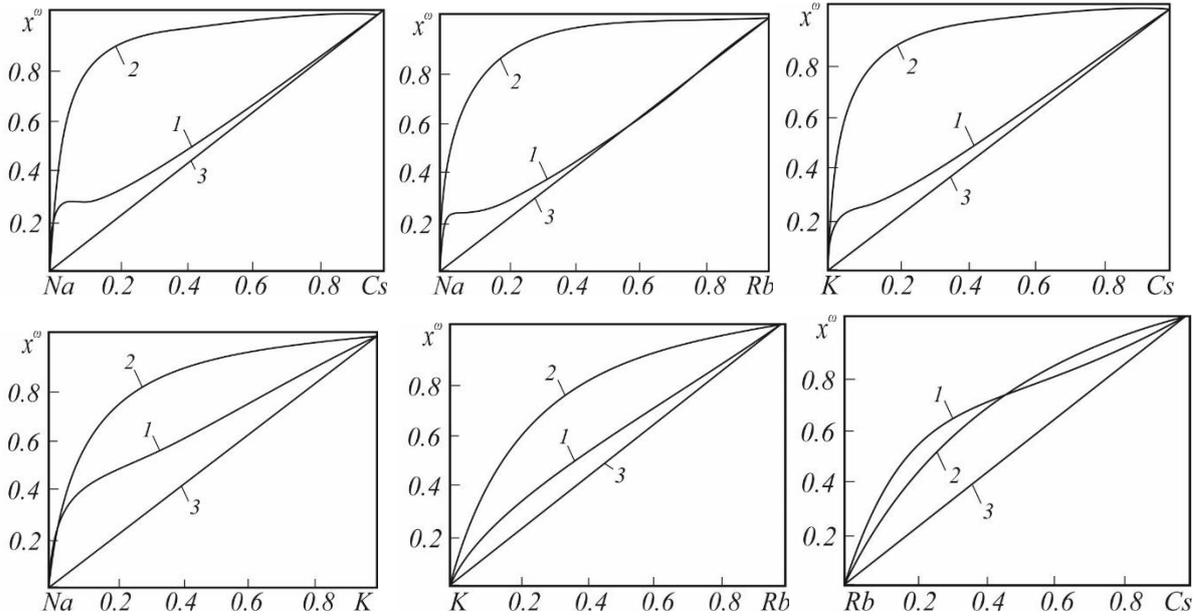


Рисунок 4.4.1 – Составы поверхностных растворов (x_i^o) щелочных металлов (i – компонент B системы): 1 – по (4.3.3); 2 – по (4.3.4) и 3 – x – содержание второго компонента в объеме

При определении изотерм $x^o(x)$ по (4.3.3) нами было учтено условие устойчивости поверхностного раствора [2]

$$\left(\frac{dx^o}{dx}\right) \geq 0. \quad (4.4.1)$$

При этом было получено, что для систем $Na-Cs$, $Na-Rb$, $n=4$; $K-Rb$, $Na-K$, $n=2$; $K-Cs$ и $Rb-Cs$, $n=1$.

Сравнение построенных изотерм $x^o(x)$ показывает, что результаты $x_i^o(x)$, полученные по (4.3.4) в целом выше данных по $x_i^o(x)$, полученных по (4.3.3) за исключением данных для системы $Rb-Cs$. Если сравнить $x_i^o(x)$ с его объемным содержанием x , то $x_i^o(x) > x_i$, значительно. Тогда можно заметить, что значения $x_i^o(x)$, полученные по (4.3.3) ближе к x_i .

б) Расчет составов поверхностных растворов бинарных систем с одним химическим соединением типа A_nB_m . Результаты расчетов составов поверхностных растворов компонентов B бинарных систем $Sb-Se$, $Ni-Al$, $Ag-Te$, $Fe-Ge$, $Al-Nd$, $Al-La$ по (4.3.3) и (4.3.4) в приведенной системе координат Ox' представлены в приложение В (рисунок В).

Эти же данные были переведены по формулам (3.1.1), (3.1.2) в нормальную систему координат Ox (рисунок 4.4.2).

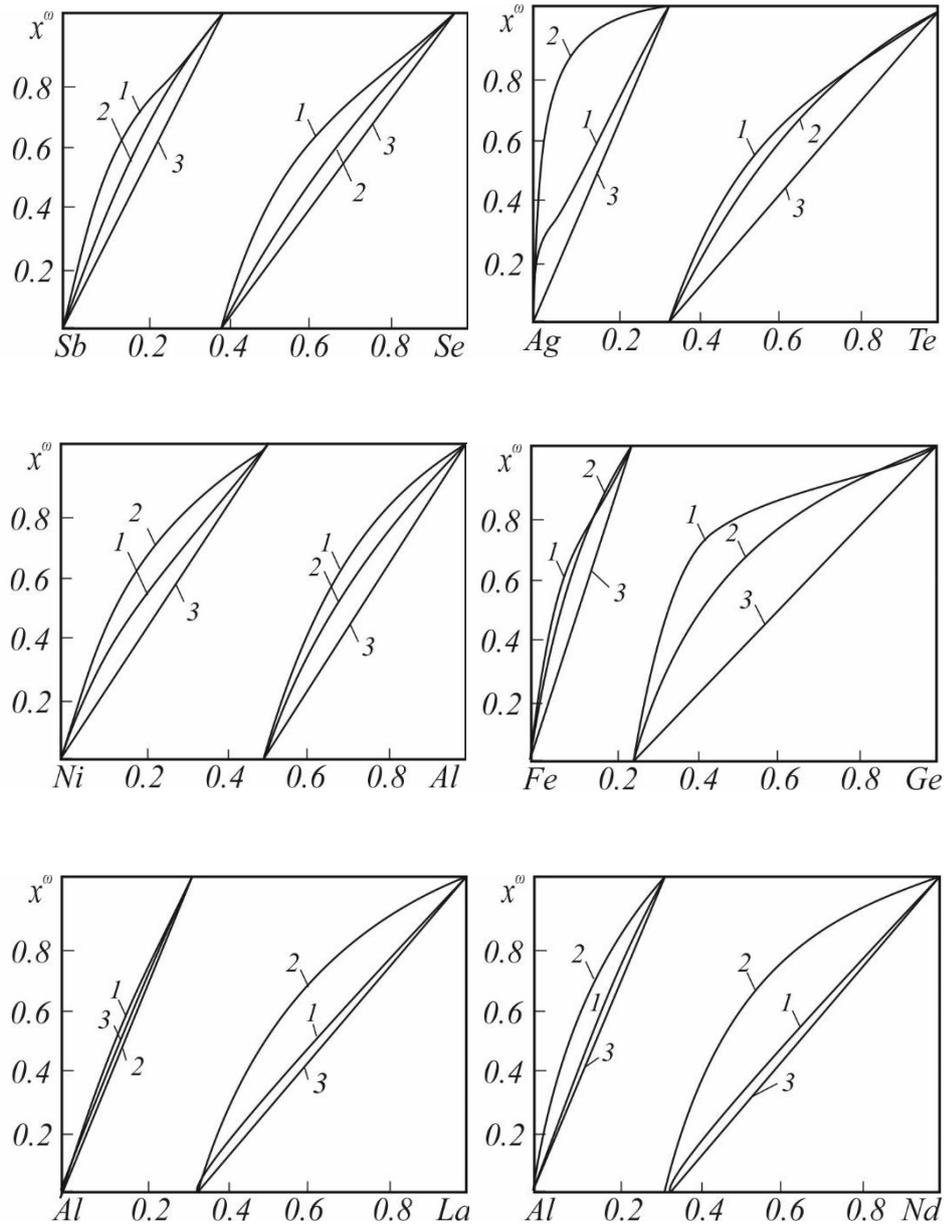


Рисунок 4.4.2 – Результаты расчетов $x''_i(x')$ вторых компонентов вторичных систем: $Sb-Sb_2Se_3, Sb_2Se_3-Se$; $Ag-Ag_2Te, Ag_2Te-Te$; $Fe-Fe_3Ge, Fe_3Ge-Ge$; $Al-Al_2Nd, Al_2Nd-Nd$; $Al-Al_2La, Al_2La-La$ в исходной системе координат: 1 – по (4.3.3); 2 – по (4.3.4) и 3 – объемная концентрация второго компонента $x'' = x$

Из рисунка 4.4.2 видно, что до составов, соответствующих молекулам химических соединений типа A_nB_m , последние проявляют поверхностную активность по отношению к растворителю. В областях $x > x_{A_nB_m}$ молекулы

химических соединений инактивны по отношению к добавляемым компонентам, то есть к компонентам B системы $A-B$.

Изотермы $x_i^o(x)$, вычисленные по (4.3.3) (кривые 1) и по (4.3.4) (кривые 2) отличаются более значительно у вторичных систем $Ag-Ag_mTe_n$, Fe_mGe_n-Ge . У остальных они не так далеки друг от друга. Особенно эти изотермы 1 и 2 близки у вторичной системы $Al-Al_mLa_n$. У последних изотермы 1 и 2 очень близки к объемным концентрациям этих же компонентов (см. прямые 3), что говорит о близости этих вторичных систем к идеальным.

в) Расчет составов поверхностных растворов бинарных систем с двумя устойчивыми химическими соединениями типа A_nB_m и A_kB_l . На рисунках Г-Д (Приложение Г-Д) представлены результаты расчетов вторичных систем бинарных систем $In-Bi$ и $Mn-Si$. Эти данные были переведены по формулам (3.3.1) – (3.3.2) в исходную систему координат (рисунок 4.4.3).

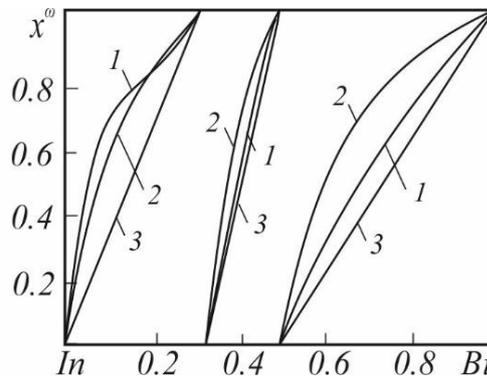


Рисунок 4.4.3 – Изотермы поверхностных концентраций бинарной системы $In-Bi$: 1 – по (4.3.4); 2 – по (4.3.3); 3 – объемные содержания A_nB_m , A_kB_l и B .
Здесь видим, что для вторичной системы $In-In_2Bi$ изотерма 2 более близка к 3, чем изотерма 1. Поверхностно-активными являются молекулы химических соединений и вторые компоненты по отношению к растворителям. На рисунке 4.4.4. представлены переведённые по формулам (3.3.1) и (3.3.2) в нормальную систему координат.

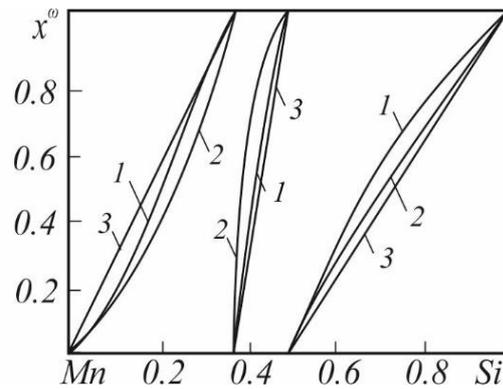


Рисунок 4.4.4 – Изотермы $x_i^\omega(x)$ компонентов бинарной системы $Mn-Si$: в штриховой системе координат OX' : 1 – по (4.3.3); 2 – по (4.3.4); 3 – объемное содержание второго компонента вторичной системы

В отличие от системы $In-Bi$ здесь мы видим, что молекулы Mn_mSi_n инактивны по отношению к Mn . Кроме того, во вторичной системе $MnSi-Si$ $x_i^\omega(x)$, полученное по (4.3.4) ближе к изотерме 3, чем изотерма $x_i^\omega(x)$, полученное по (4.3.3).

4.5 Выводы к главе 4

1. Традиционная методика вычисления поверхностного состава бинарного раствора позволяет оценить состав поверхности в приближении идеального раствора. При этом парциальные мольные площади компонентов $\bar{\omega}_i^{\omega}$ в поверхностном растворе заменяются парциальными мольными площадями $\bar{\omega}_i$ компонентов в объеме раствора. При вычислении адсорбции $\Gamma_B^{(N)}$ компонента B величину $(\partial\sigma/\partial x)_{p,T}$ вычисляют графически – вручную, что допускает значительные ошибки (около 15–20 %). Это все приводит к неконтролируемым и непредсказуемым ошибкам.
2. Предложенное в [1] уравнение изотермы поверхностного натяжения впервые позволило определить константу обмена поверхностного слоя раствора с его объемом F , соответствующую ее реальной величине. Это позволило впервые воспользоваться точной формулой В.К. Семенченко (4.3.4) для расчета поверхностного состава в приближении реального раствора.
3. Когда система близка к идеальным или регулярным растворам, результаты расчетов по предлагаемой методике и по традиционной совпадают в пределах ошибки допускаемой последней.
4. Молекулы, образующиеся основными компонентами раствора, могут вести себя по-разному: быть поверхностно-активными или инактивными во вторичных системах по отношению к основным компонентам.
5. Образующиеся на поверхностных расплавах ассоциаты атомов играют значительную роль в изменение ПН, что и приводит к дополнительному уменьшению ПН и образованию на изотермах ПН минимумов.
6. Вторичные системы, образующиеся при сильных химических взаимодействиях компонентов основной бинарной системы, по своим свойствам более близки к идеальным, чем исходная бинарная система.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Известные в литературе экспериментальные изотермы поверхностного натяжения бинарных металлических систем можно разделить на две группы:

1.1 – изотермы поверхностного натяжения с монотонным изменением ПН. Таких изотерм из изученных экспериментальных изотерм ПН составляют более половины;

1.2 – изотермы ПН с изломами, 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 .

2. 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^ω , a_i^ω , a_i , f_i^ω , f_i , ω_i^ω , V_i^ω , и др., которые входят в эти уравнения.

3. 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 β также находится из данных эксперимента по изучению ПН бинарных расплавов.

4. Показано, что УИПН описывает экспериментальные изотермы ПН с монотонным изменением ПН во всей области составов 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, Прилежаева-Дефай для регулярных растворов. Уравнение изотермы ПН впервые позволило использовать известные точные уравнения В.К Семенченко для расчетов адсорбций и поверхностных концентраций компонентов бинарных систем $A-B$ в приближении реальных растворов.

6. Анализ литературных экспериментальных изотерм ПН бинарных систем $A-B$ показывает, что первая группа изотерм ПН включает четыре типа простейших изотерм ПН, различающихся по значениям β и F : а) $\beta \approx 0$ 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 $F \ll 1$. Остальные изотермы ПН (вторая группа, см. п. 1.2) являются различными комбинациями этих (первая группа, см. п. 1.1) простейших изотерм ПН. Условие $F \approx 1$ 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: $A-A_nB_m$, $A_nB_m-A_jB_i$, A_jB_i-B и т.д. 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 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 , 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 $Sb-Se$, $Ag-Te$, $Ni-Al$, $Fe-Ge$, $Pt-B$, $Pb-Hg$, $Al-La$, $Al-Nd$, $In-Bi$ химические соединения A_nB_m являются ПА, а в системах $Tl-Pb$, $In-Sn$, $Mn-Si$ ассоциаты атомов или химические соединения являются ПИА веществами.

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 .

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ПН – поверхностное натяжение

КМО – квазимолекулярное образование

УИПН – уравнение изотермы поверхностного натяжения

ПА – поверхностно активные добавки

ПИА – поверхностно-инактивные добавки

$\sigma(x)$ – изотерма поверхностного натяжения

$\Delta\sigma(x)$ – изменение изотермы поверхностного натяжения

$\sigma_{ад}(x)$ – аддитивная прямая поверхностного натяжения

$\sigma_{ид}(x)$ – идеальная изотерма поверхностного натяжения

$\sigma_э(x)$ – экспериментальная изотерма поверхностного натяжения

$\sigma_p(x)$ – расчетная изотерма поверхностного натяжения

$U_{см}$ – теплота смешения

$\Delta U_{см}$ – изменение теплоты смешения

$\Gamma_B^{(N)}$ – адсорбция компонента B в « N – варианте»

β – постоянный параметр уравнения изотермы поверхностного натяжения

F – константу обмена частицами поверхностного слоя раствора с его объемом

$A_n B_m$ – тип химического соединения

$A_k B_l$ – группировка частиц A и B

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенченко, В.К. Поверхностные явления в металлах и сплавах / В.К. Семенченко. – М.: Государственное изд-во технико-теоретической литературы. – 1957. – 491 с.
2. Русанов, А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления: монография / А.И. Русанов. – Л.: ленинград. отделение изд-во «Химия». – 1967. – 388 с.
3. Попель, С.И. Поверхностные явления в расплавах / С.И. Попель. – М: изд-во «Металлургия», – 1994. – 432 с.
4. Дадашев, Р.Х. Термодинамика поверхностных явлений: монография / Р.Х. Дадашев; под ред. Хоконова Х.Б. – М.: Физматлит, – 2007. – 280 с.
5. Ниженко, В.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов (одно- и двухкомпонентные системы) / В.И. Ниженко, Л.И. Флока. Справочник. – М.: изд-во «Металлургия», 1981. – 208 с.
6. Алчагиров, Б.Б. Поверхностное натяжение щелочных металлов и сплавов с их участием / Б.Б. Алчагиров // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. (ТФЦ). – М.: ИВТАН. – 1991. – № 3 (89). – № 4 (90). – С. 3–18.
7. Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Сб. науч. тр. / Ред. кол. Задумкин С.Н. (отв. ред.) и др. – Нальчик: Каб. – Балк кн. изд-во, – 1965. – 653 с.
8. Поверхностные явления в расплавах Сб. науч. тр. / Ред. кол. Еременко, В.Н. (отв. ред.) и др. – Киев: Наукова думка. – 1968. – 488 с.
9. Поверхностные свойства расплавов. Сб. науч. тр. / Ред. кол. Найдич, Ю.В. (отв. ред.) и др. – Киев: Наукова думка. – 1982. – 316 с.
10. Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. Сб. науч. тр. / Ред. кол. Тавадзе, Ф. Н. (отв. ред.) и др. – Тбилиси: Изд. «Мецниереба» – 1977. – 327 с.
11. Физическая химия неорганических материалов: В 3 т. / Под ред. Еременко, В.Н. – Киев: Наукова думка, 1988. Т.2: Поверхностное натяжение и термодинамика расплавов Еременко, В.Н. и др. – 1988. – 192.

12. 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.
13. Трифонов, Н.А. Известия сектора физико-химического анализа / Н.А. Трифонов, 1940. – № 12. – 103 с.
14. Еременко, В.Н. Классификация жидких металлов по типам изотерм ПН / В.Н. Еременко, М.И. Василиу // Укр. Хим. Ж. – 1972. – № 2. 38. – С. 118–121.
15. Ухов, В.Ф. Поверхностное натяжение и плотность жидких сплавов на основе палладия и серебра / В.Ф. Ухов, В.П. Ченцов, Н.А. Ватолин // Сборник Физическая химия поверхности расплавов. Изд-во «Мецниереба». Тбилиси. – 1977. С. 121–125.
16. Адамсон, А. Физическая химия поверхности / А. Адамсон – М.: изд-во «Мир», 1979. – 568 с.
17. Курнаков, Н.С. Введение в физико-химический анализ / Н.С. Курнаков. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.–Л.: АН СССР, 1940. Т.1. – 640 с.
18. Попель, С.И. Теория металлургических процессов / С.И. Попель. М.: изд-во ВИНТИ сер. Итоги науки и техники, 1971. – 136 с.
19. Покровский, Н.Л. К анализу экспериментальных изотерм поверхностного натяжения двойных металлических систем / Н.Л. Покровский, Х.И. Ибрагимов // Физическая химия поверхности расплавов. Изд-во «Мецниереба». Тбилиси. – 1977. – С. 30–38.
20. Жуховицкий, А.А. Поверхностное натяжение растворов // Журн. Физ. Химии. – 1944. – № 18. вып. 5–8. – С. 214–238.
21. Тавадзе, Ф. Н. Поверхностное натяжение и плотность боридов железа, кобальта и никеля / Ф.Н. Тавадзе, И.А. Байрамашвили, Д.В. Хантадзе // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Кабардино-Балкарское книжное изд-во, Нальчик. – 1965. – С. 376–381.

22. Мехдиев, И.Г. Вывод уравнения изотермы ПН для бинарных растворов / И.Г. Мехдиев // ЖФХ. – 2001. – Т.75 – № 4. – С. 749–751.
23. Алчагиров, Б.Б. Поверхностное натяжение сплавов бинарных систем натрий-калий, натрий-рубидий, рубидий-калий и рубидий-цезий /Б.Б. Алчагиров, Т.П. Осико // Физика межфазных явлений. Нальчик: КБГУ. – 1985. – С. 78–89.
24. Осико, Т.П. Поверхностное натяжение расплавов щелочных металлов. Сплавы рубидий-натрий, рубидий-цезий, рубидий-калий / Т.П. Осико, Б.Б. Алчагиров // Теплофизика высоких температур. – 1987. – Т.25. – № 3. – С. 609–611.
25. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3 т.: Т.3. Кн. I / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 2001. – 872 с.
26. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3 т.: Т.1 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.
27. Ватолин, Н.А. Применение формул регулярных растворов для описания изотерм поверхностного натяжения на примере расплавов на основе палладия / Н.А. Ватолин, В.Ф. Ухов, О.А. Есин // Физическая химия металлургических расплавов. Свердловск: УФАН СССР. – 1969. – Вып. 20. Ч.II. – С. 5–17.
28. Попель, С.И. Температурная зависимость плотностей и поверхностного натяжения расплавов Fe-Co-Si / С.И. Попель, Л. М. Шергин, В.В. Павлов // Физико-химические исследования металлургических процессов. Свердловск: Средне-Уральское книжное изд-во. – 1976. – С. 43–48.
29. Тавадзе, Ф.Н. Плотность и поверхностное натяжение расплавов железо-кобальт / Ф.Н. Тавадзе, Д.В. Хантадзе, Т.Г. Церцвадзе // Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. – Киев: Наукова думка. –1971. – С. 169–172.
30. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3 т.: Т.2 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение. 1997. – 1024 с.

31. Попель, С.И. Температурная зависимость плотностей и поверхностного натяжения расплавов Fe-Ni / С.И. Попель, Л.М. Шергин, Б.В. Царевский // Журнал физической химии. – 1969. – № 7–9. Т.43. – С.2365–2368.
32. Дубинин, Э.Л. Поверхностное натяжение и плотность жидких сплавов Pt-Pd, Pt-Si, Rh-Si / Э.Л. Дубинин, В.М. Власов, Н.А. Ватолин // Известия АН СССР. Металлы. – 1976. – № 2. – С. 94–97.
33. Красовская, Н.А. Термодинамические свойства поверхностного слоя расплавов систем Ti-Cu и Zr-Cu / Н.А. Красовская, В.П. Красовский, Ю.В. Найдич, В.И. Ниженко // Поверхностные свойства расплавов и твердых тел, смачивание, адгезия. – 2007. Вып. 40. – С. 3–19.
34. Алчагиров, Б.Б. Поверхностное натяжение расплавов бинарных систем натрий-цезий и натрий-рубидий / Б.Б. Алчагиров, М.Д. Шебзухов // Физика и химия межфазных явлений. Нальчик: изд-во КБГУ. – 1986. – С. 48–60.
35. Алчагиров, Б.Б. Поверхностное натяжение и адсорбция компонентов в сплавах системы натрий-калий, перспективных как эффективные жидкометаллические теплоносители в ядернокосмической энергетике / Б.Б. Алчагиров, Л.Х. Афаунова, Ф.Ф. Дышекова, З.А. Кегадуева, А.Г. Мозговой, Р.Х. Архестов, Т.М. Таова, Х.Б. Хоконов // Известие КБГУ. – 2011. – № 2. – С. 34–41.
36. Алчагиров, Б.Б. Поверхностное натяжение сплавов системы натрий-калий / Б.Б. Алчагиров, Л.Х. Афаунова, З.А. Кегадуева, Р.Х. Архестов, Т.М. Таова, Х.Б. Хоконов // Известия КБГУ. Нальчик. – 2010. – № 1. – С. 59–65.
37. Шебзухов, А.А. К электронно-статистической теории поверхностной энергии бинарных металлических сплавов / А.А. Шебзухов, Т.П. Осико // Физика межфазных явлений. Изд-во КБГУ. Нальчик. – 1977. – Вып. 2. – С. 17–24.
38. Шебзухов, А.А. Поверхностное натяжение жидких щелочных металлов и сплавов / А.А. Шебзухов, Т.П. Осико, Ф.М. Кожокова, А.Г. Мозговой //

- Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. ТФЦ. – М.: ИВТАН. – 1980. № 5 (31). – 142 с.
39. Лебедев, Р.В. Поверхностное натяжение и адсорбция в растворах щелочных металлов / Р.В. Лебедев, П.П. Пугачевич // ЖФХ. – 1969. – Т.43. – № 5. – С. 1286–1287.
40. Лебедев, Р.В. Измерение межфазного натяжения сплавов натрия с калием / Р.В. Лебедев // Изв. ВУЗов. Физика. – 1972. № 12. – С. 155–158.
41. Лебедев, Р.В. Поверхностное натяжение в расплавах щелочных металлов и их растворах / Р.В. Лебедев, П.П. Пугачевич, С.Н. Задумкин // Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. – Киев: Наукова думка. – 1971. – С. 157–159.
42. Bernard, Lupis C.H.P. The Surface Tension of Liquid Silver Alloys. Part 1 Silver-Cold Alloys / Lupis Bernard // Met. Transactions. – 1971. – V.2. № 2. – P. 555–559.
43. Ухов, В.Ф. Поверхностное натяжение жидких сплавов Pd-Ni, Pd-Co, Pd-Cu / В.Ф. Ухов, Н.А. Ватолин, Э.Л. Дубинин // Поверхностные явления в расплавах. Киев: Наукова думка. – 1969. – С. 127–130.
44. Физическая химия неорганических материалов: В 3 т. / Под общей ред. Еременко В.Н. – Киев: Наукова думка, 1988. – Т. 2: Поверхностное натяжение и термодинамика металлических расплавов / Еременко В.Н., Иванов М.И., Лукашенко Г.М. и др. – 1988. – 192 с.
45. Ковальчук, В.Ф. Поверхностное натяжение сплавов индий-олово и таллий-свинец / В.Ф. Ковальчук, В.А. Кузнецов // Поверхностные явления в расплавах. Киев: Техника. – 1968. – С. 187–191.
46. Ватолин, Н.А. Исследование свободной поверхностной энергии бинарных эвтектических сплавов на основе серебра / Н.А. Ватолин, В.Ф. Ухов, В.П. Ченцов // Физическая химия металлургических расплавов. Свердловск: УНЦ АН СССР. – 1972. Вып. 27. – С. 88–91.
47. Кекуа, М.Г. Исследование плотности и поверхностного натяжения сплавов системы германий – кремний / М.Г. Кекуа, Д.В. Хантадзе, Ф.Н. Тавадзе //

- Поверхностные явления в расплавах. Киев: Наукова думка. – 1968. – С. 163–165.
48. Калажоков, З.Х. Уравнение изотермы поверхностных натяжений бинарных сплавов металлических систем / З.Х. Калажоков, Заур Х. Калажоков, Х.Х. Калажоков, Б.С. Карамурзов, Х.Б. Хоконов // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т.17. – № 21. – С. 104–107.
49. Аюшина, Г.Д. Влияние температуры и состава на плотность и поверхностную энергию жидких сплавов алюминия с кобальтом и никелем / Г.Д. Аюшина, Е.С. Левин, П.В. Гельд // ЖФХ. – 1969. – Т. 43. – № 11. – С. 2756–2760.
50. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т.3. Кн. II / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М: Машиностроение. – 2000. – 448 с.
51. Джемилев, Н.К. Изотерма плотности и поверхностного натяжения расплавов железо-кремний / Н.К. Джемилев, С.И. Попель, Б.В. Царевский // ФММ. – 1964. – Т.18. – № 1. – С. 83–87.
52. Ватолин, Н.А. Применение формул регулярных растворов для описания изотерм поверхностного натяжения на примере расплавов на основе палладия / Н.А. Ватолин, В.Ф. Ухов, О.А. Есин // Физическая химия металлургических расплавов. Свердловск: УФАН СССР. – 1969. – Вып. 20. Ч.II. – С. 5–17.
53. Корольков, А.М. Поверхностное натяжение интерметаллических соединений / А.М. Корольков, А.А. Игумнова // Известия АН СССР. Отделение технических наук. Металлургия и горное дело. – 1961. – № 2. – С. 11–18.
54. Попель, С.И. Термодинамический расчет поверхностного натяжения растворов / С.И. Попель, В.В. Павлов // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Нальчик. КБГУ. – 1965. – С. 46–60.

55. Шергин, Л.М. Температурная зависимость плотностей и поверхностного натяжения расплавов Co-Si и Ni-Si / Л.М. Шергин, С.И. Попель, Б.В. Царевский // Физическая химия металлургических расплавов. Свердловск: УФАН СССР институт металлургии. – 1971. – Вып. 25. – С. 52–62.
56. Кузнецов, В.А. Электрокапиллярные явления в сплавах и поверхностное натяжение этих сплавов в вакууме / В.А. Кузнецов, И.Б. Попова, Л.Н. Дуплина // ЖФХ. – 1962. – Т.36. Вып. 4. – С. 880–884.
57. Найдич, Ю.В. О поверхностной активности и минимумах на изотерме поверхностное натяжение-состав / Ю.В. Найдич, В.М. Перевертайло // Физическая химия поверхности расплавов. Изд-во «Мецниереба». Тбилиси. – 1977. – С. 23–30.
58. Хоконов, Х.Б. Влияние ближней упорядоченности на поверхностное натяжение бинарных металлических растворов / Х.Б. Хоконов, С.Н. Задумкин, Б.С. Карамурзов // Физическая химия поверхности расплавов. Изд-во «Мецниереба». Тбилиси. – 1977. – С. 38–44.
59. Hoar, T.P. The surface tension of binary mixtures lead +tin and lead +indium alloys / T.P. Hoar, D. A. Melford // Trans. Faraday Soc. – 1953. 53. – № 3. – P. 315–329.
60. Bulter, I.A. / I.A. Bulter // Proc. Roy Soc. 1932. V. A 135. P. 348.
61. Guggenheim, E.A. Thermodynamics of interfaces in system of several components / E.A. Guggenheim // Trans. Faraday Soc. – 1940. V.36. – P. 397–412.
62. Задумкин, С.Н. Уравнение изотермы поверхностного натяжения многокомпонентных растворов / С.Н. Задумкин, Х.Б. Хоконов // Сборник «Физическая химия поверхности расплавов». Изд-во «Мецниереба». Тбилиси. – 1977. – С. 5–12.
63. Калажоков, З.Х. К расчету адсорбций компонентов бинарных расплавов металлических систем / З.Х. Калажоков, К.В. Зихова, Заур Х. Калажоков, З.В. Барагунова, Х.Х. Калажоков // Теплофизика высоких температур. – 2016. – Т. 54. – № 4. – С. 636–639.

64. Калажоков, З.Х. Влияние продуктов химических реакций компонентов расплава на его поверхностное натяжение / З.Х. Калажоков, Х.Х. Калажоков, Э.Х. Шериева // Труды международного междисциплинарного симпозиума «Физика межфазных границ и фазовые переходы». – 2018. – Т.2. – С.120–124.
65. Альсурайхи, А.С-А. Поверхностные свойства бинарных сплавов легкоплавких и щелочных металлов и тонкопленочных систем с участием натрия: дис. ... канд. ф.-м. наук 01.04.07 / Альсурайхи Абдулазиз Салех – Али. – Нальчик: КБГУ, 2015. – 159 с.
66. Мальсурганова, Ф.М. Расчетно-графическое и аналитическое определение поверхностного натяжения тройных сплавов системы Na-K-Rb / Ф.М. Мальсурганова, Т.М. Таова, Х.Б. Хоконов // Труды международного междисциплинарного симпозиума «Физика поверхностных явлений и фазовые переходы». – 2014. – С. 154–159.
67. Алчагиров, Б.Б. Работа выхода электрона щелочных металлов и сплавов с их участием / Б.Б. Алчагиров, В.Б. Лазарев, Х.Б. Хоконов // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. М.: ТФЦ РАН. – 1989. – № 5 (79). – 4 (90). – С. 76–148.
68. Таова, Т.М. К расчету поверхностного натяжения системы Na-K-Cs с использованием данных для сплавов, лежащих на линиях разрезов, идущих к одной из вершин треугольников составов / Т.М. Таова // Расплавы. – 2007. – № 1. – С. 68–75.
69. Алчагиров, Б.Б. Расчеты адсорбции компонентов, состава и толщины поверхностных слоев бинарных металлических растворов: учебно-метод. пособие. / Б.Б. Алчагиров, Х.Б. Хоконов, А.М. Чочаева. – Нальчик: КБГУ. – 2004. – 58 с.
70. Алчагиров, Б.Б. Расчет адсорбции свинца в сплавах на основе индия / Б.Б. Алчагиров, О.И. Куршев, Т.М. Таова, А.М. Чочаева, З.А. Коков, Ф.Ф. Дышекова, З.А. Кегадуева // Вестник КБГУ. Серия Физическая. – Нальчик, Каб.-Балк. ун-т. – 2009. – № 12. – С. 8–9.

71. Хиля, Г.П. Проверка некоторых уравнений изотерм поверхностного натяжения реальных растворов на двойных металлических системах / Г.П. Хиля // В кн.: Поверхностные свойства расплавов. Киев: Наукова думка. – 1982. – С. 57–66.
72. Ниженко, В.И. Поверхностные свойства и характер взаимодействия в двойных расплавах на основе железа / В.И. Ниженко, Л.И. Флока // Физическая химия поверхности расплавов. Изд-во «Мецниереба». Тбилиси. – 1977. – С. 107–113.
73. Найдич, Ю.В. Поверхностные свойства золото-германиевых и золото-кремниевых расплавов / Ю.В. Найдич, В.М. Перевертайло, Л.П. Обущак // Физическая химия поверхности расплавов. Изд-во «Мецниереба». Тбилиси. – 1977. – С. 113–121.
74. Сафонов, С.О. Поверхностное натяжение и мольные объемы сплавов на основе Mg и Si / С.О. Сафонов, В.Ф. Ухов, Н.А. Ватолин // Физическая химия поверхности расплавов. Изд-во «Мецниереба». Тбилиси. – 1977. – С. 134–138.
75. Церцвадзе, Т.Г. Плотность и поверхностное натяжение двойных расплавах железа с металлами VIII группы / Т.Г. Церцвадзе, Д.В. Хантадзе, Ф.Н. Тавадзе // Физическая химия поверхности расплавов. Изд-во «Мецниереба». Тбилиси. – 1977. – С. 159–167.
76. Задумкин, С.Н. Поверхностное натяжение, плотность и адсорбция некоторых бинарных расплавов, содержащих в твердом состоянии электронные фазы / С.Н. Задумкин, В.Н. Белоусов // Физическая химия поверхности расплавов. Изд-во «Мецниереба». Тбилиси. – 1977. – С. 168–174.
77. Ковальчук, В.Ф. Исследование поверхностного натяжения жидких металлических сплавов индий-галлий в вакууме / В.Ф. Ковальчук, В.А. Кузнецов // Физическая химия поверхности расплавов. Изд-во «Мецниереба». Тбилиси. – 1977. – С. 175–179.

78. Ковальчук, В.Ф. Исследование поверхностного натяжения жидких металлических сплавов индий-таллий в вакууме / В.Ф. Ковальчук, В.А. Кузнецов // В кн.: Физическая химия поверхности расплавов. Издательство «Мецниереба». Тбилиси. – 1977. – С. 179–183.
79. Кононенко, В.И. Поверхностное натяжение и молярные объемы расплавов алюминия с легкими редкоземельными металлами / В.И. Кононенко, А.Л. Сухман, В.В. Торокин, В.Г. Шевченко, Н.В. Баусова, Е.В. Семенов, В.Н. Галактионов // В кн.: Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. Киев: Наук. думка. – 1982. – С. 117–122.
80. Ниженко, В.И. Поверхностные свойства и плотность расплавов системы кобальт-золото / В.И. Ниженко, Л.И. Флока // В кн.: Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. Киев: Наукова думка. – 1982. – С. 127–133.
81. Топуридзе, Н.И. Поверхностные натяжение двойных металлических расплавов на основе меди / Н.И. Топуридзе // В кн.: Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. Киев: Наукова думка. – 1982. – С. 136–139.
82. Цуладзе, Т.А. Плотность и поверхностное натяжение двойных расплавов германия с оловом, свинцом и индием / Т.А. Цуладзе, Д.В. Хантадзе, Н.И. Топуридзе // В кн.: Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. Киев: Наук. думка. – 1982. – С. 140–143.
83. Задумкин, С.Н., Хоконов Х.Б. Физика межфазных явлений. Адсорбция. Метод. разработки / С.Н. Задумкин, Х.Б. Хоконов // КБГУ, Нальчик. – 1980. – Ч 1. – 44 с.
84. Актуальные проблемы современного материаловедения: коллективная монография под редакцией Батаева Д.К.-С. Раздел монографии: 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 //

Всероссийская научно-практическая конференция г. Грозный, КНИИ РАН.
– 2015. – С. 108–115.

85. 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. – 2016. – № 3 (32). – С. 24–28.
86. 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». – 2014. Т.2. – С.136–140.
87. Калажоков, З.Х. К расчету термодинамических параметров поверхности бинарных расплавов металлических систем / 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 государ. технический университет (ТГТУ). – 2015. – Вып 7. – С. 257–262.
88. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю.Г. Фролов. – М.: изд-во «Химия», 1988. – 464 с.
89. 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». – 2017. – Вып. 6. Т.1. – С. 61–64.
90. Дьяконов, В.П. Mathematica 5/6/7: полное руководство / В.П. Дьяконов. – М.: ДМК Пресс, 2010. – 624 с.
91. 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». – 2017. – В.6. Т.1. – С. 58–60.
92. 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». – 2017. – В.6. Т.1. – С. 201–203.
93. Шериева, Э.Х. Адсорбция молекул Mn_5Si_2 и $MnSi$ на поверхности расплавов бинарной системы Mn-Si / Э.Х. Шериева, З.Х. Калажоков, Х.Х. Калажоков, Х.Б. Хоконов // Труды международного междисциплинарного симпозиума «Физика межфазных границ и фазовые переходы». – 2017. – В.6. Т.1. – С. 65–67.
94. Гуляев, А.П. Металловедение / А.П. Гуляев. – М.: изд-во «Металлургия», 1977. – 647 с.
95. Герасимов, Я.И. Курс физической химии / Я.И. Герасимов. – М-Л.: изд-во «Химия». – 1964. – Т1. – 624 с.
96. Захаров, А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем / А.М. Захаров. – М.: изд-во «Металлургия». – 1990. – 239 с.
97. Шериева, Э.Х. Расчет адсорбций компонентов бинарных металлических систем при образовании компонентами 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. – Т.81. № 5. – С. 680–683.
98. Есин, О.А. Об изотермах поверхностного натяжения. / О.А. Есин // Поверхностные явления в расплавах и в процессах порошковой металлургии. Киев: АН УССР, 1961. С. 33–38.
99. Шериева, Э.Х. Расчет адсорбций компонентов бинарных металлических систем при образовании компонентами системы устойчивых химических соединений типа A_nB_m / 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». – 2016. – В.6. Т.1. – С. 72–76.
100. Казимиров, В.П. Характер упорядочения атомов в расплаве и поверхностные свойства систем с интерметаллическими соединениями / В.П. Казимиров, А.С. Роик, А.В. Самсонников, В.А. Шовский, С. Ю. Смык, В. Э. Сокольский, В.М. Перевертайло, О.Б. Логинова // Свехтвердые материалы. – 2009. № 4. – С. 40-54.
101. Еременко, В.Н. Поверхностное натяжение жидких сплавов двойных металлических систем с максимумом на кривых ликвидуса / В.Н. Еременко, В.И. Ниженко, Н.И. Левин, Б.Б. Богатыренко // Укр. хим. Журнал. – 1962. Т. 28. № 4. – С. 500–505.
102. 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.
103. Кузнецов, В.А. Электрокапиллярные явления на сплавах и поверхностное натяжение этих сплавов в вакууме / В.А. Кузнецов, Р.И. Синянская, Г.Н. Портная, М.П. Волынская // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1962. – № 3. – С. 428–432.
104. 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.
105. Ковальчук, В.Ф. Поверхностное натяжение сплавов индий-олово и талий-свинец / В.Ф. Ковальчук, В.А. Кузнецов // В кн. Поверхностные явления в расплавах. Киев, Наукова думка. – 1968. – С. 187–191.
106. Ковальчук, В.Ф. Поверхностное натяжение сплавов индий-висмут / В.Ф. Ковальчук, В.А. Кузнецов // В кн. Поверхностные явления в расплавах. – Киев: Наукова думка. – 1968. – С. 173–176.
107. Джемилев, Н.К. Изотермы поверхностного натяжения расплавов железо-марганец-кремний / Н.К. Джемилев, С.И. Попель, Б.В. Царевский //

- Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Кабардино-Балкарское книжное изд-во, Нальчик. – 1965. – С. 308–311.
108. Шериева, Э.Х. К расчету адсорбций компонентов бинарных сплавов металлических систем / Э.Х. Шериева, Х.Х. Калажоков, З.Х. Калажоков, Н.С. Реуцкая, Заур Х. Калажоков, Р.И. Хацукова, Ж.М. Барагунова // Труды 18-го международного симпозиума «Упорядочение в минералах и сплавах». – 2015. – С. 316–319.
109. Алчагиров, Б.Б. Расчет адсорбции калия в сплавах натрий-калий: учет активности компонентов / Б.Б. Алчагиров, Л.К. Афаунова, Т.М. Таова, Р.Х. Архестов, З.А. Коков, Л.Г. Алчагирова, М.М. Тлупова // Вестник Кабардино-Балкарского государственного университета. Серия физических наук. – 2009. – № 12. – С. 84–89.
110. Калажоков, З.Х. Об одном способе расчета адсорбции компонентов расплавов бинарных металлических систем / З.Х. Калажоков, Заур Х. Калажоков, Э.Х. Шериева, З.В. Барагунова, Х.Х. Калажоков // Труды международного междисциплинарного симпозиума «Физика межфазных границ и фазовые переходы». – 2016. – В. 6. Т.1. – С. 69–72.
111. Алчагиров, Б.Б. Поверхностное натяжение жидких около эвтектических сплавов системы свинец-висмут / Б.Б. Алчагиров, А.М. Чочаева, А.Г. Мозговой, М.Н. Арнольдov, В.Б. Бекулов, Х.Б. Хоконов // Теплофизика высоких температур. – 2003. – Т. 41. – В. 6. – С. 85.
112. Офицеров, А.А. Измерение поверхностного натяжения расплавов системы в условиях массопередачи / А.А. Офицеров, А.Н. Макарова, А.В. Ванюков // ЖПХ. – 1973. – Т. 46. – № 4. – С. 764–768.
113. Ватолин, Н.А. Физическая химия и технология в металлургии / Н.А. Ватолин // Сб. научных трудов. УрО РАН. Екатеринбург. – 1996. – С. 11–31.
114. Левин, Е.С. Влияние температуры и состава на плотность и поверхностное натяжение железокремнистых расплавов / Е.С. Левин, П.В. Гельд, Б.А. Баум // Журн. Физ. Химии. 40. – № 11. – С. 2706–2712.

115. Флока, Л.И. Удельные объемы жидких двойных сплавов на основе железа и их поверхностные свойства на границах раздела с газом и графитом: автореф. дис. канд. хим. наук: 02.00.04 / Флока Лидия Ивановна. — Киев, 1972. — 25 с.
116. Хиля, Г.П. Исследование температурной зависимости свободной поверхностной энергии и плотности жидких сплавов медь–германий / Г.П. Хиля, Ю.Н. Иващенко, В.Н. Еременко // В кн.: Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. — Киев: наук. думка. — 1971. — С. 149–153.
117. Еременко, В.Н., Иващенко Ю.Н., Хиля Г.П. Плотность и свободная поверхностная энергия расплавов Mg-Sn / В.Н. Еременко, Ю.Н. Иващенко, Г.П. Хиля // Изв. АН СССР. Металлы. — 1977. — № 3. — С. 38–40.
118. Ухов, В.Ф. Мольные объемы поверхностные свойства металлических расплавов и их обсуждение с помощью модельных теорий: автореф. дис. ...доктор хим. наук: 02.00.04 / Ухов Владилен Филиппович. — Свердловск, 1972. — 50 с.
119. Хиля, Г.П., Иващенко Ю.Н., Еременко В.Н. Плотность и свободная поверхностная энергия расплавов Au-Sn / Г.П. Хиля, Ю.Н. Иващенко, В.Н. Еременко // Изв. АН СССР. Металлы. — 1975. — № 6. — С. 87–93.
120. Хиля, Г.П., Иващенко Ю.М. Вільна поверхнева енергія та густина зівких сплавів системи мідь–кремній / Г.П. Хиля, Ю.М. Иващенко // ДАН УРСР. — 1973. — № 1. — С. 69–72.
121. Кузнецов, В.А. Исследование электрокапиллярных явлений на сплавах Вi-Sd и поверхностные натяжения этих сплавов в вакууме / В.А. Кузнецов, Т.Д. Дьякова, В.И. Мальцев // Журн. физ. химии. — 1959. — В.33. — № 7. — С. 1551–1559.
122. Сухман, А.Л. Плотность и поверхностные характеристики сплавов Cd-Al и Ga-Sn / А.Л. Сухман, С.П. Яценко, В.И. Кононенко // Изв. АН СССР. Металлы. — 1972. — № 3. — С. 56–57.

123. Тавадзе Ф.Н. Плотность и поверхностное натяжение расплавов железо–кобальт / Ф.Н. Тавадзе, Д.В. Хантадзе, Т.Г. Цервадзе // В кн.: физическая химия поверхностных явлений в расплавах. Киев: наук. думка. – 1971. – С. 169–172.
124. Сергин, Б.И. Использование кластерной модели для описания зависимости состав–свойство жидких металлических систем / Б.И. Сергин, И.А. Ватолин, А.Н. Мень // В кн.: Физическая химия металлургических расплавов. – Свердловск. – 1972. – В. 27. – С. 45–52.
125. Еременко, В.Н. Свободная поверхностная энергия и плотность жидких свинца, таллия и их сплавов / В.Н. Еременко, Ю.Н. Иващенко, Г.П. Хиля // В кн.: Поверхностные явления в расплавах. Киев: наук, думка. – 1968. – С. 165–168.
126. Еременко, В.Н. Плотность и свободная поверхностная энергия расплавов Mg-Sn / В.Н. Еременко, Ю.Н. Иващенко, Г.П. Хиля // Изв. АН СССР. Металлы. – 1977. – №3. – С. 38–40.
127. Хиля, Г.П. Плотность и поверхностное натяжение расплавов системы магний-свинец / Г.П. Хиля // Адгезия расплавов и пайка материалов. – 1986. – В. 17. – С. 18–21.
128. Ниженко, В.И. Поверхностные свойства жидких сплавов системы алюминий-олово / В.И. Ниженко, В.Н. Еременко, Ю.И. Смирнов // Межвуз. научн. конф. по физике межфаз. явлений и избр. вопр. математики. Нальчик. – 1972. В. 3. – С. 51–54.
129. Ниженко, В.И. Об условиях появления минимума на изотерме свободной поверхностной энергии двойных расплавов / В.И. Ниженко, Ю.И. Смирнов // Физическая химия границ раздела контактирующих фаз. Киев: наук. думка. – 1976. – С. 154–159.
130. Ниженко, В.И. Плотность и поверхностные свойства расплавов Fe-Al / В.И. Ниженко, Л.И. Флока // Изв. АН СССР. Металлы. – 1974. – № 2. – С. 53–56.

131. Ниженко, В.И. Поверхностные свойства жидких сплавов системы железо–медь / В.И. Ниженко, Л.И. Флока // Изв. вузов Черная Металлургия. – 1973. – № 9. – С. 13–16.
132. Ниженко, В.И. Температурная зависимость плотности жидких сплавов системы железо-галлий / В.И. Ниженко, Л.И. Флока // Теплофизика высоких температур. – 1975. – № 3. – С. 659–660.
133. Ниженко, В.И. Плотность и поверхностные свойства расплавов Fe- Ga / В.И. Ниженко, Л.И. Флока // Изв. АН СССР. Металлы. – 1975. – № 6. – С. 83–86.
134. Ниженко, В.И. Плотность и поверхностные свойства расплавов Fe-Sn / В.И. Ниженко, Л.И. Флока // Там же. – 1973. – № 4. – С. 73–76.
135. Ниженко, В.И. Плотность и поверхностное натяжение расплавов системы железо-золото / В.И. Ниженко, Л.И. Флока // Адгезия расплавов и пайка материалов. – 1980. – В. 6. – С. 3–6.
136. Еременко, В.Н. Поверхностное натяжение сплавов системы кобальт-кремний / В.Н. Еременко, М.И. Василиу // Там же. – 1965. – 31. № 6. – С. 557–558.
137. Фесенко, В.В. Исследование поверхностного натяжения жидких металлических расплавов / В.В. Фесенко, М.И. Василиу, В.Н. Еременко // Поверхностное натяжение сплавов системы кобальт-медь. Журн. физ. химии. – 1962. 36. – № 3. – С. 518–520.
138. Ниженко, В.И. Плотность и поверхностное натяжение расплавов системы кобальт-галлий / В.И. Ниженко, Л.И. Флока // Адгезия расплавов и пайка материалов. – 1983. – В. 11. – С. 9–11.
139. Еременко, В.Н. Поверхностное натяжение и плотность жидких сплавов системы Co-Sn / В.Н. Еременко, Ю.В. Найдич, М.И. Василиу // Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии. Киев: изд-во АН УССР. – 1963. – С. 119–124.
140. Ниженко, В.И. Поверхностные свойства и плотность расплавов системы кобальт-золото / В.И. Ниженко, Л.И. Флока // Поверхностные свойства расплавов. Киев: Наук. думка. – 1982. – С.127–133.

141. Еременко, В.Н. Поверхностное натяжение жидких сплавов двойных металлических систем с максимумом на кривых ликвидуса / В.Н. Еременко, В.И. Ниженко, Н.И. Левин, Б.Б. Богатыренко // Укр. хим. журн. – 1962. 28. – № 4. – С. 500–505.
142. Василиу М.И. Поверхностное натяжение жидких сплавов системы никель-кремний / М.И. Василиу, В.Н. Еременко // Порошковая металлургия. – 1965. – № 3. – С. 80–82.
143. Еременко, В.Н. Плотность и свободная поверхностная энергия жидких сплавов системы никель– хром / В.Н. Еременко, В. И. Ниженко, Л.И. Скляренко // Там же. – 1965. – № 5. – С. 24–28.
144. Фесенко, В.В. Поверхностное натяжение сплавов системы Ni-Cu / В.В. Фесенко, В.Н. Еременко, М.И. Василиу // Журн. физ. химии. – 1961. – В. 35. № 8. – С. 1750– 1751.
145. Еременко, В.Н. Поверхностное натяжение и плотность жидких сплавов системы Ni-Ga и смачиваемость ими Al_2O_3 / В.Н. Еременко, В.И. Ниженко, Л.И. Скляренко // Изв. АН СССР. Металлы. – 1966. – № 2. – С. 188–192.
146. Ниженко, В.И. Плотность и поверхностные свойства жидких сплавов системы никель-германий / В.И. Ниженко, Л.И. Флока // Адгезия расплавов и пайка материалов. – 1977. – В. 2. – С. 27–30.
147. Еременко, В.Н., Ниженко В. И. Поверхностные свойства жидких сплавов на основе никеля. Влияние серебра на поверхностное натяжение никеля / В.Н. Еременко, В.И. Ниженко // Укр. хим. журн. – 1963. – Т. 29. – № 11. – С. 1157–1160.
148. Еременко, В.Н. Поверхностные свойства жидких сплавов на основе никеля. Система Ni-Sn- Al_2O_3 / В.Н. Еременко, В.И. Ниженко // Там же. – 1964. – В. 30. № 2. – С. 125–132.
149. Ниженко, В.И. Плотность и поверхностные свойства расплавов системы олово-никель II. Экспериментальные исследования металлических расплавов / В.И. Ниженко, Ю.И. Смирнов // Тез. III. Всесоюзная

- конференция по строению и свойствам металлических расплавов. – Свердловск. – 1978. – С. 504–505.
150. Еременко В.Н., Ниженко В.И. Поверхностные свойства жидких сплавов Ni–Au–Al₂O₃ // Журн. неорган. химии. – 1963. – В.8. – № 9. – С. 2124–2127.
151. Хиля, Г.П. Плотность и поверхностное натяжение расплавов системы медь–магний / Г.П. Хиля, Ю.Н. Иващенко, В.Н. Еременко // Адгезия расплавов и пайка материалов. – 1984. – В.12. – С. 21–23.
152. Найдич, Ю.В. Поверхностное натяжение и плотность жидких сплавов системы медь–алюминий / Ю.В. Найдич, В.Н. Еременко, Л.Ф. Кириченко // Журн. неорган. химии. – 1962. – В. 7. № 2. – С. 333–336.
153. Хиля, Г.П. Вільна поверхнева енергія та густина рідких сплавів системи мідь–кремній / Г.П. Хиля, Ю.М. Иващенко // Доп. АН УРСР. – 1973. – № 1. – С. 69–72.
154. Хиля, Г.П. Исследование температурной зависимости свободной поверхностной энергии и плотности жидких сплавов медь–германий / Г.П. Хиля, Ю.Н. Иващенко, В.Н. Еременко // Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. Киев: наук. думка. – 1971. – С. 149–154.
155. Хиля, Г.П. Плотность и поверхностное натяжение расплавов системы магний–галлий / Г.П. Хиля, Ю.Н. Иващенко // Адгезия расплавов и пайка материалов. – 1987. – В. 18. – С. 17–21.
156. Хиля, Г.П., Марценюк П.С. Плотность и поверхностное натяжение расплавов системы Ga-Ge / Г.П. Хиля, П.С. Марценюк // Там же. – 1987. – В.19. – С. 22–25.
157. Хиля, Г.П. Плотность и поверхностное натяжение расплавов системы германий–магний / Г.П. Хиля, Ю.Н. Иващенко, В.Н. Еременко // Там же. – 1984. – В.13. – С. 31–33.
158. Иващенко, Ю.Н. Поверхностное натяжение и плотность расплавов системы Ag-Al / Ю.Н. Иващенко, Б.Б. Богатыренко, В.Н. Еременко // Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии. Киев: изд-во АН УССР. – 1963. – С. 133–140.

159. Еременко, В.Н. Поверхностное натяжение и плотность расплавов системы серебро–сурьма / В.Н. Еременко, М.И. Василиу // Изв. АН СССР. Металлы. – 1965. – № 2. – С. 187–189.
160. Василиу, М.И. Исследование поверхностного натяжения жидких металлических растворов. Поверхностное натяжение системы свинец–серебро / М.И. Василиу, В.Н. Еременко, В.В. Фесенко // Строение вещества и спектроскопия. М.: изд-во АН СССР. – 1960. – С. 78–83.
161. Хиля, Г.П. Плотность и свободная поверхностная энергия расплавов Au–Sn / Г.П. Хиля, Ю.Н. Иващенко, В.Н. Еременко // Изв. АН СССР. Металлы. – 1975. – № 6. – С. 87–93.
162. Еременко, В.Н. Исследование свободной поверхностной энергии и плотности жидких свинца, таллия и их сплавов / В.Н. Еременко, Ю.Н. Иващенко, Г.П. Хиля // Поверхностные явления в расплавах. Киев: наук. думка. – 1968. – С. 165–169.
163. Калажоков, З.Х. Расчет изотерм поверхностного натяжения и адсорбций бинарных систем р-металлов / З.Х. Калажоков, К.В. Зихова, Заур Х. Калажоков, Х.Х. Калажоков, Х.Б. Хоконов // Теплофизика высоких температур. – 2012. – Т. 50. – № 6. – С. 781–784.
164. Хиля, Г.П. Плотность и свободная поверхностная энергия расплавов Au–Sn / Г.П. Хиля, Ю.Н. Иващенко, В.Н. Еременко // Изв. АН СССР. Металлы. – 1975. – № 6. – С. 87–93.

Приложение А

Расчет относительных отклонений (ε_i) ПН от экспериментальных по материалам [7]

$\Delta\sigma = \sigma_s - \sigma_p$; $\varepsilon_i = (\Delta\sigma/\sigma_\eta) \cdot 100\%$; $i=1,2,3,4$ – номер формулы по [1]; σ_p – ПН растворителя,

σ_s – экспериментальное ПН

Таблица А.1 – Расчет ПН $\sigma(x)$

Система	$\Delta\sigma, \varepsilon_1$	$\Delta\sigma, \varepsilon_2$	$\Delta\sigma, \varepsilon_3$	$\Delta\sigma_4 = \sigma_s - \sigma_{add}, \varepsilon_4$	Лит
Fe-B	366/1700 22 %	-	100/1700 6 %	300/1700 18 %	[21]
Co-B	370/1700 22 %	-	128/1700 8 %	299/1700 18 %	[21]
Ni-B	299/1600 19 %	-	114/1600 7 %	257/1600 16 %	[21]

Таблица А.2 – Расчет ПН $\sigma(x)$ с использованием фундаментальных термодинамических уравнений [10]

№	Система	$\Delta\sigma_1 = \sigma_s - \sigma_{p_1}$ $\varepsilon, \%$	$\Delta\sigma_2 = \sigma_s - \sigma_{p_2}$ $\varepsilon, \%$	$\Delta\sigma_3 = \sigma_s - \sigma_{p_3}$ $\varepsilon, \%$	$\Delta\sigma_4 = \sigma_s - \sigma_{add}$ $\varepsilon, \%$	Лит
1.	Fe-Au ($x=0.2$)	-160/1300 12 %	0	-	-400/1300 31 %	[72]
2.	Au-Si ($x=0.5$)	-43.5/850 5 %	-	-54/850 6 %	-	[73]
3.	Au-Ge ($x=0.2$)	-89/750 12 %	-	-124/750 17 %	-116.5 15 %	[73]
4.	Ni-Si ($x=0.05$)	280/1500 19 %	хим. соединения не выявлены	90/1500 6 %	-50/1500 3 %	[74]
5.	Si-Mg ($x=0.7$)	52/550 9 %		-20/550 3.6 %	-131/550 24 %	[74]
6.	Si-Ga ($x=0.25$)	57/550 10 %		-50/550 9 %	-122/550 22 %	[74]
7.	Mg-Ga	29/450 6%		-	-52/450 12 %	[74]
8.	Cu-In ($x=0.2$)	130/850 15 %	110/850 13 %	-	-300/450 67 %	[76]
9.	Ag-In ($x=0.2$)	130/700 19 %	80/700 11 %	-	-70/200 10 %	[76]
10.	Ag-Ga ($x=0.25$)	80/750 11 %	40/750 12 %	-	-	[76]
11.	Ga-In ($x=0.2$)	-43/600 7 %	-	128/1700 8 %	-91/600 15 %	[77]
		28/600 5 %	-	-	-	[77]
7.	In-Tl ($x=0.2$)	-47/470 10 %	-	114/1600 7 %	-57/470 12 %	[78]
		-31/470 7 %	-	-	-	[78]

Примечание: $\Delta\sigma_2$ – вычислено по уравнению Попеля-Немченко

Таблица А3 – Расчет ПН $\sigma(x)$ с использованием фундаментальных термодинамических уравнений [9]

№	Система	$\Delta\sigma_1 = \sigma_3 - \sigma_{p_1}$ $\varepsilon, \%$	$\Delta\sigma_2 = \sigma_3 - \sigma_{p_2}$ $\varepsilon, \%$	$\Delta\sigma_3 = \sigma_3 - \sigma_{p_3}$ $\varepsilon, \%$	$\Delta\sigma_4 = \sigma_3 - \sigma_{add}$ $\varepsilon, \%$	Лит.
1.	Cu-Pb ($x=0.2$)	-196/600 33 %	-	-80/600 13 %	-587/600 98 %	[81]
2.	Cu-Tl ($x=0.3$)	-160/500 32 %	-	-59/500 12 %	-561/500 112 %	
3.	Co-Cu ($x=0.2$)	-294/1300 23 %	-	-259/1300 20 %	-400/500 80 %	
4.	Cu-Bi ($x=0.2$)	-160/500 32 %	-	-53/500 11 %	-668/500 134 %	
5.	Cu-Ag ($x=0.2$)	-214/1100 19 %	-	-134/1100 12 %	-294/1100 27 %	
6.	Cu-Sb ($x=0.5$)	-85/500 17 %	-	-53/500 11 %	-	
7.	Ge-Pb ($x=0.2$)	-75/450 17 %	-	-46/450 10 %	-300/450 67 %	[82]
8.	Ge-Sn ($x=0.2$)	-34/550 6 %	-	-25/550 5 %	-250/550 45 %	
9.	Ge-In ($x=0.2$)	-63/525 12 %	-	-43/525 8 %	-306/525 58 %	
10.	Co-Au ($x=0.2$)	-170/1400 12 %	-105/1400	-	-520/1400 37 %	[80]

Таблица А.4 – Отклонение расчетных данных от экспериментальных [9]

Система	1 -----	2 -----	3 -----	4 -----	5 -/-/-	6 -/-/-	Лит
Fe-Si	-133/1310 20 %	76/1310 5,8 %	53/1310 4 %	103/1310 7,8 %	149/1310 11 %	323/1310 24 %	[114]
Co-Al	-76/1310 13 %	-113/1310 8,6 %	-113/1310 8,6 %	-223/1310 17 %	-223/1310 17 %	333/1310 25 %	[49]
Fe-Al	-249/1590 15 %	-93/1590 5,8 %	-66/1590 4,1 %	-166/1590 10 %	53/1590 3,3 %	143/1590 9 %	[115]
Fe-Cu	-165/1400 11 %	33/1400 23 %	40/1400 28 %	43/1400 30 %	133/1400 9,5 %	139/1400 9,9 %	[115]
Cu-Ge	-	50/800 6,2 %	99,9/800 12 %	113/800 14 %	146/800 18 %	193/800 24 %	[116]
Mg-Sn	399/509 7,8 %	216/509 4,2 %	216/509 4,2 %	100/509 19 %	-	-	[117]
Ag-Cd	40/650 6 %	70/650 10 %	91/650 14 %	91/650 14 %	124/650 19 %	156/650 24 %	[118]
Ag-Si	-98/800 12 %	9,1/800 11 %	98/800 12 %	-	-58/800 7 %	71/800 8,9 %	[119]
Au-Sn	-	-126/800 15 %	-173/800 21 %	-	-379/800 47 %	-400/800 50 %	[120]

Cu-Si	-	66/920 72 %	99,9/920 10,8 %	66/920 72 %	199/920 21 %	246/920 26 %	[121]
Ag-Cu	-133/1200 11 %	-133/1200 11 %	-133/1200 11 %	-116/1200 9,7 %	-223/1200 18 %	166/1200 13 %	[46]
Ag-Ge	18/715 2,5 %	-	-	39/715 5,4 %	28/715 3,9 %	18/715 2,5 %	[46]
Ag-Bi	-53/450 11 %	-53/450 11 %	-86/450 19 %	-53/450 11 %	-86/450 19 %	-53/450 11 %	[46]
Ag-Pb	-	-50/550 9 %	-	43/550 7,8 %	73/550 13 %	-	[46]
Cd-Bi	39,9/430 9,3%	46/430 10%	59,8/430 13%	46/430 10%	50/430 11%	66/430 15%	[122]
Ga-Al	-13/780 1,7 %	-13/780 1,7 %	9/780 1,1 %	-	-13/780 1,7 %	9/780 1,1 %	[123]
Co-Fe	-	7,5/1810 4%	7,5/1810 4%	17/1810 9%	-12/1810 6%	-16/1810 9,1%	[124]
Pd-Ni	-	-	33/1610 20	50/1610 30	-33/1610 20	-	[125]
Tl-Pb	18/410 4,3%	15/410 3,8%	15/410 3,8%	15/410 3,8%	28/410 7%	28/410 7%	[126]

*Номера 1– 6 соответствует последним цифрам номеров уравнений раздела 1.3.

Таблица А.5 – Отклонения расчетных $\sigma(x)$ от экспериментальных [11]

Систем	σ_1	$\Delta\sigma_2 = \sigma_3 - \sigma_{p_2}$ $\varepsilon, \%$	$\Delta\sigma_3 = \sigma_3 - \sigma_{p_3}$ $\varepsilon, \%$	$\Delta\sigma_4 = \sigma_3 - \sigma_{odd}$ $\varepsilon, \%$	$\Delta\sigma_5 = \sigma_3 - \sigma_{p_5}$ $\varepsilon, \%$	$\Delta\sigma_6 = \sigma_3 - \sigma_{p_6}$ $\varepsilon, \%$	$\Delta\sigma_7 = \sigma_3 - \sigma_{ab}$ $\varepsilon, \%$	Лит
Mg-Sn		-16,7/540 3 %	-19,7/540 3,6 %	-19,7/540 3,6 %	24/540 4,4 %	4,39/540 0,8 %	4,39/540 0,8 %	[127]
Mg-Pb		-23/550 4,2 %	-32/550 5,8 %	-133/550 24 %	31/550 5,6 %	166/550 30 %	166/550 30 %	[128]
Al-Sn		117/550 21 %	90/550 16 %	65/550 12 %	67/550 12 %	54/550 9,8 %	35/550 6,3 %	[129]
Si-Sn		136/480 28 %	107/480 22 %	-	-	-	-	[130]
Fe-Al		-299/1450 20 %	-386/1450 26 %	-156/1450 10 %	-294/1450 20 %	-105/1450 7,2 %	-73/1450 5 %	[131]
Fe-Cu		246/1400 17 %	230/1400 16 %	-36/1400 26 %	161/1400 11 %	-36,8/1400 26 %	-53/1400 37 %	[132]
Fe-Ga		-211/1300 16 %	-282/1300 21 %	-	-	-	-	[133]
Fe-Ge		-244/1300 18 %	-341/1300 26 %	141/1300 10 %	-268/1300 20 %	170/1300 13 %	141/1300 10,8 %	[134]
Fe-Sn		212/700 30 %	76/700 10 %	-	-50/700 7,2 %	-	-192/700 27 %	[135]

Fe-Au	1300	132 10 %	175 13 %	135 10 %	100 7,6 %	115 8,8 %	50 3,8 %	[136]
Co-Si	1600	-386 24 %	-	-	-	-	-	[137]
Co-Cu		183/1600 11,4 %	-	-	-	-	-	[138]
Co-Ga	1300	-263 20 %	-389 30 %	-	-	-	-	[139]
Co-Sn	1300	-6/1300 0,5%	-205 15 %	-	-255 19 %	-	-203 15 %	[140]
Co-Au	1250	175 14 %	121 9,6 %	68 5 %	70 5,6 %	68 5 %		[134]
Ni-Be	эксп							[141]
Ni-Al	1550	-342 22 %	-442 28 %	-	-	-	-	[142]
Ni-Si	1630	-482 29 %	-	-	-	-	-	[143]
Ni-Cr	эксп							[144]
Ni-Cu		10/1500 0,6 %	10/1500 0,6 %	-44/1500 2,9 %	-34/1500 2,2 %	-44/1500 2,9 %	-44/1500 2,9 %	[145]
Ni-Ga	1450	-432 29 %	-562 38 %	-	-	-	-	[146]
Ni-Ge	1400	-337 24 %	-432 30 %	-90 6,4 %	-301 21 %	63, 6,4 %	49,5 3,5 %	[147]
Ni-Ag	1250	441 35 %	-	-	-	-	-	[148]
Ni-Sn	1000	-179 18 %	-250 25 %	-107 10 %	-298 29 %	71 7 %	-	[149, 150]
Ni-Au	1200	150 12 %	102 8 %	138 11 %	85 7 %	138 11 %	69 5 %	[151]
Cu-Al	1250	-132 10 %	-208 16 %	-59 4,7 %	-42 3,5 %	-	-	[152]
Cu-Mg		-101/900 11 %	-191/900 21 %	53/900 5,9 %	-138/900 15 %	93/900 10 %	53/900 5,9 %	[153]
Cu-Si	1100	-93 8,4 %	-114 10 %	-53 4,8 %	-	-	-53 4,8 %	[154]
Cu-Ge	1000	-76/1000 7,6 %	-127 12 %	-	81 8 %	-	37 3,7 %	[155]
Ga-Mg		-51/660 7 %	-53/660 8 %	-43/660 6,6 %	16/660 2,4 %	-18/660 2,7 %	-18/660 2,7 %	[156]
Ga-Ge		20/600 3,4 %	20/600 3,4 %	20/600 3,4 %	39/600 6,6 %	14/600 2,3 %	14/600 2,3 %	[157]
Ge-Mg		-40/575 7 %	-44/575 2,6 %	-32/575 5,6 %	41/575 7,1 %	-20/575 3,5 %	16/575 2,8 %	[158]
Ag-Al		22/830 2,6 %	22/830 2,6 %	-	33/830 4 %	24/830 2,9 %	24/830 2,9 %	[159]

Ag-Sb		-	-65/590 11 %	96/590 16 %	-52/590 8,8 %	96/590 16 %	63/590 10 %	[160]
Ag-Pb	600	-	-64/600 10 %	-31/600 5,2 %	-83/600 13 %	-31/600 5,2 %	-110/60 18,3%	[161]
Au-Sn		-37/800 4,6 %	-110/800 13 %	-	130/800 16 %	152/800 19 %	130/800 16 %	[162]
Tl-Pb		14/425 3,4 %	14/425 3,4 %	16/425 3,7 %	17/425 4,1 %	16/425 3,7 %	16/425 3,7 %	[163]

Приложение Б

Пример 1. Изотермы адсорбции компонентов бинарной системы $Ni-Al$ [85]. По методике [48; 86] нами построены прямые (2.3.8) для системы $Ni-Al$ (рисунок Б.1).

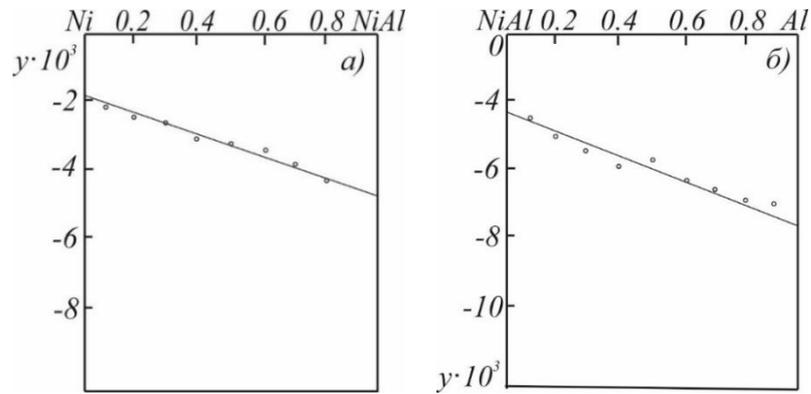


Рисунок Б.1 – Прямые (2.3.8) для вторичных систем системы $Ni-Al$:

а) $Ni-NiAl$; б) $NiAl-Al$

Значения β и F , найденные из рисунка 4.2.9, равны (см. таблицу Б.1).

Таблица Б.1 – Результаты вычислений β и F для вторичных систем $Ni-NiAl$ и $NiAl-Al$

система	вторичная система	σ_A	σ_{A,B_m}	σ_B	ρ_A	ρ_B	β	F
$Ni-Al$	$Ni-NiAl$	1700	1420	–	8,90	–	-256	2,7
	$NiAl-Al$	–	1420	710	–	2,70	-416	1,6

Результаты расчетов адсорбции компонентов $NiAl$ во вторичных системах OX' представлены на рисунке Б.2

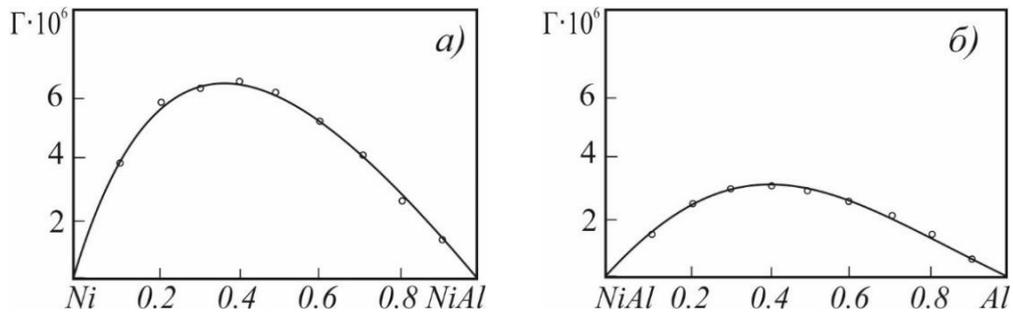


Рисунок Б.2 – Адсорбция $NiAl$ – (а) и Al – (б) во вторичных системах $Ni-NiAl$ и $NiAl-Al$

А затем эти результаты были переведены по формулам (3.1.1) и (3.1.2) в исходную (основную) систему ОХ изучаемой системы (рисунок Б.3)

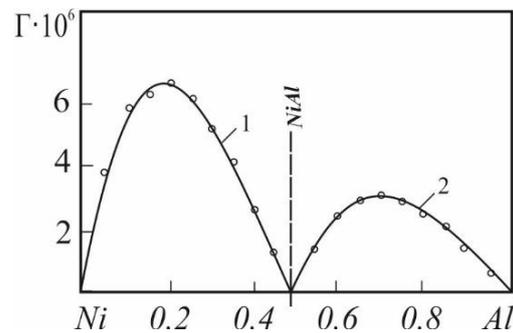


Рисунок Б3 – Адсорбция $NiAl$ – (1) и Al – (2) в системе $Ni-Al$

Из рисунка видно, что молекулы $NiAl$ проявляют поверхностную активность в растворах вторичной системы $Ni-NiAl$ тогда, как во вторичной системе $NiAl-Al$ они инактивны.

Пример 2. Изотермы адсорбции компонентов бинарной системы $Al-La$ [104].

Прямые (2.3.8), построенные по методике [48; 86] представлены на рисунке 4.2.12.

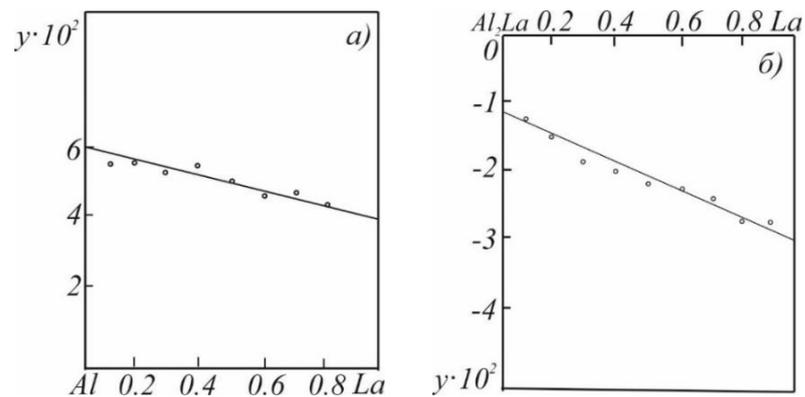


Рисунок Б.4 – Прямые (2.3.8) для системы $Al-La$:

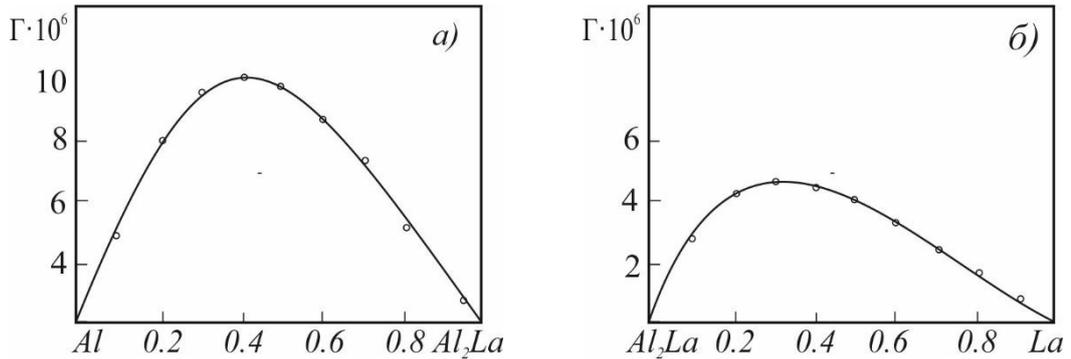
а) $Al-Al_2La$; б) Al_2La-La

Значения β и F , найденные из рисунка 4.2.12, приведены в таблице 4.2.6.

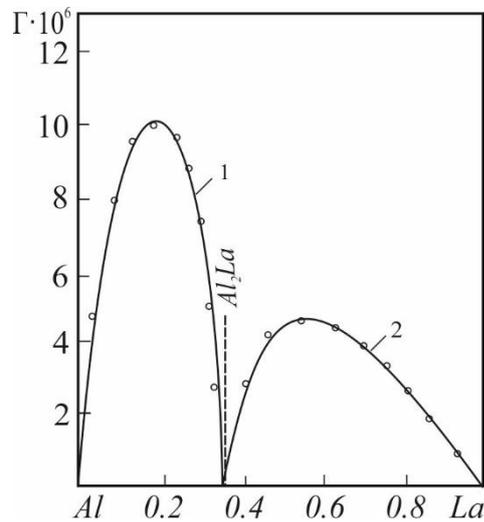
Таблица Б.2 – Результаты расчетов β и F для вторичных систем $Al-Al_2La$ и Al_2La-La

система	вторичная система	σ_A	σ_{A_n, B_m}	σ_B	ρ_A	ρ_B	β	F
$Al-La$	$Al-Al_2La$	731	710	–	2,70	–	91	1,24
	Al_2La-La	–	710	670,5	–	6,16	-55,5	2,63

На рисунке Б.5 представлены результаты расчетов адсорбции Al_2La и La в штриховой системе OX' .

Рисунок Б.5 – Адсорбция Al_2La – (а) и (б) – La в системе $Al-La$

Результаты расчетов адсорбции Al_2La и La по формулам (3.1.1) и (3.1.2) из штриховой системы OX' были переведены в исходную (основную) систему OX изучаемой системы (рисунок Б.6).

Рисунок Б.6 – Адсорбция Al_2La – (1) и (2) – La в системе $Al-La$

Из рисунка видно значительную поверхностную активность молекул Al_2La во вторичной системе $Al-Al_2La$ и их поверхностную инактивность в подсистеме Al_2La-La .

Пример 3. Изотермы адсорбции компонентов бинарной системы $Al-Nd$ [104].

Прямые (4.1.11), построенные по методике [48] представлены на рисунке 4.2.15

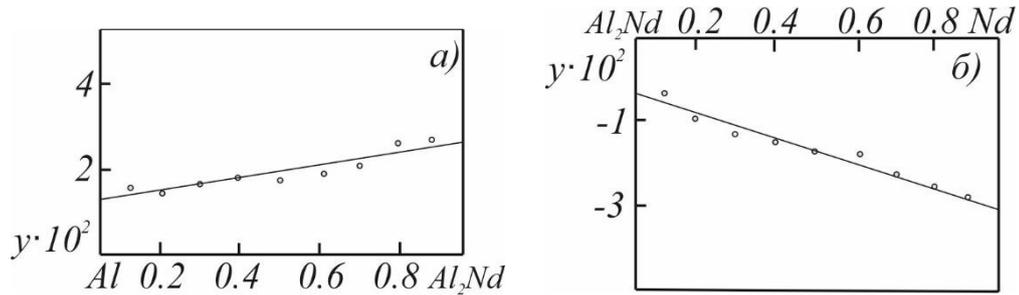


Рисунок Б.7 – Прямые (2.3.8) для системы $Al-Nd$:

а) $Al-Al_2Nd$; б) Al_2Nd-Nd

Значения β и F , найденные из рисунка 4.2.15 по методике [48; 86] приведены в таблице 4.2.7.

Таблица Б.3 – Результаты расчетов β и F для вторичных систем $Al-Al_2Nd$ и Al_2Nd-Nd [104]

Система	Вторичная система	σ_A	$\sigma_{A_n B_m}$	σ_B	ρ_A	ρ_B	β	F
$Al-Nd$	$Al-Al_2Nd$	731	690	–	2,70	–	100	1,63
	Al_2Nd-Nd	–	690	645	–	6,90	-41,6	3,82

Результаты расчетов адсорбции Al_2Nd и Nd в системе OX' представлены на рисунке Б.8.

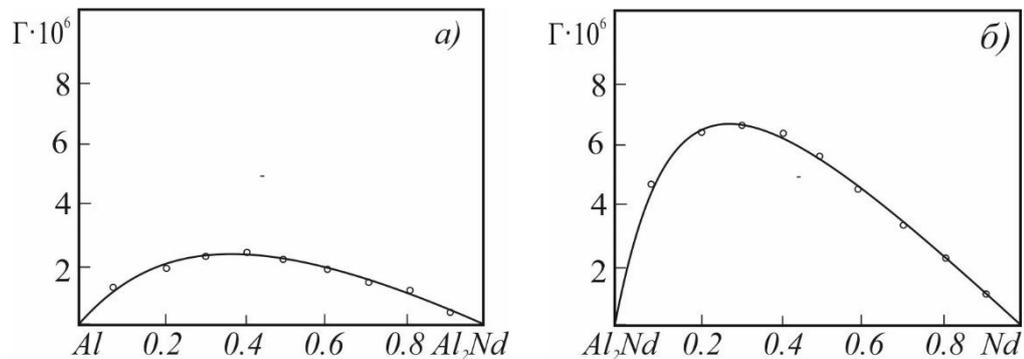


Рисунок Б.8 – Адсорбция Al_2Nd – (а) и Nd – (б) системы $Al-Nd$

Эти результаты по формулам (3.1.1) и (3.1.2) были переведены в исходную (основную) систему OX изучаемой системы (рисунок Б.9).

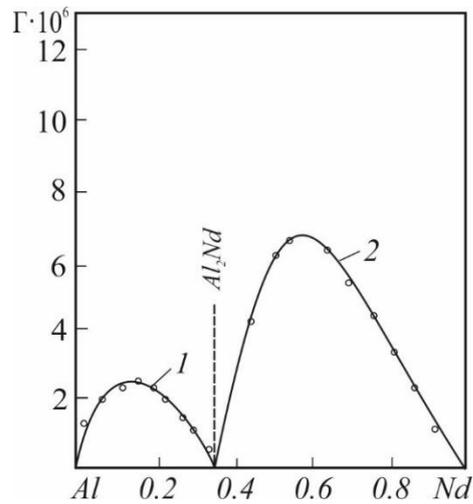
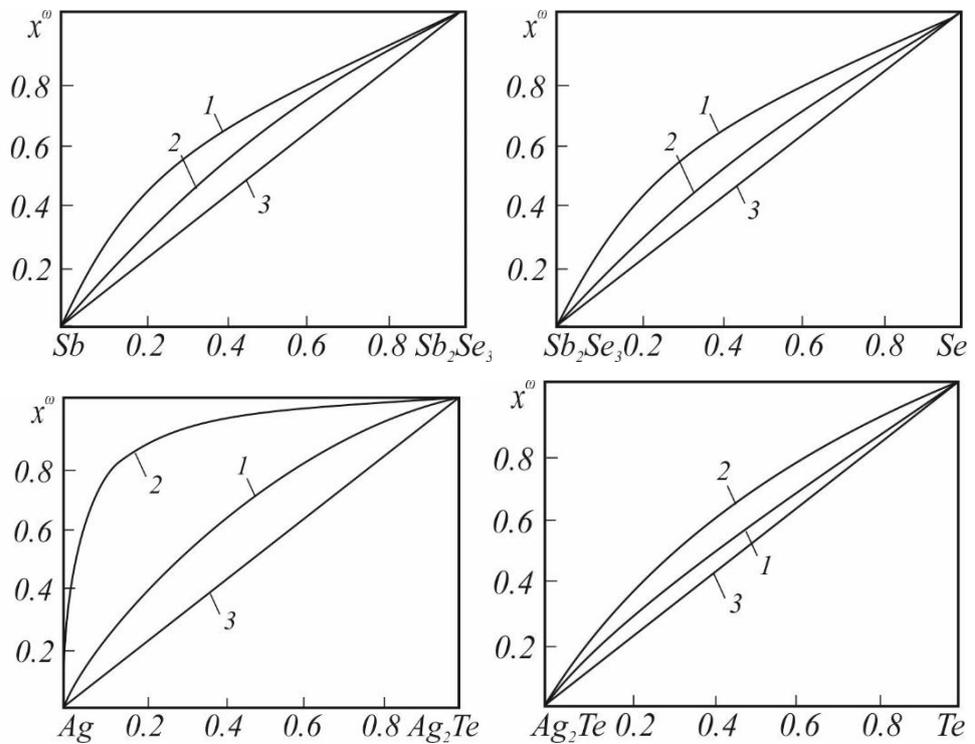


Рисунок Б.9 – Адсорбция Al_2Nd – (1) и Nd – (2) системы $Al-Nd$

Из рисунка Б.9 видно, что молекулы Al_2Nd – химического соединения ведут себя как поверхностно-активные компоненты в растворах $Al-Al_2Nd$ и инактивные компоненты в растворах Al_2Nd-Nd .

Приложение В

Входные данные для расчётов $x_i^o(x')$ бинарных систем $Sb-Se$; $Ag-Te$; $Fe-Ge$; $Al-La$; $Al-Nd$ приведены в таблице 4.4.1.



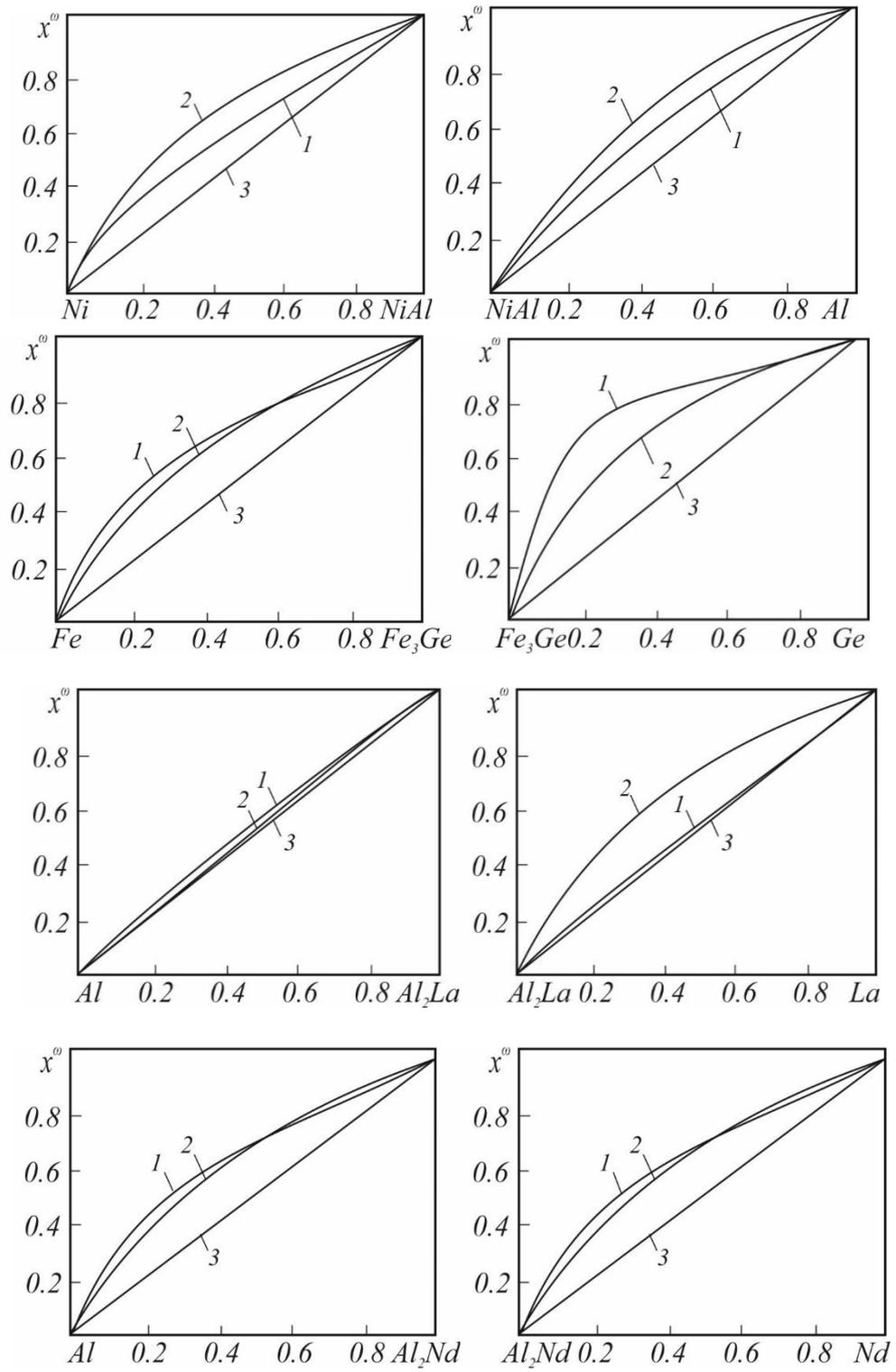


Рисунок В – Результаты расчетов $x_i''(x')$ вторичных систем: $Sb-Sb_2Se_3$, Sb_2Se_3-Se ; $Ag-Ag_2Te$, Ag_2Te-Te ; $Fe-Fe_3Ge$, Fe_3Ge-Ge ; $Al-Al_2La$, Al_2La-La ; $Al-Al_2Nd$, Al_2Nd-Nd : 1 – по (4.3.4); 2 – по (4.3.3) и 3 – объемная концентрация второго компонента

Приложение Г

В приложение Г представлены изотермы $x_i^{\omega}(x')$ вторичных систем $In-In_2Bi$, $In_2Bi-InBi$, $InBi-Bi$ в штриховой системе координат.

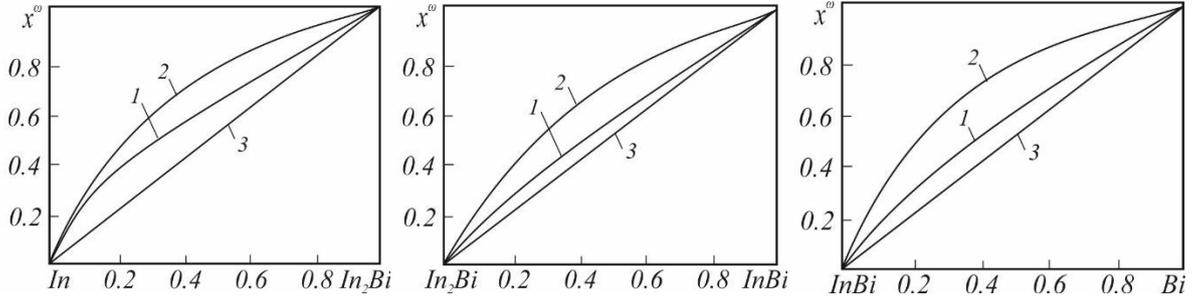


Рисунок Г – Изотермы $x_i^{\omega}(x')$ вторичных систем $In-In_2Bi$, $In_2Bi-InBi$, $InBi-Bi$: бинарной системы $In-Bi$ в штриховой системе координат OX' : 1 – по (4.3.3); 2 – по (4.3.4); 3 – объемная концентрация второго компонента

Приложение Д

В приложение Д представлены изотермы $x_i^{\omega}(x')$ вторичных систем $Mn-Mn_5Si_3$, Mn_5Si_3-MnSi , $MnSi-Si$ в штриховой системе координат.

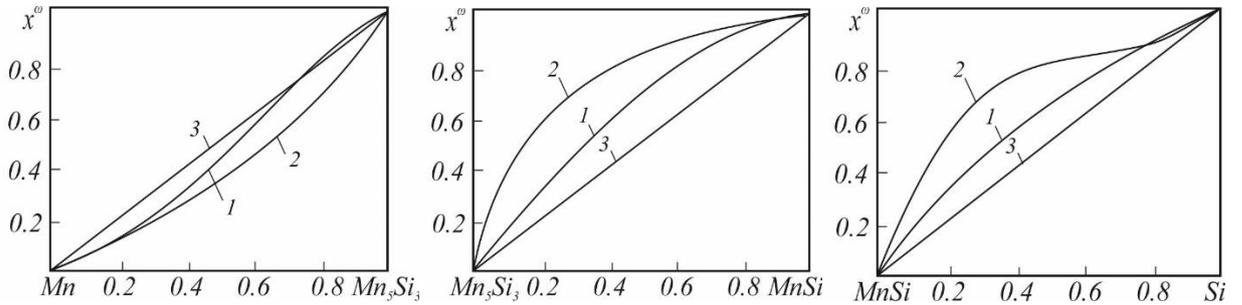


Рисунок Д – Изотермы $x_i^{\omega}(x')$ вторичных систем $Mn-Mn_5Si_3$, Mn_5Si_3-MnSi , $MnSi-Si$: бинарной системы $Mn-Si$ в штриховой системе координат OX' : 1 – по (4.3.3); 2 – по (4.3.4); 3 – объемное содержание второго компонента